

УДК 628.4.062

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Гунич С.В.¹, Янчуковская Е.В.²

¹ОАО «Иркутский научно-исследовательский и конструкторский институт химического и нефтяного машиностроения»,

²Иркутский государственный технический университет,
Иркутск, Россия

Исследовано явление физической адсорбции высших предельных аминов, которые являются распространенными органическими загрязняющими веществами водных объектов, на поверхности раздела фаз «твердое — жидкое». Изучены возможности спектрофотометрического определения концентрации додециламина в воде применительно к явлениям адсорбции этого вещества на поверхности силикатных минералов, имеющих место в практике обогащения полезных ископаемых и химической промышленности.

Ключевые слова: адсорбция, додециламин, силикатные минералы, спектрофотометрический анализ

Цель работы

Исследование поверхностных явлений на границе раздела фаз в системах «водный раствор поверхностно-активного вещества — минерал», имеющих большую значимость в различных отраслях. Первичные алифатические амины и их производные имеют большое практическое значение и широко используются как поверхностно-активные вещества в промышленности, также как и высшие спирты. Эти вещества относятся к классу органических загрязнителей и обладают негативным воздействием по отношению к различным объектам окружающей среды [6]. Проблемам отрицательного воздействия аминов и спиртов, используемых в различных отраслях производства, посвящены многочисленные исследования, однако направлены они прежде всего на изучение токсической опасности низших гомологов (этанол, пропанол, бутанол) [2]. Влияние высших алифатических аминов и спиртов на среду обитания человека изучено относительно слабо [6].

Принимая во внимание актуальность этой тематики, в настоящей работе проведены:

1) разработка методики определения концентраций органических загрязнителей (высших алифатических аминов и спиртов);

2) изучение адсорбции тех же самых органических загрязнителей в качестве флотационных реагентов на тонких частицах силикатных минералов.

Объекты и методы исследований

Понимание механизма адсорбции длинноцепочных алкиламинов и разъяснение свойств адсорбционного слоя важно для различных отраслей промышленности. В частности, соли первичного додециламина являются наиболее используемыми флотационными реагентами для обогащения силикатных руд, преимущественно из-за их относительно высокой поверхностной активности [2, 8, 9]. Эта тематика была широко изучена с помощью косвенных методов измерения краевого угла смачивания, дзета-потенциала, поверхностных сил и степени извлечения в течение последних десятилетий.

До недавнего времени адсорбция аминов на силикатах при нейтральном рН была объяснена главным образом моделью Гаудина — Фуерстено — Сомасундаран [8]. Согласно этой модели, катионы амина

адсорбируются из водного раствора на поверхности силикатов при концентрации ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ), при этом главными механизмами адсорбции являются электростатические и гидрофобные взаимодействия. При постоянной критической величине общей концентрации амина в двойном слое электростатическое отталкивание между положительно заряженными функциональными группами становится меньше, чем сила, отталкивающая углеводородную цепь от воды, что приводит к формированию двумерных агрегатов амина на межфазной поверхности. Эти 2D-агрегаты названы гемимицеллами, и ККМ в данном случае является критической концентрацией образования гемимицелл.

Целью проведенных экспериментов адсорбции является определение остаточных равновесных концентраций додециламина. Условия эксперимента стационарные: pH = 10, продолжительность адсорбции 24 часа, температура 22°C, давление 720 мм рт.ст. Для проведения адсорбции додециламина был добавлен 1 г кварца класса крупности -0,053...+0,005 мм в пробирки объемом 50 мл. Добавлено соответствующее количество воды с установленным значением pH = 10, после чего прилито необходимое количество исходного раствора додециламина. Содержимое пробирок перемешано и оставлено на 24 часа в горизонтальном положении, затем выполнено центрифугирование 40 мл жидкой фазы в течение 30 минут при 19000 об/мин.

После сепарации из флаконов отобрано 25 мл жидкой фазы от каждого раствора для спектрофотометрического анализа с использованием реактива Несслера при длине волны 410 нм. Определение остаточной концентрации производилось по калибровочному графику с использованием уравнения линейной интерполяции.

Методика эксперимента по адсорбции лаурилами на амфиболе аналогична адсорбции додециламина на кварце. Отличие состоит в том, что для адсорбции было взято 0,4 г амфибола.

Обсуждение результатов

Перед проведением адсорбции были выявлены оптимальные условия для фотометрического определения концентрации додециламмония с реактивом Несслера. Калибровочный график, полученный при фотометрировании стандартных водных растворов додециламина при длине волны 410 нм, показан на рис. 1. Выявлено, что наиболее достоверные значения коэффициента светопоглощения для додециламина находятся в пределах 400 — 430 нм. Нижний минимальный предел обнаружения в данном эксперименте составляет $7,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, верхний — $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В случае малых концентраций додециламина при добавлении реактива Несслера наблюдалось образование коллоидного светло-желтого осадка, при концентрациях выше $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л додециламина происходила коагуляция коллоидной системы, что отрицательно сказывалось на показаниях фотометра.

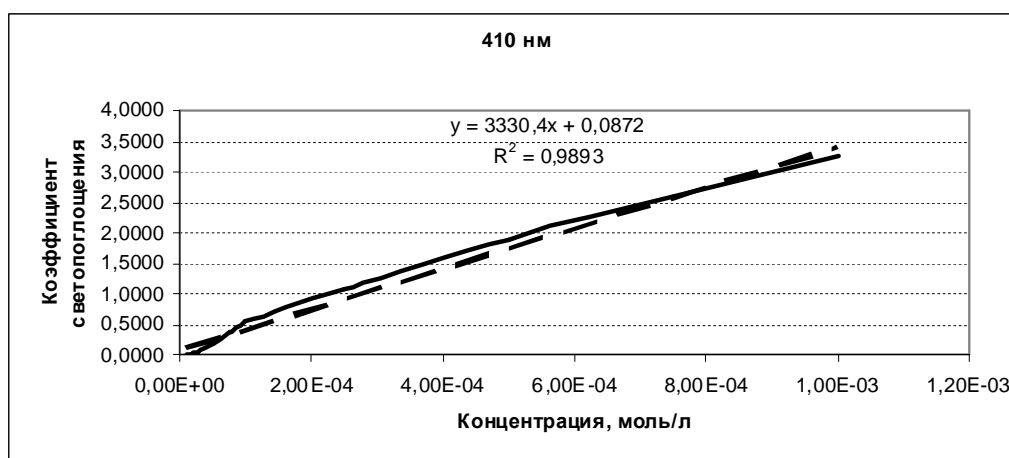
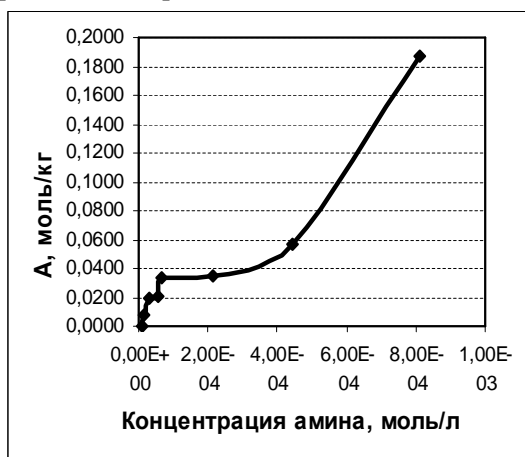


Рис. 1. Калибровочная кривая для водных растворов додециламмония

Результаты эксперимента были интерпретированы с целью построения изотермы адсорбции как функции адсорбционной плотности единицы массы адсорбента (минерала) от остаточной концентрации адсорбата (додециламина). Хотя исследуемый класс крупности минерала является не кондиционным для пенной флотации (обычно флотируется минерал крупностью $-0,15...+0,074$ мм), установлено, что происходит образование двух адсорбционных слоев на межфазной поверхности (рис. 3). Критическая концентрация мицеллообразования для додециламина на кварце составляет $2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рН = 10), на амфиболе — $3,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, эти значения хорошо согласованы с ранее известными данными, полученными при флотации кварца.



А



Б

Рис. 3. Изотермы адсорбции додециламиния на кварце (А) и амфиболе (Б)

Также было отмечено, что адсорбция додециламина на тонких частицах кварца и амфибола имеет физический характер и является относительно слабой. Наблюдалась значительная десорбция амина при центрифугировании исследуемых растворов в условиях 30 минут и 7000 об/мин без предварительного осаждения твердой фазы. Поэтому для получения наиболее точных результатов в начале было проведено отстаивание растворов, затем центрифугирование их аликвотной части при малом объеме и более высокой скорости (19000 об/мин).

Выводы. В результате проведенных экспериментов по фотометрическому определению остаточных концентраций, а также адсорбции додециламиния ацетата на поверхностях силикатных минералов было установлено, что:

— додециламин способен физически адсорбироваться на поверхности тонких частиц силикатных минералов с образованием двух адсорбционных слоев, характеризующихся теорией мицеллообразования [5, 8, 9];

— оптимальными условиями фотометрического измерения концентраций непоглощенного лауриламины в воде являются длина волны спектрометра 400 — 430 нм, нижний минимальный предел обнаружения $7,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, верхний — $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л;

— критическая концентрация мицеллообразования для додециламина на кварце составляет $2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рН = 10), на амфиболе — $3,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Для дальнейшего исследования поверхностных явлений, оказывающих влияние на флотацию силикатных руд, необходимо провести полный факторный эксперимент с определением механизма адсорбции флотационных реагентов, измерениями дзета-потенциала, краевого угла смачивания, извлечения ценного компонента в концентрат, и т.д. Проведение полного факторного эксперимента позволяет составить экспериментально-статистическую математическую модель флотации определенного типа руды. Реализация модели в программных обеспечениях MathCAD, Ms Excel выражается в виде уравнений, которые характеризуют взаимосвязь между па-

раметрами, влияющими на процесс, и функциями отклика, представляющими собой количественно-качественные показатели процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Андреева М. В. Определение иона аммония методом капиллярного электрофореза / М.В. Андреева, Г.Н. Ишевская, Г. Н. Сметанин // ГУП «Центр исследования и контроля воды», Санкт-Петербург. — № 2 (2006) 3–6.

2. Гунич С.В. Извлечение катионов с поверхности силикатных минералов и адсорбция додециламмония ацетата / отчет о научно-исследовательской работе «Синергетические эффекты между гетерополярными и неионными адсорбентами на границе раздела «твердое — жидкое» применительно к флотации руд», ARCUS (Россия — Франция). — www.arcus.msisa.ru.

3. Batisteli Geraldo M.B. Residual amine in iron ore flotation / M.B. Batisteli Geraldo, E.C. Peres Antonio // Minerals Engineering 11 (2008) 2–5

4. Demir C. Flotation separation of Na-feldspar from K-feldspar by monovalent salts /

C. Demir, A.A. Abramov, M. S. Celik // Minerals Engineering 14-I (2001), 733–740

5. Monte M.B.M. Flotation of sylvite with dodecylamine and the effect of added long chain alcohols / M.B.M. Monte, J.F. Oliveira // Minerals Engineering 17 (2004) 425–430

6. Sarapulova G.I. The problems of ecological regulation and transformation of chemical compounds in environment / G.I. Sarapulova, E.O. Kostyukova. Proceedings of IV Intern. Conf. «Nature resources potential, ecology and sustainable development of regions of Russia». Russia, Penza (2006), 195–198.

7. Vidyadhar A. Mechanisms of amine-feldspar interaction in the absence and presence of alcohols studied by spectroscopic methods / A. Vidyadhar, Rao K. Hanumantha, I.V. Chernyshova // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 214 (2003) 127–142.

8. Vidyadhar A. Adsorption mechanism of mixed cationic-anionic collectors in feldspar-quartz flotation system / A. Vidyadhar, Rao K. Hanumantha // Journal of Colloid and Interface Science 306 (2007) 195–204.

9. Yuhua Wang. The flotation of quartz from iron minerals with a combined quaternary ammonium salt / Wang Yuhua, Ren Jianwei // Int. J. Miner. Process. 77 (2005) 116–122.

INVESTIGATION OF PHYSICAL ORGANIC POLLUTANTS ADSORPTION IN WATER ENVIRONMENT OBJECTS

Gunich S.V.¹, Yanchukovskaia E.V.²

¹*Irkutsk scientific research and design institute of chemical and oil machine-building,*

²*Irkutsk state technical university,*

Irkutsk, Russia

Physical adsorption phenomenon of higher aliphatic amines being wide-spread organic polluting substances of water on interface «solid — liquid», is investigated. Possibilities of spectrophotometric determination of dodecylamine concentration in water are studied applicably to adsorption of this pollutant on silicate minerals surface using into practical mineral processing and chemical technologies.

Key words: adsorption, dodecylamine, silicate minerals, spectrophotometric analysis.