

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСИ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ АГ-95 И АГ-3

© 2014

Е.А. Строганова, старший преподаватель кафедры химии
Т.Ю. Шерстобитова, студент кафедры химии
 Оренбургский государственный университет, Оренбург (Россия)

Аннотация. В статье методом ИК-спектроскопии изучена природа функциональных групп смеси активированных углей марок АГ-3 и АГ-95, модифицированных химическим методом путем окисления смесью азотной кислоты и мочевины. Определены основные физико-химические характеристики смеси, такие, как полная статическая обменная емкость (ПСОЕ), истинная плотность, насыпной вес.

Ключевые слова: сорбция; активированный уголь; функциональная группа; ИК-спектроскопия; потенциометрическое титрование; полная статическая обменная емкость; плотность; насыпной вес.

Не секрет, что экономика любого предприятия напрямую зависит от эффективности применяемых технологий и себестоимости материалов. Кроме того, на сегодняшний день все более ужесточаются требования к экологии производства, что определяет поиск новых способов более эффективной переработки твердых отходов и сточных вод. В этой связи представляется весьма перспективным направление по модификации углеродистых сорбентов, применяемых в водоочистных установках, а также в промышленных технологиях попутного извлечения редких и рассеянных элементов.

В настоящей работе представлены результаты исследования физико-химических свойств смеси углей АГ-3 и АГ-95, модифицированных химическим методом путем окисления смесью азотной кислоты и мочевины.

Активированный уголь - один из традиционных сорбентов, часто применяемых в технологических схемах очистки природных и сточных вод от кислород-, хлор- и азотсодержащих органических соединений, а также в целях концентрирования ионов цветных и редких металлов. Известно, что активированные угли представляют собой пористые углеродистые материалы органического происхождения, получаемые в результате термической парогазовой обработки древесного угля, каменноугольного кокса, нефтяного кокса и т.д. По составу угли представляют собой смесь высокомолекулярных поликарбо- и гетероциклических ароматических соединений с высокой массовой долей углерода, а также гуминовых веществ, воды и небольшого количества минеральных примесей, образующих при сжигании золу. Химическая активность углей обусловлена присутствием гуминовых и фульвокислот, представляющих собой полициклические ароматические каркасы хиноидного или фенольного типа с карбоксильными, эфирными, имино-, аза-, амина-, амидо-, нитро-, тиогруппами, а также алкильными заместителями, способными к окислению. Высокотемпературная паровая активация углей приводит к местному разрушению полициклического каркаса и формированию пор, обеспечивающих высокую удельную поверхность материала. Химическая же модификация способствует формированию большего количества функциональных групп, придающих активированным углям свойства ионообменников [1].

Активированный уголь АГ-95 получают в виде гранул методом парогазовой активации каменноугольной композиции, модифицированной неорганическими веществами. Он предназначен для извлечения золота из растворов и пульп [2].

Активированный уголь марки АГ-3 получают в виде гранул из каменноугольной пыли и связующих веществ методом обработки водяным паром при температуре 850-950 °С. Данная марка угля является универсальной для адсорбции различных органических соединений из жидких и газовых сред [3].

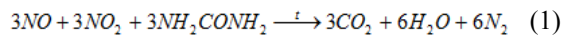
Методика эксперимента

Окислительную обработку углей АГ-3 и АГ-95 осуществляли смесью мочевины (78 г/л) и азотной кислоты (354 г/л), прогревая систему при 80 °С три часа. По окон-

чании обработки уголь отделяли от раствора, загружали в промывную колонку и методом противотока отмывали водой до pH=4. Перевод в Н-форму осуществляли путем пропускания через колонку раствора 10 % HCl (до pH промывного раствора, равного единице), с последующей отмывкой угля до pH=3. ИК-спектры суспензии растертых в порошок углей в вазелиновом масле снимали на Фурье-ИК-спектрометре InfraLUM FT-02 в кювете из CaCl₂.

Обсуждение результатов

Химизм процесса окисления угля данным способом заключается во взаимодействии концентрированной азотной кислоты с углеродистой матрицей, что обеспечивает разрушение структуры угля, формирование развитой системы пор, а также образование ионогенных функциональных групп (карбоксильных, сульфо-, гидроксо-). При этом избыток кислоты связан с мочевиной, которая выполняет роль своеобразного буфера. По мере расходования азотной кислоты образуются окислы азота (NO₂, NO), которые вступают частично во взаимодействие с углем, продолжая окислительный процесс, а частично с мочевиной (1), высвобождая, таким образом, новую порцию кислоты [4].



Анализ ИК-спектра (рис. 1) показал, что в углеродной матрице смеси углей присутствуют следующие функциональные ионогенные группы:

- карбоксильная (валентные колебания C=O при 1710 см⁻¹, что соответствует ароматическим кислотам, и при 1750 см⁻¹, что характерно для алифатических кислот; валентные колебания -ОН в составе карбоксильной группы в области 3550 см⁻¹);

- сульфогруппа (полосы асимметричных и симметричных валентных колебаний связи S=O при 1200 и 1039 см⁻¹, а также сильная полоса деформационного колебания той же связи при 686 см⁻¹);

- спиртовая гидроксогруппа (поглощение при 1100 и 1403 см⁻¹, что характерно для третичных алифатических спиртов, но может присутствовать и фенольная, для которой проявляются колебания в области 1230-1140 см⁻¹ и 1410-1310 см⁻¹).

Широкая полоса 1550-2450 см⁻¹ свидетельствует о присутствии системы ароматических колец (1610-1590 см⁻¹), полиеновых систем (1650-1580 см⁻¹), протонированных вторичных аминогрупп (валентные колебания =NH₂⁺ в виде широкой полосы 2700-2250 см⁻¹, деформационные колебания 1620-1502 см⁻¹, деформационные маятниковые колебания 800 см⁻¹). Широкая полоса в области 3100-4000 см⁻¹ дает информацию о присутствии гидроксо- и аминогрупп, а также первичных амидов (валентные колебания N-H связи 3540-3480, 3420-3380 см⁻¹, валентные колебания связи C=O 1680-1630 см⁻¹, составные частоты деформационных колебаний связи N-H 1650-16260 см⁻¹, а также характерная для первичных амидов полоса в области 1420-1400 см⁻¹). По

спектру видны также нитраты (сильное колебание 1410 cm^{-1} , среднее 857 cm^{-1}) и производные мочевины (-CO-NH-CO- дают колебания в области 1790-1720, 1710-1670 cm^{-1} , уретаны 1735-1700 cm^{-1} , карбаматы 1710-1690 cm^{-1}).

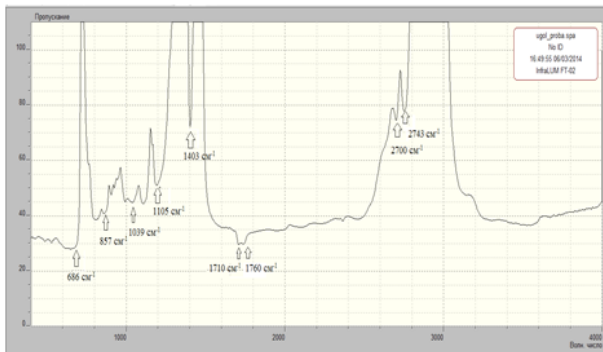


Рис. 1. ИК-спектр смеси активированных углей АГ-95 и АГ-3

Таким образом, окисленная смесь активированных углей является универсальным катионообменником, основными характеристиками которого является полная статическая обменная емкость (ПСОЕ), а также такие физические параметры, как плотность, насыпной вес, устойчивость к действию сильных электролитов.

ПСОЕ определяли методом потенциометрического титрования равновесного раствора гидроксида натрия. По полученным данным были построены интегральная и дифференциальная кривые титрования, приведенные на рисунках 2 и 3.

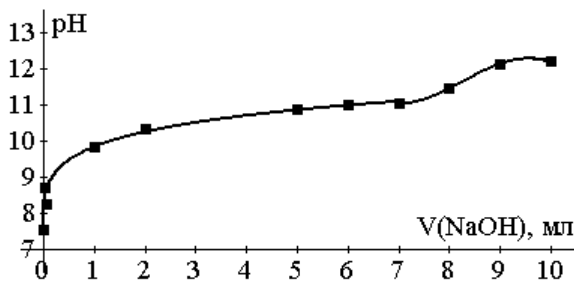


Рис. 2. Потенциометрическое титрование раствора NaOH

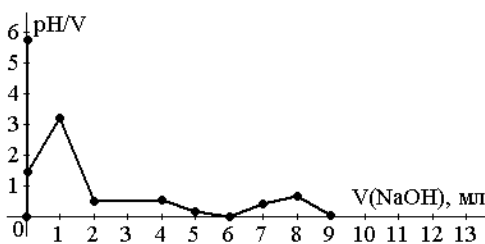


Рис. 3. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования NaOH

Как видно из приведенных рисунков, ПСОЕ смеси углей определяют 3 вида функциональных групп, различных по силе. Согласно данным ИК-спектра, это сульфо- (ПСОЕ=3,2 ммоль/г), спиртовая (ПСОЕ=0,002 ммоль/г) и карбоксильная (ПСОЕ=0,05 ммоль/г) функциональные группы. Суммарно полная статическая обменная емкость составила 3,252 ммоль/г.

В целях выявления механической устойчивости активированных углей по отношению к агрессивным средам было проведено определение зависимости фракционного состава сорбента от концентрации щелочного раствора контакта. Зависимость отслеживали по основным фракциям сухого отсева (1,4 мм и 0,4 мм). Согласно результатам определения весовой доли фракции углеродистого сорбента после контакта со щелочными растворами различной концентрации, представленным

на рисунках 4 и 5, щелочь разрушает структуру углеродистой матрицы сорбента, что говорит о низкой химической стойкости материала.

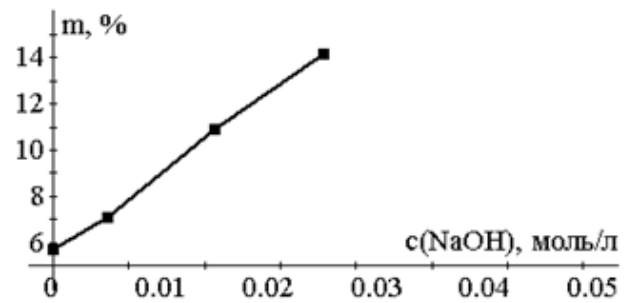


Рис. 4. Зависимость процентного содержания фракции от концентрации 0,20 н. раствора NaOH при диаметре сита 0,4 мм

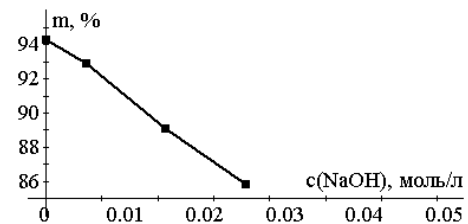


Рис. 5. Зависимость процентного содержания фракции от концентрации 0,20 н. раствора NaOH при диаметре сита 0,2 мм

Истинную плотность, истинный объем, а также насыпной вес смеси активированных углей, определяли согласно стандартным методикам [5]. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные физико-химические характеристики смеси углей

Характеристика	Величина
Насыпной вес	0,4549 г/мл
Истинная плотность	1,4103 г/см ³ по воде 1,2889 г/см ³ по n-гексану
Истинный объем	0,2926 мл/г

Таким образом, можно сделать вывод, что смесь углей АГ-3 и АГ-95, активированных методом окисления, представляет собой универсальный катионообменник с достаточно высокой полной статической обменной емкостью (3,252 ммоль/г), что свидетельствует о возможности применения данной смеси в целях концентрирования положительно заряженных частиц минерального и органического происхождения. Низкая устойчивость по отношению к агрессивным средам предполагает малый срок службы сорбента, что необходимо учитывать при расчете технологических схем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. MGUMUS – Строение и свойства гумусовых кислот: общая характеристика и методы исследования (литературные данные): [Электронный ресурс]. URL: <http://www.mgumus.chem.msu.ru/publication/05-part-1.pdf> . (Дата обращения: 26.11.2014).
2. EcoFilter – Активированный уголь: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.activcarbon.com.ua/ay/sorbent/ag95.html> . (Дата обращения: 26.10.2014).
3. ООО «ОЕК – Холдинг» – Промышленная химия: [Электронный ресурс]. URL: <http://оек-холдинг.рф/p9023480-aktivirovannyj-ugol-gost.html> . (Дата обращения: 26.11.2014).
4. Chemlight – Получение и применение активированных и окисленных угольных материалов и способы очистки реактивов до квалификации особо чистые: [Электронный ресурс]. URL: <http://chemlight.ucoz.ru> . (Дата обращения: 26.11.2014).
5. Салдадзе К. М. Ионнообменные высокомолекулярные соединения/ А. Б. Пашков, В. С. Титов. – М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. – 356 с.

© 2014

Ye.A. Stroganova, assistant professor of Department of Chemistry
T.Y. Sherstobitova, student
Orenburg State University, Orenburg (Russia)

Abstract. The authors used IR spectroscopy in studying the functional groups of the mixture of activated carbon grades AC-95 and AC-3, chemically modified by oxidizing with the mixture of nitric acid and urea. The article also highlights the main physical and chemical characteristics, such as total static exchange capacity, volume weight and bulk weight.

Keywords: sorption; activated carbon; functional group; IR spectroscopy; potentiometric titration; total static exchange capacity; volume weight; bulk weight.

УДК 378

АКТИВИЗАЦИЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ В УСЛОВИЯХ МОДУЛЬНО-РЕЙТИНГОВОЙ СИСТЕМЫ

© 2014

Л.П. Токмакова, кандидат исторических наук, доцент кафедры отечественной истории и археологии

Поволжская государственная социально-гуманитарная академия, Самара (Россия)

Аннотаци. Материал статьи взят из опыта работы преподавателя в модульно - рейтинговой системе со студентами гуманитарных и негуманитарных факультетов. Особенностью данной статьи является использование модульно - рейтинговой системы для организации самостоятельной работы со студентами первых курсов.

Ключевые слова: активизация; самостоятельная работа; модульно-рейтинговая система.

В образовательных системах стран Европы, где аудиторная нагрузка студентов гораздо ниже, чем в нашей стране, самостоятельной работе студентов уделяется большое внимание. Это нашло отражение при формировании учебных планов, где на самостоятельную работу студентов отводится больше учебного времени, чем на аудиторную нагрузку. В условиях интеграции российской высшей школы в мировое образовательное пространство вопрос организации самостоятельной работы студентов встал достаточно остро.

Учебное время студентов, согласно Государственным образовательным стандартам, делится на две равные части: 50% - аудиторные занятия и 50% - самостоятельная работа. Соответственно это потребовало качественного изменения в организации работы преподавателя, методического и информационного обеспечения учебного процесса, ведь цель самостоятельной работы студентов – научить студентов учиться.

Студенты первых курсов нашего вуза изучают курс истории в первом семестре, когда у них идёт достаточно тяжёлая адаптация к вузу. Лекционный курс небольшой, всего 9 лекций, семинаров – 18, а на некоторых факультетах и того меньше – 6 лекций и 12 семинарских занятий. Дать полноценные знания по истории за такое короткое время достаточно сложно, учитывая очень слабые знания у студентов школьного курса истории, поэтому важное место отводится организации самостоятельной работы. Кроме того, переход к модульно-рейтинговой системе оценки знаний потребовал качественного изменения планирования и контроля самостоятельной работы студентов. При этом следует учитывать, что общая учебная нагрузка в первом семестре у первокурсников велика.

В нашем вузе преподавателем составляется модульно-рейтинговая карта для студентов по каждому предмету, в которых чётко указана система оценок по всем видам работы.

Часть заданий по самостоятельной работе носят обязательный характер для всех студентов, вторая предлагается на выбор. Самостоятельная работа по выбору предназначена для тех студентов, которые мотивированы на высокие результаты, и задания носят творческий или поисковый характер. Напоминаем, что речь идёт о студентах первого курса только поступивших в вуз.

По первому блоку студенты обязаны:

1. Изучить и написать конспекты статей Е.В. Анисимова «Пётр Первый: рождение империи» и Л.Г. Захаровой «Россия на переломе». По темам, изложенным в этих статьях, лекции не читаются. Коллоквиумы по этим статьям предусматривают собеседование со студентами, разделёнными на небольшие группы (4-5 человек), по заранее полученным вопросам и являются контрольными мероприятиями по 2 и 3 модулям. Как показывает практика, при такой организации работы студенты более серьёзно относятся к изучению научных работ, неформальному подходу к составлению конспектов.

2. При подготовке к семинарским занятиям студенты самостоятельно изучают ряд тем по методическим пособиям: «Образование русского централизованного государства в XV веке», «Россия во времена Ивана Грозного», «Крымская война 1853-1856 гг.», «Развитие капитализма и общественного движения в России во второй половине XIX века». Для нынешних первокурсников это не простое задание, так как они не обладают навыками работы с письменными источниками.

3. Большую сложность, но и большое значение для студентов представляет подготовка к диктанту по историческим терминам, который является контрольным мероприятием по модулю 1. Дело в том, что студенты не могут объяснить самые элементарные понятия по курсу истории. Например, слово «интервенция» студент интерпретирует как «переворот, изменение», слово «вотчина» - «войско князя», «анархизм» - «устройство государства, когда им управляет мужчина» и т.д. О каком знании и понимании истории может идти речь?

4. На протяжении нескольких лет студенты первого курса физико-математического факультета пишут рефераты о преподавателях и работниках факультета. Уже вышли три тома «Жизнь замечательных людей физико-математического факультета», четвёртый том - в типографии. Данный вид работы способствует пробуждению интереса к истории через конкретные судьбы людей, умению брать интервью, работать с документами в архивах, излагать собранный материал.

Самостоятельная работа (специальные формы на выбор студентов) предусматривает:

1. Написание реферата и рецензии к реферату со-