



УДК 541.183

Сорбционные параметры производных фенолов на различных углеродных материалах

Фазылова Г.Ф.¹, Валинурова Э.Р.¹, Хатмуллина Р.М.², Кудашева Ф.Х.¹

¹Башкирский государственный университет, Уфа

²Государственное бюджетное учреждение РБ Управление государственного аналитического контроля, Уфа

Поступила в редакцию 18.12.2012 г.

Аннотация

Исследованы активированные и модифицированные углеродные волокнистые адсорбенты (УВИС-АК) для извлечения фенола и его производных из водных растворов. Рассчитаны предельные величины адсорбции и характеристические энергии адсорбции фенолов по теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

Ключевые слова: фенол, адсорбция, углеродные адсорбенты, изотерма адсорбции

Modified and non-treated activated carbon fiber adsorbents were examined (UVIS-AK) for extraction of phenol and its derivatives from aqueous solutions. Adsorption amount limits and characteristic energies of phenols were calculated by the theory of volume filling of micropores (TOZM).

Keywords: phenol, adsorption, carbon adsorbents, an adsorption isotherm

Введение

К основным токсикантам, загрязняющим окружающую среду, относятся фенол и его производные, которые принадлежат к соединениям первого – третьего классов опасности. Широкое распространение фенолов в окружающей среде обусловлено их физико-химическими свойствами, а именно, хорошей растворимостью, как в водной среде, так и в органических матрицах, низким давлением паров и высокой реакционной способностью [1-3].

Одним из эффективных методов очистки сточных вод промышленных предприятий от органических ингредиентов является адсорбционный метод.

Для адсорбционной очистки воды от органических загрязнений в качестве адсорбентов используют как искусственные, так и природные вещества, обладающие развитой поверхностью [4, 5]. Наиболее эффективными адсорбентами для извлечения органических соединений из водных растворов являются активные угли, характеризующиеся высокой сорбционной активностью, но не лишённые также и недостатков, связанных с низкой механической прочностью, каталитической активностью, осложнениями при фильтрации [6, 7, 8]. Также для извлечения фенолов из сточных вод применяют множество других адсорбентов, такие как бурый уголь [9], глауконит [10], углеродные нанотрубки [11], тростник и камыш [12], полностью

погруженные в воду растения, например наяда мелкозубчатая [13], полимеры класса N-виниламидов – поли-N-винилпирролидон и поли-N-винилкапролактама [14].

Теоретическая часть

Активированные углеродные волокнистые материалы находят применение в качестве адсорбентов и катализаторов в различных областях [15]. Особенностью волокнистых адсорбентов являются развитая пористость, высокая скорость установления сорбционного равновесия, химическая, термическая и радиационная стойкость. Кроме того, разнообразие текстильных форм, присущее волокнистым материалам, позволяет варьировать аппаратное оформление сорбционных процессов, что, в свою очередь, расширяет возможности их применения. Однако углеродные волокнистые материалы для использования в качестве адсорбентов и катализаторов требуют дополнительного модифицирования [16].

В данной работе изучена адсорбция различных фенолов из водных сред на углеродных волокнистых, порошкообразных и гранулированных адсорбентах.

Эксперимент

Адсорбционные исследования проводили в статических условиях из водных растворов хлор-, нитро-, алкил- производных фенола с концентрациями от 0,02 до 0,8 мг/мл при комнатной температуре, при постоянном перемешивании и при pH=7. Для определения времени установления адсорбционного равновесия между сорбентом и сорбатом, доведенные до постоянной массы навески адсорбентов вносили в водные растворы производных фенола. В течение часа через каждые 5 минут определяли равновесные концентрации сорбатов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Анализ выполняли на жидкостном хроматографе Hewlett Packard (США) с диодно-матричным детектором HP 1090. Разделение компонентов проводили на колонке Hypersil ODS (200 x 2,1 мм; размер частиц адсорбента 5 мкм). Температура термостатирования колонки – 40 °С; объем вводимой пробы – 2 мкл. В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрила и воды в соотношениях 60:40 и 80:20 об. %. Расход элюента поддерживали 0,3 мл/мин. Хроматограммы регистрировали при длинах волн 230-276 нм. Идентификацию исследуемых соединений проводили по временам удерживания стандартных соединений. Концентрации производных фенола рассчитывали методом абсолютной градуировки.

Расчет величины адсорбции фенолов проводили по формуле:

$$\alpha = (C_0 - C_p) \cdot V/q ,$$

где C_0 , C_p – исходная и равновесная концентрации растворов фенолов, мг/мл; q – навеска адсорбента, г; V – объем анализируемого раствора, мл.

По теории объемного заполнения микропор величина адсорбции связана с характеристической энергией уравнением Дубинина-Радускевича:

$$\lg \alpha = \lg \alpha_{\infty} - 2,303 \cdot R^2 \cdot T^2 / E^2 \cdot (\lg(C_s / C_p))^2 ,$$

где C_p и C_s — концентрации равновесного и насыщенного растворов сорбатов, мг/мл.

Средний диаметр пор (Å) адсорбентов рассчитывали по результатам сорбции бензола [15]:

$$\Gamma_{\text{ср.}} = (2 \cdot 10^4 \cdot V_E) / S_{\text{уд.}}$$

где V_E - суммарный объем пор по парам бензола, $\text{см}^3/\text{г}$.

Удельную поверхность адсорбентов определяли методом тепловой десорбции азота [17], предельный адсорбционный объем – эксикаторным методом по парам воды и бензола [17], общую кислотность – методом Боза [18].

Обсуждение результатов

Сорбцию фенолов из водных матриц осуществляли на углеродных материалах, некоторые характеристики которых приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что исследуемые углеродные адсорбенты характеризуются высокой удельной поверхностью, микропористостью. Незначительная гидрофильность углей обусловлена большей кислотностью их поверхности.

Таблица 1. Характеристики адсорбентов

Адсорбент*	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Предельная адсорбционная емкость по парам, $\text{см}^3/\text{г}$		Средний диаметр пор, Å	Общая кислотность, ммоль/г по 0,1 М NaOH
		воды	бензола		
АУВ	1288	0	0.59	9.2	0.9
АУВ-Ag	1050	0.23	0.26	4.9	-
СПДК-27Д	747	0.25	0.34	9.1	1.5
БАУ-А	840	0.27	0.33	10.2	1.5

* АУВ – активированное углеродное волокно, марки УВИС-АК; АУВ-Ag – активированное углеродное волокно, марки УВИС-АК; модифицированное наночастицами серебра; СПДК-27МД – древесный активированный уголь (размер зерен менее 1 мм); БАУ-А – березовый активированный уголь (размер зерен 0,25–0,35 мм)

В табл. 2 приведены экспериментально определенные времена достижения сорбционного равновесия нитрофенолов и степени их извлечения на изученных адсорбентах.

Таблица 2. Время достижения сорбционного равновесия и величина степени извлечения нитрофенолов углеродными адсорбентами

Адсорбент	Сорбат							
	о-нитрофенол		п-нитрофенол		2,4-динитрофенол		2,6-динитрофенол	
	t, мин	R, %	t, мин	R, %	t, мин	R, %	t, мин	R, %
АУВ	5	96	10	96	5	96	10	98
АУВ-Ag	5	95	10	96	5	96	10	98
СПДК-27МД	5	90	10	97	10	96	10	94
БАУ-А	15	75	20	87	30	76	30	95

Как видно из табл. 2, для волокнистых и порошкообразных адсорбентов сорбционное равновесие устанавливается уже в первые 5-10 минут, в то время как для зернистого БАУ-А в течение 15-30 минут. Высокая проницаемость углеволоконистых адсорбентов обусловлена наличием микропор, расположенных непосредственно на поверхности волокна (рис. 1а).

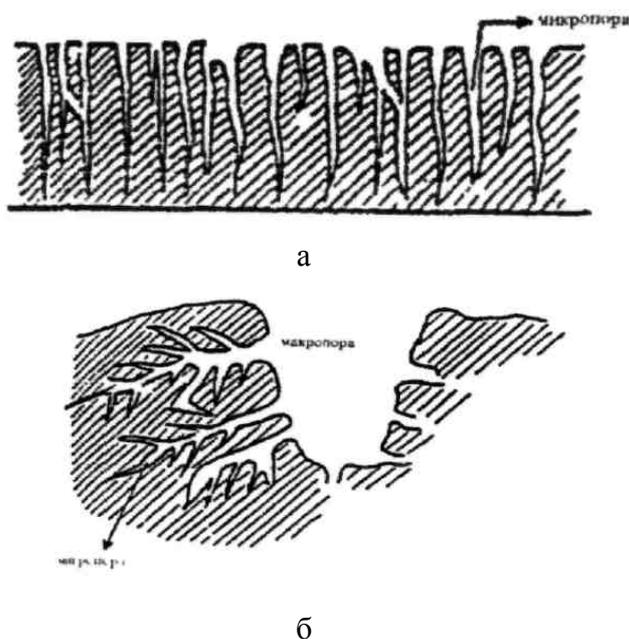


Рис. 1. Структура поверхности: а) активированного углеродного волокна; б) активированного угля [18]

А активированные угли, как известно, имеют двухступенчатую структуру. Непосредственно на их поверхности расположены более доступные макропоры, а микропоры расположены внутри их (рис. 1б). Поэтому при адсорбции на гранулированных углеродных адсорбентах внешняя диффузия сорбатов из-за двойного градиента затруднена.

На рис. 2 и 3 приведены типичные изотермы адсорбции производных фенола на углеродных адсорбентах. Изотермы имеют Лэнгмюровский вид, сильно изогнуты к оси адсорбции, что подтверждает микропористую структуру исследуемых адсорбентов.

Известно, что при адсорбции молекул органических соединений из воды основную роль выполняют микропоры адсорбентов, обуславливая их высокую адсорбционную активность [4]. Спрямление изотерм адсорбции в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича теории объемного заполнения микропор позволило рассчитать характеристические энергии адсорбции (E , кДж/моль) и значения предельной величины адсорбции (α_{∞} , г/г). Спрямленные изотермы адсорбции приведены на рис. 4 и 5. Найденные параметры адсорбции фенолов сведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что максимальные значения предельной величины адсорбции характерны для исходного активированного углеродного волокна, поэтому адсорбцию большинства фенолов исследовали на АУВ. Результаты исследований представлены в табл. 4.

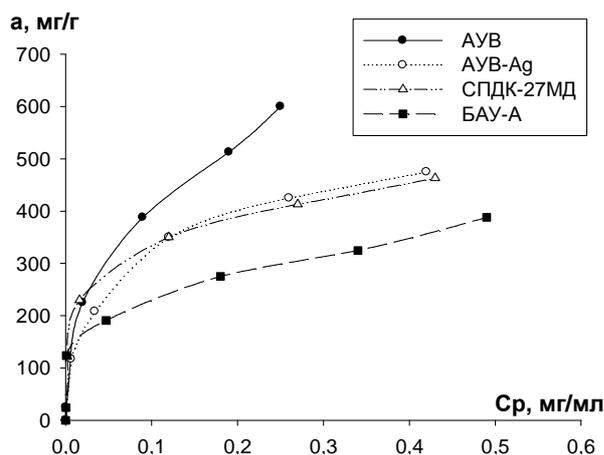


Рис. 2. Изотермы адсорбции фенола (T=295 К)

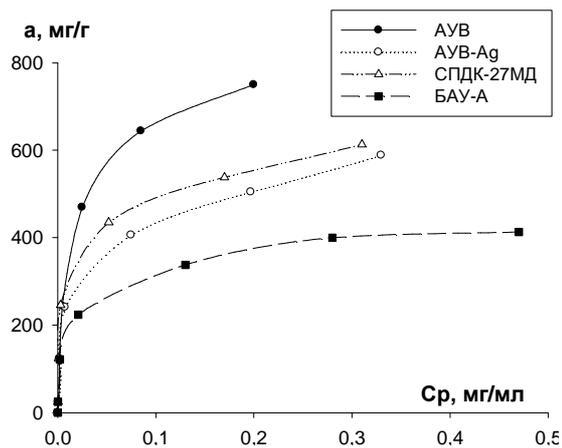


Рис. 3. Изотермы адсорбции п-хлорфенола (T=295 К)

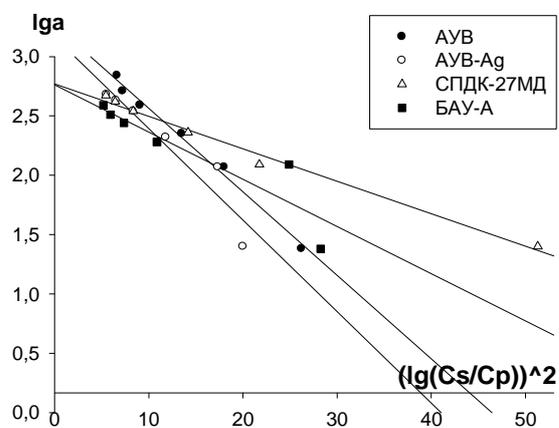


Рис. 5. Спрявленные изотермы адсорбции фенола в координатах уравнения ТОЗМ

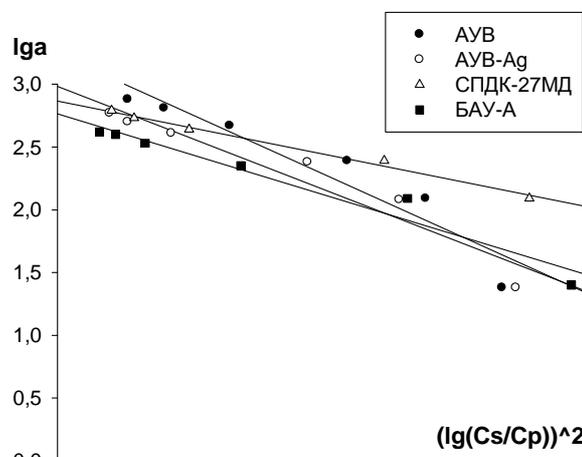


Рис. 6. Спрявленные изотермы адсорбции п-хлорфенола в координатах уравнения ТОЗМ

Таблица 3. Характеристическая энергия адсорбции (кДж/моль) и предельная величина адсорбции (г/г) фенолов по ТОЗМ на углеродных адсорбентах

Сорбат	Адсорбент							
	АУВ		АУВ-Аg		СПДК-27МД		БАУ-А	
	E	α_{∞}	E	α_{∞}	E	α_{∞}	E	α_{∞}
Фенол	13.9	1.8	16.2	0.9	22.4	0.6	16.1	0.7
п-Нитрофенол	14.5	1.9	12.2	2.3	19.6	0.7	16.7	0.5
п-Хлорфенол	15.2	1.5	16.6	0.9	19.4	0.8	18.7	0.6
2,6-Диметилфенол	14.9	1.4	14.8	1.0	19.6	0.5	19.6	0.4
2,4-Дихлорфенол	14.5	1.4	16.6	0.8	14.0	1.2	15.4	0.6

Сопоставление рассчитанных параметров адсорбции с параметрами молекул сорбатов (табл. 4) позволило отметить, что молекулы фенолов, имеющие соизмеримые диаметры молекул с диаметрами пустот, образующихся в сетчатой кластерной структуре воды, обладают большей растворимостью. Вещества же, размеры молекул которых больше 6\AA , малорастворимы или практически нерастворимы в воде (например, 2,4-динитрофенол). Характер взаимодействия

веществ с водой и адсорбентом зависит не только от размеров молекул, но и от присутствия различных функциональных групп, взаимного расположения и их способности влиять на распределение электронной плотности в ОН-группе фенола. Как видно из табл. 4, наблюдается корреляция между константами ионизации фенолов, дипольными моментами молекул и рассчитанными сорбционными параметрами. Введение в молекулу фенола акцепторных групп способствует снижению величины pK и возрастанию величины дипольного момента, в результате снижается характеристическая энергия и увеличивается предельная величина адсорбции производных фенола на активированном углеродном волокне. Орто-производные фенола располагаются в ряд согласно росту предельной величины адсорбции следующим образом: *o*-метилфенол < фенол < *o*-хлорфенол < *o*-нитрофенол. Полученные результаты свидетельствуют о присутствии на поверхности активированного углеродного волокна основных центров. По Солдатову А.И. [20] роль основных центров могут выполнять структурные фрагменты, содержащие кислородсодержащие циклы с хиноидными связями, способные к образованию с фенолами прочной солевой системы.

Наличие акцепторных групп, образующих внутримолекулярную водородную связь с ОН-группой фенола, способствует повышению растворимости фенолов и уменьшению величины адсорбции. Например, отсутствие водородной связи между функциональными группами у *p*-нитрофенола привело к повышению растворимости в 8 раз и уменьшению предельной величины адсорбции на 0,2 г/г по сравнению с *o*-нитрофенолом.

Таблица 4. Характеристическая энергия, предельная величина адсорбции фенолов на АУВ и некоторые параметры их молекул

Величина	Сорбаты									
	фенол	<i>o</i> -нитрофенол	<i>o</i> -хлорфенол	<i>o</i> -метилфенол	<i>p</i> -нитрофенол	<i>p</i> -хлорфенол	2,4-динитрофенол	2,4-дихлорфенол	2,6-диметилфенол	3,5-диметилфенол
E , кДж/моль	13.9	11.1	16.2	14.3	14.5	15.2	10.4	14.5	14.9	12.0
α_{∞} , г/г	1.8	2.1	1.7	1.2	1.9	1.5	2.7	1.4	1.4	0.6
μ , D	1.6	3.5	2.5	1.7	5.6	2.2	3.4	1.1	1.5	1.4
d , Å	5.7	6.1	6.3	5.9	6.8	6.3	7.3	6.3	6.7	6.5
C_s , мг/мл	67	2.1	28.5	24.5	16	27.1	5.6	4.6	6.1	4.0
pK	10.0	7.2	8.5	10.3	7.2	9.4	4.1	-	-	10.2

Заключение

Активированные углеродные материалы характеризуются высокой степенью извлечения фенолов из воды. Наилучшими сорбционными параметрами обладает активированное углеродное волокно. Степень извлечения фенолов АУВ марки УВИС-АК достигает 99%.

Параметры сорбции фенолов зависят от типа заместителей, их количества и взаимного расположения. Наличие внутримолекулярной водородной связи между функциональными группами способствует снижению растворимости фенолов и росту предельной величины адсорбции.

Установлено, что характеристическая энергия адсорбции производных фенола на углеродных материалах не превышает 18-20 кДж/моль, а предельная величина адсорбции максимальна для АУВ по 2,4-динитрофенолу, которая достигает 2,7 г/г.

Список литературы

1. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука. 1980. 280с.
2. Алыков Н.Н., Иглина Е.В., Савельева Е.С., Сергеева Е.Ю. Влияние фенолов на содержание фотосинтетических пигментов в водных растениях (на примере элодеи) // Экологические системы и приборы. 2008. №9. С.38-40.
3. Козубова Л.И. Органические загрязнители питьевой воды: Аналитический обзор. Новосибирск, ГПНТБ СО РАН. 1993. 167с.
4. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. и др. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия. 1990. 256с.
5. Стрелко В.В., Плачев Т.Г., Картель Н.Т. и др. Углеродные адсорбенты. М.: Наука. 1983. С.172-185.
6. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. / Под ред. Конкина А.А. М.: Химия. 1978. 240с.
7. Паус К.Ф. Очистка воды от органических токсикантов // Экология и промышленность России. 2001. №1. С.13-14.
8. Краснова Т.А., Горелкина А.К., Тимошук И.В. Технология адсорбционной очистки природных вод от хлорфенола и фенола // Водоснабжение и санитарная техника. 2009. №10, ч.2. С.56-60.
9. Еремина А.О., Галовина В.В., Угай М.Ю., Винк В.А., Ивашкин В.А. Сточные воды подземной газификации каменного угля и их очистка // Современные наукоемкие технологии. 2006. №3. С.102-103.
10. Вигдорович В.И., Пудовкина А.Ю. Экологическая характеристика фенола, его миграция и очистка сточных вод, содержащих оксibenзол // Университет им. В.И. Вернадского. 2011. №2 (33). С.45-51.
11. Котел Л.Ю., Бричка А.В., Чернявская Т.В. и др. Адсорбция фенола модифицированными многослойными углеродными нанотрубками // Вестник Харьковского национального университета. 2011. №976. Химия. Вып. 20(43). С.192-199.
12. Чан Куок Хоан. Механизм очистки сточных вод с помощью тростника и камыша // Исследовано в России. 2008. С.34-37.
13. Быкова Г.С., Шаталаев И.Ф., Воронин А.В., Чистяков Н.Е. Доочистка загрязненной органическими веществами воды мелкозубчатой // Известия Самарского научного центра РАН. 2009. Т.11. №1(6). С.1336-1341.
14. Чурилина Е.В., Суханов П.Т., Коренман Я.И. и др. Извлечение нитрофенолов из водных растворов полимерами на основе N-винилкапролактама и N-винилазолов // В мире научных открытий. 2010. №1(07), ч.4. С.99-104.
15. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. Изд. 2-е. - М.: изд. Варшавский, отпечатано в ФГУП ПИК ВИНТИ, 2007. 500с.

-
16. Валинурова Э.Р., Фазылова Г.Ф., Хатмуллина Р.М., Кудашева Ф.Х. и др. Сорбция анилинов из воды углеродными материалами // Вестник Башкирского университета. 2010. Т.15. № 3. С.604-606.
17. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия. 1976. 512с.
18. . Boehm H.R. // Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and Others Carbons. Carbon. 1994. V.3. P.759-769.
19. Дубинин М.М. Физико-химические основы сорбционной техники. М.-Л.: ОНТИ Госхимиздат. 1932. 381с.
20. Солдатов А.И. Изучение возможности целевого формирования центров основного характера на углеродной поверхности // Вестник ЮУрГУ. 2008. №7. С.105-110.
-

Фазылова Гульназ Фларитовна – аспирант, Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, тел.: (347) 273-67-21

Валинурова Эльвира Рафиковна – доцент кафедры аналитической химии, к.х.н., Башкирский государственный университет, Уфа

Хатмуллина Рима Махмутовна – начальник отдела хроматографии, к.х.н., Государственное учреждение Управление государственного аналитического контроля министерства природопользования и экологии РБ, Уфа

Кудашева Флорида Хусайновна – профессор кафедры аналитической химии, д.х.н., Башкирский государственный университет, Уфа

Fazylova Gulnaz Flaritovna – post-graduated student, Bashkir State University, Ufa, E-mail: gulnazf87@mail.ru

Valinurova Elvira Rafikovna – PhD, Bashkir State University, Ufa

Khatmullina Rima Machmutovna – PhD, State Budget Institution of Bashkortostan Republic Department of the State Analytical Control, Ufa

Kudasheva Florida Khusainovna – professor, Bashkir State University, Ufa