



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10906

Особенности сорбции гидроксibenзальдегидов из водных растворов активированным углем ВСК-400

**Елена Сергеевна Свиридова¹, Юлия Александровна Колесова¹,
Ираида Владимировна Воронюк¹✉, Татьяна Викторовна Елисеева¹,
Виктор Михайлович Мухин²**

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, chem.vrn@mail.ru✉

²ЭНПО «Неорганика», Электросталь, Россия

Аннотация. Активные угли (АУ) являются традиционными адсорбентами, применяемыми в различных областях промышленности для очистки газовых и жидких сред. В настоящее время вызывает интерес использование АУ, полученных не только из листовенных пород дерева, но и других источников, например, скорлупы кокоса. Целью работы являлось установление сорбционных характеристик активированного угля ВСК-400 (ЭНПО «Неорганика») относительно некоторых представителей замещенных бензальдегидов. Исследования проводились в статических и динамических условиях. Сравнение изотерм сорбции пара-гидроксibenзальдегида (ПГБА), ванилина и изованилина указывают на большее сродство ВСК-400 к альдегиду, не содержащему в своей структуре эфирную группу. Присутствие в структуре рассматриваемых сорбтивов метоксигруппы и ее расположение относительно карбонильной группы влияет на емкостные характеристики АУ. Сорбция альдегидов в ряду – ПГБА, изованилин, ванилин – уменьшается.

В работе оценено влияние рН и температуры среды на поглощение гидроксibenзальдегидов. Отмечено, что в кислых средах и в области высоких температур сорбция ванилина увеличивалась. В динамических условиях также наблюдалось увеличение рабочей емкости до проскока с ростом температуры раствора, пропускаемого через колонку с углем. Таким образом, в работе оценено влияние внешних условий на емкость активированного угля ВСК-400 относительно ряда гидроксibenзальдегидов, а также установлена возможность практического применения рассматриваемого сорбента для извлечения ПГБА, ванилина и изованилина.

Ключевые слова: активированный уголь, сорбция, ванилин, изованилин, гидроксibenзальдегид.

Благодарности: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01480, <https://rscf.ru/project/22-29-01480/>

Для цитирования: Свиридова Е.С., Колесова Ю.А., Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Мухин В.М. Особенности сорбции гидроксibenзальдегидов из водных растворов активированным углем ВСК-400 // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 6. С. 901-908.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10906>

Original article

Features of sorption of hydroxybenzaldehydes from aqueous solutions by activated carbon VSK-400

**Elena S. Sviridova¹, Yulia A. Kolesova¹, Iraida V. Voronyuk¹✉,
Tatiana V. Eliseeva¹, Viktor M. Mukhin²**

¹Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, chem.vrn@mail.ru✉

²ENPO "Neorganika", Elektrostal, Russian Federation



Abstract. Activated carbons (AC) are traditional adsorbents used in various fields of industry for the purification of gas and liquid media. Currently, the use of AC obtained not only from hardwoods, but also from other sources, for example, coconut shells, is of interest. The aim of the work was to establish the sorption characteristics of activated carbon VSK-400 (ENPO "Inorganic") relative to some representatives of substituted benzaldehydes. The studies were carried out under static and dynamic conditions. Comparison of the isotherms of the sorption of para-hydroxybenzaldehyde (PGBA), vanillin and isovanillin indicates a greater selectivity of VSK-400 to an aldehyde that does not contain an ether group in its structure. The presence of a methoxy group in the structure of the sorbents under consideration and its location relative to the carbonyl group affects the capacity characteristics of the AC. The sorption of aldehydes in the series – PGBA, isovanillin, vanillin – decreases.

The effect of the pH and temperature of the medium on the sorption of hydroxybenzaldehydes is estimated. It was noted that in acidic environments and in the high temperature range, the sorption of vanillin increased. Under dynamic conditions, there was also an increase in the working capacity to a slip with an increase in the temperature of the solution passed through the column. Thus, the paper evaluates the influence of external conditions on the capacity of activated carbon VSK-400 relative to a number of hydroxybenzaldehydes, and also considers the possibility of practical application of the sorbent for the extraction of PGBA, vanillin and isovanilline.

Keywords: activated carbon, sorption, vanillin, isovanillin, hydroxybenzaldehyde.

Acknowledgments: the research is funded by RSF (Russian Science Foundation), project No. 22-29-01480, <https://rscf.ru/project/22-29-01480/>

For citation: Sviridova E.S., Kolesova Yu.A., Voronyuk I.V., Eliseeva T.V., Mukhin V.M. Features of sorption of hydroxybenzaldehydes from aqueous solutions with activated carbon VSK-400. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(6): 901-908. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2022.22/10906>

Введение

Активные угли (АУ) широко распространены как сорбенты веществ различной природы как из жидких, так и из газовых фаз [1-2]. В настоящее время большое число работ посвящено изучению сорбционных характеристик АУ, полученных не только из традиционного сырья (лиственные породы дерева), но и путем карбонизации скорлупы различных орехов (кокоса, грецкого ореха), рисовой шелухи и т.д. [3-6]. Такие сорбенты зачастую обладают более высокими емкостными характеристиками по сравнению с традиционными аналогами АУ.

В настоящей работе проведено исследование особенностей статической и динамической сорбции некоторых представителей гидроксibenзальдегидов с использованием в качестве сорбента активированного угля, полученного из скорлупы кокосового ореха.

Экспериментальная часть

В качестве сорбента в настоящей работе выбран образец активированного угля ВСК-400 (ЭНПО «Неорганика»), полученный на основе карбонизованной

скорлупы кокосового ореха. Его основные физико-химические характеристики представлены в таблице 1.

На выбранном АУ проводили исследование сорбции ряда гидроксibenзальдегидов из водных растворов. Строение и некоторые физико-химические характеристики сорбтивов приведены в табл. 2. Концентрацию замещенных ароматических альдегидов (Sigma-Aldrich) определяли спектрофотометрически на приборе спектрофотометр СФ-2000 (ОКБ «Спектр»).

Исследования проводили в статических и динамических условиях. Равновесные характеристики сорбции изучали на основе анализа изотерм сорбции гидроксibenзальдегидов, полученных методом переменных концентраций при различных температурах. Перемешивание раствора осуществляли при скорости 250 об/мин на орбитальном термостатируемом шейкере. Потенциометрические измерения проводили на иономере И-160МИ. Исследования сорбции ванилина в динамических условиях осуществляли с использованием стеклянной колонки, в которую загружали 10 см³ АУ и пропускали раствор сорбтива сверху вниз со

Таблица 1. Физико-химические характеристики угля ВСК-400 [7,8]
Table 1. Physical-chemical characteristics of VSK-400 AC [7,8]

Адсорбционная активность по йоду не менее, %	90
Суммарный объем пор по воде не менее, см ³ /г	0.7
Эффективный объем микропор, не менее, см ³ /г	0.45
Удельная поверхность, м ² /г	1284
Рабочая температура, °С	5-200

Таблица 2. Физико-химические характеристики исследуемых гидроксibenзальдегидов [9].
Table 2. Physical-chemical characteristics of the studied hydroxybenzaldehydes [9].

Название	4-гидрокси-бензальдегид (ПГБА)	4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин)	3-гидрокси-4-метоксибензальдегид (изованилин)
Растворимость, г/100 см ³	1.38	1	1
Показатель кислотности, рK _a	7.61	7.40	8.89
Длина волны, используемая для определения концентрации альдегида в воде, нм	281	278	278

скоростью 6 ОЗ/ч (ОЗ – объем загрузки угля).

Обсуждение результатов

Ранее установлено, что ВСК-400 проявляет сродство к п-гидроксibenзальдегиду [10]. Вследствие того, что гидроксильная группа в строении исследуемых сорбтивов сообщает им слабокислотные свойства, важно учитывать влияние рН среды на сорбционную емкость АУ. На

рис. 1 рассмотрено влияние кислотности среды на поглощение ванилина ВСК-400. Согласно свойствам 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида (диаграмме распределения молекулярной и ионной форм), при рН>5.5 в растворе помимо недиссоциированной формы, могут присутствовать и ванилат-ионы. Однако, как видно из рис. 1, при переходе среды из кислой в сильнощелочную емкость АУ по альдегиду снижается, это связано с тем, что в

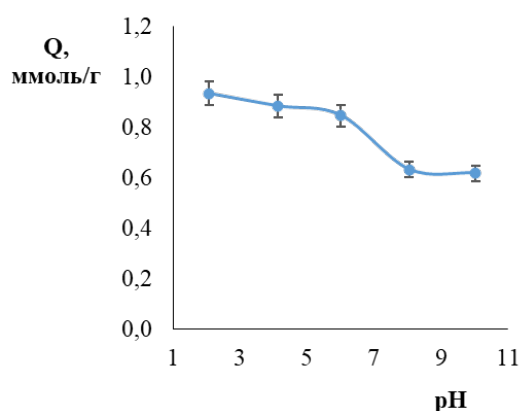


Рис. 1. Зависимость емкости активированного угля ВСК-400 по ванилину от рН раствора (C₀=6 ммоль/дм³).
Fig. 1. The dependence of the activated carbon capacity of VSK-400 on vanillin on the pH of the solution (C₀=6 mmol/dm³).

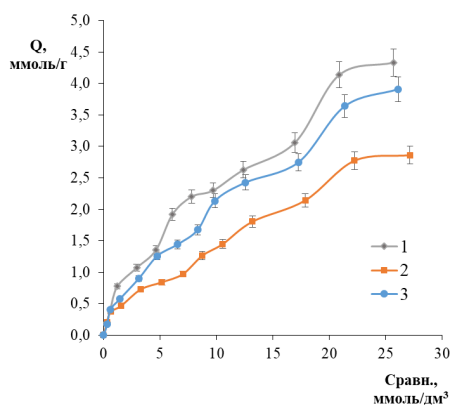


Рис. 2. Изотермы сорбции пара-гидроксибензальдегида (1), ванилина (2) и изованилина (3) активированным углем ВСК-400 при $T=298\text{K}$

Fig. 2. Isotherms of sorption of para-hydroxybenzaldehyde (1), vanillin (2) and isovanillin (3) by activated carbon VSK-400 at $T=298\text{K}$

сильнощелочных растворах происходит конкурентная сорбция гидроксильных ионов на поверхности активированного угля. Далее в работе использовали растворы гидроксибензальдегидов с $\text{pH} < 5.5$ для наиболее эффективного выделения сорбтивов из жидких сред.

В настоящем исследовании оценена возможность применения АУ как сорбента ряда замещенных бензальдегидов, а именно ПГБА, ванилина и изованилина. На рис. 2 отражены изотермы сорбции, полученные в диапазоне концентраций исследуемых сорбтивов от 0.5 до 30 ммоль/дм³. Характер полученных зависимостей свидетельствует о сродстве используемого сорбента к извлечению гидроксибензальдегидов из жидких сред. Отмечено, что на плато изотермы сорбции выходят при концентрации внешнего раствора более 25 ммоль/дм³, при этом коэффициенты распределения альдегидов в системе водный раствор – АУ имеют высокие значения, что говорит о целесообразности применения ВСК-400 для удаления ароматических альдегидов в практических целях (рис. 3). Наиболее

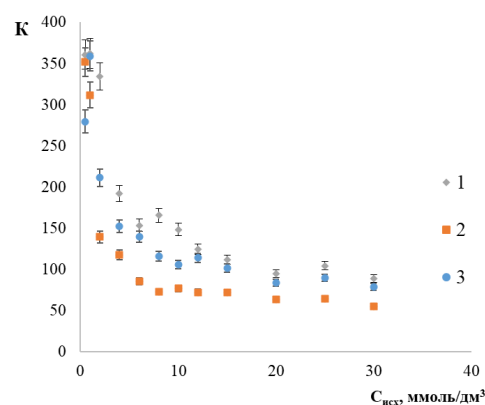


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения пара-гидроксибензальдегида (1), ванилина (2) и изованилина (3) от их концентрации во внешнем растворе в системе ВСК-400 – раствор альдегида ($T=298\text{K}$)

Fig. 3. Dependence of the distribution coefficient of para-hydroxybenzaldehyde (1), vanillin (2) and isovanillin (3) on concentration in an external solution in the system VSK-400 – aldehyde solution ($T=298\text{K}$)

вероятным является адсорбционный характер поглощения гидроксибензальдегидов, при более высоких концентрациях возможна полимолекулярная сорбция за счет реализации на поверхности АУ не только взаимодействия между сорбентом и сорбатом за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил, но и сорбат-сорбатных взаимодействий за счет водородных связей.

Отметим, что в исследуемом ряду замещенных бензальдегидов наибольшая емкость активированного угля характерна при сорбции пара-гидроксибензальдегида, чуть ниже емкость по изованилину и ванилину, соответственно. Можно предположить, что наличие в строении сорбтивов метоксигруппы и ее расположение относительно карбонильной группы снижает емкость в результате возникновения пространственных затруднений.

Предварительная оценка механизма сорбции замещенных бензальдегидов осуществлена с использованием формального подхода на основе анализа равновесных характеристик с помощью различных моделей адсорбции:

Таблица 3. Коэффициенты корреляции (R^2) изотерм сорбции гидроксibenзальдегидов активированным углем ВСК-400, представленных в линейных координатах уравнений сорбции.
 Table 3. Correlation coefficients (R^2) of the isotherms of sorption of hydroxybenzaldehydes with activated carbon VSK-400, presented in linear coordinates of the sorption equations.

	Уравнение типа Ленгмюра	Уравнение типа Фрейндлиха	Уравнение типа Темкина	Уравнение Дубинина-Радushkevича
Ванилин	0.747	0.976	0.787	0.621
ПГБА	0.881	0.988	0.858	0.758
Изованилин	0.638	0.987	0.842	0.538

Ленгмюра(1), Фрейндлиха(2), Темкина (3) и Дубинина-Радushkevича (4) [11]:

$$\frac{C_{равн}}{Q} = \frac{1}{Q_{max}} C_{равн} + \frac{1}{b \cdot Q_{max}}, \quad (1)$$

$$\ln Q = \ln \beta_{\phi} + \frac{1}{n} \ln C_{равн}, \quad (2)$$

$$F = \frac{1}{\alpha} \ln b + \frac{1}{\alpha} \ln C_{равн}, \quad (3)$$

$$\ln Q = \ln Q_{max} - k \cdot \varepsilon^2 \quad (4)$$

где Q – величина сорбции при равновесной концентрации $C_{равн}$, ммоль/г; Q_{max} – величина предельной сорбции, соответствующая заполнению мономолекулярного слоя, $F=Q/Q_{max}$ – степень завершенности процесса, b – константа

сорбционного равновесия; α , β_{ϕ} , n , k – константы сорбции; ε – потенциал Поляни.

В таблице 3 приведены величины достоверности аппроксимации полученных зависимостей. Как и для ПГБА [66] сорбция ванилина и изованилина лучше описывается с использованием уравнения сорбции Фрейндлиха, что свидетельствует о экспоненциальной зависимости емкости АУ по альдегидам от их концентрации в равновесном растворе.

При рассмотрении влияния температуры на сорбцию ванилина активированным углем ВСК-400 отмечен эндотермический характер поглощения (рис. 4). Данное явление, возможно, связано с тем, что при увеличении температуры на поверхности АУ образуется больше адсорбционных центров, где может проходить

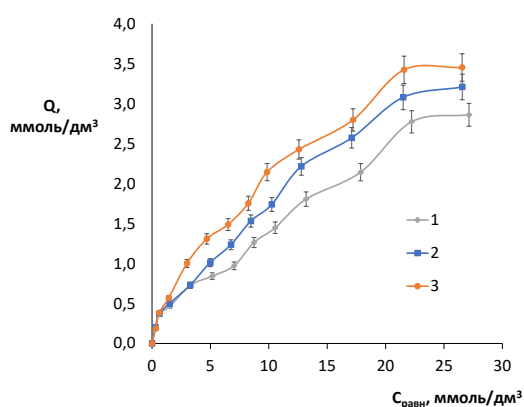


Рис. 4. Изотермы сорбции ванилина активированным углем ВСК-400 при различных температурах: 1 – 298К, 2 – 323К, 3 – 353К

Fig. 4. Isotherms sorption of vanillin onto activated carbon VSK-400 at different temperatures: 1 – 298K, 2 – 323K, 3 – 353K

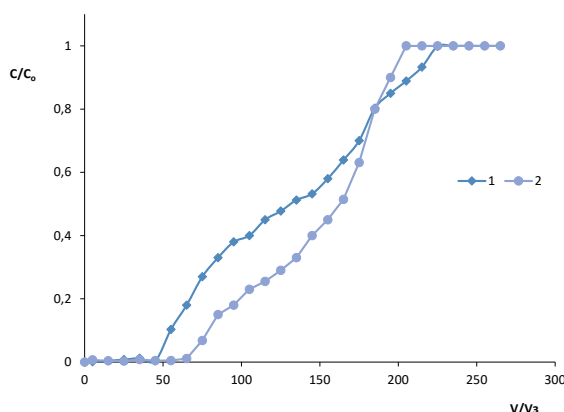


Рис. 5. Выходные кривые сорбции ванилина активированным углем ВСК-400 при различных температурах: 1 – 298К, 2 – 323К.

Fig. 5. Breakthrough curves of sorption of vanillin onto activated carbon VSK-400 at different temperatures: 1 – 298K, 2 – 323K, 3 – 353K

Таблица 4. Динамические характеристики сорбции ванилина активированным углем ВСК-400 при разных температурах ($C_0=6$ ммоль/дм³)

Table 4. Dynamic characteristics of vanillin sorption by activated carbon VSK-400 at different temperatures ($C_0=6$ mmol/dm³)

T, К	V/V ₃ до проскока	Q, ммоль/г до проскока	V/V ₃ до выхода на плато	Q, ммоль/г до выхода на плато
298	45	0.52	235	1.64
323	75	0.86	205	1.71

закрепление молекул сорбтива. Анализ изотерм сорбции при температурах 323 и 353К с использованием формального подхода (уравнения 1-4) показал, что, как и в случае исследований при температуре 298К, наиболее оптимально зависимости описываются с позиции модели Фрейдлиха.

Помимо статических условий проведено изучение сорбции и десорбции ванилина на ВСК-400 в динамических условиях при температурах 298 и 323К (рис. 5). Отмечено, что, как и в равновесных условиях, динамическая емкость сорбента по ванилину увеличивается с ростом температуры раствора, что подтверждает эндотермический характер сорбции гидроксibenзальдегидов. При этом при температуре 323 К проскок ванилина в элюате происходит позднее, чем при 298 К, однако выход на «плато», наоборот, раньше (табл. 4). Таким образом, более эффективно использовать активированный уголь до появления гидроксibenзальдегидов в растворе при температуре 323К.

Заключение

В работе оценены равновесные и неравновесные характеристики сорбции гидроксibenзальдегидов из водных

Список литературы

1. Мухин В.М., Курилкин А.А., Воропаева Н.Л., Лексюкова К.В., Учанов П.В. Место активных углей в экологии и экономике, новые технологии их производства // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16, № 3. С. 346-353.
2. Юрьев Ю.Л. Тенденции развития

растворов с использованием в качестве сорбента активированного угля ВСК-400.

Наиболее оптимальными условиями извлечения исследуемых сорбтивов является кислотность среды ниже 5.5 и высокие температуры системы. Изотермы сорбции замещенных бензальдегидов носят сложный многоступенчатый характер. Наибольшее сродство АУ проявляет к ПГБА. Наличие в структуре сорбтива метоксигрупп снижает способность к их поглощению активированным углем в связи с возникновением стерических затруднений. При этом расположение эфирной группы в мета-положении относительно карбонильной группы приводит к уменьшению емкости ВСК-400.

Анализ динамических кривых сорбции свидетельствует о возможности практического применения АУ на основе карбонизированной скорлупы кокоса для извлечения гидроксibenзальдегидов из водных растворов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

производства активных углей // *Леса России и хозяйство в них*. 2016. Т. 2, № 57. С. 77-82.

3. Работагов К.В., Ратушная А.Д., Бахтин А.С. Сравнение сорбционной активности различных активных углей // *Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология. Химия*. 2022. Т. 8, № 1. С.



224-235.

4. Kim D-G, Boldbaatar S, Ko S-O. Enhanced Adsorption of Tetracycline by Thermal Modification of Coconut Shell-Based Activated Carbon // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2022. 19(21). 13741.

5. Brahma D., Nath H., Borah D., Debnath M., Saikia H. Coconut Husk Ash Fabricated Coal-Layered Double Hydroxide Composite for the Enhanced Sorption of Malachite Green Dye: Isotherm, kinetics and thermodynamic studies // *Inorganic Chemistry Communications*. 2022. Vol. 144. 109878.

6. Dada A.O., Ojediran J.O., Abiodun P.O. Sorption of from Aqueous Solution unto Modified Rice Husk: Isotherms Studies // *Advances in Physical Chemistry*. 2013. Vol. 2013. Article ID 842425.

7. Активный уголь ВСК-400. <https://neorganika.ru/produktsiya/aktivnye-ugli/9-produktsiya/18-aktivnyj-ugol-vsk-400> Электронный ресурс. (дата обращения 2.09.2022)

8. Величина Н.С. Сорбционная технология регенерации иода из сбросных маточных растворов и газовых потоков при иодидном рафинировании циркония : автореф. канд. дисс, М., 2016. – 18 с.

9. Химическая энциклопедия: в 5т. : Т.1. Ред-кол. : И.Л. Кнунянц и др. М.: Сов. энциклоп. 1988. 623 с.

10. Свиридова Е.С., Воронюк И.В., Елисева Т.В., Селеменев В.Ф., Мухин В.М. Сравнение сорбции 4-гидроксibenзальдегида активированными углями различных марок в статических условиях // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 1. С. 50-57.

11. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Ред. Г. Парфит, К. Рочестер. М. Мир. 1986. 488 с.

References

1. Mukhin V.M., Kurilkin A.A., Voropaeva N.L., Leksyukova K.V., Uchanov P.V. A position of active carbons in the ecology and economy, new technologies of their

production. *Sorbtsionnyye I Khromatograficheskiye Protsessy*. 2016; 16(3): 346-353. (In Russ.)

2. Yur'ev Yu.L. Tendencii razvitiya proizvodstva aktivnyh uglej. *Lesnaya Ros-siya i hozyajstvo v nih*. 2016; 2 (57): 77-82. (In Russ.)

3. Rabotyagov K.V., Ratushnaya A.D., Bahtin A.S. Sravnenie sorbcionnoj aktivnosti razlichnyh aktivnyh uglej. *Uchenye zapiski Krymskogo federal'nogo universiteta imeni V. I. Vernadskogo. Biologiya. Himiya* / 2022; 8(1): 224-235. (In Russ.)

4. Kim D-G., Boldbaatar S., Ko S-O. Enhanced Adsorption of Tetracycline by Thermal Modification of Coconut Shell-Based Activated Carbon. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2022; 19(21): 13741. <https://doi.org/10.3390/ijerph192113741>

5. Brahma D., Nath H., Borah D., Debnath M., Saikia H. Coconut Husk Ash Fabricated Coal-Layered Double Hydroxide Composite for the Enhanced Sorption of Malachite Green Dye: Isotherm, kinetics and thermodynamic studies. *Inorganic Chemistry Communications*. 2022; 144: 109878. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109878>

6. Dada A.O., Ojediran J.O., Olalekan A.P. Sorption of from Aqueous Solution unto Modified Rice Husk: Isotherms Studies. *Advances in Physical Chemistry*. 2013; 2013: Article ID 842425. <https://doi.org/10.1155/2013/842425>

7. Aktivnyj ugol' VSK-400. <https://neorganika.ru/produktsiya/aktivnye-ugli/9-produktsiya/18-aktivnyj-ugol-vsk-400> Elektronnyj resurs. (data obrashcheniya 2.09.2022)

8. Velichkina N.S. Sorbcionnaya tekhnologiya regeneracii ioda iz sbrosnyh matocnyh rastvorov i gazovyh potokov pri iodidnom rafinirovanii circoniya : avtoref. kand. diss, М., 2016. 18 p. (In Russ.)

9. Himicheskaya enciklopediya : V 5t. : Т.1. Red-kol. : I. L. Knunyanc et al. М., Sov. enciklop. 1988. 623 p. (In Russ.)

10. Sviridova E.S., Voronyuk I.V., Eliseeva T.V., Selemenov V.F., Mulin V.M.



Sravnienie sorbcii 4-gidroksibenzal'degida aktivirovannymi uglyami razlichnyh marok v staticheskikh usloviyah, Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2022;

22(1): 50-57. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9020>

11. Adsorbciya iz rastvorov na poverhnosti tverdyh tel / Red. G. Parfit, K. Rochester. M. Mir. 1986. 488 s. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Е.С. Свиридова – студентка магистратуры кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Ю.А. Колесова – студентка кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

И.В. Воронюк – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Т.В. Елисева – к.х.н., зав. кафедрой аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

В.М. Мухин – начальник лаборатории АУЭ-СиК, д.тех.н., профессор, Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика», Электросталь, Россия

E.S. Sviridova – Master student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

Yu.A. Kolesova – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

I.V. Voronyuk – Assistant Professor, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: chem.vrn@mail.ru

T.V. Eliseeva – Head of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: tatyanaeliseeva@yandex.ru

V.M. Mukhin – Head of the Laboratory of active carbons, elastic sorbents and catalysts, D. Tech. Sci., Professor, Elektrostal Scientific and Production Association "Inorganic", Elektrostal, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 15.09.2022; одобрена после рецензирования 18.10.2022; принята к публикации 26.10.2022.

The article was submitted 15.09.2022; approved after reviewing 18.10.2022; accepted for publication 26.10.2022.