



УДК 554.723.21

Изучение сорбции нитробензола сверхсшитыми полистирольными сорбентами

Платонов И.А., Новикова Е.А., Онучак Л.А.

ГОУ ВПО «Самарский государственный университет», Самара

Даванков В.А., Цюрупа М.П., Павлова Л.А.

Учреждение Российской академии наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Поступила в редакцию 23.11.2009 г.

Аннотация

В работе динамическим методом изучены сорбционные свойства трех типов сверхсшитых полистирольных сорбентов, различающихся пористой структурой и химией поверхности. Установлено, что наибольшим коэффициентом концентрирования по отношению к нитробензолу обладает микропористый нейтральный сверхсшитый полистирол MN-270. Показано преимущество сверхсшитых полистирольных сорбентов для концентрирования нитробензола из водных растворов по сравнению с Полисорб-1. Установлены оптимальные условия десорбции нитробензола со сверхсшитых полистиролов водой и водно-спиртовыми смесями.

Ключевые слова: сверхсшитые полистирольные сорбенты, нитробензол, динамический метод концентрирования, очистка технологических растворов, десорбция.

In present article sorption properties of 3 hypercrosslinked polystyrene sorbents with different porous structure and surface type were received the study by a dynamic method. It was established that microporous neutral hypercrosslinked polystyrene sorbent MN-270 is has the greatest coefficient of concentration. Advantage of hypercrosslinked polystyrene sorbents for concentration of nitrobenzene in comparison with Polisorb-1 is shown. Optimal conditions of desorption of nitrobenzene from the hypercrosslinked polystyrene sorbents are determined by are aqueous-alcoholic mixes.

Keywords: hypercrosslinked polystyrene sorbents, nitrobenzene, dynamic method of concentration, purification of technological solutions, desorption

Введение

В современных условиях охрана окружающей среды стала одной из приоритетных областей деятельности человека. Предприятия химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей отраслей, созданные несколько десятилетий назад, в настоящее время подвергаются модернизации с целью повышения выхода основного продукта и обеспечения экологической безопасности производства путем внедрения природоохранных и ресурсосберегающих технологий. В результате деятельности химических производств в огромных

масштабах образуются сточные воды и технологические растворы различного состава, которые в большинстве случаев являются сложно утилизируемыми. Развитие и внедрение сорбционных технологий для очистки водных растворов различного происхождения с последующей десорбцией и возвратом ценных компонентов в цикл производства имеет большое практическое значение как одно из направлений решения данной проблемы. Поиск новых типов сорбентов для процессов очистки технологических растворов продолжает оставаться актуальной задачей. Особого внимания заслуживают сверхштитые полистиролы благодаря их высокой сорбционной активности, механической прочности и способности к многократной регенерации. Данные материалы уже нашли широкое применение для концентрирования ряда органических примесей из различных сред [1-5], и поэтому представляют не только научный, но и практический интерес для испытания их в процессах очистки технологических растворов.

Развитие сорбционного метода концентрирования с использованием сверхштитых полистиролов имеет особое значение для извлечения вредных и отравляющих органических соединений из водных растворов химических предприятий с последующей их десорбцией. К числу таких соединений относится нитробензол, обладающий ярко выраженной канцерогенной активностью и относящийся к 3-му классу опасности для воды [6]. Очистка производственных стоков до уровня ПДК нитробензола ($0,2 \text{ мг/дм}^3$) возможна только с использованием сорбционных технологий.

Целью данной работы являлось изучение процессов динамической сорбции и десорбции нитробензола на сверхштитых полистирольных сорбентах, различающихся пористой структурой и химией поверхности.

Экспериментальная часть

Для исследования были выбраны модельный раствор нитробензола в дистиллированной воде с концентрацией 1000 мг/дм^3 и технологический раствор производства нитробензола ОАО «Промсинтез» (г. Чапаевск) с концентрацией 1200 мг/дм^3 .

Таблица 1. Физико-химические характеристики полимерных сорбентов

Сорбент	MN-150	MN-202	MN-270	Полисорб-1
Тип сорбента	анионообменный	нейтральный	нейтральный	нейтральный
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	800-1100	800-1000	1300-1500	300
Средний радиус микропор, нм	0,8	1,5	1,5	-
Средний радиус мезо- и макропор, нм	30-45	60-90	-	13
Размер зерна, мм	0,8-1	0,8-1	0,8-1	0,2-0,25
Объем сухого сорбента, см^3	5	5	4,2	5,8

Концентрирование нитробензола из его водных растворов проводили на сверхсшитых полистирольных сорбентах и полимерном адсорбенте Полисорб-1. Их физико-химические характеристики представлены в таблице 1.

Сорбенты предварительно помещали в изопропиловый спирт для набухания на 12 часов. Стальную колонку (200×6 мм), заполняли сорбентом, промывали дистиллированной водой до полного удаления изопропилового спирта. Фильтрацию раствора нитробензола через колонку осуществляли при скоростях 1, 2, 5 и 10 см³/мин. Количественное определение нитробензола в фильтрующемся потоке определяли газохроматографическим методом [7], отбирая аликвоты раствора по 10 мл. На основании кривых проскока определяли объем раствора V_{10%} (мл), при котором концентрация аналита в фильтрате достигает 10% от его концентрации в исходном растворе (объем проскока), время удерживания t_{R, 50%} (мин) и объем удерживания V_{50%} (мл), соответствующие точке перегиба кривой проскока, а также коэффициент концентрирования [8,9]:

$$K_{\text{конц}} = \frac{C_{\text{мс}}}{C_0}, \quad (1)$$

где C₀ – концентрация нитробензола в исходном водном растворе, мг/дм³; C_{мс} – средняя концентрация нитробензола в объеме сорбента (мг/дм³) к моменту достижения 10%-ного проскока;

$$C_{\text{мс}} = \frac{m}{V_{\text{мс}}}, \quad (2)$$

где V_{мс} – объем сухого сорбента в колонке (см³), m – масса нитробензола (мг), сорбированного твердой фазой из объема, соответствующего 10%-ному проскоку;

$$m = \frac{C_0 \cdot V_{10\%}}{1000}, \quad (3)$$

Процесс десорбции нитробензола с полимерных адсорбентов осуществляли фильтрацией различных элюентов, в качестве которых использовали воду (90°C), изопропанол, смесь изопропанол : вода в объемном соотношении 1:1 (25°C). Десорбцию начинали в момент, когда концентрация нитробензола в выходящем потоке достигала значения C₀.

Обсуждение результатов

В работе динамическим методом проведено изучение сорбционных свойств четырех полимерных сорбентов по отношению к нитробензолу. Их физико-химические характеристики представлены в таблице 1. Сверхсшитые полистирольные сорбенты MN-150 и MN-202 являются бипористыми и содержат, наряду с мезо- и макропорами, микропоры нанометрового диапазона (0,8 и 1,5 нм соответственно). Сверхсшитый полистирольный сорбент MN-270 содержит только микропоры (1,5 нм) и в ряду исследованных сорбентов обладает максимальным значением удельной поверхности. Исследованные полимерные сорбенты отличались по химии поверхности: сорбенты MN-202, MN-270 и Полисорб-1 являются нейтральными, тогда как сорбент MN-150 – анионообменным (содержит привитые аминогруппы).

Влияние скорости фильтрации на характер кривых проскока изучено с использованием бипористого (MN-202) и микропористого (MN-270) сверхсшитых полимерных сорбентов. Зависимости относительной концентрации C/C₀

нитробензола от объема пропущенного через колонку водного раствора V , полученные при объемной скорости фильтрации $F_C = 1, 2, 5$ и 10 см³/мин, представлены на рис.1.

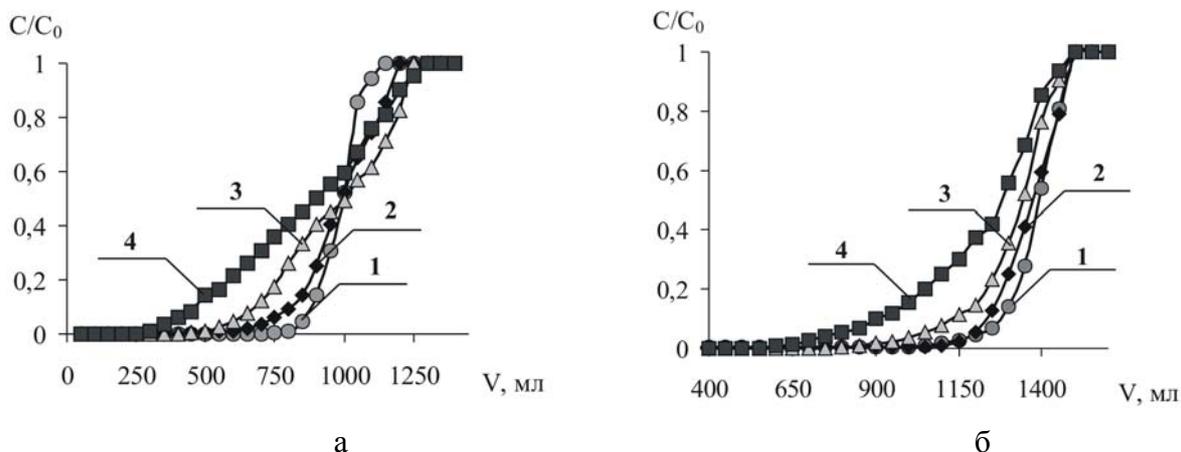


Рис. 1. Кривые проскока нитробензола на сверхшитых полистирольных сорбентах MN-202 (а) и MN-270 (б) в зависимости от объемной скорости фильтрации (1 – 1 см³/мин; 2 – 2 см³/мин; 3 – 5 см³/мин; 4 – 10 см³/мин)

Для обоих сорбентов при увеличении объемной скорости фильтрации кривая проскока становится более полой, а объем проскока $V_{10\%}$ уменьшается, однако величины объемов проскока для сорбента MN-270 существенно больше, чем для сорбента MN-202 (таблица 2).

Таблица 2. Сравнительная оценка сорбционных свойств сверхшитых полистирольных сорбентов MN-202 и MN-270 при различных объемных скоростях фильтрации

Сорбент	MN-202				MN-270			
	1	2	5	10	1	2	5	10
Объемная скорость фильтрации F_C , см ³ /мин								
Объем проскока $V_{10\%}$, мл	890	810	680	460	1280	1240	1040	820
Время удерживания $t_{R,50\%}$, мин	990	515	196	91	1400	685	268	130
Объем удерживания $V_{50\%}$, мл	990	990	980	910	1400	1370	1340	1300
Коэффициент концентрирования $K_{\text{конц}}$	176	159	133	90	300	283	241	209

При практической реализации сорбционного метода очистки вод от органических соединений необходимо обеспечить получение максимального объема очищенной воды. Величина объема проскока $V_{10\%}$ характеризует объем раствора, из которого аналит извлекается практически полностью. Объем проскока $V_{10\%}$ зависит как от термодинамических (коэффициент емкости колонки по отношению к аналиту), так и от кинетических (число теоретических тарелок) факторов. Как известно, число теоретических тарелок зависит от скорости проведения процесса динамической сорбции. Поэтому с увеличением скорости пропускания раствора наблюдается закономерное уменьшение объема проскока $V_{10\%}$ при концентрировании нитробензола как на бипористом (MN-202), так и на

монопористом сорбенте (MN-270), поскольку усиливается размывание компонента в колонке.

В условиях линейной изотермы сорбции величины $t_{R,50\%}$ и $V_{50\%}$ соответствуют объему пропущенного через сорбент раствора, при котором концентрация сорбированного вещества достигает значения, равного 50% от исходной концентрации [9]. Данные величины, полученные в условиях ступенчатого фильтрационного профиля, эквивалентны времени t_R и объему удерживания V_R при проявительном (элюиционном) способе перемещения сорбата вдоль слоя сорбента [10], а, следовательно, непосредственно связаны с константой сорбции и определяются природой сорбента и аналита. Установлено, что при сорбции нитробензола на сверхсшитых полистирольных сорбентах объем удерживания $V_{50\%}$ остается постоянным в диапазоне скоростей 1-5 $\text{см}^3/\text{мин}$ ($\text{СКО} \leq 5\%$). Однако при увеличении скорости фильтрации до 10 $\text{см}^3/\text{мин}$ объем удерживания $V_{50\%}$ резко уменьшается. Очевидно, это связано с тем, что при увеличении скорости фильтрации не успевает устанавливаться сорбционно-десорбционное равновесие, что отражается на уменьшении объемов удерживания нитробензола.

Из расчетных данных (таблица 2) видно, что при увеличении объемной скорости в обоих случаях происходит уменьшение коэффициента концентрирования. Это можно объяснить тем, что из-за наличия микропор и уникальной структуры наносетки полимера эффективность сорбции определяется скоростью проникновения молекул сорбата в микропоры и пространство между жесткосшитыми цепями полимера. Поэтому с увеличением скорости пропускания раствора внутренняя диффузия молекул сорбата снижается, что и отражается в уменьшении коэффициента концентрирования.

Сравнение кривых проскока при $F_C = 1 \text{ см}^3/\text{мин}$ для всех исследованных сорбентов представлено на рис.2.

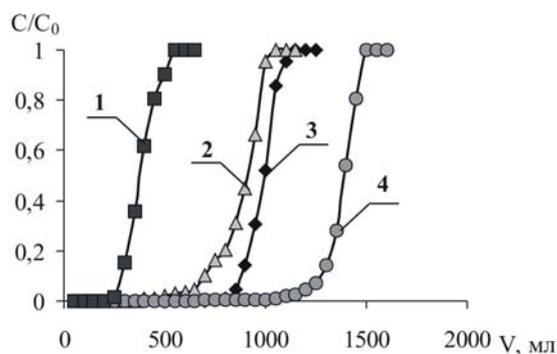


Рис. 2. Кривые проскока нитробензола на полимерных адсорбентах различного типа: 1 – Полисорб-1; 2 – MN-150; 3 – MN-202; 4 – MN-270

Из рис. 2 видно, что кривые проскока выходят в следующей последовательности: Полисорб-1 → MN-150 → MN-202 → MN-270. Сравнительная оценка сорбционных свойств всех исследованных сорбентов при $F_C = 1 \text{ см}^3/\text{мин}$ представлена в таблице 3.

Наибольший коэффициент концентрирования нитробензола достигается при использовании микропористого нейтрального сверхсшитого полистирольного сорбента MN-270. Объем проскока в данном случае составляет 1280 мл, что в 1,4, 1,8 и 4,4 раз превышает аналогичные величины для MN-202, MN-150 и Полисорба-1 соответственно. При одинаковой скорости проведения процесса объем проскока

будет определяться емкостью концентрирующей колонки по отношению к аналиту, которая в первую очередь зависит от удельной поверхности сорбента. Их таблиц 1 и 3 видно, что изменение значений коэффициентов концентрирования, объемов проскока и удерживания имеют ту же тенденцию, что и удельные поверхности рассматриваемых полимерных сорбентов, т.е. уменьшаются в ряду MN-270 > MN-202 > MN-150 > Полисорб-1. Высокие значения удельной поверхности сверхсшитых полистиролов (до 1500 г/м²) обеспечиваются благодаря уникальной структуре наносетки.

Таблица 3. Сравнительная оценка сорбционных свойств полимерных сорбентов

Сорбент	MN-270	MN-202	MN-150	Полисорб-1
Объем проскока $V_{10\%}$, мл	1280	890	700	290
Время удерживания $t_{R,50\%}$, мин	1400	990	950	390
Объем удерживания $V_{50\%}$, мл	1400	990	950	390
Коэффициент концентрирования $K_{конц}$	300	176	127	49

Показано, что при концентрировании нитробензола нейтральный сверхсшитый полистирол MN-202 превосходит анионообменный MN-150, что может быть связано с наличием привитых аминогрупп.

Эффективность сорбционного концентрирования определяется не только стадией сорбции, но и стадией последующей регенерации сорбента. В данной работе в качестве варьируемых параметров стадии десорбции были выбраны состав элюента и скорость проведения процесса.

Для установления оптимальных параметров десорбции органических соединений со сверхсшитых полистирольных адсорбентов были использованы элюенты различного состава: вода при $t = 90^{\circ}\text{C}$, изопропанол (25°C) и его водные растворы при различных объемных скоростях фильтрации: $F_C = 1, 2, 5$ и $10 \text{ см}^3/\text{мин}$. Кривые десорбции нитробензола со сверхсшитого полистирольного сорбента MN-202 представлены на рис. 3.

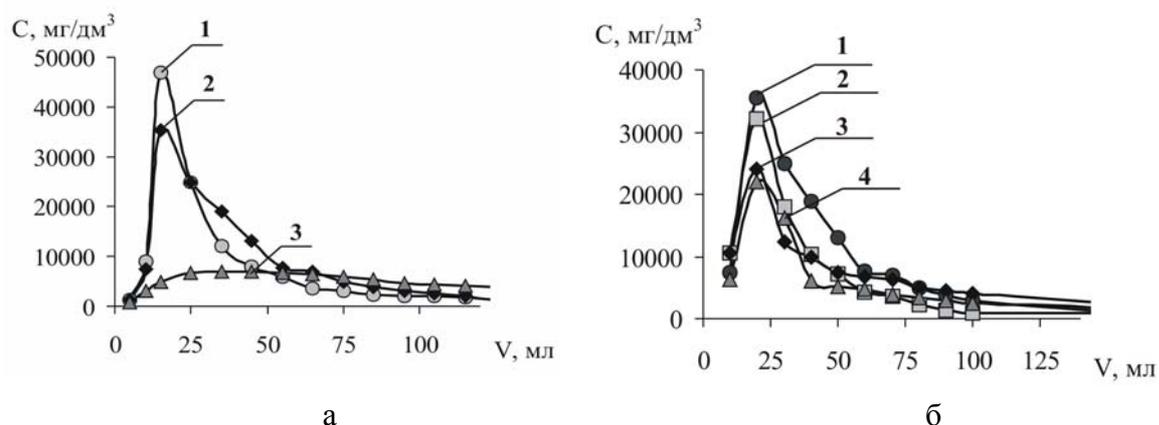


Рис.3. Кривые десорбции нитробензола со сверхсшитого полистирола MN-202: а – при различных составах элюента при объемной скорости фильтрации $F_C = 1 \text{ см}^3/\text{мин}$ (1 – изопропанол; 2 – изопропанол:вода 1:1 об.; 3 – вода (90°C)); б – при различных объемных скоростях фильтрации элюента изопропанол:вода 1:1 об. при 25°C (1 – $1 \text{ см}^3/\text{мин}$; 2 – $2 \text{ см}^3/\text{мин}$; 3 – $5 \text{ см}^3/\text{мин}$; 4 – $10 \text{ см}^3/\text{мин}$)

Как видно из рис.3 кривые десорбции имеют вид асимметричного пика с размытым тылом. Максимум кривой десорбции увеличивается по сравнению с исходной концентрацией нитробензола C_0 в несколько раз в зависимости от состава используемого элюента и объемной скорости фильтрации. Сравнительная оценка эффективности десорбции в зависимости от состава элюента при объемной скорости фильтрации $F_C = 1 \text{ см}^3/\text{мин}$ представлена в таблице 4.

Таблица 4. Сравнительная оценка эффективности десорбции нитробензола со сверхсшитого полистирольного сорбента MN-202 при различном составе элюента

Состав элюента	Вода, 90°C	Изопропанол:вода 1:1 об., 25°C	Изопропанол, 25°C
Максимум пика кривой десорбции C_{max} , мг/дм ³	6600	35500	47100
Объем элюента, пропущенный до достижения 95%-ной десорбции $V_{\text{дес}}$, мл	950	190	150

Из таблицы 4 видно, что десорбция нитробензола со сверхсшитого полистирола MN-202 горячей водой является неэффективной: для достижения 95%-ной десорбции необходимо затратить объем горячей воды, лишь на 20% меньший объема фильтрата. Растворимость нитробензола в воде при 20°C составляет 0,19% масс., а в изопрпропанол - неограниченна. Добавление в воду низших органических спиртов повышает растворимость нитробензола, что отражается на эффективности десорбции нитробензола. Анализ данных, представленных на рис. 3а и в таблице 4, показывает, что при увеличении содержания изопрпропанола с 50% до 100%, максимум кривой десорбции увеличивается в 1,3 раза. При этом объем элюента, пропущенный до достижения 95%-ной десорбции, уменьшается также в 1,3 раза. Наилучшие результаты по десорбции нитробензола были получены при использовании 100%-ного изопрпропанола, в этом случае для достижения 95%-ной десорбции затрачено 150 мл элюента, что в 8 раз меньше объема очищенного раствора. Однако, при этом для подготовки сорбента к следующему циклу сорбции для удаления изопрпропанола был затрачен максимальный объем дист. воды (до 1000 мл).

Таблица 5. Сравнительная оценка эффективности десорбции нитробензола со сверхсшитого полистирольного сорбента MN-202 при различных объемных скоростях фильтрации

Объемная скорость фильтрации F_C , см ³ /мин	1	2	5	10
Максимум пика кривой десорбции C_{max} , мг/дм ³	35500	32100	24100	22000
Объем элюента, пропущенный до достижения 95%-ной десорбции $V_{\text{дес}}$, мл	150	165	220	240

Изучение влияния скорости пропускания элюента на эффективность десорбции проводили с использованием элюента изопропанол:вода в соотношении 1:1 об. Кривые десорбции нитробензола со сверхсшитого полистирольного сорбента MN-202 представлены на рис. 3б. Сравнительная оценка эффективности десорбции в зависимости объемной скорости фильтрации F_C представлена в таблице 5.

Как видно из рис. 3б и таблицы 5, при увеличении скорости десорбции в 10 раз максимум кривой десорбции уменьшается в 1,6, и, соответственно, на 95%-ную десорбцию нитробензола с данного сорбента затрачивается в 1,6 раза больше элюента.

Применение динамического способа концентрирования нитробензола для очистки вод различного характера было рассмотрено на примере технологического раствора производства нитробензола (ОАО «Промсинтез», г. Чапаевск). На рис. 4 представлена кривая проскока нитробензола, полученная при пропускании данного раствора через микропористый сверхсшитый полистирол MN-270. Данный раствор кроме основного компонента – нитробензола, содержит также другие органические соединения (бензол, фенолы, нитрофенолы), содержание которых суммарно достигает 5000 мг/дм^3 . Вследствие этого при концентрировании нитробензола из технологического раствора коэффициент концентрирования снижается в 1,8 раз по сравнению с модельным раствором.

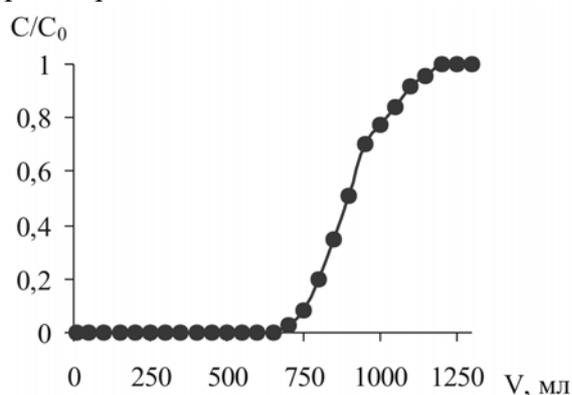


Рис. 4. Кривая проскока нитробензола на сверхсшитом полистирольном сорбенте MN-270 при пропускании технологического раствора ОАО «Промсинтез»

Экспериментально показано, что при скорости пропускания раствора $1 \text{ см}^3/\text{мин}$ микропористый сверхсшитый полистирольный сорбент MN-270 способен очистить 650 мл реального технологического раствора от нитробензола полностью и 1200 мл на 70 %.

Таким образом, использование сверхсшитых полистирольных сорбентов является перспективным для реализации природоохранных и ресурсосберегающих технологий, в частности, для очистки технологических растворов производства нитробензола ОАО «Промсинтез»

Заключение

Динамическим методом изучено концентрирование нитробензола из его водных растворов на полимерных сорбентах различного типа. Установлено, что значения коэффициентов концентрирования нитробензола уменьшаются в ряду MN-270 > MN-202 > MN-150 > Полисорб-1, что обусловлено изменением геометрической структуры сорбентов и уменьшением их удельной поверхности.

Проведено изучение влияния состава и скорости элюента на процесс десорбции нитробензола со сверхсшитых полистирольных адсорбентов. Установлено, что с увеличением содержания изопропанола в элюенте и уменьшением скорости его пропускания уменьшается объем, соответствующий достижению 95%-ной десорбции нитробензола. Применение динамического способа концентрирования нитробензола для очистки технологических растворов производства нитробензола показало, что сверхсшитый полистирольный сорбент MN-270 объемом 4,2 мл способен очистить до 650 мл технологического раствора, содержащего 1200 мг/дм³ нитробензола.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Самарской области в рамках гранта р_офи № 08-03-99039

Список литературы

1. Даванков В.А., Цюрупа М.П., Пастухов А.В., Маслова Л.А., Ильин М.М., Павлова Л.А., Андреева А.И., Тарабаева О.Г. Сверхсшитый полистирол: чужой среди своих // Природа. 1997. №10. С.51-54.
2. Tsyurupa M. P., Ilyin M. M., Andreeva A.I., Davankov V. A. Use of the hypercrosslinked polystyrene sorbents "Styrosorb" for solid phase extraction of phenols from water // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. 1995. Vol. 352, № 7-8. P. 672-675.
3. Davankov V.A., Pavlova L., Tsyurupa M.P., Brady J., Balsamo M., Yousha E. Polimeric adsorbent for removing toxic proteins from blood of patients with kidney failure // J. Chromatography A. 2000. Vol. 739. P. 73-80.
4. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Ilyin M.M., Pavlova L. Hypercrosslinked polystyrene and its potentials for liquid chromatography: a mini-review // J. Chromatography A. 2002. Vol. 965. P. 65-73.
5. Проскурина Н.А., Ильин М.М., Даванков В.А., Сычев К.С., Костиков С.Ю. Сочетание твердофазной экстракции на сверхсшитом полистироле с ВЭЖХ-определением фурановых производных в трансформаторных маслах // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81 №3. С. 502-506.
6. Вредные вещества в промышленности. Справочник. Том II. Под редакцией Н.В. Лазарева. Л.: Химия, 1976.
7. МВИ 1-2000. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитробензола в сточных водах методом газо-жидкостной хроматографии.
8. Сычев К.С., Даванков В.А. Материалы и методы пробоподготовки в хроматографии: твердофазное концентрирование и адсорбционная очистка // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т.4. Вып.1. С. 5-28.
9. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // Успехи химии. 2005. №74(1). С.41-66.
10. Онучак Л.А., Житкова М.В., Минахметов Р.А., Кабо В.Я., Назарова А.К. Моделирование процесса фильтрации нефтевытесняющих реагентов на основе закономерностей ступенчатой хроматографии // Сб.статей Всероссийского симпозиума по теории и практике хроматографии и электрофореза, посвященный 95-летию открытия хроматографии М.С. Цветом. Самара: «Самарский университет», 1999. С. 109-117.

Платонов Игорь Артемьевич - д.т.н., доцент, Самарский государственный университет, Самара, (846)334-54-19 (раб.)

Новикова Екатерина Анатольевна - аспирант, Самарский государственный университет, Самара, (846)334-54-25 (раб.)

Онучак Людмила Артемовна - д.х.н., профессор, Самарский государственный университет, Самара, (846)334-54-47 (раб.)

Даванков Вадим Александрович - д.х.н., профессор, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, тел. (495)1356471 (раб.)

Цюрупа Мария Петровна - д.х.н., старший научный сотрудник, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, (495)1357925 (раб.)

Павлова Людмила Александровна - к.х.н., старший научный сотрудник, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, (495)1357925 (раб.)

Platonov Igor A. - Dr.Sci.Tech., docent, Samara State University, Samara, e-mail: pia@ssu.samara.ru

Novikova Ekaterina A. – post-graduate student of Samara State University, Samara, e-mail: ekanno85@mail.ru

Onuchak Lyudmila A. - Dr.Sc.Chem., professor, Samara State University, Samara, onuchak@ssu.samara.ru

Davankov Vadim A. - Dr.Sc.Chem., professor, Nesmeyanov-Institute of Element-Organic Compounds, Moskva, e-mail: davank@ineos.ac.ru

Tsyurupa Maria P. - Dr.Sc.Chem., senior researcher, Nesmeyanov-Institute of Element-Organic Compounds, Moskva, e-mail: mts@ineos.ac.ru

Pavlova Lyudmila A. - Ph.D., senior researcher sotrudnik, Nesmeyanov-Institute of Element-Organic Compounds, Moskva, e-mail: pavlova@ineos.ac.ru