



УДК 543.544

Равновесные и кинетические характеристики сорбции фенола неионогенным сорбентом FPX66

© 2021 Марадуда А.А., Невская В.В., Елисеева Т.В., Воронюк И.В.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 9.04.2021 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3477

Гидроксibenзол, или фенол, является весьма опасным экотоксикантом, способным оказать пагубное воздействие на жизнь и здоровье человека. Исходя из этого, существует необходимость разработки эффективных технологий, способных очистить поверхностные и сточные воды от данного органического загрязнителя. Одной из возможных технологий извлечения фенола из его водных растворов может быть сорбция макросетчатым нефункционализированным полимером FPX66. В представленной работе изучены равновесные и кинетические характеристики процесса поглощения фенола исследуемым сорбентом. Изотерма сорбции фенола на FPX66, полученная методом переменных концентраций, описывается уравнением типа Фрейндлиха и имеет высокий коэффициент корреляции в соответствующих линейных координатах. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что поверхность изучаемого неионогенного сорбента не является однородной, сорбция фенола осуществляется неравномерно.

На основании кинетических кривых сорбции фенола, полученных в статических условиях, определено время достижения равновесия в системе при концентрации исходного раствора 6 ммоль/дм^3 и температурах 298 и $323 \pm 2 \text{ К}$. Отмечается, что с ростом температуры полная емкость сорбента по фенолу снижается, что обусловлено повреждением центров связывания сорбента при нагревании системы. Однако при этом с повышением температуры равновесие в системе достигается быстрее. Скорость процесса сорбции также растет при увеличении скорости перемешивания внешнего раствора фенола. Исследование проведено при 150, 200 и 250 об/мин термостатируемого шейкера.

Оценка лимитирующей стадии сорбционного процесса сделана с использованием формального подхода, основанного на применении уравнений Бойда-Адамсона для внешней и внутренней диффузии. Результаты показывают, что основное влияние на извлечение гидроксибензола неионогенным сорбентом FPX66 оказывает стадия внешней диффузии сорбата к поверхности гранул сорбента.

Ключевые слова: фенол, макросетчатый неионогенный сорбент, изотерма сорбции, кинетическая кривая, влияние температуры, лимитирующая стадия процесса.

Введение

Фенол представляет собой крайне токсичное и опасное для жизни и здоровья человека органическое соединение, способное вызывать различные нарушения в работе организма, в частности тошноту, рвоту, слабость, сердечно-сосудистую недостаточность. При хроническом отравлении этим токсикантом происходит поражение почек, печени, органов дыхания, сердца и сосудов. Такое пагубное воздействие фенола может

проявляться даже при малых его концентрациях в воде (ПДК в водных объектах рыбохозяйственного назначения 0.001 мг/дм^3), поэтому очень важно своевременно его извлекать из промышленных сточных вод и технологических растворов.

В настоящее время разработаны различные технологии, позволяющие проводить эффективную очистку вод от фенола. К ним относятся экстракция [1-3], мембранные методы [4-6], ионный обмен [7-9], биологические методы очист-

ки [10-11]. Одной из возможных технологий извлечения фенола может быть сорбция с использованием современных неионогенных полимерных материалов.

Целью данной работы является изучение равновесия и кинетики сорбции фенола (гидроксibenзола) неионогенным сорбентом FPX66.

Экспериментальная часть

В качестве сорбента использован макросетчатый нефункционализированный сшитый дивинилбензолом полистирол Amberlite FPX66. В табл. 1 представлены общие характеристики исследуемого гранульного сорбента.

Изотерму сорбции фенола получали методом переменных концентраций при температуре 298 ± 2 К. Для получения кинетических характеристик сорбции использовали метод ограниченного объема [12]. Исследование проводилось при температурах 298 ± 2 К и 323 ± 2 К в статических условиях в термостатируемом шейкере. Скорость перемешивания варьировалась от 150 до 250 об/мин. Содержание фенола определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре «СФ-2000» при длине волны 268 нм. По данным экспериментов строились зависимости $F-t$, где $F=Q_t/Q_{\max}$ – степень завершенности процесса; Q_t – емкость сорбента в момент времени t , ммоль/г; Q_{\max} – емкость сорбента в состоянии равновесия, ммоль/г; t – время эксперимента, мин.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены изотермы сорбции фенола макросетчатым нефункционализированным полимерным материалом Amberlite FPX66 (кривая 1) и активированным углем Norit GAC 1240W в сходных экспериментальных условиях (кривая 2).

Тангенс угла наклона кривой 2 на начальном участке изотермы имеет большее значение, чем для кривой 1, что может говорить о более высоком сорбционном средстве активированного угля Norit к фенолу, чем у неионогенного сорбента. Однако максимальной емкостью по исследуемому сорбату, обладает нефункционализированный полимерный материал FPX66.

Для описания полученной изотермы сорбции фенола неионогенным сорбентом использован формальный подход, основанный на применении различных моделей сорбции типа Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина, уравнения и значения коэффициентов корреляции в линейных координатах которых представлены в таблице 2.

Для исследуемого сорбента FPX66 изотерма с наибольшей вероятностью описывается уравнением типа Фрейндлиха (рис. 2). Это может говорить о том, что сорбент не обеспечивает равномерной сорбции фенола и данный процесс происходит на неоднородной поверхности [13].

Одной из задач данной работы было исследование кинетики сорбции фенола

Таблица 1. Характеристики сорбента Amberlite FPX66

Table 1. Characteristics of the sorbent Amberlite FPX66

Свойство	Показатели для Amberlite™ FPX66
Матрица	Макросетчатый сополимер стирола и дивинилбензола
Влагосодержание, %	60-68
Плотность, г/см ³	1.015-1.025
Площадь поверхности, м ² /г	≥ 700
Диаметр частиц, мм	0.60-0.75
Общий объем пор, см ³ /г	≥ 1.4
Диапазон pH	0-14
Максимальная рабочая температура, °C	150

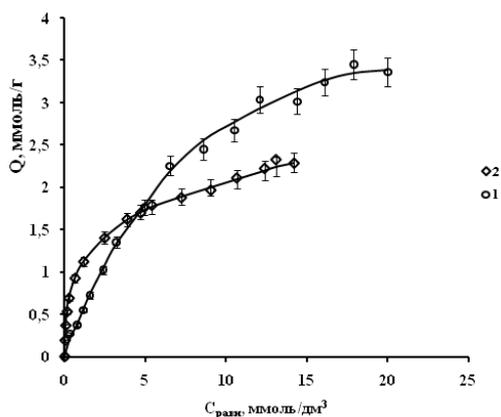


Рис. 1. Изотермы сорбции фенола неионогенным сорбентом FPX66 (1) и активированным углем GAC 1240W (2)
Fig. 1. Isotherms of phenol sorption by nonionic sorbent FPX66 (1) and activated carbon GAC1240W (2)

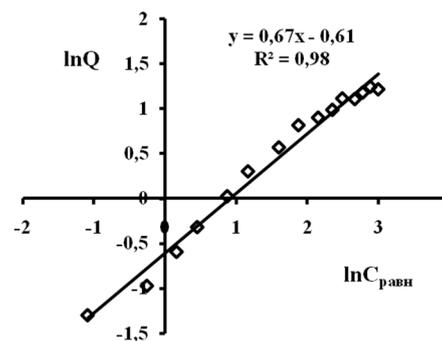


Рис. 2. Изотерма сорбции фенола неионогенным сорбентом FPX66 в линейных координатах уравнения Фрейндлиха
Fig. 2. Isotherm of phenol sorption by nonionic sorbent FPX66 in linear coordinates of the Freundlich equation

Таблица 2. Модели сорбции

Table 2. Sorption models

Модель сорбции	Уравнение сорбции	R ²
Ленгмюра	$Q = Q_{max} \frac{KC_{равн}}{1 + KC}$	0.97
Фрейндлиха	$Q = \beta C_{равн}^{1/n}$	0.98
Темкина	$F = \frac{1}{\alpha} \ln KC_{равн}$	0.95

неионогенным сорбентом FPX66 и определение механизма извлечения гидроксibenзола из водных растворов рассматриваемым сорбентом. Для этого получены кинетические кривые сорбции фенола при двух температурах: 298±2К и 323±2К для исходной концентрации раствора 6.0 ммоль/дм³ (рис. 3):

На начальном участке угол наклона кинетической кривой, полученной при более высокой температуре несколько выше, чем для кривой, соответствующей извлечению фенола при 298 К. Время достижения равновесия в системе составляет 20 и 30 минут для 323 и 298 К, соответственно. Отметим, что при увеличении температуры наблюдается снижение полной ёмкости FPX66 по фенолу с Q=1.32 ммоль/г до Q=1.09 ммоль/г. Уменьшение емкости связано с тем, что процесс сорбции фенола является экзотермическим и при нагревании системы происходят изменения центров связывания сорбента[14].

Скорость извлечения фенола неионогенным сорбентом FPX66 имеет зависимость от скорости перемешивания рабочих растворов. На рис. 4 представлены начальные участки полученных кинетических кривых в зависимости от скорости перемешивания внешнего раствора.

Время достижения равновесия в системе водный раствор фенола – FPX66 уменьшается от 50 до 30 минут при увеличении числа оборотов термостатируемого шейкера, что может говорить о влиянии стадии внешней диффузии на кинетику процесса сорбции фенола.

Кинетические кривые сорбции гидроксibenзола исследуемым сорбентом при различных температурах также оценены формально путем их представления в координатах уравнений Бойда-Адамсона для случая внутренней и внешней диффузии. Анализ коэффициентов корреляции линейных зависимостей позволяет сделать предположение о том, что сорбция фенола неионогенным

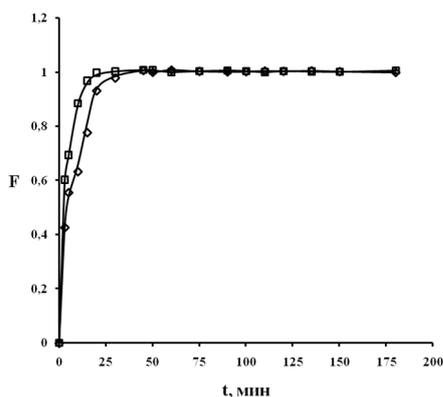


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции фенола неионогенным сорбентом FPX66 при температурах 298 и 323 К

Fig. 3. Kinetic curves of phenol sorption by the nonionic sorbent FPX66 at temperatures of 298 and 323 K

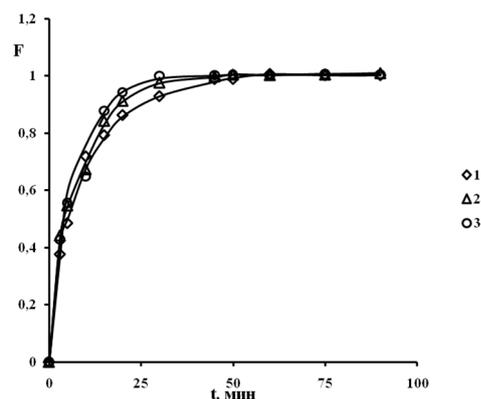


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции фенола неионогенным сорбентом FPX66 в зависимости от скорости перемешивания внешнего раствора: 1 – 150 об/мин, 2 – 200 об/мин, 3 – 250 об/мин

Fig. 4. Kinetic curves of phenol sorption by the nonionic sorbent FPX66 depending on the stirring rate of the external solution: 1 – 150 rpm, 2 – 200 rpm, 3 – 250 rpm

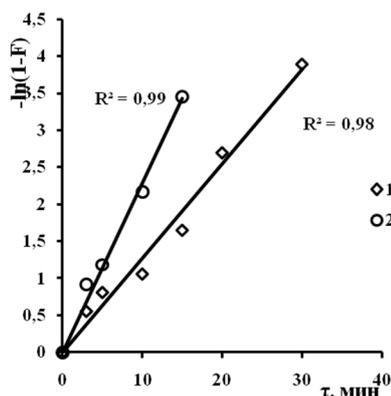


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции фенола неионогенным сорбентом FPX66 из водного раствора с исходной концентрацией 6.0 ммоль/дм³ при различных температурах, построенные в координатах уравнения Бойда-Адамсона для внешней диффузии: 1 – 298 К; 2 – 323 К

Fig. 5. Kinetic curves of phenol sorption by the nonionic sorbent FPX66 from aqueous solution with an initial concentration of 6.0 mmol/dm³ at different temperatures, plotted in the coordinates of the Boyd-Adamson equation for external diffusion: 1 – 298 K; 2 – 323 K

полимерным материалом FPX66 имеет внешнедиффузионный характер. На рис. 5 показаны зависимости для случая внешней диффузии, которые имеют более высокие коэффициенты корреляции, чем зависимости, представленные в координатах уравнения Бойда-Адамсона для случая внутренней диффузии.

Таким образом, на скорость сорбционного процесса извлечения фенола оказывает большее влияние стадия внешней диффузии фенола к поверхности гранул

в рассматриваемом интервале температур.

Заключение

Установлено, что сорбент FPX66 обладает высокой сорбционной емкостью по фенолу. Изотерма сорбции данного органического соединения описывается уравнением типа Фрейндлиха, что говорит о существовании в матрице неоднородных центров взаимодействия.

Анализ кинетических кривых сорбции показал, что увеличение температуры приводит к снижению сорбционной емкости сорбента по фенолу. Данный факт связан с экзотермическим характером изучаемого процесса. На скорость сорбции гидроксibenзола оказывает влияние не только температура системы, но и скорость перемешивания внешнего раствора. Время достижения равновесия

становится меньше с увеличением числа оборотов при перемешивании в шейкере.

Применение подхода, основанного на использовании уравнений Бойда-Адамсона для определения лимитирующей стадии процесса извлечения фенола из его водных растворов, позволяет сделать вывод о том, что сорбция гидроксibenзола лимитируется внешнедиффузионным механизмом.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2020-0044»

Список литературы

1. Рудаков О. Б., Хорохордина Е. А., Преображенский М. А., Рудакова Л. В. // *Журнал физической химии*. 2016. Т. 90. № 8. С. 1257-1260.
2. Халиков И.С. // *Вестник научных конференций*. 2016. Т. 11. №7-3. С. 129-130.
3. Смирнова А.А., Григорьева Л.С., Остроухов Н.Н. // *Химия твердого топлива*. 2016. № 6. С. 40-44.
4. Terreros J., Zaragoza P., Vazquez E., Muro C. // *AFINIDAD*. 2018. Vol. 75. No 584. pp. 272-278.
5. Kiai H., Garcia-Payo M. C., Hafidi A., Khayet M. // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2014. Vol. 86. pp. 153-161. DOI: 10.1016/j.cep.2014.09.007
6. Mnif A., Tabassi D., Ben Sik Ali M., Hamrouni B. // *Environmental Progress and Sustainable Energy*. 2015. Vol 4. No 3. pp. 982-989. DOI: 10.1002/ep.12078
7. Caetano M., Valderrama C., Farran A., Cortina J.L. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. No 338. pp. 402-409. DOI: 10.1016/j.jcis.2009.06.062
8. Ochando-Pulido J.M., Vellido-Perez J.A., Gonzalez-Hernandez R., Martinez-Ferez A. // *Separation and Purification Technology*. 2020. Vol. 249. pp. 1-12. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117084
9. Kaleta J., Papciak D., Puzskarewicz A. // *Journal of Ecological Engineering*. 2018. Vol. 19. pp. 136-142. DOI: 10.12911/22998993/89662
10. Коростелёва А.В., Тюрденева С.В. // *XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс*. 2013. Т. 2. № 9. С. 164-169.
11. Теляшева Л. Р. // *XXIV Туполевские чтения (школа молодых ученых)*. Казань. 2019. С. 468-471.
12. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю. и др. *Практикум по ионному обмену*. Воронеж. Издательство Воронежского университета. 2004. 160 с.
13. Mojoudi N., Mirghaffari N., Soleimani M., Shariatmadari H. et al. // *Scientific Reports*. 2019. No 9. pp. 1-12. DOI: 10.1038/s41598-019-55794-4
14. Bingxin X., Jihong Q., Shu W., Xin L. et al. // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020. No 17. pp. 1-13. DOI: 10.3390/ijerph17030789

Equilibrium and kinetic characteristics of phenol sorption by a nonionic sorbent FPX66

© 2021 Maraduda A.A., Nevskaya V.V., Eliseeva T.V., Voronyuk I.V.

Voronezh State University, Voronezh

Hydroxybenzene, or phenol, is a very dangerous ecotoxicant that can have quite a detrimental effect on human life and health. Based on this, there is a need to elaborate effective technologies that can purify surface and wastewater from this organic pollutant. One of the possible technologies for the extraction of phenol from its aqueous solutions may be the sorption of hydroxybenzene by a macroreticular nonfunctionalized resin FPX66. In this paper, the equilibrium and kinetic characteristics of the phenol extraction process by the sorbent under study are determined. The isotherm of phenol sorption on FPX66, obtained by the method of variable concentrations, is described by the Freundlich type equation and has a high correlation coefficient in the following linear coordinates. The obtained data allow us to conclude that the surface of the studied nonionic sorbent is not homogeneous, the sorption of phenol occurs unevenly.

On the basis of the kinetic curves of the phenol sorption obtained under static conditions, the time to reach equilibrium in the system at a concentration of the initial solution of 6 mmol/dm³ and temperatures of 298 and 323±2K is determined. It is noted that with increasing temperature, the total capacity of the sorbent for phenol decreases, which is due to damage to the active binding centers of the sorbent when the system is heated. However, with an increase in temperature, the equilibrium in the system is reached faster. The rate of the sorption process can also be increased by increasing the stirring rate of the external phenol solution. The study was carried out at 150, 200 and 250 rpm of a thermostatically controlled shaker.

The estimation of the limiting stage of the sorption process is carried out using a formal approach based on the application of the Boyd-Adamson equation for external and internal diffusion. The results show that the main influence on the extraction of hydroxybenzene by the nonionic sorbent FPX66 is exerted by the stage of external diffusion of the sorbate to the surface of the sorbent granules.

Keywords: phenol, macroreticular nonionic sorbent, sorption isotherm, kinetic curve, temperature effect, limiting stage.

References

1. Rudakov O.B., Horohordina E.A., Preobrazhensky M.A., Rudakova L.V., *Journal of Physical Chemistry*, 2016, Vol. 90, No 8, pp. 1257-1260.
2. Halikov I.S., *Bulletin of Scientific Conferences*, 2016, Vol. 11, No 7-3, pp. 129-130.
3. Smirnova A.A., Grigorieva L.S., Ostrouhov N.N., *Solid Fuel Chemistry*, 2016, No, 6, pp. 40-44.
4. Terreros J., Zaragoza P., Vazquez E., Muro C., *Afinidad*, 2018, Vol. 75, No 584, pp. 272-278.
5. Kiai H., Garcia-Payo M.C., Hafidi A., Khayet M., *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2014, Vol. 86, pp. 153-161. DOI: 10.1016/j.cep.2014.09.007
6. Mnif A., Tabassi D., Ben Sik Ali M., Hamrouni B., *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 2015, Vol. 4, No 3, pp. 982-989. DOI: 10.1002/ep.12078
7. Caetano M., Valderrama C., Farran A., Cortina J.L., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, No 338, pp. 402-409. DOI: 10.1016/j.jcis.2009.06.062
8. Ochando-Pulido J.M., Vellido-Perez J.A., Gonzalez-Hernandez R., Martinez-Ferez A., *Separation and Purification Technology*, 2020, Vol. 249, pp. 1-12. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117084
9. Kaleta J., Papciak D., Puskarewicz A., *Journal of Ecological Engineering*, 2018, Vol. 19, pp. 136-142. DOI: 10.12911/22998993/89662
10. Korosteleva A.V., Tyurdeneva S.V., *XXI century: the results of the past and the problems of the present plus*, 2013, Vol. 2, No 9, pp. 164-169.
11. Telyasheva L.R., XXIV Tupolev Readings (School of young scientists), Kazan, 2019, pp. 468-471.
12. Selemenev V.F., Slavinskaya G.V., Khokhlov V.Yu. et al. *Praktikum po ionnomu obmenu*, Voronezh, Voronezh State University Press, 2004, 160 p.
13. Mojoudi N., Mirghaffari N., Soleimani M., Shariatmadari H., et al., *Scientific Reports*, 2019, No 9, pp. 1-12. DOI: 10.1038/s41598-019-55794-4
14. Bingxin X., Jihong Q., Shu W., Xin L. et al., *International Journal of Environmental Re-*

search and Public Health, 2020, No 17, pp. 1-13. DOI: 10.3390/ijerph17030789

Марадуда Анастасия Александровна – студент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Невская Валерия Валерьевна – студент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Елисеева Татьяна Викторовна – к.х.н., заведующий кафедрой аналитической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Воронюк Ираида Владимировна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Maraduda Anastasiya A. – student of Analytical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: naaast.maraduda@gmail.com

Nevskaya Valeria V. – student of Analytical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: nevskaya.l@yandex.ru

Eliseeva Tatiana V. – Ph.D, head of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: tatyanaeliseeva@yandex.ru

Voronyuk Iraida V. – Ph.D, Associate Professor of Analytical Chemistry Department, Voronezh State University, e-mail: i.voronyuk@yandex.ru