



УДК 543.544

Особенности сорбции метаналь низкоосновным анионообменником в различных исходных формах

Воронюк И.В., Елисеева Т.В.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 06.03.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/504>

Приведены результаты исследования сорбции метаналь из водного раствора полифункциональным низкоосновным анионообменником Purolite A 830 в форме свободного основания и Cl⁻ форме. Установлено, что исходная форма сорбента не влияет на время достижения равновесия в системе раствор альдегида – анионообменник. Отмечено, что А 830 в форме свободного основания проявляет большее сродство к метаналь, что отражается на увеличении емкости по сравнению с исследованной ионной формой сорбента. Предварительный анализ кинетических кривых сорбции при концентрации карбонильного соединения в исходном растворе $1.0 \cdot 10^{-2}$ и $1.3 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ с использованием формального подхода на основе уравнений кинетики Бойда-Адамсона указывает на внутридиффузионный механизм сорбции.

Ключевые слова: метаналь, формальдегид, низкоосновный анионообменник, хемосорбция

The features of methanal sorption by low-basic anion-exchange resin in different initial forms

Voronyuk I.V., Eliseeva T.V.

Voronezh State University, Voronezh

Carbonyl compounds, in particular methanal, refer to organic toxic contaminants and their removal from the environmental media is an important technological task. The anion-exchange resins containing low-basic functional groups are known as effective sorbents of aliphatic and aromatic aldehydes. This study considers the peculiarities of methanal sorption by a poly-functional anion-exchange resin in the form of free base and in chloride-form at initial aldehyde concentration 0.010 mol/dm^3 and higher.

The anion-exchange resin Purolite A 830 having primary, secondary and tertiary amino-groups has been used as a sorbent. The kinetic curves of methanal uptake have been measured in static conditions using the procedure of confined volume.

The equilibrium attainment time in the system sorbent-sorbate does not depend on the initial form of A 830 and reaches 60 hours. Earlier it was found that for diluted solutions of methanal ($C < 0.001 \text{ mol/dm}^3$) this value is 20 times higher. In the diluted solutions the main mechanism of methanal uptake is chemisorption leading to imines formation in sorbent phase. The studied solution concentration increase results in the additional reactions of methanal such as its hydration and partial polymerization. Methanal hydrate dissociates in the basic medium of anion-exchange resin and can be sorbed in this case as anion. All the mentioned reactions slow down the velocity of sorption but the capacity of the anion exchange resin regarding methanal increases. The total capacity for free base form is 4.50 mmol/g and for chloride-form is 2.15 mmol/g . The initial form of the anion-exchange resin determines the impact of chemisorption mechanism in the methanal uptake. The decrease of the anion-exchange resin sorption capacity regarding methanal for chloride-form deals with the decrease of nucleophile character of amino-groups in the salt form. Applying of the Boyd-

Adamson formal approach to the kinetic curves has shown that the limiting stage of formaldehyde sorption in the considered range of concentration is internal diffusion.

Keywords: methanal, formaldehyde, weak-basic anion exchange resin, chemisorption

Введение

Карбонильные соединения, в частности метаналь, относятся к ряду органических токсикантов, удаление которых из объектов окружающей среды является важной технологической задачей [1-2]. Поиск способов удаления альдегидов и кетонов из водных сред актуален и практически значим на производствах различного рода, например, деревообрабатывающей промышленности, предприятий по изготовлению фенолформальдегидных смол и т.д. Традиционными методами удаления метанала из сточных вод являются термический, окисление токсиканта (например, озонированием или жестким ультрафиолетовым излучением), биохимическое разрушение. Перечисленные методы требуют больших затрат энергии и времени. Их альтернативой является сорбционное извлечение. Причем, отечественные и зарубежные исследования ведутся как в направлении изучения ионогенных, так и неионогенных сорбентов [3-8].

Изучение применения ионообменных материалов для извлечения карбонильных соединений началось с работ [3-4] и актуально до сих пор [6-9]. Известно, что анионообменники с функциональными низкоосновными группами проявляют сродство к альдегидам алифатической и ароматической природы [3, 4, 6, 9-11]. Большое число работ основано на применении анионообменников в форме свободного основания. Научный и практический интерес вызывает использование анионообменников в других исходных формах, а также рассмотрение возможности их применения в растворах с более высокой концентрацией, чем исследовано ранее [9].

Цель настоящей работы – установление особенностей сорбции метанала полифункциональным анионообменником в различных исходных формах из растворов с концентрацией выше 0.01 моль/дм³.

Эксперимент

В исследованиях в качестве раствора сорбата выбран водный раствор метанала с концентрациями 0.010 и 0.013 моль/дм³, сорбентом являлся низкоосновный анионообменник Purolite A 830 с функциональными первичными, вторичными и третичными аминогруппами. Ионообменник использовали в форме свободного основания и Cl⁻ форме.

Изучение особенностей поглощения альдегида сорбентом в различных исходных формах проводилось на основе анализа кинетических кривых сорбции, полученных в статических условиях методом ограниченного объема. Скорость перемешивания раствора составляла 220 об/мин, соотношение массы сорбента к массе раствора 1:400, температура 298±2К. Емкость сорбента определяли по убыли содержания метанала в исходном растворе по формуле (1).

$$Q = \frac{(C_0 - C_{равн}) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где C_0 , $C_{равн}$ – концентрации сорбата в исходном и равновесном растворах соответственно, ммоль/дм³; V – объем раствора, дм³; m – масса сорбента, пересчитанная на абсолютно сухое состояние, г. Концентрацию альдегида контролировали с использованием косвенного иодометрического титрования [12].

Кинетические кривые сорбции метанала представляли в координатах F- τ , где F – степень завершенности сорбционного процесса, равная отношению емкости сорбента в момент времени (τ) к равновесной емкости.

Обсуждение результатов

В ходе проведенных исследований получены кинетические кривые сорбции метанала анионообменником А 830 в различных формах при концентрации исходного раствора 0.010 моль/дм³ (рис 1).

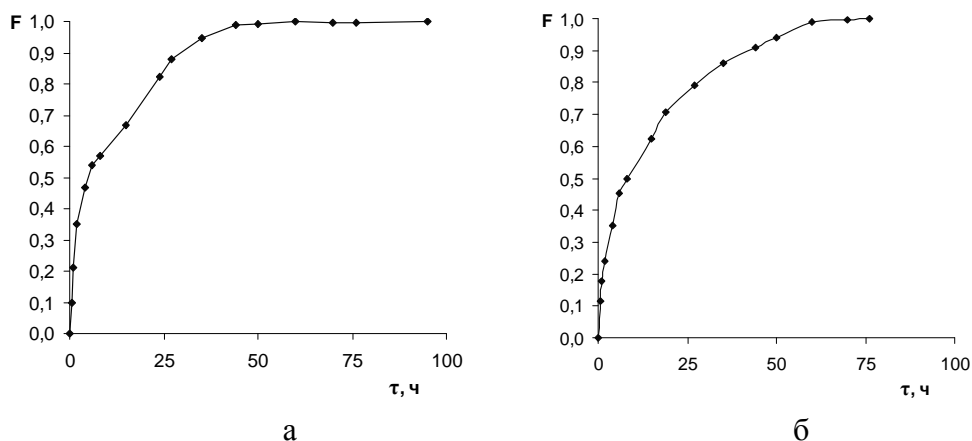
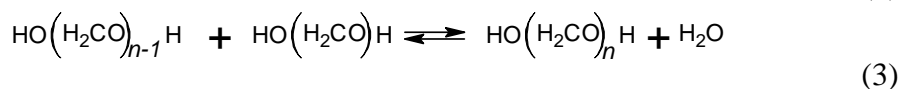
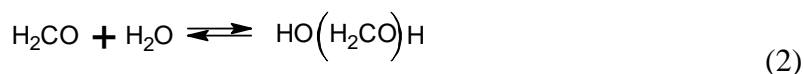


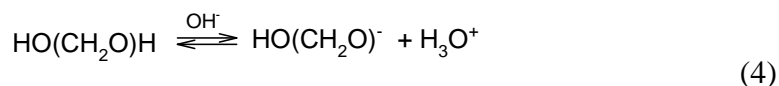
Рис. 1. Кинетические кривые сорбции метанала анионообменником А830 в различных исходных формах: а – форма свободного основания, б – Cl⁻-форма

Одним из главных параметров сорбционного процесса является скорость достижения равновесия в системе сорбент-раствор сорбата. В настоящей работе установлено, что время достижения равновесия при поглощении метанала из водного раствора низкоосновным анионообменником А830 составляет 60 часов. При этом данный параметр не зависит от используемой исходной формы. Однако вид кинетических кривых несколько отличается для сорбента в форме свободного основания и Cl⁻-форме, в первом случае наблюдается некоторый перегиб в области 6 часов.

Отметим, что ранее в работе [9] определено, что в случае разбавленных растворов метанала ($C < 10^{-3}$ моль/дм³) скорость сорбции в 20 раз выше, а восходящая часть кинетической кривой имеет линейный вид. Такое явление может быть связано с изменением механизма поглощения альдегида. В низкоконцентрированных растворах в гранулах сорбента с первичными функциональными группами протекает преимущественно хемосорбция, приводящая к образованию иминов в фазе сорбента. Увеличение концентрации метанала вызывает протекание побочных процессов как в паре сорбат-сорбат, так и сорбат-сорбент. Основными конкурирующими реакциями в растворе могут являться как реакция гидратации (2), так и частичной полимеризации (3) метанала [13].



Наличие гидратов не исключает возможности их поглощения по механизму ионного обмена, так как данные соединения могут участвовать в реакции диссоциации в сильнощелочных средах, в том числе в основной среде сорбента (4).



В этом случае можно говорить о существовании возможности анионообменного поглощения метанала. Данное явление может привести к увеличению емкости сорбента, за счет двух механизмов поглощения альдегида – хемосорбция и ионный обмен.

Перечисленные выше факты вызывают уменьшение общей скорости процесса, однако существенно повышают емкость сорбента по альдегиду, которая в форме свободного основания составила 4.50 ммоль/г, в Cl⁻-форме – 2.15 ммоль/г. В исследованиях отмечено, что исходная форма сорбента определяет его реакционную способность по механизму хемосорбции. Уменьшение сорбционной способности анионообменника по отношению к метаналу при переходе от формы свободного основания к Cl⁻-форме обусловлено тем, что нуклеофильность аминогрупп в солевой форме ниже, чем в OH⁻-форме [14]. Данный факт вызывает уменьшение доли хемосорбционного поглощения изучаемого альдегида, однако не исключает его.

В настоящей работе также проведена предварительная оценка влияния диффузионных ограничений на скорость сорбционного взаимодействия в системе раствор сорбата–сорбент на основе формального анализа кинетических кривых сорбции с применением уравнений Бойда-Адамсона [15]. Используемый подход основан на линейаризации экспериментальных данных в координатах уравнений (5)-(6) для случая внутренней и внешней кинетики.

$$F = 1,08\sqrt{B\tau}, \quad (5)$$

$$-\ln(1 - F) = r \cdot \tau \quad (6)$$

где F – степень завершенности сорбционного процесса; B – критерий гомохромности Фурье; τ – время, с; r – константа скорости внешней диффузии, с⁻¹,

Кинетические кривые сорбции метанала анионообменником Purolite A830 в форме свободного основания и Cl⁻-форме, представленные в координатах этих уравнений, приведены на рис. 2-3.

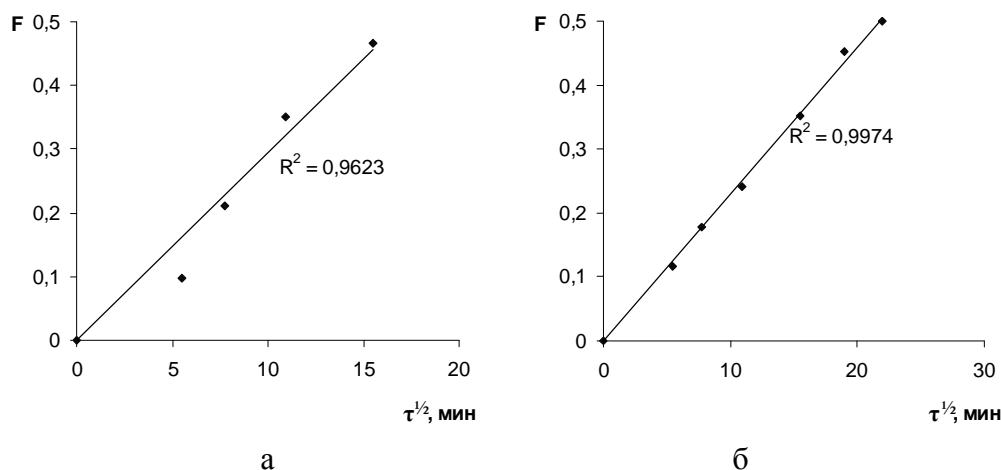


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции метанала анионообменником А830 в координатах уравнений Бойда-Адамсона для случая внутренней диффузии при $F < 0.5$: а – форма свободного основания, б – Cl⁻-форма

Установлено, что кинетические кривые сорбции метанала анионообменником А830 в различных исходных формах удовлетворительно описываются уравнениями внутренней диффузии, о чем свидетельствуют более высокие коэффициенты корреляции. Таким образом, можно говорить о том, что при

сорбции альдегида на скорость процесса существенное влияние оказывает стадия диффузии сорбата в грануле сорбента.

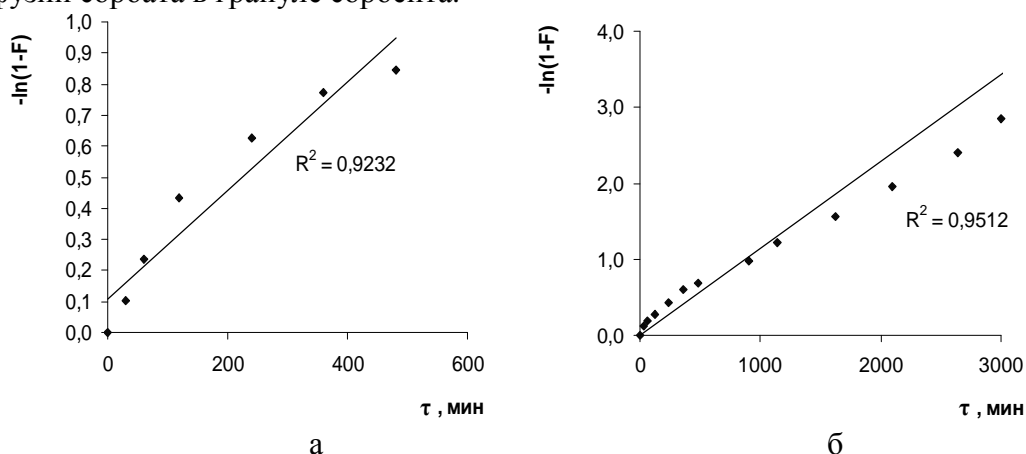


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции метанала анионообменником А830 в координатах уравнения Бойда-Адамсона для случая внешней диффузии: а – форма свободного основания, б – Cl⁻-форма

Для оценки влияния содержания сорбата в растворе в работе также получена кинетическая кривая сорбции альдегида из растворов с большей концентрацией ($C_0=0.013$ моль/дм³) – рис. 4.

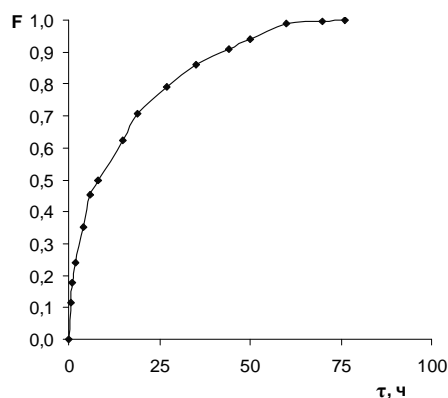


Рис. 4. Кинетическая кривая сорбции метанала анионообменником А830 в форме свободного основания ($C_0=0.013$ моль/дм³)

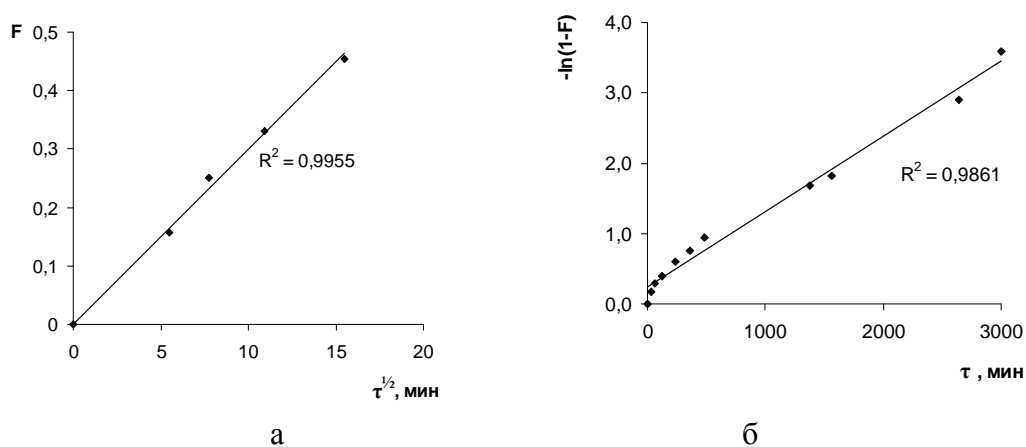


Рис. 5. Кинетическая кривая сорбции метанала анионообменником А830 в форме свободного основания в координатах уравнения Бойда для случая внутренней (а) и внешней (б) диффузии

Время установления равновесия в системе составляет также 60 часов, то есть увеличение содержания сорбата в растворе не приводит к изменению скорости сорбционного процесса, что позволяет исключить возможность вклада стадии внешней диффузии в общую скорость поглощения альдегида. Данный факт подтверждается и анализом результатов формального подхода к оценке полученной зависимости с использованием уравнений Бойда-Адамсона (рис. 5).

Таким образом, при концентрации метаналь 10^{-2} моль/дм³ и выше скорость сорбционного процесса не зависит от исходного содержания сорбата в растворе и лимитируется стадией его внутренней диффузии в грануле сорбента.

Заключение

В работе получены кинетические кривые сорбции метаналь анионообменником А 830 в различных исходных формах из водных растворов с концентрацией выше 0.01 моль/дм³, которые указывают на возможность изменения механизма поглощения альдегида по сравнению с разбавленными растворами. В исследованном диапазоне концентраций время достижения равновесия составляет 60 часов и не зависит от выбранной исходной формы сорбента, при этом емкость на анионообменнике в форме свободного основания выше. Конкурирующие процессы замедляют сорбционный процесс, что является причиной увеличения времени достижения равновесия в системе раствор сорбата – анионообменник. Отмечено, что повышение концентрации исследуемого карбонильного соединения в растворе не влияет на скорость сорбции.

Проведенный формальный анализ полученных экспериментальных зависимостей с использованием уравнений Бойда-Адамсона позволяет говорить о лимитировании скорости сорбционного процесса стадией внутренней диффузии.

Список литературы

1. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник. Л. Химия. 1982. 216 с.
2. ГН 1.2.1841-04. Перечень веществ, продуктов, производственных процессов, бытовых и природных факторов, канцерогенных для человека. Дополнения и изменения № 1 к ГН 1.1.725-98/
3. Тулупов П.Е., Касперович А.И., Бычков Н.В., Знаменский Ю.П. // *Теория и практика сорбционных процессов*. 1968. вып. 2. С. 171-174.
4. Jandera P., Churacek Ya. // *Journal of Chromatography*. 1974. Vol. 98. pp. 55-104.
5. Ходосова Н.А., Бельчинская Л.И., Стрельникова О.Ю., Анисимов М.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. № 3. С. 445-452.
6. Babic K., Ham L.G.J., Naan A.B. // *Adsorption*. 2008. Vol. 14. pp. 357-366.
7. Tanada S., Naohito Kawasaki, Takeo Nakamura, Mamiko Araki et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1999. Vol. 214. pp. 106-108.
8. Chen P.H. // *Environment International*. 1999. Vol. 25. No 5. pp. 655-662.
9. Воронюк И.В. Диссертация: канд. хим. наук : 02.00.04. Воронеж. гос. ун-т. Воронеж. 2011. 168 с.
10. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Селемев В.Ф. // *Журн. физической химии*. 2010. Т. 84. № 8. С. 1555-1560.
11. Лобова Н.А., Воронюк И.В., Елисеева Т.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 4. С. 678-683.
12. РД 52.24.492-2006. Массовая концентрация формальдегида в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с ацетилацетоном. Ростов-на-Дону. 2006. 30с.
13. Уокер Дж.Ф. Формальдегид / Дж. Ф. Уокер; Пер. с англ. П.П. Коржева. М. Госхимиздат, 1957. 608 с.

14. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М. Мир. 1974. 1133 с.

15. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1947. Vol. 69. No 11. pp. 2836-2848.

References

1 Grushko Ya.M. Vrednye organicheskie soedineniia v promyshlennykh stochnykh vodakh, Spravochnik, L., KHimiia, 1982, 216 p.

2 GN 1 2 1841-04 Perechen veshchestv produktov proizvodstvennykh protsessov bytovykh i prirodnykh faktorov kantserogennykh dlia cheloveka Dopolneniia i izmeneniia 1 k GN 1 1 725-98

3 Tulupov P.E., Kasperovich A.I., Bychkov N.V., Znamenskii Yu.P., *Teoriia i praktika sorbtionnykh protsessov*, 1968, No 2, pp. 171-174.

4 Jandera P., Churacek Ya, *Journal of Chromatography*, 1974, Vol. 98, pp 55-104.

5 Khodosova N.A., Belchinskaia L.I., Strelnikova O.Yu., Anisimov M.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol. 12, No 3, pp. 445-452.

6 Babic K., Ham L.G.J., Haan A.B., *Adsorption*, 2008, Vol. 14, pp 357-366.

7 Tanada S., Naohito Kawasaki., Takeo Nakamura., Mamiko Araki et al., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, Vol. 214, pp. 106-108.

8 Chen P.H., *Environment International*, 1999, Vol. 25, No 5, pp. 655-662.

9 Voronyuk I.V., Dissertatsiia kand khim nauk 02 00 04, Voronezh gos un-t, Voronezh, 2011, 168 p.

10 Voronyuk I.V., Eliseeva T.V., Selemenev V.F., *ZHurn fizicheskoi khimii*, 2010, Vol. 84, No 8, pp. 1555-1560.

11 Lobova N.A., Voronyuk I.V., Eliseeva T.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 4, pp. 678-683.

12 RD 52 24 492-2006 Massovaia kontsentratsiia formaldegida v vodakh Metodika vypolneniia izmerenii fotometricheskim metodom s atsetilatsetonom, Rostov-na-Donu, 2006, 30 p.

13 Uoker Dzh.F. Formaldegid, Goskhimizdat, 1957, 608 p.

14 Morrison R., Boid R., *Organicheskaiia khimiia*, M., Mir, 1974, 1133 p

15 Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S., *J Amer Chem Soc.*, 1947, Vol. 69, No 11, pp 2836-2848.

Воронюк Ираида Владимировна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (473) 220-89-32

Елесева Татьяна Викторовна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Voronyuk Iraida V. – Cand. Chem. Sci, Lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: chem.vrn@mail.ru

Eliseeva Tatiana V. – Cand. Chem. Sci, Lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh