



УДК 547.56;547.425.2,661.183.2,661.183.1.

Термодинамика сорбции токсичных компонентов органической природы из растворов на твердых сорбентах

Махмудов Ф.Т., Рагимли М.А., Алиева С.А., Ильясова Х.А.,
Джаббарова З.А., Нуриев А.Н.

*Институт Катализа и Неорганической химии имени академика М.Нагиева НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан*

Поступила в редакцию 27.02.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/537>

На основании сорбции фенола и сульфонола на активированном угле КАД-йодный и анионите АВ-17-ОН из сточных вод рассчитаны термодинамические параметры процесса ΔS^0 , ΔH^0 , ΔG^0 . Установлено, что ΔG^0 уменьшается во всех случаях с увеличением заполнения поверхности сорбента. При этом, в сравнении с фенолом, адсорбция сульфонола на обоих сорбентах с повышением температуры увеличивается, что отражается уменьшением ΔS^0 . Во всех случаях полученные значения ΔH^0 на порядок ниже значений, присущих хемосорбционным процессам (80 кДж/моль) и отвечают механизму физической сорбции.

Ключевые слова: фенол, сульфонол, активированный уголь, анионит, термодинамические параметры.

Thermodynamics of sorption processes of toxic components of organic nature from solutions on solid sorbents

Makhmudov F.T., Raqimli M.A., Aliyeva S.A., Ilyasova Kh.A.,
Jabbarova Z.A., Nuriyev A.N.

*Azerbaijan National Academy of Sciences, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad.
M.Nagiyev, Baku, Azerbaijan*

The sorption theory of components from inorganic and organic nature out of solutions on the boundary of hard substance-liquid phases has pure thermodynamic character. Adsorbing substance can be regarded as a special equilibrium phase having a limited volume, which can be characterized by entropy, enthalpy and energy of Gibbs.

On the base of phenol and sulfonol sorption on the activated coal of KAD-iodine and anionite AB-17-OH out of waste waters with the variable concentration of sulphonyls from Sumgait plants Republic of Azerbaijan (at the interval 250–1000 mg/l) which many times exceeds MAC (0,1–5 mg/l), thermodynamic parameters of the process have been calculated: ΔS^0 , ΔH^0 , ΔG^0 . It's well-known, that significance of enthalpy ΔH^0 can be determined either from temperature dependence of constant equilibrium, or through the energy of diffusion activation, as the rate of sorptional processes, including the activated coals and anionite of AB-17-OH in most cases is determined by diffusion of substances in pores of the sorbents framework. The significance of ΔH^0 has been determined by the energy of diffusion activation according to the formula: $\Delta H^0 = E_a - RT$, preliminary having calculated the data of effective coefficients of diffusion, which permitted us to make

a conclusion that diffusional processes with phenol and sulfonol at the anionite AB-17-OH go much more slowly as compared with activated coal KAD-iodine.

It has been established that G^0 is reduced in all cases with the rise of filling in the sorbent surface. Besides, as compared with phenol, the adsorption of sulfonol on both sorbents enlarges with the rise of temperature, which is reflected by reducing ΔS^0 . In all cases the obtained data of ΔH^0 tenfold lower than the data typical for chemisorbtional processes (80 kJ/mol) that correspond to mechanism of physical sorbtion.

Keywords: phenol, sulfonol, activated carbon, anionite, thermodynamic parameters.

Введение

С развитием различных отраслей промышленности загрязнение природных и сточных вод токсичными отходами производства (фенол, сульфенол и т.д.) вызывают опасность для окружающей среды. Фенолы и их производные присутствуют в бытовых и производственных водах. Они попадают в воды пирогенного разложения топлива и горючих сланцев, анилино-красочных и химико-фармацевтических заводов, заводов производства пластмасс и т.д., причем, летучие пары фенолов являются наиболее токсичными. Защита окружающей среды является одним из важных вопросов современной химии и химической технологии. Охрана водного бассейна от загрязнений диктует поиск все более эффективных способов удаления загрязнений из природных и сточных вод и возврата очищенных стоков для повторного использования. Среди существующих физико-химических методов очистки природных и производственных сточных вод от токсичных соединений, наиболее эффективным и экономически целесообразным является сорбционный метод. Преимущество данного метода в простоте аппаратного оформления, в возможности достаточно легко проводить регенерацию при минимальном расходе реагентов.

Наиболее часто в процессах очистки сточных вод от органических загрязнений, в частности, от фенола и его производных сульфенола и других поверхностно активных веществ, в качестве сорбентов используются различные марки гранулированных активных углей. В сообщении [1] обсуждена роль микро- и макропор, химия поверхности угля при адсорбции из водных растворов фенола и др. ПАВ. Анализ и сравнение адсорбционных свойств природного и активированного угля КАД-йодный выявило бесперспективность природного угля в качестве сорбента для улавливания фенола из растворов. Так, адсорбция фенола, обладающего свойствами слабой кислоты на природном угле в пять раз ниже, чем на сорбенте сравнения КАД-йодный и несмотря на дешевизну природного угля, создаются предпосылки для использования КАД-йодного угля в процессе очистки природных и сточных вод [2].

Ранее в работе [3] на основании изучения закономерностей кинетики и статистики (равновесия) сорбции фенола и алкилфенолов из водных растворов на различных фракциях промышленных сорбентов АВ-17-ОН и КАД-йодный получены кинетические кривые и изотермы сорбции фенола и сульфенола. Определены формы полученных изотерм: при адсорбции фенола на активированном угле КАД-йодный выпуклая, а на АВ-17-ОН, присущая L-типу [4].

Обработка изотерм уравнением Ленгмюра позволила придать им линейный вид и из наклона прямых найти равновесные значения сорбции (S_∞), а также вычислить константы адсорбционного равновесия.

Целью данной работы является определение значений термодинамических параметров ΔS^0 , ΔH^0 и ΔG^0 процесса сорбции токсичных компонентов органической природы (фенола и сульфенола) из растворов на твердых промышленных сорбентах КАД-йодный и АВ-17-ОН, а также установить механизм сорбции процесса.

Эксперимент

Работу по сорбции компонентов органической природы – фенола (C_6H_5OH) и анионогенного ПАВ сульфонола [$C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ ($n=10-18$) и 5-40% $Na_2SO_4-Na_2SO_3$]-алкилбензосульфонола проводили из сточных вод предприятий г.Сумгаита Азербайджанской Республики, производящих моющие средства с переменной концентрацией сульфонолов в интервале 250-1000 мг/дм³, что многократно превышает ПДК (0.1-5 мг/дм³).

В качестве сорбентов применялись активированный уголь КАД-йодный и синтетический анионит АВ-17-ОН, промышленное производство которых осуществляется в некоторых странах СНГ. Определение компонентов (фенол и сульфонол) осуществляли фотометрическими методами [5, 6].

Образцы активированного угля КАД-йодного (фр. 1.0-3.0 и 3.0-5.0 мм) и анионита АВ-17-ОН (Ср.фр. 0.64 мм) весом 0.5 г помещались в термостатированные ($20 \pm 1^\circ C$) колбы объемом в 250 см³ и заливались 50 см³ ($V:g=100:1$) раствора фенола и сульфонола с исходными концентрациями 250, 500 и 1000 мг/дм³ соответственно.

Колбы переносили на встряхивательный аппарат и перемешивали. Через определенные промежутки времени колбы поочередно снимали из встряхивательного аппарата и в аликвотах проб раствора по вышеуказанным методам определяли концентрации фенола и сульфонола.

Обсуждение результатов

Изотермы сорбции фенола и сульфонола на активированном угле КАД-йодный и анионные АВ-17-ОН в координатах $S - C_{равн.}$ представлены на рис. 1 и 2.

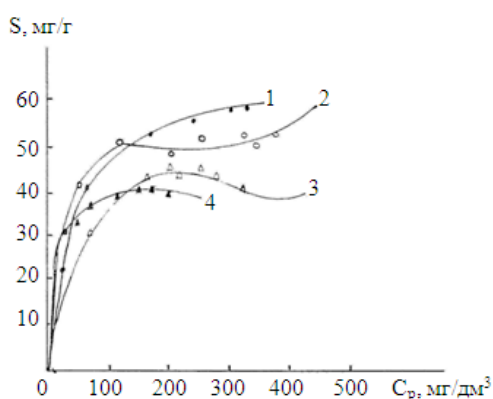


Рис. 1. Кривые изотермы сорбции фенола и сульфонола на активированном угле КАД-йодный при фракции 1.00-3.00 мм. 1 – фенол, $C_0=500$ мг/дм³; 2 – сульфонол, $C_0=1000$ мг/дм³; 3 – сульфонол, $C_0=500$ мг/дм³; 4 – фенол, $C_0=250$ мг/дм³.

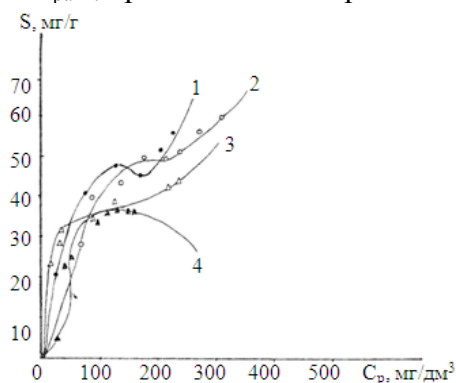


Рис. 2. Кривые изотермы сорбции фенола и сульфонола из растворов на АВ-17-ОН в (фр. сорб. 0,64 мм). 1–фенол, $C_0=500$ мг/дм³; 2 – сульфонол, $C_0=1000$ мг/дм³; 3–сульфонол, $C_0=500$ мг/дм³; 4–фенол, $C_0=250$ мг/дм³.

Как видно из рисунков полученные изотермы фенола на активированном угле КАД-йодный – выпуклые – наиболее распространенные формы изотерм сорбции из растворов на твердых телах. Изотермы фенола на АВ-17-ОН принадлежат к L-типу (класс Ленгмюра) S-образные, когда взаимодействие между активированными молекулами пренебрежимо мало и энергия активации не зависит от степени заполнения.

На начальном участке изотермы этого класса вогнуты относительно оси концентрации. Такого типа изотермы получают при изучении адсорбции из растворов ПАВ и некоторых производных фенола и др. [4]. Теоретическую обработку полученных изотерм сорбции осуществляли путем линеаризации уравнения Ленгмюра:

$$a = \frac{a_{\max} K \cdot C}{(1 + KC)} = \frac{a_{\max} C}{A + C}$$

где a – сорбция, моль/г, a_{\max} – равновесная сорбция, моль/г, K – константа сорбционного равновесия, c – концентрация адсорбата в растворе, моль/г.

Для графического решения уравнение Ленгмюра приводят к виду:

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{a_{\max} K} + \frac{C}{a_{\max}},$$

это уравнение прямой в координатах $[C/a - C_{\text{равн.}}]$. Очевидно, $a_{\max} = \text{ctg}\theta$, где θ – угол наклона к прямой абсциссе, $(1/a_{\max} K)$ – отрезок отсекаемый прямой на оси ординат. Зная $1/a_{\max} K$ и a_{\max} , легко вычислить K равновесной сорбции.

Линеаризованные изотермы фенола и сульфенола из растворов на АВ-17-ОН и на активированном угле КАД-йодный представлены на рис. 3-4.

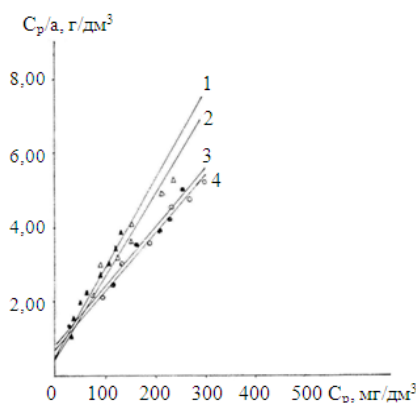


Рис. 3. Изотермы сорбции фенола и сульфенола на активированном угле КАД-йодный в линейных координатах. 1 – фенол, $C_0=250$ мг/дм³; 2 – сульфенол, $C_0=500$ мг/дм³; 3 – сульфенол, $C_0=1000$ мг/дм³; 4 – фенол, $C_0=500$ мг/дм³

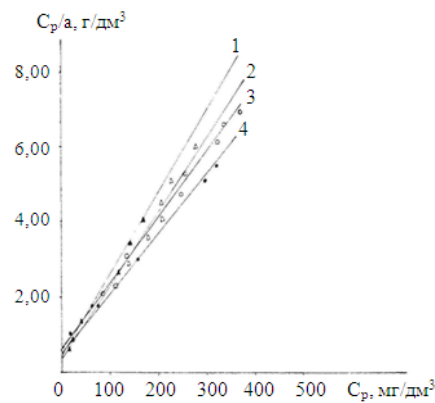


Рис. 4. Изотермы сорбции фенола и сульфенола из растворов на АВ-17-ОН в линейных координатах. 1 – фенол, $C_0=250$ мг/дм³; 2 – сульфенол, $C_0=500$ мг/дм³; 3 – сульфенол, $C_0=1000$ мг/дм³; 4 – фенол, $C_0=500$ мг/дм³

Ленгмюровская адсорбция обусловлена силами близкими к химическим происходит на поверхности адсорбента, на активированных центрах. Константа адсорбционного равновесия (K) в уравнении Ленгмюра характеризует энергию взаимодействия адсорбента с адсорбатом. Чем сильнее это взаимодействие, тем больше значения константы адсорбционного равновесия. Константа химического равновесия характеристика химической реакции, по значению которой можно судить о направлении процесса при исходном соотношении концентрации реагирующих веществ, о максимальном выходе продукта реакции при тех или иных условиях. Константа химического равновесия зависит от природы реагентов и от температуры, следовательно. K равновесная Ленгмюра связана со свободной энергией Гиббса ΔG следующим образом [4].

$$G^0 = -RT \cdot \ln K \quad (1)$$

Для эндотермических процессов повышение температуры отвечает увеличению константы равновесия, а для экзотермических – уменьшению. Зависимость кон-

станты равновесия от энтальпийного и энтропийного факторов свидетельствует о влиянии на нее природы реагентов.

Большое численное значение константы равновесия свидетельствует о том, что соответствующая реакция протекает практически до конца. Теория сорбции компонентов неорганической и органической природы из растворов на границе раздела фаз твердое тело – жидкость носит чисто термодинамический характер. Описание изотермического равновесия адсорбции равновесных веществ на твердых сорбентах, представления о существовании реальной термодинамической фазы характеризуется изменением термодинамических функций состояния, на основе чего рассчитываются некоторые термодинамические параметры сорбционного процесса. Адсорбированное вещество можно рассматривать как особую равновесную фазу, обладающую ограниченным объемом, которая может быть охарактеризована энтропией, энтальпией и энергией Гиббса. Изучение адсорбции при различных температурах дает полезную информацию о преобладающих факторах процесса сорбции.

Известно, что величину энтальпии (ΔH) можно определить либо из температурной зависимости константы равновесия, либо через энергию активации диффузии, поскольку скорость сорбционных процессов на многих твердых сорбентах, в том числе на активированных углях и анионите АВ-17-ОН, в большинстве случаев определяется диффузией веществ в порах каркаса сорбентов.

Величину ΔH определяли через энергию активации диффузии по формуле:

$$\Delta H^0 = E_a - RT \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, 8.314 кДж/моль·град; T – температура среды, К.

На основании данных представленных ранее в работе [3] зависимостей $F=f(t)$ при различных температурах, где $F = \frac{a_\tau}{a_{\tau_\infty}}$, доля сорбированного вещества, а величина

чина

$$F = \frac{6}{r} \sqrt{\frac{D_{\text{внутр.}} \cdot t}{\pi}}, \quad (3)$$

тогда

$$D_{\text{внутр.}} = \frac{\pi \cdot 36 \cdot F^2}{t \cdot r^2} \quad (4)$$

Поскольку диффузия (D) связана с энергией активации (E_a) уравнением Аррениуса,

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5)$$

где D – эффективный коэффициент диффузии, см²/сек, D_0 – предэкспоненциальный множитель, см²/сек, E_a – энергия активации, кДж/моль, то найдя величину (E_a) и поставив в уравнение (2), находим величину (ΔH).

Значения времени установления адсорбционного равновесия и величины коэффициентов внутренней диффузии, а также значения константы адсорбционного равновесия ($K_{\text{Ленг.}}$) и емкости поглощения (a_{max}), при сорбции фенола и сульфенола на сорбентах КАД-йодный и АВ-17-ОН приведены в табл. 1.

На основании представленных значений D можно прийти к выводу что, диффузионные процессы с фенолом и сульфенолом на анионите АВ-17-ОН идут гораздо медленнее по сравнению с активированным углем КАД-йодный. Как было указано выше, стандартная свободная энергия адсорбции связана с константой равновесия и выражается в виде [4]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{Ленг.}} \quad (6)$$

Таблица 1. Значения времени установления адсорбционного равновесия и величины коэффициентов внутренней диффузии, а также значения константы адсорбционного равновесия ($K_{\text{Ленг.}}$) и емкости поглощения (a_{max}), при сорбции фенола и сульфенола на активированном угле КАД-йодный и анионите АВ-17-ОН при различных зернениях, концентрациях и температурах

Система	Фракция рассева, мм	Кон- центрация раствора, мг/дм ³	$K_{\text{Ленг.}}$, л/мг	a_{max} , по изо- терме Ленг- мюра, мг/г	Темпера- тура среды, °С	Время уста- новления равно- весия, мин	Коэффициент эффективной диффузии, $D, \text{см}^2/\text{сек}$
КАД- йодный+ фенол	1.00- 3.00	250	0.0748	43.85	25	168	$1,18 \cdot 10^{-7}$
					35	148	$2,83 \cdot 10^{-7}$
					50	138	$4,22 \cdot 10^{-7}$
		500	0.0363	62.52	25	190	$1,30 \cdot 10^{-7}$
					35	150	$3,13 \cdot 10^{-7}$
					50	135	$5,22 \cdot 10^{-7}$
КАД- йодный+ сульфенол	1.00- 3.00	500	0.0631	44.52	25	185	$1,86 \cdot 10^{-7}$
					35	155	$2,17 \cdot 10^{-7}$
					50	135	$2,49 \cdot 10^{-7}$
		1000	0.0296	64.15	25	192	$1,96 \cdot 10^{-7}$
					35	148	$2,58 \cdot 10^{-7}$
					50	126	$3,00 \cdot 10^{-7}$
АВ-17-ОН+ +фенол	0.40- 0.80	250	0.0592	38.65	25	128	$3,31 \cdot 10^{-8}$
					35	124	$6,26 \cdot 10^{-8}$
					50	120	$9,39 \cdot 10^{-8}$
		500	0.0238	57.73	25	117	$4,14 \cdot 10^{-8}$
					35	98	$7,93 \cdot 10^{-8}$
					50	90	$1,21 \cdot 10^{-7}$
АВ-17-ОН+ +сульфенол	0.40- 0.80	500	0.0518	43.21	25	135	$7,64 \cdot 10^{-9}$
					35	127	$9,02 \cdot 10^{-9}$
					50	120	$1,12 \cdot 10^{-8}$
		1000	0.0208	63.18	25	126	$8,27 \cdot 10^{-9}$
					35	120	$1,00 \cdot 10^{-8}$
					50	114	$1,35 \cdot 10^{-8}$

Если процесс протекает при постоянном давлении, тогда в обратимых процессах по закону второго начала термодинамики изменение ΔG^0 при конечном процессе равно [7]

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (7)$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (8)$$

Рассчитанные значения термодинамических параметров адсорбции фенола и сульфенола на активированном угле КАД-йодном и синтетическом анионите АВ-17-ОН представлены в табл.2.

Согласно [4] ΔG^0 уменьшается во всех случаях с увеличением степени заполнения поверхности. В сравнении с адсорбцией фенола, адсорбция сульфенола на обоих сорбентах с повышением температуры увеличивается в связи с увеличением степени заполнения поверхности и уменьшением ΔS^0 .

Таблица 2. Значение термодинамических параметров энергии активации (E_a), энтальпии (ΔH^0), свободной энергии (ΔG^0) и энтропии (ΔS^0) сорбции сульфанола и фенола на активированном угле КАД-йодном и синтетическом анионите АВ-17-ОН

Система сорбционного процесса	Термодинамические параметры			
	E_a , кДж/моль	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , кДж/моль
КАД-йодный+ фенол	42.09	39.61	8.21	105.35
КАД-йодный+ сульфанола	38.26	35.78	6.84	97.11
АВ-17-ОН+фенол	44.63	42.15	9.26	114.30
АВ-17-ОН+ сульфанола	27.33	24.85	7.33	58.78

Увеличение адсорбции при повышении температуры связано с уменьшением «упорядоченности» адсорбционного слоя. Взаимодействие между поверхностью и адсорбированными веществами может быть либо химическим, либо физическим.

Согласно [7] теплота хемосорбции характеризуется значениями превышающими 80 кДж/моль, а значения ΔH^0 при физической адсорбции на порядок ниже указанных, что согласуется с экспериментальными данными.

Заключение

На основании сорбции токсичных компонентов органической природы на сорбентах КАД-йодный и АВ-17-ОН рассчитаны термодинамические параметры процесса ΔS^0 , ΔH^0 , ΔG^0 .

Полученные нами значения для исследуемых органических компонентов позволили сделать выводы о протекании процесса по механизму физической адсорбции, обусловленной действием дисперсионных сил, с образованием водородных или гидрофобных связей отвечающих изотермам типа L.

Список литературы

1. Тарасевич Ю.И., Рак В.С. // *Коллоидный журнал*. 1998. Т. 60. № 1. С. 84-88.
2. Сивакова Л.Г. // *Вестник Кузбасс.Гос. ун-та*. 2007. № 2. С. 94-96.
3. Рустамов С.М., Махмудов Ф.Т. // *Журнал прикл.хим.* 2008. Т. 81. № 1. С. 50-55.
4. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. Пер. с англ. под ред. Парфита Г., Рочестера К.М. М. Мир. 1986. 486 с.
5. Пимененко А.Т., Куличенко С.А., Доленко С.А. // *Химия и технология воды*. 1990. Т. 12. № 7. С. 623-626.
6. Пинкас М.А., Бардиер Р.М., Ропот В.М., Кацер Р.П. и др. // *Химия и технология воды*. 1981. Т. 3. № 3. С.234-235.
7. Еремин В.В. Основы физической химии. М. Экзамен. 2005. 480 с.

References

1. Tarasevich Y.I., Rak V.S., *Colloid journal*, 1998, Vol. 60, No 1, pp. 84-88.
2. Sivakova L.G., *Vestnik Kuzbass State University*, 2007, No 2, pp. 94-96.
3. Rustamov S.M., Makhmudov F.T., *Journal Appl. Chem.*, 2008, Vol. 81, No 1, pp 50-55.
4. Adsorption out of solutions on the surface of solid substances /Translation from English under reduction of Parfit G., Rochester K.M, Mir,. 1986, 486 p.
5. Pimenenko A.T., Kulichenko S.A., Dolenko S.A., *Chemistry and technology of water*, 1990, Vol. 12, No 7, pp. 623-626.
6. Pinkas M.A., Bardier R.M., Ropot V.M., Katser R.P., Ketrush P.M., *Chemistry and technology of water*, 1981, Vol. 3, No 3, pp. 234-235.

7. Yeremin V.V., Foundation of physical chemistry, M., Examination, 2005, 480 p.

Махмудов Фахраддин Теймур оглы – д.х.н., доцент, гл.научный сотр., Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Рагимли Манзар Ахмед кызы – к.х.н., вед.научн.сотр. Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Нуриев Али Наджафкулу оглы –член корр. НАНА, д.х.н., проф. Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Ильясова Хураман Абдулазиз кызы – научный сотрудник, Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Алиева Сабина Агадаш кызы – к.х.н., ст.н.сот. Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Джаббарова Зарема Алескер кызы – к.х.н., вед.научн.сотр. Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Makhmudov Fakhraddin Teymur– Doct. of Chemical Sciences, Leading Researcher, Catalysis and Inorganic Chemistry Institute of National Azerbaijani an Scientific Academy named after M.Nagiyev, Baku, Azerbaijan, e-mail: iradam@rambler.ru

Ragimli Manzer Akhmed –Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher, Catalysis and Inorganic Chemistry Institute of National Azerbaijani an Scientific Academy named after M.Nagiyev, Baku, Azerbaijan

Nuriyev Ali Nadjaf –corresponding member of ANAS Catalysis and Inorganic Chemistry Institute of National Azerbaijani an Scientific Academy named after M.Nagiyev, Baku, Azerbaijan

Ilyasova Khuraman Abdulaziz –senior researcher, Catalysis and Inorganic Chemistry Institute of National Azerbaijani an Scientific Academy named after M.Nagiyev, Baku, Azerbaijan

Aliyeva Sabina Agadadash – Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher, Catalysis and Inorganic Chemistry Institute of National Azerbaijani an Scientific Academy named after M.Nagiyev, Baku, Azerbaijan,

Jabbarova Zarema Alesker – Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher, Catalysis and Inorganic Chemistry Institute of National Azerbaijani an Scientific Academy named after M.Nagiyev, Baku, Azerbaijan