

ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ ім. А.В.ДУМАНСЬКОГО

На правах рукопису

ФЕСЕНКО

Олена Олександрівна

АДСОРБЦІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН
ТА ЇХ СУМІШЕЙ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НА ГІДРОФОБНИХ ТА
ГІДРОФІЛЬНИХ ПОЛІМЕРНИХ СОРБЕНТАХ

Спеціальність: 02.00.11 - колоїдна хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

АВ 34.

Дисертація є рукописом.

Робота виконана в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук,
професор Клименко Н.А.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук,
професор Брик М.Т.
доктор хімічних наук,
провідний науковий співробітник
Погорілий В.К.

Провідна організація: Національний університет
ім. Тараса Шевченка, м.Київ

ЛНБ України ім. В. Стефаника
00760177 (S)

Захист відбудеться " 17 " квітня 1996 року о 12⁰⁰
годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.55.01
при Інституті колоїдної хімії та хімії води ім.
А.В.Думанського НАН України за адресою: 252680, МСП,
г.Київ-142, пр.Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту
колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН
України.

Автореферат розіслано " 15 " березня 1996 р.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор хімічних наук, професор

В. Гретькивич
Гретькинич В.Ю.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми

Адсорбція із розчинів на поверхні пористих матеріалів є основою багатьох фізико-хімічних процесів. Поряд з активованим вугіллям в останній час як адсорбенти широко застосовуються пористі полімерні матеріали. Найбільш раціонально їх використання в умовах, коли поставлені комплексні завдання очищення водних розчинів з одночасним вилученням з потоку і утилізацією цінних органічних компонентів, що досягається елементарною регенерацією. Маючи різноманітну хімію поверхні та пористу структуру, полімерні сорбенти здатні селективно вилучати із водних розчинів різні речовини, що значно поширює галузі використання адсорбційних методів для знешкодження виробничих потоків.

У зв'язку з цим є актуальним вивчення ряду проблем, пов'язаних з особливостями адсорбційного процесу на пористих полімерних сорбентах різноманітного складу та з закономірностями поглинання ними органічних речовин із багатоконпонентних розчинів у рівноважних та нерівноважних умовах.

Ці знання необхідні для розробки теорії адсорбційного поглинання органічних речовин на полісорбах, що є важливим для створення технологічних схем очищення стічних вод з використанням пористих полімерних матеріалів.

Мета роботи - встановлення закономірностей адсорбції органічних речовин та їх сумішей із водних розчинів на пористих полімерних матеріалах.

Для цього необхідно було вирішити такі задачі:

- оцінити вплив хімічного складу полісорбтів на адсорбцію органічних речовин із водних розчинів;
- визначити ступінь гідрофобності поверхні пористих полімерних матеріалів;
- визначити термодинамічні параметри процесу адсорбції;
- виявити закономірності адсорбційного поглинання із двокомпонентних фаз полімерними сорбентами;
- дослідити специфіку міжфазної поведінки розчинених органічних речовин на межі розділу з полімерним сорбентом адсорбційно-калориметричним методом та оцінити вклад теплових ефектів в загальний масоперенос при адсорбції;
- на основі одержаних результатів оцінити перспективність застосування пористих полімерних матеріалів в адсорбційних технологіях очищення стічних вод.

Наукова новизна роботи

При вирішенні поставлених завдань одержані такі нові результати:

- вперше проведено систематичне дослідження адсорбції органічних речовин та їх сумішей із водних розчинів на гідрофобних (60/100, стирсорб) та гідрофільних (вінілпіридинових, гліцедилметакрилатних) полімерних сорбентах;
- показано можливість оцінки ступеню гідрофобності поверхні адсорбентів по адсорбції з водних розчинів органічних речовин одного гомологічного ряду;
- вивчена температурна залежність поглинання органічних речовин із водних розчинів на пористих полімерних матеріалах різних класів та розраховано термодинамічні параметри цього процесу;
- розроблено підхід для адекватного опису закономірностей поглинання органічних речовин із двокомпонентних фаз

при наявності даних про індивідуальні ізотерми адсорбції і про парціальні ізотерми адсорбції базової суміші;

- вперше встановлено вплив теплопереносу на кінетику адсорбції розчинених у воді органічних речовин та кількісно оцінено вклад теплових ефектів в загальний масоперенос.

Теоретична і практична цінність роботи

Розроблений спосіб оцінки ступеню гідрофобності поверхні полісорбтів застосовується у лабораторії Чигиринського дослідно-виробничого заводу для аналізу адсорбентів. Наукові результати, одержані при виконанні роботи, покладені в основу розробленої технологічної схеми очищення зворотних конденсатів від дихлоретану на Калуській ТЕЦ.

Робота виконувалась в рамках планів науково-дослідних робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води НАН України по темах: 02.02.02/028 "Створення комплексних технологічних схем переробки стічних вод з метою захисту та збереження водних ресурсів України" та 2.1.7.12 "Дослідження механізму сорбції пріоритетних забруднень води на нових типах сорбентів та створення методів ефективного поєднання сорбції з іншими фізико-хімічними та біологічними методами".

Декларація особистого внеску

Постановка задачі проводилась за безпосередньою участю автора. Проведення експериментів, аналіз та інтерпретація результатів виконані автором особисто.

Апробація роботи

Матеріали дисертації доповідались на Міжнародних конференціях: "Hungarian - Ukrainian Conf. on Carpathian Euroregion Ecology" (Ужгород, Україна, 1994); Міжнародній конференції молодих вчених "Awarié i katastrofy chemiczne" (Білосток, Польща, 1995); Міжнародному симпозиумі "Symposium

on the Fundamentals of Adsorption and Ion Exchange" (Маямі, США, 1995); адсорбційному семінарі ІКХХВ НАНУ (Київ, 1996).

Публікації

Основні матеріали дисертації опубліковано у 9 друкованих роботах.

Об'єм та структура дисертації

Робота складається із вступу, шести розділів, висновків, списку літератури, що містить 180 джерел. Дисертація містить 31 рисунок та 24 таблиці.

Основні положення, які виносяться на захист:

- результати дослідження про вплив хімічного складу пористих полімерних матеріалів на адсорбцію органічних речовин та їх сумішей у рівноважних та нерівноважних умовах;
- можливість оцінки ступеню гідрофобності поверхні сорбентів по адсорбції органічних речовин із водних розчинів;
- підхід для прогнозування закономірностей процесу поглинання бінарної суміші речовин полімерними сорбентами;
- метод оцінки вкладу теплових ефектів у загальне перенесення маси при адсорбції розчинених органічних речовин на полісорбах;
- основні технологічні параметри розробленої схеми очищення зворотних конденсатів від дихлоретану.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтовано актуальність роботи, сформульовані цілі, наукова новизна та положення, що захищає автор.

У першому розділі надано огляд літератури, у якому коротко описана будова і властивості пористих полімерних матеріалів різних марок. Проведено аналіз наявних у

літературі даних по адсорбції органічних речовин та їх сумішей із водних розчинів на полісорбах, по калориметричних дослідженнях процесу поглинання речовин різноманітними видами сорбентів. Проаналізовані роботи по практичному використанню полімерних сорбентів в технологічних схемах очищення води. На підставі критичного аналізу літературних джерел були сформульовані основні завдання цієї роботи.

У другому розділі надана характеристика об'єктів та методів дослідження. Як сорбенти використовували гідрофобні пористі полімерні матеріали на основі стиролу та дивінілбензолу - полісорб 60/100, Wofatite Y-77 та стиросорб - полімер, одержаний зшиванням макроланцюгів розчиненого полістиролу монохлордиметиловим ефіром; а також гідрофільні полісорби різноманітного складу на основі 2-метил-5-вінілпіридину та гліцедилметакрилату, властивості яких наведено у табл.1.

Як адсорбати були вибрані бензол, його похідні та карбонові кислоти.

Основним методом аналітичного контролю кількості речовини у розчині був спектрофотометричний та титриметричний.

В цьому ж розділі описані методики проведення досліджень: вимірювання ізотерм адсорбції органічних речовин та їх сумішей, адсорбційно-калориметричних вимірювань, кінетики та динаміки сорбції, дана оцінка похибки отриманих результатів.

Ізотерми адсорбції та кінетичні криві були одержані згідно стандартних методик, кількість адсорбованої речовини визначали по зменшенню концентрації речовини в розчині. Адсорбційно-калориметричні вимірювання проводили у диференційному автокомпенсаційному калориметрі ДАК-ІА.

Властивості полімерних сорбентів

Зразок	Кількість мономерів, мас %			V_a^* м ³ /кг·10 ³	Питома поверхня м ² /кг·10 ⁻³
Полісорб					
60/100	стирол	ДВБ		0,200	380
	60	40			
Стиросорб					
I-МХДЭ	полістирол	ДВБ		0,581	1000
	99,3	0,7			
Wofatite					
Y-77	полістирол			0,603	1200
Пороласи ВП					
	МВП	ДВБ	ТГМ		
ВП-1	30	—	70	0,161	100
ВП-2	30	35	35	0,149	250
ВП-3	30	70	—	0,262	400
500	30	70	—	0,269	415
501	10	90	—	0,273	420
Гліцедилметакрилатні полісорби					
	ЕДМА	ГМА	стирол		
G-5	95	5	—	0,145	370
G-60	40	60	—	0,152	51
GS-55-5	40	55	5	0,158	56
GS-50-10	40	50	10	0,159	53
GS-30-30	40	30	30	0,161	51
GS-10-50	40	10	50	0,176	50

*Гранично-адсорбційний об'єм, оцінений по адсорбції п-хлораніліну. ДВБ - дивінілбензол, МВП - 2-метил-5-вінілпіридин, ТГМ - диметакриловий ефір триетиленгліколю, ЕДМА - етилендиметакрилат, ГМА - гліцедилметакрилат, МХДЭ - монохлордиметилловий ефір.

Закономірності адсорбції органічних речовин із водних розчинів на пористих полімерних сорбентах

Метою дослідження процесу поглинання органічних речовин із водних розчинів різноманітними класами пористих полімерних матеріалів є виявлення залежностей між адсорбцією речовин та хімією поверхні сорбенту, що змінюється внаслідок зміни хімічного складу компонентів, використаних при синтезі полісорбів. На підставі побудованих ізотерм адсорбції були розраховані параметри процесу поглинання ряду похідних бензолу гідрофільними та гідрофобними полісорбтами з використанням модифікованого рівняння полімолекулярної адсорбції, котре у випадку адсорбції із водних розчинів записується таким чином:

$$a = \frac{a_m \cdot K \cdot C/C_s}{(1 + K \cdot C/C_s) \cdot (1 - C/C_s)^{1/2}}, \quad (1)$$

де a_m - ємність моношару, моль/кг; K - константа рівняння полімолекулярної адсорбції; C і C_s - концентрації, відповідно, рівноважного та насиченого розчину адсорбатів, моль/м³.

Із даних табл.2 видно, що найкращі адсорбційні властивості по відношенню до бензойних кислот мають вінілпіридинові сорбенти, до складу яких входить значна кількість зшивачого агента дивінілбензолу (70-90%). Ємність пороласів ВП по бензойних кислотах у всіх випадках вища, ніж ємність гідрофобного полісорбу 60/100, який має задовільні характеристики пористої структури. Отже, у випадку поглинання бензойних кислот вінілпіридиновими сорбентами крім ван-дер-ваальсовської взаємодії відчутний внесок у адсорбцію вносить

Таблиця 2

Адсорбційні параметри поглинання органічних речовин
полісорбамі

Сорбент	Параметр	п-Хлор-анілін	Бензой-на кислота	м-Оксибен-зойна кислота	о-Аміно-бензойна кислота
Поролас:					
ВП-1	a_m , МОЛЬ/КГ	1,18	1,55	1,20	0,66
	K	6,23	4,30	21,93	12,32
	K_T , М ³ /КГ	0,31	0,39	0,40	0,25
ВП-2	a_m , МОЛЬ/КГ	1,42	1,81	1,25	1,34
	K	13,54	7,37	33,60	9,10
	K_T , М ³ /КГ	0,80	0,78	0,63	0,37
ВП-3	a_m , МОЛЬ/КГ	2,28	2,00	1,45	1,70
	K	12,90	12,50	36,30	11,10
	K_T , М ³ /КГ	1,23	1,45	0,79	0,67
500	a_m , МОЛЬ/КГ	2,20	2,10	1,65	1,48
	K	11,96	13,50	55,10	11,26
	K_T , М ³ /КГ	1,10	1,66	1,37	0,51
501	a_m , МОЛЬ/КГ	2,20	1,83	1,50	--
	K	11,96	9,11	44,40	--
	K_T , М ³ /КГ	1,10	0,97	1,00	--
Полісорб					
60/100	a_m , МОЛЬ/КГ	1,48	1,22	0,64	0,61
	K	13,51	4,96	18,71	12,30
	K_T , М ³ /КГ	0,83	0,35	0,18	0,23

полярне зв'язування по піридиновому азоту матриці полісорба.

У загальному випадку адсорбція органічних речовин на гліцедилметакрилатних сорбентах також зумовлена двома механізмами взаємодії: ван-дер-ваальсовим та водневими зв'язками. Енергія останніх залежить від конкурентної взаємодії адсорбату с активними центрами на поверхні сорбента та з молекулами розчинника (води).

Параметри рівноважної адсорбції органічних речовин
на гліцедилметакрилатних сорбентах

Адсорбат	G-60		G-55-5		G-50-10		G-30-30		G-10-50	
	a_m	K	a_m	K	a_m	K	a_m	K	a_m	K
	МОЛЬ КГ		МОЛЬ КГ		МОЛЬ КГ		МОЛЬ КГ		МОЛЬ КГ	
Бензол	0,3	3,1	0,3	5,7	0,4	5,5	0,6	6,5	0,8	11,3
Анілін	1,6	23,1	1,9	21,2	1,7	21,5	--	--	1,7	22,8
Фенол	2,4	20,9	2,5	20,0	2,5	20,3	--	--	--	--
m-Аміно- фенол	1,0	17,1	1,0	13,5	0,9	16,2	0,9	12,9	0,8	10,9
Пірока- техін	--	--	2,0	71,0	--	--	2,0	72,1	2,1	70,0
p-Хлор- анілін	1,3	7,2	1,4	7,1	1,4	7,0	1,4	10,3	1,5	9,3
Бензойна кислота	0,4	5,8	0,6	5,6	0,5	9,6	0,6	14,0	0,8	11,2
o-Аміно- бензойна кислота	0,5	17,0	0,6	24,6	0,6	21,9	0,7	20,4	0,8	18,6
Галлова кислота	0,5	6,6	0,5	5,5	0,5	6,0	0,3	6,0	0,2	7,3

З табл.3 видно, що для малорозчинних у воді речовин: бензолу, p-хлораніліну та бензойної кислоти із зростанням вмісту стиролу у матриці полісорба кількість поглинутої речовини зростає. Для речовин, що містять аміногрупи і добре розчинених у воді (анілін та p-амінофенол), спостерігається протилежна залежність. У випадку адсорбції галлової кислоти, пірокатехіну та фенолу найбільш ймовірно утворення водневих зв'язків між OH-групами молекули адсорбату та активними центрами матриці метакрилатного сорбента. Отже, із

збільшенням вмісту стиролу у зразках сорбентів вклад водневих зв'язувань в адсорбцію зменшується, тобто, із зростанням гідрофобності поверхні полімеру величина адсорбції цих речовин знижується.

При порівнянні адсорбційних характеристик процесу поглинання органічних речовин стирсорбом з добре вивченим полісорбом 60/100 було виявлено, що ємності моношару для стирсорба у всіх випадках приблизно у три рази більші, ніж для полісорба (як і їх питома поверхня), а константи модифікованого рівняння полімолекулярної адсорбції, котрі визначають теплоту сорбції при малому заповненні, близькі між собою. Це свідчить про те, що адсорбційні взаємодії на цих сорбентах мають однакову природу і зумовлені ван-дер-ваальсовими силами. Було встановлено, що об'єм адсорбційного простору одиниці маси стирсорбу (W), розрахований за рівнянням для набрякаючого сорбента, змінюється від $0,11 \cdot 10^{-3}$ до $0,53 \cdot 10^{-3}$ м³/кг в залежності від природи поглинутої речовини. При цьому величина W у всіх випадках менша тієї величини, на яку змінився об'єм цього сорбенту при набряканні у воді ($0,6 \cdot 10^{-3}$ м³/кг).

При вивченні регенерації сорбентів на основі полістиролу було показано, що для них зберігаються основні закономірності процесу елементної регенерації, характерні для стирол-дивінілбензолних сорбентів: для повної регенерації одного об'єму стирсорба досить чотирьох об'ємів розчинника.

В роботі показана можливість оцінки ступеню гідрофобності поверхні полімерних сорбентів, яка ґрунтується на аналізі адсорбційного процесу органічних речовин із водних розчинів. Як критерій гідрофобності поверхні полімерних сорбентів вибрана величина параметру (ϵ_0) -

вільної енергії взаємодії метиленової групи ($-\text{CH}_2-$) ряду карбонових кислот з поверхнею сорбенту, котра зв'язана з константою адсорбційної рівноваги таким виразом:

$$\ln[n (K_{\text{адс}} - 1)] = B - n \epsilon_0 \quad (2)$$

де $K_{\text{адс}}$ - константа адсорбційної рівноваги, n - число метиленових груп у молекулі речовин в гомологічному ряду; B - константа.

Величину (ϵ_0) визначали як тангенс кута нахилу прямої, представленої в координатах $\ln[n (K_{\text{адс}} - 1)]$ від n (рис.1).

Залежність $\ln[n (K_{\text{адс}} - 1)]$ від числа атомів вуглецю n в молекулі адсорбату.

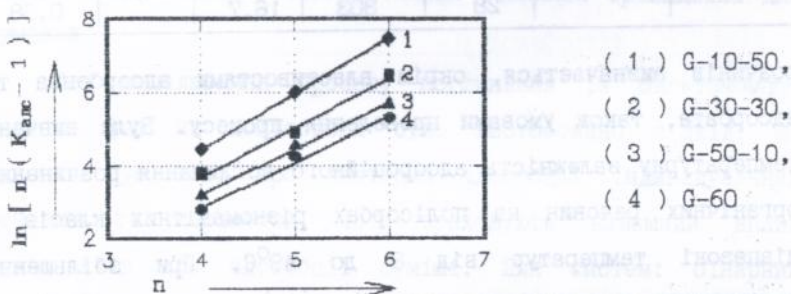


Рис.1

Зростання вмісту стиролу у зразках гліцедиїлметакрилатних сорбентів призводить до зростання вибраного параметру. Отже, поверхня адсорбентів стає більш гідрофобною. Цей висновок додатково підтверджено калориметричними даними про теплоти змочування цих сорбентів водою, логарифм котрих пропорційний вмісту стиролу у матриці полісорба. Цей факт дає можливість визначати диференційні теплоти змочування, коли відомий тільки хімічний склад полісорба.

Ефективність вилучення органічних речовин із водних

Термодинамічні параметри процесу адсорбції органічних речовин із водних розчинів на полімерних сорбентах

Сорбат	Сорбент	Т, °С	К	$-\Delta G^{\circ}$,	Q° ,	$-\Delta S^{\circ}$,
				кДж	кДж	кДж
				МОЛЬ	МОЛЬ	МОЛЬ К
п-Хлоранілін	60/100	8	5252	20,0	44,2	0,09
		18	4079	20,1		0,09
		28	1536	18,4		0,09
	У-77	8	20861	23,2	31,0	0,03
		18	11925	22,7		0,03
		28	8678	22,7		0,03
Фенол	60/100	8	1174	16,5	34,3	0,06
		18	740	16,0		0,06
		28	450	15,2		0,06
	У-77	8	2596	18,4	42,1	0,08
		18	1231	17,2		0,08
		28	803	16,7		0,08

розчинів визначається, окрім властивостями адсорбента та адсорбата, також умовами проведення процесу. Було вивчено температурну залежність адсорбційного поглинання розчинених органічних речовин на полісорбах різноманітних класів у діапазоні температур від 8 до 49°C. При збільшенні температури для всіх досліджених систем властиве зменшення кількості адсорбованої речовини.

З використанням ізостер адсорбції, одержаних із ізотерм, знятих при різних температурах, були розраховані термодинамічні характеристики процесу. В табл.4, як приклад, наведено ці параметри для адсорбції п-хлораніліну та фенолу на полімерних сорбентах полісорб 60/100 та Wofatite У-77. Встановлено, що величина вільної енергії Гіббса мало залежить від температури, а зміна ентропії при адсорбції у всіх випадках має від'ємне значення, що вказує на упорядкування в системі під дією поля адсорбента. Стандартна ізостерична

теплота адсорбції органічних речовин на гідрофобних полімерних сорбентах більша, ніж на гідрофільних.

Закономірності адсорбції сумішей органічних речовин із водних розчинів на полімерних сорбентах

При адсорбції сумішей органічних речовин із водних розчинів на полісорбах загальною особливістю для всіх вивчених систем було зменшення кількості адсорбованої речовини при адсорбції з багатоконпонентного розчину у порівнянні з індивідуальним розчином.

Парціальні ізотерми адсорбції бінарних сумішей органічних речовин із водних розчинів на пористих полімерних матеріалах описувалися з використанням рівняння Фрейндліха для сумішей.

Для моделювання процесу поглинання із багатоконпонентних фаз на полісорбах було застосовано підхід, що використовує дані про ізотерми адсорбції індивідуальних речовин та параметри, які враховують взаємний вплив компонентів при адсорбції суміші. Для систем: бінарний водний розчин речовин 1 і 2 (система I) та бінарний водний розчин речовин 1* і 2 (система II), було одержано таке співвідношення:

$$\frac{K_1}{K_1^*} \frac{(\lambda_{12})^{n_1 - 1}}{(\lambda_{1^*2})^{n_1^* - 1}} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_1^*} A, \quad (3)$$

де Γ_1, Γ_1^* - константи Генрі при адсорбції речовини 1 та 1*, відповідно, з індивідуального розчину, K_1, K_1^*, n_1, n_1^* - константи рівняння Фрейндліха для сумішей, котрі знаходяться

Параметр А для розглянутих пар бінарних сумішей речовин.

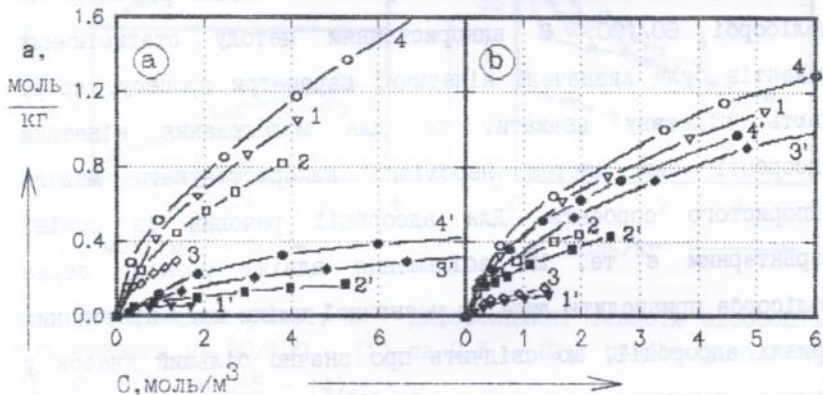
Пара речовин в суміші	Параметр А
Адсорбент - полісорб 60/100	
(Фенол - п-нітроанілін) - (нітробензол - п-нітроанілін)	0,80
(Фенол - п-нітрофенол) - (нітробензол - п-нітрофенол)	0,90
(п-Нітроанілін - фенол) - (п-нітрофенол - фенол)	1,10
(п-Нітрофенол - нітробензол) - (п-нітроанілін - нітробензол)	1,40
Адсорбент - полісорб G-5	
(Фенол - п-нітроанілін) - (нітробензол - п-нітроанілін)	0,60
(Фенол - п-нітрофенол) - (нітробензол - п-нітрофенол)	0,70
(п-Нітроанілін - фенол) - (п-нітрофенол - фенол)	1,00
(п-Нітрофенол - нітробензол) - (п-нітроанілін - нітробензол)	1,00
Адсорбент - поролас ВП-3	
(Фенол - п-нітроанілін) - (нітробензол - п-нітроанілін)	1,15
(Фенол - п-нітрофенол) - (нітробензол - п-нітрофенол)	0,54
(Масляна кислота - фенол) (валеріанова кислота - фенол)	0,80
(Валеріанова кислота - фенол) (адипінова кислота - фенол)	1,10
(Адипінова кислота - фенол) (лимона кислота - фенол)	0,70

з індивідуальних ізотерм, λ_{12} і λ_1^*2 - параметри, що відображають взаємний вплив компонентів при їх адсорбції з суміші, А - коефіцієнт співвідношення між лівою та правою

частинами виразу (3).

Розроблений підхід був використаний для дослідження адсорбції ряду органічних речовин з бінарних сумішей на гідрофобному полісорбі 60/100 та гідрофільних сорбентах G-5 і ВП-3. Із аналізу даних, наведених в табл.5, можна зробити висновок, що запропонований підхід дає змогу з достатнім для практичного використання ступенем точності прогнозувати закономірності адсорбції органічних речовин з бінарних сумішей, при наявності даних про індивідуальні ізотерми адсорбції речовин та про парціальні ізотерми адсорбції компонентів базової суміші.

Парціальні ізотерми адсорбції валеріанової кислоти та фенолу на полімерних сорбентах.



а - на 60/100, б - на 3-ВП; при відношенні концентрацій компонентів у розчині до адсорбції (1, 1') - 4:1, (2, 2') - 1:1, (3, 3') - 1:4, (4, 4') - із індивідуальних розчинів; (світлі символи - валеріанова кислота, темні - фенол)

Рис.2.

Досліджено також адсорбцію органічних речовин із водних розчинів бінарних сумішей на гідрофобному 60/100 та гідро-

фільних G-5 і ВП-3 полімерних сорбентах зі зміною початкового співвідношення молярних концентрацій компонентів суміші у розчині від 1:4 до 4:1. Як видно із даних рис.2, співвідношення концентрацій компонентів у суміші до адсорбції відбивається на всьому ході парціальних ізотерм адсорбції окремих речовин. За критерій оцінки адсорбційної поведінки органічних речовин при їх поглинанні пористими полімерними сорбентами із багатоконцентних розчинів були вибрані значення λ_{12} і λ_{21} . Аналіз цих коефіцієнтів дає змогу визначати механізми поглинання полісорбтами органічних речовин із водних розчинів їх сумішей.

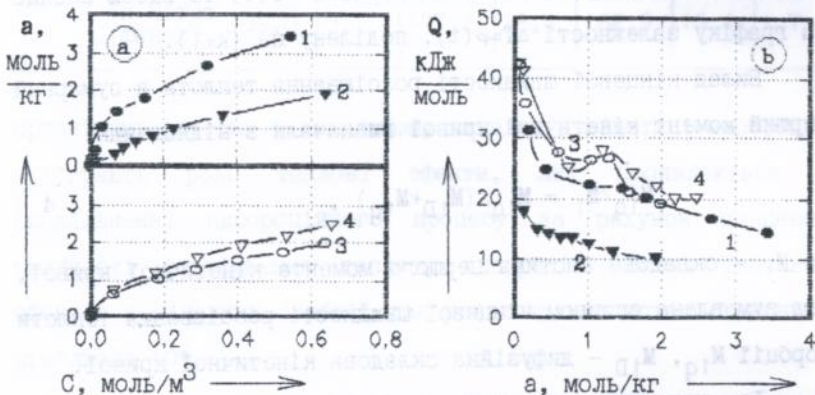
Для вивчення механізму поглинання розчинених органічних речовин була досліджена кінетика адсорбції нітробензолу та п-нітрофенолу, а також із їх суміші в водних розчинах на полісорбі 60/100. З використанням методу статистичних моментів були визначені кінетичні параметри процесу, котрі дають підставу вважати, що для моделювання кінетики адсорбції цих систем необхідно використовувати модель біпористого сорбента. Для адсорбції речовин із суміші характерним є те, що збільшення вдвічі розміру зерна полісорба призводить лише до незначної зміни ходу кінетичних кривих адсорбції, що свідчить про значно більший внесок у процес переносу речовини дифузії у первинній пористій структурі, де коефіцієнт дифузії визначається не фракційним розміром зерна, а розміром внутрішніх пористих утворень (первинних глобулярних структур).

Адсорбційно-калориметричне дослідження процесу сорбції органічних речовин із водних розчинів на полісорбах

Для вивчення закономірностей адсорбції органічних

речовин на пористих полімерних матеріалах був використаний метод адсорбційної калориметрії. Із даних рис.3 видно, що хід ізотерм адсорбції нітробензолу та п-нітрофенолу на гідрофобному 60/100 та гідрофільному полісорбах G-5 змінюється симбатно. При цьому, залежності диференціальних теплот адсорбції від кількості поглиненої речовини відмінні для вивчених адсорбентів, що пояснюється різним механізмом формування адсорбційних шарів.

Ізотерми та теплоти адсорбції органічних речовин на полісорбах.



а - ізотерми адсорбції, б - диференціальні теплоти адсорбції нітробензолу на 60/100 - (1) та G-5 - (2), п-нітрофенолу на 60/100 - (3) та G-5 - (4).

Рис.3

Процес поглинання органічних речовин із водних розчинів пористими полімерними сорбентами є екзотермічним. Якщо теплові ефекти при адсорбції значні, то на кінетику процесу впливають термодифузійні явища та швидкість дисипації теплової енергії. З цієї причини було проведено паралельне дослідження процесів тепло- і масопереносу при поглинанні

Д-р В. Стефанів
АН України

нітробензолу та п-нітрофенолу полімерними сорбентами.

Для оцінки впливу теплових ефектів на кінетику адсорбції органічних речовин полісорбтами був використаний метод, що ґрунтується на одночасному аналізі досліджуваних температурної та кінетичної залежностей за допомогою їх моментів. Експериментальне значення M_k (моменту кінетичної кривої k-го порядку) приймали як площу, що обмежена кінетичною кривою $\gamma(t)$, віссю ординат та прямою $\gamma(t)=1$ на графіку залежності $\gamma=\varphi(t^k)$. Експериментальні значення μ_k (моменту температурної кривої k-го порядку) чисельно визначали як площу, що обмежена кривою $\Delta T(t)$ та віссю абсцис на графіку залежності $\Delta T=\varphi(t)$, поділену на $(k+1)$.

Вклад кінцевої швидкості розсіювання теплоти в сумарний перший момент кінетичної кривої визначали з відношення:

$$M_{1q}/M_1 = M_{1q}/(M_{1D}+M_{1q}), \quad (4)$$

де M_1 - складова частина першого момента кінетичної кривої, яка зумовлена впливом кінцевої швидкості розсіювання теплоти сорбції M_{1q} , M_{1D} - дифузійна складова кінетичної кривої.

Із наведених у табл.6 даних виходить, що вклад зовнішнього теплопереносу у загальний масоперенос для цих систем досить помітний. Можна зробити висновок, що цей вклад вдвічі більший у випадку адсорбції розчинених органічних речовин на гідрофільному полісорбі, ніж на гідрофобному. Це може бути зумовлено тим, що дифузія у матриці полісорба С-5 відбувається швидше, ніж зовнішній теплоперенос, у порівнянні з сорбентом 60/100, у якого густина шивки більша. Коефіцієнт зовнішнього теплообміну h мало залежить від хімічної природи поглинутої речовини.

При лінійній ізотермі адсорбції полісорбтами розчинених

Таблиця 6

Параметри, які характеризують процеси тепло- та масопереносу при адсорбції розчинених органічних речовин на полісорбах.

Сорбент	Речовина	$q,$	$\lambda \cdot 10^3,$	$M_1,$	$M_{1q},$	$M_{1D},$	$M_{1q},$	$h \cdot 10^4,$
		$\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{моль}}{\text{кг К}}$				$\frac{\text{Дж}}{M_1},$	$\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \text{с К}}$
				с	с	с	%	
60/100	Нітро-бензол	34,7	6,0	417,8	20,6	401,3	4,9	2,4
	п-Нітро-фенол	43,4	3,3	464,3	15,7	452,5	3,4	2,2
G-5	Нітро-бензол	23,0	4,8	111,0	12,6	102,6	11,4	2,2
	п-Нітро-фенол	39,0	3,1	177,2	18,4	162,9	10,4	1,7

органічних речовин у загальному випадку в кінетиці адсорбції відіграють роль теплові ефекти, які проявляються у сповільненні адсорбційного процесу за рахунок кінцевої швидкості розсіювання теплоти адсорбції. Вклад теплових ефектів у кінетику сорбції для розглянутих систем становить приблизно 10%.

Використання нового класу полімерних сорбентів - "стиросорбів" для очищення стічних вод

Одержані результати по адсорбції на новому типі полімерних сорбентів - стиросорбі лягли в основу розробки технологічної схеми очищення зворотних конденсатів від дихлоретану. Проведені дослідження динаміки адсорбції на полістирольному сорбенті та розраховані основні технологічні параметри цього процесу. Показано, що для розрахунку вихідної кривої дихлоретану з достатнім для практичного використання ступенем точності можна застосовувати рівняння зовнішньо-

дифузійної динаміки адсорбції. Встановлено, що при роботі однієї адсорбційної колони завантажений адсорбент відпрацьовується тільки на 80,3%, тому у технологічній схемі краще використовувати три адсорбційних фільтри з перехресним рухом водного потоку та регенераційного розчину. Регенерацію відпрацьованого сорбента запропоновано проводити н-пропіловим спиртом. Використання в технологічній схемі стирсорбту дозволяє зменшити експлуатаційні витрати за рахунок збільшення часу адсорбційного фільтроциклу. За результатами дослідження та розрахунків були видані вихідні дані для розробки технологічної схеми очищення зворотних конденсатів Калуського хімкомбінату.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Проведені систематичні дослідження впливу хімічного складу матриці полісорбтів на закономірності адсорбції органічних речовин та їх сумішей з водних розчинів. Встановлено, що на поглинання розчинених речовин пористими полімерними матеріалами впливає конкурентна взаємодія адсорбату з активними центрами на поверхні сорбента та з молекулами розчинника.

2. Показана можливість оцінки ступеню гідрофобності поверхні сорбентів по величині адсорбції органічних речовин одного гомологічного ряду із їх водних розчинів. Критерієм оцінки вибрана величина вільної енергії взаємодії метиленової групи з поверхнею сорбента. Одержані результати підтвержені калориметричними даними про диференційні теплоти змочування гліцедилметакрилатних сорбентів водою.

3. Визначені термодинамічні параметри адсорбційного процесу на підставі температурних залежностей. Показано, що

при збільшенні температури властиве зменшення кількості адсорбованої органічної речовини незалежно від хімічного складу полісорбу.

4. Розроблено підхід для моделювання адсорбції бінарних сумішей, який дає змогу прогнозувати закономірності поглинання органічних речовин з двокомпонентних фаз при наявності даних про індивідуальні ізотерми адсорбції речовин та про парціальні ізотерми адсорбції компонентів базової суміші.

5. На основі одержаних залежностей диференційних теплот адсорбції від кількості поглиненої речовини та ізотерм адсорбції нітробензолу та п-нітрофенолу на гідрофобному 60/100 та гідрофільному G-5 полісорбах відмічено різницю у формуванні адсорбційного шару. Встановлено, що межа розділу у системі пористий полімерний матеріал - водний розчин органічної речовини суттєво залежить від природи функціональних груп адсорбату.

6. Досліджені процеси тепло- і масопереносу при адсорбції із водних розчинів на пористих полімерних матеріалах. Із аналізу кінетичних параметрів адсорбції нітробензолу, п-нітрофенолу та їх суміші на полісорбі 60/100 встановлена необхідність використання для опису цих систем моделі біпористого сорбенту.

7. Вперше проаналізовано вклад теплових ефектів у загальний масоперенос при поглинанні розчинених у воді органічних речовин, який проявляється у сповільненні адсорбційного процесу за рахунок кінцевої швидкості розсіювання теплоти адсорбції.

8. На основі проведених досліджень запропонована технологічна схема очищення водних розчинів на новому типі полімерних сорбентів - стирсорбі.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО У РОБОТАХ:

1. Равновесная адсорбция некоторых растворенных органических веществ на винилпиридиновых полимерных сорбентах / В.В.Подлеснюк, Л.Е.Фридман, Е.А.Фесенко, Клименко Н.А., В.А.Баскаков., Харина Г.П. // Химия и технология воды. - 1992. - Т.14, № 1. С.20-25.
2. Оценка степени гидрофобности метакрилатных полимерных сорбентов по адсорбции из водных растворов / Л.Е.Фридман, В.В.Подлеснюк, Е.А.Фесенко, И.Градил // Химия и технология воды. - 1992. - Т.14, № 11. - С.810-812.
3. Подлеснюк В.В., Фесенко Е.А., Клименко Н.А. Адсорбция бинарных эквимольных смесей некоторых производных бензола из водных растворов на полимерных сорбентах с различным химическим составом // Химия и технология воды. - 1994. - Т.16, № 1. С.6-11.
4. Abschätzung der Hydrophobizität von Adsorberpolymeren und Aktivkolen aus Adsorptionmessungen / V.V.Podlesnyuk, R.M.Marutovsky, E.A.Fesenko, K.-H.Radeke // Chem. Technik - 1994. - V.46, № 5. - S.269-270.
5. Подлеснюк В.В., Фридман Л.Е., Фесенко Е.А. Адсорбция бинарных смесей органических веществ из водных растворов на полимерных сорбентах // Журн. физ. химии. - 1994. - Т.68, № 8. - С.1452-1454.
6. Фесенко Е.А., Подлеснюк В.В., Клименко Н.А. Использование пористых полимерных сорбентов для глубокой очистки сточных вод от органических веществ // Proc. 1th Hungarian - Ukrainian Conf. on Carpathian Euroregion Ecology. - 1994. - P.77.
7. Adsorption of some organic compounds onto mesoporous adsorbents / S. Mikhalovsky, M. Levchenko, E. Fesenko,

- V.Strashko //American Institute of Chemical Engineers. 1995 Annual Meeting. Symposium on the Fundamentals of Adsorption and Ion Exchange. Miami, USA. (Submitted for presentation) - 1995. - P.34.
- 8.Адсорбция органических веществ из водных растворов пористыми терполимерами на основе этилендиметакрилата / В.В.Подлесник, Н.А.Клименко, И.Градил, Е.А.Фесенко // ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ВОДЫ. - 1995. - Т.17. - № 3. - С.227-231.
- 9.Термодинамические параметры процесса адсорбции органических веществ из воды полимерными сорбентами / В.В.Подлесник, Н.А.Клименко, Е.А.Фесенко, Л.А.Савчина // ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ВОДЫ. - 1996. - Т.18, № 1.

SUMMARY

Fesenko E.A. Adsorption of organic substances and their mixtures from water solutions on hydrophilic and hydrophobic polymeric sorbents.

Dissertation for competition for a degree of Ph.D. (Speciality 02.00.11 - Colloidal Chemistry). Institute of Colloid Chemistry and Chemistry of Water. National Academy of Science of Ukraine. Kiev. 1996.

Nine scientific works are defended which are devoted to the systematic research of adsorptive behavior of hydrophilic and hydrophobic porous polymeric materials under of equilibrium and non-equilibrium conditions and in the event of adsorption of organic substances from their mixtures in the water solutions depending of chemical composition of polysorbents. Thermodynamic parameters of the process are identified, the features of adsorption in these

systems are investigated, a new approach to the process to the binaru mixtures adsorption describing is proposed, an impact of thermal effects on kinetics of adsorption of dissolved organic substances is demonstrated. Technological scheme for purification of water with application of new type of polymeric materials has been proposed.

АННОТАЦІЯ

Фесенко Е.А. Адсорбція органічних речовин і їх смесей із водних розчинів на гідрофільних і гідрофобних полімерних сорбентах.

Дисертація на соискание ученої ступені кандидата хімічних наук по спеціальності 02.00.11 - колоїдна хімія. Інститут колоїдної хімії і хімії води НАН України, Київ, 1996.

Захищається дев'ять научних робіт, які присвячені систематичному вивченню адсорбційного поведіння гідрофобних і гідрофільних пористих полімерних матеріалів в рівноважних і нерівноважних умовах при поглиненні органічних речовин і їх смесей із водних розчинів в залежності від хімічного складу полісорбів. Визначені термодинамічні параметри процесу, досліджені особливості адсорбційного поглинення в цих системах, запропоновано підхід для моделювання поглинення бінарної суміші речовин, показано вплив теплових ефектів на кінетику адсорбції розчинених органічних речовин. Представлено технологічну схему очищення води з використанням нового типу полімерних матеріалів.

Ключові слова: адсорбція, розчин, полісорб, поверхня, термодинамічні параметри, суміш, кінетика, теплові ефекти.



AB 34.369