

АДСОРБЦИЯ ароматических СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ ШЛАКОМ

Изучена адсорбция низкомолекулярных ароматических соединений на шлаковом сорбенте. Показано влияние кислотности раствора на адсорбцию слабых ароматических электролитов. Выведены уравнения адсорбции. Определены основные типы взаимодействия: дисперсионное, электростатическое индукционное и ориентационное, межмолекулярная водородная связь, образование ионных пар. Показано, что низкомолекулярные ароматические соединения адсорбируются в недиссоциированной форме.



Введение

Изучение сочетания химии поверхности шлаковых адсорбентов и природы межмолекулярных взаимодействий с различными сорбатами позволяет оптимизировать технологические процессы очистки вод. При создании технологических схем адсорбционной очистки вод необходимо иметь сведения об адсорбируемости ряда органических соединений на шлаках, их отсутствие затрудняет выбор оптимального режима технологического цикла «адсорбция – десорбция».

При изучении адсорбции низкомолекулярных ароматических соединений на шлаковом сорбенте в качестве сорбатов выбраны наиболее распространенные загрязнители сточных вод предприятий ряда отраслей промышленности: фенол, *n*-нитрофенол, анилин и *n*-нитроанилин. Одной из причин адсорбции плоских молекул ароматических производных бензола на гидроксильной поверхности кремнезема

Э.Б. Хоботова*,

доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой химии, Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

И.В. Грайворонская, аспирант, Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

А.С. Власенко, ведущий инженер отдела технологии органических соединений ГНУ НТК Институт монокристаллов НАН Украины

являются водородные связи π -электронов бензольного кольца с поверхностными силанольными группами [1].

В качестве шлакового сорбента использовался шлак Побужского ферроникелевого комбината (ПФНК) производства сплава FeNi. Ранее [2] было показано, что основными поверхностными функциональными группами шлаковых частиц являются силанольные Si-OH и силоксановые Si-O-Si группы. Причем доля силанольных групп возрастает при увеличении степени гидроксильирования поверхности, характерной для кислотной активации шлака. Согласно литературным данным [3] концентрация поверхностных силанольных групп на гидроксильированной поверхности кремнезема невысока и составляет 5.

$$\frac{\text{ОН - групп}}{\text{нм}^2}$$

Цель работы – определение кинетических характеристик адсорбции ароматических соединений шлаковым сорбентом, количественное описание процесса адсорбции и выявление основных типов взаимодействий.

*Адрес для корреспонденции: chemistry@khadi.kharkov.ua



Таблица 1

Эффективность адсорбционного извлечения ароматических соединений шлаком ПФНК, активированным 0,5 М раствором H_2SO_4

Растворы соединений (0,01 г/дм ³)	Эффективность извлечения сорбатов, %
<i>n</i> -нитрофенол	26,0
фенол	32,7
анилин	42,9
<i>n</i> -нитроанилин	94,5

Адсорбцию проводили в статическом режиме в течение 3 сут. Концентрации соединений в растворе определяли методом газовой хроматографии.

Согласно результатам адсорбции (табл. 1) ароматические соединения можно расположить в ряд увеличения эффективности адсорбции:

n-нитрофенол < фенол < анилин < *n*-нитроанилин.

Различная адсорбция молекул ароматических соединений может определяться рядом факторов, связанных с их химической природой, среди которых величина постоянного дипольного момента, вероятность образования водородной связи ароматических молекул с молекулами воды и ОН-группами гидроксильной поверхности адсорбента, способность к диссоциации

соединений как слабых электролитов, так и др. Симметричное расположение гидрофильной и гидрофобной групп создает условия для фиксированной ориентации молекул в адсорбционной фазе, что делает возможной плотную их упаковку на поверхности шлакового сорбента.

Большое значение для адсорбции ароматических соединений имеет межмолекулярная водородная связь, образующаяся между функциональными группами поверхности адсорбента и ароматических веществ. Энергия водородной связи в 2-4 раза больше энергии дисперсионного взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью. Наиболее эффективно в подобное межмолекулярное взаимодействие вступают группы –ОН и –NH₂.

Менее выраженная адсорбция *n*-нитрофенола по сравнению с фенолом, вероятно, связана с оттягиванием электронной плотности из бензольного кольца молекулы фенола нитрогруппой, в результате чего отрицательный заряд на атоме кислорода уменьшается, что приводит к ослаблению водородной связи между фенольной группой и ОН-группами поверхности шлака. Для анилина и *n*-нитроанилина аналогичный эффект не наблюдается.

Определено уменьшение концентрации анилина в растворе во времени при протекании адсорбции шлаком (рис. 1). При этом эффективность процесса и величина адсорбции *a* возрастают (табл. 2). При начальном значении рН 6,7 практически отсутствует ионизация как молекул анилина, так и кислотных групп поверхности шлака. Рассчитана доля неионизированных молекул (1- α) [1] анилина (органического основания с $K_b = 3,82 \cdot 10^{-10}$ [4]):

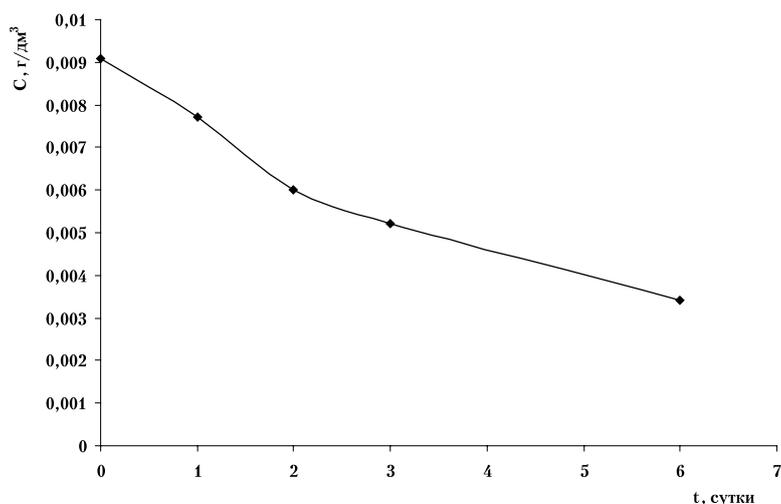


Рис. 1. Уменьшение концентрации анилина в растворе при адсорбции шлаком ПФНК.

Таблица 2

Изменение показателей сорбции анилина шлаком ПФНК во времени (статический режим адсорбции)

Время выдержки, сут	рН раствора в конце адсорбции	$C_{\text{анилина}}, \text{ мг/дм}^3$	Величина адсорбции $a, \text{ мг/г}$	Эффективность извлечения анилина, %
0	6,7	9,1	-	-
1	5,8	7,7	0,028	15,4
2	4,6	6,02	0,062	33,8
3	-	5,2	0,078	42,9
6	6,4	3,4	0,114	62,6

Подобный механизм адсорбции возможен и для *n*-нитроанилина.

$$(1-\alpha) = \frac{1}{1 + K_b [H^+] 10^{14}} = \frac{1}{1 + 3,82 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{6,7} \cdot 10^{14}} = 0,9924$$

Таким образом, 99,24 % молекул анилина пребывают в неионизированной форме. Сорбция неионизированных молекул анилина происходит в результате протонирования молекулы и образования ионной пары по схеме:



без вытеснения ионов водорода в раствор [1]. Усиление адсорбции за счет дополнительного взаимодействия поверхностных функциональных групп с неионизированными молекулами слабых электролитов имеет важное практическое значение при глубокой очистке вод.

В работах [1, 5] показана независимость величины адсорбции ряда ароматических соединений активными углями от рН раствора, что авторы связали с преобладающей адсорбцией неионизированных и менее гидратированных молекул. Таким образом, увеличение эффективности адсорбции слабых ароматических электролитов на шлаковых частицах объясняется уменьшением способности электролитов к диссоциации, а именно [4]:

	<i>n</i> -нитрофенол	<	фенол	<	анилин	<	<i>n</i> -нитроанилин
	$Ka = 7,08 \cdot 10^{-8}$		$Ka = 1,3 \cdot 10^{-10}$		$Kb = 3,82 \cdot 10^{-10}$		$Kb = 1,05 \cdot 10^{-13}$
(1-α)	0,739		0,999		0,992		0,999

Отклонение в ряду по величинам констант диссоциации K_a для фенола и *n*-нитрофенола можно объяснить более сильной диссоциацией *n*-нитрофенола и образованием отрицательно заряженных частиц $C_6H_5O^-$, электростатическая составляющая адсорбции которых уменьшается при отталкивании от отрицательно заряженной поверхности.

Представляет интерес изучение влияния кислотности раствора на адсорбцию слабых ароматических электролитов шлаком ПФНК. Смещение рН как в кислую, так и в щелочную область уменьшает адсорбцию *n*-нитроанилина (табл. 3). Доля неионизированных молекул велика в каждом случае: 99,24 % (рН 3); 99,99 % (рН 6,7); ≈100 % (рН 10).

Отсюда следует, что степень ионизации *n*-нитроанилина как слабого электролита и появление положительного заряда на его молекуле в кислых средах не определяет величину адсорбции. В противоположном случае в кислой среде наблюдалось бы увеличение адсорбции за счет электростатического взаимодействия молекул с отрицательно заряженной поверхностью шлака. Торможение адсорбции *n*-нитроанилина, вероятно, вызвано влиянием кислотности раствора на свойства поверхности шлака. В кислой области подавляется диссоциация силанольных групп и уменьшается отрицательный потенциал поверхности. В щелочной области происходит разрушение гелеобразного слоя силикатной кислоты, играющего немаловажную роль в протекании адсорбции.



Таблица 3

Влияние кислотности раствора на адсорбцию *n*-нитроанилина шлаком ПФНК в статическом режиме в течение 3 сут

рН раствора	Концентрация <i>n</i> -нитроанилина, мг/дм ³	
	начальная	конечная
3,95	3,47	3,10
6,7	4,51	2,44
10,0	3,75	3,42

Изотерма адсорбции *n*-нитроанилина (рис. 2), полученная в статическом режиме, свидетельствует о положительной величине адсорбции в широком интервале равновесных концентрациях сорбата C_p . Оптимальным условиям адсорбции отвечает $C_p = 2,44$ мг/л или отношение «сорбат (мг): сорбент (г)» = 0,24 : 1. Наличие максимума на изотерме адсорбции связано с диполь-дипольным отталкиванием молекул в адсорбционном слое, единообразная ориентация которых связана с дисперсионным взаимодействием углеродного скелета с атомами поверхности.

Если за величину предельной удельной адсорбции a_∞ принять значение, соответствующее максимуму изотермы адсорбции, то возможно рассчитать эффективную удельную поверхность адсорбента S_a [1]:

$$S_a = \frac{V_a}{h} = \frac{a}{h} \frac{V_M}{\rho} = \frac{a}{h \rho} \frac{M}{\rho} = \frac{1,52 \cdot 10^6 \cdot 138}{1,424 \cdot 0,37 \cdot 10^7} = 0,4 \text{ м}^2/\text{г}$$

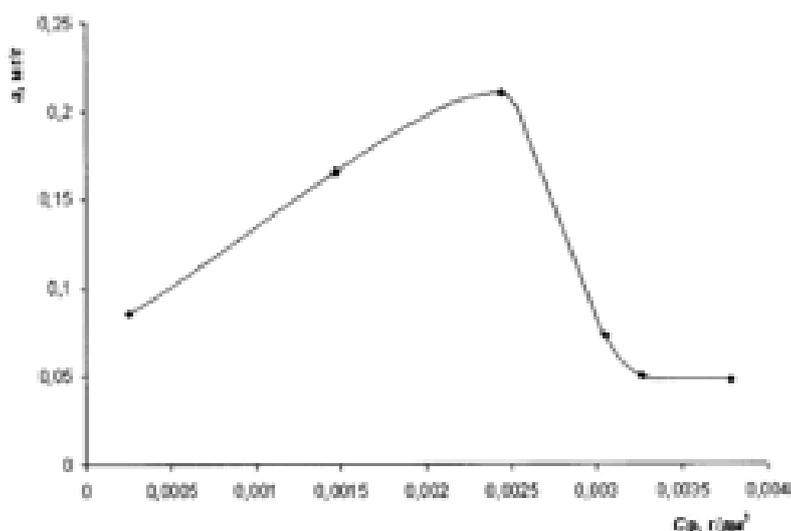


Рис. 2. Изотерма адсорбции *n*-нитроанилина шлаком ПФНК (статический режим).

где V_M — молярный объем *n*-нитроанилина;

M — молярная масса *n*-нитроанилина 138 г/моль;

ρ — плотность *n*-нитроанилина 1,424 г/см³ [6];

h — «толщина» мономолекулярного слоя, образующегося на непористой поверхности, равная для производных бензола толщине бензольного кольца 0,37 нм [1].

Величина S_a обеспечивается разрыхлением поверхности, присутствием большого количества осколочного материала, но не пористостью. Пористость шлака составляет 47 %, однако большинство пор замкнутые, что характерно для материалов, подвергнутых высокотемпературной обработке. Открытая пористость, определенная по разности объемов единицы массы адсорбента и истинным объемом твердого материала, составляет 0,0303 см³/г или 3,03 %. Поэтому адсорбция ароматических соединений протекает не в порах, а на открытой поверхности шлака, подобное явление обнаружено для адсорбентов различной природы [1].

Восходящему участку изотермы адсорбции соответствует линейная изотерма Фрейндлиха $\lg a = 1/n \lg C_p + \lg K$ и изотерма в координатах

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{C}$$

согласно которым получены уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра. Вид уравнения Фрейндлиха следующий:

$$a = 8,91 C_p^{0,39},$$

где константа $K = 8,91$ моль/дм³.

Уравнение Ленгмюра:

$$A = A_{\text{пред}} \frac{KC}{KC + 1} =$$

$$1,8 \cdot 10^{-3} \frac{2,8 \cdot 10^5 C}{2,8 \cdot 10^5 C + 1}, \text{ ммоль/г.}$$

Большая величина константы адсорбции $K = 2,8 \cdot 10^5$ дм³/моль определялась видом изотермы адсорбции, ее круто восходящей ветвью. Изменение изобарно-изотермического потенциала при адсорбции *n*-нитроанилина шлаком ПФНК равно

$$\Delta G = -2,3R298 \lg K = -3,1 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль.}$$

Высокие значения K и величины $-\Delta G = 31$ кДж/моль свидетельствуют об эффективности протекания адсорбции *n*-нитроанилина на шлаковом адсорбенте.

те. Адсорбция ароматических соединений протекает как за счет взаимодействия с поверхностными функциональными группами, так и в результате дисперсионного взаимодействия, т.е. является результатом двух параллельно устанавливающихся равновесий.

Адсорбируемые ароматические соединения обладают достаточно большим постоянным дипольным моментом μ [7]: $\mu_{\text{анилина}} = \mu_{\text{фенола}} = 1,53$; $\mu_{\text{нитрофенола}} = 5,01$; $\mu_{\text{нитроанилина}} = 6,32$. В данном случае дополнительно проявляется их индукционное электростатическое взаимодействие с поверхностью адсорбента. Авторы работ [8, 9] показали, что на неполярной углеродной поверхности вклад индукционного взаимодействия в общую энергию адсорбции составляет всего 10 %. Прогнозируется, что при достаточно высокой полярности соединений шлакового адсорбента доля подобного взаимодействия будет выше.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что основными типами взаимодействия «ароматический углеводород – шлаковый адсорбент» являются:

- ♦ дисперсионное взаимодействие между углеродным скелетом молекул сорбатов и атомами адсорбента;
- ♦ межмолекулярная водородная связь между функциональными группами органических молекул и поверхности адсорбента;
- ♦ водородная связь между π -электронами бензольного кольца и силанольными группами поверхности адсорбента;
- ♦ образование ионных пар между функциональными группами поверхности и протонированными функциональными группами недиссоциированных молекул сорбатов;
- ♦ электростатическое индукционное и ориентационное взаимодействие при диссоциации функциональных групп поверхности адсорбента и молекул сорбатов.

Заключение

Таким образом, правильный выбор партнеров для реализации различных видов межмолекулярных взаимодействий при адсорбции позволит решить практические задачи адсорбционной очистки сточных вод, среди которых – локальная очистка сточных вод, образующихся при определенных технологических операциях.



Литература:

1. Когановский А. М. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, И. Г. Рода. Л.: Химия, 1990. 256 с.
2. Грайворонская И. Повышение эффективности адсорбции — повышение экологической безопасности производственных процессов / И. Грайворонская, Э. Хоботова, В. Даценко, И. Марченко, В. Медникова, А. Бородкина // Вісник Харківського національного університету ім. В. Н. Каразіна. 2011. № 944. Вып. 6. С. 98-103.
3. Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
4. Несмеянов А. Н. Начала органической химии / А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов. Книга II. М.: Химия, 1974. 744 с.

Ключевые слова:

шлак, сорбент, адсорбция, ароматические соединения, кислотность

5. Ровинская Т. М. Оптимальные условия адсорбции ароматических соединений из промышленных сточных вод / Т. М. Ровинская // В кн.: Исследования в области промышленного применения сорбентов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 121-126.
6. Химическая энциклопедия. Т. 3. М.: Научное изд-во «Большая Российская энциклопедия», 1992. 639 с.
7. Осипов О. А. Справочник по дипольным моментам / О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский, 3 изд. М.: Высшая школа, 1971. 416 с.
8. Авгуль Н. Н. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях / Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, Д. П. Пошкус. М.: Химия, 1975. 384 с.
9. Margenay H. Theory of Intermolecular Forces / H. Margenay, N. R. Kestner. London: Pergamon Press, 1971. 400 p.

E.B. Khabotova, I.V. Graivoronskaya, A.S. Vlasenko

ZOOBENTHOS COMPOSITION AND STRUCTURE AS ECOLOGICAL STATE INDICATORS FOR A LAKE SYSTEM OF THE BURLA RIVER

Adsorption of low-molecular aromatic compounds by dross sorbent was studied. Influence of solution acidity on adsorption of aromatic weak electrolytes was shown. Adsorption equations were established. Basic interaction types such as dispersive, inductive and orientational electrostatic, intermolecular hydrogen bond and ion pairing were determined. It was revealed that low-molecular aromatic compounds are adsorbed at unionized form.

Key words: dross, sorbent, adsorption, aromatic compounds, acidity