

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВОГО КЛАСУ АДСОРБЕНТІВ — ПОЛІСОРБІВ

Розглянуто властивості нового класу адсорбентів — пористих полімерних матеріалів. Запропоновано підходи для аналізу структури полісорбів, опису рівноваги адсорбції індивідуальних органічних розчинених речовин та їхніх бінарних сумішей на цих сорбентах, показано шляхи практичного застосування полісорбів для очистки локальних потоків стічних вод з утилізацією поглинутих речовин.

Адсорбційні методи доочистки питної води та очистки стічних вод досить поширені, їх застосування дозволяє домагатися найповнішого знешкодження забруднених вод. Поряд із традиційними адсорбентами: активованим вугіллям, іонообмінними смолами останнім часом з метою вилучення специфічних органічних сполук починають застосовуватися пористі полімерні матеріали — полісорби, які є новим і ефективним класом адсорбентів [1]. Ці сорбенти різняться хімією поверхні та пористою структурою, змінюваними в процесі синтезу. Застосування полімерних сорбентів дозволяє селективно вилучати з водних потоків різноманітні речовини, що значно розширює межі використання адсорбційних методів [2].

В даній роботі викладено результати дослідження проблем, пов'язаних із ефективністю використання полімерних сорбентів у залежності від умов перебігу процесу адсорбції розчинених індивідуальних органічних речовин та їхніх бінарних сумішей.

Було вивчено гідрофобні полімерні сорбенти на основі стиролу-дивінілбензолу — “полісорби” та “пороласи” (табл. 1—2) та гідрофільні полімерні сорбенти на основі 2-метил-5-вінілпірідину (табл. 3).

Адсорбенти “полісорб” випускаються в промисловому масштабі на Черкаському в/о “Азот”. Їх отримували емульсійною гранульною полімеризацією в середовищі інертного розчинника, як ініціатор полімеризації використовували пероксид водню.

Дослідні зразки різнилися кількістю зшиваючого агента ДВБ, введеного в процесі поліме-

ризації, та кількістю інертного розчинника, в середовищі якого здійснювалася полімеризація.

Поролас Т — гідрофобний сополімер стиролу та дивінілбензолу (50 мас. %) було синтезовано в середовищі неінертного розчинника — толуолу, при цьому співвідношення сума мономерів — розчинник складало 1:1. Поролас Т випускається в промисловому масштабі на в/о “Азот” м. Дніпродзержинська.

Гідрофільні полімерні сорбенти на основі вінілпірідина (табл. 3) “пороласи ВП” синтезували суспензійною полімеризацією в середовищі неінертного розчинника толуолу, як зшиваючий агент використовували диметакриловий ефір триетиленгліколю (ТГМ) та дивінілбензол (ДВБ).

Дослідження адсорбційних властивостей полімерних сорбентів ми почали із вивчення їхньої пористої структури, внутрішньої будови та властивостей поверхні. Для цього використовували традиційні підходи: метод елементарного аналізу, визначення набухання полісорбів за центрифугуванням, визначення питомої поверхні за інертними газами [3], визначення адсорбційного об'єму пор [4], визначення розподілу пор за розмірами за рентгеноструктурним аналізом [5] та було запропоновано ряд нових методик [6—9].

Один із запропонованих методів стосується визначення середнього розміру пор полімерних сорбентів, виходячи з ізотерм адсорбції із водних розчинів на атестованому сорбенті стандартної речовини — п-хлораніліну [6]. Як відомо, середній розмір пор є однією із найважливіших характеристик сорбційних матеріалів і визначає сферу їх застосування [10]. Подібність адсорбцій-

Таблиця 1

Марка полісорбу	Фракційний склад, м 10 ³	Насипна маса, кг/дм ³	Питома поверхня за аргеном, м ² /кг 10 ³
15/100	0,31-1,25	0,44	40
30/100	0,25-0,80	0,33	97
40/100	0,31-1,25	0,30	150
60/100	0,31-1,25	0,27	380
30/80	0,25-0,80	0,47	30
30/130	0,31-1,25	0,25	177
30/150	0,31-1,25	0,23	187
30/170	0,31-1,25	0,22	180

Таблиця 2

Характеристики полімерного гідрофобного сорбенту “поролас Т”

Фракційний склад, м 10 ³	Насипна маса, кг/ дм ³	Питома поверхня, м ² /кг 10 ³	Адсорбційний об’єм пор, дм ³ /кг
0.31-1,1	0.60	700	0,37

Таблиця 3

Властивості адсорбентів на основі 2-метил-5-вінілпірідину “пороласів ВП”

Зразок сорбенту	Номер зразка	Склад мономерів, мас. %			Співвідношення розчинник/ суміш мономерів	Адсорбційний об’єм, дм ³ /кг	Насипна маса, кг/дм ³	Питома поверхня, м ² /кг·10 ⁻³
		МВП	ДВБ	ТГМ				
ВП-1	1	30	-	70	1 : 1	0,16	0,71	100
ВП-2	2	30	35	35	1 : 1	0,15	0,68	250
ВП-3	3	30	70	-	2,5:1	0,26	0,59	400
ВП-500	4	30	70	-	1 : 1	0,27	0,60	415
ВП-501	5	10	90	-	1 : 1	0,27	0,49	420

Таблиця 4

Значення середнього розміру пор та адсорбційного об’єму полімерних гідрофобних сорбентів

Зразок полімерного адсорбенту	Характеристичний розмір пор X, нм		Адсорбційний об’єм, дм ³ /кг
	за запропонованим способом	за даними рентгеноструктурного аналізу	
Полісорб 30/100	1,65	-	0,097
Полісорб 30/150	1,98	2,00	0,135
Полісорб 40/100	1,41	1,50	0,164
Полісорб 60/100	1,37	-	0,198

них сил, що діють при поглинанні органічних розчинених речовин активним вугіллям та гідрофобними полімерними сорбентами, дає змогу підійти до визначення середнього розміру пор X полімерних сорбентів, використовуючи коефіцієнт афінності між ізотермами адсорбції пори бензолу та п-хлораніліну з водних розчинів, визначений для кількох марок активованого вугілля. На рис. 1 показано ізотерми адсорбції п-хлораніліну із водних розчинів на чотирьох марках активованого вугілля та полімерному гідрофобному сорбенту полісорбі 40/100 в приведених координатах. Маємо подібний хід адсорбційних кривих. Із ізотерм адсорбції п-хлорані-

ліну з водних розчинів та парів бензолу на чотирьох марках активного вугілля було визначено середній коефіцієнт афінності β , що дорівнює $0,71 \pm 15\%$.

Використовуючи цю величину, а також вимірявши ізотерми адсорбції п-хлораніліну з водних розчинів на ряді полімерних гідрофобних сорбентів, було розраховано їхній середній радіус пор (табл. 4).

Знайдені значення середнього розміру пор полімерних сорбентів не є абсолютними, а відображають середнє значення розміру пор із тієї кількості, що заповнюються молекулами п-хлораніліну.

Розміри сферичних агломератів полімерних сорбентів

Таблиця 5

Полімерний сорбент	полісорб 40/100	полісорб 60/100	вофатит Y-59	вофатит EP-60	вофатит EP-61
R, нм	70	65	30	57	30

Розрахункові параметри адсорбційної рівноваги при адсорбції індивідуальних органічних речовин на полімерних сорбентах

Таблиця 6

речовина	a_m , ммоль/г	K	n
Адсорбент – пороласт Т			
Анілін	2,08	5,80	0,31
о-амінобензойна кислота	1,37	15,95	0,10
m-нітробензойна кислота	2,28	7,63	0,61
m-нітрофенол	2,02	48,40	0,69
m-амінофенол	1,50	60,20	0,46
Адсорбент – полісорб 60/100			
Анілін	1,60	23,00	0,20
о-амінобензойна кислота	0,74	9,17	0,25
m-амінофенол	1,20	10,20	0,30

Таблиця 7

Параметр А при адсорбції деяких із досліджених бінарних сумішей на полімерних сорбентах

Пара речовин в суміші при адсорбції	параметр А
Адсорбент – полісорб 60/100	
(фенол - p-нітроанілін): (нітробензол - p-нітроанілін)	0,80
(p-нітроанілін – фенол) : (p-нітрофенол-фенол)	1,10
Адсорбент – пороласт ВП-3	
(фенол - p-нітроанілін) : (нітробензол - p-нітроанілін)	1.15

Для виявлення особливостей внутрішньої будови полімерних сорбентів було проведено ряд електронномікроскопічних вимірювань. Дані для полімерного сорбента полісорб 40/100 наведено для ілюстрації на рис. 2. Видно, що фаза полімерних сорбентів є сукупністю розділених каналами агломератів частинок, які мають форму, близьку до сферичної. Середній розмір агломератів за даними цих вимірювань представлено в табл. 5.

Отже, агломерати сферичних частинок можна представити як первинну пористу структуру, а проміжки між ними — як вторинну пористу структуру. Дифузія в зерні сорбента має проходити послідовно: спочатку у просторі між мікроскопічними утвореннями, а далі — від поверхні сферичних частинок всередину мікроскопічної зони.

Нами було проведено експериментальне дослідження поглинання індивідуальних органічних речовин — похідних бензолу гідрофобними полімерними сорбентами з водних розчинів. Для інтерпретації отриманих результатів було запропоновано новий підхід із використанням модифікованого рівняння полімолекулярної адсорбції [11]. У випадку адсорбції з водних розчинів це рівняння можна записати таким чином:

де

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

де

a — значення адсорбції при рівноважній концентрації C , моль/кг;

a_m — ємність моношару, моль/кг;

K — константа рівняння полімолекулярної адсорбції;

n — показник ступеня;

C_s — гранична розчинність адсорбату у розчиннику (воді), моль/м³.

Було запропоновано нову методику одночасного обчислення параметрів рівняння полімолекулярної адсорбції з використанням методу мінімізації функціоналу нев'язки між експериментальними даними та розрахунковими величинами [12]. Результати розрахунків параметрів ізотерм адсорбції органічних речовин з водних розчинів на полімерних сорбентах показали (табл. 6) добру узгодженість експериментальних

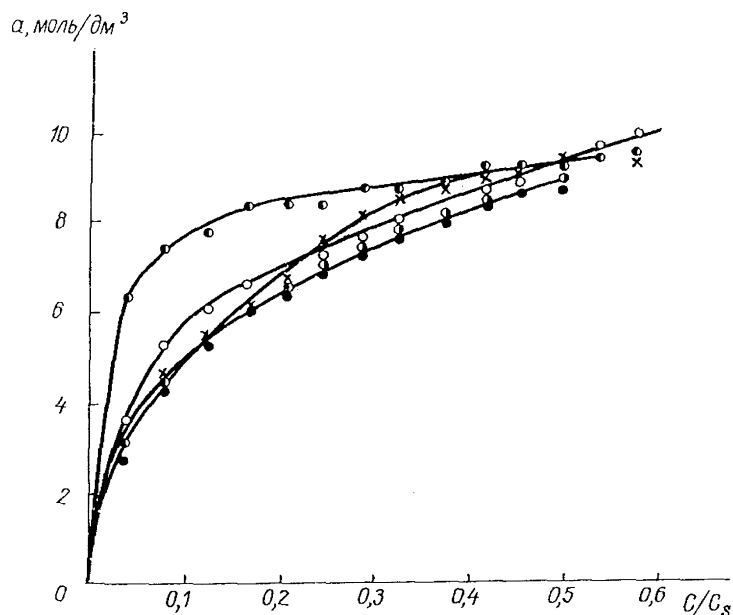


Рис. 1. Ізотерми адсорбції р-хлораніліну з водних розчинів на активованому вугіллі та полісорбі 40/100: ● — вугілля КАД; ○ — активний антрацит; x — вугілля КАД-1-М; ◐ — вугілля КАД-2-М; ● — полісорб 40/100.

та теоретично отриманих величин (для однієї із досліджених систем дані наведено на рис. 3).

Слід відмітити, що величина n у рівнянні може набувати довільних позитивних значень, для досліджених нами систем ця величина знаходиться в інтервалі 0,1—0,9. У рівнянні (1) співмножник $(1 - c/c_s)^n$ з'явився в результаті відміни незаконної заборони на вакансії в адсорбаті. Концентрація та розмір вакансій є характеристикою, що відображає будову адсорбційного шару та визначається властивостями адсорбату й хімічною природою та структурою адсорбенту. З огляду на це стає зрозумілим факт несталості значення показника ступеня для різних вивчених систем.

Для моделювання процесу поглинання із багатоконпонентних фаз на полімерних сорбентах було застосовано підхід, що використовує дані ізотерм адсорбції індивідуальних речовин та параметри, які враховують взаємний вплив компонентів при адсорбції суміші [13].

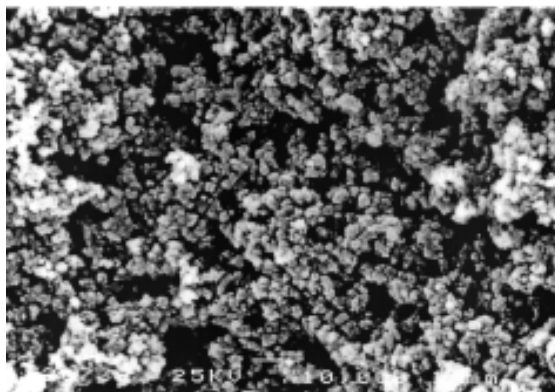


Рис. 2. Внутрішня будова полімерного сорбента полісорб 40/100 за даними електронномікроскопічних вимірювань.

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:

$$\frac{K_1 (\lambda_{1,2})^{n-1}}{K_1 (\lambda_{1*,2})^{n*-1}} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_{1*}} A \quad (2)$$

В рівнянні (2): Γ_1 та Γ_{1*} — константи Генрі при адсорбції речовин 1 та 1*, відповідно, з індивідуального розчину; K_1 та K_{1*} , n_1 , n_{1*} — константи рівняння Фрейндліха для сумішей, які знаходять, виходячи з індивідуальних ізотерм; $(\lambda_{1,2})^{n-1}$ та $(\lambda_{1*,2})^{n*-1}$ — параметри, що відображають взаємний вплив компонентів при їх адсорбції в суміші; A — коефіцієнт співвідношення між лівою та правою частинами виразу.

Розроблений підхід було використано для дослідження адсорбції органічних речовин з бінарних еквімолярних сумішей на гідрофобному полімерному сорбенті полісорб 60/100 та гідрофільному сорбенті поролас ВП-3. Розрахункові

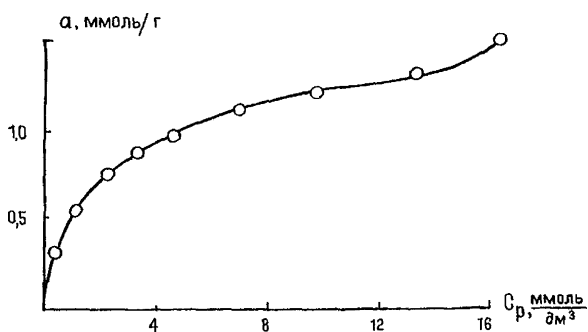


Рис. 3. Ізотерма адсорбції 2,4-дигідроксibenзойної кислоти з водних розчинів на пороласі Т: (o) — експериментальні дані, суцільна лінія — розрахункові дані.

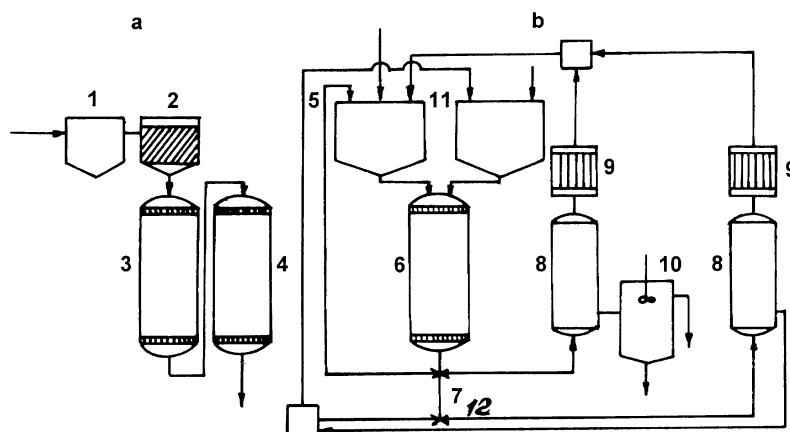


Рис. 4. Технологічна схема очистки стічних вод від р-хлорбензолсульфаміду з використанням полісорбу 40/100 (а) та схема регенерації відпрацьованого полімерного сорбенту (б):

1 — відстоювач; 2 — фільтр; 3, 4 — адсорбційні колони, заповнені полісорбом; 5 — резервуар з етанолом (регенерантом); 6 — адсорбційна колона з полісорбом, який регенерується; 7 — вентиль-перемикач спирту; 8 — дистилятор; 9 — холодильники; 10 — кристалізатор; 11 — резервуар з водою для промивки, 12 — вентиль-перемикач води.

величини для деяких систем наведено в табл. 7. Із аналізу даних 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 та про парціальні ізотерми адсорбції компонентів базової суміші.

Основні результати, отримані при вивченні адсорбційних властивостей полімерних сорбентів у рівноважних умовах дозволили зробити висновок про те, що цей клас сорбентів є ефективним при очистці локальних потоків стічних вод, коли разом із очисткою постає завдання утилізації поглинутих компонентів.

Було розроблено типову технологічну схему очистки локальних потоків стічних вод, використовуючи як адсорбент гідрофобні полімерні сорбенти: полісорб 40/100, полісорб 60/100, пороласт Т. Ця схема представлена на рис. 4. Технологія передбачає [14] стадію очистки стічних вод, стадію регенерації відпрацьованого сорбенту й утилізації поглиненої речовини. Стадію регенерації насичених сорбентів слід здійснювати органічним розчинником, який змішується з водою (етанол, пропанол-2, ацетон). Запропонована

схема була опрацьована для очистки локальних потоків стічних вод від р-хлорбензолсульфаміду, базаграну, 2,4-дихлорфеноксиоцтової кислоти. В усіх випадках застосування полімерних сорбентів дає змогу не тільки ефективно знешкоджувати стічні води до заданої глибини очистки, а й дозволяє утилізувати поглинутий компонент.

Технологічний цикл виробництва р-хлорбензолсульфаміду дає змогу створити екологічно безпечну технологічну схему очистки стічних вод даного виробництва. Було досліджено [15] умови регенерації полісорбу 40/100, насиченого р-хлорбензолсульфамідом, розчинами гідроксиду натрію, та встановлено, що застосування розчинів з концентрацією 200 кг/м³ при температурі регенерації 70—80°C дозволяє здійснити майже повну регенерацію насиченого полісорбу. Слід вказати, що відпрацьований регенераційний розчин та промивні води використовуються в даному виробництві на стадії синтезу моноклораміну, чим досягається безвідходність процесу очистки. Розроблену для даного випадку технологічну схему очистки з використанням відпрацьованого регенераційного розчину у виробництві та регенерацією насиченого полісорба гідроксидом натрію наведено на рис. 5.

Таким чином, досліджено адсорбційні властивості полімерних сорбентів різних класів щодо розчинених у воді індивідуальних органічних речовин та їх бінарних сумішей. Розроблено методику визначення параметрів пористої структури полісорбів, базуючись на даних ізотерм адсорбції із водних розчинів стандартної речовини — п-хлораніліну. Для інтерпретації отриманих результатів рівноваги адсорбції запропоновано нові підходи, що базуються на використанні рівняння полімолекулярної адсорбції. Показана перспективність використання полімерних сорбентів в технологічних схемах локальної очистки стічних вод від специфічних органічних забруднювачів.

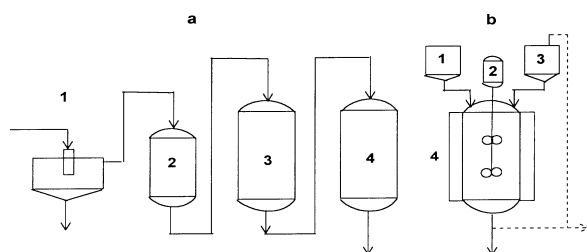


Рис. 5. Екологічно безпечна схема очистки стічних вод від р-хлорбензолсульфаміду:

а) 1 — осаджувач; 2 — фільтр; 3, 4 — адсорбційні колони, заповнені полісорбом;

б) 1 — резервуар із гідроксидом натрію; 2 — змішувач; 3 — резервуар із підігрітою водою; 4 — адсорбційна колона з полісорбом на регенерації.

1. Sorption and Desorption of Organic Compounds by Synthetic Polymeric Sorbents / J. Hradil, F. Svec, V. Pidlisnyuk, R. Marutovsky // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 1991. — V. 30, № 8. — P. 1929—1931.
2. Cornet P., Sontheimer H. Sorption of Dissolved Organics from Aqueous Solution by Polystyrene Resins.1. Resin Characterization and Sorption Equilibrium // *Chemical Engineering Science* — 1986. — V. 41, № 7. — P. 1791—1800.
3. Адсорбционные и хроматографические свойства полимерных сорбентов типа “Стиросорб” / Л. Д. Белякова, О. В. Василевская, М. П. Цюрупа, В. А. Даванков. — Журн. физ. химии. — 1995. — Т. 69, № 4. — С. 696—700.
4. Подлеснюк В. В. Адсорбционное равновесие растворенных органических веществ на полисорбах // *Коллоидн. журн.* — 1985. — Т. 47, № 3. — С. 621—624.
5. Белякова Л. Д. Регулирование адсорбционных и хроматографических свойств полимерных адсорбентов изменением их пористой структуры // *Успехи химии.* — 1991. — Т. 60, № 2. — С. 374—389.
6. Подлеснюк В. В., Левченко Т. М. Адсорбция органических веществ на пористых полимерных адсорбентах // *Химия и технология воды.* — 1983. — Т. 5, № 4. — С. 305—315.
7. А. с. № 1325330 (СССР) Способ определения среднего размера пор полимерного сорбента / Т. М. Левченко, В. В. Подлеснюк, Р. М. Марутовский. — Оpubл. В БИ, 1987, № 27, с. 159.
8. А. с. № 1659836 (СССР). Способ определения изотермы десорбции органических соединений / Фридман Л. Е., Подлеснюк В. В., Клименко Н. А., Марутовский Р. М., Киевский М. И. — Оpubл. В БИ, 1991, № 24, с. 155.
9. Оценка степени гидрофобности метакриловых 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.
10. Адсорбционная технология очистки сточных вод / А. М. Когановский, Т. М. Левченко, И. Г. Рода, Р. М. Марутовский. — К.: Техника, 1981. — 174 с.
11. Подлеснюк В. В., Марутовский Р. М., Фридман Л. Е. Адсорбционное равновесие ограниченно растворимых веществ на пористых полимерных адсорбентах // *Журн. физ. химии.* — 1992. — Т. 66, № 11. — С. 2775—2778.
12. Пшеничный Б. Н., Данилин Ю. М. Численные методы в экстремальных задачах. М.: Наука, 1975. — 320 с.
13. Подлеснюк В. В., Фридман Л. Е., Фесенко Е. А. Адсорбционное равновесие бинарных смесей органических веществ из водных растворов на полимерных сорбентах // *Журн. физ. химии.* — 1994. — Т. 68, № 8. — С. 1440—1442.
14. А. с. № 1143694 (СССР) Способ очистки сточных вод от органических веществ / В. В. Подлеснюк, Т. М. Левченко, А. М. Когановский, И. Г. Рода, М. И. Киевский. — Оpubл. БИ, 1985, № 9, с. 84.
15. Подлеснюк В. В., Левченко Т. М. Безотходная технология очистки сточных вод производства п-хлорбензолсульфамида // *Химия и технология воды.* — 1988. — Т. 10, № 4. — С. 340—342.

Pidlisnyuk V. V.

ADSORPTION PROPERTIES OF THE POLYSORBES — NEW CLASS OF ADSORBENTS

The properties of the new class of adsorbents — porous polymeric materials have been submitted. Some new approaches for the analysis of polysorb's structure and for the adsorption equilibrium descriptions for the individual substances and for its binary mixtures have been proposed. The main directions of the practical usage of porous polymeric materials for the wastewater's purification systems are shown.