

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ФАКТОРОВ НА СОРБЦИЮ ВАНИЛИНА МАКРОПОРИСТЫМ ВЫСОКООСНОВНЫМ АНИОНООБМЕННИКОМ С НИЗКОЙ СТЕПЕНЬЮ СШИВКИ

© 2019 г. А. Ю. Шолохова¹, *, Т. В. Елисеева², А. К. Буряк¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

²Воронежский государственный университет,
Университетская площадь, 1, Воронеж, 394018 Россия

*e-mail: shonastya@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.02.2019 г.

После доработки 28.03.2019 г.

Принята к публикации 02.04.2019 г.

Изучено влияние исходной формы макропористого высокоосновного анионообменника с низкой степенью сшивки на поглощение им ванилина, установлено влияние экспериментальных факторов на форму выходной кривой сорбции. Варьирование различных параметров процесса при поглощении гидроксибензальдегида анионообменником АВ-17-2П в ОН-форме показывает, что рабочая и полная емкости сорбента зависят от концентрации и скорости пропускания исходного раствора в исследуемом диапазоне их значений; при увеличении температуры сорбционная способность анионообменника в динамических условиях снижается. Выявлена возможность применения макропористого высокоосновного сорбента с низкой степенью сшивки для извлечения и ряда других фенольных соединений в динамических условиях.

DOI: 10.1134/S0023291219050124

ВВЕДЕНИЕ

Сорбционные процессы широко используются в различных технологиях, при этом выделение и разделение целевых компонентов обычно реализуется в динамических условиях. Механизм сорбции зависит как от природы сорбента и сорбата, так и от экспериментальных факторов проведения процесса (концентрации, температуры и вязкости раствора, скорости его пропускания). Большое значение имеют структурные характеристики матрицы сорбентов, их гидратационные свойства. Синтетические ионообменники используются как важный класс сорбционных материалов в промышленных масштабах уже более восьмидесяти лет [1, 2], однако процессы извлечения органических соединений, содержащих функциональные группы, которые способны к ионизации, представляются наименее разработанной областью их применения [3]. Изучение закономерностей поглощения компонентов органической природы ионообменными материалами в динамических условиях позволяет выбрать рациональный путь осуществления сорбционного процесса и уточнить его кинетический механизм, оптимизировать условия извлечения и

разделения веществ с учетом особенностей их структуры и свойств [4, 5].

Целью данной работы является установление влияния экспериментальных факторов на поглощение ванилина (4-гидрокси-3-метоксибензальдегида) макропористым высокоосновным анионообменником в динамических условиях, а также исследование возможности извлечения других фенольных соединений данным сорбентом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны: 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин), 4-гидроксибензальдегид, 2-метоксифенол (гваякол) и фенол (все реактивы производства “Sigma-Aldrich”, Германия). Для их извлечения из водных растворов в динамических условиях использован макропористый анионообменник АВ-17-2П с низкой степенью сшивки и высоким набуханием, представляющий собой стирол-дивинилбензольный сополимер, который содержит в качестве функциональных групп четвертичные аммониевые основания.

В исследованиях динамики сорбции ванилина и других фенольных соединений применяли

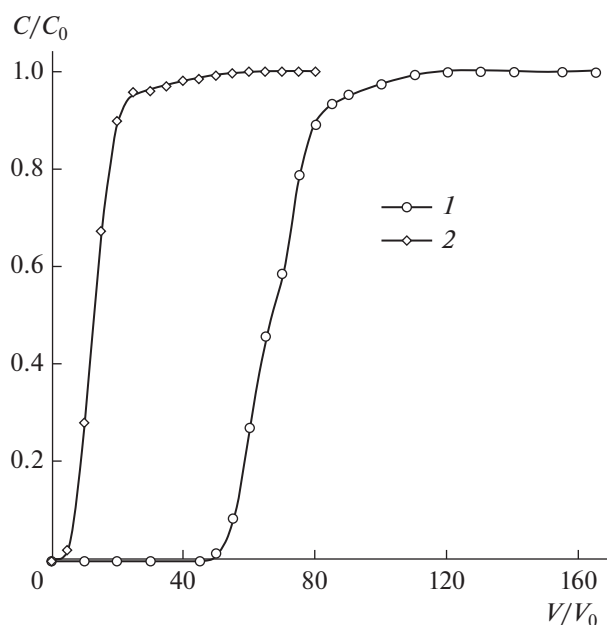


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ванилина при $C_{\text{исх}} = 6.0$ ммоль/дм³, температуре 298 К и $\nu = 6$ ОЗ/ч анионообменником АВ-17-2П: 1 — ОН-форма, 2 — Сl-форма.

стеклянные колонки диаметром 1 см с неподвижным слоем высокоосновного анионообменника в гидроксильной (ОН[−]) и хлоридной (Сl[−]) формах. Объем загрузки (ОЗ) сорбента составлял 10 см³. Концентрация исходного раствора ванилина — 1.7, 6.0, 18 ммоль/дм³, рН 4.7–5.3. Для других фенольных соединений использованы растворы с исходной концентрацией $C_{\text{исх}} = 6.0$ ммоль/дм³.

Через колонку пропускали раствор ванилина со скоростью $\nu = 6, 10, 15$ и 20 ОЗ/ч. В экспериментах с другими фенольными соединениями скорость раствора составляла 6 ОЗ/ч. Раствор пропускали до тех пор, пока концентрация вытекающего фильтрата не становилась постоянной. По полученным данным строили выходные кривые сорбции в координатах $C/C_0 - V/V_0$, где C/C_0 — степень насыщения сорбента, V — объем раствора, пропущенный через колонку (дм³), V_0 — объем загрузки (дм³).

Концентрацию исследуемых соединений в растворе определяли с помощью спектрофотометра СФ-2000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее была установлена высокая сорбционная способность макропористого анионообменника с функциональными группами четвертичного аммониевого основания по отношению к ванилину в статических [6, 7] и динамических условиях [8]. Низкая степень сшивки и сильное набухание анионообменника АВ-17-2П приводят к тому, что его емкость значительно выше, чем у других исследованных макропористых и гелевых высокоосновных анионообменников со стирол-дивинилбензольной матрицей. Для оптимального сорбционного извлечения необходим не только выбор эффективного сорбента, но и учет основных параметров, которые влияют на поглощение сорбата. В работе получены выходные кривые сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П в ОН-форме и Сl-форме (рис. 1).

Рабочая емкость анионообменника в Сl-форме при пропускании ванилина равна нулю (табл. 1), полная емкость также очень мала. В данном случае поглощение происходит только за счет действия поверхностных сил различной природы, которые могут быть описаны с точки зрения единого подхода [9]; превращение молекулы в ванилат-анион, как в случае исходной гидроксильной формы сорбента [6], невозможно.

Изменения рН раствора, вытекающего из колонки, при сорбции ванилина анионообменником в Сl-форме не происходит. Поглощение данного гидроксibenзальдегида сорбентом в ОН-форме приводит к небольшому защелачиванию раствора на выходе (рН в первых пробах изменяется на 1–2 единицы), что свидетельствует о наличии необменно сорбированного NaOH в фазе анионообменника. (Следует отметить, что непосредственно перед экспериментами высокоосновный анионообменник кондиционировали, переводили в гидроксильную форму по общепринятой методике [10] и тщательно отмывали водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому.) Для подтверждения вывода о необменном поглощении NaOH контролировали содержание ионов натрия на выходе из колонки методом пла-

Таблица 1. Динамические характеристики сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П в разных исходных формах

Форма анионообменника	Объем раствора до проскока, мл	Рабочая емкость, ммоль/г	Полная емкость, ммоль/г
ОН-форма	450 ± 1	1.60 ± 0.02	2.90 ± 0.03
Сl-форма	0	0	0.52 ± 0.02

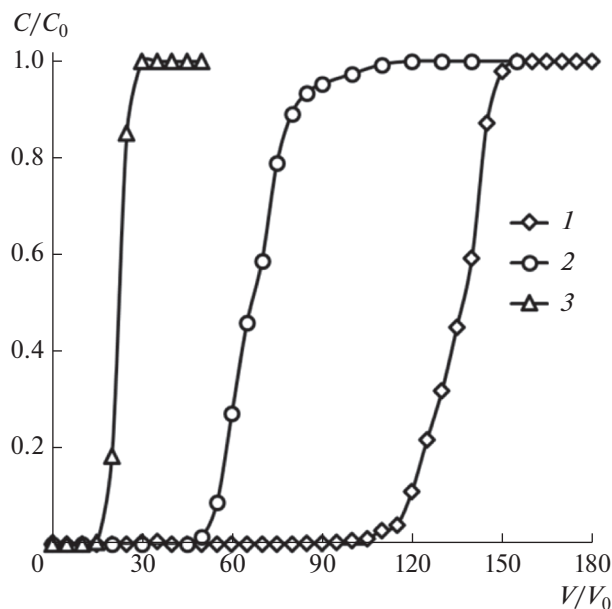


Рис. 2. Выходные кривые сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П в ОН-форме при $\nu = 6$ ОЗ/ч и разных значениях $C_{\text{исх}}$: 1 – 1.7, 2 – 6.0, 3 – 18 ммоль/дм³.

менной фотометрии. Установлено наличие эквивалентных количеств вытесненных ионов OH^- и Na^+ на выходе из колонки.

На основе анализа выходных кривых сорбции, полученных при пропускании через колонку с анионообменником АВ-17-2П в ОН-форме растворов ванилина с $C_{\text{исх}} = 1.7, 6.0$ и 18 ммоль/дм³ (рис. 2), показано, что полная емкость при более высокой концентрации исходного раствора в динамических условиях ниже, чем в статических [6].

С ростом концентрации пропускаемого раствора ($C_{\text{исх}} = 18$ ммоль/дм³) вклад стадии внутренней диффузии в лимитирование общей скорости процесса поглощения увеличивается, что подтверждается изменением вида начального участка выходной кривой, его некоторым заострением при большем содержании ванилина (рис. 2) [5].

Динамические характеристики сорбции гидроксибензальдегида, рассчитанные на основе выходных кривых, которые получены при разной

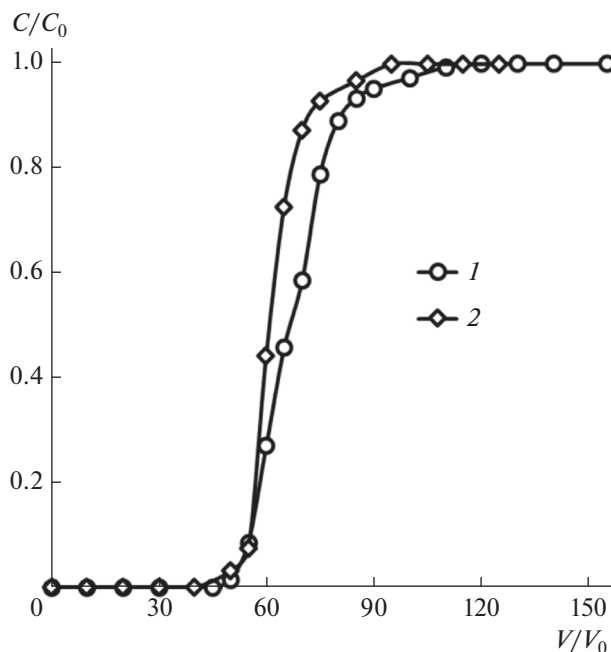


Рис. 3. Выходные кривые сорбции ванилина ($\nu = 6$ ОЗ/ч, $C_{\text{исх}} = 6.0$ ммоль/дм³) анионообменником АВ-17-2П в ОН-форме при температуре 298 (1) и 323 К (2).

исходной концентрации раствора, представлены в табл. 2.

Значение полной емкости анионообменника по ванилину при концентрации внешнего раствора 6.0 и 18 ммоль/дм³ (табл. 2) соответствует величине насыщения на первом перегибе изотермы сорбции [6]. Это свидетельствует о том, что в динамических условиях ванилин поглощается преимущественно за счет превращения его молекулярной формы в анионную при взаимодействии с гидроксильными противоионами. Вклад физической адсорбции оказывается незначительным, в отличие от статических условий [6].

В работе также изучено влияние температуры на вид выходной кривой сорбции ванилина (рис. 3).

С увеличением температуры от 298 до 323 К имеет место уменьшение как полной, так и рабочей емкости АВ-17-2П по ванилину (табл. 3). Процесс взаимодействия между функциональ-

Таблица 2. Динамические характеристики сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П при разной исходной концентрации раствора

Концентрация, ммоль/дм ³	Объем раствора до проскока, мл	Рабочая емкость, ммоль/г	Полная емкость, ммоль/г
1.7	900 ± 1	1.35 ± 0.02	1.90 ± 0.02
6.0	450 ± 1	1.60 ± 0.02	2.90 ± 0.03
18	100 ± 1	1.42 ± 0.02	2.82 ± 0.03

Таблица 3. Динамические характеристики сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П при разной температуре

Температура, К	Объем раствора до проскока, мл	Рабочая емкость, ммоль/г	Полная емкость, ммоль/г
298	450 ± 1	1.60 ± 0.02	2.90 ± 0.03
323	400 ± 1	1.37 ± 0.02	2.37 ± 0.02

Таблица 4. Динамические характеристики сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П при разной скорости пропускания раствора

Скорость, ОЗ/ч	Объем раствора до проскока, мл	Рабочая емкость, ммоль/г	Полная емкость, ммоль/г
6	450 ± 1	1.60 ± 0.02	2.90 ± 0.03
10	300 ± 1	1.43 ± 0.02	2.82 ± 0.03
15	200 ± 1	0.96 ± 0.02	2.95 ± 0.03
20	200 ± 1	0.94 ± 0.02	2.87 ± 0.03

ными группами сорбата и сорбента является экзотермическим.

Скорость пропускания раствора оказывает влияние на рабочую емкость анионообменника и, соответственно, на объем очищенного от ванилина раствора. Выходные кривые сорбции ароматического альдегида при различной скорости его пропускания показаны на рис. 4.

С ростом скорости пропускания раствора ванилина через слой сорбента происходит уменьшение рабочей емкости и, соответственно, объема очищенного раствора (табл. 4).

Однако следует отметить, что полная емкость сорбента практически не зависит от скорости пропускания исходного раствора в исследуемом диапазоне значений v .

Одной из задач настоящей работы является установление возможности применения макропористого анионообменника АВ-17-2П, показавшего самую большую полную емкость при сорбции ванилина в динамических условиях [8], для извлечения других фенольных соединений, рассматриваемых для сравнения. 4-Гидроксibenзальдегид отличается от ванилина тем, что не со-

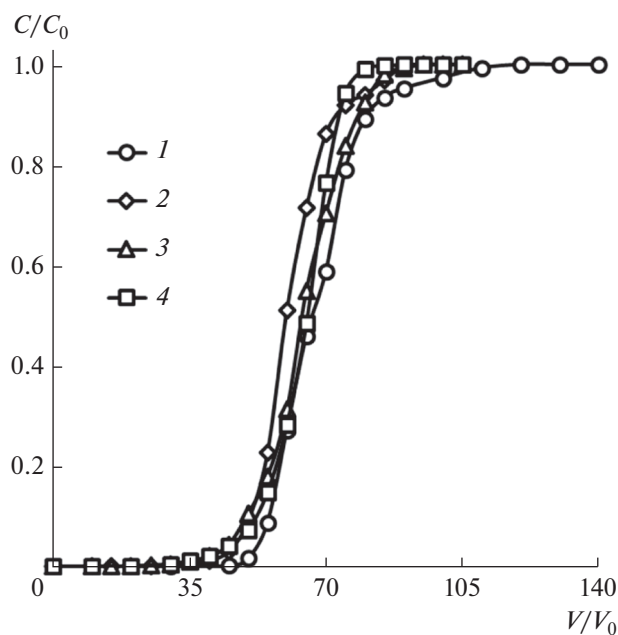
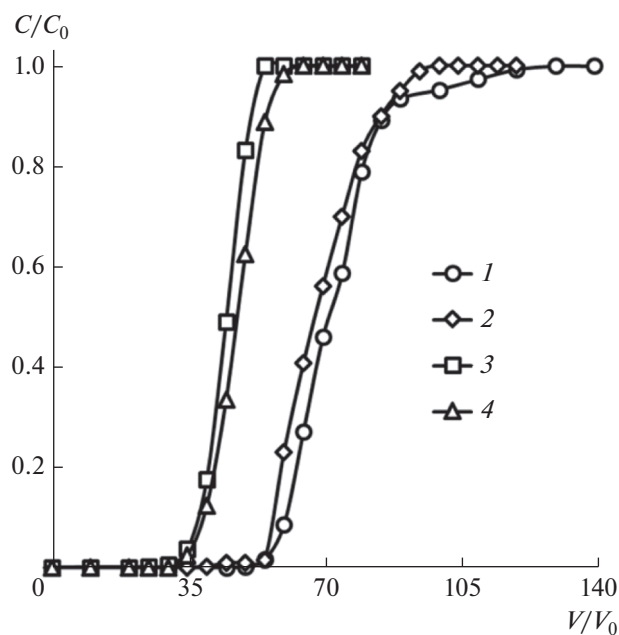
**Рис. 4.** Выходные кривые сорбции ванилина ($C_{\text{исх}} = 6.0$ ммоль/дм³) анионообменником АВ-17-2П в ОН-форме при скорости пропускания раствора $v = 6$ (1), 10 (2), 15 (3) и 20 ОЗ/ч (4).**Рис. 5.** Выходные кривые сорбции ванилина (1), 4-гидроксibenзальдегида (2), 2-метоксифенола (3) и фенола (4) анионообменником АВ-17-2П при $C_{\text{исх}} = 6.0$ ммоль/дм³ и $v = 6$ ОЗ/ч.

Таблица 5. Динамические характеристики сорбции ванилина и других фенольных соединений анионообменником АВ-17-2П при концентрации исходных растворов 6.0 ммоль/дм³ и скорости их пропускания 6 ОЗ/ч

Сорбат	Объем раствора до проскока, мл	Рабочая емкость, ммоль/г	Полная емкость, ммоль/г
Ванилин	450 ± 1	1.60 ± 0.02	2.90 ± 0.03
ПГБА	350 ± 1	1.70 ± 0.02	2.92 ± 0.03
Гваякол	300 ± 1	1.54 ± 0.02	2.19 ± 0.02
Фенол	300 ± 1	1.54 ± 0.02	2.30 ± 0.02

держит метоксильной группы в качестве заместителя в бензольном кольце. В молекулах 2-метоксифенола и фенола отсутствует карбонильная группа, что снижает кислотные свойства фенольного гидроксильного по сравнению с ванилином. Динамические кривые сорбции фенола, 2-метоксифенола, 4-гидроксibenзальдегида и ванилина представлены на рис. 5.

Наибольшие значения емкости в динамических условиях сорбент проявляет по гидроксibenзальдегидам (табл. 5), так как основным механизмом поглощения ванилина и 4-гидроксibenзальдегида (в таблице приведена аббревиатура ПГБА) является их сорбция в виде анионов, образовавшихся за счет диссоциации фенольного гидроксильного при взаимодействии с противоионами OH⁻ анионообменника.

Рабочая емкость по гидроксibenзальдегиду с меньшей молекулярной массой несколько больше, что связано с меньшими стерическими затруднениями при его поглощении.

Значения полной емкости по метоксифенолу и фенолу сопоставимы и практически в два раза ниже, чем для гидроксibenзальдегидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Влияние различных экспериментальных факторов на сорбцию ванилина высокоосновным макропористым анионообменником АВ-17-2П показывает, что рабочая и полная емкости сорбента зависят от концентрации и скорости пропускания исходного раствора, что является косвенным подтверждением внешнедиффузионного механизма поглощения. При увеличении температуры сорбционная способность анионообменника в динамических условиях снижается, но в меньшей степени, чем в статическом эксперименте.

Установлено, что с использованием данного анионообменника можно извлекать и другие соединения с фенольной группой. Однако емкость по гидроксibenзальдегидам больше, так как наличие карбонильной группы в бензольном кольце приводит к увеличению константы кислотности OH-группы и, соответственно, к увеличению вклада механизма сорбции за счет превращения молекулярных форм в анионные в щелочной среде фазы сорбента.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.А., Горшков В.И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. С. 5.
2. Иониты в химической технологии / Под ред. Никольского Б.П., Романкова П.Г. Л.: Химия, 1982.
3. Демин А.А., Чернова И.А., Шатаева Л.К. Ионнообменная сорбция биологически активных веществ. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2008.
4. Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986.
5. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969.
6. Шолохова А.Ю., Елисеева Т.В., Воронюк И.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. С. 1945.
7. Шолохова А.Ю., Елисеева Т.В., Воронюк И.В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. С. 257.
8. Шолохова А.Ю., Елисеева Т.В., Воронюк И.В. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. С. 1636.
9. Ролдугин В.И. // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 214.
10. ГОСТ 10896-78: Иониты. Подготовка к испытанию. М.: Издательство стандартов, 1980.