

**TƏRKİBİNDƏ FOSFOR OLAN POLİMER SORBENTLƏ FENOLUN  
SORBSİYASININ MÜXTƏLİF TEMPERATURLARDA KİNETİKASI**

**R.M.ALOSMANOV, H.F.HACIYEVA,  
A.Ə.ƏZİZOV, A.A.QƏRİBOV**  
*Bakı Dövlət Universiteti*  
*z\_alosmanov@zambler.zu*

*Butadien sintetik kauçuku əsasında sintez olunmuş, tərkibində fosfor olan sorbentlə fenolun sulu məhlullardan sorbsiyasının müxtəlif temperaturlarda kinetikasi öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, proses fiziki-kimyəvi xarakter daşıyır. Təcrübi nəticələrin pseudo 2-ci tərtib və Banqham modelləri ilə yüksək korrelyasiyası prosesin müxtəlif qarşılıqlı təsirlər nəticəsində getdiyini və sorbsiyanın sürətinin məsələlərdə diffuziya ilə limitləndiyini sübut edir. Aktivləşmə enerjisinin müxtəlif modellərə görə hesablanmış qiymətlərinin 27,3; 34,9; 20,7 kC/mol olması da prosesin daxili diffuziya xarakterini təsdiqləyir.*

Fenol və onun törəmələri neft, kağız, toxuculuq, rezin, dərman və s. sənaye tullantı suları üçün ümumi çirkləndiricilərdən hesab olunur. Bu birləşmələr yüksək toksikliyə və ətraf mühitdə akkumulyasiya imkanlarına malik olduqlarından uyğun tullantı suları ətraf mühit üçün mühüm ekoloji problemlər yaradır. Fenolların tullantı sularından kənarlaşdırılmasında mikrobioloji parçalanma, sorbsiya, kimyəvi oksidləşmə əks osmos və ekstraksiya üsulları tətbiq olunur. Separasiya, yəni ayrılma nöqtəyi-nəzərindən sorbsiya üsulu tullantı sularının təmizlənməsi üçün effektiv proseslərdəndir.

Başqa üzvi birləşmələr kimi fenollara qarşı da yüksək sorbsiya tutumuna malik aktivləşdirilmiş kömürün maya dəyərinin çox olması onun istifadə imkanlarını məhdudlaşdırır [1]. Buna görə də fenolların tullantı sularından kənarlaşdırılması üçün alternativ sorbentlər sintez edilir. Bu istiqamətdə aparılan tədqiqatlarda xüsusi səth, məsələliliyin və funksionallığın geniş tənzimlənməsi imkanları olan müxtəlif təbiətli (təbii və sintetik, hidrofil və hidrofob) polimer sorbentlərin istifadə imkanları son zamanlar geniş tədqiq olunur [2-4].

Fenolun müxtəlif qatılıqlı sulu məhlullardan ayrılması üçün sorbentlərin seçilməsi, sorbsiyanın aparılması və sorbsiyanın optimal şəraitinin müəyyən edilməsi tədqiqatlarının nəticələri [5] işində verilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, butadien sintetik kauçukunun oksidləşmə xlorfosforilləşməsi reaksiyasının məhsulu olan – POCl<sub>2</sub> və – (O)POCl<sub>2</sub> qruplu modifikatların dietilaminlə qarşılıqlı təsirindən sintez olunmuş sorbent fenola qarşı yaxşı sorbsiya qabiliyyətinə malikdir. Təqdim olunan işin məqsədi sənaye polimeri – butadien sintetik kauçuku əsasında sintez olunmuş, tərkibində fosfor olan sorbentlə fenolun sulu məhlullardan sorbsiyasının müxtəlif temperaturlarda kinetikasının tədqiqi olmuşdur. Fenolun polifunksional polimer sorbentlə sorbsiyasının fiziki və ya kim-

yəvi mexanizmlə getməsinin araşdırılması bu cür tədqiqatın aparılmasını zəruri edir.

### Təcrübi hissə

Sorbent [5] işində şərh olunmuş metodika üzrə sintez olunmuş və tədqiqatlar üçün ~0,41 mm ölçülü fraksiya seçilmişdir. Fenolun sintetik sulu məhlulu analitik təmiz fenolun ( $\rho=1,034$  q/l;  $pK_a=9,89$ ) distillə suyunda həll edilməsilə hazırlanmışdır.

Sorbsiya statik şəraitdə məhdud həcm üsulu ilə 293, 308, 323 K temperaturlarda fenolun başlanğıc qatılığının 1240 mq/l qiymətində aparılmışdır. Bütün təcrübələrdə bərk fazanın maye fazaya olan nisbəti 1:100-ə kimi götürülmüşdür. Sorbsiya termostat və silkələndirici ilə təchiz olunmuş kolbada aparılmış və sorbentın müvafiq temperatura qədər qızdırılmış məhlula əlavə olunması, prosesin başlanğıcı kimi qeyd olunmuşdur. Prosesə nəzarət üçün müəyyən zaman fasilələrində maye fazadan nümunə götürülmüş və fenolun qalıq miqdarı spektrofotometrik üsulla [6] təyin olunmuşdur.

Kinetik parametrlər bərk fazada fenolun miqdarının, yəni sorbsiya tutumunun (ST, mq/l) və sorbsiya dərəcəsinin (SD, %) zamandan asılılığına əsasən qiymətləndirilmişdir. Sorbentın  $t$  anına görə ST və SD uyğun olaraq (1) və (2) formulları ilə hesablanmışdır.

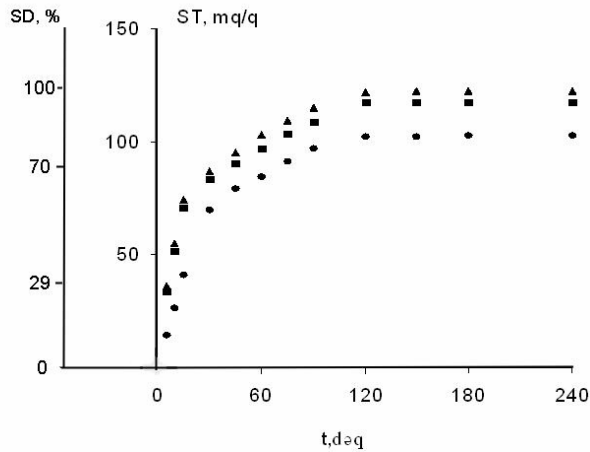
$$ST_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$SD = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \cdot 100\% \quad (2)$$

Burada  $C_0; C_t$  - fenolun başlanğıc və tarazlıqlı qatılığı (maye fazada), mq/l;  $V$  - məhlulun həcmi, l;  $m$  - sorbentın miqdarı, q.

### Nəticələrin müzakirəsi

Fenolun tərkibində fosfor olan sorbentlə müxtəlif temperaturlarda sorbsiyasının kinetik asılılıqları  $ST=f(t)$  və  $SD=f(t)$  koordinatlarında integral formada 1-ci şəkildə verilmişdir.



Şək. 1. Fenolun sorbsiyasının zamandan asılılığı: ●-293 K, ■-308 K, ▲-323 K.

Göründüyü kimi, ilk 45 dəqiqə ərzində sorbsiya sürətlə gedir ( $SD_{293}=63,7\%$   $SD_{308}=72,6\%$ ;  $SD_{323}=76,6\%$ ), sonrakı 75 dəqiqədə yavaş-yavaş tarazlıq anına yaxınlaşır. Sistemdə tam tarazlıq 4 saat müddətində yaranır. Temperaturun artması ilə kinetik parametrlərin yaxşılaşması, yəni yarımçevrilmə vaxtının azalması ( $t_{1/2}^{293}=20,6$ ;  $t_{1/2}^{308}=10,6$ ;  $t_{1/2}^{323}=10,3$ ;  $dəq$ ) müşahidə olunur.

Temperaturun 293 -dən 323 K-ə qədər artması ilə bərk fazadakı fenolun miqdarı da 102,4 mq/q-dan 122,5 mq/q-a qədər yüksəlir. Nəticədə SD 82,6 %-dən 98,8 %-ə qədər artır. Bu göstərici prosesin kimyəvi xarakter daşdığı və endotermik təbiətə malik olduğunu göstərir, yəni proses aktivləşmiş xarakter daşıyır. Yaranan effekti temperatur artımı ilə üçölçülü fəza torunda baş verən dəyişikliklər nəticəsində daha çox aktiv mərkəzin prosesdə iştirakı ilə izah etmək olar. Oxşar nəticələr fenolun xitilə sorbsiyasında da qeyd alınmışdır [4]. Temperaturun 308-dən 323 K-ə qədər artması ilə kinetik əyrinin xarakterində əhəmiyyətli dəyişikliyin olmadığı görünür. Bunu onunla izah etmək olar ki, temperaturun artması ilə fenol-ionogen qrup qarşılıqlı təsiri azalır və fenolun desorbsiyası başlayır.

Ədəbiyyat mənbələrindən [4, 7-9] məlumdur ki, belə sistemlər üçün proses sorbent və sorbatın təbiətindən, xarici faktorlardan və sorbsiya şəraitindən asılı olaraq diffuziya (daxili, xarici və qarışıq) və ya kinetik xarakterli ola bilər.

Tədqiq olunan «tərkibində fosfor olan sorbent — fenolun sulu məhlulu» sistemində qeyd olunan məsələnin həlli üçün bir sıra kinetik modellər (psevdo 1-ci tərtib, psevdo 2-ci tərtib, daxili diffuziya və Banqham modeli) tətbiq olunmuşdur.

Psevdo 1-ci və 2-ci tərtib modellərinin tənlikləri uyğun olaraq (3) və (4) şəklində göstərilə bilər.

$$\frac{dST_t}{dt} = k_1(ST_{tar} - ST_t) \quad (3)$$

$$\frac{dST_t}{dt} = k_2(ST_{tar} - ST_t)^2 \quad (4)$$

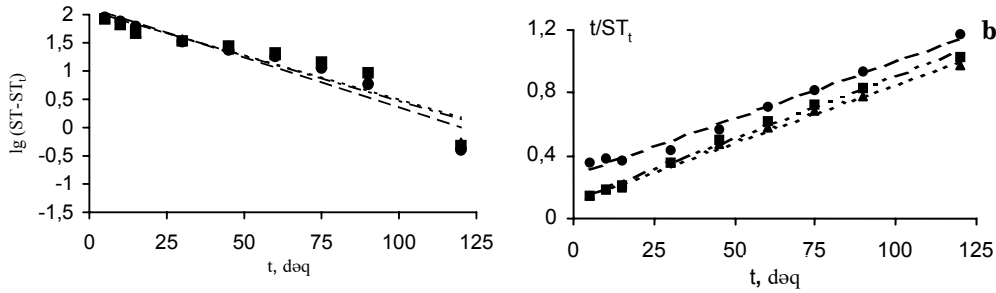
$t=0$ ;  $ST_t=0$  və  $t=t$ ,  $ST_t=ST_t$  şərtləri daxilində (3) və (4) tənliklərinin inteqral forması (5) və (6) formasına keçir.

$$\lg(ST_{tar} - ST_t) = \lg(ST_{tar}) - \frac{k_1}{2,303}t \quad (5)$$

$$\frac{t}{ST} = \frac{1}{k_2 \cdot ST_{tar}^2} + \frac{1}{ST_{tar}} \cdot t \quad (6)$$

(5) və (6) tənliklərində  $ST_{tar}$ ,  $ST_t$  – sistemin tarazlıq halında və  $t$  anında bərk fazada olan fenolun miqdarı, mq/q;  $k_1$ ,  $k_2$  – psevdo 1-ci və 2-ci tərtib kinetik modellərinin sürət sabitləridir,  $dəq^{-1}$ ; q/(mq·dəq).

Təcrübi nəticələrdən istifadə etməklə (5) və (6) tənliklərinə uyğun olaraq  $\lg(ST_{tar} - ST_t) = f(t)$  və  $\frac{t}{ST} = f(t)$  asılılıqları qurulmuşdur (şəkil 2).



**Şəkil 2.** Fenolun sorbsiyasının kinetik nəticələrinin pseudo 1-ci (a) və 2-ci (b) tərtib modellərə uyğun koordinatlarda asılılıqları:  
 ●-293 K, ■-308 K, ▲-323K.

Göründüyü kimi asılılıqlar xətti xarakter daşıyır. Bu modellərin hesablanmış parametrləri 1-ci cədvəldə verilmişdir.

Təcrübi kinetik nəticələr daxili diffuziya modelinə uyğun olaraq da tədqiq olunmuşdur. Bunun üçün daxili diffuziya modelinin aşağıdakı tənliyindən istifadə edilmişdir [7].

$$ST_t = k_{dd} \cdot t^{1/2} + C \quad (7)$$

Burada  $C$  (mq/q) sabit kəmiyyətdir və bərk faza ilə maye faza arasındakı sərhədyanı təbəqənin qalınlığını xarakterizə edir.  $C$  kəmiyyəti nə qədər böyük olarsa, onda ümumi prosesdə fazalararası təbəqə effekti də o qədər çox olar.

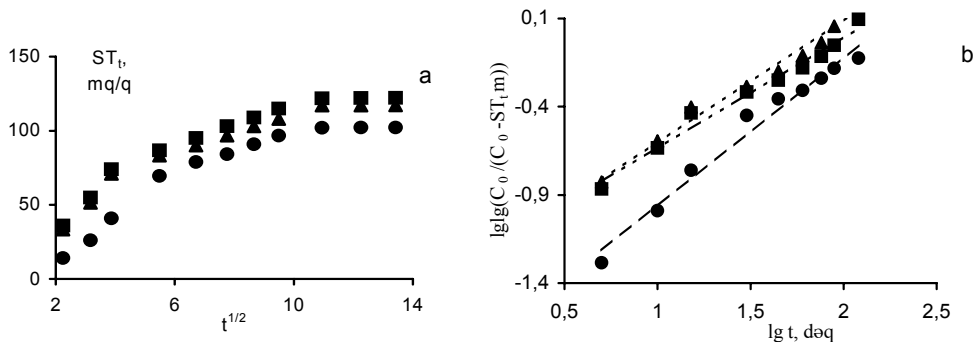
3-cü şəkildə təcrübi nəticələrin  $ST_t - t^{1/2}$  koordinatlarında asılılığı qurulmuşdur. Göründüyü kimi  $ST_t = f(t^{1/2})$  asılılığı (7) tənliyinə tabe olmur və multixətli xarakter daşıyır. Bu onu göstərir ki, tədqiq olunan prosesin sürəti yalnız daxili diffuziya modelilə müəyyən olunmur. Əgər nəzərə alsaq ki, (7) tənliyi daxili quruluşu kvazihomogen sorbentlər üçün nəzərdə tutulmuşdur, onda tədqiq olunan sorbent dənələrinin müxtəlif təbiətli (bağlı və ya açıq) makro-, mezo- və mikroölçülü məsələliliyini əsas götürməklə [10] kinetik nəticələr sorbsiya prosesinin məsələlərdə diffuziyasını xarakterizə edən Banqham modelilə işlənmişdir. Bunun üçün modelin xətti formasından istifadə olunmuşdur [7].

$$\lg \lg \left( \frac{C_0}{C_0 - ST_t \cdot M} \right) = \lg \left( \frac{k_b \cdot M}{2,303 \cdot V} \right) + a \cdot \lg(t) \quad (8).$$

Burada  $a$  – Banqham sabiti;  $M$  – məhlulun vahid həcminə görə hesablanmış sorbent miqdarı, q/l;  $V$  – məhlulun həcmi, l;  $t$  – zaman, dəq.

Kinetik nəticələrə uyğun olaraq  $\lg \lg \left( \frac{C_0}{C_0 - ST_t \cdot M} \right) = f(t)$  asılılıqları

qurulmuş (şəkil 3) və alınmış tənliklərlə modelin kinetik parametrləri hesablanmışdır (cədvəl 1).



**Şəx. 3.** Fenolun sorbsiyasının kinetik nəticələrinin daxili diffuziya (a) və Banqham (b) modelinə uyğun koordinatlarda asılılıqları:  
 ●-293 K, ■-308 K, ▲-323 K.

Cədvəl 1

**Fenolun poliamfolitlə sorbsiyasının müxtəlif temperaturlarda kinetik parametrləri**

Kinetik model	Temperatur	Kinetik parametrlər	Korrelyasiya əmsalları*
Psevdo 1-ci tərtib	293	$K_1=0,0408;$ $ST_{tar}=134,46$	$R^2=0,8400$
	308	$K_1=0,0362;$ $ST_{tar}=116,49$	$R^2=0,9842$
	323	$K_1=0,0371;$ $ST_{tar}=119,34$	$R^2=0,9845$
Psevdo 2-ci tərtib	293	$K_2=1,947 \cdot 10^{-4};$ $ST_{tar}=104,38$	$R^2=0,9976$
	308	$K_2=5,205 \cdot 10^{-4};$ $ST_{tar}=112,37$	$R^2=0,9980$
	323	$K_2=4,820 \cdot 10^{-4};$ $ST_{tar}=120,81$	$R^2=0,9982$
Banqham modeli	293	$K_b=0,9025 \cdot 10^{-4};$ $a=0,8434;$ $ST_{tar}=107,90$	$R^2=0,9954$
	308	$K_b=3,1250 \cdot 10^{-4};$ $a=0,6304;$ $ST_{tar}=114,39$	$R^2=0,9981$
	323	$K_b=2,8800 \cdot 10^{-4};$ $a=0,6979;$ $ST_{tar}=119,19$	$R^2=0,9984$

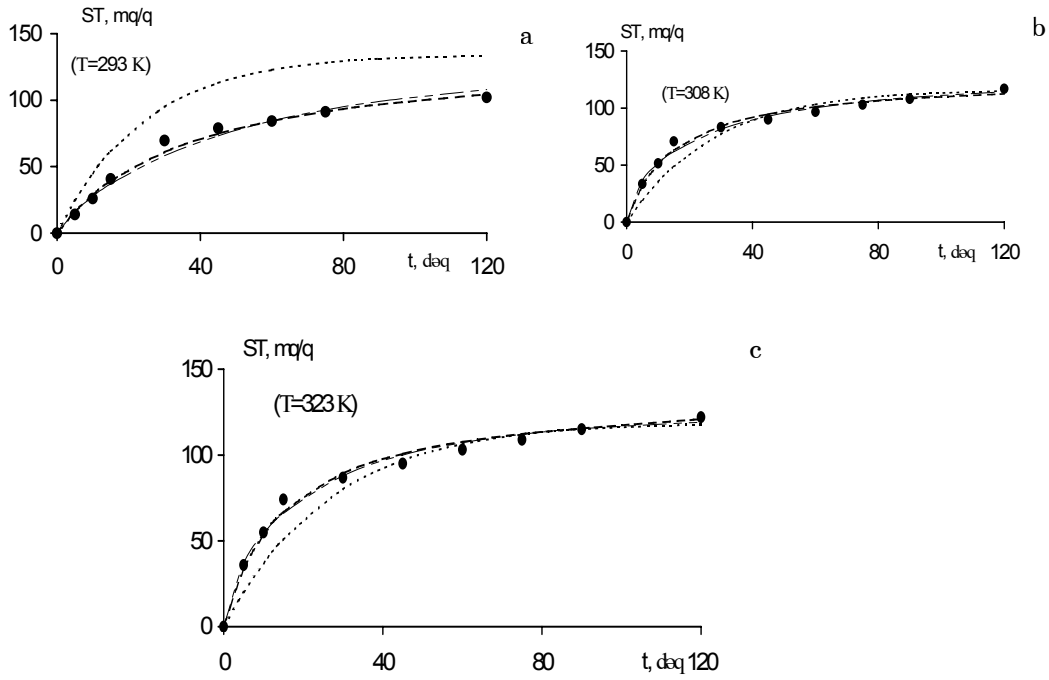
\* 4-cü şəkiləki asılılıqlara görə hesablanmışdır.

Modellərin parametrlərindən istifadə edərək  $ST_t$ -in  $t$ -dən asılılıqları nəzəri qiymətlərə uyğun olaraq qurulmuş (şəkil 4) və təcrübi qiymətlərlə nəzəri qiymətlər arasındakı korrelyasiya əmsalları ( $R^2$ ) aşağıdakı formula hesablanmışdır.

$$R^2 = \left[ \sum ST_{tar,t\acute{e}c}^2 - \sum (ST_{tar,t\acute{e}c} - ST_{tar,n\acute{e}z})^2 \right] / \sum ST_{tar,t\acute{e}c}^2 \quad (9).$$

Burada  $t\acute{e}c$ ,  $n\acute{e}z$  işarələri təcrübi və nəzəri qiymətləri göstərir.

Göründüyü kimi psevdo 1-ci tərtib modelinin əksinə olaraq psevdo 2-ci tərtib və Banqham modelləri üçün hesablanmış korrelyasiya əmsalları kifayət qədər yüksəkdir və sorbsiya tutumunun tarazlıq anı üçün nəzəri qiymətlər təcrübi qiymətlərə daha yaxındır. Bu onu göstərir ki, fenolun sulu məhlullardan sorbsiyasının sürəti 2-ci tərtibdən kimyəvi reaksiya və məsələlərdə diffuziya ilə müəyyən olunur.



**Şək. 4.** Fenolun sorbsiyasının kinetikasının təcrübi nəticələrə (•), psevdo 1-ci tərtib (---) (a), psevdo 2-ci tərtib (—) (b) və Banqham (— · —) (c) modellərinin parametrlərinə görə forması.

Sonrakı mərhələdə psevdo 2-ci tərtib, Banqham modellərinin parametrlərindən və effektiv diffuziya əmsallarından istifadə edərək aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır. Effektiv diffuziya əmsalı məsələlərdə diffuziya limitləşdirici mərhələ olduqda aşağıdakı formulla hesablanı bilər [9].

$$D = \frac{0,03r_0^2}{t_{1/2}} \quad (10)$$

Cədvəl 2

T, K	Müxtəlif kinetik modellərin parametrlərindən istifadə etməklə hesablanmış aktivləşmə enerjisi						
	$1/T \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^{11}$ q/(mol·san)	$-\ln K_2$	$K_b \cdot 10^4$	$-\ln K_b$	$D_{ef} \cdot 10^8$ , sm <sup>2</sup> /san	$-\ln D_{ef}$
293	3,4	3,45	24,1	0,90	9,31	1,0	18,42
308	3,2	9,23	23,1	3,13	8,07	1,9	17,78
323	3,1	8,55	23,2	2,88	8,15	2,0	17,71
$E_a$ , kC/mol			27,3		34,9		20,7

Cədvəldən görüldüyü kimi aktivləşmə enerjisinin müxtəlif modellərə görə hesablanmış qiymətləri 20-35 kC/mol intervalındadır. Aktivləşmə enerjisinin bu qiyməti daxili diffuziyanın limitləşdirici mərhələ olduğu sistemlər üçün xarakterikdir [9].

## ӘДӘБИҲАТ

1. El-Geundi M.S. Adsorbents for industrial pollution control. //Adsorpt. Sci. Technol, 1997, №15, p. 777-787.
2. Елинсон И.С., Мартинович В.И., Омельченко Т.Н. Сорбция фенола из водных растворов волокнистыми анионитами Фибан. //Сорб. и хроматограф. процессы, 2004, №4, с. 475-481.
3. Rruey-Shin Juang, Jia-Yun Shiau. Adsorption isotherms of phenols from water onto macroreticular resins. // Hazard. Mater. 1999, B70, p.171-183.
4. Arzu Y.Dursun, C. Seda Kalayci. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin. //Hazard. Mater. 2005, B123, p.151-157.
5. Гаджиева Х.Ф., Алосманов Р.М., Азизов А.А., Магеррамов А.М., Ализаде М.С. Подбор сорбента для очистки сточных вод фенолов. /3-я Международная научно-техническая конференция “Наука, образование, производство в решении экологических проблем” Экология-2006.
6. Дедов А.Г., Зайцев Н.К., Некрасова В.В., Шкинев В.М., Дедиков Е.В. //Нефтехимия, Т.41, №2, 2001, с.68-81.
7. Sinan Bilgili M. Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by XAD-4-resin: Isoterm, kinetic, and thermodynamic analysis. //Hazard. Mater. 2006, B137, p.157-164.
8. Rengaraj S., Se-Hyeon Moon, Sivabalan R., Banumathi Arabindoo, Murugesan V. Removal of phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat. //Hazard. Mater. 2002, B89, p.185-196.
9. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976, 207 с.
10. Магеррамов А.М., Алосманов Р.М., Мамедов Г.Г., Азизов А.А. Новые фосфорсодержащие полимеры на основе полибутадиена и изучения их сорбционных свойств. /III Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах». Фагран-2006. с. 845-847.

### КИНЕТИКА СОРБЦИИ ФЕНОЛА НА ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕМ ПОЛИМЕРНОМ СОРБЕНТЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Р.М.АЛОСМАНОВ, Х.Ф.ГАДЖИЕВА, А.А.АЗИЗОВ, А.А.ГАРИБОВ

#### РЕЗЮМЕ

Изучена кинетика сорбции фенола из водных растворов фосфорсодержащим сорбентом, синтезированным на основе синтетического бутадиенового каучука. Установлено, что процесс носит физико-химический характер. Высокие коэффициенты корреляции экспериментальных данных с моделями псевдо 2-го порядка и Бангхама доказывают, что в процесс вовлекаются дополнительные силы и его скорость определяется сорбцией в порах сорбента. Вычисленные значения энергии активации, в соответствии с различными моделями, составили 27,3; 34,9; 20,7 кДж/моль, что также подтверждает внутридиффузионный характер процесса.

### SORPTION KINETICS OF PHENOL ONTO PHOSPHORUS CONTAINED POLYMER SORBENT AT VARIOUS TEMPERATURE

R.M.ALOSMANOV, H.F.HAJIYEVA, A.A.AZIZOV, A.A.GARIBOV

## SUMMARY

It has been learned sorption kinetics of phenol from aqueous solution by phosphorus contained sorbent synthesized on the base of synthetic butadiene rubber. It was established that process had physicochemical character. The high values of correlation coefficient of experiments data with Bangham model and pseudo-2 order model proved that process can be represented as a results of various interactions and its rate is limited by sorption into sorbent's porous. Calculated data of energy activation are 27,3; 34,9; 20,7 kC/mol, and it proves intradiffusion character of the processes.