

**СИНТЕЗ P, N-СОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО СОРБЕНТА
ДЛЯ СОРБЦИИ ФЕНОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ****Х.Ф.ГАДЖИЕВА, Р.М.АЛОСМАНОВ, А.А.АЗИЗОВ,
А.А.ГАРИБОВ, А.М.МАГЕРРАМОВ***Бакинский Государственный Университет**r_alosmanov@rambler.ru*

Синтезирован P,N-содержащий полимерный сорбент в результате химического взаимодействия диэтиламина с фосфорхлорированным полибутадиеном. Изучены сорбционные свойства полученного сорбента по отношению к фенолу в водных растворах и выбран реагент для регенерации сорбента.

Известно, что фенол является одним из основных загрязняющих органических веществ сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. В таких водах содержание фенола может достигать 5-10 г/л, тогда как предельно допустимая концентрация фенола в питьевой воде и воде водоемов рыбохозяйственного назначения составляет 1 мкг/л [1]. Поэтому удаление фенолов из сточных вод до распространения их в окружающей среде является важной экологической проблемой.

Своеобразной эффективностью для удаления фенольных соединений, наряду с другими токсичными органическими соединениями, из сточных вод отличается сорбционный метод с использованием различных материалов (глины [2], активированный уголь [3] и полимерные продукты [4-6]). Сорбционная емкость этих материалов, в зависимости от количества сопутствующих примесей в сточных водах и от концентрации фенола, меняется в широком интервале (СЕ=9-900 мг/г). Учитывая, что высокая сорбционная способность, выявленная на активированных углях, сочетаются с такими недостатками, как высокая степень грануляции, склонность к неразборчивой сорбции большинства органических реагентов и регенерация с большими материальными затратами, интерес к разработке альтернативных сорбентов растет. В данном аспекте явным преимуществом обладают полимерные сорбенты. В предложении каждого нового сорбента для очистки сточных вод от фенолов начальным этапом исследований является извлечение фенола из простых систем – индивидуальных водных растворов.

Цель данной работы – синтез P, N-содержащего полимерного сорбента на основе полибутадиена (ПБ) и изучение его сорбционной способности по отношению к фенолу из водных растворов.

Экспериментальная часть

Синтез сорбента осуществлен следующим образом. Промышленный образец бутадиенового каучука марки СКД (Россия, г.Воронеж) в растворе CCl_4 (5%-

ный р-р) функционализировали реакцией окислительного хлорфосфорилирования с PCl_3 в присутствии O_2 . Подробное описание условий эксперимента (температура, продолжительность, соотношение компонентов) приведено в работе [7] и установлено, что в результате реакции образуется гетерогенная смесь, состоящая из модификата с пространственно-сетчатой структурой (твердая фаза) и смеси жидких продуктов (CCl_4 , непрореагировавшего PCl_3 и побочного продукта POCl_3).

Далее, из реакционной колбы, помещенной в роторный испаритель, водоструйным насосом постепенно удаляли жидкую фазу с периодическим добавлением п-ксилола в реакционную колбу. Затем, к гетерогенной смеси модификата с п-ксилолом был добавлен в эквимолярном соотношении диэтиламин и реакционная смесь перемешивалась в течение 5 часов при 323 К, после чего из смеси была выделена твердая фаза, которая промывалась дистиллированной водой при температуре 308-313 К до нейтрального значения рН. Полученный сорбент высушивался в вакуум-сушильном шкафу при 323 К.

Рабочий раствор фенола был приготовлен растворением 2 г аналитически чистого фенола ($d=1,034$ г/л, $\text{pK}_a=9,89$) в 1 л дистиллированной воды.

В качестве десорбирующего реагента были выбраны 5, 10 и 15 %-ные растворы гидроксида натрия, приготовленные растворением гидроксида натрия (х.ч.) в дистиллированной воде.

Для изучения сорбционных свойств синтезированного сорбента по отношению к фенолу из водных растворов исследования проводили в динамическом режиме при следующих условиях: масса сорбента – 2 г; высота слоя сорбента – 14,4 см; скорость пропускания фенольного раствора – 3 мл/мин. Для определения динамической обменной емкости (ДОЕ) были собраны пробы объемом по 8 мл, которые анализировались на содержание фенола. Эксперимент продолжали до установления равновесного состояния в системе «сорбент – водный раствор фенола».

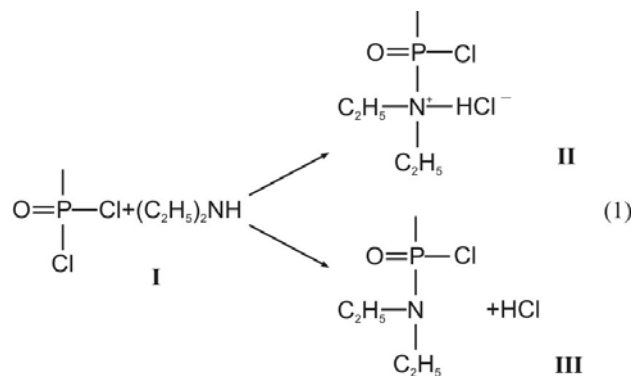
Эксперименты по десорбции и концентрированию фенола были проведены также в динамических условиях.

Концентрация остаточного фенола в сорбционной среде определена спектрофотометрическим методом [8]. Поглощение окрашенного комплекса фенола и 4-аминоантипирина измерено при 500 нм ($\lambda=1$ см).

Результаты и их обсуждение

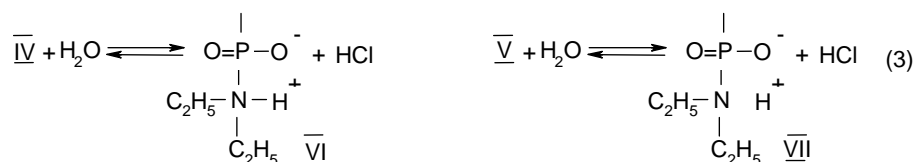
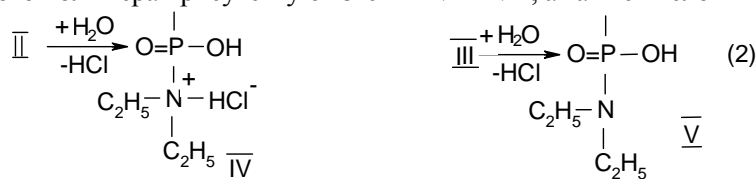
В ранее опубликованных работах [9,10] выявлено, что при реакции окислительного хлорфосфорилирования ПБ полученный модификат имеет в своем составе фосфон- и фосфатдихлоридные группы ($-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$; $-\text{OP}(\text{O})\text{Cl}_2$) с активными Р-Сl связями, а его последующий гидролиз приводит к получению сорбента с фосфон-, фосфатными группами ($-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$; $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$), сорбционная емкость которого по отношению к фенолу из водных растворов с концентрацией 2 г/л составляет 24,5 мг/г.

В результате аминлиза модификата, содержащего фосфон- и фосфатдихлоридные группы (I), диэтиламином в структуре полученного полимера возможно присутствие звеньев следующего строения (реакция 1):



Несмотря на то, что в реакции (1) диэтиламин взят в эквимольном количестве по отношению к атомам хлора, в P-Cl связях соединения (I) из-за гетерогенности реакционной смеси предполагается или частичное замещение только одного атома хлора, или полное отсутствие замещения. Поэтому в структуре полимера, полученного по реакции (1), наряду со звеньями, имеющими строение II и III, возможно также присутствие звеньев, не подвергшихся превращению.

Промывка полимера, полученного по реакции (1), водой, сначала, приводит к гидролизу по реакции (2), с получением интермедиатов, состоящих из звеньев со строением типа IV и V, дальнейший гидролиз которых (реакция 3) до нейтральной реакции завершается получением полимера во внутрисолевой форме. В структуре этого полимера присутствуют звенья VI и VII, а также кислотные группы.



Структуры VI и VII могут существовать в нейтральной, слабокислой и слабощелочной средах. Поскольку изоионная точка полимера, полученного по реакции (3), находится в области $\sim \text{pH } 6$, равновесие в реакции (3) смещается вправо, т.е. полимер будет во внутрисолевой форме.

Таким образом, полимер, предлагаемый в качестве сорбента и готовый к применению, т.е. воздушно-сухом состоянии, в водных растворах будет иметь в структуре как амфолитные (типа VI, VII), так и кислотные (фосфон, фосфатные) группы.

При изучении сорбционных свойств полученного сорбента по отношению к фенолу установлено, что ДОЕ составляет 128 мг/г. Этот показатель намного выше, чем для сорбента только с кислотными группами [10]. Полученный результат можно объяснить тем, что с введением азотсодержащей группы в поли-

мерную матрицу электроотрицательность атома кислорода в гидроксильной группе будет больше, чем в сорбенте только с кислотными группами, и в силу чего синтезированный сорбент более склонен к образованию водородной связи с молекулами фенола.

Результаты по десорбции фенола из P, N-содержащего сорбента приведены на рисунке 1. Как видно из рис.1, кривая зависимости %-ного содержания десорбированного фенола от концентрации раствора гидроксида натрия проходит через максимум, соответствующий 10%-ному раствору. По-видимому, эта концентрация гидроксида натрия является достаточной для полного перевода сорбированного фенола в фенолят-ионы, которые хорошо вымываются с сорбента, а полученные низкие результаты при повышенной концентрации гидроксида натрия можно объяснить тем, что при этом одна часть гидроксида натрия расходуется на перевод фенола в фенолят-ионы, а другая часть – на ионизацию функциональных групп, т.е. на полное расщепление внутрисолевой формы сорбента по реакции (4).

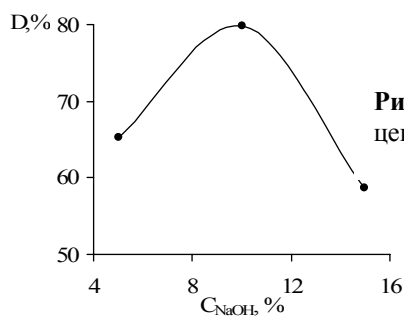
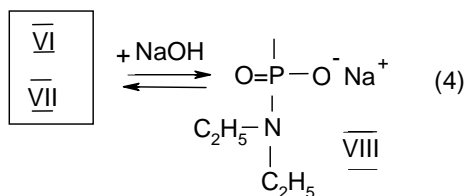


Рис.1. Зависимость десорбции фенола (D, %) от концентрации раствора гидроксида натрия (C_{NaOH}, %).

А при равновесии между сорбентом с ионизированными функциональными группами, т.е. в щелочной форме, и фенолят-ионами, преобладающим процессом будет сорбция.



Эти данные были использованы для определения содержания фенола в разбавленных растворах (0,03 и 0,05 мг/л), в которых концентрацию фенола невозможно определить спектрофотометрическим методом.

Таким образом, синтезированный P,N-содержащий полимерный сорбент, для удаления фенола из сточных вод в предварительных исследованиях показал удовлетворительный результат.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паршенков С.А. Химическое производство и охрана природы. М.: Знание, 1976. 238 с.
2. Lawrence M.A., Kukkadapu R.K., Boyd S.A. Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium-tetramethylphosphonium-exchanged montmorillonite. // Appl. Clay Sci., 1998, v.13, I. 1, p.13-20.
3. Dabrowski A., Podkościelny P., Hubicki Z., Barczak M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon- a critical review // Chemosphere, 2005, v.58, I.11, p.1049-1070.
4. Подлесюк В.В., Клименко Н.А. Температурная зависимость адсорбции некоторых производных бензола из их водных растворов на гидрофобных и гидрофильных пористых полимерных сорбентах // Химия и технология воды. 1996, т. 18, № 1, с.64-67.
5. Перевалова Т.М., Комарова Л.Ф. Изучение свойств нового полимера для создания экологически чистой технологии обезвреживания производственных сточных вод // Химия и технология воды, 1998, т.20, №3, с. 240-245.
6. Dursun A.Y., Kalayci G.S., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin // J.Hazard. Mater., 2005, v. 123, I.1, p. 151-157.
7. Азизов А.А., Алоسمанов Р.М., Меликова А.Я. Фосфорирование полибутадиена трёххлористым фосфором в присутствии кислорода // Известия вузов «Химия и химическая технология», 2003, т.46, вып. 6, с.25-27.
8. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th Edition, American Water Works Association, New York: 1989, 354 p.
9. Melikova A.Ya., Alosmanov R.M., Azizov A.A., Maharramov A.M. Investigations of phosphochlorinated PB by NMR - ¹H, ¹³C, ³¹P // J. Processes of petrochemistry and oil refining., 2006, v.25, №2, p. 99-103.
10. Гаджиева С.Р., Алоسمанов Р.М., Гаджиева Х.Ф., Ализаде М.С., Азизов А.А. Подбор сорбента для очистки сточных вод от фенолов / Тезисы докладов III Международной научно-технической конференции, Уфа: 2006, 23-27 ноябрь, с.229.

FENOLUN SULU MƏHLULLARDAN SORBSİYASI ÜÇÜN P,N-TƏRKİBLİ POLİMER SORBENTİN SİNTEZİ

H.F.HACIYEVA, R.M.ALOSMANOV, A.Ə. ƏZİZOV,
A.A.QƏRİBOV, A.M.MƏHƏRRƏMOV

XÜLASƏ

P,N-tərkibli polimer sorbent fosfoxlorlaşdırılmış polibutadienin dietilaminlə kimyəvi qarşılıqlı təsiri nəticəsində sintez olunmuşdur. Alınmış sorbentin fenola görə sulu məhlullardan sorbsiya qabiliyyəti öyrənilmiş və sorbentin regenerasiyası üçün reagent seçilmişdir.

SYNTHESIS OF P,N-CONTAINING SORBENT FOR PHENOL SORPTION FROM AQUEOUS SOLUTION

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

SUMMARY

By the chemical interaction of dietilamine with phosphochlorinated polybutadiene P,N-containing polymeric sorbent has been synthesized. Sorption properties of the obtained sorbent towards phenol in aqueous solutions are studied and the reagent for sorbent regeneration is selected.