

УДК 66.081.3:547.56

DOI: 10.15372/KhUR20160111

Экстракционно-сорбционное концентрирование резорцина из водных сред пенополиуретаном

Л. А. ХАРИТОНОВА¹, И. Н. ПУГАЧЕВА², С. С. НИКУЛИН²

¹Военный учебно-научный центр ВВС "Военно-воздушная академия им. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина", ул. Старых Большевиков, 54а, Воронеж 394000 (Россия)

E-mail: h_l_a@mail.ru

²Воронежский государственный университет инженерных технологий, проспект Революции, 19, Воронеж 394036 (Россия)

(Поступила 12.12.14; после доработки 07.12.15)

Аннотация

Исследовано влияние модификации пенополиуретана на экстракционно-сорбционное извлечение резорцина из водных сред. Подобрано соотношение фаз адсорбент/модификатор. Изучены условия адсорбционно-сорбционного концентрирования резорцина.

Ключевые слова: резорцин, экстракционно-сорбционное извлечение, пенополиуретан, трибутилфосфат

ВВЕДЕНИЕ

Защита водных ресурсов от истощения и загрязнения и их рациональное использование для нужд народного хозяйства – одни из наиболее важных проблем, требующие безотлагательного решения. В России широко осуществляются мероприятия по охране водных ресурсов, в частности по контролю над состоянием водных бассейнов в рыболовецких хозяйствах.

Одно из основных направлений работы по охране водных ресурсов – внедрение новых схем очистки сточных вод производств, позволяющих ликвидировать сбрасываемые загрязненные сточные воды в поверхностные водоемы.

Эффективное использование систем очистки возможно при соблюдении нормативных требований по остаточному содержанию так называемых биологически жестких соединений, к числу которых относят и резорцин (дигидроксibenзол). В этой связи усиление оперативного и систематического контроля за санитарно-гигиеническим состоянием источ-

ников загрязнения требует разработки новых методов определения резорцина, которые предполагают предварительное концентрирование и характеризуются низкими пределами обнаружения.

Наиболее опасно загрязнение резорцином вод рыболовецких хозяйств. Его растворимость в воде составляет 229 г/дм³, ПДК резорцина для водных объектов после биологической очистки равен 0.1 мг/дм³, ПДК для рыболовецких хозяйств – 0.001 мг/дм³, рK_a 9.2.

Ввиду низкого содержания резорцина в водных объектах для его определения необходима стадия предварительного концентрирования. Таким образом, выделение резорцина до и после биоочистки и контроль над его содержанием на уровне ПДК имеют актуальное значение.

В настоящее время стадии биоочистки часто предшествует этап физико-химической очистки, в том числе с использованием фильтрования на полимерных пористых сорбентах (пенополистирол, пенополиуретан). Примене-

ние полимерных сорбентов предусмотрено, например, в технологической схеме, разработанной Харьковским отделением НИИ ВОДГЕО совместно с проектным институтом “Гипромясомолпром”. В схему включен фильтр с полиуретановой засыпкой ФППУ-2,6-0,6, предназначенный для очистки сточных вод от жиров и взвешенных веществ.

Все активнее используется концентрирование, основанное на адсорбции пенополиуретанами (ППУ), которые образуются в качестве отхода в некоторых производствах. В зависимости от частоты поперечных связей ППУ делятся на эластичные (с низкой плотностью сшивки) и жесткие (с высокой плотностью сшивки). Многообразие функциональных групп в гибкой полимерной цепи ППУ создает широкие возможности для возникновения межмолекулярных (вторичных) связей различной энергии и химической природы (от ван-дер-ваальсовых до водородных) и оказывает заметное влияние на комплекс физико-химических свойств этих полимеров [1, 2].

В последнее время ППУ стали широко применяться в аналитическом контроле содержания дигидроксibenзолов в водных средах на стадии подготовки пробы для анализа, так как чувствительность большинства методов определения при низких нормируемых ПДК недостаточна. Повышение сорбционных свойств ППУ при применении их в анализе обеспечивается за счет модифицирования их поверхности различными реагентами. В работе [3] приводятся сравнительные данные по сорбции полифенолов жестким (ППУ_ж) и эластичным пенополиуретаном (ППУ_э). Установлено, что адсорбция на жестком и эластичном ППУ лимитируется внутридиффузионными процессами и без модификаторов неэффективна.

Цель данной работы – исследование возможности применения модифицированного эластичного ППУ для аналитического контроля содержания резорцина в очищенных сточных водах и оптимизации экстракционно-сорбционного концентрирования его методом математического планирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стандартный раствор резорцина с концентрацией 1 г/дм³ готовили из препарата, очи-

щенного перегонкой с водяным паром (контроль по температуре плавления). С этой целью 0.5 г очищенного препарата помещали в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводили до метки, приливая дистиллированную воду. Рабочий раствор резорцина с концентрацией 1 мг/дм³ готовили разбавлением стандартного раствора.

Из листа эластичного ППУ выбивали металлическим пробойником таблетки массой (0.050±0.002) г, вымачивали в растворе хлороводородной кислоты, промывали сначала дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, затем ацетоном и выдерживали при комнатной температуре до сухого состояния.

Для увеличения степени извлечения резорцина из водных объектов было применено модифицирование поверхности ППУ_э различными веществами (триаминофосфатом, триацетином, трибутилфосфатом (ТБФ)), которые характеризуются наиболее эффективными адсорбционно-экстракционными характеристиками по отношению к дигидроксibenзолам. Модификаторы предварительно растворяли в хлороформе, пропитывали таблетки, удаляли хлороформ испарением и определяли соотношение масс ППУ_э/модификатор.

Для экстракционно-сорбционного извлечения в 20 см³ водного рабочего раствора резорцина, подкисленного до pH 3–4, вводили модифицированную таблетку ППУ_э массой (0.05±0.002) г и встряхивали на вибросмесителе в течение 15 мин в термостатируемых сосудах при температуре (25±2) °С до установления межфазного равновесия. После расслаивания фаз отбирали равновесный водный раствор, содержание резорцина в котором определяли фотометрически по реакции с диазотированной сульфаниловой кислотой. Оптическую плотность измеряли на фотоэлектроколориметре марки КФК-2 при длине волны λ = 400 нм.

Степень извлечения резорцина вычисляли по формуле

$$R = (C_{исх} - C_{равн}) \cdot 100 / C_{исх}$$

где $C_{исх}$ и $C_{равн}$ – концентрация резорцина в исходном и равновесном растворе соответственно. Степень извлечения резорцина ППУ_э не превышает 12 %.

Коэффициент экстракционно-сорбционного концентрирования резорцина (при условии практически полного извлечения, $R = 96–99\%$)

ТАБЛИЦА 1

Пределы варьирования факторов

Факторы	Пределы варьирования			
	1	2	3	4
A	2	4	6	8
B	50	67	75	80
C	15	30	45	60
D	20	25	30	35

$r_{э/с}$ вычисляли по формуле: $r_{э/с} = m_{в}/m_{орг}$, где $m_{в}$ и $m_{орг}$ – масса водной и органической фазы соответственно.

Коэффициент экстракционного концентрирования $r_{э}$ резорцина вычисляли по формуле: $r_{э} = m_{вод}/m_{м}$, где $m_{в}$ и $m_{м}$ – масса водной фазы и модификатора соответственно.

Исследования проводили в линейной области зависимости ($C_{исх} - C_{равн}$) = $f(C_{равн})$ [4–6].

Известно, что на извлечение полифенолов большое влияние оказывают температура, соотношение модификатора и ППУ_э, pH водного раствора, время контакта. Выбор всех этих параметров сложен и требует проведения многочисленных и продолжительных опытов. Для экстракционно-сорбционного извлечения резорцина из водных сред применили планирование эксперимента по схеме греко-латинского квадрата 4 × 4. Исследовано влияние на процесс четырех факторов: A – pH водного раствора; B – содержание ТБФ в модифицированной таблетке ППУ_э, мас. %; C – время контакта, мин; D – температура, °C. В качестве функции отклика выбрана степень извлечения резорцина из водной среды R. В табл. 1 приведены пределы варьирования факторов.

ТАБЛИЦА 2

Результаты экстракционно-сорбционного извлечения резорцина. Содержание модификатора в ППУ_э (50±2) %

Модификаторы	Степень извлечения, %
Триаминофосфат	46
Триacetин	15
Трибутилфосфат (ТБФ)	90

ТАБЛИЦА 3

Результаты экстракционно-сорбционного извлечения резорцина в соответствии с планом эксперимента

A	B			
	$b_1 = 50$	$b_2 = 67$	$b_3 = 75$	$b_4 = 80$
$a_1 = 2$	$c_1 = 15$	$c_2 = 30$	$c_3 = 45$	$c_4 = 60$
	$d_1 = 20$	$d_2 = 25$	$d_3 = 30$	$d_4 = 35$
	$R_1 = 63$	$R_2 = 75$	$R_3 = 60$	$R_4 = 51$
$a_2 = 4$	$c_2 = 30$	$c_1 = 15$	$c_4 = 60$	$c_3 = 45$
	$d_3 = 30$	$d_4 = 35$	$d_1 = 20$	$d_2 = 25$
	$R_5 = 35$	$R_6 = 39$	$R_7 = 50$	$R_8 = 43$
$a_3 = 6$	$c_3 = 45$	$c_4 = 60$	$c_1 = 15$	$c_2 = 30$
	$d_4 = 35$	$d_3 = 30$	$d_2 = 25$	$d_1 = 20$
	$R_9 = 29$	$R_{10} = 35$	$R_{11} = 36$	$R_{12} = 41$
$a_4 = 8$	$c_4 = 60$	$c_3 = 45$	$c_2 = 30$	$c_1 = 15$
	$d_2 = 25$	$d_1 = 20$	$d_4 = 35$	$d_3 = 30$
	$R_{13} = 8$	$R_{14} = 9$	$R_{15} = 3$	$R_{16} = 4$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для указанных систем определены степени извлечения и коэффициенты концентрирования. В табл. 2 приведены результаты экстракционно-сорбционного концентрирования резорцина ППУ_э с нанесенными на него модификаторами. Сравнительный анализ приведенных данных показывает, что лучшие результаты по извлечению резорцина получены для систем с триаминофосфатом и ТБФ. В связи с этим дальнейшие исследования проводились на ППУ_э, модифицированном ТБФ (табл. 3).

Обработка экспериментальных данных проведена по специально разработанной программе. Установлено влияние каждого из исследуемых факторов на функцию отклика и получено уравнение регрессии, позволяющее определить степень извлечения резорцина из водных сред: $R = 5.25 \cdot 10^{-5} (79.65 - 8.76a)(-52.05 + 2.64b - 0.021b^2)(21.78 + 0.13c)(51.66 - 0.90d)$ где a – pH водного раствора; b – содержание ТБФ в модифицированной таблетке ППУ_э, мас. %; c – время контакта, мин; d – температура, °C.

Данные по зависимости степени извлечения резорцина от условий эксперимента представлены в табл. 4. Видно, что максимальная степень извлечения резорцина из водной среды должна достигаться при pH 2, содержания ТБФ в модифицированной таблетке ППУ_э 67 мас. %, времени контакта 60 мин, темпе-

ТАБЛИЦА 4

Зависимость степени извлечения резорцина R от условий эксперимента

рН	R , %	$C_{\text{ТБФ}}$, %	R , %	τ , мин	R , %	T , °С	R , %
2	62	50	27	15	25	20	33
4	41	67	31	30	24	25	31
6	35	75	24	45	28	30	23
8	5	80	25	60	29	35	20

ратуре 20 °С. Это может быть связано со свойствами сорбата (резорцина) и сорбента. Известно, что многоатомные фенолы, и в частности резорцин, проявляют кислотные свойства, поэтому при подкислении водных растворов, согласно принципу Ле-Шателье, они будут активнее переходить в твердую фазу. При $\text{pH} \leq 1$ существенно затрудняется фотоэлектроколориметрический анализ. С повышением температуры усиливается диффузия из сорбента в раствор и снижается степень извлечения. Время экстракции положительно влияет на полноту извлечения, однако дальнейшее увеличение продолжительности процесса не приводит к улучшению результатов. При повышении содержания ТБФ на поверхности сорбента одновременно с более интенсивным поглощением резорцина ТБФ вымывается в водный раствор, что затрудняет дальнейшее детектирование.

При проведении экстракционно-сорбционного концентрирования резорцина в опти-

мальных условиях ($\text{pH} 2$, содержание ТБФ в модифицированной таблетке ППУ₃ 67 мас. %, время контакта 60 мин, температура 20 °С) степень извлечения составила 96–98 %, коэффициенты концентрирования резорцина $r_{э/с} = 238$, $r_{э} = 588$.

ВЫВОДЫ

1. Методом математического планирования эксперимента установлено влияние содержания ТБФ в модифицированной таблетке ППУ₃, рН, температуры и времени экстракционно-сорбционного извлечения на степень извлечения резорцина из водной среды.

2. Модифицирование пенополиуретана ТБФ повышает степень извлечения резорцина из водных сред до 96–98 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Медведева О. М., Мышак Е. Н., Дмитриенко С. Г., Иванов В. А., Шпигун О. А. // Вестн. МГУ, сер. Химия. 2002. Т. 43, № 1. С. 25–27.
- 2 Калинкина С. П., Суханов П. Т., Коренман Я. И. // Химия и технология воды. 2002. Т. 24, № 3. С. 257–260.
- 3 Зарцына С. С., Харитонова Л. А., Калинкина С. П. // Вода и экология. 2007. № 4. С. 48–52.
- 4 Калинкина С. П., Суханов П. Т., Харитонова Л. А., Коренман Я. И., Дойкова С. И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7, Вып. 4. С. 680–684.
- 5 Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). Общие теоретические основы. Качественный анализ. М.: Высш. шк., 2005. 615 с.
- 6 Пат. 2324675 РФ, 2008.