

Изучение адсорбции фенола из водного раствора на поверхности лигнина

Мамлеева Н.А.

Адсорбция растворенных органических веществ лежит в основе многих технологических процессов. Известны многочисленные работы по адсорбции фенола из водных растворов на различных неорганических и органических полимерах, связанных, в основном, с проблемой очистки сточных вод. Однако ряд свойств фенола: низкая степень диссоциации, отсутствие ассоциатов в широком интервале концентраций, относительно низкая токсичность, - привели к использованию его в качестве модельного соединения для изучения адсорбционных свойств различных материалов.

Лигнин – полимер растительного происхождения, в состав которого входят фенольные и другие ароматические структуры. Система лигнин - водный раствор фенола является примером адсорбционной системы, в которой реализуется обратимый характер процесса адсорбции.

Цель работы - определение удельной поверхности лигнина и изменения стандартного значения энергии Гиббса при адсорбции фенола из раствора в воде.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Адсорбция из растворов на поверхности твердых адсорбентов отличается от адсорбции индивидуальных веществ (газов, паров, жидкостей) тем, что раствор состоит, по крайней мере, из двух компонентов, образующих на поверхности плотный слой. Вследствие этого компоненты раствора в этом слое при изменении концентрации вытесняют друг друга, что является характерной особенностью адсорбции из растворов. Таким образом, ни в поверхностном растворе (в адсорбционном слое), ни в объеме раствора свободных мест нет, происходит лишь вытеснение молекул одного компонента молекулами другого [1,2].

Общее уменьшение энергии Гиббса системы при адсорбции органических веществ из водного раствора $-\Delta G^{\circ}_{\text{адс}}$, в основном, определяется разностью величин:

$$-\Delta G^{\circ}_{\text{адс}} = (-\Delta G^{\circ}_{\text{а}}) - (-\Delta G^{\circ}_{\text{в}}) - (-\Delta G^{\circ}_{\text{г}}) \quad (3.1)$$

где $(-\Delta G^{\circ}_{\text{а}})$ – изменение энергии Гиббса системы в результате взаимодействия органических молекул с поверхностью адсорбента;

$(-\Delta G^{\circ}_{\text{в}})$ – изменение энергии Гиббса системы в результате взаимодействия молекул воды (растворителя) с адсорбентом;

$(-\Delta G^{\circ}_{\text{г}})$ – изменение энергии Гиббса системы вызванное взаимодействием органических молекул с водой при образовании раствора;

Чем лучше вещество растворимо в воде, тем выше $(-\Delta G^{\circ}_{\text{г}})$, и тем меньше $-\Delta G^{\circ}_{\text{адс}}$, т.е. тем меньше адсорбция органического соединения. Для плохо растворимых в воде и неионизированных органических соединений значение $(-\Delta G^{\circ}_{\text{г}})$ невелико [2].

Условием изотермического равновесия компонентов 1 (растворитель) и 2 (растворенное вещество) бинарного поверхностного и объемного растворов является равенство химических потенциалов

$$\begin{aligned} \mu_{a,1} &= \mu_1 \\ \mu_{a,2} &= \mu_2 \end{aligned} \quad (3.2)$$

где μ_{a1} и μ_{a2} – химические потенциалы компонентов 1 и 2 в поверхностном растворе, а μ_1 и μ_2 – в объемном.

$$\begin{aligned} \mu_{a,1}^{\circ} + RT \ln(y_1 f_{a,1}) &= \mu_1^* + RT \ln(x_1 f_1) \\ \mu_{a,2}^{\circ} + RT \ln(y_2 f_{a,2}) &= \mu_2^* + RT \ln(x_2 f_2) \end{aligned} \quad (3.3)$$

где через μ° и μ^* обозначены химические потенциалы компонентов в стандартном состоянии, x_1 , x_2 , y_1 , y_2 – мольные доли, а f_1 , f_2 , f_{a1} , f_{a2} – коэффициенты активности компонентов в объемном и поверхностном растворе [1]. Отсюда получим

$$\begin{aligned} y_1/x_1 &= f_{a1}/f_1 = e^{-(\mu_{a1}^{\circ} - \mu_1^*)/RT} \\ y_2/x_2 &= f_{a2}/f_2 = e^{-(\mu_{a2}^{\circ} - \mu_2^*)/RT} \end{aligned} \quad (3.4)$$

После простых преобразований получим:

$$y_2 x_1 / y_1 x_2 = f_2 / f_1 \cdot f_{a1} / f_{a2} \cdot e^{-\frac{1}{RT} [(\mu_{a2}^0 - \mu_2^*) - (\mu_{a1}^0 - \mu_1^*)]}$$

Обозначив $f_2 / f_1 = K_v$, $f_{a1} / f_{a2} = K_a$, $e^{-\frac{1}{RT} [(\mu_{a2}^0 - \mu_2^*) - (\mu_{a1}^0 - \mu_1^*)]} = K_s$, получим

$$y_2 x_1 / y_1 x_2 = \frac{K_v}{K_a} K_s = K \quad (3.5)$$

Так как для бинарных растворов (поверхностного и объемного) $x_1 = (1 - x_2)$, $y_1 = (1 - y_2)$, то из выражения (3.5) получим *общее выражение изотермы адсорбции из бинарных растворов* [1].

$$y_2 = \frac{K x_2}{1 + (K - 1) x_2} \quad (3.6)$$

Уравнение (3.6) передает изменение состава поверхностного раствора y_2 с изменением состава объемного раствора x_2 .

При адсорбции из идеального объемного раствора ($K_v = 1$) в идеальный поверхностный раствор ($K_a = 1$) величина $K_s = K$. K представляет собой *константу адсорбционного равновесия* для адсорбции из раствора.

Для любого значения K при $x_2 \rightarrow 0$ (начало изотермы) $y_2 = K x_2$.

При $x_2 = 1$ (конец изотермы) $y_2 = x_2 = 1$, т.е. адсорбционный слой состоит из чистого компонента 2. Когда $-(\mu_{a2}^0 - \mu_2^*) \gg -(\mu_{a1}^0 - \mu_1^*)$ и больше RT , $K_s \gg 1$ и $K \gg 1$. Тогда $(K - 1) \approx K$, и уравнение (2.6) записывается подобно уравнению Ленгмюра.

$$y_2 \approx \frac{K x_2}{1 + K x_2} \quad (3.7)$$

Связь между составом поверхностного раствора, выраженного через мольную долю y_2 , и абсолютной величиной поверхностной концентрации a_2 (число молей компонента 2).

$x_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$, $y_2 = a_2 / (a_1 + a_2)$, n_1 , n_2 – число молей компонентов раствора, a_1 – полная удельная адсорбция компонента 1. Вследствие взаимного вытеснения при неизменной ориентации молекул компонентов в плотном монослое выполняется условие:

$a_2 \omega_2^2 + a_1 \omega_1^2 = 1$, где ω_2^2 и ω_1^2 – площади, приходящиеся на молекулы 2 и 1 в плотном монослое (степень заполнения поверхности $\theta = 1$) [1].

С учетом этого уравнение (3.7) можно записать как

$$a_2 = \frac{a_m K \beta x_2}{1 + K \beta x_2} \quad (3.8)$$

где a_m - предельное значение концентрации компонента 2 в плотном монослое, $\beta = \omega_2^2 / \omega_1^2$.

Перейдем к гиббсовской адсорбции Γ_2 , т.е. к избытку содержания компонента 2 в поверхностном слое по сравнению с его содержанием в равной порции объемного раствора. Сравнивая одинаковые порции поверхностного и объемного раствора с одинаковым числом молей обоих компонентов на единице поверхности, получим

$$\Gamma_2 = a_2 - (a_1 + a_2)x_2$$

Так как в разбавленных растворах $x_2 \rightarrow 0$, можно считать $\Gamma_2 \approx a_2$; показано [2], что при адсорбции фенола разница между значениями Γ и a_2 не превышает 10%.

Тогда выражение (3.8) записывается как

$$\Gamma_2 = \frac{\Gamma_m K \beta x_2}{1 + K \beta x_2}, \quad (3.9)$$

или в линейной форме

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m} + \frac{1}{\Gamma_m K \beta x_2} \quad (3.10)$$

Для определения константы адсорбционного равновесия K удобно использовать соотношение

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{K \beta x_2} + 1 \quad (3.11)$$

считая, что степень заполнения $\theta = \Gamma / \Gamma_m$. Изменение изобарно-изотермического потенциала при адсорбции фенола рассчитывается из выражения $-\Delta G^\circ = RT \ln K$.

II. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РАБОТЕ

1. В чем состоит принципиальное различие процессов адсорбции из раствора и адсорбции газов и паров?
2. Дайте определение идеального раствора.

3. Каков физический смысл общего выражения изотермы адсорбции из бинарных растворов?
4. Что такое адсорбция Гиббса и как она связана с полной величиной адсорбции?
5. Какому значению энергии Гиббса соответствует определенное в работе значение константы адсорбционного равновесия?

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Аппаратура

В качестве адсорбента используется технический лигнин сульфатного целлюлозно-бумажного производства. В качестве адсорбата используется фенол марки х.ч. Адсорбцию фенола проводят из растворов в дистиллированной воде с $pH=6,0$.

При выполнении работы используется термостат «UTU-2/77» и термостатированная качалка. Концентрация фенола в растворе определяется спектрофотометрически. Спектры поглощения исходных и контактных растворов фенола регистрируются на спектрофотометре Cary 300 (Varian) с использованием программы –Scan ПК*.

2. Проведение эксперимента

2.1. Изучение кинетики сорбции фенола

Изучение кинетики сорбции является необходимым этапом изучения адсорбции, так как позволяет определить промежуток времени контакта адсорбента с контактным раствором, необходимый для установления равновесия. Для определения времени наступления равновесия проводят следующий эксперимент. Приготовить раствор фенола в воде в мерной колбе на 200 мл с концентрацией 20×10^{-3} моль/л (раствор №1). Методом последовательных разбавлений приготовить 100 мл раствора с концентрацией 5×10^{-3} моль/л. При приготовлении растворов использовать автоматические микродозаторы («Ленпипет») объемом на 1 и 5 мл.

Взять 5 чистых пробирок, содержащих навеску лигнина 0,3 г, добавить по 15 мл раствора с концентрацией фенола 5×10^{-3} моль/л. Поместить закрытые пробкой пробирки с образцами в термостатированную качалку. Сорбцию фенола проводить при непрерывном перемешивании. Через определенные промежутки времени отбирать из пробирок по 0,5 мл раствора в чистую

пробирку на 10 мл. Разбавить раствор в 10 раз, добавив по 4,5 мл воды, и зарегистрировать спектр поглощения.

2.2. Определение концентрации фенола в контактных растворах.

При регистрации спектров поглощения растворов фенола необходимо, чтобы значение оптической плотности находилось в области линейной зависимости оптической плотности (D) от концентрации фенола в растворе, т.е. в области концентраций, где выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера.

$$D = \varepsilon \times c \times l$$

где ε – коэффициент экстинкции, l – длина оптического пути.

Концентрация фенола в контактном растворе определяется по значению оптической плотности раствора при длине волны 269 нм, соответствующей максимуму поглощения фенола. Коэффициент экстинкции $\varepsilon_{269} = 1,7 \times 10^3$ л/(моль×см).

Концентрация контактного раствора определяется из соотношения

$$C_{\text{конт}} = \frac{D_{269}}{\varepsilon_{269}} \times 10$$

При проведении адсорбции из разбавленных растворов в контактных растворах возможно присутствие продуктов гидролиза лигнина, которые вносят вклад в поглощение. В этом случае значение оптической плотности, обусловленное присутствием фенола ($D_{Ph}^{(1)}$) при длине волны λ_1 , определяется из соотношения

$$D_{Ph}^{(1)} = \frac{D^{(1)} - \left(\frac{1}{b}\right) D^{(2)}}{1 - \left(\frac{a}{b}\right)}$$

где $a = D_{Ph}^{(2)}/D_{Ph}^{(1)}$, $b = D_{Lg}^{(2)}/D_{Lg}^{(1)}$ для фенола и лигнина, соответственно.

Для расчета $D_{Ph}^{(1)}$ в контактном растворе лигнина при адсорбции фенола используются значения оптических плотностей растворов при 269 (λ_1) и 278 (λ_2) нм [3-5].

Результаты измерений оптической плотности растворов и расчета концентрации поместить в таблицу 3.1.

По достижении постоянного значения оптической плотности контактного раствора можно сделать заключение, что полученное значение концентрации

соответствует значению равновесной концентрации, а отрезок времени – времени достижения равновесия.

Таблица 3.1. Результаты измерений и расчета концентрации

№ образца	Навеска образца, г	Время контакта, час	D_{269}	$D_{269 \text{ конт}}$	$C_{\text{конт}} \times 10^3$, МОЛЬ/Л
1		1			
2		2			
3		3			
4		4			
5		5			

2.3. Изотерма адсорбции фенола.

Приготовить 5 чистых пробирок объемом 50 мл. Методом последовательного разбавления из раствора №1 приготовить серию растворов с концентрацией $(3,0 - 15,0) \times 10^{-3}$ моль/л объемом по 15 мл. В пробирки добавить по ~0,3 г лигнина. Закрытые пробирки поместить в термостатированную качалку. По истечении промежутка времени, соответствующего наступлению равновесия, определить концентрацию фенола в контактном растворе.

Величина адсорбции фенола Γ определяется по разности концентраций фенола в исходном и контактном растворах по формуле

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{конт}})V_a}{m},$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{конт}}$ - концентрация исходного и контактного раствора (моль/л), V_a - объем раствора (л), m – навеска лигнина (г).

2.4. Изучение процесса десорбции фенола.

Опыты по десорбции фенола позволят сделать вывод относительно обратимости адсорбционного процесса, что является необходимым условием применимости приведенных выше уравнений и правильности вывода о механизме адсорбционного взаимодействия.

В пробирку, содержащую образец лигнина с известным количеством адсорбированного фенола и известным объемом контактного раствора, добавить 10 мл воды. В этом случае величина Γ определяется из соотношения

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх}}V_a - C_{\text{конт}}V_d)}{m},$$

где $C_{исх}$ и $C_{конт}$ - концентрация исходного и контактного раствора (моль/л), V_a - объем раствора (л), $V_d = (V_a - V_{ан} + 10)$, m – навеска лигнина (г). $V_{ан}$ – объем раствора, израсходованного на определение концентрации фенола в растворе после опыта по адсорбции.

IV. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные данные можно представить в виде таблицы 3.2, а затем с помощью программы EXCEL построить зависимости $\Gamma=f(x_2)$ и $1/\Gamma=f(1/x_2)$.

Таблица 3.2. Результаты работы.

№ образца	m, г	$C_{исх} \times 10^3$ МОЛЬ/Л	$C_{конт} \times 10^3$ МОЛЬ/Л	x_2	$\Gamma \times 10^6$ МОЛЬ/Г	$1/x_2$	$(1/\Gamma) \times 10^{-6}$, Г/ МОЛЬ	$1/\theta$
1								
2								
3								
4								
5								

Обработка экспериментальных данных в координатах $1/\Gamma=f(1/x_2)$ уравнения (3.10) позволяет рассчитать значение удельной поверхности адсорбента. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, позволяет определить количество адсорбированного фенола (Γ_m) соответствующее образованию монослоя.

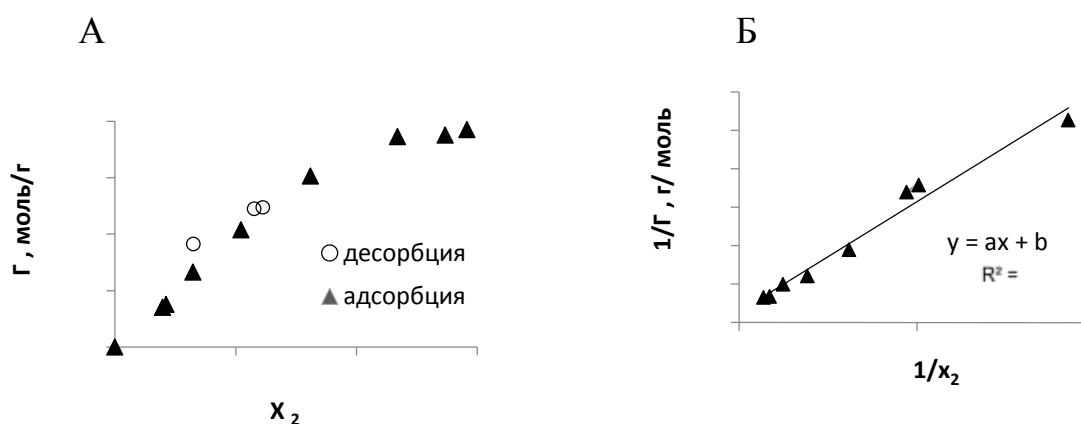


Рис.3.1. Изотерма адсорбции фенола на поверхности лигнина (А) и её линейризация в координатах уравнения (3.10)(Б).

$S_{уд.} (м^2/г) = \Gamma_m \times N_A \times \omega^2 \times 10^{-20}$, где N_A - число Авогадро, ω^2 - молекулярная площадка фенола. При плоской ориентации молекулы фенола $\omega^2 = 40 \text{ \AA}^2$ [2].

Определив значение Γ_m , для расчета константы адсорбционного взаимодействия используем уравнение (3.11). Соответствующий пример приведен на рисунке 3.2. При определении K учитывается коэффициент вытеснения компонентов - β . В данном случае для расчета β используются значения площадок фенола 40 \AA^2 и воды - $9,6 \text{ \AA}^2$ [2].

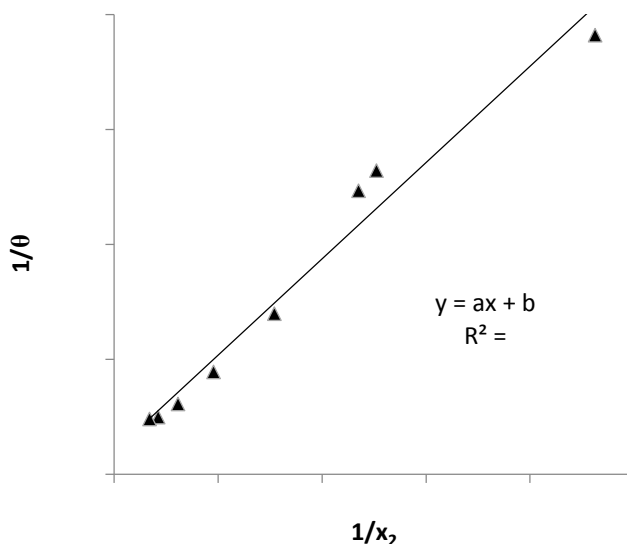


Рис.3.2. Определение константы адсорбционного равновесия по уравнению (3.11).

V. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчет о проведении работы должен содержать цель работы, экспериментальные данные, основные формулы, использованные при обработке экспериментальных данных.

Окончательные результаты работы должны быть представлены в форме графиков, а также полученных с их помощью значений удельной поверхности адсорбента и энергии Гиббса. Следует также указать ошибку определения параметров.

Контрольные вопросы:

Какому механизму адсорбции соответствуют полученные значения $-ΔG^0$ и K ?

За счёт каких взаимодействий осуществляется адсорбция фенола на поверхности лигнина?

VI. ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н., Киселев А.В. , Лебедев, В.П., Панченков Г.М., Шлыгин А.И. /Курс физической химии. Т.1. 1963. под ред. Я.И. Герасимова. с.527 - 542.
2. Когановский А.М., Клименко И.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. /Адсорбция органических веществ из раствора. Л. Химия. 1990. -256 с.
3. Mamleeva N.A., Pisareva T.R., Lunin V.V. Structure of adsorption layers of methylene blue on lignin surface. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 1994.V68, № 4, P. 671-674.
4. Мамлеева Н.А., Лунин В.В.// Адсорбция фенола на поверхности древесины. Ж. физ. химии. 2016. Т.90. N4.
- 5.Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. /Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., Экология.1991.с.162.