

А.К. Сви́дерский¹, Ш.Ш. Хамзина², А.В. Сидоренко²,
О.С. Танабаев², Д.К. Маусымбаева², Б.К. Дюсеналин²

¹Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова, Казахстан;

²Инновационный Евразийский университет, Павлодар, Казахстан
(E-mail: katsostud@rambler.ru)

Сравнение адсорбции фенола на различных породах древесины

В статье изучена адсорбция фенола на различных породах древесины. Для проведения эксперимента использовались такие древесные породы, как лиственница, вяз, клен, береза, сосна, тополь, ветла и осина. В результате проведенных экспериментов было выявлено, что большинство пород древесины поглощает воду в большем количестве, чем фенол, и, вследствие этого, концентрация фенола в исходном растворе возрастает. Из исследуемых пород древесины лучшие результаты по сорбции фенола показала сосна. Авторами представлена сравнительная характеристика адсорбционных способностей исследованных пород древесины. Результаты исследования направлены на очистку сточных вод нефтеперерабатывающих заводов и, как следствие, на улучшение экологической ситуации в Павлодарском регионе. Научной новизной настоящего проекта является разработка метода адсорбции фенола из сточных вод нефтехимической промышленности на древесине с последующей его поликонденсацией.

Ключевые слова: адсорбция, фенол, хроматография, концентрация, древесина, сточные воды, микроструктура, сосна, сорбционная емкость, замачивание.

Фенол относится к экологически опасным соединениям, так как приводит к нарушению функций нервной системы. Отравление фенолом проявляется в резком кратковременном возбуждении с последующим угнетением, судорогами и параличом дыхательного центра [1].

Спуск в водоемы и водостоки фенольных вод резко ухудшает их общее санитарное состояние, оказывая влияние на живые организмы не только своей токсичностью, но и значительным изменением режима биогенных элементов и растворенных газов (кислорода, углекислого газа). ПДК фенола для водоемов санитарно-бытового пользования составляет 0,001 мг/дм³ по органолептическому показателю [2].

Кроме того, фенол является предшественником более опасных соединений. При хлорировании воды он способен образовывать галогенсодержащие соединения, обладающие высокой биологической активностью, что способствует развитию злокачественных опухолей, генетических болезней [1, 3].

Адсорбция фенола на поверхности лиственной и хвойной древесины исследована в работах Н.А. Мамлеевой [4]. В качестве опытных образцов использовались опилки (фракция 0,315–0,63 мм) пород древесины осины (*Populus tremula*) и сосны (*Pinus silvestrus*) при температуре 25 °С. Значения удельной поверхности и избыточной удельной адсорбции фенола для образцов осины составили 45 м²/г и 180×10⁶ моль/г и сосны — 85 м²/г и 360×10⁶ моль/г.

Для древесины сосны и осины сорбция фенола осуществляется на доступных участках поверхности вследствие взаимодействия π -системы фенола с π -системами ароматических структур лигнаноуглеводного комплекса, а также диполь-дипольных взаимодействий с гидроксильными группами углеводов [4].

Сделан вывод о том, что различие адсорбционных характеристик образцов осины и сосны обусловлено особенностями микроструктуры лиственной и хвойной древесины [5].

Для определения концентрации фенола в растворе после замачивания необходимо построить график корреляции площади пика от концентрации фенола. В связи с этим было решено провести серию заколов стандартных проб раствора фенола.

Работы по определению концентрации фенола проводились на жидкостном хроматографе «Люмахром», оснащенном спектрофотометрическим детектором СФД 3220 с установленной длиной волны 248 нм. Подвижная фаза подавалась шприцевым насосом Н 1730 через предколонку KromasilC18 10×2,1 и колонку KromasilC18 120×2,1 [6]. В качестве подвижной фазы была выбрана смесь воды, ацетонитрила и фосфорной кислоты в объемном соотношении 79,9:20:0,1 [7]. Для построения кривой зависимости концентрации фенола в растворе от площади пика были проведены анализы результатов заколов стандартных растворов фенола с концентрациями от 0,001 до 5 %. Полученный график предпо-

лагается использовать для определения концентрации фенола после адсорбции на древесных брусках. В таблице 1 приведены результаты хроматографического анализа стандартных растворов фенола.

Т а б л и ц а 1

Результаты хроматографического анализа стандартных растворов фенола

Концентрация фенола, %	№ закола	Площадь пика, mAU·с	Среднее арифметическое площади пика, mAU·с	Стандартное отклонение	Доверительный интервал при доверительной вероятности 95 %
0,1	1	18763,93	19280,70	612,40	18587,71;19973,68
	2	19121,05			
	3	19957,11			
0,3	1	42037,44	42256,52	858,81	41284,71;43228,34
	2	43203,65			
	3	41528,48			
0,5	1	55189,71	55041,77	1585,71	53247,40;56836,14
	2	53387,27			
	3	56548,33			
0,7	1	67111,98	66299,82	676,46	65636,90;66962,74
	2	65807,34			
	3	65681,96			
	4	66598,00			
1	1	81778,98	83661,19	1518,69	82168,32;85144,90
	2	83678,32			
	3	85498,65			
	4	83670,50			
3	1	127531,37	125644,75	2059,17	123314,62;127974,88
	2	123448,17			
	3	125954,72			
5	1	154327,09	155727,19	1279,36	154279,49;157174,90
	2	156835,35			
	3	156019,14			

Путем анализа полученных экспериментальных данных с помощью алгоритмов построения нелинейных математических моделей посредством сведения их к линейному виду была получена приближающая степенная функция вида $y = 74500,2435 \cdot x^{0,5205}$, где x — значение площади фенольного пика, а y — концентрация фенола в растворе. Кривая, построенная на основе эмпирических данных, и кривая приближающей функции показаны на рисунке 1.

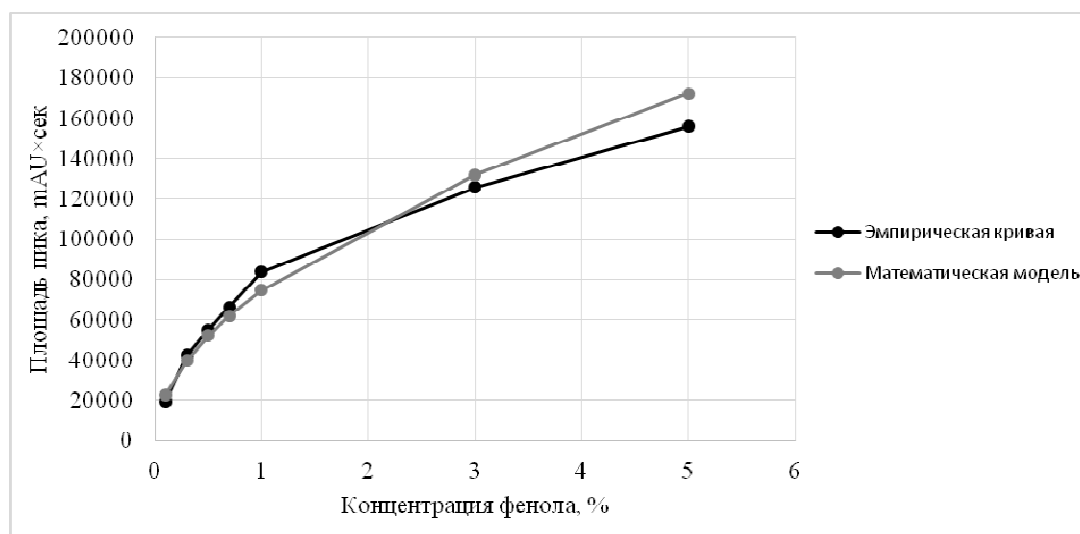


Рисунок 1. График зависимости площади пика от концентрации фенола в растворе

Параллельно с составлением графика зависимости площади пика от концентрации фенола в растворе проводились опыты по анализу сорбционных свойств древесных пород методом броматометрического титрования. Полученные результаты показали снижение расхода тиосульфата натрия, что могло быть вызвано либо повышением содержания фенола в растворе, либо экстрагированием органических веществ из древесины в раствор, которые вызвали серьезные отклонения в результатах эксперимента. Сравнение показателей расхода тиосульфата натрия на титрование стандартных растворов фенола и растворов фенола после адсорбции на древесине приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Сравнение показателей расхода тиосульфата натрия на титрование стандартных растворов фенола и растворов фенола после адсорбции на древесине

Опыт	Расход тиосульфата натрия на титрование, мл		Порода дерева
	1 % раствор фенола	Раствор после замачивания	
1	11,8	7,8	Клен
2	11,2	8,2	Тополь
3	11,6	8,3	Осина
4	9	7,7	Ветла
5	11,6	7,6	Вяз
6	12	7,6	Береза
7	12,6	6,2	Сосна
8	13,2	5,3	Лиственница

Для выяснения причины отклонения результатов опыта было решено проводить методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Для анализа адсорбционных свойств различных пород древесины бруски объемом 100 см³ погружались на сутки в 200 см³ раствора фенола концентрацией 0,1 %. Для проведения эксперимента использовались такие древесные породы, как лиственница, вяз, клен, береза, сосна, тополь, ветла и осина. Как видно из рисунка 2, результаты показали, что древесина лиственных пород в большем количестве сорбирует воду, чем фенол, в итоге концентрация фенола в растворе возросла.

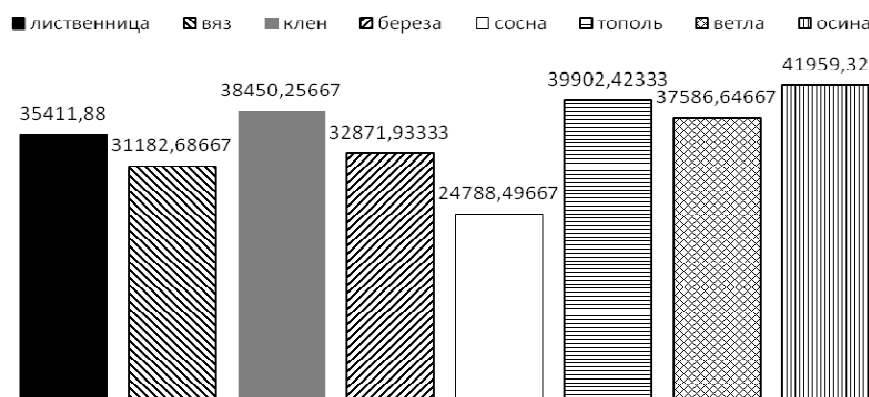


Рисунок 2. Диаграмма измерений площади пика фенола после погружения брусков в 0,1 % раствор фенола

В таблице 3 приведены результаты измерений площади пика фенола после погружения брусков в 0,1 % раствор фенола.

Т а б л и ц а 3

Результаты измерений площади пика фенола после погружения брусков в 0,1 % раствор фенола, mAU·с

Опыт	Лиственница	Сосна	Вяз	Клен	Береза	Тополь	Ветла	Осина
1	33558,55	25669,65	30646,83	38392,31	32170,92	39615,16	37334,73	42130,3
2	36433,49	24141,74	31440,11	38502,07	33044,41	39860,11	37771,92	41912,99
3	36243,6	24554,1	31461,12	38456,39	33400,47	40232	37653,29	41834,67
Ср. арифм.	35411,88	24788,5	31182,69	38450,26	32871,93	39902,42	37586,65	41959,32

Результаты проведенных исследований позволили вычислить сорбционную емкость каждой древесной породы по фенолу, константы адсорбционного равновесия и степень очистки модельных растворов фенола. Данные приведены в таблице 4. Несмотря на указанные в таблице величины степени очистки модельных растворов, древесные бруски поглощают также большое количество воды из раствора, в результате чего концентрация фенола в растворе возрастает. Только в случае с брусками сосны наблюдалось уменьшение концентрации фенола в растворе после проведения процесса адсорбции.

Т а б л и ц а 4

Характеристика адсорбционных способностей различных древесных пород

Показатели	Лиственница	Сосна	Вяз	Клен	Береза	Тополь	Ветла	Осина
Масса бруска, г	62,26	45,43	68,96	68,47	61,14	47,24	36,92	44,28
Сорбционная емкость, мг/г	0,63	1,14	0,80	0,59	0,73	0,45	0,31	0,29
Константа сорбционного равновесия	0,48	1,24	0,69	0,41	0,60	0,30	0,22	0,18
Степень очистки, %	29,53	38,99	35,77	30,17	33,55	21,40	11,49	12,71

Из исследуемых пород древесины лучшие результаты по сорбции фенола показала сосна. В дальнейшем эксперименты по адсорбции фенола из сточных вод будут проводиться в основном с использованием этой древесной породы. Для улучшения адсорбционных свойств планируются исследования при низких температурах, воздействии магнитного и электромагнитного поля, ультразвуковых волн. Полученная в результате методика определения фенола будет совершенствоваться в зависимости от состава исследуемых растворов. В дальнейшем предполагается провести хромато-масс-спектрометрический анализ древесины с целью исследования спектра веществ, участвующих в хемосорбции фенола.

Следующим этапом научной работы является модификация древесины путем поликонденсации адсорбированного фенола с формальдегидом. Образующиеся в результате фенолформальдегидная смола упрочнит структуру дерева и позволит использовать ее в качестве конструкционного материала.

Список литературы

- 1 Беляева О.В., Голубева Н.С. Использование новых углеродных адсорбентов для очистки воды от фенола // Техника и технология пищевых производств. — 2012. — № 4. — С. 14–18.
- 2 Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315–03. Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования / Федеральный закон Российской Федерации «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения». — [ЭР]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901862249>.
- 3 Мазеев В.Т., Королев А.А., Шлеппина Т.Г. Коммунальная гигиена. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2005. — С. 101–105.
- 4 Мамлеева Н.А., Лукин В.В. Адсорбция фенола на поверхности лиственной и хвойной древесины // Физикохимия растительных материалов: материалы VI Междунар. конф. — Архангельск: Изд. дом им. В.Н. Булатова, 2015. — С. 206–209.
- 5 Руководство по эксплуатации жидкостного хроматографа «Люмахром» 32900.00.00.00.00 РЭ. — С.: Люмэкс, 2013. — 18 с.
- 6 Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа: метод. пособие для спец. курса / Отв. ред. чл.-корр. РАН, проф. О.А. Шпигун. — М.: Изд. МГУ, 2007. — 109 с.
- 7 Васильев В.П. Аналитическая химия. Гравиметрический и титриметрический анализ. — М.: Высш. шк., 1989. — С. 24–31.

А.К. Свидерский, Ш.Ш. Хамзина, А.В. Сидоренко,
О.С. Танабаев, Д.Қ. Маусымбаева, Б.Қ. Дюсеналин

Фенолдың түрлі ағаш сүректерінде адсорбциялануын салыстыру

Мақалада фенолдың түрлі ағаш сүректерінде адсорбциялануы зерттелген. Адсорбциялық қасиеттерін анықтау үшін түрлі ағаш сұрыптарының көлемі 100 см³ болатын тактайшалары бір тәулікке концентрациясы 0,1 % болатын 200 см³ фенол ерітіндісіне зерттелді. Экспериментті өткізу үшін

балқарағай, шегірішін, үйеңкі, аққайын, қарағай, терек, боз тал және ырғай сияқты ағаш сұрыптары қолданылды. Өткізілген зерттеу нәтижесінде ағаш сүректерінің көп түрі, фенолға қарағанда, суды көбірек сіңіреді де, осының салдарынан бастапқы ерітіндіде фенолдың концентрациясы өсетіні анықталды. Зерттелген сүрек сұрыптарының ішінде ең жақсы адсорбциялық қасиетке қарағай ие болды. Авторлар ағаш сүректерінің адсорбциялық қасиеттерінің салыстырмалы сипаттамасын берген. Қолжеткізілген нәтижелері мұнай өңдеу зауыттарының ағымды суын тазартуға, сонымен қатар Павлодар аймағының экологиялық жағдайын жақсартуға бағытталды. Нақты жобаның ғылыми жаңалығы — мұнай өңдеу өнеркәсібінің ағымды суларын фенолдан ағаш сүрегіне адсорбциялау және оны поликонденсациялау арқылы тазарту.

Кілт сөздер: адсорбция, фенол, хроматография, концентрация, ағаш сүрегі, ағын сулар, микроқұрылым, қарағай, сорбциялық сыймдылық, ылғалдау.

A.K. Svidersky, Sh.Sh. Khamzina, A.V. Sidorenko,
O.S. Tanabayev, D.K. Mausymbaeva, B.K. Dyusenalin

Comparison of phenol adsorption on different wood species

The article studied the adsorption of phenol on the different types of wood. For the analysis of the adsorption properties of different wood bar types with volume of 100 cm³ were immersed for a day in the 200 cm³ solution with phenol concentration of 0.1 %. For the experiment were used tree species such as larch, elm, maple, birch, pine, poplar, willow and aspen. The experiments revealed that the majority of wood species to absorb water in greater quantities than phenol, and phenol concentration in the initial solution is increased. The best result of phenol sorption showed pine. The article presents a comparative description of the adsorption capacity of the studied species of wood. Results of research focused on the treatment of refineries wastewater, and consequently to improve the environmental situation in the Pavlodar region. Scientific novelty of this project is to develop a method of adsorption of phenol from petrochemical industry wastewater on wood with its subsequent polycondensation.

Keywords: adsorption, phenol, chromatography, concentration, wood, waste water, microstructure, pine, sorption capacity, soaking.

References

- 1 Belyaeva O.V., Golubeva N.S. *Engineering and technology of food production*, 2012, 4, p. 14–18.
- 2 Hygienic standards HS 2.1.5.1315–03. «Maximum allowable concentrations of chemicals in water bodies drinking and cultural and community water use», Federal Law of Russian Federation «On sanitary and epidemiological welfare of population», <http://docs.cntd.ru/document/901862249>.
- 3 Mazaev V.T., Korolev A.A., Shlepnina T.G. *Communal Hygiene*, Moscow: GEOTAR-Media, 2005, p. 101–105.
- 4 Mamleeva N.A., Lunin V.V. *Physical chemistry of plant material*: Proc. of the VI International Conf., Arkhangelsk: V.N. Bulatov print house, 2015, p. 206–209.
- 5 Operating manual of liquid chromatograph «Lumachrom» 32900.00.00.00.00 OM, S.: Lumex, 2013, 18 p.
- 6 Shapovalova E.N., Pirogov A.V. *Chromatographic methods of analysis*: Toolkit for special course, Ed. by corr. of Rus. Acad. of Sci., Prof. O.A. Shpigun, Moscow: Moscow State University Publ., 2007, 109 p.
- 7 Vasiliev V.P. *Analytical chemistry. Gravimetric and titrimetric analysis*, Moscow: Vysshaya shkola, 1989, p. 24–31.

А.К. Свидерский¹, Ш.Ш. Хамзина², А.В. Сидоренко²,
О.С. Танабаев², Д.К. Маусымбаева², Б.К. Дюсеналин²

¹Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова, Казахстан;

²Инновационный Евразийский университет, Павлодар, Казахстан

(E-mail: katsostud@rambler.ru)

Разработка метода определения низких концентраций фенола в сточных водах жидкостной хроматографией

Экспериментально разработана методика определения фенола на хроматографе «Люмахром». В качестве детектора использован спектрофотометрический детектор СФД 3220. В результате разработки метода были определены оптимальные условия проведения хроматографического анализа: длина волны спектрофотометрического детектора — 248 нм, скорость подачи подвижной фазы — 100 мм³/мин, состав подвижной фазы — вода, ацетонитрил и фосфорная кислота в соотношении 79,9:20:0,1. Среднее время проведения анализа — 30 мин. Данная методика подходит для определения концентрации фенола вплоть до 0,01 мг/см³ при температуре 20 °С в присутствии экстрагированных из древесины веществ. Анализ полученных данных проведен с помощью программного обеспечения «МультиХром». Полученная методика была использована для определения концентрации фенола после адсорбции на брусках лиственных и хвойных древесных пород, таких как лиственница, вяз, клен, береза, сосна, тополь, ветла и осина.

Ключевые слова: фенол, подвижная фаза, сточные воды, хроматографический метод анализа, ацетонитрил, древесина, спектрофотометрический детектор, длина волны, разделение пиков, экстрагированные вещества.

Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий от фенола является актуальной проблемой Павлодарского региона в связи с нахождением на территории области Павлодарского нефтехимического завода. Для последующих исследований в области очистки сточных вод требовалось провести точные анализы проб фенола.

Исследования по определению концентрации фенола проводились на жидкостном хроматографе «Люмахром». Подвижная фаза подавалась шприцевым насосом Н 1730 через предколону KromasilC18 10×2,1 и колонку KromasilC18 120×2,1. В качестве детектора был использован спектрофотометрический детектор СФД 3220. Для обработки результатов анализов применялось программное обеспечение «МультиХром» [1].

На хроматографе «Люмахром» была экспериментально разработана методика определения фенола. Проведение ряда экспериментов показало, что наиболее оптимальной длиной волны спектрофотометрического детектора СФД 3220 является 248 нм.

В качестве подвижной фазы (ПФ) была выбрана смесь воды (В), ацетонитрила (А) и фосфорной кислоты (ФК) в объемном соотношении 29,9:70:0,1 [2]. Хроматографический анализ раствора фенола при составе подвижной фазы В:А:ФК = 29,9:70:0,1 показан на рисунке 1.

Определение содержания фенола в растворе осложнялось присутствием примеси, которая представляет собой растворенные в воде низкомолекулярные фрагменты древесины, продукты частичного гидролиза и экстрактивные вещества. При определении концентрации фенола один из пиков данных веществ накладывался на фенольный пик. Для улучшения разделения пиков скорость подачи подвижной фазы была последовательно снижена со 100 мм³/мин до 20 мм³/мин. Проводилось три анализа на данном хроматографе с каждым изменением скорости подачи подвижной фазы. На рисунке 2 приведен хроматографический анализ раствора фенола при составе подвижной фазы В:А:ФК = 29,9:70:0,1.

По хроматограмме видно, что на пик фенола (рис. 1, пик 11 и рис. 2, пик 13) накладывается пик экстрагированного вещества. Так как понижение скорости подачи подвижной фазы не способствовало разделению пиков, для решения данной проблемы необходимо было изменить состав подвижной фазы. При применении подвижной фазы В:А:ФК = 69,9:30:0,1 наблюдалась заметная дифференциация пиков, но полного разделения пиков не произошло (рис. 3).

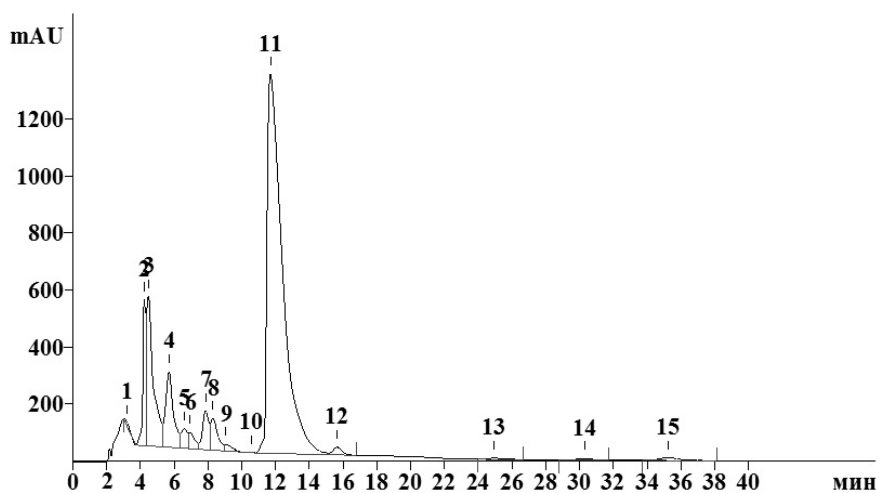


Рисунок 1. Хроматографический анализ раствора фенола после замачивания в нем бруска лиственницы при скорости подачи 100 мм³/мин (ПФ В:А:ФК = 29,9:70:0,1)

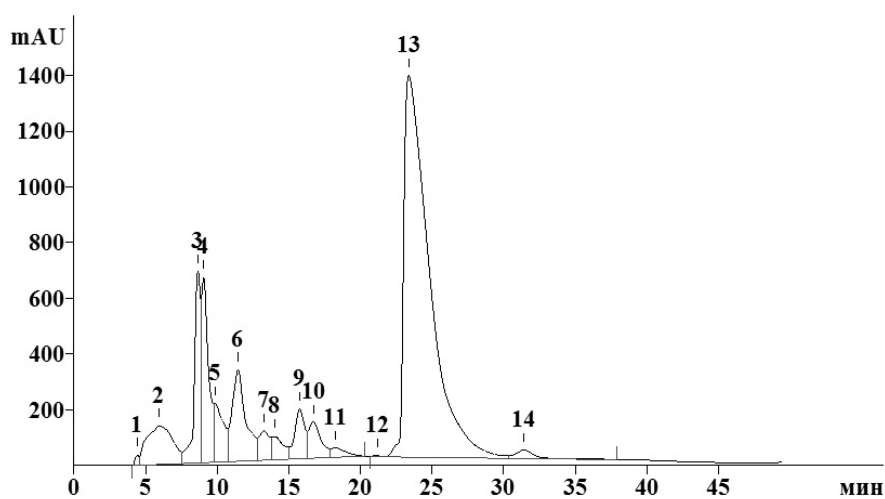


Рисунок 2. Хроматографический анализ раствора фенола после замачивания в нем бруска лиственницы при скорости подачи 50 мм³/мин (ПФ В:А:ФК = 29,9:70:0,1)

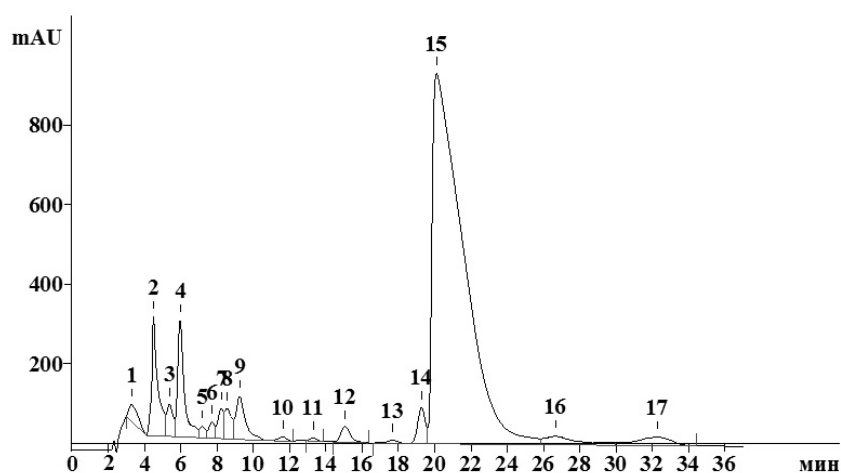


Рисунок 3. Хроматографический анализ раствора фенола после замачивания в нем бруска лиственницы при применении подвижной фазы состава В:А:ФК = 69,9:30:0,1 и скорости подачи 100 мм³/мин

На рисунке 4 показан хроматографический анализ раствора фенола при скорости подачи $50 \text{ мм}^3/\text{мин}$.

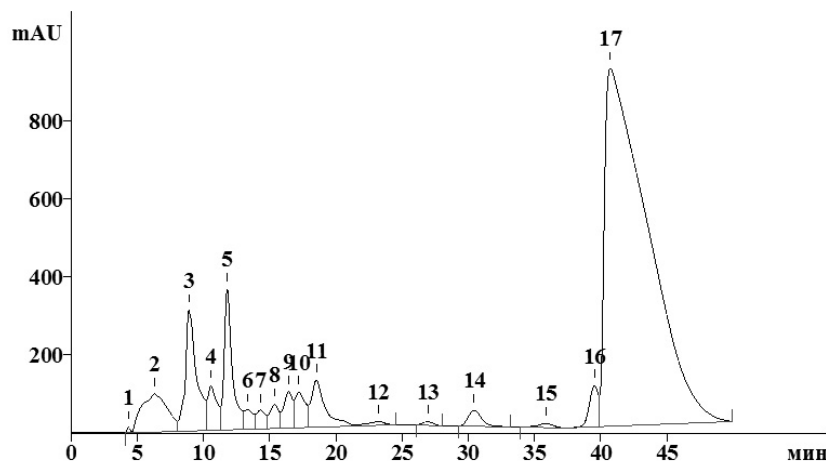


Рисунок 4. Хроматографический анализ раствора фенола после замачивания в нем бруска лиственницы при применении подвижной фазы состава В:А:ФК = 69,9:30:0,1 и скорости подачи $50 \text{ мм}^3/\text{мин}$

Оптимальное разделение пиков произошло при применении подвижной фазы состава В:А:ФК = 79,9:20:0,1. Данный состав подвижной фазы позволил вернуться к первоначальной скорости подачи $100 \text{ мм}^3/\text{мин}$. Такая методика проверялась для анализа растворов фенола после процесса адсорбции на древесине. Был проведен хроматографический анализ девяти подобных растворов фенола по три пробы (рис. 5). Во всех случаях наблюдалось полное отделение фенольного пика на хроматограмме.

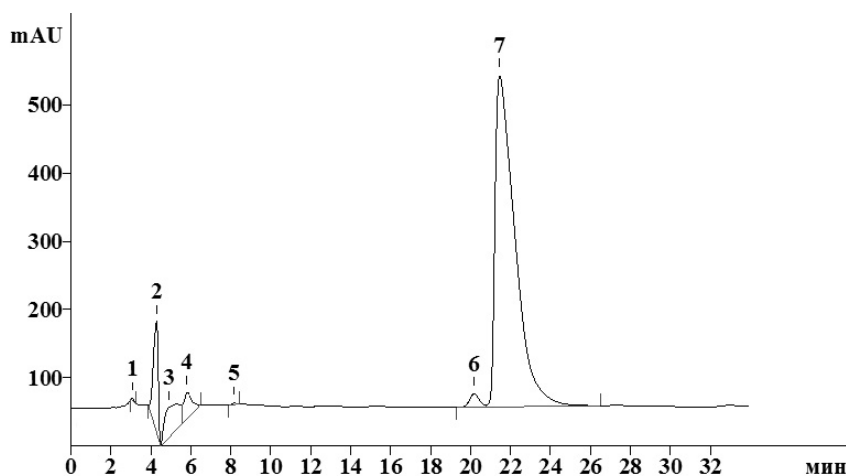


Рисунок 5. Хроматографический анализ раствора фенола после замачивания в нем бруска лиственницы при применении подвижной фазы состава В:А:ФК = 79,9:20:0,1 и скорости подачи $100 \text{ мм}^3/\text{мин}$

В результате разработки метода были определены оптимальные условия проведения хроматографического анализа: длина волны спектрофотометрического детектора — 248 нм, скорость подачи подвижной фазы — $100 \text{ мм}^3/\text{мин}$, состав подвижной фазы — вода, ацетонитрил и фосфорная кислота в соотношении 79,9:20:0,1. Среднее время проведения анализа — 30 мин. Данная методика подходит для определения концентрации фенола вплоть до $0,01 \text{ мг}/\text{см}^3$ при температуре 20°C в присутствии экстрагированных из древесины веществ. Настоящая методика используется для определения концентрации фенола после адсорбции на древесных брусках.