

Г.О. ТОРОСЯН, А.Р. УНАНЯН, М.З. ПЕТРОСЯН
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ФЕНОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГРАНАТОВОЙ КОЖУРОЙ

Приведены результаты исследования адсорбционной активности необработанной и модифицированной гранатовой (обработанной фосфорной кислотой) кожуры при извлечении фенола из воды. Адсорбционная активность оценена с использованием инфракрасной спектроскопии. Анализированы равновесные изотермы с использованием уравнения изотермы Ленгмюра, которое описывает равновесное состояние процесса адсорбции.

Ключевые слова: гранат, необработанная и модифицированная кожура, кислотная обработка, фосфорная кислота, адсорбция, равновесные изотермы, изотермы Ленгмюра.

Введение. Очистка производственных стоков от растворенных в воде органических веществ является одной из наиболее важных и одновременно трудно решаемых задач. Например, широко применяемый (так, в 2016 году в мире было произведено около 9 млн тонн [1] фенола) и, следовательно, оказавшийся в водных средах фенол особо опасен ввиду его относительно хорошей растворимости в воде. Наряду с хорошей растворимостью фенол с трудом подвергается биоразложению, обладает высокой токсичностью и весьма мобилен в экосистемах [2].

Широкое использование водных растворов фенола в качестве модельной системы при исследовании процессов очистки промышленных сточных вод обусловлено большими объемами его производства и, следовательно, его широкой распространенностью в качестве загрязнителя. Методы очистки воды от растворенного фенола разделяются на две группы: деструктивные (разлагаемые) и регенеративные (восстановительные).

В настоящем сообщении приводятся результаты адсорбционной очистки сточных вод от фенола, как классического примера восстановительной очистки фенола с целью дальнейшего использования. В последнее время сообщалось о сравнительных исследованиях адсорбции фенола сельскохозяйственными твердыми отходами и некоторыми другими недорогими адсорбентами. Практически любой углеродсодержащий материал может быть переработан в активный сорбент, в частности, физической модификацией [3]. Предлагаются активные сорбенты из косточек фруктов, зерен пшеницы и кукурузы, кукурузных початков, бобов, подсолнечной шелухи, скорлупы орехов, лесных и кокосовых орехов, миндаля и др. [4].

Физическая модификация включает подходящую калибровку адсорбентов путем измельчения, термическую обработку (пар и микроволновая печь), ультразвуковое облучение, перемешивание, замораживание, сушку и высокое давление (автоклавирование).

Правильный выбор добавок для модификации адсорбентов играет решающую роль в обеспечении большой эффективности и большого числа циклов использования. Химическая модификация включает обработку адсорбентов множеством химических веществ, которые могут быть минеральными кислотами (соляная кислота, серная кислота, азотная кислота, фосфорная кислота), органическими кислотами (щавелевая кислота, лимонная кислота, винная кислота, салициловая кислота), хелатирующими агентами и др. [5].

В настоящем исследовании кислотная модификация гранатовой кожуры проводилась с фосфорной кислотой.

Гранат является одним из самых популярных фруктов в мире благодаря приятному вкусу, высокой пищевой ценности, а также многим медицинским характеристикам. Гранат широко используется в индустрии фруктовых соков, особенно чисто гранатового. Фрукт состоит из съедобной части, семян и кожуры. Гранатовая кожура составляет от 5 до 15% от ее общей массы [6].

Экспериментальная часть

Приготовление сорбентов из гранатовой кожуры. Кожуру граната первоначально промывали дистиллированной водой и сушили при солнечном свете, пока влажность частично не испарялась. Полное испарение сопровождалось помещением граната в печь при температуре 70°C в течение 2...3 дней для удаления влаги перед использованием. Высушенная гранатовая кожура была измельчена в шаровой мельнице.

Затем часть осушенной и измельченной кожуры выдерживали в течение 24 часов в растворе фосфорной кислоты (30 мас.%, соотношение 1:1). Образцы промывали дважды дистиллированной водой для удаления избытка кислоты несколько раз, а затем высушивали в печи при 100° С.

Анализ поверхности модифицированных образцов ранее был проведен в лаборатории Поверхностной химии и катализа НЦИ Египта [7]. Обработка кожуры граната фосфорной кислотой увеличивает площадь удельной поверхности, которая составляет от 105,0 м²/г до 240 м²/г соответственно. Ранее сообщалось, что фосфорная кислота является особенно предпочтительным модифицирующим агентом среди минеральных и органических кислот по повышению структурной целостности каркаса молекулярного сита [8].

Полученные частицы модифицированного сорбента изучались методом инфракрасной (ИК) спектроскопии на предмет нахождения активных сорб-

ционных центров. ИК спектроскопия проведена на спектрофотометре Specord-75 IR в вазелиновом масле (1,5 мг сорбента на 0,5 мг вазелина) на воздухе [9]. Спектры измеряли от 3700 до 700 $см^{-1}$. Пики при 3430 $см^{-1}$ показывают О-Н деформационные колебания и полосы спектра. Пики, наблюдаемые при 2920 $см^{-1}$, представляют собой колебания растяжения С-Н алифатического С-Н. Пики при 1230 $см^{-1}$ и 1030 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям изгиба О-Н и вибрации растяжения С-О карбоновой кислоты. В спектре углерода, полученного активацией фосфорной кислотой, полоса в области 1300...900 $см^{-1}$ вызвана фосфороксисодержащими функциональными группами.

Исследования проводились в статических условиях на лабораторной качалке. Известно, что статическая одноступенчатая адсорбция находит применение в случаях, когда адсорбент очень дешевый или является отходом производства. Сорбенты в количестве $1,0 \pm 0,01$ г вносили в водный раствор объемом $100 \pm 0,1$ мл, содержащий фенол (в количестве от максимальной растворимости до предельно допустимого количества для вещества). Далее смесь помещали на качалку и подвергали перемешиванию в течение 6 ч при температуре 20°C, затем пробу отстаивали в течение 24 часов.

Остаточные количества фенола определяли методами ультрафиолетовой (УФ) спектрофотометрии. Исследования проводили высокочувствительным жидкостным хроматографом (ВЭЖХ) (система Water 486-detector, Water 600S - controller, Water 626 -Pump) на колонке 250x4 мм, заполненной микросферическими силикагелевыми сорбентами, с С18-группами на поверхности, скорость потока мобильной фазы- 1 мл/мин. Детектор УФ-254 нм.

Обсуждение результатов. С целью определения адсорбционных характеристик по отношению к фенолу, выбрана наиболее подходящая модель для описания адсорбционного равновесия (табл.). Результаты были смоделированы с использованием простых изотерм адсорбции Ленгмюра, ранее показавших эффективность адсорбции фенола в исследуемом диапазоне концентраций и температуры 20 °С [10].

Таблица

Адсорбция фенола из водного раствора на измельченной в ысушенной кожуре обычного и модифицированного граната

C_0	Обычная кожура	Модифицированная кожура
5	0,030	0,071
20	0,060	0,125
60	0,07	0,21
90	0,095	0,245
150	0,110	0,314

Были определены оптимальные условия для удаления фенола из раствора, при которых была получена изотерма адсорбции, показанная на рис. Как видно из рисунка, форма изотермы соответствует Ленгмюровскому типу [9].

Начальный участок при низких концентрациях фенола (до 6,0 ммоль/л) имеет крутой, почти прямолинейный уклон.

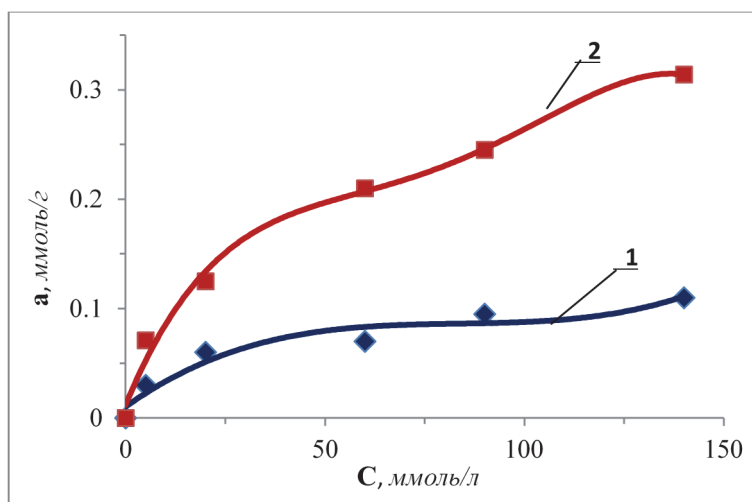


Рис. Изотермы адсорбции фенола из водных растворов на кожуру граната:

1 – обычная кожура граната; 2- модифицированная кожура граната

Следует отметить, что адсорбционной активностью в данной водной системе обладает также необработанная, высушенная, измельченная кожура фенола, однако с довольно низкой эффективностью, примерно 30...40% в сравнении с модифицированным аналогом.

Выводы

Таким образом, показано, что модифицированная (обработанная фосфорной кислотой) кожура граната показывает адсорбционную активность при удалении фенола из водного раствора. Сравнительное исследование показало, что образец, обработанный фосфорной кислотой, показывает более высокую адсорбционную способность по сравнению с немодифицированным аналогом.

Данные о равновесии интерпретируются моделью изотермы Ленгмюра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Phenol/Chemical Week. -2002.-164.-31p.
2. Khetan S.K.& etc. // Chem. Rev. – 2007.- V.-107. -P. 2319-2364.
3. Давтян В.А. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук.-Ереван, 2009.

4. **Mohamed Salleh M.A., Mahmoud D.K., Abdul Karim W.W., Idris A.** Cationic and Anionic dye adsorption by Agricultural Solid Wastes //A comprehensive review, Desalination.-2011.- V.280. -P.1–13.
5. **Patel S.** Potential of fruit and vegetable wastes as novel biosorbents: summarizing the recent studies // Environ.Sci.Biotechnol. -2012. -V.11. -P. 365 – 380.
6. **Moghadam M.R., Nasirizadeh N., Dashti Z., Babanezhad E.** Removal of Fe (II) from aqueous solution using pomegranate peel carbon: equilibrium and kinetic studies //International Journal of Industrial Chemistry.- 2013.-V.4.-P. 19.
7. **Mona A. Shouman*, Soheir Abdel Aaty Khedr.** Removal of Cationic Dye from Aqueous Solutions by Modified Acid - Treated Pomegranate Peels (PUNICA GRANATUM): Equilibrium and Kinetic Studies //Asian Journal of Applied Science. - 2015.-V. 03, issue 04.-P.574-588.
8. **Girgis B.S., Attia A.A., Fathy N.A.** Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H3PO4 under flowing gases //Colloid Surface A.Physicochem Eng. Aspect.- 2007.-V.299.-P.79–87.
9. **Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М.** Спектроскопия органических веществ. -М.: Мир, 1992.- 385с.
10. **Tóth J.** Calculation of the BET-Compatible Surface Area from any type I Isotherms Measured above critical temperature //Journal of Colloid and Interface Science.-2000- 225 (2).-P.378-383.

Գ.Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ա.Ռ. ՀՈՒՆԱՆՅԱՆ, Մ.Զ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ՖԵՆՈԼԻ ԿՈՐՉՈՒՄԸ ՄՈՂԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՆՈԱՆ ԿԵՂԵՎՈՎ

Ներկայացված է ջրային լուծույթներից ֆենոլի կորզման ժամանակ չմշակված և մողիֆիկացված նոան կեղևի ադսորբման ակտիվության արդյունքների ուսումնասիրությունը: Ադսորբումային ակտիվությունը գնահատված է ինֆրակարմիր սպեկտրադիտման չափումների հիման վրա: Հավասարակշռային իզոթերմերը համեմատվել են Լենգմյուրի իզոթերմի հավասարումների օգտագործմամբ, որը բնութագրում է սորբման գործընթացի հավասարակշռային վիճակը:

Առանցքային բառեր. նոտ, չմշակված և մողիֆիկացված կեղև, թթվային մշակում, ֆոսֆորական թթու, ադսորբում, հավասարակշռային իզոթերմեր, Լենգմյուրի իզոթերմեր, գործընթացի կինետիկա:

G.H. TOROSYAN, A.R. HUNANYAN, M.Z. PETROSYAN
EXTRACTION OF PHENOL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY
MODIFIED POMEGRANATE PEEL

The results of the study of the adsorption activity for untreated and modified pomegranate peel (treated with phosphoric acid) at extracting phenol from the aqueous medium are presented. The adsorption activity is assessed by using infrared spectroscopy measurements. Equilibrium isotherms are analyzed, using the Langmuir isotherm equation which describes the equilibrium state of the adsorption process.

Keywords: pomegranate, raw and modified peel, acid treatment, phosphoric acid, adsorption, equilibrium isotherms, Langmuir isotherms.

ՀՏԴ 624.357.7

Ն.Ա. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ա.Վ. ԱՄՅԱՆ

**ԵՐԿՐՈՐՂԱՅԻՆ ՀՈՒՄՔԻՑ ԲԱՐՁՐ ՄԱՔՐՈՒԹՅԱՄԲ ԿԱՊԱՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ
ԷԼԵԿՏՐՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ԶՏՄԱՄԲ**

Ուսումնասիրվել է երկրորդային հումքից ստացված կապարի էլեկտրաքիմիական զտման գործընթացը: Ընտրվել են էլեկտրոլիտի լուծույթի բաղադրությունը և էլեկտրոլիզի ռեժիմի լավարկային պայմանները: Որոշվել են ստացված արգասիքի բյուրեղային կառուցվածքը, մաքրության աստիճանը և գործնական կիրառման բնագավառները:

Առանցքային բառեր. երկրորդային հումք, էլեկտրաքիմիական զտում, էլեկտրոլիզ, անոդ, կատոդ, պոտենցիալ, բևեռացում:

Գունավոր մետաղների շարքում կապարն առաջնահերթ դիրք է գրավում իր արտադրությամբ և կիրառմամբ: Այն լայնորեն օգտագործվում է քիմիական արդյունաբերությունում (ներկեր, բենզինի էթիլացում, թթուների առկայությամբ աշխատող սարքերի ներպատում) մետալուրգիայում, էլեկտրատեխնիկական արդյունաբերությունում (կուտակիչներ, դողեր) և այլ բնագավառներում:

Կապարն ստանում են պիրոմետալուրգիական եղանակներով կամ սուլֆիդային հանքերից կամ էլ երկրորդային հումքից: Այս եղանակով շատ մաքուր կապար չի ստացվում, այն պարունակում է տարբեր խառնուրդներ, որոնցից մի քանիսը կարող են սահմանափակել կապարի կիրառման բնագավառները: Օրինակ՝ բիսմութի աննշան առկայությամբ կապարը դառնում է ոչ պիտանի ներկերի և կուտակիչների ակտիվ զանգվածների արտադրություններում:

Էլեկտրաքիմիական զտումն ապահովում է շատ բարձր մաքրությամբ կապարի ստացումը, որը զերծ է խառնուրդներից, այդ թվում՝ նաև բիսմութից: Զտման է ենթարկվում պիրոմետալուրգիական եղանակով ստացված կապարը,