**УДК 543**

**Изучение Сорбции фенолов на природных сорбентах**

Шакирова В.В. – к.х.н., доцент ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет», Садомцева О.С. – к.х.н., доцент, ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет», Фадеева М.В. – магистрант 1-го года обучения, ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет», г. Астрахань, Россия

Проблема очистки производственных сточных вод от растворенных в воде органических веществ, в частности фенолов, является одной из наиболее важных и одновременно трудно решаемых. Целью настоящего исследования явилось выявление закономерностей процессов сорбции фенолов на сорбентах различной природы, для последующей разработки наиболее эффективного способа очистки сточных вод от вышеуказанных органических токсикантов. Это позволит решить проблемы экологической безопасности ряда производств и защиты окружающей среды.

***Ключевые слова:*** фенолы, уравнение Ленгмюра, сорбент, сорбат, активированный адсорбционный комплекс.

На сегодняшний день особенно актуально использование сорбционных процессов в технологии очистки природных и сточных вод от органических веществ. Известно, что большую опасность представляют фенольные соединения, содержащиеся в сточных водах предприятий ряда отраслей промышленности. В объекты окружающей среды фенолы попадают в результате их использования как средств дезинфекции. После дождя фенолы аккумулируются в почвенном покрове, откуда выносятся в городские водоемы и далее в реки. В связи с этим особенно важна разработка методов обесфеноливания природных и промышленных сточных вод [1].

Среди способов, успешно применяющихся для решения этой задачи, сорбционная очистка воды является наиболее эффективной. Одним из главных преимуществ сорбционного метода является возможность удаления загрязнений различной природы практически до любой остаточной концентрации [2].

Исследования в этой области сводятся к поиску экономически выгодных и экологически приемлемых технологий получения продуктов с заранее заданными свойствами. В связи с этим актуальным является поиск новых сорбентов для сорбционной очистки природных и сточных вод от фенола и его производных. Это позволит решить проблемы рационального использования многотоннажных отходов, приведет к сбережению природных ресурсов, а самое главное к значительному уменьшению загрязнения окружающей среды.

Учитывая актуальность проблемы, данное исследование посвящено экспериментальной оценки процессов сорбции фенолов и его производных на природных материалах Астраханской области.

**Экспериментальная часть**

Экспериментальное исследование включало в себя: изучение термодинамики сорбции фенолов, а также зависимости этого процесса от времени при различных температурах.

В качестве объектов исследования были использованы: резорцин, пирокатехин и незамещенный фенол, количество которых в растворе контролировали спектрофотометрическим методом с использованием индикаторной реакции с диазосоставляющей (сульфаниловая кислота, нитрит натрия, соляная кислота).

Для исследования поглотительной способности были выбраны глины одного из месторождений Астраханской области и грязи озера Тинаки. Сорбцию фенолов изучали в статическом режиме при температурах 278 К, 298 К и 313 К. Изотермы сорбции на примере незамещенного фенола при различных температурах приведены на рис. 1 − 2.

Как видно из рис. 1, 2, изотермы сорбции фенола можно отнести к Ленгмюровскому типу. Константы сорбции и емкость сорбентов, рассчитывали графическим путем с использованием уравнения Ленгмюра в прямолинейной форме [3]. По полученным данным были рассчитаны основные термодинамические параметры процессов (табл. 1).

|  |  |
| --- | --- |
| [С]∙105, моль/дм3  Г, мг/г  1  2  3 | Г ∙106 моль/г  1  2  [C]∙103 моль/дм3  3  3  [C]∙103 моль/дм3 |
| **Рис. 1.** Изотермы сорбции фенола на глинах Астраханской области из водных растворов при 278 К (1), 298 К (2), 313 К (3). | **Рис. 2.** Изотермы сорбции фенола на грязи о.Тинаки из водных растворов при 278 К (1), 298 К (2), 313 К (3). |

Как видно из полученных результатов значение емкости сорбентов по отношению к фенолам находится на достаточно высоком уровне. Можно предположить, что сорбция сопровождается образованием непрочных связей (адсорбционных комплексов), что видно из величин энтальпий процессов сорбции, характерные для сорбции с образованием слабой водородной связи. Однако такое предположение требует дополнительных доказательств, для этого были изучены закономерности кинетики сорбции фенолов в той же температурной зависимости, что и при исследовании термодинамики процесса.

По результатам экспериментальных измерений были построены кривые кинетики сорбции фенолов в координатах «оптическая плотность – время». Зависимости оптической плотности от времени процесса сорбции на примере незамещенного фенола представлены на рис. 3 − 4.

Таблица 1.

**Емкость сорбента, константы и основные термодинамические характеристики сорбции фенолов на природных сорбентах**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещества | Константы  сорбции ⋅ 10−1 | | | ΔН, кДж/моль | -ΔG298, кДж/моль | ΔS298, Дж/моль⋅K | Емкость  сорбента  (при 298К)  Г∞⋅ мг/г |
| К278 | К298 | К315 |
| Глина | | | | | | | |
| Пирокатехин | 2,85 | 1,59 | 1,12 | 11,93 | 10,3 | 74,5 | 10,3 |
| Фенол | 2,01 | 1,33 | 0,84 | 17,3 | 10,8 | 93,9 | 9,8 |
| Резорцин | 2,66 | 2,01 | 1,23 | 20,1 | 9,7 | 99,9 | 10,5 |
| Грязь о.Тинаки | | | | | | | |
|  | Константы ⋅ 10−6 | | |  | | | Г∞⋅106, моль/г |
| Пирокатехин | 0,05 | 0,12 | 0,56 | 10,21 | 9,13 | 63,20 | 14,56 |
| Фенол | 0,06 | 0,17 | 0,86 | 9,85 | 7,27 | 57,41 | 16,66 |
| Резорцин | 0,06 | 0,13 | 0,74 | 8,52 | 8,27 | 59,27 | 15,35 |

|  |  |
| --- | --- |
| τ, мин  А  3  2  1 | τ, сек  1  2  А  3 |
| **Рис. 3.** Кривые кинетики сорбции фенола глиной Астраханской области из водных растворов при 278К (1), 298К (2), 315К (3) | **Рис. 4.** Кривые кинетики сорбции фенола на грязи о.Тинаки из водных растворов при 278 К (1), 298 К (2), 313 К (3). |

Полученные результаты позволили рассчитать константы скорости сорбции, энергию образования активированного адсорбционного комплекса, а также ΔS# для этого процесса [4] (табл. 2).

Таблица 2.

**Термодинамические характеристики процесса образования активированного комплекса сорбции фенолов на природных сорбентах**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещества | Константы сорбции | | | Еакт, кДж/моль | –ΔS#298, Дж/моль⋅K |
| К278 | К298 | К315 |
| Глина | | | | | |
| Пирокатехин | 0,09 | 0,11 | 0,13 | 13,8 | 198,1 |
| Фенол | 0,09 | 0,095 | 0,11 | 15,9 | 182,3 |
| Резорцин | 0,11 | 0,12 | 0,14 | 18,3 | 165,2 |
| Грязь о.Тинаки | | | | | |
| Пирокатехин | 0,072 | 0,051 | 0,064 | 1,34 | 7,98 |
| Фенол | 0,066 | 0,046 | 0,052 | 1,27 | 7,16 |
| Резорцин | 0,056 | 0,032 | 0,048 | 1,17 | 4,34 |

Результаты, полученные при изучении кинетики сорбции могут свидетельствуют о том, что процесс сорбции протекает через несколько стадий: начальная стадия взаимодействия в системе сорбент – сорбат – это процесс, связанный с формированием активированного адсорбционного комплекса. Энергия активации этого процесса свидетельствует об образовании слабых водородных связей. Вместе с тем, стоит отметить тот факт, что выполненное исследование не может в полной мере доказать механизм рассматриваемого процесса. Для окончательного подтверждения механизма сорбции необходимо проводить квантово-химические расчеты, результаты которых в совокупности с данными эксперимента дадут возможность объективно оценить характер и механизм адсорбции фенолов на выбранных сорбентах.

Несмотря на вышесказанное, результаты проделанной работы, а также предыдущие исследования авторов позволяют сделать предварительные выводы, о том, что поглотительная способность рассматриваемых природных материалов достаточно высока по отношению к фенолам, и их можно использовать в качестве сорбентов для удаления фенолов и их производных из сточных вод промышленных предприятий.

**Список литературы**

1. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.: ил.
2. **Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия.** 4-е изд. Учебник для вузов. СПб.; М.; Краснодар: Изд-во «Лань», 2008. – 432с.
3. Когановский А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода. Л.: Химия, 1990. 256 с.
4. Ротмистров М.Н., Гвоздяк П.И., Ставская С.С. Микробиология очистки воды. Киев: Наукова Дума, 1978. -266с.