

**УДК 66.011**

**Э. О. БУТЕНКО**, канд. техн. наук, н. с., ПГТУ, Мариуполь;

**А. Е. КАПУСТИН**, д-р хим. наук, зав. каф. ПГТУ, Мариуполь

## **СЕЛЕКТИВНОЕ УДАЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ПРИ ПОМОЩИ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ**

Разработана методика синтезов слоистых двойных гидроксидов (СДГ) различного состава. Проведены исследования процессов адсорбции фенолов на СДГ переменного состава. Рассчитаны кинетические параметры процессов адсорбции фенолов.

**Ключевые слова:** слоистые двойные гидроксиды, фенолы, адсорбция.

### **Введение**

Решение проблемы предотвращения загрязнений окружающей среды зависит от успешного решения задачи очистки промышленных сточных от загрязняющих веществ, в особенности от фенолов [1]. Поэтому актуальным становятся проблемы загрязнения природных вод, рост объемов сточных вод и поиск эффективных методов их очистки.

Адсорбционные методы широко применяют для глубокой очистки сточных вод от растворенных органических веществ [2]. Достоинством метода является его высокая эффективность, возможность очистки сточных вод, содержащих несколько веществ. Эффективность адсорбционной очистки достигает 80-95 % и зависит от природы адсорбента, величины адсорбционной поверхности и ее доступности, от химического строения вещества и его состояния в растворе [3]. Адсорбция носит характер физической сорбции, хемосорбции и ионного обмена между сорбатом и сорбентом.

В качестве сорбентов для удаления фенолов используют активированные угли, синтетические и минеральные сорбенты [4,5]. Наиболее универсальным сорбентом является активированный уголь, однако его использование ограничено его высокой стоимостью. Кроме того, сорбционные процессы с его участием являются физическими, сорбированные ионы не связаны с матрицей химическими связями, что делает процессы захоронения рискованными вследствие возможного обратного процесса десорбции. Также, углеродные сорбенты обладают такими недостатками, как длительное установление сорбционного равновесия и малая степень сорбции [6,7].

### **Цель работы**

Целью работы являлся поиск анионных сорбентов, применение которых позволяло бы эффективно удалять фенолы из сточных вод. Наиболее перспективными сорбентами являются сорбенты на основе двойных гидроксидов металлов со структурой гидротальцитов. Они являются дешевыми, доступными и эффективными, универсальными сорбентами, при этом они характеризуются высокой поглотительной способностью, устойчивостью к воздействиям окружающей среды и могут служить прекрасными носителями для закрепления на поверхности различных соединений при их модифицировании.

### **Методика экспериментов**

Раствор солей металлов с концентрациями, близкими к 100 г/л, взятых в стехиометрических соотношениях, при перемешивании вливали в раствор, содержащий примерно двукратный избыток щелочи и карбонатов (конечное значение рН = 8-10). Осадок кристаллизуется при нагревании не менее 18 часов. Чем выше температура кристаллизации и чем больше время, тем лучше получается продукт. При низких температурах возможно образование побочных, нежелательных фаз.

Варьированием перечисленных параметров можно увеличивать выход целевого

продукта, улучшать его свойства и избегать образования побочных соединений [8].

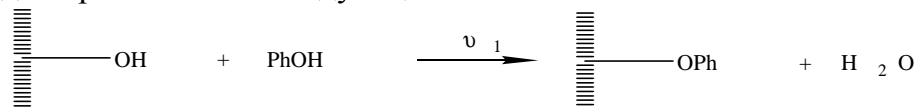
В качестве осадителя применяли растворы NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Присутствие сверхстехиометрического количества гидроксида натрия сильно увеличивает область кристаллизации гидрокарбоната за счёт сокращения области кристаллизации гидроксида алюминия. Значение pH среды при синтезе слоистых двойных гидроксидных катализаторов имеет определяющее значение.

Время осаждения составляло 24 часа, время кристаллизации при температуре 80 °С составляло 96 часов. Полученные образцы отмывали до отсутствия щелочной реакции и сушили при 120 °С до постоянного веса.

Сорбционные исследования проводили в периодических условиях, загружая сорбент в раствор, содержащие поглощаемые анионы, и отбирая пробы после интенсивного перемешивания в течение определенного времени. Начальная концентрация фенола составила 1,06·10<sup>-4</sup> моль/л, объем раствора – 500 мл, масса сорбента – 0,1-0,2 г. Концентрацию фенола определяли спектрофотометрически (КФК-3) с помощью п-нитроанилина в щелочной среде. В результате реакции образуется соединение желто-бурого цвета. Измерения проводят при длине волны 570 нм. Образцы для определения полной емкости готовились выдерживанием в течение 48 часов в растворе, содержащем 10-кратный избыток соответствующего аниона. Предполагалось, что за указанное время равновесие установится полностью. После чего образец обрабатывался раствором гидрокарбоната и количество десорбированных анионов определялось спектрофотометрически.

### Обсуждение результатов

Реакции анионного обмена для фенола и его производных на слоистых двойных гидроксидах протекают по следующей схеме:



Так как фенол является кислотой, то представленная реакция анионного обмена протекает практически полностью и необратимо. Поскольку фенол является сильной органической кислотой, то процесс ионного обмена протекает очень быстро.

Для определения кинетических параметров процесса были проведены исследования сорбции фенолов слоистыми двойными гидроксидами с различной массой для сорбента, с содержанием состава Mg/(Mg+Al) = 0,72 моль/моль. Исследование сорбции фенолов слоистыми двойными гидроксидами проводили в реакторе смешения с периодическим отбором проб, концентрацию фенола определяли спектрометрически. Полученные данные представлены на рис. 1.

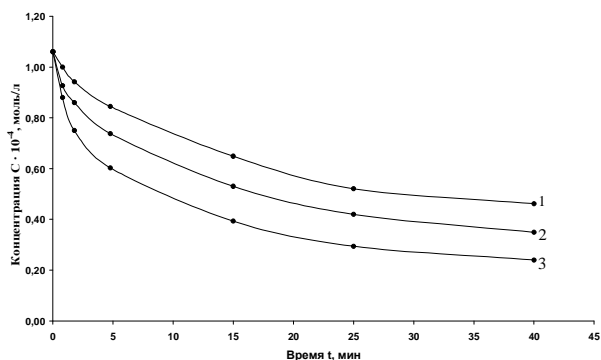


Рис.1 - Изменение концентрации фенола во времени при различной массе сорбента; 1 – 0,1 г, 2 – 0,15 г, 3 – 0,2 г; (Mg/(Mg+Al) = 0,72 моль/моль, t = 20 °С.)

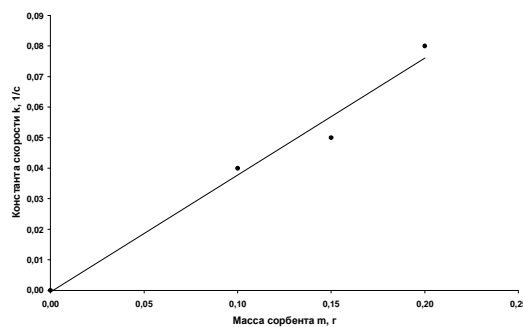


Рис.2- Зависимость константы скорости сорбции фенола от массы Сорбента (Mg/(Mg+Al) = 0,72 моль/моль; t = 20 °С.)

Расчетным путем были определены константы скорости первого порядка сорбции фенола для различных масс сорбента  $Mg/(Mg+Al) = 0,72$  моль/моль.

Используя значения констант скорости первого порядка, была получена зависимость константы скорости сорбции фенола от массы сорбента (рис. 2.).

Полученные результаты экспериментов хорошо линеаризируются в координатах  $\ln c_0/c - \tau$ , что говорит о первом концентрационном порядке по адсорбату.

Представленная кинетическая зависимость сорбции фенолов говорит о первом порядке по массе сорбента.

Для замены массы сорбентов на концентрации активных центров в объеме раствора используют значения динамической емкости для всех слоистых двойных гидроксидов, определенные в условиях динамического равновесия. (табл. 1)

Таблица 1 -Значение динамической емкости сорбентов

$Mg/(Mg+Al)$ , моль/моль	0,52	0,72	0,81	0,86
E, мэкв/г	0,18	0,31	0,36	0,46

Расчетным путем была определена концентрация активных центров в растворе.

Найденные концентрации активных центров представлены в табл. 2.

Таблица 2 - Значения концентрации активных центров

$Mg/(Mg+Al)$ , моль/моль	0,52	0,72	0,81	0,86
$C_{a.ц.}$ , ммоль/л	0,036	0,062	0,072	0,092

Кинетическое уравнение второго порядка имеет вид:

$$v = k \cdot C_{\text{Фенол}} \cdot C_{a.ц.}$$

Адсорбционная способность полученных сорбентов исследовалась в реакции фенолов со слоистыми двойными гидроксидами известного состава общей формулы  $Mg_xAl_y(OH)_z$ , с различной степенью изоморфного замещения. Исследовались кинетические параметры ионного обмена, фиксировалось содержание поглощенного фенола в водной фазе после процесса сорбции.

Используя полученные данные, были рассчитаны значения констант скорости сорбции фенола первого порядка, для сорбентов с различным мольным содержанием  $Mg/(Mg+Al)$ . Полученные значения констант скорости первого порядка представлены в табл. 3.

Таблица 3 - Значения констант скорости первого порядка для сорбентов с различным содержанием  $Mg/ Mg+Al$ , моль/моль

$Mg/(Mg+Al)$ , моль/моль	0,52	0,72	0,81	0,86
$k$ , $c^{-1}$	0,03	0,08	0,12	0,16

Найденные значения констант скорости второго порядка для фенолов представлены в табл. 4.

Таблица 4 - Значения констант скорости сорбции второго порядка для сорбентов различного состава

$Mg/(Mg+Al)$ , моль/моль	0,52	0,72	0,81	0,86
$k$ , л/моль·с	833,3	1290,3	1666,7	1739,1

Для исследованных сорбентов была получена зависимость константы скорости сорбции второго порядка от различного содержания  $Mg/(Mg+Al)$ .

Для определения активирующих параметров процессов сорбции фенолов слоистыми двойными гидроксидами было изучено протекание ионного обмена при различных температурах.

Зависимость скорости химической реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса. Энергия активации  $E = 29,1$  кДж/моль

Полученное значение энергии активации говорит о том, что реакция протекает в диффузионной области, но уже значительно ближе к кинетической области, чем другие исследуемые сорбенты, что говорит о высоких кинетических параметрах процессов сорбции фенола.

Полное кинетическое уравнение для сорбции фенола сорбентом имеет вид:  $k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$ ,  $k_0 = 9,9 \cdot 10^3$  л/моль·с,  $E = 29,1$  кДж/моль

### Выводы

1. Разработана методика синтеза слоистых двойных гидроксидов, эффективных сорбентов для удаления фенолов из промышленных сточных вод.

2. Исследована кинетика ионного обмена. Процессы сорбции происходят с различной скоростью и с различными степенями адсорбции.

3. Рассчитаны кинетические параметры процессов сорбции фенолов слоистыми двойными гидроксидными.

### Благодарность.

Авторы выражают благодарность Министерству образования Украины за финансирование данной работы, тема 4 (13).

**Список литературы:** 1. *Kagasov B. M.* Развитие технологии и техники очистки и использования сточных вод / *Kagasov B. M., Коновалова Ю. В.* // Кокс и химия. – 2003. – № 10. – С. 36. 2. *X.U. Ting-ting, Y. Min, Y.U. Xu-qing, Z. Qiu-jie, Z. Yin.* Application of ion-exchange technology to heavy metals removal from electrolysing manganese industrial wastewater // *Pollution Control Technology*, 2009. – Vol. 3. – P. 117-129. 3. *Яковлев. С. В.* Современные решения по очистке природных и сточных вод / *Яковлев. С. В., Демидов О. В.* // Экология и промышленность России. – 1999. – № 12. – С. 12 – 15. 4. *Arellano-Cárdenas S.* Adsorption of Phenol and Dichlorophenols from Aqueous Solutions by Porous Clay Heterostructure (PCH). / *S. Arellano-Cárdenas, T. Gallardo-Velázquez, G. Osorio-Revilla, Ma. del Socorro López-Cortéz and B. Gómez-Perea* // *J. Mex. Chem. Soc.*, 2005. – V. 49(3). – P. 287 – 291. 2005, Sociedad Química de México ISSN 1870-249X. 5. *Roostaei N.* Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. / *N. Roostaei, F. Handan Tezel* // *Journal of Environmental Management*, 2004. – V. 70. – P. 157 – 164. 6. *László K., Bóta A., Nagy L.G.* Characterization of activated carbons from waste materials by adsorption from aqueous solutions // *Carbon*, 1997. – Vol. 35. – № 5. – P. 593–598. 7. *Wang S., Wu H.* Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents // [Journal of Hazardous Materials](#), 2006. – Vol. 136, № 3 (25). – P. 482-501. 8. *Bolongini M.* Mg/Al mixed oxides prepared by coprecipitation and sol-gel routes: a comparison of their physico-chemical features and performance in *m*-cresol methylation / *M. Bolongini, F. Cavani, C. Perego* // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2003. – V. 66. – P.77 – 89.

Надійшла до редколегії 20.03.2013

УДК 66.011

**Селективное удаление фенолов из промышленных сточных вод при помощи слоистых двойных гидроксидов / Бутенко Э.О., Капустин А.Е.** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2013. – № 68 (978). – С. 112-115. – Бібліогр.: 8 назв.

Розроблена методика синтезу подвійних шаруватих гідроксидів (ПШГ) різного складу. Проведені дослідження процесів сорбції фенолів на ПШГ змінного складу. Розраховані кінетичні параметри процесів сорбції фенолів.

**Ключові слова:** шаруваті подвійні гідроксиди, феноли, сорбція.

The technique of synthesis the layered double hydroxides (LDH) of various structure is developed. Researches of processes of adsorption of phenols on LDHs of variable structure are conducted. The kinetic parameters of processes of adsorption of phenols are calculated.

**Keywords:** layered double hydroxides, phenols, adsorption.

УДК 635.64:661665.2