

ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ***Шакирова Виктория Викторовна***

канд. хим. наук, доцент

Садомцева Ольга Сергеевна

канд. хим. наук, доцент

Астраханский государственный университет

Блохина Елена Вячеславовна

учитель химии и биологии

МОУ Мумринская СОШ

г. Астрахань, Астраханская область

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ ФЕНОЛА НА
МОДИФИЦИРОВАННОМ СИЛИКАГЕЛЕ**

Аннотация: исследованы процессы адсорбции фенола на поверхности обычного силикагеля и силикагеля полученного путем модификации из природных ресурсов опок Астраханской области.

Ключевые слова: адсорбция, сорбент, силикагель, фенол.

Одним из методов анализа является сорбционное концентрирование на сорбентах, с последующим определением качественного и количественного состава анализируемого образца. В качестве носителей применяют целлюлозу, кремнеземы, пенополиуретаны, полиметакрилат и другие синтетические материалы. Перспективной твердофазной матрицей для сорбционного концентрирования является кремнийсодержащий материал, обладающий такими преимуществами, как ненабухаемость, жесткий каркас, развитая поверхность, термическая и гидролитическая стабильность, устойчивость к действию органических растворителей [1, с. 115].

Дальнейшее развитие этой области видится в расширении как теоретических исследований, направленных на выявление физико–химических закономерностей получения и функционирования силикагелей, так и в поиске новых доступных материалов для их синтеза. Практически не исследованы в этом направлении кремнийсодержащие природные материалы – опока, трепел, диа-

ТОМИТ.

Учитывая изложенное выше, целью настоящего исследования явилось получение силикагеля на основе опок Астраханской области и силикатного клея, а также оценка сорбционной способности полученного сорбента по отношению к фенолам, как к одним из распространенных загрязнителей.

Стоит отметить, что эффективной, а в большинстве случаев и необходимой стадией определения фенолов в водах является их предварительное концентрирование. Сегодня интенсивно развиваются методы анализа, основанные на сочетании сорбционного концентрирования фенолов и их последующего определения. В связи с этим настоящее исследование позволит открыть перспективы и установить физико–химические основы для сорбционного концентрирования фенолов, с целью их дальнейшего удаления и определения в водах различного назначения.

Экспериментальная часть

Получение силикагелей из силикатного клея и опоки основано на кислотном гидролизе исходных продуктов [2, с. 40].

Получение силикагеля из силикатного клея. В химический стакан приливали 200 см³ 6 М соляной кислоты и при постоянном перемешивании добавляли 100 см³ силикатного клея. Образовавшийся гель кремниевой кислоты промывали дистиллированной водой до удаления хлорид–ионов. Наличие хлорид–ионов проверяли по качественной реакции с нитратом серебра.

Промытый силикагель помещали на стекло и высушивали при температуре 150°С. Высушенный сорбент растирали в фарфоровой ступке фарфоровым пестиком и просеивали через контрольные сита, получая фракцию с зернением 0,2–0,4 мм, которая использовалась в дальнейших исследованиях.

Получение силикагеля из опок Астраханской области. В фарфоровой чашке смешивали опоку и карбонат натрия, измельченные предварительно до пылеобразного состояния в фарфоровой ступке фарфоровым пестиком, в массовом отношении 12 г опоки и 60 г карбоната натрия (смесь сверху засыпали тонким слоем карбоната натрия). Полученную смесь сплавляли в муфельной печи

в течение 3 ч при постоянном повышении температуры до 800°C (для избежания растрескивания). При температуре 800°C диоксид кремния SiO₂, входящий в состав опоки, вступает во взаимодействие с карбонатом натрия с образованием силиката натрия.

После охлаждения содержимое фарфоровой чашки переносили в химический стакан и добавляли 200 см³ 6,0 М соляной кислоты. При этом наблюдали бурное взаимодействие силиката натрия с соляной кислотой с выделением углекислого газа и образованием геля кремниевой кислоты. Для полноты протекания реакции смесь оставляли на сутки, затем образовавшийся гель кремниевой кислоты промывали и сушили аналогичным образом, как в методике, изложенной выше.

Изучение сорбции фенола на силикагелях

Изучение процесса сорбции включало в себя исследование термодинамики и кинетики сорбции, расчет предельной емкости полученных сорбентов, констант сорбции, основных термодинамических характеристик, а также основных характеристик образования активированного комплекса.

Количество фенола в растворе контролировали спектрофотометрическим методом с использованием индикаторной реакции с диазосоставляющей (сульфаниловая кислота, нитрит натрия, соляная кислота) [3, с. 42, 4, с. 43, 5, с. 61]. Сорбцию фенола на силикагеле изучали в статическом режиме при температурах 278 К, 298 К и 313 К. Экспериментальные данные, позволили построить изотермы сорбции фенола, при различных температурах, которые представлены на рис. 1.

Константы сорбции и емкость сорбентов Γ_{∞} , рассчитывали графическим путем с использованием уравнения Ленгмюра в прямолинейной форме. По полученным константам сорбции были рассчитаны термодинамические параметры сорбции (табл. 1).

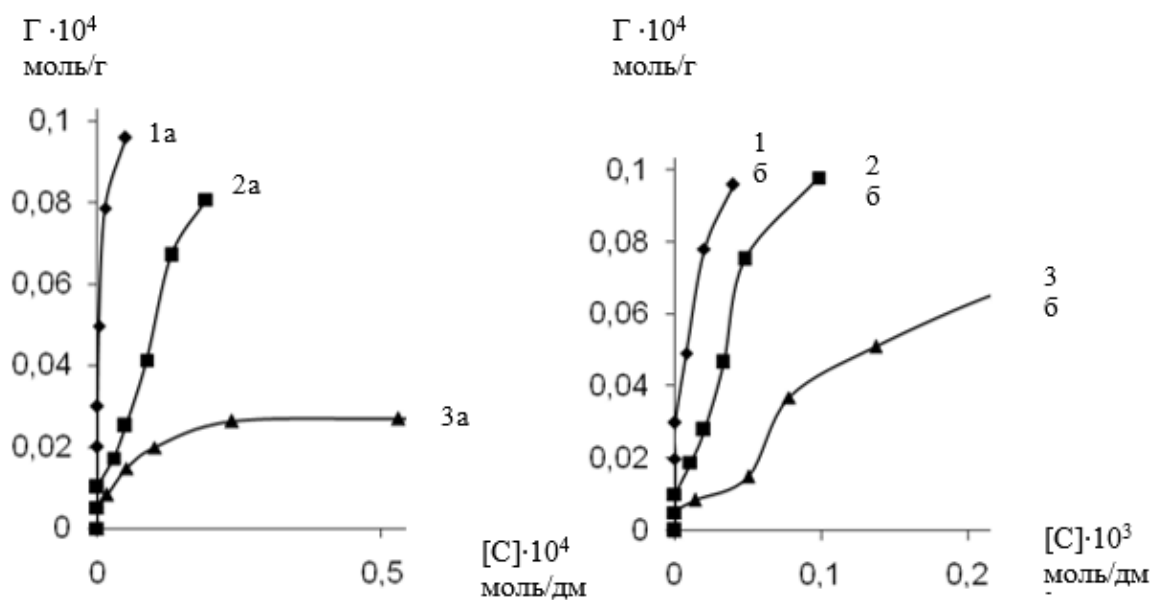


Рисунок. 1. Изотермы сорбции фенола на силикагеле полученного из клея (а) и на силикагеле полученного из опок (б) при 278 К (1), 298 К (2), 313 К (3)

Таблица 1

Емкость сорбента, константы и основные термодинамические характеристики сорбции фенола на силикагелях

| Сорбент | Константы сорбции · 10 ⁻² | | | -ΔH, кДж/м оль | -ΔG ₂₉₈ , кДж/мол ь | ΔS ₂₉₈ , Дж/мо ль·К | Емкость сорбента (при 298К) | |
|-----------------------|--------------------------------------|------------------|------------------|----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|--------------------------|
| | K ₂₇₈ | K ₂₉₈ | K ₃₁₃ | | | | Г _∞ · 10 ⁵ , моль/г | Г _∞ , мг/г |
| | | | | | | | | |
| Силикагель из опок | 34,76 | 26,38 | 16,34 | 15,61 | 19,52 | 13,13 | 1,25 | 1,17 |

Как видно из полученных результатов процесс сорбции при пониженной температуре протекает наиболее интенсивно, а при постепенном нагревании происходит замедление процесса. Отрицательные значения энтальпии и изобарно-изотермического потенциала говорят об экзотермическом и самопроизвольном характере адсорбции фенола. Можно предположить, что сорбция сопровождается образованием непрочных связей (адсорбционных комплексов), о чем свидетельствует значение величины энтальпии. Однако такое предположение требует дополнительных доказательств, для этого были изучены законо-

мерности кинетики сорбции в той же температурной зависимости, что и при исследовании термодинамики процесса.

Изучение кинетики сорбции фенола на силикагелях. Продолжительность сорбции определяли измерением времени установления адсорбционного равновесия в системе силикагель – водный раствор фенола. Полученные данные представлены на рис 2. в виде кривой в координатах «оптическая плотность – время».

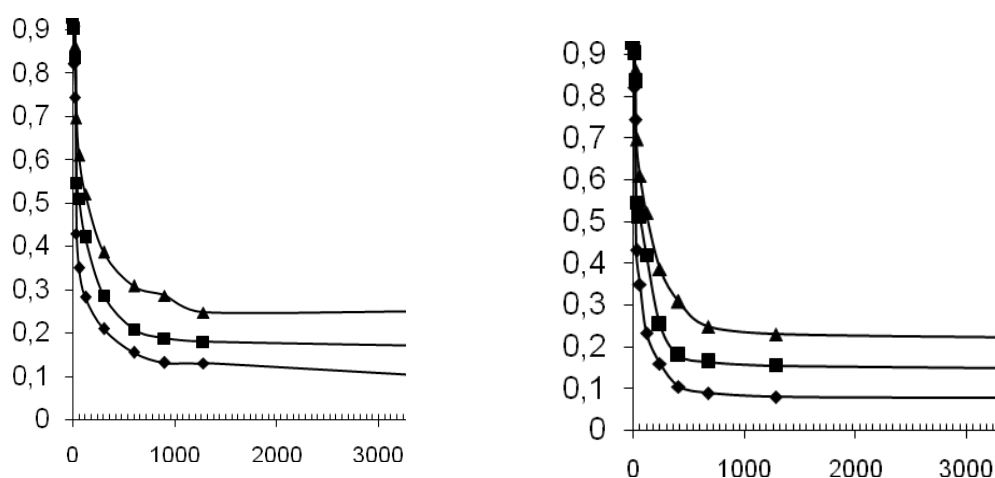


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от времени на силикагель из клея (а) и на силикагель из опок (б) при температурах 313 К (1), 298 К (2), 278 К (3)

Кривые кинетики сорбции показывают, что сорбция протекает в первые 10–15 мин. Полученные результаты позволили рассчитать константы скорости сорбции, энергию образования активированного адсорбционного комплекса, а также ΔS^\ddagger для этого процесса (табл. 2).

Таблица 2

Константы и основные кинетические характеристики сорбции фенола на силикагелях

| Сорбент | Константы · 10 ² | | | – ΔS^\ddagger , Дж/моль·К | $E_{\text{акт}}$, кДж/моль |
|--------------------|-----------------------------|-----------|-----------|--------------------------------------|--------------------------------|
| | K_{278} | K_{298} | K_{313} | | |
| Силикагель из клея | 69,65 | 51,83 | 32,98 | 154,28 | 15,45 |
| Силикагель из опок | 69,73 | 55,95 | 39,97 | 149,71 | 18,72 |

По результатам термодинамики и кинетики сорбции можно сделать выводы, что сорбция фенола на силикагелях полученных из опок и силикатного клея носит физический характер. Между силикагелем и фенолом образуются слабые водородные связи, близкие к Ван-дер-Ваальсовым силам. Образующийся активированный комплекс становится более устойчивым, когда происходит перераспределение связей и вытеснение воды из координационной сферы сорбента и сорбата, о чем свидетельствует положительное значение изменения энтропии.

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что силикагель, полученный из опок Астраханской области по своим сорбционным характеристикам не уступает силикагелю, полученному уже известным, классическим методом из силикатного клея, и может быть использован для создания тест-методов определения фенолов с использованием сорбционного концентрирования.

Список литературы

1. Золотов Ю.А., Гушин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М.: Наука. 2007. 320 с.
2. Сиванова О.В. Кремний, его соединения, материалы на их основе. – Саратов: СГУ. – 1996. – 67 с.
3. Садомцева О.С., Абжалимова Ш.Ш., Зуева В.Н., Лохманова Е.Е., Садомцев А.Ю. Сорбция фенолпроизводных на крахмале и липидах как аналогах биологической мембраны / О.С. Садомцева, Ш.Ш. Абжалимова, В.Н. Зуева, Е.Е. Лохманова, А.Ю. Садомцев // Высокореакционные интермедиаты химических реакций: III Всероссийская конференция–школа. – Астрахань. – 18–21 августа. – 2008. – С. 42.
4. Шакирова В.В., Садомцева О.С., Елина В.В., Садомцев А.Ю., Цаплин Д.Е. Исследование процессов сорбции фенолов на различных сорбентах / В.В. Шакирова, О.С. Садомцева, В.В. Елина, А.Ю. Садомцев, Д.Е. Цаплин // Экологические системы и приборы. – 2014. – № 1. – С. 43 – 48.
5. Шакирова В.В., Пакалова Е.В., Типишова А.В. Новый сорбент для очистки сточных вод от токсикантов органического и неорганического происхождения / В.В. Шакирова, Е.В. Пакалова, А.В. Типишова // Научный потенциал регионов на службу модернизации. – 2013. – №2(3). – С.61–64.