

УДК 628.3:546.6:574.4

ХАРАКТЕРИСТИКИ АДсорбции О-ТОЛУИДИНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМАХ БЕНТОНИТА В ЗАДАЧЕ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

**Косарев А.В., Истрашкина М.В., Тихомирова Е.И., Атаманова О.В.,
Веденева Н.В., Кошелев А.В.**

*ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
Саратов, e-mail: aleteia@inbox.ru*

В работе рассмотрены процессы адсорбции о-толуидина на немодифицированном бентоните, а также на бентоните, модифицированном углеродными нанотрубками и системой «углеродные нанотрубки+глицерин». Показано, что адсорбция о-толуидина на немодифицированном и модифицированных образцах бентонита лучше интерпретируется в рамках изотермы Фрейндлиха, чем в рамках модельного подхода Ленгмюра. Адсорбционная емкость указанных адсорбентов по отношению к о-толуидину возрастает в следующем ряду: немодифицированный бентонит > бентонит, модифицированный системой «глицерин – углеродные нанотрубки» > бентонит, модифицированный углеродными нанотрубками. Указанная закономерность объясняется увеличением межслоевого расстояния и установления межфазного распределения адсорбата в системе «адсорбент – модификатор». Полученные результаты позволяют усовершенствовать адсорбционный процесс очистки промышленных сточных вод от ароматических аминов с помощью модификации алюмосиликатных адсорбентов малополярными поверхностно-активными веществами.

Ключевые слова: о-толуидин, адсорбция, бентонит, модификатор, глицерин, нанотрубки, изотерма Фрейндлиха

ADSORPTION CHARACTERISTICS OF O-TOLUIDINE ON MODIFIED BENTONITES FORMS IN THE WASTE WATER TREATMENT TASK

**Kosarev A.V., Istrashkina M.V., Tikhomirova E.I., Atamanova O.V.,
Vedeneva N.V., Koshelev A.V.**

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, e-mail: aleteia@inbox.ru

Processes of o-toluidine adsorption on unmodified bentonite, as well as on bentonite, modified by carbon nanotubes and the carbon nanotubes + glycerol system, were considered in these work. It is shown that the adsorption of o-toluidine is better interpreted within isotherms Freundlich than the Langmuir model approach for unmodified and modified bentonite. The adsorption capacity of the these adsorbents in relation to o-toluidine increases in the following series: unmodified bentonite > carbon nanotubes + glycerol modified bentonite > carbon nanotubes modified bentonite. This pattern is explained by increase in the interlayer distance and to the establishment of an interphased distribution of adsorbate in the adsorbent modifier system. The results have improved the adsorption process of industrial wastewater treatment from aromatic amines by modifying of aluminosilicate adsorbents with low-polarity surface-active substances.

Keywords: o-toluidine, adsorption, bentonite, modifier, glycerol, carbon nanotubes, Freundlich isotherm

Ароматические амины находят применение при синтезе красителей, лекарственных препаратов сульфаниламидного ряда, а также резин, пенопластов и других продуктов химической, фармацевтической и текстильной промышленности. Ввиду этого актуальна задача очистки сточных вод промышленных предприятий от загрязнений ароматическими аминами. В настоящее время одним из наиболее эффективных физико-химических методов очистки сточных вод от органических соединений является адсорбция с применением экономически рентабельных и высокоэффективных адсорбентов на основе природных алюмосиликатов, модифицированных добавками поверхностно-активных соединений. Авторами [1, с. 143] показано, что адсорбция катионоактивных красителей метиленового голубого и родамина-Ж на гидрофобизированном бен-

тоните выше, чем на чистом, что связано с увеличением межплоскостных расстояний и проникновению из модельных растворов. В [2, с. 222] показано, что адсорбция катионного адсорбтива на модифицированном бентоните удовлетворительно характеризуется изотермой Ленгмюра. Модификация алюмосиликатов монтмориллонитового типа катионным поверхностно-активным веществом приводит к формированию слоев модификатора, распределенных в межслойных пространствах, а также на поверхности адсорбента [3, с. 266], что повышает их адсорбционную активность в отношении катионных красителей. Авторами [4, с. 77] показано, что эффективность взаимодействия ПАВ с бентонитом и конформация их молекул в межслоевом пространстве алюмосиликата зависят от присутствия ионов кальция. Внедрение молекул катионных

поверхностно-активных веществ в структуре бентонита приводит к возрастанию его адсорбционной активности по отношению к имидаклоприду, при этом кинетика адсорбции описывается константой скорости псевдопервого порядка для немодифицированного адсорбента и псевдвторого порядка для модифицированного адсорбента, механизм адсорбции описывается изотермой Фрейндлиха [5, с. 327]. Отмечается [6, с. 1278], что адсорбция метиленового голубого из водного раствора с помощью органобентонита описывается изотермами Ленгмюра и Чепмена, при этом степень извлечения возрастает в присутствии альгината кальция. Применение катионных ПАВ, в частности бромид гексадецилтриметиламмония в качестве модификатора бентонита приводит к возрастанию эффективности извлечения анионных красителей из воды [7, с. 1758]. Авторами [8, с. 567; 9, с. 82] установлено, что извлечение красителя кислотного красного и кислотного зеленого из водного раствора с помощью бентонита, модифицированного катионными ПАВ, увеличивается при понижении кислотности среды, описывается изотермами Ленгмюра и Фрейндлиха и характеризуется кинетическим уравнением второго порядка. Известен подход [10, с. 855] физико-химической ремедиации природных водоемов, загрязненных фенолами, основанный на поочередном внесении бентонита, а затем небольшого количества катионного поверхностно-активного вещества, которые в ходе флокуляции образуют органобентонит. Значительная роль в адсорбции на глинистых материалах принадлежит структурному фактору. При формировании системы «алюмосиликат – поверхностно-активное вещество» с увеличением степени интеркалирования модификатора в структуру адсорбента упаковка его алкильных цепочек отвечает переходу от монослойного к бислойному и трислойному фрагментам, кроме того, увеличение длины алкильной цепи в молекуле поверхностно-активного вещества способствует повышению эффективности адсорбции органических соединений из воды [11, с. 13302]. В [12, с. 116] получена математическая модель взаимосвязи структурных характеристик адсорбента, модификатора и адсорбата с адсорбционной активностью модифицированных алюмосиликатных систем.

Цель исследования – установить вид изотермы адсорбции и ее характеристик для процесса удаления о-толуидина из сточных вод с помощью бентонита, модифицированного глицерином и углеродными нанотрубками в статических условиях. Для

достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) нахождение механизма адсорбции о-толуидина на немодифицированном бентоните и в присутствии указанных модификаторов;

2) определение параметров, характеризующих эффективность адсорбции в рамках указанных моделей из экспериментальных данных.

Материалы и методы исследования

Лабораторные испытания выполнены на базе НОЦ «Промышленная экология» СГТУ имени Гагарина Ю.А. с использованием поверенного испытательного и вспомогательного оборудования. В качестве материалов использовались: соляная кислота (хч, ГОСТ 3118-77, ОАО «Башкирская содовая компания»); натрия карбонат (хч, ГОСТ 83-79, Московская химическая компания «Лаверна»); натрия натрит (чда, ГОСТ 4197-74, Московская химическая компания «Лаверна»); о-толуидин (ч, ГОСТ 6-09-2942-78, ООО «Мегахим»); динатриевая соль 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (ч, ТУ «6-09-07-665-76»), ЗАО «Вектон»; бентониты (СанПиН 2.6.1. 758-99 SR, марка «ArmbentWT», «Bento Group Minerals», модифицированный углеродными нанотрубками и глицерином в ООО «Лисскон»). Оборудование: двухлучевой сканирующий УФ-ВИД спектрофотометр ПромЭкоЛаб ПЭ-6100УФ, весы аналитические AND HR-202. Экспериментальное определение величины адсорбционной емкости основано на определении остаточной концентрации о-толуидина в водной фазе раствора, содержащего адсорбент [13, с. 275]. Для определения этой величины 1,5 г динатриевой соли 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (Р-кислота) растворяли в 50 мл дистиллированной воды, раствор подщелачивался раствором Na_2CO_3 и разбавлялся водой до объема 100 мл. Для проведения диазотирования 1 мл раствора смешивали с 1 мл 2 н соляной кислоты и добавляли 1 мл 0,25%-ного раствора NaNO_2 . Через 15 минут смешивали с 10 мл 1 М раствора Na_2CO_3 и 0,5 мл раствора реактива, разбавляли водой до объема 25 мл и через 1 ч фотометрировали при длине волны 485 нм.

Абсолютная погрешность фотометрического эксперимента: для установки длины волны – 0,5 нм, для повторяемости установки длины волны – 0,3 нм. Относительная погрешность определения при взвешивании образцов адсорбентов составляла 1,6%. Относительная погрешность определения оптической плотности составляла 0,25%, относительная погрешность определения равновесной концентрации составляла 1,23%.

Результаты исследования и их обсуждение

Адсорбция на алюмосиликатных системах может быть удовлетворительно описана уравнением Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_L C}{K_L C + 1}, \quad (1)$$

где Γ – емкость адсорбции при равновесной концентрации в растворе C ; Γ_{∞} – предель-

ная адсорбционная емкость; K_L – константа равновесия процесса сорбции. Адсорбция по Ленгмюру отвечает формированию мономолекулярного слоя адсорбата на поверхности адсорбента. Максимум адсорбции наблюдается тогда, когда вся поверхность покрыта мономолекулярным слоем.

Уравнение (1) в линеаризованном виде может быть представлено следующим образом:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K_L} \frac{1}{C} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}. \quad (2)$$

При этом величины K_L и Γ_{∞} определяются из следующих соотношений:

$$K_L = \frac{b}{k}, \quad (3)$$

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{b}, \quad (4)$$

где k и b – соответственно угловой коэффициент и вертикальная отсечка линейной зависимости $1/\Gamma$ vs $1/C$. В рамках уравнения Фрейндлиха адсорбция может быть описана следующим образом:

$$\Gamma = K_F C^{1/n}, \quad (5)$$

K_F – константа равновесия уравнения Фрейндлиха, характеризующая адсорбционную емкость системы; $1/n$ – параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия адсорбент – адсорбат. Уравнение (6) в линеаризованной форме можно представить следующим образом:

$$\lg \Gamma = \frac{1}{n} \lg C + \lg K_F. \quad (6)$$

Величины K_F и n определяются из следующих соотношений:

$$K_F = 10^b, \quad (7)$$

$$n = 1/k, \quad (8)$$

где k и b – соответственно угловой коэффициент и вертикальная отсечка линейной зависимости $\lg \Gamma$ vs $\lg C$. Так как адсорбционные центры по этой модели обладают различными величинами энергии, то в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных центров с максимальной энергией.

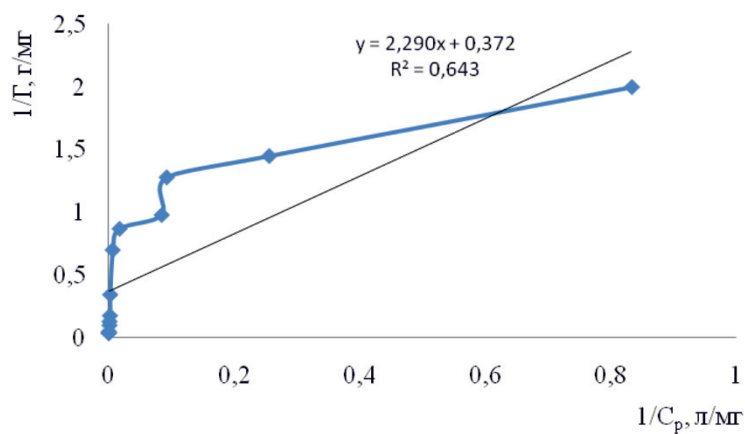
Для сравнения модельных и экспериментальных данных использовался параметр – коэффициент детерминации R^2 , который рассчитывается по формуле

$$R^2 = 1 - \frac{\sigma^2}{\sigma_y^2}, \quad (9)$$

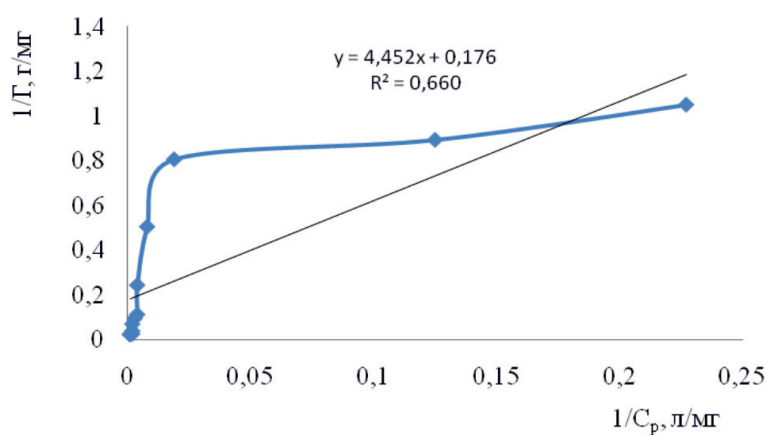
где σ^2 – это дисперсия случайной ошибки модели (факторная компонента дисперсии), σ_y^2 – общая дисперсия. Таким образом, коэффициент детерминации показывает долю общей дисперсии, которая может быть объяснена в рамках данной модели. Чем ближе величина R^2 к 1, тем выше степень адекватности модели. Из сравнения результатов видно, что описание адсорбции о-толуидина на бентоните в отсутствие модификатора, а также в присутствии модификаторов – углеродных нанотрубок и системы глицерина и углеродных нанотрубок в лучшей степени интерпретируется в рамках модели Фрейндлиха (наибольший R^2), чем в рамках модели Ленгмюра (таблица).

Параметры моделей адсорбции о-толуидина на бентоните в отсутствие и в присутствии модификатора, полученные в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха

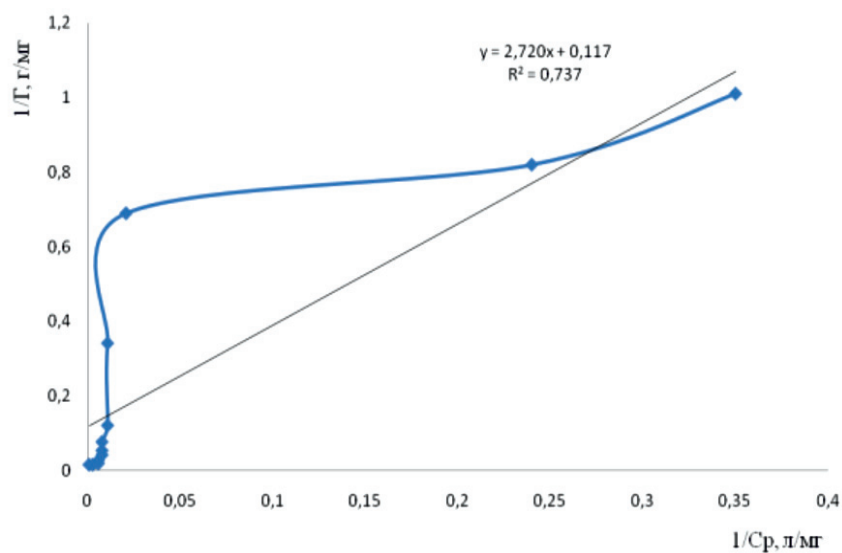
в отсутствие модификатора				
Вид изотермы	Параметры изотермы		R^2	Регрессионная формула
Ленгмюр	$K_L = 0,162$ л/мг	$\Gamma_{\infty} = 2,69$ мг/г	0,643	$1/\Gamma = 2,290(1/C_p) + 0,372$
Фрейндлих	$K_F = 0,241$ (мг/г) \cdot (л/мг) $^{1/n}$	$n = 1,862$	0,856	$\lg \Gamma = 0,537 \lg C_p - 0,617$
бентонит, модифицированный глицерином и углеродными нанотрубками				
Вид изотермы	Параметры изотермы		R^2	Регрессионная формула
Ленгмюр	$K_L = 0,039$ л/мг	$\Gamma_{\infty} = 5,68$ мг/г	0,660	$1/\Gamma = 4,452(1/C_p) + 0,176$
Фрейндлих	$K_F = 0,361$ (мг/г) \cdot (л/мг) $^{1/n}$	$n = 1,689$	0,794	$\lg \Gamma = 0,592 \lg C_p - 0,442$
бентонит, модифицированный углеродными нанотрубками				
Вид изотермы	Параметры изотермы		R^2	Регрессионная формула
Ленгмюр	$K_L = 0,043$ л/мг	$\Gamma_{\infty} = 8,55$ мг/г	0,737	$1/\Gamma = 2,720(1/C_p) + 0,117$
Фрейндлих	$K_F = 0,271$ (мг/г) \cdot (л/мг) $^{1/n}$	$n = 1,200$	0,752	$\lg \Gamma = 0,833 \lg C_p - 0,567$



a

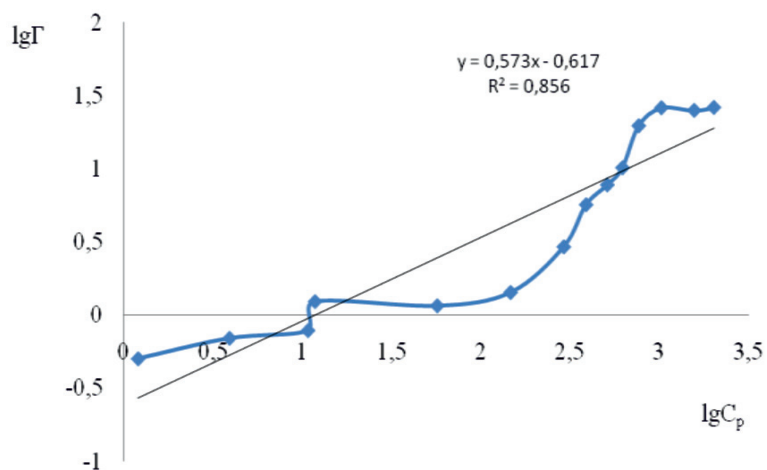


б

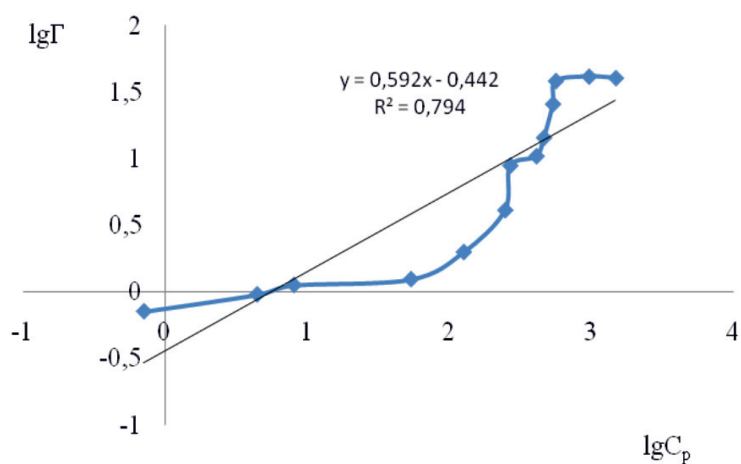


в

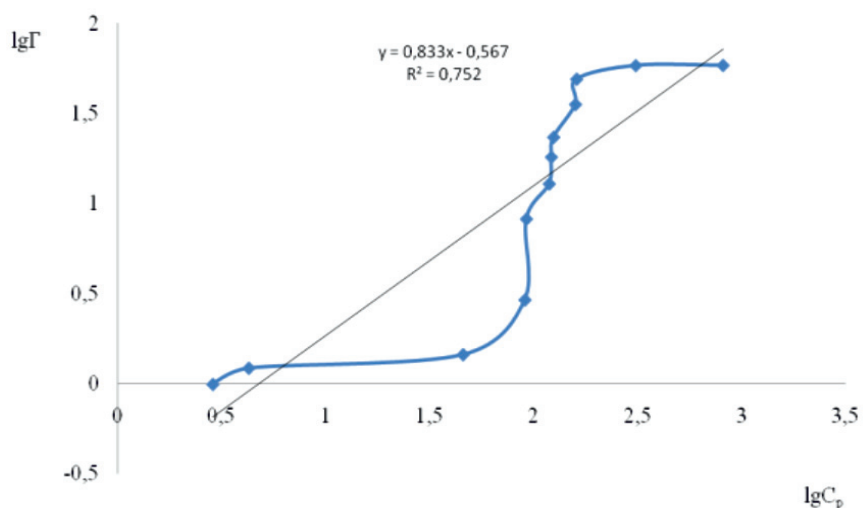
Рис. 1. Изотермы адсорбции *o*-толуидина на немодифицированном бентоните (а) и на бентоните, модифицированном глицерином и углеродными нанотрубками (б) и углеродными нанотрубками (в) в рамках модели Ленгмюра



a



б



в

Рис. 2. Изотермы адсорбции о-толуидина на немодифицированном бентоните (а) и на бентоните, модифицированном глицерином и углеродными нанотрубками (б) и углеродными нанотрубками (в) в рамках модели Фрейндлиха

Выводы

Для каждой из исследуемых адсорбционных систем коэффициент детерминации R^2 по модели Фрейндлиха выше, чем по модели Ленгмюра. Следовательно, адсорбция о-толуидина на немодифицированном бентоните, а также на бентонитах, модифицированных углеродными нанотрубками и системой «глицерин – углеродные нанотрубки», лучше интерпретируется в рамках изотермы Фрейндлиха, чем изотермой Ленгмюра.

Следует также отметить, что коэффициент детерминации R^2 по модели Фрейндлиха снижается для исследуемых адсорбционных систем в следующем порядке: немодифицированный бентонит > бентонит, модифицированный системой «глицерин – углеродные нанотрубки» > бентонит, модифицированный углеродными нанотрубками. В этом же порядке возрастает коэффициент детерминации в рамках модели Ленгмюра. Возрастание величины предельной адсорбции о-толуидина в ряду адсорбентов: немодифицированный бентонит > бентонит, модифицированный системой «глицерин – углеродные нанотрубки» > бентонит, модифицированный углеродными нанотрубками – можно объяснить увеличением межслоевого расстояния и установлением межфазного распределения адсорбата в системе «адсорбент – модификатор».

Полученные результаты позволяют усовершенствовать адсорбционный процесс очистки промышленных сточных вод от ароматических аминов с помощью модификации алюмосиликатных адсорбентов малополярными поверхностно-активными веществами.

Данная работа является результатом выполнения НИР в рамках гранта для победителей конкурсного отбора проектов, выполняемых научными коллективами исследовательских центров и (или) научных лабораторий образовательных организаций высшего образования (Госзадание Минобрнауки РФ, проект 5.3922. 2017/ПЧ).

Список литературы

1. Мамедова С.А. Адсорбция метилена голубого и родамина-*J* на гидрофобизированном бентоните / С.А. Мамедова, Г.М. Гейдарзаде, У.Г. Османова, А.И. Ягубов, Т.А. Салимова // Химическая промышленность. – 2016. – № 3. – С. 143–146.
2. Sepehrian H. Adsorption behavior of cadmium on modified mesoporous aluminosilicates / H. Sepehrian, R. Cheraghali, H. Abdi, P. Rezaei // Journal of the Iran Chemical Research. – 2011. – Vol. 4. – P. 219–226.
3. Huang Zh. Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater / Zh. Huang, Yu. Li, W. Chen, J. Shi, N. Zhang, X. Wang, Zh. Li, L. Gao, Yu. Zhang // Materials Chemistry and Physics. – 2017. – Vol. 22. – P. 266–276.
4. Покидько Б.В. Влияние ионов кальция на адсорбцию ионных и неионных ПАВ на бентоните / Б.В. Покидько, Р.Ф. Буканова, И.А. Тугорский, М.Б. Ильина // Тонкие химические технологии. – 2009. – Т. 4, № 1. – С. 77–83.
5. Jain K.Sh. Sorption kinetics and isotherm modelling of imidacloprid on bentonite and organobentonites / K.Sh. Jain, A.J. Shakil, A. Dutta, J. Kumar, M. Saini // Journal of Environmental Science and Health, Part B. Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes. – 2017. – Vol. 52. – P. 326–337.
6. Djebri N. Enhanced removal of cationic dye by calcium alginate/organobentonite beads: Modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies / N. Djebri, M. Boutahala, N.E. Chelali, N. Boukhalfa, L. Zeroual // International Journal of Biological Macromolecules. – 2016. – Vol. 92. – P. 1277–1287.
7. Ma J. Mechanism of adsorption of anionic dye from aqueous solutions onto organobentonite / J. Ma, B. Cui, J. Dai, D. Li // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 2–3. – P. 1758–1765.
8. Jovic-Jovicic N. Organobentonite as efficient textile dye sorbent / N. Jovic-Jovicic, A. Milutinovic-Nikolic, I. Grzetic, D. Jovanovic // Chemical Engineering & Technology. – 2008. – Vol. 31. – Issue 4. – P. 567–574.
9. Koswojo R. Acid Green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan / R. Koswojo, R.P. Utomo, Y.-H. Ju, A. Ayucitra, F.E. Soetaredjo, J. Sunarso, S. Ismadji // Applied Clay Science. – 2010. – Vol. 48. – P. 81–86.
10. Belarbi H. Adsorption and Stabilization of Phenol by Modified Local Clay / H. Belarbi, M.H. Al-Malack // International Journal of Environmental Research. – 2010. – Vol. 4. – P. 855–860.
11. He H. Molecular simulation of the interlayer structure and the mobility of alkyl chains in HDTMA+/montmorillonite hybrids / H. He, J. Galy, J.-F. Gerard // Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109. – Issue 27. – P. 13301–13306.
12. Косарев А.В. Моделирование структуры композиционных адсорбентов «алюмосиликат – неионное ПАВ» в решении задач повышения эффективности водоочистки / А.В. Косарев, О.В. Атаманова, Е.И. Тихомирова, М.В. Истрашкина // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. – 2017. – Т. 17, № 8. – С. 116–120.
13. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений / И.М. Коренман. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1970. – 343 с.