

УДК 66.067.11/.067.122.3

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА АДСОРБЦИИ ОРТО-ФЕНИЛЕНДИАМИНА НА БЕНТОНИТАХ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Тихомирова Е.И., Истрашкина М.В., Атаманова О.В., Косарев А.В., Кошелев А.В.
*ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина»,
Саратов, e-mail: tichomirova_ei@mail.ru*

Настоящая статья посвящена исследованию механизма адсорбции органических соединений (на примере о-фенилендиамин) на монтмориллонитах с различной модификацией. В качестве адсорбентов рассмотрены немодифицированный бентонит; бентонит, модифицированный углеродными нанотрубками; бентонит, модифицированный глицерином и углеродными нанотрубками. Экспериментально получены значения равновесной концентрации C_p исследуемых веществ в растворе при разных значениях их начальной концентрации. Построены изотермы сорбции $C = f(\Gamma)$ о-фенилендиамин на разных вариантах модифицированного бентонита в статических условиях. Установлены значения статической обменной емкости (СОЕ) для адсорбции органических веществ на исследуемых сорбентах ($T = 20^\circ\text{C}$). Найдены значения коэффициента межфазного распределения K_d о-фенилендиамин между фазой сорбента и водной фазой, а также степень адсорбционного извлечения S загрязнителя на изучаемых сорбентах. Результаты исследований позволили установить характеристики эффективности изучаемых сорбентов по отношению к о-фенилендиамину, а также механизм адсорбции.

Ключевые слова: органические соединения, о-фенилендиамин, бентонит, статическая обменная емкость, коэффициент межфазного распределения, степень адсорбционного извлечения

STUDY OF ADSORPTION OF ORTO-FENYLENDIAMINE ON BENTONITES IN STATIC CONDITIONS

Tikhomirova E.I., Istrashkina M.V., Atamanova O.V., Kosarev A.V., Koshelev A.V.
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, e-mail: tichomirova_ei@mail.ru

The present article is devoted to the study of the adsorption of organic compounds (on the example of o-fenylenediamine) on montmorillonites with various modifications. As adsorbents, unmodified bentonite is considered; bentonite modified with carbon nanotubes and the bentonite modified with glycerol and carbon nanotubes. The values of the equilibrium concentration C_p of the test substance in the solution at different values of its initial concentration were obtained experimentally. Sorption isotherms of $C = f(D)$ o-fenylenediamine are constructed in different variants of modified bentonite under static conditions. The values of the static exchange capacity for the adsorption of organic substances on the investigated sorbents ($T = 20^\circ\text{C}$) are established. The values of the coefficient of interphase distribution of K_d of o-fenylenediamine between the phase of the sorbent and the aqueous phase, as well as the degree of adsorption extraction of the pollutant on the sorbents studied, are found. The results of the investigations made it possible to establish the performance characteristics of the sorbents studied with respect to o-fenylenediamine and mechanism of adsorption.

Keywords: organic compounds, o-fenylenediamine, bentonite, static exchange capacity, interfacial distribution coefficient, degree of adsorption extraction

Промышленные сточные воды современных производственных предприятий отличаются содержанием в них значительного количества органических соединений, таких как нефтепродукты, фенолы, ароматические углеводороды, масла, смолы, аминокислоты и многие другие [1]. Состав органических загрязнителей в сточных водах разных предприятий весьма различен и колеблется в широких пределах даже на предприятиях и цехах одного и того же производственного профиля [2].

Особого внимания заслуживают предприятия различных отраслей органического синтеза, таких как производство красителей, агротехнологические производства (фунгицидов, ветеринарных антигельминтных препаратов и др.), предприятия

по производству ингибиторов коррозии, металлургические предприятия, заводы по производству полимеров. Указанные производства способствуют попаданию в сточные воды такого сильного токсиканта, как орто-фенилендиамин.

Для очистки стоков от о-фенилендиамин было предложено использование адсорбционных фильтров с бентонитовыми загрузками, включающими бентониты различных модификаций [3]. Для установления наиболее предпочтительных вариантов модификаций бентонита по отношению к о-фенилендиамину необходимо было экспериментально проверить эффективность адсорбции органических катионов на нескольких модифицированных сорбентах в статических условиях.

Материалы и методы исследования

Лабораторные исследования сорбционных характеристик бентонитов по отношению к о-фенилендиамину выполнялись на следующих сорбентах: немодифицированном гранулированном бентоните; бентоните, модифицированном углеродными нанотрубками; бентоните, модифицированном глицерином и углеродными нанотрубками.

В процессе проведения лабораторного эксперимента навеску, содержащую 10–100 мкг 1,2-фенилендиамина, растворяли в 0,5 мл концентрированной H_2SO_4 и разбавляли водой до объема 2 мл. После охлаждения осторожно добавляли 2 мл 6,5 н раствора NaOH и 1 мл 2%-ного раствора ацетилацетона. Красный раствор через 3 мин фотометрировали при 560 нм [4].

Оценка параметров эффективности сорбции проводилась путем установления равновесных концентраций C_p о-фенилендиамина. В каждом эксперименте равновесная концентрация о-фенилендиамина определялась по установившимся значениям концентрации загрязнителя во времени.

Величина адсорбции определялась по зависимости

$$\Gamma_i = \frac{(C_{oi} - C_{pi}) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где C_{oi} – исходная концентрация органического вещества в растворе, C_{pi} – равновесная концентрация органического вещества в растворе (мг/л); V – объем раствора (л); m – масса навески бентонита (г).

Значения статической обменной емкости COE (мг-экв/г) в соответствии с литературой [5] определялись, как $COE = \Gamma_\infty$, где величина Γ_∞ – предельное значение величины адсорбции (мг-экв/г) [6].

Коэффициент межфазного распределения K_d (мг/л) о-фенилендиамина между фазой сорбента и водной фазой определялся по формуле [7]:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{C_p m}. \quad (2)$$

Решая совместно выражения (1) и (2), получили зависимость, использованную для расчета коэффициента межфазного распределения:

$$K_d = \frac{COE}{C_p}. \quad (3)$$

Для расчета степени адсорбционного извлечения использовалась формула [7, 8]:

$$S = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\%. \quad (4)$$

Для изучения особенностей взаимодействия катионов о-фенилендиамина с изучаемыми сорбентами были выбраны три подхода, а именно изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха и Бронауэра-Эммета-Тейлера (изотермы БЭТ) [9]. По результатам расчетов были построены изотермы адсорбции, отвечающие требованиям каждой из этих моделей.

Результаты исследования и их обсуждение

Установленные экспериментально значения равновесной концентрации C_p о-фенилендиамина в растворе при разных значениях его начальной концентрации приведены в табл. 1.

Общая изотерма адсорбции о-фенилендиамина представлена на графике (рис. 1).

Значения COE при адсорбции о-фенилендиамина исследуемых немодифицированным и модифицированных бентонитах приведены в табл. 2.

Значения K_d для адсорбции о-фенилендиамина на изучаемых сорбентах приведены в табл. 3.

Значения степени адсорбционного извлечения S для адсорбции о-фенилендиамина на изучаемых сорбентах приведены в табл. 4.

Характеристики эффективности изучаемых сорбентов по отношению к о-фенилендиамину, приведенные в табл. 2–4, свидетельствуют о том, что наибольшей эффективностью по отношению к исследуемому токсиканту обладает бентонит, модифицированный нанотрубками.

При дальнейшем теоретическом анализе механизма адсорбции о-фенилендиамина на изучаемых сорбентах в статических условиях были построены изотермы адсорбции типа $\Gamma = f(C_p)$.

Для изучения особенностей взаимодействия катионов о-фенилендиамина с изучаемыми сорбентами построены изотермы адсорбции о-фенилендиамина на бентоните с углеродными нанотрубками, как наиболее эффективном из рассматриваемых сорбентов. Таким образом, изотерма адсорбции о-фенилендиамина на бентоните, модифицированном углеродными нанотрубками, в линеаризованной по Ленгмюру форме приведена на рис. 3. Изотерма адсорбции о-фенилендиамина на бентоните, модифицированном углеродными нанотрубками, линеаризованная по Фрейндлиху, показана на рис. 4.

Таблица 1

Значения исходной концентрации (C_0) и величины адсорбции (Γ) о-фенилендиамина

Γ , мг/г	C_0 , мг/л	0	20	30	40	50	100	200	400	600	800	1000	1500	2000	2500	3000
		Немодифицир. бентонит	0	0,44	0,53	0,67	0,88	0,99	0,99	2,34	2,34	7,23	9,84	13,87	21,02	22,17
Бентонит, модифицир. углеродными нанотрубками	0	0,5	0,74	0,92	0,99	1,2	1,2	5,16	5,16	13,5	18,1	30,4	41,85	51,62	51,31	
Бентонит, модифицир. глицерином и углеродными нанотрубками	0	0,48	0,67	0,86	1,01	1,04	1,04	3,34	3,34	8,96	11,58	24,9	31,35	37,94	38,43	

Таблица 2

Значения COE при адсорбции о-фенилендиамина на исследуемых сорбентах ($T = 20^\circ\text{C}$)

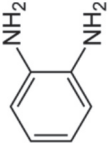
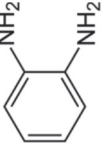
Органическое вещество	Вид модификации бентонита	\overline{COE} , мг-экв/г	s^2	σ	ΔCOE , мг-экв/г	$\overline{COE} \pm \Delta COE$, мг-экв/г
	Немодифицированный бентонит	22,10	0,180	0,424	$\pm 1,05$	$22,10 \pm 1,085$
	Бентонит, модифицир. углеродными нанотрубками	51,310	0,108	0,328	$\pm 0,815$	$51,310 \pm 0,815$
	Бентонит, модифицир. глицерином и углеродными нанотрубками	38,430	0,103	0,321	$\pm 0,755$	$38,430 \pm 0,755$

Таблица 3

Значения K_d для адсорбции о-толуидина и о-фенилендиамина на изучаемых сорбентах ($T = 20^\circ\text{C}$)

Органическое вещество	Вид модификации бентонита	$\overline{K_d}$, мг/л	s^2	σ	ΔK_d , мг/л	$\overline{K_d} \pm \Delta K_d$, мг/л
	Немодифицированный бентонит	0,01	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,001$	$0,01 \pm 0,001$
	Бентонит, модифицир. углеродными нанотрубками	0,048	$3 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,004$	$0,048 \pm 0,004$
	Бентонит, модифицир. глицерином и углеродными нанотрубками	0,025	$3 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,001$	$0,025 \pm 0,001$

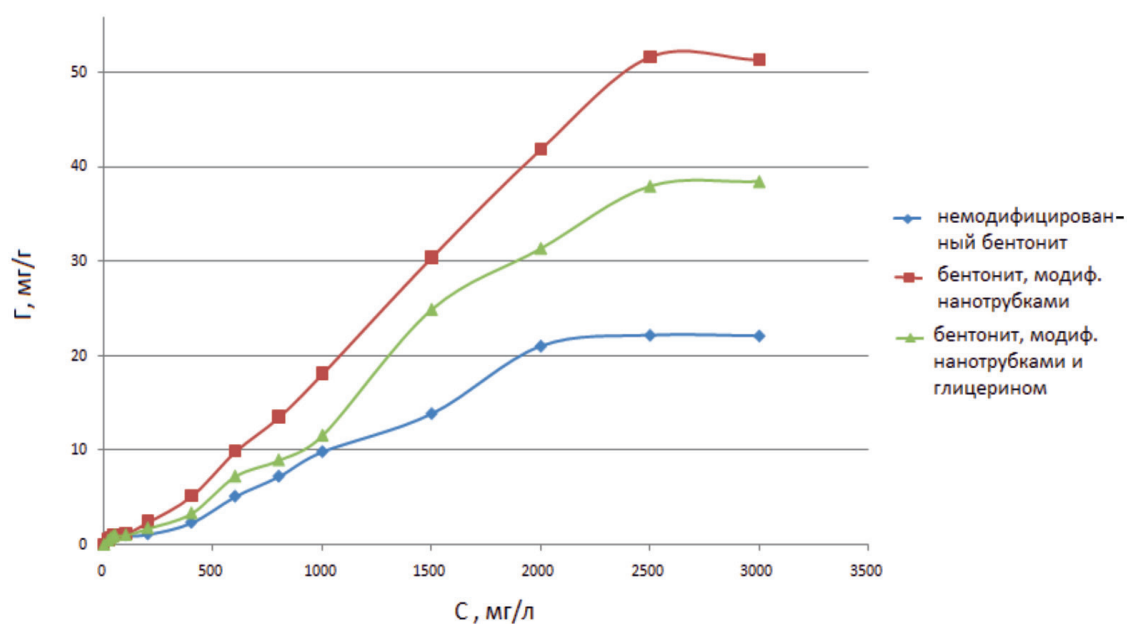


Рис. 1. Изотермы сорбции о-фенилендиамина на разных вариантах модифицированного бентонита в статических условиях

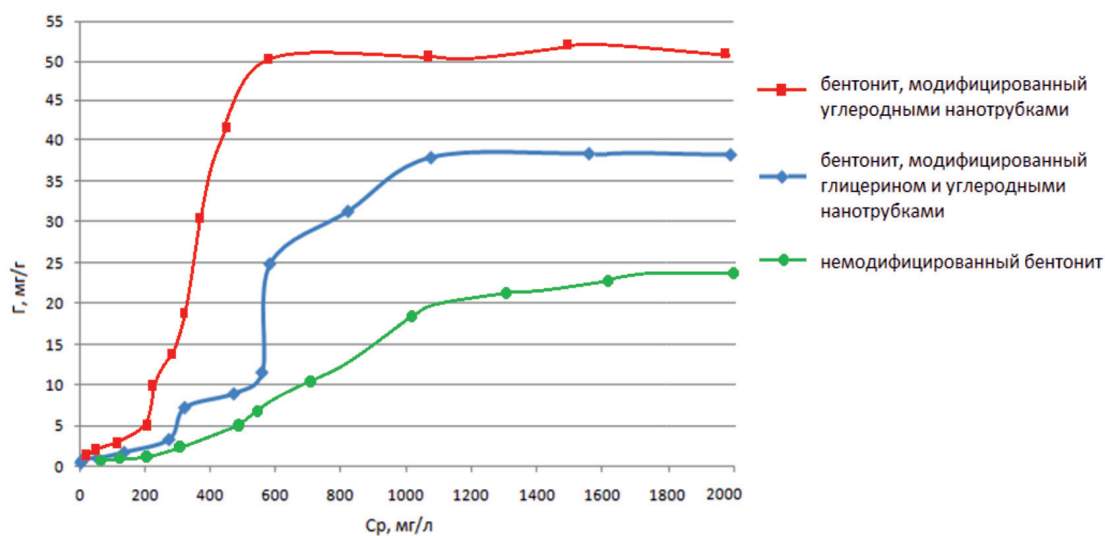


Рис. 2. Изотермы адсорбции $\Gamma = f(C_p)$ о-фенилендиамина на изучаемых сорбентах

По аналогии с графиками на рис. 3 и 4 были построены графики изотерм адсорбции о-фенилендиамина, линейаризованные по Ленгмюру и Фрейндлиху для других изучаемых видов модификации бентонита. Построение изотерм адсорбции о-фенилендиамина, линейаризованных в соответствии с моделью Бронауэра – Эммета – Тейлера (БЭТ) показало, что использование данной модели неприменимо к текущим процессам, поскольку

величина аппроксимации полученных экспериментальных данных по отношению к линейаризованной по БЭТ-форме модели не превышала $R^2 = 0,06$.

Сравнение построенных моделей, исходя из величины аппроксимации каждой из них [10], позволяет утверждать, что механизмы адсорбции о-фенилендиамина на всех изучаемых сорбентах более всего отвечают модели Фрейндлиха (см. табл. 5).

Таблица 4

Значения COE для адсорбции о-фенилендиамина на изучаемых сорбентах (T = 20 °C)

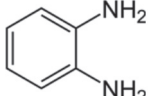
Органическое вещество	Вид модификации бентонита	\bar{S} , %	s^2	σ	ΔS , %	$\bar{S} \pm \Delta S$, %
	Немодифицированный бентонит	27,625	0,445	0,674	$\pm 1,67$	$27,625 \pm 1,67$
	Бентонит, модифицир. углеродными нанотрубками	64,14	0,500	0,707	$\pm 1,757$	$64,14 \pm 1,757$
	Бентонит, модифицир. глицерином и углеродными нанотрубками	47,92	0,053	0,23	$\pm 0,572$	$47,92 \pm 0,572$

Таблица 5

Параметры моделей адсорбции о-фенилендиамина на изучаемых сорбентах

Изотерма Ленгмюра				
Адсорбент	уравнение	K_L , л/мг	Γ_∞ , мг/г	R^2
Бентонит, модифицированный глицерином и углеродными нанотрубками	$\frac{1}{\Gamma} = 3,995 \frac{1}{C_p} + 0,292$	0,073	3,425	0,768
Бентонит, модифицированный углеродными нанотрубками	$\frac{1}{\Gamma} = 1,954 \frac{1}{C_p} + 0,269$	0,138	3,717	0,748
Немодифицированный бентонит	$\frac{1}{\Gamma} = 8,233 \frac{1}{C_p} + 0,376$	0,046	2,660	0,709
Изотерма Фрейндлиха				
Адсорбент	уравнение	K_F , (мг/г)·(л/мг) ^{1/n}	n	R^2
Бентонит, модифицированный глицерином и углеродными нанотрубками	$\lg \Gamma = 0,678 \lg C_p - 0,755$	5,689	1,475	0,866
Бентонит, модифицированный углеродными нанотрубками	$\lg \Gamma = 0,708 \lg C_p - 0,588$	3,873	1,412	0,837
Немодифицированный бентонит	$\lg \Gamma = 0,672 \lg C_p - 0,980$	9,550	1,488	0,899

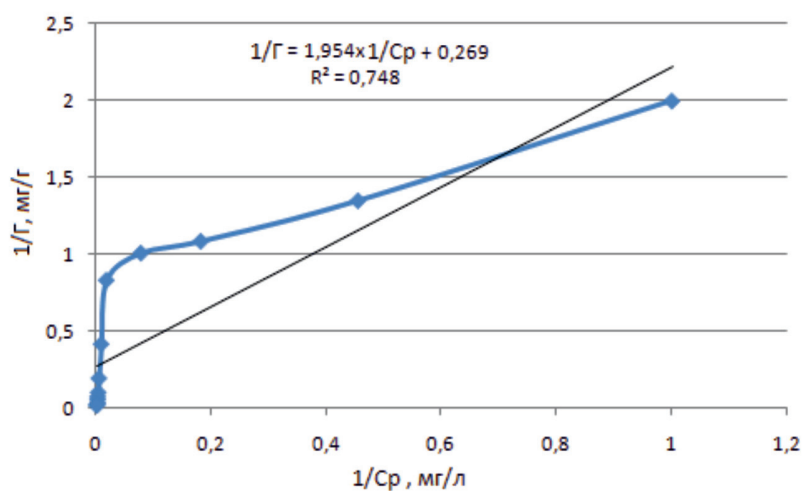


Рис. 3. Изотерма адсорбции о-фенилендиамина на бентоните, модифицированном углеродными нанотрубками, в линеаризованной по Ленгмюру форме

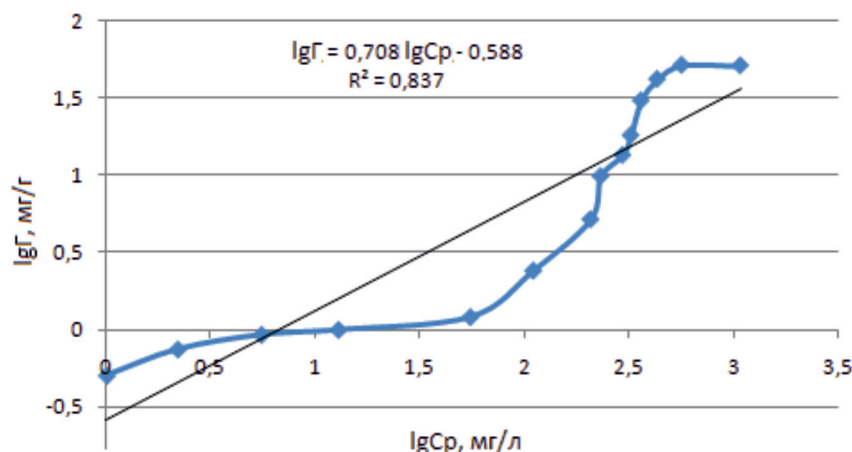


Рис. 4. Изотерма адсорбции о-фенилендиамина на бентоните, модифицированном углеродными нанотрубками, в линеаризованной по Фрейндлиху форме

Выводы

1. Преобладание модели Фрейндлиха в случае адсорбции о-фенилендиамина на указанных немодифицированном и модифицированных бентонитах свидетельствует о том, что преимущественно формируются смешанные слои «адсорбент – адсорбат».

2. Bentonite, модифицированный углеродными нанотрубками, при адсорбции указанного ароматического амина в наилучшей степени формирует смешанные слои адсорбент – адсорбат, что объясняется высоким взаимодействием его адсорбционных центров с указанным адсорбатом.

3. Добавка глицерина к бентониту, модифицированному углеродными нанотрубками, несколько снижает эффективность взаимодействия адсорбата с алюмосиликатом и нанотрубками, что может объясняться собственной адсорбцией глицерина на компонентах адсорбента и сокращением количества адсорбционных центров.

Описанные исследования проводились в рамках Госзадания Минобрнауки РФ на выполнение НИР «Разработка экологически чистых энергосберегающих технологий комплексной очистки вод, загрязненных в результате природных и техногенных чрезвычайных ситуаций, для станций локальной водоподготовки в проблемных регионах Российской Федерации» (Проект 5.3922. 2017/ПЧ).

Список литературы

1. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник / Я.М. Грушко. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 216 с.
2. Карманов А.П. Технология очистки сточных вод. Учебное пособие / А.П. Карманов, И.Н. Полина. – Сыктывкар: СЛИ, 2015. – 207 с.
3. Истрашкина М.В. Особенности адсорбции ароматических аминсоединений на различных вариантах модифицированного бентонита / М.В. Истрашкина, О.В. Атаманова, Е.И. Тихомирова // Известия Самарского научного центра РАН. – 2016. – Т. 18, № 2(2). – С. 381–384.
4. Жолнин А.В. Общая химия: учебник / Под ред. В.А. Попкова, А.В. Жолнина. – М.: ГЕОТАР-Медиа, 2012. – 399 с.
5. Белов П.С. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа: учеб. для вузов / П.С. Белов, И.А. Голубева, С.А. Низова. – М.: Химия, 1991. – 256 с.
6. Бобырев С.В. Моделирование процесса адсорбции аминов на модифицированном бентоните в системе очистки сточных вод / С.В. Бобырев, М.В. Истрашкина, А.В. Косарев, О.В. Атаманова, Е.И. Тихомирова, А.Л. Подольский // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. – Бишкек, 2016. – Т. 16, № 5. – С. 127–131.
7. Калокова Е.Н. Адсорбция катионов марганца и железа природными сорбентами / Е.Н. Калокова, В.Т. Письменко, Н.Н. Иванская // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. – Вып. 2. – С. 194–200.
8. Kosarev A.V. Adsorption efficiency for adsorption of a series of oligomer resins on reinforcing yarns / A.V. Kosarev, V.N. Stoudentsov, D.K. Budyak // Fibre Chemistry. – 2014. – Vol. 45, № 6, March. – P. 372–375.
9. Alekseeva A.A. The use of leaves of different tree species as a sorption material for extraction of heavy metal ions from aqueous media / A.A. Alekseeva, D.D. Fazullin, D.A. Kharlyamov, G.V. Mavrin, S.V. Stepanova, I.G. Shaikiev, A.S. Shaimardanova // International Journal of Pharmacy & Technology. – 2016. – Vol. 8. – № 2. – P. 14375–14391.
10. Зеленцов В.И. Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксид алюминия – фтор / В.И. Зеленцов, Т.Я. Дацко // Электронная обработка материалов. – 2012. – № 48(6). – С. 65–73.