

Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского
Биология. Химия. Том 4 (70). 2018. № 4. С. 302–310.

УДК 544.723:54; 544.723.212

АДСОРБЦИЯ СУЛЬФОНОЛА НА БЕНТОНИТАХ КРЫМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Крымова В. В., Филипповский С. С., Нетреба Е. Е.

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь,
Республика Крым, Россия
E-mail: 777milena@mail.ru*

Исследована адсорбция сульфонола (АПАВ) на бентоните Крымского месторождения (г. Бахчисарай). Сталагмометрическим, вискозиметрическим и кондуктометрическим методами установлена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) сульфонола, используемого в работе. Установлено, что изотермы адсорбции до $S_{\text{ККМ}}$ сульфонола имеют ленгмюровский характер. Проведена математическая обработка изотерм адсорбции по уравнению Ленгмюра. Определены физико-химические параметры процесса адсорбции на бентоните: константы адсорбционного равновесия, величины сорбционной емкости (СЕ) и степень извлечения (γ). Установлено, что бентониты Крымского месторождения обладают хорошими адсорбционными свойствами по отношению к АПАВ.

Ключевые слова: бентонит КМ (Крымского месторождения), АПАВ-анионогенное поверхностно-активное вещество (сульфонол), критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), адсорбция.

ВВЕДЕНИЕ

Анионогенные синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ) в настоящее время применяются в различных отраслях промышленности: химической, нефтяной, целлюлозно-бумажной, фармацевтической и других. ПДК синтетических ПАВ в очищенной воде зависит от класса соединения и составляет 0,1–0,5 мг/л [1, 2]. Накапливаясь в сточных водах, они оказывают неблагоприятные воздействия на флору и фауну, ухудшают органолептические свойства воды. При концентрациях, превышающих ПДК, ПАВ нарушают кислородный обмен и замедляют процесс фотосинтеза, что впоследствии приводит к гибели гидробионтов [3].

Одним из распространённых способов очистки сточных вод является сорбционный метод. В настоящее время актуальна проблема изучения и практического применения эффективных, дешёвых сорбентов на основе природных минералов и глин [4]. В Крыму имеются месторождения бентонитов, известных

своими сорбционными свойствами [4]. Однако сведения об адсорбции синтетических ПАВ ограничены.

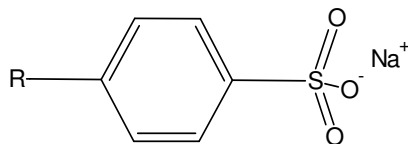
Целью данной работы является исследование адсорбционных свойств монтмориллонитовой глины (бентонит Крымского месторождения, г. Бахчисарай) по отношению к анионогенным ПАВ (АПАВ).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе исследовался бентонит (г. Бахчисарай, Республика Крым). Бентонит входит в группу монтмориллонита, химический состав которого соответствует формуле: $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Минеральный состав бентонита КМ: монтмориллонит 80–85%, каолинит 10–15%, примеси (слюды, кварца, гидроксидов, карбонатов) 5–10% [5].

Для исследования адсорбции использовались природные бентониты дисперсностью 3–5 мм. Образцы бентонита предварительно прокачивали при 100–120°C. В качестве АПАВ использовался сульфонол (ТУ 07510508.135-98, производство Русхим).

Сульфонол – алкилбензолсульфонат, смесь гомологов натриевых солей алкилбензолсульфокислот. Общая формула: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, где $n=14-18$, хорошо растворим в воде,



где: $\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, и $n=14-18$. Содержание натриевых солей алкилбензолсульфокислот – не менее 80%, Na_2SO_4 – не более 15% [6].

В работе исследовались водные растворы сульфонола. Одной из отличительных особенностей ПАВ является возможность существования как в виде истинных растворов, так и в виде мицеллярных. Для коллоидных растворов характерна критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), при достижении которой происходит агрегация молекул с образованием мицелл [7].

Для исследования были приготовлены водные растворы сульфонола с концентрациями от 20 до 200 мг/л. Определение ККМ растворов сульфонола осуществляли по исследованию зависимостей поверхностного натяжения, электропроводности и вязкости от общей концентрации АПАВ в растворе.

Определение ККМ по изменению поверхностного натяжения от концентрации проводились сталагмометрически (диаметр капилляра 0,54 мм) при температуре 22°C. Полученные результаты показали, что ККМ растворов сульфонола соответствует области 150–160 мг/л.

Определение ККМ по изменению вязкости проводились с помощью вискозиметра, диаметр капилляра 0,87 мм, при температуре 24°C, в интервале концентраций раствора АПАВ от 20 до 200 мг/л. Зависимость удельной вязкости от концентрации растворов сульфонола представлена на рис. 1. Как видно, экстремум кривой наблюдается при концентрации сульфонола 150 мг/л.

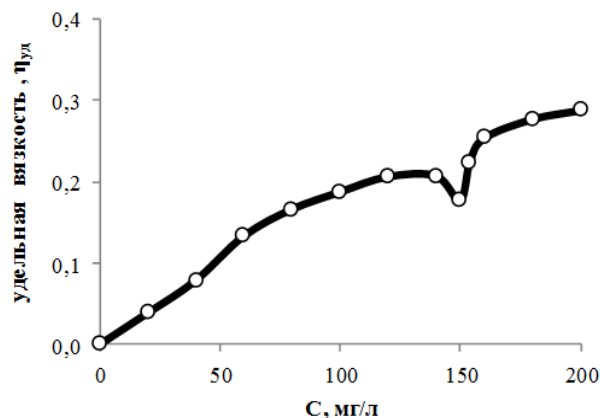


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости растворов сульфанола от концентрации, при температуре 24°C.

Для измерения электропроводности в водных растворах сульфанола использовали метод прямой кондуктометрии. Данный физико-химический метод анализа основан на измерении удельной электрической проводимости растворов [8]. Измерение электропроводности исследуемых растворов проводилось с помощью платинового датчика на установке Собра 4 при температуре 24°C. Для этого при указанной температуре установку калибровали по стандартному раствору: HANNA INSTRUMENTS HI 7031 L (1413 мкСм/см) при 298К. При 24°C, электропроводность стандартного раствора составила: $\chi=1386$ мкСм/см, что является константой ячейки.

Результаты по измерению удельной электропроводности в зависимости от концентрации растворов сульфанола приведены на рис. 2, откуда видно, что четкий экстремум наблюдается в интервале концентраций растворов сульфанола 150–155 мг/л.

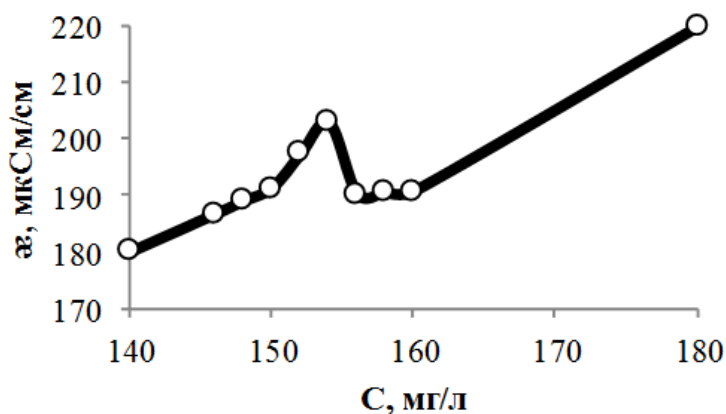


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности растворов сульфанола для интервала концентраций 140–180 мг/л, при температуре 24°C.

Таким образом, экспериментально определенное значение ККМ растворов АПАВ тремя методами (сталагмометрическим, вискозиметрическим, кондуктометрическим) показало, что ККМ данного образца сульфанола достигается при концентрации, равной 150 мг/л.

Адсорбцию сульфанола проводили в статическом режиме при температуре 24°C. Метод исследования адсорбции из растворов основан на определении концентрации исходного раствора и определении концентрации АПАВ, оставшегося не адсорбированным. При исследовании адсорбции брали бентонит массой 2 г с дисперсностью 3–5 мм и добавляли по 50 мл раствора сульфанола с концентрацией от 20 до 180 мг/л. По истечении 1, 2, 3, 4, и 20 часов, по зависимости $\sigma=f(C)$, с помощью метода граничных концентраций находили остаточную (равновесную) концентрацию сульфанола.

Величину адсорбции (A) рассчитывали по формуле:

$$A = (C_0 - C_{\text{равн}}) \cdot V/m \quad (1)$$

где: A – величина адсорбции, (мг/г); C_0 – исходная концентрация сульфанола, (мг/л); $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация сульфанола (мг/мл); m – масса адсорбента, (г); V – начальный объем раствора, (мл).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбция ПАВ из растворов на твердых адсорбентах зависит от следующих факторов: природы сорбента, его дисперсности, концентрации растворов АПАВ, температуры, времени сорбции. По результатам измерения поверхностного натяжения от концентрации растворов АПАВ до и после адсорбции получены изотермы адсорбции (рис. 3).

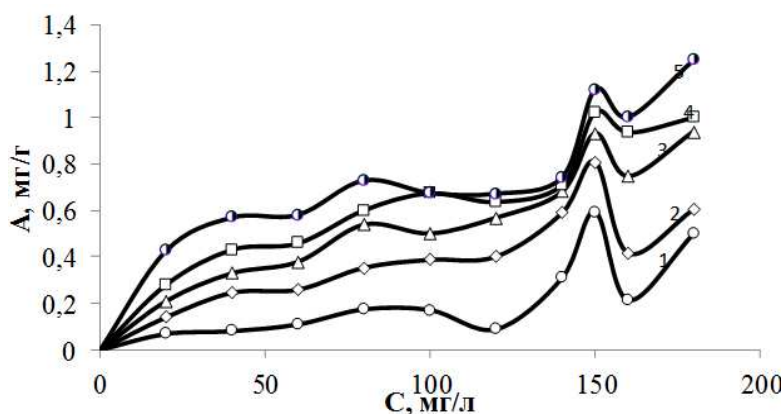


Рис. 3. Изотермы адсорбции сульфанола из водных растворов в зависимости от исходной концентрации растворов и времени адсорбции на бентоните: кривая 1 – 1 час от начала адсорбции; кривая 2 – 2 часа от начала адсорбции; кривая 3 – 3 часа от начала адсорбции; кривая 4 – 4 часа от начала адсорбции; кривая 5 – 20 часов от начала адсорбции.

Как видно из графических зависимостей (рис. 3), на адсорбцию анионоактивных ПАВ на твёрдых сорбентах влияет значение ККМ. При концентрации ниже ККМ изотермы имеют Ленгмюровский характер. Адсорбционный слой близок к мономолекулярной структуре с горизонтальной ориентацией молекулы относительно поверхности фаз. В области ККМ величина адсорбции резко возрастает, что соответствует более сложной структуре адсорбционного слоя. При $C_{\text{АПAB}} \geq C_{\text{ККМ}}$ начинается ассоциация молекул ПАВ и формирование полимолекулярного адсорбционного слоя [9].

Полученные изотермы адсорбции сульфанола до $C_{\text{ККМ}}$ описываются уравнением Ленгмюра [10]:

$$A = A_{\infty} (K \cdot C) / (1 + K \cdot C) \quad (2)$$

где: A – величина адсорбции, мг/г; A_{∞} – предельная адсорбция; K – константа адсорбционного равновесия; C – концентрация раствора мг/л.

Решение уравнения (2) в линейных координатах $1/A = f(1/C)$ позволило графическим способом определить константы уравнения: A_{∞} – предельную адсорбцию и K – константу адсорбционного равновесия. Также была рассчитана свободная энергию Гиббса ΔG по уравнению изотермы:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3)$$

где: R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 (Дж/моль·К); T – температура процесса адсорбции (К); K – константа адсорбционного равновесия.

Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1
Константы уравнения Ленгмюра и значения свободной энергии Гиббса

Сорбент	Т, К	Время, ч	К	A_{∞} , мг/г	ΔG , кДж/моль
Бентонит	297	3	0,015	0,88	-10,31
Бентонит	297	4	0,022	0,90	-9,38

Полученные экспериментальные данные по исследованию адсорбции АПАВ (сульфанола) на бентоните позволили определить количественные характеристики сорбента и процесса сорбции: время сорбции, сорбционную емкость (СЕ) и степень извлечения (γ). Результаты определения этих величин приведены в таблице 2. По данным табл. 2 построены графические зависимости: сорбционная емкость (СЕ) от концентрации (рис.4); и степень извлечения (γ) от концентрации сульфанола (рис. 5).

Как видно из рис. 4–5 и табл. 2 с увеличением времени сорбции сорбционная емкость увеличивается, а максимальная степень извлечения сульфанола достигает 40–85% для интервала концентрации сульфанола 20–60 мг/л в течение 20 часов. После достижения концентрации, равной ККМ, степень извлечения сульфанола понижается. Однако при увеличении времени контакта растворов сульфанола с бентонитом степень извлечения увеличивается.

Таблица 2

Физико-химические характеристики процессов адсорбции сульфанола на бентонитах

Концентрация сульфанола, мг/л	Время сорбции, час									
	1 час		2 час		3 час		4 час		20 час	
	СЕ, мг/г	γ , %	СЕ, мг/г	γ , %	СЕ, мг/г	γ , %	СЕ, мг/г	γ , %	СЕ, мг/г	γ , %
20	0,07	13,8	0,14	28,1	0,21	42,0	0,28	56,2	0,43	85,3
40	0,08	8,1	0,25	24,6	0,33	33,0	0,43	43,2	0,57	56,9
60	0,11	7,3	0,26	17,3	0,38	25,2	0,46	30,6	0,58	38,7
80	0,17	8,7	0,35	17,7	0,54	26,9	0,60	30,1	0,73	36,4
100	0,17	6,8	0,39	15,5	0,50	20,0	0,67	27,0	0,67	27,0
120	0,09	3,0	0,40	13,4	0,57	18,9	0,64	21,2	0,67	22,4
140	0,31	8,8	0,59	16,8	0,68	19,4	0,71	20,3	0,74	21,2
150	0,59	15,8	0,81	21,6	0,93	24,8	1,02	27,3	1,12	29,8
160	0,21	5,3	0,42	10,4	0,75	18,7	0,94	23,4	1,00	25,0
180	0,50	11,1	0,61	13,5	0,94	20,9	1,00	22,2	1,25	27,7

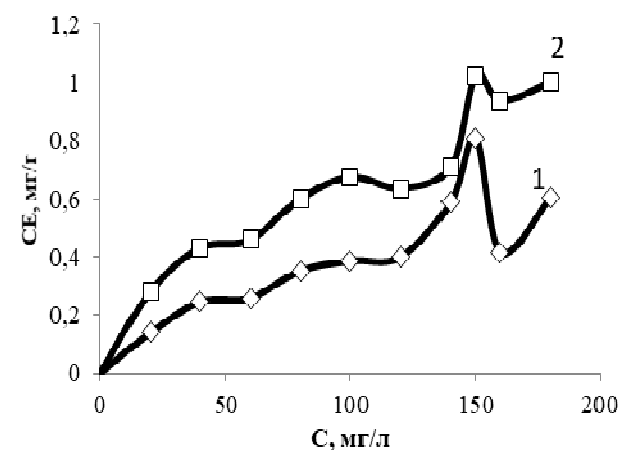


Рис. 4. Зависимость сорбционной емкости от концентрации растворов сульфанола: кривая 1 – после 2 часов от начала адсорбции; кривая 2 – после 4 часов от начала адсорбции.

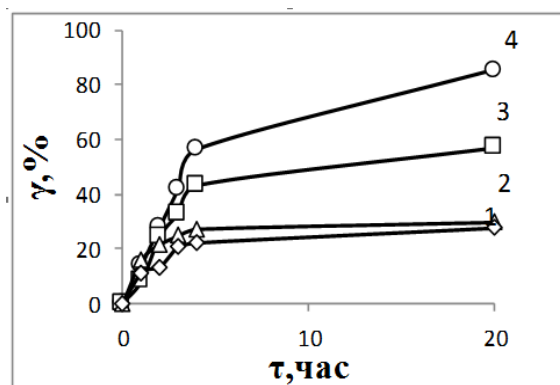


Рис. 5. Зависимость степени извлечения сульфанола из раствора от времени: кривая 1 – $C=180$ мг/л; кривая 2 – $C=150$ мг/л; кривая 3 – $C=40$ мг/л; кривая 4 – $C=20$ мг/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Полученные результаты показали, что степень извлечения сульфанола из растворов зависит от массы сорбента, концентрации исходного раствора АПАВ и времени сорбции.
2. Определены физико-химические параметры процессов сорбции сульфанола на бентоните: ККМ сульфанола (150 мг/л), энергия Гиббса, константы адсорбционного равновесия, величины сорбционной емкости (СЕ) и степени извлечения (γ).
3. Установлено, что при оптимальных значениях параметров сорбции степень очистки воды от сульфанола на бентоните КМ достигает 85%.

Список литературы

1. Пааль, Л.Л. Справочник по очистке природных и сточных вод / Л.Л. Пааль. – М.: Высшая школа, 1994. – 332 с.
2. Лебедева, Г.Е. Определение поверхностно-активных веществ в судовых условиях / Г.Е. Лебедева, И.Б. Лескова. – Л.: Химия, 1987. – 85 с.
3. Николадзе, Г.И. Технология очистки природных вод: учеб. для вузов. / Г.И. Николадзе. – М.: Высшая школа, 1987. – 476 с.
4. Тарасевич, Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / И.Ю. Тарасевич. – К.: Наукова думка, 1975. – 352 с.
5. Когановский, А.М. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод / А.М. Когановский, Н.А. Клименко. – К.: Наукова думка, 1978. – 175 с.
6. Поверхностно-активные вещества и композиции: справочник / под ред. М.Ю. Плетнева. – М.: Клавель, 2002. – 768 с.
7. Сумм, Б.Д. Основы коллоидной химии. / Б.Д. Сумм. – уч. для вуз. – М.: Академия, 2007. – 240 с.
8. Нечипоренко, А.П. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. Электрохимические методы. Потенциометрия и кондуктометрия: Учеб. – метод. пособие / Под ред. В.В. Кириллова. – СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2013. – 34 с.

9. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг; Пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
10. Стромберг, А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко; под ред. А.Г. Стромберга – М.: Высшая школа, 2001. – 527 с.

ADSORPTION OF SULFONOL ON BENTONITES OF THE CRIMEAN FIELD

Krymova V. V., Filippovskiy S. S., Netreba E. E.

*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russia
E-mail: 777milena@mail.ru*

Adsorption of sulfonol (ASAS) on the bentonite of the Crimean field (Bakhchisarai) was studied. Bentonite is part of the montmorillonite group, whose chemical composition corresponds to the formula: $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. As an ASAS, sulfonol ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NaO}_3\text{S}$, where $n=14-18$). Was used physico-chemical methods for determination of CMC sulfonol were used in the work: stigmometric, viscometric and conductometric. The value of the CMC sulfonol, determined by these methods, was 150 mg/l.

Adsorption of sulfonol from aqueous solutions was carried out at a temperature of 24°C for 20 hours. The concentration of sulfonol in the solutions was 20 to 200 mg/l. Based on the results of the study of the adsorption from the concentration of sulfonol, adsorption isotherms were obtained.

It has been established that adsorption isotherms up to C_{CMM} sulfonol have Langmuir character, which means that the adsorption layer is close to the monomolecular structure. The mathematical treatment of adsorption isotherms by the Langmuir equation was carried out, and the adsorption equilibrium constants (K) and the limiting adsorption A_∞ were found. Also, the free Gibbs energy (ΔG).

The physico-chemical parameters of the adsorption process (adsorption equilibrium constants, sorption capacity, and the recovery) on bentonite are determined. The results of the study show that the degree of extraction of sulfonol from solutions depends on the sorbent mass, the concentration of the initial solution and the time of sorption. It was found that at optimal values of sorption parameters the degree of water purification from sulfonol on bentonite reaches 85%.

Keywords: bentonite (Crimean field), ASAS-anionic surfactant (sulfonol), critical micelle concentration (CMC), and adsorption.

References

1. Paal L.L., *Handbook on the purification of natural and waste water*, 332 p. (Higher School, Moscow, 1994). (in Russ.)
2. Lebedeva G.E., Leskov I.B., *Determination of surfactants in ship conditions*, 85 p. (Chemistry, 1987). (in Russ.)
3. Nikoladze G.I., *Technology of natural water purification*, 476 p. (Higher School, Moscow, 1987). (in Russ.)
4. Tarasevich Y.I., *Adsorption on clay minerals*, 352 p. (Scientific thought, Kiev, 1975). (in Ukr.)

5. Koganovskiy A.M., Klimenko. N.A., *Physico-chemical basis for the extraction of surfactants from aqueous solutions and wastewater*, 175 p. (Scientific thought, Kiev, 1978). (in Ukr.)
6. Pletneva M.Y., *Surface-active substances and compositions: reference book*, 768 p. (Klavel, Moscow, 2002). (in Russ.)
7. Summ B.D., *Fundamentals of colloid chemistry*, 240 p. (Academy, Moscow, 2007). (in Russ.)
8. Nechiporenko A.P., *Physico-chemical (instrumental) methods of analysis. Electrochemical methods. Potentiometric and conductometric*, 34 p. (ITMO, SPetersburg., 2013). (in Russ.)
9. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B., *Surface-active substances and polymers in aqueous solutions*, 528 p. (BINOM. Laboratory of Knowledge, Moscow, 2007). (in Russ.)
10. Stromberg A.G., Semchenko D.P., *Physical chemistry*, 527 p. (High School, Moscow, 2001). (in Russ.).