

УДК 628.16.081.3

**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*

Приведены результаты модельного исследования процесса адсорбции аминов на бентоните, модифицированном неионными поверхностно-активными веществами (ПАВ). Получены характеристики, учитывающие вклад изменения структуры в системе «адсорбент-модификатор» на эффективность связывания аминов из водной среды.

Ключевые слова: очистка; сточные воды; адсорбция; модель; бентонит.

**THEORETICAL BASIS OF ADSORPTION AMINES ON MODIFIED
BENTONITE IN WASTEWATER TREAT SYSTEM**

*S.V. Bobyrev, M.V. Istrashkina, A.V. Kosarev,
O.V. Atamanova, E.I. Tikhomirova, A.L. Podolsky*

The results of the modeling studies amines adsorption process in bentonite are given in the bentonite modified non-ionic surface-active substances (SAS). The characteristics considering a contribution of change structure in the "adsorbent modifier" system on the effectiveness of amine compounds from the water environment are received.

Keywords: purification; wastewater; adsorption; model; bentonite.

Одним из эффективных физико-химических методов очистки сточных вод в системах водоотведения от частиц молекулярного и ионного строения является адсорбция. При этом в качестве адсорбентов в таких случаях часто применяют природные и синтетические алюмосиликаты, как в индивидуальном состоянии, так и в смесях между собой и другими минеральными и органическими системами (углями, ПАВ и др.) Данный вид адсорбентов отличается идеальной однородностью размеров пор, не изменяющихся даже в узких пределах. Этим соединениям присущи три специфических свойства: высокая селективность; повышенное сродство к полярным адсорбатам благодаря ярко выраженному гетероионному характеру внутренней поверхности; высокая адсорбционная емкость и способность полностью извлекать адсорбат из данной системы [1].

Адсорбция на алюмосиликатах может реализовываться по ионообменному [2] и молекулярно-ситовому механизмам [3]. Ионообменный механизм является хемосорбционным и обусловлен каркасной тетраэдро-октаэдрической структурой

алюмосиликата, имеющей отрицательный заряд и скомпенсированный зарядом противоионов. В ходе адсорбции происходит обмен внутренних катионов алюмосиликата, нейтрализующих отрицательный заряд каркаса, на катионы адсорбтива – тяжелых металлов, содержащихся в воде. Молекулярно-ситовой механизм обусловлен физическими факторами. Особенностью строения алюмосиликатов является их сотообразная структура с относительно близкими по форме к шарообразной полостями молекулярных размеров, сообщающимися узкими отверстиями. Стенки полостей образованы тетраэдрическими группами $[AlO_4]^{5-}$ и $[SiO_4]^{4-}$. Полости занимают половину объема всего кристалла. Каждая из них по трем взаимно перпендикулярным направлениям сообщается с соседними через свободные внутрикристаллические пространства.

Глинистые алюмосиликаты на основе монтморрилонита, к которым относится бентонит, примечательны тем, что размеры их частиц можно понижать до наноуровня с помощью химической модификации, избегая трудоемкого механического дробления. В целях получения композицион-

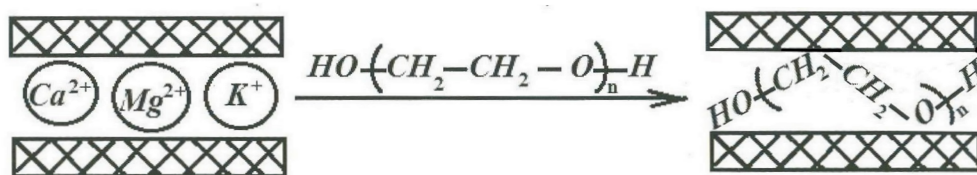


Рисунок 1 – Схема модификации структуры алюмосиликата с помощью неионного ПАВ

ных материалов, обладающих заданными физико-химическими свойствами (поверхностной активностью, адсорбционной емкостью, емкостью катионного обмена и др.) необходимо повышение термодинамического фактора соответствия органического адсорбтива и адсорбента-алюмосиликата. Это достигается с помощью органомодификации глинистого материала катионными поверхностно-активными веществами, способствующими формированию органотфильных слоев, которые за счет пониженной поверхностной активности приводят к возрастанию межпакетного расстояния в структуре алюмосиликата. Это создает стерические предпосылки для повышения эффективности взаимодействия низко- и высокомолекулярных органических молекул с адсорбентом-алюмосиликатом [4]. Для определенной плотности упаковки структура ориентации молекул модификатора соответствует ближнему порядку, во многом аналогичному жидкокристаллическому состоянию [5]. Как показали данные молекулярно-динамического подхода к исследованию структуры модифицированного монтморрилонита, при возрастании длины углеводородного радикала в молекуле катионного ПАВ структура гидрофобного слоя модификатора увеличивает свою упорядоченность, после чего резко переходит в беспорядочную бислойную систему. Особое значение имеют продукты модификации бентонитовых структур с помощью неионных ПАВ. В зависимости от свойств полимерного модификатора можно получать композитные адсорбенты разной катионообменной емкости. Формирование таких систем происходит путем морфологических изменений глинистого материала до кристаллитов, включая проникновение неионного ПАВ в межплоскостную галерею алюмосиликата.

Одной из актуальных тем физико-химической механики адсорбентов и промышленной экологии является разработка количественных подходов к получению изотерм адсорбции органических токсиантов на минеральных адсорбентах. Цель нашей работы – получение изотермы адсорбции, описывающей и характеризующей изменение структурных характеристик бентонита в результате его модификации неионными ПАВ, и учитывающей влияние

данных компонентов на адсорбционную активность бентонита по отношению к аминам. Актуальность данной работы обусловлена необходимостью разработки подходов к регулированию адсорбционной емкости алюмосиликатов на базе монтморрилонита с помощью их химической модификации.

Рассмотрим процесс модификации бентонита этиленгликолем. Молекулу этого модификатора можно формально рассматривать как молекулу неионного ПАВ, содержащего одну эпокси группу $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})-\text{H}$. Взаимодействие этой группы со структурой монтморрилонита (рисунок 1) происходит как за счет физических факторов, так и за счет хемосорбции, обусловленной взаимодействием гидроксильных групп этиленгликоля с гидроксильной группой алюмосиликата [6].

При этом происходит относительное изменение межслоевого расстояния, обусловленное взаимодействием поверхности и увеличением расстояния между слоями алюмосиликатной структуры, что может быть описано соотношением:

$$\frac{dl}{l} = kdn, \quad (1)$$

где n – количество молекул спирта, связанных с единицей массы монтморрилонита; k – коэффициент, характеризующий вклад одной молекулы модификатора в изменение межслоевого расстояния. Уравнение (1) в интегральной форме позволяет задать величину межслоевого расстояния в присутствии модификатора:

$$l = l_0 \exp(kn). \quad (2)$$

В случае присутствия N эпокси групп в молекуле модификатора уравнения (1) и (2) могут быть записаны следующим образом:

$$\frac{dl}{l} = k_3 N dn, \quad (3)$$

$$l = l_0 \exp(k_3 N n), \quad (4)$$

где k_3 – коэффициент пропорциональности, характеризующий вклад одной эпокси группы в изменение межслоевого расстояния в расчете на одну молекулу модификатора.

Зададим также величину δ поверхностной плотности распределения n молекул модификатора на поверхности Ω их взаимодействия с адсорбентом:

$$\delta = \frac{dn}{d\Omega}. \quad (5)$$

Взаимодействие аминов с модифицированными алюмосиликатами реализуется по механизму ионного обмена, в результате чего происходит выход протонированных в водную фазу раствора и связывание аминов в структуре алюмосиликата, а также за счет молекулярно-ситового механизма, предполагающего ключевую роль стерического фактора в установлении взаимодействия «адсорбент-адсорбат».

Пусть отношение среднего эффективного радиуса молекулы адсорбата r_a и модификатора в структуре адсорбента r_m задается следующим образом:

$$\rho = \frac{r_a}{r_m}. \quad (6)$$

Соотношения (1) и (6) позволяют задать величину параметра, характеризующего влияние структурного фактора, обусловленного присутствием модификатора в адсорбенте:

$$\gamma = \frac{l}{l_0} \rho \cdot \Theta_m, \quad (7)$$

где Θ_m – доля поверхности адсорбента, занятая модификатором. Величина Θ_m задается следующим образом:

$$\Theta_m = \delta \cdot \Omega_m, \quad (8)$$

где Ω_m – площадь молекулы модификатора, связанного с адсорбентом. С учетом выражений (2) и (8) соотношение (7) можно записать так:

$$\gamma = \rho \delta \cdot \Omega_m \exp(k_a N n). \quad (9)$$

Процесс взаимодействия молекулы адсорбтива с алюмосиликатным адсорбентом можно представить схемой:



где A – это адсорбтив, представляющий собой форму молекул, не связанную с адсорбентом и находящуюся в водной фазе раствора; B – адсорбент (бентонит); AB – адсорбат, представляющий собой молекулярную форму, связанную с адсорбентом.

Для характеристики адсорбционных возможностей образца алюмосиликата применяется величина константы равновесия процесса адсорбции:

$$K = k_a / k_d, \quad (11)$$

k_a и k_d – константы скоростей адсорбции и десорбции соответственно.

Данная характеристика позволяет оценивать эффективность действия адсорбента.

Для того чтобы охарактеризовать кинетику изменения концентрации аниона-адсорбтива в во-

дном растворе в ходе адсорбции, необходимо задать функцию изменения концентрации адсорбтива во времени [7]. В качестве таковой нами предполагается соотношение:

$$\chi = c(A)_t / c(A)_0, \quad (12)$$

где $c(A)_t$ и $c(A)_0$ – значения концентрации адсорбтива в водной фазе раствора в момент t адсорбционного процесса и в исходном растворе соответственно. В начальный момент времени $t = 0$ $c(A)_t = c(A)_0$ и величина $\chi = 1$. Параметр χ изменяется во времени следующим образом:

$$\chi = \exp(-k_a t), \quad (13)$$

где k_a – константа скорости адсорбции (c^{-1}). Отсюда выражение для константы скорости адсорбции имеет вид:

$$k_a = -\frac{1}{\tau} \ln \chi, \quad (14)$$

где τ – время, соответствующее выходу величины χ на стационарное значение.

Выведем выражение изотермы адсорбции, то есть зависимости величины Γ от равновесной концентрации адсорбтива в растворе. Будем считать, что на поверхности адсорбента одновременно могут находиться незаполненные активные центры и адсорбционные комплексы «адсорбент-адсорбат», содержащие i молекул адсорбата ($i = 1 \dots \infty$), которым соответствует площадь Ω_{ai} . В таком случае, доля площади поверхности, занятой i молекулами адсорбата, составляет соответственно [8]:

$$\Theta_{ai} = \frac{\Omega_{ai}}{\sum_{i=0}^{\infty} \Omega_{ai}}. \quad (15)$$

В таком случае выполняется соотношение [8]:

$$\sum_{i=0}^{\infty} \Theta_{ai} = 1. \quad (16)$$

В равновесном состоянии системы рассматривается вариант, когда скорость адсорбции на свободных адсорбционных центрах равна скорости десорбции с активных мест, занятых одной молекулой. В условиях данного равновесия выполняется соотношение [8]:

$$\Theta_1 = \gamma K_1 \Theta_0 c, \quad (17)$$

где Θ_0 и Θ_1 – доли площади поверхности адсорбента, свободные от адсорбата и содержащие один слой адсорбата; K_1 – константа равновесия данного процесса.

В условиях равновесия между адсорбционными слоями, содержащими $(i-1)$ и i молекул адсорбата:

$$\Theta_i = \gamma K_i \Theta_{i-1} c. \quad (18)$$

Из (17) и (18) следует:

$$\Theta_i = \Theta_0 \gamma^i \prod_i K_i c^i. \quad (19)$$

Рассмотрим влияние взаимодействия слоевой структуры адсорбционного слоя «адсорбент-адсорбат-модификатор». Учтем, что взаимодействие между отдельными компонентами данного слоя приводит к снижению константы равновесия, что может быть представлено так:

$$\frac{dK}{dn} = -\sigma K^2, \quad (20)$$

где σ – коэффициент пропорциональности, учитывающий вклад взаимодействия «адсорбат-модификатор». Интегрируя выражение (20), получаем:

$$K_n = \frac{K_0}{1 + K_0 n \sigma}. \quad (21)$$

Из соотношений (19) и (21) следует:

$$\begin{aligned} \Theta_1 &= \frac{\gamma K_0 c}{1 + K_0 \sigma}; \quad \Theta_2 = \frac{\gamma^2 \Theta_0 K_0^2 c^2}{(1 + K_0 \sigma)(1 + 2K_0 \sigma)}; \\ \Theta_3 &= \frac{\gamma^3 \Theta_0 K_0^3 c^3}{(1 + K_0 \sigma)(1 + 2K_0 \sigma)(1 + 3K_0 \sigma)}; \dots \\ \Theta_i &= \frac{\Theta_0 (\gamma K_0 c)^i}{\prod_i (1 + i K_0 \sigma)}. \end{aligned} \quad (22)$$

Подставляя (22) в (16), получаем:

$$\Theta_0 + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\Theta_0 (\gamma K_0 c)^i}{\prod_i (1 + i K_0 \sigma)} = 1. \quad (23)$$

Учитывая, что составляющая $i K_0 \sigma > 1$, сумму (23) можно переписать, согласно [9], следующим образом:

$$\Theta_0 + \frac{\Theta_0}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{\gamma K_0 c}{1 - \gamma K_0 c} = 1. \quad (24)$$

Отсюда следует, что доля поверхности адсорбента, свободная от адсорбата, определяется так:

$$\Theta_0 = \frac{\sqrt{2\pi}(1 - \gamma K_0 c)}{\sqrt{2\pi}(1 - \gamma K_0 c) + \gamma K_0 c}. \quad (25)$$

Величина адсорбции Γ задается так [8]:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \sum_{i=0}^{\infty} \Theta_i. \quad (26)$$

Подставляя в выражение (26) соотношения (22), получаем:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} \Theta_0}{\sqrt{2\pi}} [1 \cdot \gamma K_0 c + 2 \cdot (\gamma K_0 c)^2 + \dots + i \cdot (\gamma K_0 c)^i + \dots], \quad (27)$$

или

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} \Theta_0}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{\gamma K_0 c}{(1 - \gamma K_0 c)^2}. \quad (28)$$

С учетом соотношения (25) выражение (28) примет вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{\gamma K_0 c}{\sqrt{2\pi}(1 - \gamma K_0 c)^2 + \gamma K_0 c(1 - \gamma K_0 c)}. \quad (29)$$

Разработанная модель учитывает вклад изменения структуры алюмосиликата, модифицированного неионным ПАВ, в эффективность адсорбции аминов. Она предполагает формирование смешанных слоев «модификатор-адсорбат» в межслоевом пространстве алюмосиликата. Предложенная модель актуальна для решения круга задач промышленной экологии, связанной с очисткой природных сред от органических токсикантов [10].

Реализация полученной математической модели позволит усовершенствовать технологию очистки загрязненных вод в системах водоснабжения.

Литература

1. *Ким О.К.* Пилларированные алюминием и железом слоистые алюмосиликаты в процессах очистки водных растворов от хрома(III) / О.К. Ким, Л.Д. Волкова, Н.А. Закаринина // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 3. С. 62–65.
2. *Назаренко О.Б.* Применение бадинского целолита для удаления фосфатов из сточных вод / О.Б. Назаренко, Р.Ф. Зарубина // Изв. Томск. политех. ин-та, 2013. Т. 322. № 3. С. 11–14.
3. *Weitkamp J.* Introduction to Zeolite Science and Practice / J. Weitkamp, M. Hunger, J. Ceika, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schuth // Stud. Surf. Sci. Catal. V. 168. 2007. P. 787.
4. *Tarasevich Yu.I.* Ab initio calculation of the hydration of organic cations and their associates with amines on the surface of kaolinite / Yu.I. Tarasevich, E.V. Aksenenko, V.E. Polyakov // Theoretical and Experimental Chemistry. November 2009. Vol. 45. Is. 6. P. 373–379.
5. *Ларионов О.Г.* Применение и перспективы использования хроматографии в физико-химических исследованиях / О.Г. Ларионов, Л.Д. Белякова, А.К. Буряк, О.Г. Татаурова // Сб: 100 лет хроматографии / под ред. Б.А. Руденко. М.: Наука, 2003. С. 439–477.
6. *Шевердяев О.Н.* Влияние высокодисперсных порошков шунгита и термина на свойства резиновых смесей и резин на основе бутадиен-нитрильного каучука / О.Н. Шевердяев, А.П. Бобров, А.Е. Корнев, Н.В. Шевердяев Г.Г. Черник, В.Н. Крынкина // Каучук и резина. 2007. № 3. С. 13–14.
7. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.

8. Волков В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы / В.А. Волков. М.: Лань, 2015. 256 с.
9. Muñoz García E. The Product Over All Primes is $4\pi^2$ / E. Muñoz García, R. Pérez Marco // Commun. Math. Phys. 2008. 277. P. 69–81.
10. Косарев А.В. Моделирование кинетики адсорбции природных структур на полимерной матрице / А.В. Косарев, Н.В. Веденева, Е.И. Тихомирова // Современные биоинженерные и ядерно-физические технологии в медицине: сб. матер. всерос. молод. науч. конф. / отв. ред. В.Н. Лясников. М.: Прондо, 2014. С. 305–308.