

УДК 543.06 + 628.316

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОСОЕДИНЕНИЙ НА РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТАХ МОДИФИЦИРОВАННОГО БЕНТОНИТА

© 2016 М.В. Истрашкина, О.В. Атаманова, Е.И. Тихомирова

Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина

Статья поступила в редакцию 20.05.2015

В работе обозначена актуальность очистки сточных вод от ароматических аминосоединений. Приводятся результаты исследований адсорбционной активности различных вариантов модифицированного бентонита по отношению к двум представителям ароматических аминосоединений – *о*-фенилендиамину и *о*-толуидину. Сделан вывод о влиянии способа модификации бентонита на его адсорбционную активность и о перспективах применения исследованных сорбентов в очистке воды от ароматических аминосоединений.

Ключевые слова: *очистка, сточные воды адсорбция, ароматические аминосоединения, о-фенилендиамин, о-толуидин, модифицированный бентонит*

Сточные воды многих видов производств (лако-красочного, химико-фармацевтического, коксохимического, текстильного, резинотехнического, производства красителей, пластмасс, синтетического каучука, пестицидов и др.) отличаются содержанием различных органических веществ, в том числе токсичных. С промышленными стоками токсиканты могут поступать в поверхностные воды и оказывать токсическое действие на гидробионтов, приводить к ухудшению вкуса и запаха воды и мяса рыб, тормозить процессы самоочищения водоемов. Поэтому необходимо предотвращать поступления токсикантов в водную среду даже с незначительным превышением нормативов. Этого можно достичь путем качественной очистки сточных и загрязненных поверхностных вод до уровня, обеспечивающего безопасность их сброса.

Ароматические аминосоединения (ААС) относятся к числу распространенных и высокотоксичных загрязнителей водной среды. Их широкая распространенность связана с активным промышленным применением [1]. Широкое применение этих веществ объясняется их высокой реакционной способностью, позволяющей использовать их в синтезе всевозможных химикатов различного назначения [2]. Особо опасно попадание ААС в источники, используемые для подготовки питьевой воды. Реакционная способность их по отношению к хлору очень велика, и на стадии обработки воды хлором происходит образование разнообразных хлорзамещенных аминов, токсичность которых возрастает с количеством атомов хлора в молекуле [1].

ААС особенно характерны для сточных вод производства красителей и лекарственных препаратов. Эти производства связаны со значительными расходами воды [3, 4]. В среднем на одну тонну красителя расходуется около 225 т воды [3]. Химико-фармацевтическая промышленность характеризуется многообразием ассортимента выпускаемой продукции, большими расходами разнообразного сырья, а также многостадийностью производства. Все это обуславливает образование значительного количества загрязненных сточных

вод, которые содержат самые разнообразные компоненты – остатки различных веществ, используемых в ходе реакций, побочные продукты реакций, конечные продукты и др. [4].

В этой работе в качестве распространенных и типичных представителей ААС были взяты *о*-толуидин и *о*-фенилендиамин (*о*-ФДА). Источниками поступления этих веществ в водную среду служат производства, осуществляющие их синтез, и предприятия, где эти вещества применяются в качестве полупродуктов [5]. Соответственно, имеет смысл подробнее рассмотреть области применения указанных соединений. Толуидины широко применяются в синтезе красителей (сафранина, фуксина, фуксина нового, кислотного фиолетового 2К, кислотного фиолетового антрахинонового, хромового зеленого антрахинонового, сернистого синего К и др.) [3] и многих лекарственных препаратов (например, метолазона, прилокаина, фентоламина и др.) [6]. Толуидины применяются также для получения пестицидов, химикатов для резиновой промышленности, светочувствительных компонентов для цветной киноплёнки, сульфированных соединений, аминов ряда бензола с утяжеленными алкильными остатками (додециланилин, бисоксизтилтолуидин), диаминов, крезол, мезидина, сераорганических соединений, как реагенты в аналитической химии [5].

Области применения ФДА схожи с перечисленными для толуидина. Как и толуидины, они широко применяются в производстве красителей и химико-фармацевтическом производстве. Только из *м*-ФДА могут быть получены свыше 140 красителей [5]. *о*-ФДА применяется в синтезе таких лекарств, как дибазол [7], этимизол [8], бенперидол, дроперидол [6] и др. ФДА также используются как проявители красок, в качестве аналитических реагентов, для получения полиуретанов, полиамидов [9].

Адсорбция является одним из наиболее распространенных методов очистки воды от разнообразных примесей [10]. Широко известными сорбентами являются при этом активные угли, однако их главнейшим недостатком является относительно высокая стоимость, в 3–4 раза превышающая стоимость неорганических природных материалов [11]. Одним из эффективных сорбционных материалов является бентонит – разновидность глин, обладающая особыми адсорбционными свойствами [12]. Природные материалы, как правило, подвергают различным способам модификации в целях управления их адсорбционными свойствами.

Истрашкина Мария Викторовна, аспирантка. E-mail: marieta.2011@yandex.ru

Атаманова Ольга Викторовна, доктор технических наук, профессор кафедры экологии. E-mail: O.V.Atamanova@mail.ru
Тихомирова Елена Ивановна, доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой экологии. E-mail: tichomirova_ei@mail.ru

Цель работы: исследование особенностей адсорбции ААС различными вариантами модифицированного бентонита.

Сорбенты, исследованные в настоящей работе, представляют собой бентонит Саригюхского месторождения (Армения); его модификация осуществлялась сотрудниками ООО НПП «ЛИССКОН». Приведем подробную характеристику исследованных сорбентов:

- сорбент № 1 – бентонит, t обжига 550°C (резкий обжиг);
- сорбент № 2 – бентонит, модифицированный глицерином и углеродными нанотрубками (УНТ), t обжига 550°C (резкий обжиг);
- сорбент № 3 – бентонит, модифицированный глицерином и УНТ, t обжига 550°C (постепенный обжиг);
- сорбент № 4 – бентонит, модифицированный УНТ, t обжига 550°C (резкий обжиг);
- сорбент № 5 – бентонит, модифицированный УНТ, t обжига 550°C (постепенный обжиг).

Под режим обжигом мы подразумеваем обжиг непосредственно при заданной температуре без предварительного нагревания, а под постепенным – обжиг с предварительным постепенным повышением температуры.

Научная новизна и практическая значимость работы.

1) В ходе исследований разработан своего рода экспресс-метод определения адсорбционной активности сорбентов, основанный на качественных капельных реакциях.

2) Проведена сравнительная оценка сорбционной активности ряда модифицированных форм бентонита по отношению к ААС с помощью предложенного метода, на основании полученных результатов подробно рассмотрено влияние каждого варианта модификации на адсорбционные свойства бентонита.

3) Сделаны рекомендации о перспективах применения исследованных сорбентов в системах очистки сточных вод от ААС.

Методика исследования. Нами предлагается к использованию при изучении адсорбционных процессов метод качественных капельных реакций. Данная группа аналитических реакций применительно к органическим веществам была подробно описана и систематизирована Ф. Файглем [13]. Основная область применения капельных реакций – идентификация неизвестного вещества, однако мы рассмотрели еще один прикладной аспект данного метода – изучение с его помощью процесса адсорбции на твердых материалах. При изучении процесса адсорбции в условиях фильтрования принцип применения капельных реакций заключается в следующем: через слой сорбента фильтруется раствор определяемого вещества заданной концентрации, фильтрат отбирается небольшими одинаковыми порциями и с каждым фильтратом проводится качественная реакция на данное вещество. Эксперимент завершается по достижении *момента проскока*, под которым в данном случае мы будем понимать нижнюю границу чувствительности методики. Время работы слоя сорбента до проскока принято обозначать как *период (время) защитного действия слоя*. В данном случае период защитного действия слоя оценивается не временем как таковым, а объемом раствора (мл),

прошедшим через слой сорбента до наступления момента проскока. По его продолжительности можно дать сравнительную оценку адсорбционной способности сорбентов по отношению к конкретному веществу. Если изучать процесс адсорбции в статических условиях, т.е. когда объем раствора, взаимодействующего с сорбентом, постоянен и относительно сорбента не расходуется, предлагаемый метод также удобен, только в данном случае будет определяться не проскок, а достижение отрицательной качественной реакции на вещество.

Отметим основные преимущества предлагаемой схемы исследования.

Во-первых, она позволяет существенно сократить временные затраты и трудоемкость определений, что особенно важно в условиях большого объема работы и ограниченности времени для ее выполнения. Данное преимущество особенно важно в случае определения органических соединений, т. к. методы их количественного анализа, как правило, достаточно сложны.

Во-вторых, предлагаемая схема исследования не связана с использованием измерительных приборов и может быть применена практически в любой лаборатории при минимальном оснащении лабораторным оборудованием и химическими реагентами. Проблема, когда лаборатория не располагает наличием необходимых реактивов или приборов, довольно часто является «камнем преткновения» для проведения исследований. В этом случае исследователь вынужден либо заключать договора с другими лабораториями, что является не совсем удобным, либо вовсе отказаться от проведения исследований.

В-третьих, с помощью предлагаемой схемы исследований можно получить достаточно точную и наглядную информацию (при правильно поставленном эксперименте, удачно подобранной методике и строгом соблюдении всех правил выполнения анализа).

В качестве основного недостатка метода можно отметить, что не на всякое вещество существует достаточно чувствительная методика его качественного определения, но для большинства веществ (тем более – для аминов) они, как правило, есть.

Экспериментальная часть. Эксперимент по адсорбции *о*-ФДА проводили в условиях фильтрования. На дно цилиндрической делительной воронки объемом 25 мл помещали 20 г сорбента, пропускали через него раствор *о*-ФДА концентрации 100 мг/л и отбирали фильтрат порциями по 1 мл. Из каждой порции забирали каплю раствора и проводили качественную реакцию по методике [13, 14]. Эксперимент завершался по достижении проскока. Эксперимент по адсорбции *о*-толуидина проводился в статических условиях. В стакан объемом 100 мл помещали 20 г сорбента, заливали 50 мл раствора *о*-толуидина концентрации 50 мг/л. Через каждые 10 минут забирали каплю раствора для проведения реакции по той же методике. Образовавшуюся окраску характеризовали в баллах, ориентируясь при этом на предварительно разработанную шкалу (таблица 1). Эксперимент проводился до тех пор, пока не были получены 3 отрицательные пробы подряд, а также если в течение часа не было получено стабильно отрицательной качественной реакции.

Таблица 1. Визуальная шкала интенсивности реакции

Цвет и характер окраски	Интенсивность окраски в баллах	Концентрация <i>о</i> -толуидина, которой соответствует окраска
абсолютно прозрачная проба	0	–
проба кажется прозрачной, но слабая окраска видна на белом фоне, к ней необходимо присматриваться	1	30 мг/л
слабая окраска, но достаточно отчетливая, присматриваться к ней нет необходимости	2	40 мг/л
трудно квалифицируемая окраска, занимающая промежуточное положение между 2 и 4 баллами	3	–
лимонно-желтая окраска	4	50 мг/л

Результаты и их анализ. Эксперимент по изучению адсорбции *о*-ФДА показал, что все исследованные сорбенты проявили адсорбционную способность, но в различной степени. Так, в порядке ее убывания сорбенты располагаются в ряд: №4 > №5 > №2 > №3 > №1 (рис. 1).

Сорбенты, структура которых модифицирована органическими компонентами (№№ 2-5), в целом проявили лучшую адсорбционную способность, чем бентонит, подвергшийся только температурной обработке (№1). Однако комплексная модификация бентонита УНТ и глицерином повышает его адсорбционную способность лишь незначительно, а бентонит, модифицированный исключительно УНТ, проявил гораздо большую эффективность. Данный вариант сорбента также исследован авторами [15] и показал хорошую адсорбционную способность.

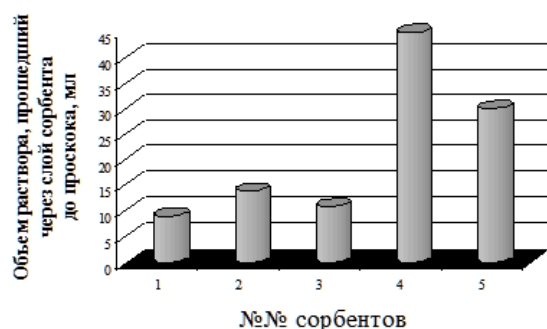


Рис. 1. Сравнительная характеристика сорбентов по периоду защитного действия слоя (до момента проскока включительно)

Среди факторов, принципиально влияющих на адсорбционные свойства бентонита, следует отметить также режим обжига – резкий обжиг имеет преимущество в сравнении с постепенным повышением температуры, что заметно при сравнении сорбентов №2 и №3; №4 и №5. Преимущество резкого обжига отмечено также исследованиями [16]. Примечательно, что в случае сорбентов № 2 и № 3 различный режим обжига не так существенно повлиял на адсорбционную активность бентонита, как в случае сорбентов №4 и №5. Результаты исследований адсорбции *о*-толуидина приведены в графической форме на рис. 2-6.

Анализируя построенные графики, следует обратить внимание на то, как скоро наступает тот момент, когда реакция на *о*-толуидин становится стабильно отрицательной. Чем быстрее такой момент наступает, тем эффективнее сорбент. Так, быстрее всех стабильное достижение отрицательной реакции наступило у сорбента №4, несколько дольше у сорбента №5. Не имеют отличия в этом отношении сорбенты №2 и

№3. Единственным сорбентом, для которого стабильно отрицательной реакции в ходе эксперимента не получено, оказался сорбент №1.

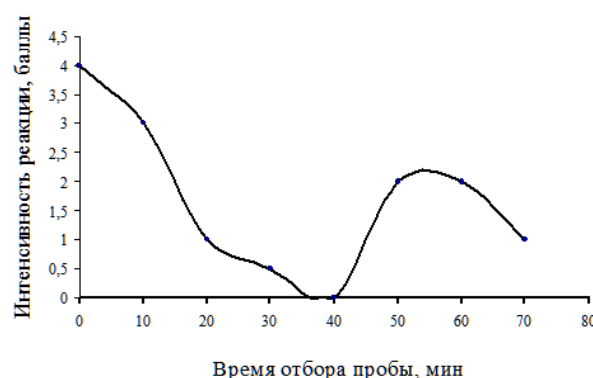


Рис. 2. Динамика адсорбции *о*-толуидина на сорбенте №1

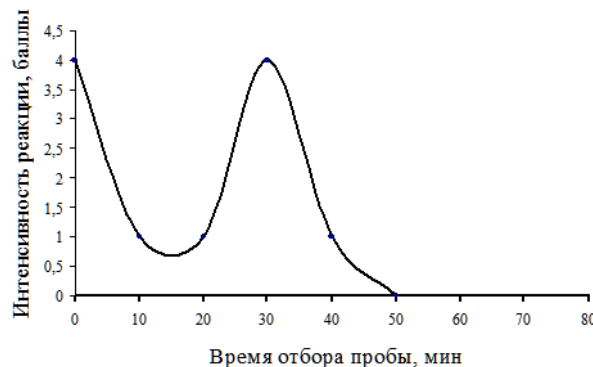


Рис. 3. Динамика адсорбции *о*-толуидина на сорбенте №2

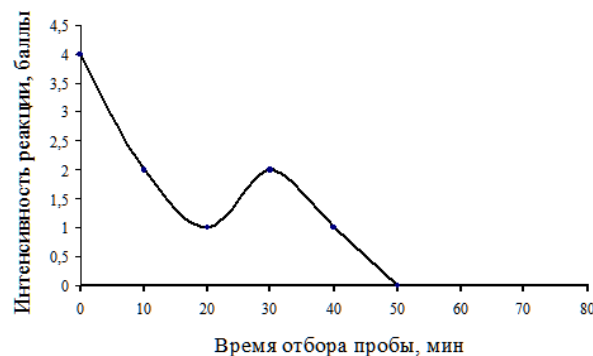


Рис. 4. Динамика адсорбции *о*-толуидина на сорбенте №3

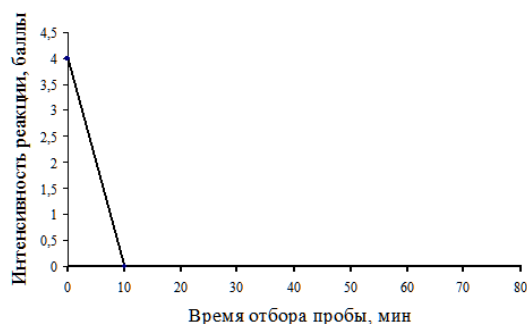


Рис. 5. Динамика адсорбции о-толуидина на сорбенте №4



Рис. 6. Динамика адсорбции о-толуидина на сорбенте №5

Следует отметить также и особенности положения самой кривой, т. к. она отражает особенности протекания процесса адсорбции. Для сорбентов №№ 1-3 характерно нестабильное снижение концентрации о-толуидина, что выражается в наличии колебаний на графике. Это означает, что вещество сначала поглощается, но затем десорбируется. Возможно, это связано с тем, что у этих сорбентов слабее выражена внутридиффузионная стадия адсорбции (проникновение молекул вещества вглубь гранулы), чем внешнелиффузионная (прикрепление вещества к поверхности гранулы). Для сорбентов №4 и №5 таких колебаний не отмечено, поглощение вещества происходит более интенсивно. При сравнении этих же сорбентов также подтверждается преимущество резкого обжига.

Выводы: установлено, что модификация бентонита УНТ приводит к существенному повышению его адсорбционной активности по отношению к выбранным веществам. Отмечено, что резкий обжиг бентонита имеет преимущество перед обжигом с предварительным нагреванием. Технология модификации бентонита, соответствующая сорбенту №4, из всех исследованных является наиболее перспективной для адсорбции ААС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Филиппова, М.В. Газохроматографическое определение анилина и его хлорпроизводных в воде с предварительным бромированием: дис. ... к.х.н. – СПб., 2014. 132 с.
2. Беркман, Б.Е. Промышленный синтез ароматических соединений и аминов. – М.: Химия, 1964. – 344 с.
3. Степанов, Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей: Учеб. для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. 592 с.
4. Яковлев, С.В. Очистка сточных вод предприятий химико-фармацевтической промышленности / С.В. Яковлев, Т.А. Карюхина, С.А. Рыбаков и др. – М.: Стройиздат, 1985. 252 с.
5. Вредные химические вещества. Азотсодержащие органические соединения: Справ. изд. / Т.П. Арбузова, Л.А. Базарова, Э.Л. Балабанова и др.; Под ред. Б.А. Курляндского и др. – Л.: Химия, 1992. 432 с.
6. Kleemann, A. Pharmazeutische Wirkstoffe / A. Kleemann, J. Engel. – Verlag Stuttgart, New York: Thieme, 1982. 533 p.
7. Рамиз, С.М. История создания отечественного лекарственного препарата «Дибазол» // Историко-биологические исследования. 2011. Том 3, № 4. С. 36-59.
8. Рубцов, М.В. Синтетические химико-фармацевтические препараты. Справочник / М.В. Рубцов, А.Г. Байчиков. – М.: Медицина, 1971. 328 с.
9. Химический энциклопедический словарь. Гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Сов. Энциклопедия, 1985. 792 с.
10. Когановский, А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода. – Л.: Химия, 1990. 256 с.
11. Шарапова, А.В. Обезвреживание сточных вод от тяжелых металлов под действием ультразвука и утилизация противообледелительных жидкостей с применением природных сорбентов: дис. ... к.х.н. – Ульяновск, 2015. 114 с.
12. Косарев, А.В. Исследование адсорбционной емкости алюмосиликатов методом молекулярного моделирования / А.В. Косарев, Н.А. Стебенькова, А.М. Стебеньков // На стыке наук. Физико-химическая серия, III Междунар. науч. Интернет-конф. – ИП Синяев Д.Н., 2015. С. 140-142.
13. Файгель, Ф. Капельный анализ органических веществ: пер. с англ. – М., Госхимиздат, 1962. 836 с.
14. Истрашкина, М.В. Моделирование многокомпонентных адсорбционных фильтров (МФ) для очистки воды от нитро- и аминоксоединений / М.В. Истрашкина, А.С. Жеренко, О.В. Атаманова // Интеграционные процессы в науке в современных условиях: сб. статей Межд. науч.- практ. конф. (5 марта 2016 г., г. Киров). В 2 ч. Ч.2. – Уфа: АЭТЕР-НА, 2016. С. 26-30.
15. Исаенко, П.А. Сравнение адсорбционных свойств модифицированных форм бентонита по отношению к о-толуидину по продолжительности периода защитного действия слоя / П.А. Исаенко, М.В. Истрашкина, А.Л. Подольский // Сборник мат-лов XX Междун. и Межрег. Биосфорума. – СПб.: СПбНЦ РАН, ВВМ; СПб.: Любавич, 2015. – С. 140-143.
16. Подольский, А.Л. Влияние способа модификации бентонита на его адсорбционные свойства по отношению к о-толуидину / А.Л. Подольский, Е.К. Шадеева, А.А. Шаламанова, М.В. Истрашкина // Современные тенденции развития науки и производства: сборник мат-лов Междунар. науч.-практ. конф. (21-22 января 2016 года). Том II. – Кемерово: ЗапСибНЦ, 2016. С. 246-249.

FEATURES OF ADSORPTION THE AROMATIC AMINO COMPOUNDS ON VARIOUS OPTIONS OF MODIFIED BENTONITE

© 2016 M.V. Istrashkina, O.V. Atamanova, E.I. Tikhomirova
Saratov State Technical University named after Yu.A. Gagarin

In work relevance of sewage treatment from aromatic amino compounds is designated. Results of researches of adsorptive activity of various options of the modified bentonite in relation to two representatives of aromatic amino compounds – o-phenylenediamine and o-toluidine are given. The conclusion is drawn on influence of way of bentonite modification on his adsorptive activity and on prospects of application of the studied sorbents in water purification from aromatic amino compounds.

Key words: cleaning, sewage adsorption, aromatic amino compounds, o- phenylenediamine, o-toluidine, modified bentonite

Maria Istrashkina, Post-graduate Student. E-mail: marietta.2011@yandex.ru; Olga Atamanova, Doctor of Technical Sciences, Professor at the Ecology Department. E-mail: O_V_Atamanova@mail.ru; Elena Tikhomirova, Doctor of Biology, Professor Head of the Ecology Department. E-mail: tikhomirova_ei@mail.ru