

УДК 544.726.2

DOI: 10.21779/2542-0321-2022-37-3-85-92

М.А. Бабуев, П.М. Исрапилова, У.М. Дамыров

Балхарская глина как сорбент для извлечения некоторых азокрасителей

*Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала,
ул. М. Гаджиева, 43а; babuev77@mail.ru*

С целью получения нового модифицированного сорбента подобраны условия максимальной сорбции хелатного реагента *n*-карбоксибензол-азо-Аш кислоты (п-КБААК) балхарской глиной. Условия модифицирования глины изучали спектрофотометрическим методом анализа на спектрофотометре Leki SS 1270. Исследовано влияние таких факторов, как кислотность раствора, время контакта сорбента с сорбатом, концентрация п-КБААК на процесс извлечения. По кривым насыщения установлена статическая емкость глины по сорбируемому реагенту. Описание изотермы адсорбции п-КБААК балхарской глиной осуществлено с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Редлиха–Петersona. Для расчета значения средней свободной энергии адсорбции изотерма адсорбции п-КБААК балхарской глиной обработана с помощью модели Дубинина–Радушкевича. На основе полученных результатов сделаны выводы о природе связи между глиной и сорбируемым реагентом. Возможность очистки сточных вод от красителей апробирована на модельном растворе на основе питьевой воды г. Махачкалы.

Ключевые слова: *сорбция, балхарская глина, п-карбоксибензол-азо-Аш кислота, извлечение, модель адсорбции.*

Введение

Интенсивно развивающиеся текстильная и химическая промышленности способствуют формированию сточных вод, содержащие различные красители. Один из эффективных методов очистки такого типа сточных вод, широко использующийся в современной технике очистки, является сорбционный метод.

За последние годы опубликованы результаты исследования различных глинистых материалов в качестве сорбентов.

Изучены исходная и модифицированная глины [1; 2]. Установлено, что обработанный кислотой монтмориллонит эффективен для удаления пестицидов, ароклоров и микотоксинов, в то время как модифицированные глины наиболее эффективны для удаления пластификаторов [1]. Показана перспективность применения природной глины в качестве альтернативы дорогостоящим наноматериалам в качестве сорбентов для удаления фармацевтических загрязнителей из воды [2].

Авторами [3; 4] разработаны глино-полимерные композиты для сорбционного удаления органических веществ из сточных вод. Оптимизированы различные параметры, такие, как исходная концентрация красителя, время, температура, pH и доза композита для эффективной сорбции сорбата композитами.

В работе [5] исследованы сорбционные свойства промышленных отходов (опилки) и природных сорбентов (каолин, глина). Наилучшие результаты получены при очистке талых вод от нефтепродуктов и хлоридов каолином. Разработана кон-

струкция сорбционного фильтра, входящего в состав предлагаемой технологической схемы очистки талых вод. Авторы [6] исследовали экологически чистый новый класс глинистых сорбентов, модифицированных ионными жидкостями, для потенциального применения в очистке сточных вод текстильной промышленности. Показано, что модифицированные глины обладают значительно большей сорбционной емкостью по конго красному по сравнению с немодифицированным бентонитом.

Нами изучена возможность концентрирования меди, цинка, кадмия и свинца в водах с использованием различных глинистых сорбентов. На основе полученных зависимостей разработана методика определения меди, цинка, кадмия и свинца в питьевой воде методом спектроскопии диффузного отражения [7].

Были изучены условия сорбции п-карбоксибензол-азо-Аш кислоты балхарской глиной.

Материалы и их описание

Была использована глина, добытая в окрестностях селения Балхар Акушинского района РД. Она применяется для изготовления известных балхарских гончарных изделий. Глина содержит 60 % кварца, 39 % альбита и 1 % других веществ.

Реагент п-карбоксибензол-азо-Аш кислота является представителем класса азокрасителей, синтезирован и очищен по стандартным методикам на кафедре аналитической и фармацевтической химии.

Экспериментальная часть

Влияние pH среды, продолжительности контакта фаз и концентрации реагента на сорбцию п-КБААК на балхарской глине изучали аналогично методикам, приведенным в [8].

Возможность очистки сточных вод от красителей апробирована на модельном растворе. Для этого вносили в 1,0 л питьевой воды г. Махачкалы 1,0 мл раствора п-КБААК с концентрацией 0,05 М, 20 г балхарской глины, создавали pH 1,0 и перемешивали на магнитной мешалке 15 мин. Концентрацию несорбированного реагента определяли спектрофотометрическим методом и рассчитывали величину степени очистки по формуле:

$$R = \frac{n_{ucx} - n_{равн}}{n_{ucx}} \cdot 100, \% . \quad (1)$$

Результаты и их обсуждение

Кислотность среды является одним из основных факторов, влияющих на степень протекания реакции п-КБААК с балхарской глиной. Результаты изучения зависимости степени извлечения п-КБААК балхарской глиной от pH раствора приведены на рис. 1.

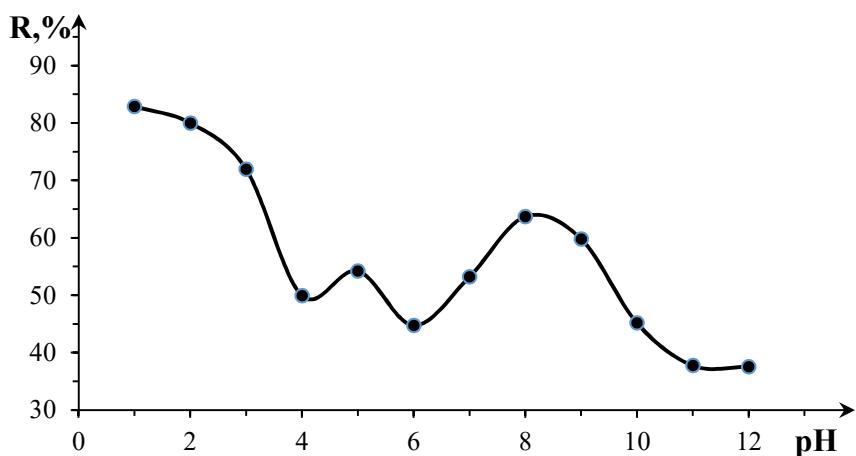


Рис. 1. Зависимость степени извлечения п-КБААК балхарской глиной от pH раствора ($m_{copb.} = 0,25$ г, $V_k = 50$ мл, $C_{peag.} = 0,1$ М, $V_a = 10,0$ мл)

Результаты эксперимента показали, что максимальная степень извлечения реагента наблюдается при $pH = 1,0$. Этот факт, по-видимому, связан с разрушением карбонатной части глины и увеличением фазовой доли диоксида кремния и оксида алюминия. Дальнейшее исследование проводили при $pH 1,0$.

Результаты исследования влияния продолжительности контакта фаз на степень извлечения приведены на рис. 2.

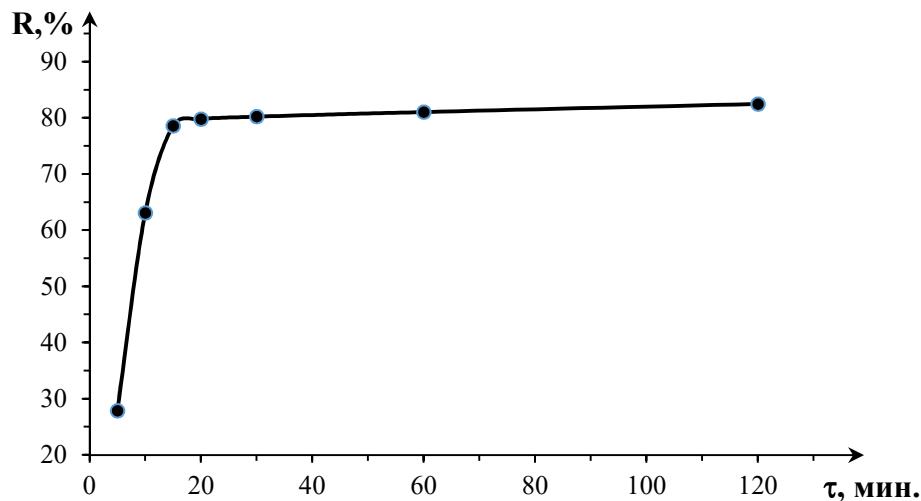


Рис. 2. Зависимость степени извлечения п-КБААК балхарской глиной от продолжительности контакта фаз ($m_{copb.} = 0,25$ г, $V_k = 50$ мл, $C_{peag.} = 0,1$ М, $V_a = 10,0$ мл, $pH = 1,0$)

Как показывают результаты эксперимента, по истечении 15 мин. контакта фаз значение степени сорбции практически не меняется.

Изотерма адсорбции п-КБААК балхарской глиной представлена на рис. 3.

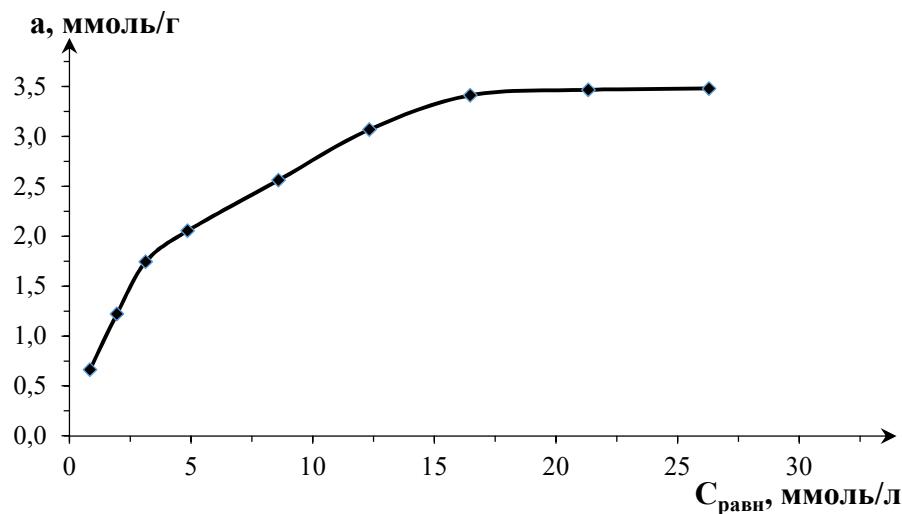


Рис. 3. Изотерма сорбции п-КБААК балхарской глиной ($m_{\text{сорб.}} = 0,25$ г, $V_k = 50$ мл, $C_{\text{реаг.}} = 0,1$ М, $\text{pH} = 1,0$, $\tau = 15$ мин.)

Как видно из рис. 3, изотерма схожа по виду с изотермой Ленгмюра. Такого типа изотермы характерны для микропористых сорбентов. По современной классификации изотерм адсорбции ИЮПАК данная изотерма относится к типу I. Начальный участок изотермы свидетельствует о сильном взаимодействии адсорбата с поверхностью изучаемого сорбента.

Статическая ёмкость балхарской глины по п-КБААК, найденная экстраполяцией прямой на ось ординат с поверхности плато кривой насыщения, составила 3,47 ммоль/г. Учитывая большой размер молекулы сорбируемого реагента, изучаемый сорбент характеризуется хорошими ёмкостными возможностями.

Для описания полученной изотермы применены модели Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Редлиха–Петтерсона и Дубинина–Радушкевича, описываемые следующими уравнениями адсорбции:

$$a = \frac{a_{\max} \cdot K_L \cdot C_{\text{равн}}}{1 + K_L \cdot C_{\text{равн}}} \text{ — уравнение адсорбции Ленгмюра [9]} \quad (2)$$

$$a = K_F \cdot C_{\text{равн}}^n \text{ — уравнение адсорбции Фрейндлиха [10]} \quad (3)$$

$$a = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln(K_T \cdot C_{\text{равн}}) \text{ — уравнение адсорбции Темкина [11]} \quad (4)$$

$$a = \frac{K_R \cdot C_{\text{равн}}}{1 + \alpha \cdot C_{\text{равн}}^\beta} \text{ — уравнение адсорбции Редлиха–Петтерсона [12],} \quad (5)$$

где K_L , K_F , K_T и K_R – константы адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Редлиха соответственно, $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация сорбата.

Для расчета констант уравнения адсорбции были преобразованы в их линейные формы и построены графические зависимости аналогично [8]. Константы всех использованных моделей сведены и представлены в табл. 1.

Таблица 1. Константы уравнений моделей описания адсорбции п-КБААК балхарской глиной

№	Тип модели	Параметры модели		
		K_L , л/ммоль	a_{max} , ммоль/г	R^2
1	Модель Ленгмюра	0,2	4,18	0,9966
		$K_F, (\text{ммоль/г}) \cdot (\text{л/ммоль})^{1/n}$	n	R^2
2	Модель Фрейндлиха	0,87	2,10	0,9559
		$K_T, \text{л/ммоль}$	α	R^2
3	Модель Темкина	2,3	1,13	0,9859
		$K_R, \text{л/г}$	β	R^2
4	Модель Редлиха–Петersona	0,03	0,10	0,9151

Из результатов эксперимента видно, что наиболее подходящей моделью является Модель Ленгмюра. Это свидетельствует о том, что на поверхности сорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата, а все активные центры обладают равной энергией и энталпийей. Модель Темкина так же адекватно описывает процесс адсорбции. Данная модель предполагает наличие определенного числа адсорбционных центров с одним и тем же адсорбционным потенциалом в добавок к гетерогенности поверхности сорбента. На рис. 4 представлена экспериментальная изотерма вместе с изотермами, рассчитанными по моделям Ленгмюра, Темкина и Фрейндлиха.

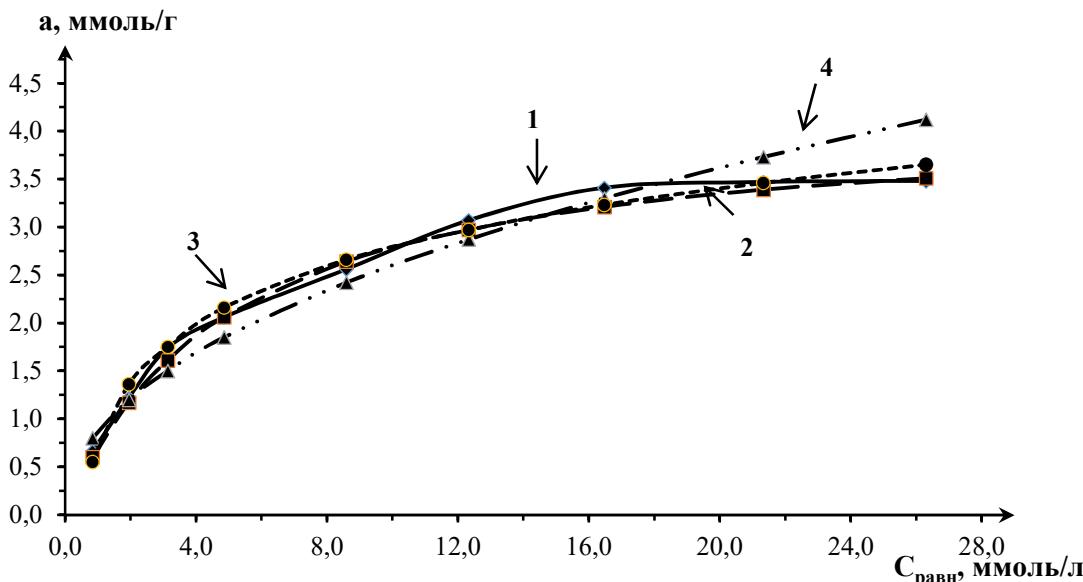


Рис. 4. Экспериментальная (1) и рассчитанные по моделям Ленгмюра (2), Темкина (3) и Фрейндлиха (4) изотермы адсорбции п-КБААК балхарской глиной

Для получения данных о механизме адсорбционного процесса равновесные данные были обработаны с помощью модели изотермы Дубинина–Радушкевича [13]. Константы уравнения модели Дубинина–Радушкевича описания адсорбции п-КБААК балхарской глиной приведены в таблице 2.

Таблица 2. Константы уравнений моделей описания адсорбции п-КБААК балхарской глиной

Модель Дубинина–Радушкевича	K , моль ² /кДж ²	a_{max} , ммоль/г	R^2
	–0,0075	7,03	0,9898

Модель Дубинина–Радушкевича применима для расчета средней свободной энергии адсорбции по уравнению $E = (-2 \cdot K)^{-0.5}$ (6), которая указывает на природу адсорбции адсорбата на адсорбенте. Рассчитанное значение E , равное 8,16 кДж/моль, указывает на то, что адсорбция п-КБААК балхарской глиной протекает с образованием устойчивых химических связей.

Результаты исследования очистки сточных вод от п-КБААК приведены в табл. 3.

Таблица 3. Метрологические характеристики очистки модельной сточной воды от п-КБААК ($n = 5$, $P = 0,95$)

Объект исследования	V	S	S_r	$R, \%$
Сточная вода, смоделированная на базе питьевой воды г. Махачкалы	1,09	1,05	0,02	$69,04 \pm 2,60$

Как показывают результаты исследования, для подавления мешающего влияния матричных ионов, а также для полного охвата всего объема сточных вод необходимо использовать повышенное количество балхарской глины. Для увеличения степени извлечения необходима термическая или химическая модификация глины.

Выводы

Определены количественные характеристики сорбции п-КБААК балхарской глиной. Показано, что максимальная степень извлечения реагента наблюдается при $pH = 1,0$ после 15 мин. встряхивания. Статическая ёмкость сорбента по реагенту составила 3,47 ммоль/г.

Показано, что наиболее подходящей моделью описания процесса адсорбции п-КБААК балхарской глиной является модель Ленгмюра, свидетельствующая о том, что на поверхности сорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата, а все активные центры обладают равной энергией и энталпийей. Модель Темкина так же адекватно описывает процесс адсорбции. Согласно модели Темкина, теплота адсорбции частиц в монослое линейно уменьшается с заполнением слоя, что является результатом межмолекулярного взаимодействия адсорбат–адсорбат. Данная модель предполагает наличие определенного числа адсорбционных центров с одним и тем же адсорбционным потенциалом в добавок к гетерогенности поверхности сорбента.

Рассчитанное значение E , равное 8,16 кДж/моль, указывает на то, что адсорбция п-КБААК балхарской глиной протекает по ионообменному механизму.

Степень очистки сточных вод, смоделированных на базе питьевой воды г. Махачкалы, составил $69,04 \pm 2,60 \%$. Для увеличения степени извлечения необходима термическая или химическая модификация глины.

Литература

1. Wang M., Chen Z., Rusyn I., Phillips T.D. Testing the efficacy of broad-acting sorbents for environmental mixtures using isothermal analysis, mammalian cells, and *H. vulgaris* // *J. Hazard. Mater.* 2021. Vol. 408 (124425).
2. Elamin M.R., Abdulkhair B.Y., Algethami F.K., Khezami L. Linear and nonlinear investigations for the adsorption of paracetamol and metformin from water on acid-treated clay // *Sci. Reports.* 2021. Vol. 11, № 1. – Pp. 1–13.
3. Zusman O.B., Perez A., Mishael Y.G. Multi-site nanocomposite sorbent for simultaneous removal of diverse micropollutants from treated wastewater // *Appl. Clay Sci.* 2021. Vol. 215 (106300).
4. Experimental and theoretical studies of Rhodamine B direct dye sorption onto clay-cellulose composite / A. Kausar, R. Shahzad, S. Asim et al. // *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 328 (115165).
5. Voronov A., Malyshkina E., Maksimova S. Study of meltwater treatment using the industrial waste and natural sorbents // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2021. Vol. 1079, Iss. 7 (072021).
6. Bentonite-ionic liquid composites for Congo red removal from aqueous solutions / R. Ozola-Davidane, J. Burlakovs, T. Tamm et al. // *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 337 (116373).
7. Ramazanov A.S., Esmail G.Q. Determination of copper, zinc, cadmium and lead in water using diffuse reflectance spectroscopy method // *Аналитика и контроль.* 2015. Vol. 19, Iss. 3. – Pp. 258–267.
8. Babuev M.A., Isaev A.B., Alilova Z.A., Suleymanov S.I. Research into sorption conditions of 2-(4-sulfophenylazo)-1-amino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid by commercial anion exchanger AB-17 // *Chem. Probl.* 2022. Vol. 20, № 1. – Pp. 7–17.
9. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids // *J. American Chemical Society.* -1916. Vol. 38, Iss. 11. – Pp. 2221–2295.
10. Freundlich H.M.F. Over the Adsorption in Solution // *J. Phys. Chem.* 1906. Vol. 57. – P. 385–471.
11. Allen S.J., Gan Q., Matthews R., Johnson P.A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu // *Bioresour. Technol.* 2003. Vol. 88. – P. 143–152.
12. Redlich O.A., Peterson D.L. useful adsorption isotherm // *J. Phys. Chem.* 1959. Vol. 63, Iss. 6. – P. 1024.
13. Dubinin M.M., Radushkevich L.V. Equation of the characteristic curve of activated charcoal // *Proc. Acad. Sci. USSR. Phys. Chem. Sect.* 1947. Vol. 55. – P. 331.

Поступила в редакцию 25 июля 2022 г.

UDC 544.726.2

DOI: 10.21779/2542-0321-2022-37-3-85-92

Balkhar Clay as a Sorbent for the Extraction of Some Azo Dyes

M.A. Babuev, P.M. Israpilova, U.M. Damyrov

Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; babuev77@mail.ru

In order to obtain a new modified sorbent, the conditions for maximum sorption of the chelating agent p-carboxybenzene-azo-Ash acid (p-CBAAA) by Balkhar clay were selected. The conditions of the clay modification were studied by spectrophotometric analysis on a Leki SS 1270 spectrophotometer. The influence of such factors as the acidity of the solution, the contact time of the sorbent with the sorbate, and the concentration of p-CBAAA on the extraction process was studied. According to the saturation curves, the static capacity of the clay for the sorbed reagent was established. The description of the adsorption isotherm of p-CBAAA by Balkhar clay was carried out using the Langmuir, Freundlich, Temkin and Redlich-Peterson models. To calculate the average free energy of adsorption, the adsorption isotherm of p-CBAAA by Balkhar clay was processed using the Dubinin-Radushkevich model. Based on the results obtained, conclusions were drawn about the nature of the relationship between clay and the sorbed reagent. The possibility of wastewater treatment from dyes was tested on a model solution based on drinking water from the city of Makhachkala.

Keywords: sorption, balkhar clay, p-carboxybenzene-azo-Ash acid, extraction, adsorption model.

Received 25 July 2022