

УДК 543.054, 544.723

DOI: 10.21779/2542-0321-2023-38-3-87-97

Р.З. Зейналов¹, Д.Н. Алимова¹, А.Ш. Рамазанов^{1,2}

**Исследование сорбции анионного поверхностно-активного вещества
бентонитовой глиной Левашинского месторождения Республики Дагестан**

¹ Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; actron@yandex.ru;

² Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики, филиал ОИВТ РАН; Россия, 367030, г. Махачкала, просп. Имама Шамиля, 39а

Аннотация. Сточные воды от мытья автомобильного транспорта представляют собой сложную смесь с различными загрязнителями, такими, как нефтепродукты, тяжёлые металлы и синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ). Адсорбция является эффективным методом очистки таких вод, в частности от ПАВ. При этом бентонитовые глины обладают рядом преимуществ среди других сорбентов, такими как экономическая доступность и устойчивость. В данной статье представлены результаты исследования сорбции анионного поверхностно-активного вещества – лаурилсульфата натрия бентонитовой глиной Левашинского месторождения Республики Дагестан.

Определены гигроскопическая влажность (3,14 %), плотность частиц бентонитовой глины (2,75 г/см³), плотность частиц скелета (2,84 г/см³), гранулометрический состав. Установлено, что данная глина относится к среднedisперсной группе глин. Изучен элементный состав. Методом весового титрования определена точка нулевого заряда, которая равна 3.57 (при I = 0,01). Разработан косвенный спектрофотометрический способ определения лаурилсульфата натрия в модельных растворах. Линейный диапазон определяемого содержания лаурилсульфата натрия находится в пределах от 0,4 до 5,0 ммоль/л ($R^2 = 0.998$). Исследована зависимость степени извлечения лаурилсульфата натрия бентонитовой глиной от pH в статическом режиме. Установлено, что наибольшее извлечение вещества наблюдается при pH 1,0. Исследована сорбция лаурилсульфата бентонитовой глиной из водных растворов от начальной концентрации, найдена статическая обменная емкость бентонитовой глины по лаурилсульфату – 42,3 мг/г. Найдено оптимальное время сорбции (30 мин), в течение которого устанавливается равновесие в системе «сорбат-сорбент».

Ключевые слова: бентонитовая глина, лаурилсульфат, СПАВ, сорбция, очистка воды.

За последние десять лет количество зарегистрированных автотранспортных средств в России увеличилось с 45,5 млн до 64,5 млн единиц [1]. Поэтому бизнес в области мойки автомобилей в настоящее время один из рентабельных. В то же время сточные воды, образованные от мытья автомобильного транспорта, представляют собой сложную компонентную смесь, в составе которой минеральные примеси, а также опасные загрязнители, включая нефтепродукты, тяжелые металлы, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) и др., которые могут нанести вред окружающей среде и водным объектам [2; 3].

Адсорбция является одним из наиболее экономически выгодных и эффективных методов очистки сточных вод. К настоящему времени разработано множество

недорогих сорбентов на органической и неорганической основе [4], которые используют для отделения различных веществ из водной фазы. Так, бентонитовые глины (в нативной или модифицированной форме) имеют огромный потенциал для очистки сточных вод и успешно используются в качестве новых и экономически эффективных экосорбентов для удаления органических и неорганических загрязняющих веществ из водных сред различного происхождения [5]. Бентонитовые глины применяются для очистки сточных вод благодаря разнообразию поверхностных и структурных свойств, превосходной химической стабильности, высокой способности к ионному обмену, увеличенной площади поверхности из-за слоистой структуры, нетоксичности, доступности, низкой стоимости и высокой адсорбционной способности по сравнению с другими глинами [6–8].

Цель нашей работы – исследование сорбции анионного поверхностно-активного вещества – лаурилсульфата натрия бентонитовой глиной Левашинского месторождения Республики Дагестан.

Экспериментальная часть

Измерения оптической плотности проводили на двухлучевом спектрометре с варьируемой шириной щели монохроматора (0.2, 0.5, 1, 2 и 4 нм) «Specord 210 Plus» с ПО WinASPECT, спектральный диапазон от 190 до 1100 нм, № 40709 в Госреестре СИ РФ (Analytik Jena AG, Йена, Германия). Кислотность среды контролировали рН-метром ИТ «рН-150МИ» («Измерительная техника НПО», Россия). Для перемешивания растворов с сорбентом использовали шейкер орбитальный LS-220 (АО ЛОИП, г. Санкт-Петербург, Россия).

Исходные растворы лаурилсульфата натрия готовили растворением точной навески реагента (чда, Scharlab, Испания) в дистиллированной воде. Рабочие растворы реагентов готовили разбавлением исходных дистиллированной водой в день эксперимента. Для корректировки и поддержания рН использовали 2 М растворы HCl (х. ч., АО «ЛенРеактив», г. Санкт-Петербург, Россия) и NaOH (х. ч., ООО «НеваРеактив», г. Санкт-Петербург, Россия).

Подготовка бентонитовой глины к исследованию. Бентонитовую глину массой 100 г заливали 1000 мл дистиллированной воды, оставляли на 1 сутки для набухания. Суспендированную смесь переносили на установку для вакуумного фильтрования, состоящую из воронки Бюхнера (с кругом из фильтровальной бумаги марки «белая лента»), колбы Бунзена и водоструйного насоса. Твердую фазу отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид- и сульфат-ионы и рН 5–6, высушивали до воздушно-сухого состояния при температуре 105 °С.

Кислотная обработка бентонитовой глины. Бентонитовую глину массой 100 г заливали 500 мл дистиллированной воды, оставляли для набухания на 1 сутки. После этого к смеси медленно добавляли 2 М соляную кислоту объемом 500 мл, при этом наблюдалось обильное выделение газообразных продуктов, затем смесь перемешивали 1 ч.

После обработки смесь переносили на установку для вакуумного фильтрования, твердую фазу отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид- и сульфат-ионы и рН 5–6, высушивали до воздушно-сухого состояния при температуре 105 °С.

Методика определения элементного состава бентонитовой глины. Рентгено-флуоресцентный метод анализа. Для анализа пробы глины предварительно высушивали при температуре 105±5 °С и измельчали в тонкий порошок. Качественный и

количественный химический состав пробы определяли на спектрометре «Shimadzu EDX-800 HS» (условия: напряжение 50 кВ – для диапазона от Ti до U, 1,5 кВ – для диапазона от Na до Sc, время набора 100 с, расчет концентрации – методом фундаментальных параметров из программного обеспечения к спектрометру) с использованием стандартной базы данных и обработки полученных рентгеновских флуоресцентных спектров с использованием программного обеспечения DXR-700E (Version 1.00 Rev.017).

Методика определения точки нулевого заряда (ТНЗ) бентонитовой глины.

Точку нулевого заряда бентонитовой глины определяли методом весового титрования [9; 10]. Сущность метода заключается в измерении величины предельного значения pH при увеличении весовых фракций бентонитовой глины. Исследование проводилось в три этапа.

Этап 1. В пронумерованные контейнеры с крышками наливали 30 см³ раствора NaCl заданной ионной силы ($I = 0.01$), вносили возрастающие массы навесок глины 0–1.5 г с дискретностью 0.1 г, закрывали крышками, ставили на перемешивание 1 ч, затем оставляли на сутки для набухания, после снова ставили на перемешивание 15 мин. В полученных суспензиях измеряли pH.

Этап 2. В контейнеры вносили по 0.1 см³ HCl с концентрацией 0.1 М, закрывали крышками, ставили на перемешивание 1 ч. В полученных суспензиях измеряли pH.

Этап 3. В контейнеры вносили по 0.1 см³ HCl с концентрацией 6 М, закрывали крышками, ставили на перемешивание 1 ч. В полученных суспензиях измеряли pH.

Обсуждение результатов

Исследование бентонитовой глины. Гигроскопическую влажность определяли методом отгонки, а плотность – пикнометрическим методом [11], результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты гигроскопической влажности, плотности частиц и плотности скелета бентонитовой глины

Гигроскопическая влажность, %	Плотность частиц, г/см ³	Плотность скелета, г/см ³
3,14	2,75	2,84

Определение гранулометрического (зернового) состава глины пипеточным методом основано на определении содержания частиц глинистого сырья по крупности в зависимости от времени их оседания в жидкой среде и последующем взвешивании полученных фракций. Результаты представлены на рис. 1.

Полученные данные, представленные на рис. 1, согласно ГОСТ 9169-75 указывают на то, что левашинская глина относится к среднedisперсной группе глин.

Результаты элементного анализа образцов глины, проведенного рентгенофлуоресцентным методом, представлены в таблице 2. Образец № 1 – глина-сырец необработанная; № 2 – глина, промытая дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы с раствором нитрата серебра; № 3 – глина, обработанная раствором 1 М соляной кислоты (ГОК); № 4 – глина, отмученная, с зернением менее 10 мкм; № 5 – глина, отмученная, с зернением менее 10 мкм, обработанная раствором 1 М соляной кислоты.

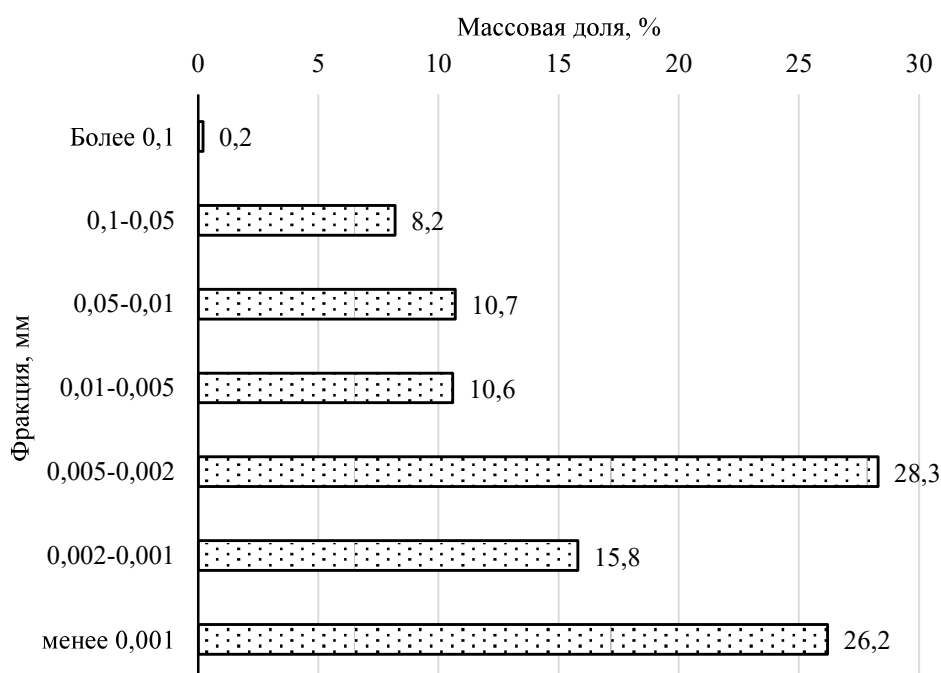


Рис. 1. Гранулометрический (зерновой) состав глины необработанной, определенный пипеточным методом по ГОСТ 12536-2014

Таблица 2. Результат анализа образцов глины, полученный на рентгено-флуоресцентном спектрометре «Shimadzu EDX-800 HS»

Элементы	Массовая доля элемента, %				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Si	35.460	35.082	55.234	35.096	53.858
Ca	31.724	32.539	1.354	31.515	1.315
Al	11.516	11.301	16.065	12.100	16.474
Fe	11.020	11.267	14.398	11.698	15.143
K	5.461	5.464	8.852	5.776	9.054
Mg	2.001	1.975	2.164	1.951	2.280
Ti	1.076	1.093	1.399	1.141	1.391
Na	0.922	—	—	—	—
Mn	0.326	0.324	0.139	0.241	0.113
Sr	0.150	0.157	0.040	0.160	0.029
Cl	0.083	—	—	—	—
V	0.075	0.064	0.091	0.084	0.088
Cr	0.047	0.047	0.044	0.047	0.053
Zr	0.041	0.042	0.059	0.037	0.052
Zn	0.027	0.030	0.037	0.031	0.039
S	0.027	0.028	0.086	0.076	0.071
Rb	0.017	0.018	0.007	0.023	0.008
Ni	0.014	0.017	0.018	0.015	0.018
Y	0.012	0.010	0.014	0.010	0.014

Из таблицы 2 видно, что в результате промывания глины водой (образец № 2) удаляются хлор и натрий, количество которого больше эквивалента хлора. Здесь можно предположить, что глина-сырец содержит растворимые примеси в виде хлорида и гидрокарбоната натрия.

Обработка сырой глины 1 М соляной кислотой (образец № 3) приводит к 24-кратному снижению содержания кальция. Сам процесс обработки глины кислотой, по наблюдениям, сопровождался обильным выделением бесцветного газа без выраженного запаха, что указывает на присутствие карбоната кальция, вероятно, в виде частиц минерала кальцита. Соответственно возрастает содержание кремния – на 57 %, алюминия – на 42 %, железа – на 31 %, калия – на 62 %, магния – на 10 %, титана – на 28 %.

Процесс отмучивания (образец № 4) незначительно сказывается на элементном составе, лишь немного возрастает количество алюминия и железа, на 7 и 4 % соответственно. А содержание кальция снижается на 3 %. Это свидетельствует об однородности глины.

Обработка отмученной глины 1 М соляной кислотой (образец № 5) приводит также к 24-кратному снижению содержания кальция. Соответственно возрастает содержание кремния – на 53 %, алюминия – на 36 %, железа – на 29 %, калия – на 57 %, магния – на 17 %, титана – на 22 %.

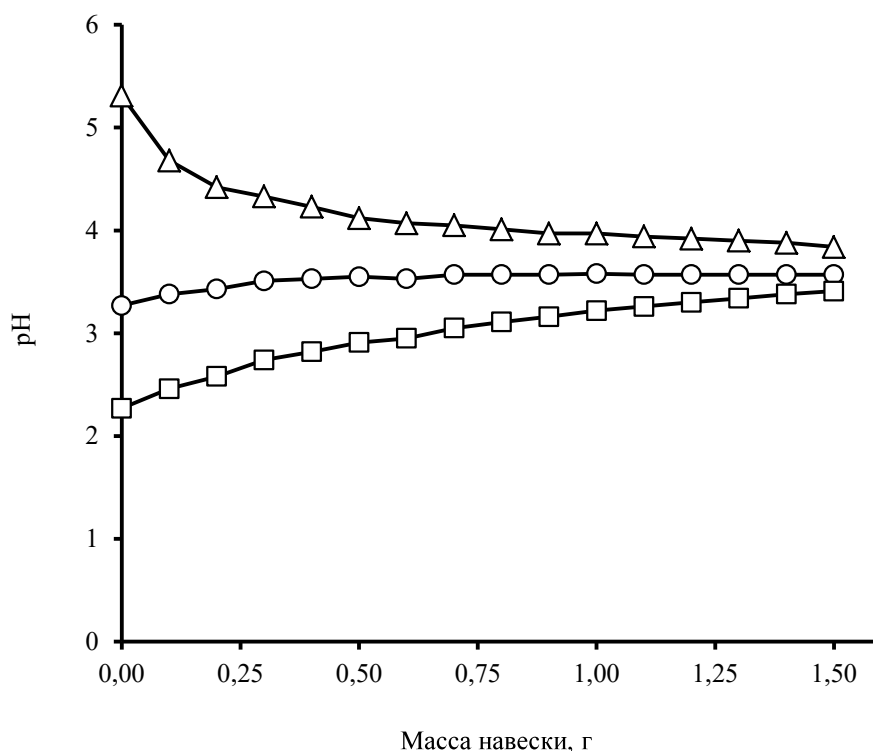


Рис. 2. Зависимость pH раствора от массы исследуемой ГОК при различных значениях pH исходного раствора ($I = 0.01$)

Одним из важных параметров, который определяет характер протекания процессов, связанных с поверхностью раздела фаз, таких, как адсорбция, взаимодействие частиц в коллоидальных суспензиях, коагуляция и т. д., является точка нулевого заря-

да. Его сущность сводится к значению рН, при котором общий заряд поверхности частицы равен нулю. Для ее определения прибегают либо к методам потенциометрического титрования, либо весового титрования. В данном исследовании точку нулевого заряда устанавливали методом весового титрования при ионной силе раствора, равной 0,01 (рис. 2).

Из данных рис. 2 видно, что при добавлении исследуемой ГОК к раствору значение рН суспензии меняется и асимптотически приближается к некоторому постоянному пределу. При этом направление изменения рН определяется начальной его величиной. Значение рН, при котором прибавление глины не вызывает изменения рН системы, можно найти и интерполяцией. Найденное значение рН оказалось равным 3.57 и дает точку нулевого заряда твердой фазы (при $I = 0,01$).

Разработка косвенного спектрофотометрического способа определения NaЛС в воде. Так как из лаурилсульфатов наименее растворимой солью при комнатной температуре является лаурилсульфат бария (78 мг/л) [12], в качестве осадителя использовали избыток раствора хлорида бария, которым количественно осаждали лаурилсульфат-ион в слабокислой среде (уксусно-ацетатный буфер рН 5,5). После отделения осадка оставшиеся ионы бария осаждали избытком раствора хромата калия с добавлением этанола (для уменьшения растворимости хромата бария), фильтрат фотометрировали в щелочной среде (рН 10,0) при длине волны 373 нм. По стандартным растворам строили градуировочный график, по которому определяли концентрацию раствора лаурилсульфата с неизвестным содержанием. На рис. 3 видно, что линейный диапазон концентрации NaЛС наблюдается в пределах от 0,4 до 5,0 ммоль/л ($R^2 = 0.998$).

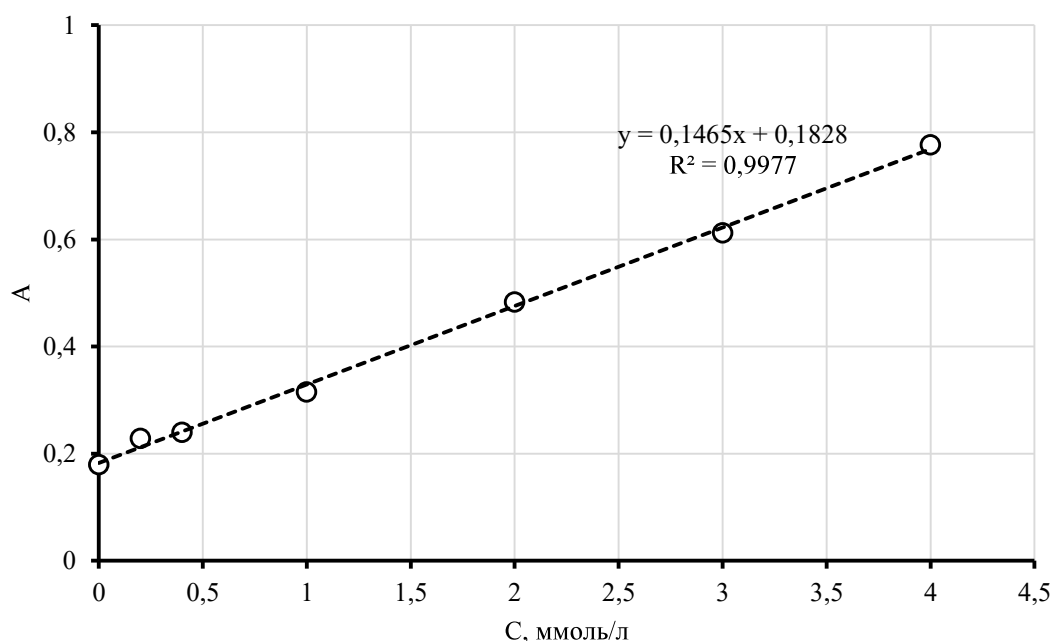


Рис. 3. Градуировочный график зависимости оптической плотности хромата калия от концентрации NaЛС

Следует отметить, что данному способу определения будут мешать анионы, образующие с ионами бария в слабокислой среде малорастворимые осадки.

Таким образом, предложенный способ косвенного спектрофотометрического определения средних содержаний NaЛС в водных модельных растворах позволит проводить исследования по поиску эффективных сорбентов для очистки вод от лаурилсульфата.

Исследование сорбции NaЛС бентонитовой глиной из водных растворов.

Кислотность среды является одним из существенных факторов, влияющих на полноту и направление протекания многих реакции, оказывает влияние на сорбцию различных веществ бентонитовыми глинами. Для определения рН, при котором протекает наибольшая сорбция, исследована зависимость степени сорбции NaЛС от кислотности среды в интервале 1–10 (рис. 4). Выше и ниже исследуемого интервала происходит необратимая деструкция глинистых минералов.

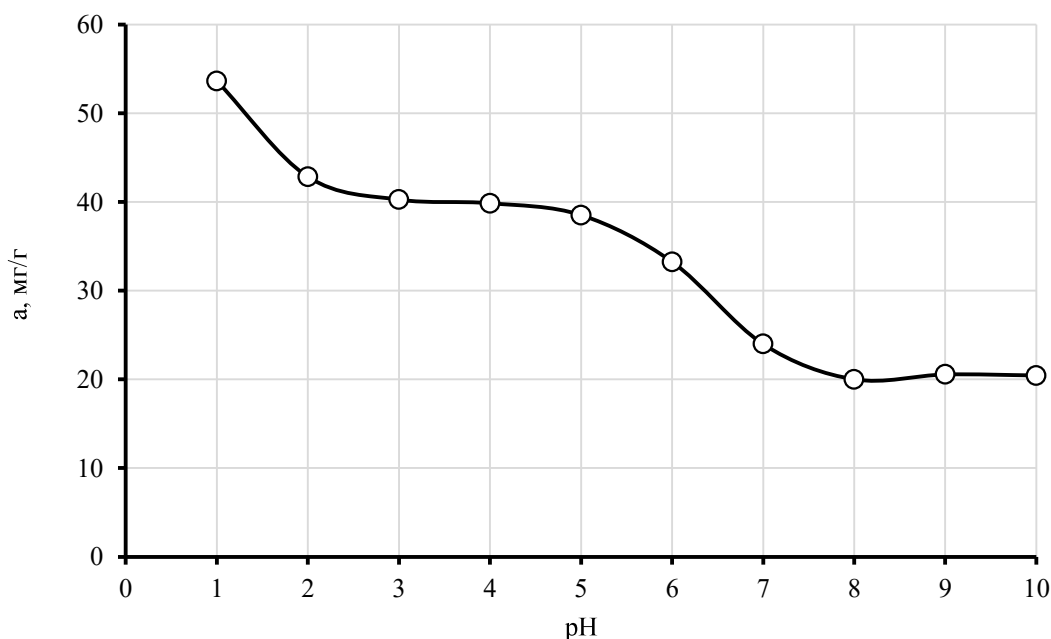


Рис. 4. Зависимость массы сорбированного лаурилсульфата ГОК от pH ($m_{\text{глина}} = 0.5$ г, $V = 50$ см³, $C_{\text{NaЛС}} = 3.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Согласно исследованию зависимости степени сорбции NaЛС бентонитовой глиной, обработанной кислотой, от pH раствора (рис. 4) максимальное значение наблюдается при pH 1. Потенциометрическим способом установлено значение точки нулевого заряда ГОК, которая составила pH 3,57. Выше этого значения частицы глины обретают отрицательный заряд, а ниже – положительный. В исследуемом диапазоне кислотности лаурилсульфат-ион как анион сильной кислоты ионизирован полностью. Так как в кислой области с уменьшением pH возрастает положительный заряд на частицах глины, то закономерно увеличивается сорбция отрицательно заряженных ионов лаурилсульфата.

Так как на практике использовать сильнокислые среды не целесообразно, в диапазоне pH 3–5 наблюдается сорбционное плато, которое ниже на 25 % относительно pH 1, но среда гораздо менее агрессивна. Поэтому дальнейшие исследования проводили при $\text{pH } 4.5 \pm 0.5$.

Исследование зависимости сорбции NaЛС бентонитовой глиной из водных растворов от начальной концентрации. Статическую емкость исследуемой глины

по ЛС определяли методом насыщения, при выбранных условиях рН. Результаты представлены на рисунке 5.

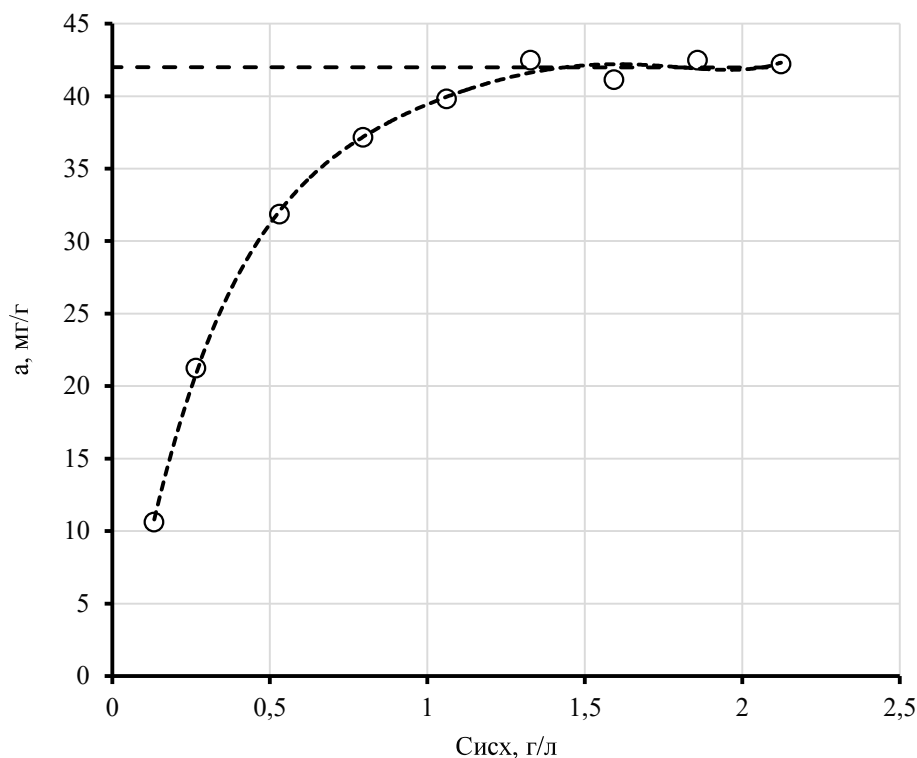


Рис. 5. Зависимость массы сорбированного лаурилсульфата ГОК от начальной концентрации сорбата ($m_{\text{глина}} = 0,5$ г, $V = 50$ см³, $pH 4,5 \pm 0,5$, $\tau = 2$ ч)

Графическая зависимость сорбированного ЛС глиной от его начальной концентрации (рис. 5) показывает протекание процесса по ленгмюровскому типу, что соответствует образованию монослоя, и все сорбционные места обладают равной энергией сорбции. Для изученной системы сорбционная кривая линейна вплоть до точки насыщения (изгиб, выход кривой на “плато”). Этот факт позволяет утверждать, что в точке насыщения ее проекция на ось ординат (рис. 5) указывает на количество сорбируемого вещества, которое представляет собой сорбционную емкость сорбента по ЛС (СЕСЛС) и составляет 42,3 мг/г. Дальнейшие исследования проведены при концентрации ЛС $5,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Исследование зависимости сорбции NaЛС бентонитовой глиной из водных растворов от времени контакта фаз. Для установления времени, необходимого для максимального насыщения бентонитовой глины веществом, исследовали изменение параметра сорбции в зависимости от времени контакта фаз при выбранных условиях. Зависимость в графическом виде представлена на рисунке 3.

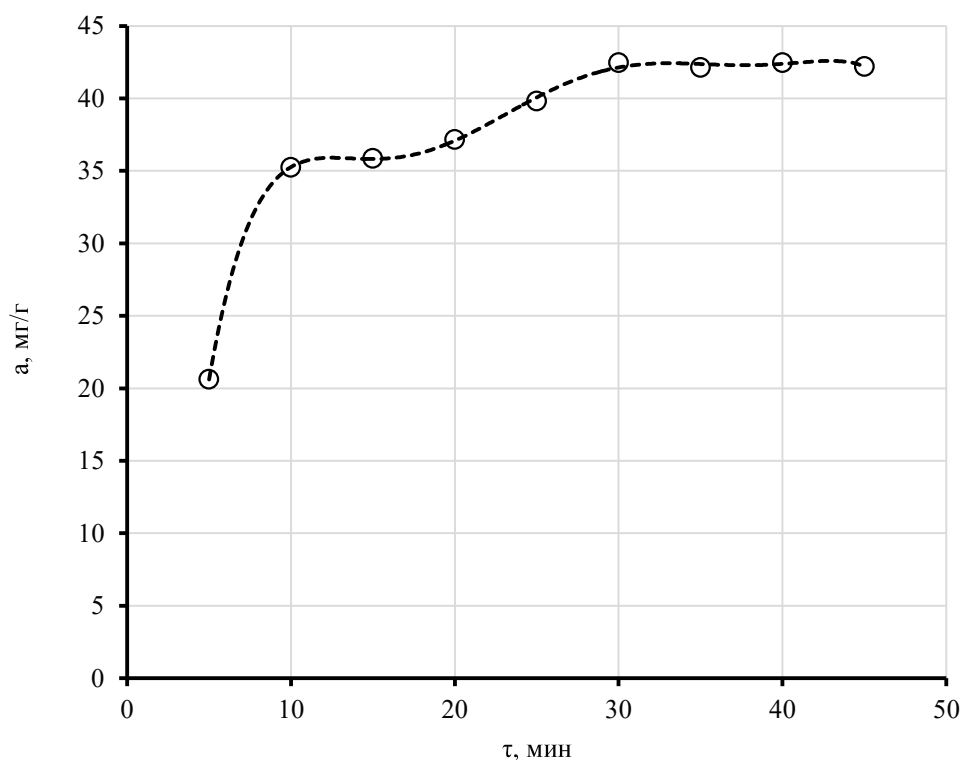


Рис. 6. Кинетика сорбции лаурилсульфата ГОК ($m_{\text{глина}} = 0.5$ г, $V = 50$ см³, $C_{\text{NaЛС}} = 5.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Из данных графической зависимости (рис. 6) следует, что оптимальное время сорбции ЛС бентонитовой глиной составляет 30 мин, в течение которого устанавливается равновесие в системе «сорбат-сорбент».

Таким образом, бентонитовая глина Левашинского месторождения Республики Дагестан, обработанная кислотой, способна эффективно извлекать из вод анионные поверхностно-активные вещества, в частности анион лаурилсульфата, и служить перспективным сорбентом для удаления СПАВ из сточных вод для выпуска в городскую канализационную сеть.

Исследования выполнены при поддержке гранта Главы Республики Дагестан в области науки, техники и инноваций за 2022 г (Распоряжение Главы Республики Дагестан от 27.12.2022 №190-рг).

Литература

1. В МВД назвали количество зарегистрированного в России транспорта // Autonews. – Режим доступа: <https://www.autonews.ru/news/6448e30e9a79475d7382a104> (дата обращения: 12.10.2023 г.).
2. Николенко И.В., Котовская Е.Е., Котовский А.Е. Обоснование параметров рециркуляции в системах водоснабжения автомоек // Строительство и техногенная безопасность. 2022. № 24. – С. 71–84.
3. Agyen K.G., Monney I., Antwi-Agyei P. Contemporary Carwash Wastewater Recycling Technologies: A Systematic Literature Review // World Environment. 2021. № 11. – Рр. 83–98.

4. Бабуев М.А., Исраилова П.М., Дамыров У.М. Балхарская глина как сорбент для извлечения некоторых азокрасителей // Вестник ДГУ. 2022. Вып. 3. – С. 85–92.

5. Purification of real car wash wastewater with complex coagulation/flocculation methods using polyaluminum chloride, polyelectrolyte, clay mineral and cationic surfactant / G. Veréb, V.E. Gayır, E.N. Santos et al. // Water Science & Technology. 2019. № 10. – Pp. 1902–1909.

6. Dhar A.K., Himu H.A., Bhattacharjee M. et al. Insights on applications of bentonite clays for the removal of dyes and heavy metals from wastewater: a review // Environ Sci Pollut Res. 2023. № 30 (3). – Pp. 5440–5474.

7. Тенденции использования бентонитовых глин / А.С. Панасюгин, Л.П. Долгий, И.Л. Кулинич и др. // Литье и металлургия. 2020. № 4. – С. 78–89.

8. Instrumental assessment of the formation of the elemental composition of wines with various bentonite clays / Z. Temerdashev, A. Abakumov, M. Bolshov et al. // Microchemical Journal. 2022. № 175. – С. 107145. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.107145>.

9. Крица А., Хамди Н., Срасра Э. Химия кислотно-основных взаимодействий для монтмориллонита и бейделит-монтмориллонитного смектита // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 2. – С. 175 – 187.

10. Определение точки нулевого заряда бентонитовой глины Зырянского месторождения методом весового титрования / Мосталыгина Л. В., Мосталыгин А. Г., Костин А. В и др. // Вестник Курганского государственного университета. Серия: Естественные науки. 2012. № 3 (25). – С. 107 – 110.

11. ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава: Межгосударственный стандарт: дата введения 2015-07-01 / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – М.: Стандартинформ, 2015. – 22 с.

12. Miyamoto S. The Effect of Metallic Ions on Surface Chemical Phenomena. III. Solubility of Various Metal Dodecyl Sulfates in Water // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1960. Vol. 33. – Pp. 371–375.

Поступила в редакцию 7 августа 2023 г.

Принята 27 августа 2023 г.

UDC 543.054, 544.723

DOI: 10.21779/2542-0321-2023-38-3-87-97

Study of Sorption of Anionic Surfactant by Bentonite Clay of the Levashinsky Deposit of the Republic of Dagestan

R.Z. Zeynalov¹, D.N. Alimova¹, A.Sh. Ramazanov^{1,2}

¹ Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; actron@yandex.ru;

² Institute of Geothermal Problems and Renewable Energy, branch of JIHT RAS; Russia, 367030, Makhachkala, I. Shamil ave., 39a

Abstract. Wastewater from vehicle washing is a complex mixture with various pollutants such as petroleum products, heavy metals and synthetic surfactants. Adsorption is an effective method for purifying such waters, in particular from surfactants. At the same time, bentonite clays have a number of advantages over other sorbents, such as economic availability and stability. This paper presents the results of a study of the sorption of an anionic surfactant – sodium lauryl sulfate by bentonite clay from the Levashinsky deposit of the Republic of Dagestan.

Hygroscopic humidity (3.14 %), density of bentonite particles (2.75 g/cm^3), density of skeleton particles (2.84 g/cm^3), granulometric composition were determined, and it was established that this clay belongs to the medium-disperse group of clays. The elemental composition has been studied. The point of zero charge was determined by the gravimetric titration method and is equal to 3.57 (at

$I = 0.01$). An indirect spectrophotometric method for the determination of sodium lauryl sulfate in model solutions has been developed. The linear range of determined sodium lauryl sulfate content is from 0.4 to 5.0 mmol/l ($R^2 = 0.998$). The dependence of the degree of extraction of sodium lauryl sulfate by bentonite clay on pH in a static mode was studied. It was found that the greatest extraction of the substance is observed at pH 1.0. The sorption of lauryl sulfate by bentonite clay from aqueous solutions from the initial concentration was studied, and the static exchange capacity of bentonite clay for lauryl sulfate was found to be 42.3 mg/g. The optimal sorption time was found to be 30 minutes, during which equilibrium is established in the sorbate-sorbent system.

Keywords: bentonite clay, lauryl sulfate, surfactants, sorption, water purification.

Received 7 August, 2023

Accepted 27 August, 2023