

СОРБЦИЯ ТИОНИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫМИ КАТИОНЗАМЕЩЕННЫМИ ФОРМАМИ БЕНТОНИТА И ИХ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2007 Э.М. Ширалиева, Л.А. Биннатова, А.И. Ягубов, Н.М. Мурадова, В.Э. Рустамова,
А.Н. Нуриев

Институт химических проблем Национальной Академии Наук Азербайджана
Поступила в редакцию 10.02.07

Изучена сорбция тионина монокатионзамещенными формами Даш-Салахлинского бентонита (ДБ). Проанализировано влияние pH среды и концентрации красителя на коллоидно-химические свойства бентонита и его катионзамещенных форм. Установлено, что сорбционная способность бентонита и его катионзамещенных форм по отношению к тионину закономерно повышается с ростом концентрации последнего.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, сорбенты на основе природных глинистых минералов используются в процессах очистки сточных вод от различных химических загрязнений [1-3]. Однако путем модифицирования можно повысить их сорбционную способность по отношению к катионным красителям.

Одной из областей использования бентонита является очистка сточных вод от токсичных загрязнений, где он применяется в качестве адсорбента [2]. Изменение адсорбционных и коллоидно-химических свойств при модифицировании сильно зависит от особенности кристаллического строения слоистых силикатов и природы обменных катионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известно, что тионин [2] представляет собой катионоактивное соединение, катионная часть молекулы которого состоит из трех бензольных колец, соединенных друг с другом одним атомом серы и тремя атомами азота, содержащихся в боковых цепях.

Сорбция тионина изучена как на естественном образце ДБ, содержащего в обменных позициях, в основном, катионы натрия, кальция и магния, так и на его монокатионзамещенных образцах, а именно: H-, Na-, Mg-, Ba-, Al-, Fe(III)-замещенных модификациях в отдельности.

В начальном этапе обработки естественных образцов ДБ 0,1N водными растворами HCl, NaCl, KCl, MgCl₂, SrCl₂, BaCl₂, AlCl₃ и FeCl₃ были получены соответствующие катионзамещенные формы исследуемого бентонита [3].

Далее проведены экспериментальные исследования для выявления роли pH среды и концентрации тионина на коллоидно-химические свойства.

МЕТОДИКА

Были приготовлены образцы исходного ДБ и его катионзамещенных форм после высушивания при 105°C и просеивания через сито с диаметром отверстий 0,4 мм.

Для характеристики реакций среды были определены показатели водородных ионов (pH) в суточных отстоях двухпроцентных суспензий исследуемых как исходного, так и катионзамещенных форм ДБ.

Проведены экспериментальные исследования для выявления роли pH среды и концентрации тионина (адсорбата) на коллоидно-химические свойства монокатионзамещенных форм бентонита. При этом pH среды варьировалось в широком диапазоне (2-9), а концентрация тионина составляла 15 мг/л. Также изучена сорбция тионина на модифицированных формах бентонита при широком диапазоне его концентраций (5-15, 125-750 мг/л).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты экспериментальных исследований показывают (табл. 1), что pH водной вытяжки исследуемых образцов существенно изменяется под влиянием природы, заряда и ионного радиуса обменных катионов.

Так, например, в ряду суспензий исходный бентонит, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ катионзамещенных форм наблюдается увеличение коллоидных фракций по сравнению с H⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Al³⁺ и Fe³⁺ катионза-

Таблица 1

Значения pH водной вытяжки бентонитовых образцов.

Твердая фаза суспензий ДБ	Исходный ДБ	Диализованный ДБ	H-ДБ	Na-ДБ	K-ДБ	Mg-ДБ	Sr-ДБ	Ba-ДБ	Al-ДБ	Fe(III)-ДБ
pH водной вытяжки	9,67	9,52	8,33	9,3	7,7	9,25	8,00	8,75	5,87	3,95

мещенными формами. Такое изменение коллоидных фракций связано с уменьшением заряда и ионного радиуса обменных катионов бентонита. Увеличение заряда и ионного радиуса обменных катионов приводит к заметному уменьшению степени гидратации и дисперсности частиц, что приводит к понижению коллоидности водных дисперсий.

Результаты влияния pH среды (2-9) при концентрации тионина 15 мг/л представлены на рисунке.

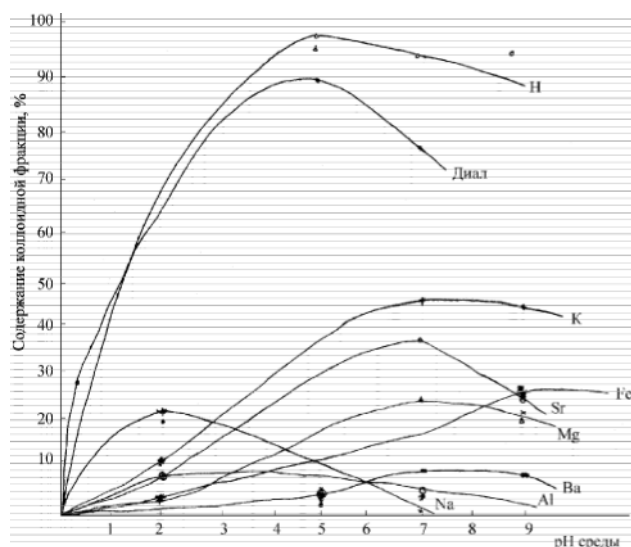


Рис. Влияние pH среды на содержание коллоидной фракции бентонитовых образцов при различных концентрациях тионина в растворе: 1 — H-ДБ; 2 — Диал. ДБ; 3 — K-ДБ; 4 — Sr-ДБ; 5 — Fe(III)-ДБ; 6 — Mg-ДБ; 7 — Ba-ДБ; 8 — Al-ДБ; 9 — Na-ДБ.

Из рисунка видно, что при увеличении pH среды коллоидность исходного бентонита и однозарядных монокатионных форм изменяется в пределах 3,8-79,6%, а в ряду двух и трехзарядных форм происходит уменьшение коллоидности в пределах 3,3-25,8%, что приводит к увеличению сорбции тионина. Анализируя характер полученных кривых, можно сделать вывод, что с увеличением щелочности происходит увеличение коллоидности исследуемых форм бентонита, а с увеличением кислотности частицы коагулируют и это приводит к

уменьшению их коллоидности. Таким образом, сорбция катионоактивных красителей максимальна в кислой среде и минимальна в щелочной. По-видимому, при $pH > 7$ вследствие перезарядки поверхности исследуемых сорбентов сорбция катионоактивных красителей понижается.

Одним из факторов, влияющих на коллоидно-химические свойства бентонитовых образцов, является концентрация красителей в моделированных сточных водах. Для выявления этого фактора были использованы растворы тионина с концентрациями 5, 10 и 15 мг/л. Для сравнения их была взята дистиллированная вода. Как показывают результаты проведенных исследований (табл. 2) в дистиллированной воде содержание коллоидной фракции исследуемых бентонита и его Na^+ , K^+ катионзамещенных форм составляет 65,6-94%, а в Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} и Fe^{3+} катионзамещенных формах вследствие увеличения их заряда и ионного радиуса уменьшается их дисперсность и гидратируемость в водной среде, а это приводит к уменьшению содержания коллоидной фракции, которая составляет 2,4-5,2%. В растворах катионоактивных красителей с увеличением заряда и ионного радиуса исследуемых монокатионзамещенных форм бентонита содержание их коллоидной фракции уменьшается, кроме того, увеличение концентрации катионоактивных красителей приводит к изменению pH среды, при этом происходит пептизация глинистых частиц, в результате чего увеличивается их коллоидность [1, 2].

Далее по аналогичной методике, описанной в [2], проводились исследования сорбции тионина с приведенными выше образцами (табл. 3).

Данные табл. 3 показывают, что сорбционная способность ДБ и его катионзамещенных форм в отношении тионина закономерно повышается с ростом концентрации последнего, причем сорбция монокатионзамещенными модификациями протекает более интенсивно, чем поликатионсодержащим исходным ДБ. Затруднение сорбции тионина

**СОРБЦИЯ ТИОНИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫМИ КАТИОНЗАМЕЩЕННЫМИ ФОРМАМИ
БЕНТОНИТА И ИХ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

Таблица 2

Содержание коллоидной фракции бентонитовых образцов при различных
концентрациях тионина в растворе

ДБ	Содержание коллоидной фракции в дистиллированной воде		Содержание коллоидной фракции в растворе тионина с концентрациями в мг/л					
			5		10		15	
	г	%	г	%	г	%	г	%
Исходн.	0,328	65,6	0,2546	59,2	0,1831	36,6	0,2315	46,2
Диализ.	0,398	79,6	0,2978	59,5	0,346	79,2	0,3481	69,6
Н-форма	0,028	5,6	0,0297	5,8	0,243	7,8	0,0167	3,34
Na-форма	0,47	94,0	0,4590	91,8	0,4372	93,4	0,3859	77,8
К-форма	0,19	38,0	0,146	29,2	0,0225	4,5	0,0141	1,82
Mg-форма	0,028	5,2	0,0370	7,9	0,0445	8,90	0,0549	7,98
Sr-форма	0,022	4,4	0,0204	3,28	0,0218	4,38	0,0269	5,38
Ba-форма	0,019	4,1	0,0210	4,08	0,0224	4,48	0,0238	4,7
Al-форма	0,021	4,2	0,0231	4,4	0,0265	5,3	0,0272	5,4
Fe(III)-форма	0,013	2,40	0,0161	3,2	0,0168	3,36	0,0060	1,2

Таблица 3

Экспериментальные результаты сорбции тионина бентонитовыми образцами.

Образцы ДБ	C ₀ =125 мг/л		C ₀ =250 мг/л		C ₀ =500 мг/л		C ₀ =750 мг/л	
	C _p , мг/л	S, мг/г	C _p , мг/л	S, мг/г	C _p , мг/л	S, мг/г	C _p , мг/л	S, мг/г
Исх. ДБ	18,46	11,34	50,12	20,05	129,2	36,93	218,93	52,75
Н-ДБ	21,10	10,55	39,57	22,68	100,23	45,10	160,9	62,78
Na-ДБ	2,64	11,08	23,74	21,10	60,67	39,57	110,78	58,03
КДБ	13,19	10,55	21,10	22,42	50,12	44,05	118,7	63,30
Mg-ДБ	2,64	11,87	22,95	23,74	52,75	44,58	100,2	64,89
Sr-ДБ	26,38	10,55	21,10	22,95	47,48	44,84	89,68	65,94
Ba-ДБ	5,28	10,55	10,02	15,83	31,65	44,84	79,13	65,94
Al-ДБ	7,91	12,66	10,55	23,74	39,57	47,48	99,97	69,90
Fe(III)-ДБ	2,64	12,40	7,12	23,74	18,99	47,48	29,01	71,22

бентонитом, содержащим одновременно поликатионные обменные катионы, по-видимому, связано как с однозарядностью катионов тионина, так и наличием в его молекуле мигрирующей р-электронной системы в бензольных ядрах. Эти мигрирующие р-электронные системы, по-видимому, в некоторой степени повышая гидрофильность тионина снижают их сорбцию на исходном ДБ.

Среди исследованных образцов ДБ, Fe(III)- и Al-замещенные модификации при максимальной концентрации тионина (750 мг/л) обладают наибольшей сорбционной способностью, что, по-видимому, связано с облегченностью процесса замещения их сравнительно менее гидратированных ионов катионами тионина, тогда как Na-замещенный же бентонит из-за большей гидратации обменных катионов менее доступен к замещению катионами тионина.

Следует отметить, что сравнительно высокие кажущиеся поглотительные способности Al- и особенно Fe(III)-модификаций по отношению к тионину связаны не только с физической сорбцией, но и катионообменным процессом, приводящим к захвату молекул тионина и осаждению их с менее растворимыми гидроксидами указанных катионов.

ВЫВОДЫ

На основании экспериментальных данных выявлено, что кроме природы, заряда и ионного радиуса катионзамещенных форм бентонита на коллоидно-

химические и физико-химические свойства влияют как pH среды, так и концентрация катионоактивных красителей в моделированных сточных водах.

Обнаружено, что сорбция тионина монокатионзамещенными образцами протекает более интенсивно, чем поликатионсодержащим ДБ. Установлено, что затруднение сорбции бентонитом с полизарядными катионами связано как с однозарядностью катионов тионина, так и наличием в его молекуле мигрирующей р-электронной системы, способствующей к повышению гидрофильности, а следовательно снижению сорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ягубов А.И., Мурадова Н.М., Байрамов А.М., Мамедова С.А., Нуриев А.Н., Абдуллаева С.А. Влияние pH среды на коллоидное состояние Даш-Салахлинского бентонита / Тезисы докладов научной конференции, посвященной 90-летию юбилею член-корр. З.Г.Зульфугарова. // Баку. 2004. С. 94.
2. Ширалиева Э.М. Получение модифицированных форм бентонита и каолинита, исследование их физико-химических характеристик и использование их в очистке сточных вод от вредных загрязнений. / Дисс. канд. хим. наук. // Баку. 2005. С. 171.
3. Тарасевич Ю.И. Физико-химические основы и технология применения природных и модифицированных сорбентов в процессах очистки воды // Журн. Химия и технология воды. 1998. Т. 20. № 1. С. 42-48.