

## КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ 2-МЕТИЛАНИЛИНА МОДИФИЦИРОВАННЫМ БЕНТОНИТОМ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

Косарев А. В., Атаманова О. В., Тихомирова Е. И., Истрашкина М. В.

### KINETICS OF ADSORPTION OF 2-METHYLALANINE BY MODIFIED BENTONITE AT SEWAGE TREATMENT

Kosarev A. V., Atamanova O. V., Tikhomirova E. I., Istrashkina M. V.

#### Аннотация

**Введение:** в настоящее время возрастает актуальность разработки подходов к решению проблемы очистки сточных вод на основе разработки технологий, основанных на применении адсорбционных процессов. **Методы и результаты:** работа выполнена на основе моделирования кинетики адсорбции 2-метиланилина бентонитом, модифицированным поверхностно-активными веществами. **Результат:** установлено, что эффективность адсорбции увеличивается в ряду: этиленгликоль-глицерин-полиэпоксид. Предложена кинетическая модель, позволяющая определить взаимосвязь степени извлечения загрязнителя из воды с кинетическими характеристиками процесса адсорбции. В этом же ряду возрастают коэффициент диффузии, динамическая адсорбционная емкость, коэффициент защитного действия адсорбента и снижается период полуотработки адсорбционной емкости. Данные закономерности объясняются увеличением межслоевого расстояния при модификации адсорбента, снижением полярности микроокружения адсорбата в структуре модифицированного адсорбента и возрастанием эффективности взаимодействия адсорбента и модификатора. Предельная емкость модифицированного бентонита возрастает по сравнению с немодифицированным: в 2,1 раза при модификации бентонита этиленгликолем; в 2,4 раза — при модификации глицерином; в 3,1 раза — при модификации полиэпоксидом. **Заключение:** при помощи разработанных моделей возможно усовершенствование адсорбционного процесса очистки промышленных сточных вод от ароматических аминов с помощью модификации алюмосиликатных адсорбентов малополярными поверхностно-активными веществами.

**Ключевые слова:** адсорбция, бентонит, модификаторы, кинетика, эффективность водоочистки.

#### Введение

Проблема очистки сточных вод от органических соединений в настоящее время приобретает все большую значимость. Это связано с расширением сферы промышленного применения данных соединений. В настоящее время возрастает актуальность разработки подходов к решению

#### Abstract

**Introduction:** the urgency of developing problem-solving approaches of wastewater treatment based on the development of technologies based on the use of adsorption processes is growing nowadays. **Methods and materials:** the article deals with kinetic modeling of 2-methylaniline adsorption on bentonite, modified by surface-active substances. **Results:** it is found that the efficiency of adsorption was increasing in a series ethylene glycol-glycerol-polyepoxide. A kinetic model has been proposed to define the relationship between pollutant extraction from the water with the kinetic characteristics of the adsorption. This is because diffusion coefficient, dynamic adsorption capacity, adsorbent protection coefficient increases, and half-year period of absorbed capacity decreases. These consistencies are explained by interlayered distance increasing when modifying the adsorbent, decreasing of the adsorbate microenvironment polarity in the structure of the modified adsorbent and increasing the efficiency of the adsorbent and modifier interaction. The limiting capacity of the modified bentonite is increasing in comparison with the unaltered: in 2.1 times when the glycol is modifier; in 2.4 times when the glycerol is modifier; in 3.1 times when the polyepoxide is modifier. **Conclusion:** the practical significance of the work is that possible with its model to improve the adsorption process of industrial wastewater treatment from aromatic amines with modifying the aluminosilicates adsorbents by low polar surface-active substances.

**Keywords:** adsorption, bentonite, modifiers, kinetics, water treatment efficiency.

проблемы очистки сточных вод на основе разработки технологий, основанных на применении адсорбционных процессов. При этом одним из наиболее эффективных видов адсорбентов являются глинистые материалы, из которых следует отметить монтмориллонит, относящийся к подклассу слоистых алюмосиликатов и являющийся

основным компонентом природного бентонита. Применимость данного соединения в качестве адсорбционного материала обусловлена способностью его поверхности к взаимодействию с широким кругом соединений-загрязнителей, удачно сочетающейся с невысокой стоимостью. Кроме того, возможность модифицирования поверхности бентонита с помощью соединений катионного и неионного строения обуславливает возрастание количества адсорбтивов, в отношении которых активен данный адсорбент.

В литературе [4] описано исследование методом спинового зонда влияния структурного фактора на кинетику адсорбции нитроксильных радикалов, этанола и толуола на модифицированном с помощью катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) монтморрилоните. Авторами [2] установлено, что изотерма сорбции ионов  $Fe^{3+}$  на бентонитовой глине описывается уравнением Ленгмюра, а физическая модификация данного материала с помощью ультразвуковой обработки приводит к повышению адсорбционной активности в отношении указанных ионов. В [9, 10] показано, что на поверхности алюмосиликатов, модифицированных катионными ПАВ, движущей силой является гидрофобное взаимодействие агрегированного адсорбата с модифицированной поверхностью. Так, глинистые структуры, модифицированные гидрофильным гидрохлоридом полигексаметиленгуанидина, адсорбируют катионы кристаллического фиолетового за счет ионного обмена, при этом функциональные группы модификатора вытесняются с поверхности адсорбента. Наиболее значимым фактором, влияющим на эффективность модификации, является соответствие между структурой модификатора и химией поверхности каолинита, а также появление дополнительных адсорбционных центров под влиянием адсорбированных молекул воды и агрегации частиц адсорбата [15].

Модификация глинистых адсорбентов, в частности монтморрилонита, поверхностно-активными компонентами приводит к возрастанию адсорбционной активности в отношении катионных адсорбтивов [3]. Химическая модификация алюмосиликатных адсорбентов с помощью катионных ПАВ способствует повышению гидрофобности поверхности адсорбента, неионные поверхностно-активные модификаторы образу-

ют с адсорбентом более стабильные системы, чем катионные ПАВ [12]. В [16] с помощью кинетического анализа показано, что эффективность адсорбционного извлечения катионов меди из воды с помощью бентонита возрастает при его модификации алкилбензосульфوناتом. Авторами [13] показано, что адсорбция промышленного красителя супранола желтого на бентоните, модифицированном катионами цетилтриметиламмония, реализуется по механизму ионного обмена с образованием мономолекулярных слоев адсорбата на поверхности модифицированного адсорбента. В [11] показано, что адсорбция ароматических галогенопроизводных алюмосиликатными адсорбентами, модифицированными катионными ПАВ, может протекать как за счет взаимодействия с адсорбционными центрами, распределенными на поверхности алюмосиликата, так и за счет распределения адсорбата в среде углеводородных радикалов модификатора, расположенного в межслоевом пространстве адсорбента. Ввиду этого для промышленной экологии охраны водного бассейна актуальна задача изменения адсорбционной емкости глинистых адсорбентов путем их химической модификации с помощью неионных ПАВ.

Алюмосиликаты являются гидрофильными материалами, потому адсорбция органических соединений требует модификации адсорбентов органомонофильным компонентом, которым является полимер. Этот процесс может осуществляться по механизмам микромодификации, интеркалирования и эксфолирования, при которых происходит внедрение молекул полимера в межплоскостное пространство. При этом снижается степень упорядоченности взаимного расположения кристаллитов слоевого силиката, повышается адсорбционная способность модифицированной поверхности алюмосиликата к органическим соединениям, повышаются физико-механические свойства материала [8, 17]. В [14] показано, что модификация монтморрилонитовых структур с помощью полидиметилсилоксана приводит к эффективному взаимодействию модификатора с алюмосиликатной поверхностью и формированию наноструктурированной системы.

Однако к настоящему времени имеется мало данных по комплексному анализу процессов, сопровождающих адсорбцию органических

загрязнителей из сточных вод с помощью модифицированных монтморрилонитовых адсорбентов, на основании математического моделирования соотношений «структура — физико-химические свойства».

### Методы и материалы

Цель нашей работы — установление зависимости эффективности очистки сточных вод от 2-метиланилина от диффузионно-адсорбционных свойств модифицированных алюмосиликатных систем. Чаще всего 2-метиланилин поступает в окружающую среду вместе со сточными водами красильной промышленности и органического синтеза, а также в составе ингибиторов коррозии, обладает высокой токсичностью. Ввиду этого актуальна задача очистки сточных вод от данного соединения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) моделирование кинетики адсорбции 2-метиланилина на поверхности алюмосиликатного адсорбента, модифицированного этиленгликолем, глицерином и полиэпоксидом соответственно;

2) учет диффузионного фактора при адсорбции 2-метиланилина на поверхности модифицированного алюмосиликатного адсорбента;

3) определение коэффициента защитного действия модифицированного адсорбента по отношению к очистке воды от 2-метиланилина.

Методами исследования явились фотометрическое определение остаточной концентрации 2-метиланилина в водной фазе раствора, содержащего адсорбент, а также математическое моделирование процесса адсорбции на основе подхода структурной кинетики с использованием экспериментальных данных. Лабораторные испытания выполнены на базе Научно-образовательного центра «Промышленная экология» Саратовского государственного технического университета имени Ю. А. Гагарина с использованием поверенного испытательного и вспомогательного оборудования. В качестве материалов использовались: соляная кислота (хч, ГОСТ 3118–77, ОАО «Башкирская содовая компания»); натрия карбонат (хч, ГОСТ 83–79, Московская химическая компания «Лаверна»); натрия натрит (чда, ГОСТ 4197–74, Московская химическая компания «Лаверна»); 2-метиланилин (ч, ГОСТ

6-09-2942–78, ООО «Мегахим»); динатриевая соль 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (ч, ТУ «6-09-07-665–76», ЗАО «Вектон»); бентонит (СанПиН 2.6.1. 758–99 SR, марки «ArmbentWT», «Bento Group Minerals»), модифицированный этиленгликолем, глицерином и полиэпоксидом. Оборудование: двухлучевой сканирующий УФ-ВИД спектрофотометр ПромЭкоЛаб ПЭ-6100УФ, весы аналитические AND HR-202. Экспериментальное определение величины адсорбционной емкости основано на определении остаточной концентрации 2-метиланилина в водной фазе раствора, содержащего адсорбент [6]. Для определения этой величины 1,5 г динатриевой соли 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (Р-кислота) растворяли в 50 мл дистиллированной воды, раствор подщелачивали раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и разбавляли водой до объема 100 мл. Для проведения диазотирования 1 мл раствора смешивали с 1 мл 2 н соляной кислоты и добавляли 1 мл 0,25 %-ного раствора  $\text{NaNO}_2$ . Через 15 минут смешивали с 10 мл 1 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 0,5 мл раствора реактива, разбавляли водой до объема 25 мл и через 1 ч фотометрировали при длине волны 485 нм.

Абсолютная погрешность фотометрического эксперимента: для установки длины волны — 0,5 нм, для повторяемости установки длины волны — 0,3 нм. Относительная погрешность определения при взвешивании образцов адсорбентов составляла 1,6 %. Относительная погрешность определения оптической плотности составляла 0,25 %, относительная погрешность определения равновесной концентрации составляла 1,23 %.

### Результаты и обсуждение

1. Извлечение органического адсорбтива (А) из водной фазы в фазу алюмосиликатного адсорбента (Ads) сопровождается следующими процессами:

а) диффузия молекул адсорбтива в фазу адсорбента, протекающая с константой скорости  $k_{in}$ . Значения этой константы в случае модифицированного ( $k_{in}$ ) и немодифицированного неионным ПАВ ( $k_{in0}$ ) алюмосиликатных адсорбентов связаны соотношением:

$$k_{in} = k_{in0} (1 + \alpha p(\Delta I)) k_{in0}, \quad (1)$$

где  $p(\Delta I)$  — вероятность того, что модификация алюмосиликатного адсорбента неионным модификатором приведет к увеличению межслоевого

расстояния на величину  $\Delta l$ ;  $\alpha$  — значение структурного фактора для системы «адсорбент-модификатор», определяющего влияние конформации системы на эффективность проникновения молекулы адсорбтива;

б) выход молекул адсорбата из фазы адсорбента, протекающий с константой скорости  $k_{ex}$ . Значения этой константы в случае модифицированного ( $k_{ex}$ ) и немодифицированного неионным ПАВ ( $k_{ex0}$ ) алюмосиликатного адсорбентов связаны соотношением:

$$k_{ex} = p(\Delta l)k_{ex0}; \quad (2)$$

в) взаимодействие молекул адсорбата с активными центрами алюмосиликатного адсорбента (адсорбция), протекающее с константой скорости  $k_a$ . Значения этой константы в случае модифицированного ( $k_a$ ) и немодифицированного неионным ПАВ ( $k_{a0}$ ) алюмосиликатного адсорбентов связаны соотношением:

$$k_a = (1 + p(\Delta l))k_{a0}; \quad (3)$$

г) десорбция молекул адсорбата, при которой происходит разрыв их связи активными центрами алюмосиликатного адсорбента, протекающий с константой скорости  $k_d$ .

Кинетическое уравнение, характеризующее изменение концентрации адсорбтива  $[A]$  в воде в ходе вышеперечисленных процессов, имеет вид:

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_{in} + k_a)[A][Ads] + (k_{ex} + k_d)[A \cdot Ads], \quad (4)$$

где  $[Ads]$  и  $[A \cdot Ads]$  — концентрации адсорбента и адсорбата соответственно.

Изменение концентрации адсорбата  $[A \cdot Ads]$  в фазе алюмосиликатного адсорбента происходит за счет процессов:

а) диффузия молекул адсорбтива в фазу адсорбента, протекающая с константой скорости  $k_{in}$ ;

б) выход молекул адсорбата из фазы адсорбента, протекающий с константой скорости  $k_{ex}$ . Эти процессы описываются следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{d[A \cdot Ads]}{dt} = k_{in}[A][Ads] - k_{ex}[A \cdot Ads]. \quad (5)$$

В условиях установившегося равновесия между адсорбатом, связанным с адсорбентом и адсорбтивом, находящимся в водной фазе, действует принцип квазистационарного равновесия:

$$\frac{d[A \cdot Ads]}{dt} \approx 0. \quad (6)$$

С учетом соотношений (5) и (6) равновесная концентрация адсорбата характеризуется соотношением

$$[A \cdot Ads] = \frac{k_{in}[A][Ads]}{k_{ex}}. \quad (7)$$

Уравнение (4) с учетом соотношения (7) преобразуется следующим образом:

$$\frac{d[A]}{dt} = (k_{ex} + k_d)K[Ads][A] - (k_{in} + k_a)[Ads][A], \quad (8)$$

где  $K$  — константа равновесия адсорбции:

$$K = \frac{k_{in}}{k_{ex}}. \quad (9)$$

Степень извлечения  $S$  адсорбтива (в масс. долях) определяется соотношением [5]:

$$S = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}, \quad (10)$$

где  $[A]_0$  — исходная концентрация адсорбтива в растворе.

Решение уравнения (8) дает выражение для равновесной концентрации адсорбтива в воде:

$$[A] = [A]_0 \exp(\varphi\tau), \quad (11)$$

где  $\tau$  — продолжительность адсорбции;  $\varphi$  — константа, определяемая соотношением

$$\varphi = \varphi_2 - \varphi_1 = (k_{ex} + k_d)K[Ads] - (k_{in} + k_a)[Ads]. \quad (12)$$

Величины  $\varphi_2$  и  $\varphi_1$  в выражении (12) отражают вклады десорбции и адсорбции 2-метиланилина в общий процесс взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Подставляя в (10) соотношение (11), получаем:

$$S = 1 - \exp(\varphi\tau). \quad (13)$$

Из соотношений (12) и (13) следует, что снижение величины  $\varphi$  соответствует возрастанию эффективности взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Зависимость  $\ln(1-S)$  vs  $\tau$  носит линейный характер (рис. 1), а величина  $\varphi$  является угловым коэффициентом данной зависимости.

Параметр  $\varphi$ , определенный из линейного участка экспериментальной зависимости  $\ln(1-S)$  vs  $\tau$ , принимает следующие значения для изученных адсорбционных систем по отношению к 2-метиланилина:

а) для немодифицированного бентонита —  $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ; б) для бентонита, модифицированного этиленгликолем —  $8,4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ; в) для бентонита, модифицированного глицерином —  $11,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ; г) для бентонита, модифицированного полиэпоксидом —  $27,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Как видно из полученных значений  $\varphi$  эффективность взаимодействия адсорбата с адсорбентом увеличивается в ряду

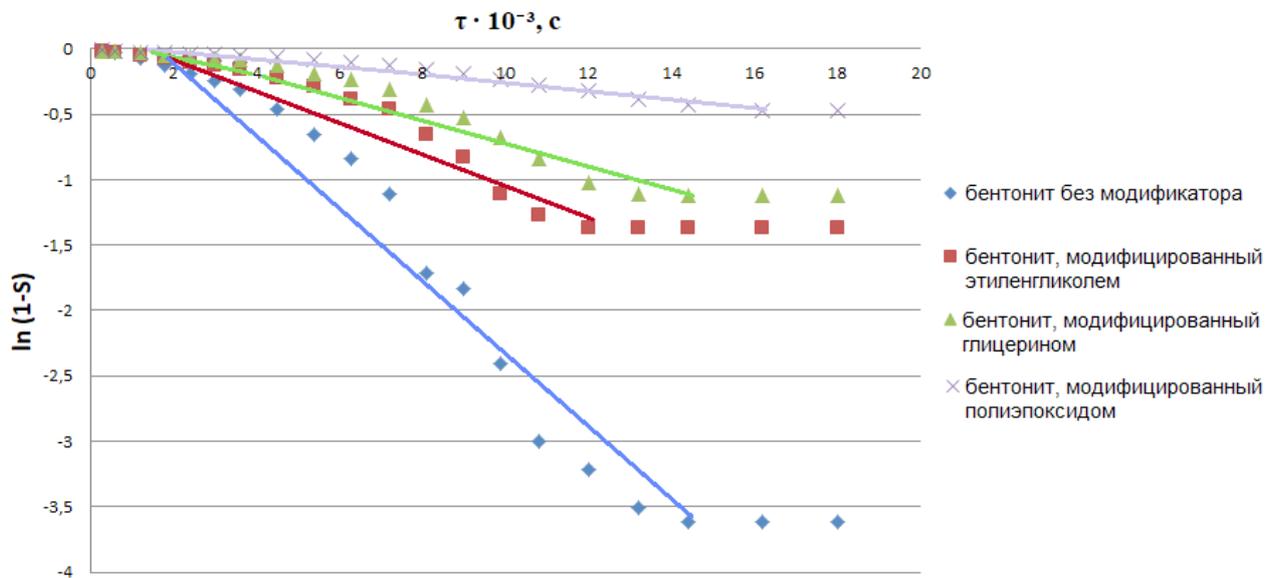


Рис. 1. Зависимость величины  $\ln(1-S)$  от продолжительности  $\tau \cdot 10^{-3}$  процесса адсорбции 2-метиланилина бентонитом

немодифицированный бентонит — бентонит, модифицированный этиленгликолем — бентонит, модифицированный глицерином — бентонит, модифицированный полиэпоксидом.

2. Учет диффузионного фактора при адсорбции 2-метиланилина на гранулах алюмосиликата.

Будем считать, что пора в микроструктуре гранул алюмосиликата сквозная и состоит из  $n$  связанных между собой каналов, каждый из которых имеет длину  $a_i$  и является векторной величиной. Тогда характеристикой диффузионного пути, который проходит молекула адсорбата в глобуле адсорбента, является величина  $\lambda$ , соответствующая сумме векторов (рис. 2):

$$\lambda = \sum_{i=1}^n a_i. \quad (14)$$

Если все каналы в структуре глобулы имеют длину  $a$ , то величина  $\lambda$  определяется так:

$$\lambda = a\sqrt{n}. \quad (15)$$

Краевым условием, учитывающим сквозной характер пор в глобуле, является соотношение  $\lambda_{\max} = d$ , где  $d$  — диаметр глобулы. Это условие обеспечивает полную проницаемость слоя для диффундирующего через него адсорбата. Тогда величина  $n_{\max}$  может быть найдена по зависимости:

$$n_{\max} = \frac{d^2}{a^2}. \quad (16)$$

Коэффициент диффузии адсорбата на частицах алюмосиликатного адсорбента может быть найден следующим образом [1]:

$$D = \frac{\gamma \cdot r^2}{\pi^2 \tau_{0,5}}, \quad (17)$$

где  $r$  — эффективный линейный размер зерна адсорбента;  $\gamma$  — коэффициент, характеризующий форму зерна адсорбента (для сферических частиц  $\gamma = 0,308$ );  $\tau_{0,5}$  — время половинной отработки адсорбционной емкости. Принимая

$$r = \frac{\lambda_{\max}}{2}, \quad (18)$$

соотношение (17) можно преобразовать к виду:

$$D = \frac{\gamma \cdot \lambda_{\max}^2}{4\pi^2 \tau_{0,5}}. \quad (19)$$

Экспериментально полученные и рассчитанные значения  $\lambda_{\max}$ ,  $\tau_{0,5}$ ,  $D$ , определяющих диффузионный фактор в процессе адсорбции 2-метиланилина на исследованных нами алюмосиликатных адсорбентах, составляют:

а) для немодифицированного бентонита: 0,08 см; 2,3 ч;  $6,02 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с; б) для бентонита, модифицированного этиленгликолем: 0,11 см; 2,1 ч;  $12,51 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с; в) для бентонита, модифицированного глицерином: 0,14 см; 1,9 ч;  $22,36 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с; г) для бентонита, модифицированного полиэпоксидом: 0,18 см; 1,5 ч;  $46,85 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с. Снижение величины  $\tau_{0,5}$  и возрастание  $D$  при увеличении молекулярной массы

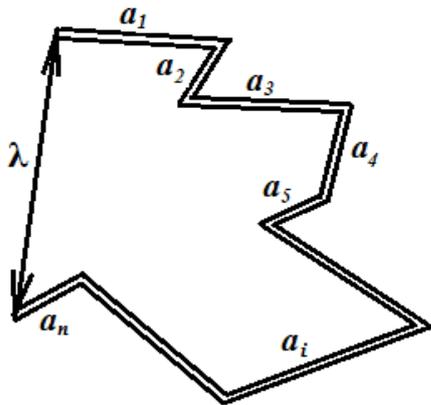


Рис. 2. Оценка диффузионного пути, проходимого органическим катионом по каналам глобулы алюмосиликата

модификатора обусловлено увеличением межслоевого расстояния в модифицированном алюмосиликате и понижением полярности микроокружения среды в этом пространстве, что способствует повышению адсорбционной емкости адсорбента по отношению к 2-метиланилину.

3. Рассмотрим теперь эффективность защитного действия адсорбента по отношению к извлечению 2-метиланилина из воды. Пусть в начальный момент времени концентрация адсорбтива в растворе составляет  $c_0$ , а в адсорбционном слое адсорбента она равна 0. Адсорбтив поступает в структуру адсорбента с потоком, заполняя адсорбционные слои поочередно. Масса адсорбтива  $m_1(t)$  в водном растворе снижается в ходе адсорбции в слое адсорбента высотой  $dh$  и площадью  $\Delta\Omega$  за время  $t$  задается в соответствии с соотношением:

$$dm_1(t) = \nu c_0 \Delta\Omega dt, \quad (20)$$

где  $\varepsilon$  — порозность адсорбента.

Масса адсорбата  $m_2(t)$ , поступающая за то же время в адсорбент, определяется с помощью уравнения Шилова Н. А. [7]:

$$dm_2(t) = a_d \Delta\Omega d(1 - \varepsilon) dh, \quad (21)$$

где  $a_d$  — предельная емкость адсорбента.

Из уравнений (20) и (21) следует условие достижения полной емкости адсорбента:

$$\int_0^h (1 - \varepsilon) a_d \Delta\Omega dh = \nu c_0 \Delta\Omega \int_0^t dt. \quad (22)$$

Исходя из соотношения (22) теоретическое время  $t$  действия адсорбента в условиях достижения его полной емкости составляет:

$$t = \frac{(1 - \varepsilon) a_d h}{\nu c_0}. \quad (23)$$

Эффективное время действия адсорбента  $t_{\text{эф}}$  ниже теоретического на величину  $t_1$ , соответствующую времени заполнения первого слоя адсорбента. Это период холостого действия адсорбента, отвечающий формированию фронта адсорбции. Ему отвечает некоторая эквивалентная высота  $h_1$ . Тогда величина  $t_{\text{эф}}$  определяется следующим образом:

$$t_{\text{эф}} = t - t_1; \quad (24)$$

$$t_{\text{эф}} = \frac{(1 - \varepsilon) a_d}{\nu c_0} (h - h_1). \quad (25)$$

Коэффициент защитного действия представляет собой величину:

$$k = \frac{(1 - \varepsilon) a_d}{\nu c_0}. \quad (26)$$

Экспериментально полученные и рассчитанные значения характеристик адсорбции 2-метиланилина  $\varepsilon$ ,  $a_d$  (г/м<sup>3</sup>),  $k$  (ч/м) на алюмосиликатных адсорбентах при скорости пропускания раствора  $\nu = 0, 2$  м/ч и исходной концентрации 2-метиланилина в растворе  $c_0 = 10$  мг/л на исследованных нами алюмосиликатных адсорбентах, составляют: а) для бентонита ( $\varepsilon = 0,35$ ):  $a_d = (743 \pm 52)$  г/м<sup>3</sup>,  $k = (241,5 \pm 16,9)$  ч/м; б) для бентонита, модифицированного этиленгликолем ( $\varepsilon = 0,35$ ):  $a_d = (1578 \pm 110)$  г/м<sup>3</sup>,  $k = (512,9 \pm 35,9)$  ч/м; в) в случае бентонита, модифицированного глицерином ( $\varepsilon = 0,30$ ):  $a_d = (1761 \pm 123)$  г/м<sup>3</sup>,  $k = (616,4 \pm 43)$  ч/м; г) в случае бентонита, модифицированного полиэпоксидом ( $\varepsilon = 0,30$ ):  $a_d = (2285 \pm 159)$  г/м<sup>3</sup>,  $k = (799,8 \pm 55,9)$  ч/м.

#### Заключение

Выполненное моделирование позволило установить взаимосвязи между структурными и адсорбционными характеристиками фильтрующей загрузки на основе алюмосиликата, модифицированного неионным ПАВ, для удаления ароматических аминов из воды.

Установлено, что эффективность адсорбционной очистки воды от 2-метиланилина с помощью композиционных систем на основе модифицированного бентонита, возрастает в следующем ряду модификаторов: этиленгликоль–глицерин–полиэпоксид. Данный факт может быть обусловлен возрастанием межслоевого расстояния алюмо-

силикатной системы в условиях ее модификации указанными соединениями, а также снижением полярности микроокружения молекулы адсорбата в структуре «алюмосиликат-модификатор» по сравнению с немодифицированной формой адсорбента и возрастанием эффективности взаимодействия адсорбента и модификатора. Предельная емкость модифицированного бентонита возрастает по сравнению с немодифицированным: в 2,1 раза при модификации бентонита этиленгликолем; в 2,4 раза — при модификации глицерином; в 3,1 раза — при модификации полиэпоксидом.

Полученные результаты позволяют усовершенствовать адсорбционный процесс очистки промышленных сточных вод от ароматических аминов с помощью модификации алюмосиликатных адсорбентов малополярными поверхностно-активными веществами.

#### Благодарности

Данная работа является результатом выполнения НИР в рамках гранта для победителей конкурсного отбора проектов, выполняемых научными коллективами исследовательских центров и (или) научных лабораторий образовательных организаций высшего образования (Госзадание Минобрнауки РФ, проект 5.3922. 2017/ПЧ).

#### Литература

1. Ануров, С. А., Анурова, Т. В., Секу, Б. (2012). Кинетика адсорбции автомобильных расходных жидкостей из водной среды глинистыми материалами. *Вода: химия и экология*, № 6, сс. 70–75.
2. Бадмаева, С. В., Ханхасаева, С. Ц. (2014). Оценка эффективности сорбции ионов железа на бентонитовой глине Мухорталинского месторождения. *Вода: химия и экология*, № 5, сс. 110–115.
3. Ермаков, Д. В., Свиридов, А. В., Ибатулина, Ю. Р. (2004). Извлечение катионов меди (II) с помощью коллоидных сорбентов. *Известия Челябинского научного центра*, № 1 (22), сс. 164–168.
4. Иванов, В. Б. и др. (2014). Адсорбция и молекулярная динамика низкомолекулярных веществ на наночастицах модифицированного монтмориллонита. *Химическая физика*, т. 33, № 3, сс. 84–91.
5. Карнаухов, А. П. (1999). *Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов*. Новосибирск: Наука, 470 с.
6. Коренман, И. М. (1970). *Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений*. М.: Химия, 343 с.
7. Ланина, Т. Д. (2009). Применение природных сорбентов для очистки буровых сточных вод. *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*, № 9, сс. 55–56.

8. Микитаев, А. К., Каладжян, А. А., Леднев, О. Б. и др. (2004). Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин. *Пластические массы*, № 12, сс. 45–50.

9. Тарасевич, Ю. И., Трифонова, М. Ю., Бондаренко, С. В. и др. (2010). Взаимодействие кристаллического фиолетового с природными и модифицированными органическими катионами слоистыми силикатами. *Коллоидный журнал*, т. 72, № 4, сс. 555–559.

10. Тарасевич, Ю. И., Поляков, В. Е., Трифонова, М. Ю. (2013). Микрокалориметрическое исследование взаимодействия воды с поверхностью каолинита, модифицированного полигексаметиленгуанидином. *Коллоидный журнал*, т. 75, № 1, сс. 123–127.

11. Gullick, R. W., Weber, W. J. (2001). Evaluation of Shale and Organoclays as Sorbent Additives for Low-permeability Soil Containment Barriers. *Environmental Science & Technology*, vol. 35, issue 7, pp. 1523–1530.

12. Ismajli, S., Soetaredjo, F. E., Ayucitra, A. (2015). Modification of Clay Minerals for Adsorption Purpose. In: *Clay Materials for Environmental Remediation*, Jaipur, pp. 39–56.

13. Khenifi, A., Bouberka, Z., Sekrane, F. (2007). Adsorption study of an industrial dye by an organic clay. *Adsorption*, vol. 13, issue 2, pp. 149–158.

14. Ma, J., Xu, H., Ren, J. H. (2003). A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, vol. 44, № 16, pp. 4619–4624.

15. Miyamoto, N. (2000). Adsorption and aggregation of a cationic cyanine dye on layered clay minerals. *Applied Clay Science*, vol. 16, pp. 161–170.

16. Sandy, Maramis, V., Kurniawan, A. (2012). Removal of copper ions from aqueous solution by adsorption using LABORATORIES-modified bentonite (organo-bentonite). *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, vol. 6, issue 1, pp. 58–66.

17. Vaia, R. A., Giannelis, E. P. (1997). Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. *Macromolecules*, vol. 30, pp. 8000–8009.

#### References

1. Anurov, S. A., Anurova, T. V., Seku, B. (2012). Kinetika adsorbicii avtomobil'nykh raskhodnykh zhidkostej iz vodnoj sredy glinistymi materialami [Kinetics of adsorption of vehicular consumable liquids from water medium by means of clayey materials]. *Voda: himiya i ehkologiya*, № 6, pp. 70–75. (in Russian).
2. Badmaeva, S. V., Hanhasaeva, S. C. (2014). Ocenka ehffektivnosti sorbcii ionov zheleza na bentonitovoj gline Muhortalinskogo mestorozhdeniya [Assessing efficiency of sorption of ions of iron on bentonite clay of Mukhortalinskoye deposit]. *Voda: himiya i ehkologiya*, № 5, pp. 110–115. (in Russian).
3. Ermakov, D. V., Sviridov, A. V., Ibatulina, YU. R. (2004). Izvlechenie kationov medi (II) s pomoshch'yu kolloidnykh sorbentov [Extraction of cations of copper (II) by means of colloidal sorbents]. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo centra*, № 1 (22), pp. 164–168. (in Russian).
4. Ivanov, V. B. et al. (2014). Adsorbciya i molekulyarnaya dinamika nizkomolekulyarnykh veshchestv na nanochastichah modifitsirovannogo montmorillonite [Adsorption and molecular

dynamics of low-molecular substances on nanoparticles of modified montmorillonite]. *Himicheskaya fizika*, vol. 33, № 3, pp. 84–91. (in Russian).

5. Karnauhov, A. P. (1999). *Adsorbciya. Tekstura dispersnyh i poristyh materialov* [Adsorption. Texture of dispersion and porous materials]. Novosibirsk: Nauka, 470 p. (in Russian).

6. Korenman, I. M. (1970). *Fotometricheskij analiz. Metody opredeleniya organicheskikh soedinenij* [Photometric analysis. Methods of identification of organic compounds]. M.: Himiya, 343 p. (in Russian).

7. Lanina, T. D. (2009). Primenenie prirodnyh sorbentov dlya ochkisty burovyyh stochnyh vod [Application of natural sorbents for cleaning of drilling waste water]. *Zashchita okruzhayushchej sredy v neftegazovom komplekse*, № 9, pp. 55–56. (in Russian).

8. Mikitaev, A. K., Kaladzhyan, A. A., Lednev, O. B. (2004). Nanokompozitnye polimernye materialy na osnove organoglin [Nanocomposite polymer materials based on organic clays]. *Plasticheskie massy*, № 12, pp. 45–50. (in Russian).

9. Tarasevich, Yu. I., Trifonova, M. Yu., Bondarenko, S. V. (2010). Vzaimodejstvie kristallicheskogo fioletovogo s prirodnyimi i modifitsirovannymi organicheskimi kationami sloistymi silikatami [Interaction of crystalline violet cation with natural and modified organic cations with the use of laminated silicates]. *Kolloidnyj zhurnal*, vol. 72, № 4, pp. 555–559. (in Russian).

10. Tarasevich, Yu. I., Polyakov, V. E., Trifonova, M. Yu. (2013). Mikrokalorimetricheskoe issledovanie vzaimodejstviya vody s poverhnost'yu kaolinita, modifitsirovannogo poligeksametilenguanidinom [Microcalorimetric investigation of water interaction with the surface of kaolinite modified with polyhexametylenguanidin]. *Kolloidnyj zhurnal*, vol. 75, № 1, pp. 123–127. (in Russian).

11. Gullick, R. W., Weber, W. J. (2001). Evaluation of Shale and Organoclays as Sorbent Additives for Low-permeability Soil Containment Barriers. *Environmental Science & Technology*, vol. 35, issue 7, pp. 1523–1530.

12. Ismadji, S., Soetaredjo, F. E., Ayucitra, A. (2015). Modification of Clay Minerals for Adsorption Purpose. In: *Clay Materials for Environmental Remediation*, Jaipur, pp. 39–56.

13. Khenifi, A., Bouberka, Z., Sekrane, F. (2007). Adsorption study of an industrial dye by an organic clay. *Adsorption*, vol. 13, issue 2, pp. 149–158.

14. Ma, J., Xu, H., Ren, J. H. (2003). A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, vol. 44, № 16, pp. 4619–4624.

15. Miyamoto, N. (2000). Adsorption and aggregation of a cationic cyanine dye on layered clay minerals. *Applied Clay Science*, vol. 16, pp. 161–170.

16. Sandy, Maramis, V., Kurniawan, A. (2012). Removal of copper ions from aqueous solution by adsorption using LABORATORIES-modified bentonite (organo-bentonite). *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, vol. 6, issue 1, pp. 58–66.

17. Vaia, R. A., Giannelis, E. P. (1997). Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. *Macromolecules*, vol. 30, pp. 8000–8009.

#### Авторы

**Косарев Антон Валериевич**, канд. хим. наук, доцент Саратовский государственный технический университет имени Ю. А. Гагарина  
E-mail: aleteia@inbox.ru

**Атаманова Ольга Викторовна**, д-р техн. наук, профессор

Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина  
E-mail: O\_V\_Atamanova@mail.ru

**Тихомирова Елена Ивановна**, д-р биол. наук, профессор

Саратовский государственный технический университет имени Ю. А. Гагарина  
E-mail: tichomirova\_ei@mail.ru

#### Истрашкина Мария Викторовна

Саратовский государственный технический университет имени Ю. А. Гагарина  
E-mail: marietta.2011@yandex.ru

#### Authors

**Kosarev Anton Valerievich**, PhD in Chemistry Yuri Gagarin State Technical University of Saratov  
E-mail: aleteia@inbox.ru

**Atamanova Olga Victorovna**, Dr. of Engineering Yuri Gagarin State Technical University of Saratov  
E-mail: O\_V\_Atamanova@mail.ru

**Tichomirova Elena Ivanovna**, Dr. of Biology Yuri Gagarin State Technical University of Saratov  
E-mail: tichomirova\_ei@mail.ru

**Istrashkina Maria Victorovna** Yuri Gagarin State Technical University of Saratov  
E-mail: marietta.2011@yandex.ru