

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ НА АДсорбЦИЮ ИОННЫХ И НЕИОННЫХ ПАВ НА БЕНТОНИТЕ

*Б.В. Покидько, доцент, Е.Ф. Буканова, старший преподаватель,
И.А. Туторский, заведующий кафедрой, М.Б. Ильина, студент*

*кафедра Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: pokidko2000@mail.ru*

Изучена адсорбция ПАВ различной природы на отрицательно заряженной поверхности бентонита из водных растворов и исследовано влияние ионов кальция на величину максимальной адсорбции и параметры адсорбционного слоя. Результаты адсорбционных измерений сопоставлены с данными рентгенофазового анализа и показано, что максимальная адсорбция происходит в случае катионного АБДМАХ. При этом углеводородные радикалы молекул ПАВ в адсорбционном слое имеют наклонную вертикальную ориентацию. Молекулы НПВ также способны проникать в межслоевое пространство с образованием горизонтально расположенных бимолекулярных слоев. При повышении концентрации НПВ в исследованном диапазоне концентраций, увеличения межплоскостного расстояния не происходит. Наименьшей способностью к адсорбции обладает анионное ПАВ – алкилбензолсульфонат натрия, который адсорбируется только на внешней поверхности частиц. Присутствие ионов кальция приводит к увеличению максимальной адсорбции и более вертикальному расположению молекул ПАВ.

Adsorption of surfactants of different nature on the bentonites/water interface and an influence of Ca²⁺ ions on the adsorption characteristics were investigated. The data obtained from adsorption isotherms were compared with RFA data. It was shown that cationic ABDMAC have a maximal adsorption and vertical orientation to the basal space of montmorillonite. In the case of nonionic oxyethylated alkylphenols molecules intercalate in to the interlayer and form bylayer structure parallel to the surface even at high concentrations. Anionic surfactant did not penetrate into interlayer and situated only on the external surface of bentonites. In the presence of calcium ions adsorption increase which lead to more compact vertical orientation of molecules.

Ключевые слова: бентонит, монтмориллонит, адсорбционные слои, адсорбция ПАВ.
Key words: Bentonite, montmorillonate, layered silicates, surfactant adsorption.

Бентонитовые глины, основным породообразующим минералом в которых является слоистый силикат – монтмориллонит, проявляют значительную способность к адсорбции и ионному обмену. Это обуславливает их применение в качестве адсорбентов для очистки воды от тяжелых катионов, для очистки вин и масел, для приготовления фармацевтических препаратов, косметических средств, использование для захоронения радиоактивных отходов [1–3]. Кроме того, известны попытки их применения в качестве комплексонов в синтетических моющих средствах (СМС) [4]. Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ представляет важную экологическую задачу, поэтому исследование адсорбции различных типов ПАВ из дистиллированной и жесткой воды на слоистых силикатах является актуальной задачей как с точки зрения использования бентонитов в качестве адсорбентов для очистки сточных вод от органических загрязнителей, так и в качестве поглотителей солей жесткости в моющих средствах.

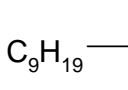
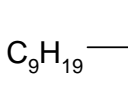
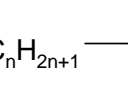

Целью данной работы было изучение адсорбции катионов Ca²⁺ и ПАВ различной природы на бентоните.

В качестве объектов исследования были выбраны алкилбензолсульфонат натрия

(сульфонол), относящийся к анионному типу ПАВ, алкилбензилдиметиламмоний хлорид (Катамин АБ, АБДМАХ), являющийся катионным ПАВ, и неоны с различной степенью оксиэтилирования, являющиеся неионогенными ПАВ. Химические формулы ПАВ приведены в табл. 1. В исследованиях применялся бентонит Даш-Салахлинского месторождения (ООО «НПК Бентонит») – природный натриевый бентонит с катионной обменной емкостью по метиленовому голубому 75 мг-экв/100 г, внешней удельной поверхностью (по БЭТ) 50 м²/г, и общей удельной поверхностью 530 м²/г [5].

Концентрацию ионов кальция Ca²⁺ в растворе после адсорбции определяли комплексонометрическим титрованием [6]; поверхностное натяжение водных растворов исследуемых веществ на границе с воздухом и адсорбцию ПАВ на бентоните измеряли тензометрическим методом [7] и методом УФ-спектроскопии (спектрофотометр Helios-a Thermo Spectronic (Chembrige)) по интенсивности поглощения бензолного кольца 263 нм для АБДМАХ и 276 нм для неонов [8]; для изучения строения адсорбционных комплексов использовали метод рентгенофазового анализа (дифрактометр D/Max-2500 (Rigaku) с Cu-монохроматическим K_α-излучением).

Таблица 1. Химические формулы ПАВ.

№	Название	Общая формула	Мол. масса, г/моль
1	Неонол 9-10 (оксиэтилированный фенол со степенью оксиэтилирования 10)	C_9H_{19} —  — $O-(CH_2CH_2O)_{10}H$	680
2	Неонол 9-12 (оксиэтилированный фенол со степенью оксиэтилирования 12)	C_9H_{19} —  — $O-(CH_2CH_2O)_{12}H$	748
3	Сульфонол (алкилбензосульфонат натрия)	C_nH_{2n+1} —  — $S(=O)_2O^- Na^+$, n=12-18	390
4	АБДМАХ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид)	 — $CH_2-N^+(CH_3)_2-C_nH_{2n+1}$, n=12-16 Cl^-	257.7

Было обнаружено, что максимальная адсорбция ионов кальция на поверхности бентонита из водного раствора стандартной жесткости (стандартная жесткая вода, 5.35 мг-экв/л ионов кальция) близка к теоретической, рассчитанной исходя из величины катионной обменной емкости, и составляет 19.24 мг/г бентонита. Присутствие поверхностно-активных веществ не приводит к снижению максимальной адсорбции ионов кальция во всех случаях за исключением катионного АБДМАХ, который полностью подавляет адсорбцию неорганических катионов (см. ниже).

Изотермы адсорбции различных ПАВ из водных растворов на поверхности бентонита в дистиллированной и жесткой воде представлены на рис 1-3. По изотермам поверхностного натяжения были рассчитаны максимальные значения адсорбции, площадь, занимаемая молекулой в адсорбционно-насыщенном слое, и значение толщины

адсорбционного слоя (табл. 2).

В случае сульфонола при расчетах адсорбционных параметров использовали значения внешней удельной поверхности, поскольку молекулы адсорбировались только на внешней поверхности бентонита (см. ниже).

Из графиков, представленных на рис. 1-3, следует, что полученные изотермы принадлежат к изотермам L2 типа [9]. Как видно из табл. 2, наибольшее значение адсорбции наблюдается в случае катионного АБДМАХ, который, как известно [10], при высоких концентрациях в растворе адсорбируется на отрицательно заряженной поверхности бентонита не только по ионообменному механизму, но также по механизму физической адсорбции. Повышение ионной силы раствора приводит к снижению растворимости КПАВ и существенному увеличению адсорбции АБДМАХ на поверхности бентонита.

Таблица 2. Максимальная адсорбция и параметры адсорбционных слоев ПАВ на границе раствор – бентонит.

№	Образец	$\Gamma_{MAX} \cdot 10^6$, моль/м ²	A_{MAX} , ммоль/100 г	S_{MOLE} , нм ²	δ , нм
1	Сульфонол	0.20	9.8	0.85	0.85
2	АБДМАХ	1.90	142.5	0.73	0.65
3	Неонол 9-10	0.94	70.5	1.49	0.84
4	Неонол 9-12	0.54	40.5	2.59	0.53
5	АБДМАХ + Ca ²⁺	3.3	247.5	0.42	1.12
6	Неонол 9-10 + Ca ²⁺	0.98	73.5	1.43	0.88
7	Неонол 9-12 + Ca ²⁺	0.56	42.0	2.49	0.55

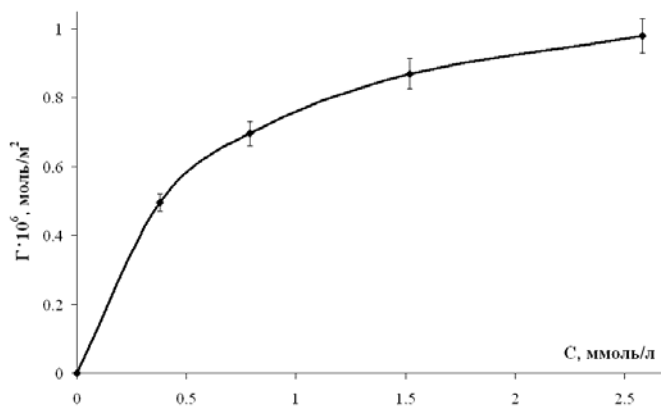


Рис. 1. Изотерма адсорбции сульфонола на бентоните в дистиллированной воде. Содержание твердой фазы 5 г/л.

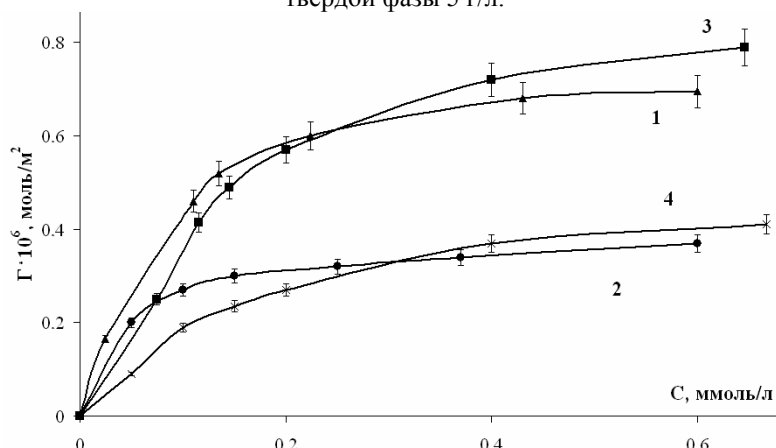


Рис. 2. Изотермы адсорбции НПВАВ на бентоните в дистиллированной воде и в присутствии ионов Ca^{2+} . 1, 3 – неонол 9-10 2,4 – неонол 9-12; 1,2 дистиллированная вода, 3,4 – жёсткая вода. Содержание твердой фазы 5 г/л.

Из всех исследуемых нами ПАВ менее всего адсорбируется сульфонол, являющийся анионным ПАВ, который при диссоциации в водной среде образует отрицательно заряженный ион. Протекание адсорбции сульфонола все же возможно благодаря образованию водородных связей и комплексных соединений с боковыми гранями бентонита [11, 12]. Адсорбция сульфонола в присутствии ионов Ca^{2+} не происходит, т.к. сульфонол с ионами Ca^{2+} образует нерастворимую соль, которая выпадает в осадок.

Величина адсорбция неионных ПАВ

класса оксиэтилированных алкилфенолов имеет промежуточные значения между адсорбцией АПАВ и КПАВ. С увеличением степени оксиэтилирования величина адсорбции заметно снижается, что хорошо согласуется с литературными данными [13]. В жесткой воде адсорбция НПВАВ увеличивается незначительно.

Рассчитанные по изотермам адсорбции геометрические параметры адсорбционного слоя сравнивались с полученными характеристиками адсорбционного слоя на границе раствор – воздух в присутствии и в отсутствие ионов кальция (табл. 3).

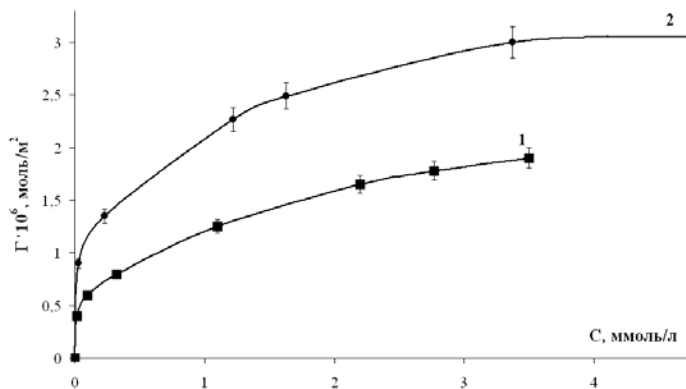


Рис. 3. Изотерма адсорбции АБДМАХ на бентоните из дистиллированной воды (кривая 1) и из жесткой воды (кривая 2). Содержание твердой фазы 5 г/л.

Площадь, занимаемая одной оксиэтилированной группой, составляет 0.16 нм^2 [7]; при этом прирост площади, занимаемой одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое, с увеличением оксиэтиленовой цепи на одну оксиэтиленовую группу в среднем составляет $4.0\text{-}4.5 \text{ \AA}$. Следовательно, теоретическая площадь, занимаемая одной молекулой неонола 9-10 должна составлять

$0.15 + 0.36 \sim 0,51 \text{ нм}^2$, а для неонола 9-12 $\sim 0.7 \text{ нм}^2$. Полученные нами значения площади, занимаемой молекулами, близки к теоретическим значениям, что свидетельствует об образовании на поверхности раствор-воздух монослоя, в котором гидрофобные группы находятся над поверхностью раздела, а оксиэтилированные цепи образуют клубки в водной фазе.

Таблица 3. Параметры адсорбционных слоев ПАВ на границе раствор-воздух.

№	Образец	$\Gamma_{\text{МАХ}} \cdot 10^6$, моль/м ²	$S_{\text{МОЛ}} \text{ нм}^2$	δ , нм
1	Сульфол	3.17	0.52	1.4
2	АБДМАХ	3.92	0.42	1.6
4	Неонол 9-10	3.30	0.50	2.2
5	Неонол 9-12	2.59	0.64	2.0
6	АБДМАХ + Ca ²⁺	3.97	0.40	1.7
7	Неонол 9-10 + Ca ²⁺	3.49	0.48	2.4
8	Неонол 9-12 + Ca ²⁺	2.72	0.61	2.2

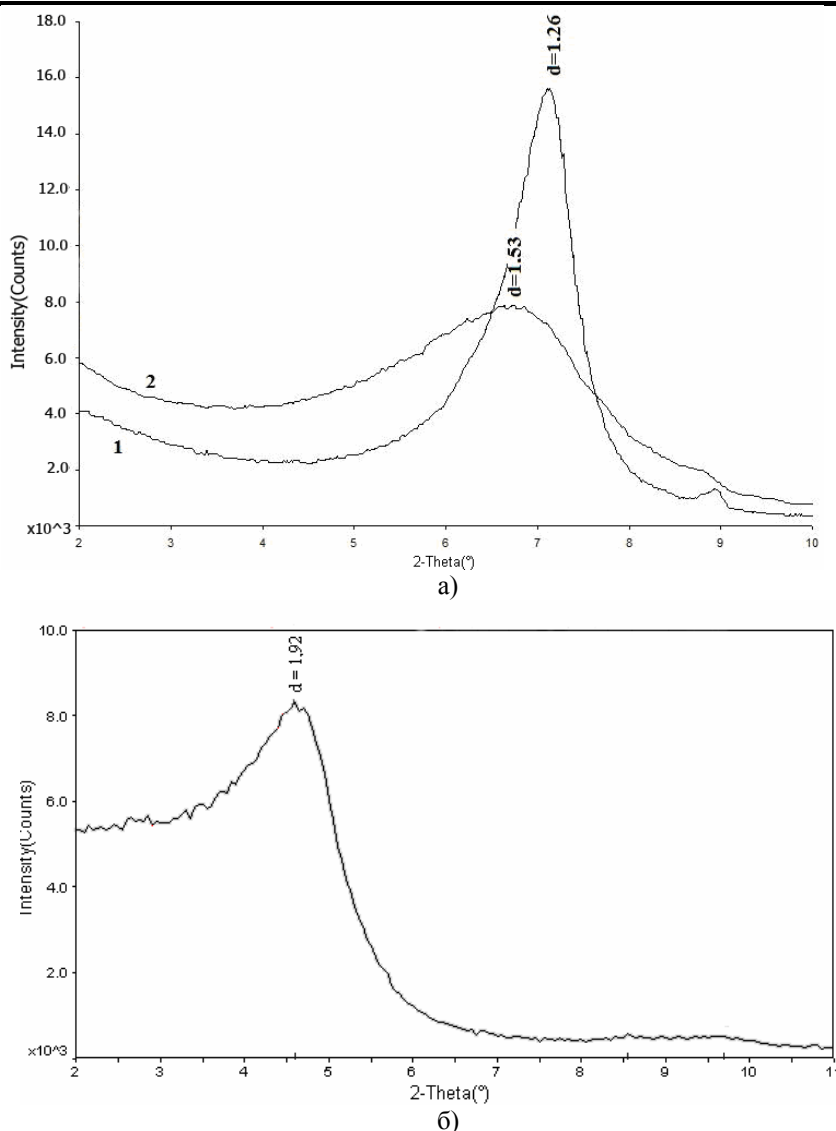


Рис. 4. Рентгенограммы бентонита.

а) – натриевый (1) и кальциевый (2) бентониты Даш-Салахлинского месторождения в области малых углов, б) монтмориллонит, обработанный АБДМАХ. Содержание твердой фазы 5 г/л, содержание АБДМАХ – 120 ммоль/ 100 г бентонита.

* Здесь и ниже, на рисунках приведены значения межплоскостных расстояний (в нм).

Увеличение площади, занимаемой одной молекулой на границе раздела раствор-бентонит, по сравнению с границей раздела раствор-воздух, свидетельствует об изменении расположения оксиэтилированных групп и углеводородного радикала. Как видно из представленных данных, молекулы ПАВ во всех случаях располагаются с меньшим наклоном по отношению к поверхности, что, по всей видимости, обусловлено межмолекулярным взаимодействием неполярных радикалов и оксиэтилированных частей молекул ПАВ с активными центрами на поверхности монтмориллонита [13]. При переходе от неонола 9-10 к неолу 9-12 максимальная адсорбция значительно снижается, так же как толщина адсорбционного слоя, а площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ на границе твердое тело – раствор, закономерно растет. Кроме того, в жесткой воде адсорбция НПАВ протекает более полно, и изменяется строение адсорбционного слоя, что может быть связано со снижением растворимости ПАВ и высаливающим действием электролита.

Для подтверждения указанных предположений о строении адсорбционных слоев, адсорбционные комплексы бентонит – ПАВ были исследованы методом РФА. На рис. 4 представлены рентгенограммы натриевого Даш-Салахлинского бентонита, переведенного в кальциевую форму путем обработки в жесткой воде (рис 4, а), а также рентгенограмма бентонита, модифицированного АБДМАХ (рис 4, б), полученные в мало-угловой области.

В результате адсорбции ионов кальция в стандартной жесткой воде происходит ионный обмен однозарядных натриевых катионов на двухзарядные ионы кальция. При этом межплоскостное расстояние по данным РФА увеличивается с 1.2 до 1.5 нм.

При модификации натриевого бентонита АБДМАХ путем обработки 1% водной суспензии бентонита при соотношении АБДМАХ – бентонит 120 мг-экв/ 100 г с последующей трехкратной отмывкой органо-бентонита от избытка ПАВ межплоскостное расстояние увеличивается с 1.2 до 1.9 нм, что соответствует плоской бислойной ориентации органических катионов в межслоевом пространстве. Кроме того, максимум дифракции в малоугловой области указывает на наличие в органо-бентоните слоев с псевдотрехслойной либо вертикальной наклонной структурой [14]. Наличие в межслоевом пространстве

бентонита слоев органических катионов с различной конформацией может быть связано с неравномерным распределением заряда на базальной поверхности частиц бентонита. В местах большей плотности заряда органические катионы вынуждены принимать более вертикальную конформацию, для полной нейтрализации отрицательно заряженных центров.

При обработке натриевого бентонита сульфенолом (рис. 5, а), максимум дифракции смещается в сторону больших углов, т.е. меньших межплоскостных расстояний. По всей видимости, при адсорбции молекулы сульфенола снижают степень гидратации катионов натрия в межслоевом пространстве, а таким образом адсорбция анионного ПАВ протекает только на внешней поверхности слоистого силиката, что хорошо согласуется с литературными данными [12, 13].

Было показано, что в случае неионогенных оксиэтилированных алкилфенолов при адсорбции молекулы проникают в межслоевое пространство частиц бентонита, образуя адсорбционные слои с плоскопараллельной структурой (рис. 5, б).

По справочным значениям длины связи С-С в предельных углеводородах 1.545 Å, С-О в простых эфирах – 1.426 Å, и угла ССО – 111° [15], были рассчитаны площади, занимаемые молекулой ПАВ в плоской конформации, и теоретические значения адсорбции, рассчитанные для случая, когда вся поверхность адсорбента заполнена молекулами неолов в плоской конформации. При площадях молекул $S_{0\text{ теор.}}$, равных 3.6 и 4.03 нм² для неонола 9-10 и 9-12, величина теоретической адсорбции $A_{\text{теор.}}$ составляет 34.6 и 30.9 ммоль/100 г, соответственно. Таким образом, можно предположить, что существует некоторая пороговая концентрация, при которой молекулы поверхностно-активных веществ находятся в плоской конформации, а при дальнейшем увеличении концентрации происходит либо переориентация молекул в пространстве и они принимают более вертикальное положение и приводят к деляминации (разупорядочиванию) кристаллической структуры бентонита в направлении OZ, либо наблюдается адсорбция молекул ПАВ или их агрегатов на внешней поверхности бентонита. В пользу первого предположения говорит тот факт, что при увеличении содержания обоих неолов

наблюдается снижение интенсивности базального рефлекса и увеличение диффракции в малоугловой области (рентгенограммы не приведены). Кроме того, эксперименты по десорбции показали, что даже после трех-

кратной промывки бентонита, модифицированного НПАВ, дистиллированной водой в адсорбционном комплексе остается не менее 80% (мольных) адсорбтива, закрепленного на поверхности бентонита.

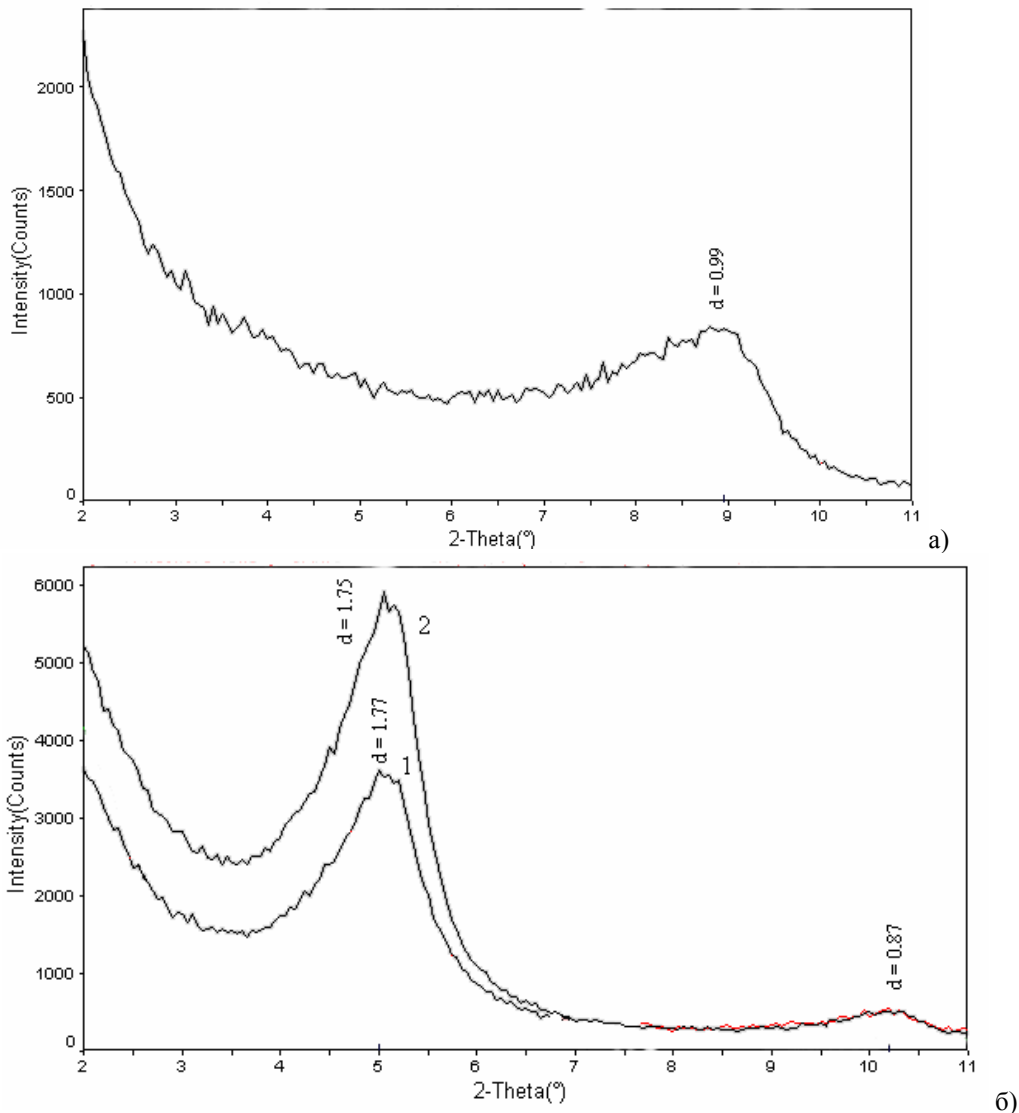


Рис. 5. Рентгенограммы бентонита.

а) – Даш-Салахлинский бентонит, обработанный сульфолом. Содержание твердой фазы 5 г/л, содержание сульфолола 50 ммоль/ 100 г бентонита, б – обработанный неоналами 9-10 (1) и неоналами 12 (2). Содержание твердой фазы 5 г/л, содержание неонов 50 ммоль/ 100 г.

Таким образом, в результате проведенных исследований было показано, что бентонит обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к катионным и неионогенным ПАВ, которая возрастает в присутствии ионов Ca^{2+} . Адсорбция анион-

ных ПАВ происходит в меньшей степени, однако также имеет достаточно большую величину, что позволяет рекомендовать бентонитовые глины в качестве адсорбентов для очистки от загрязнений поверхностно-активных веществ в сточных водах.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Zhu, L. Li. Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water / Li Zhu L., Zhang, J // Sci. Technol. – 1997. – Vol. 31, № 5. – P. 1407-1410.
2. Michot, L.J. Absorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays / L.J. Michot, T.J. Pinnavaia // Clays Clay Miner. – 1991. – Vol. 39. – P. 634-641.
3. Jaynes, W.F. BTEX sorption by organoclays: cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes / W.F. Jaynes, G.F. Vance // Soil Sci. Soc. – 1997. Vol. 60. – P. 1742-1749.

4. Волков, В.А. Поверхностно-активные вещества в моющих средствах и усилителях химической чистки / В.А. Волков. – М. : Легпромбытиздат, 1985. – 200 с.
5. Pokidko, B. V. An influence of different Fe-species on the rheological properties of bentonite suspensions / B. Pokidko, V. Krupskaya, L. Voevodin // Abstracts of Mineralogia Special Papers. 4th Mid-European Clay Conference. – Zakopane, Poland, 2008. – Vol.33. – P.133.2008.
6. Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я.Темкина, К.И.Попов. – М. : Химия, 1988. – 544 с.
7. Поверхностные явления и адсорбция: Практикум под ред. И.А. Туторского. – М. : ИПЦ МГАТХТ, 1999. – 66 с.
8. Janek, M. Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study / Janek M., G. Lagaly // Colloid Polym Sci. – 2003. – Vol. 281. – P. 293.
9. Giles, C.H. Studies on adsorption. XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids / C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa and D. Smith // J. Chem. Soc. acidity. – 1960. Vol. 3. P. 3973–3993.
10. Theng, B.K.G. Chemistry of clay-organic reactions / B.K.G. Theng. – Adam Hilger Ltd. : London, 1974. – 343 p.
11. Yalcin, T. A. Ece et al. By particle interactions and rheological properties of bentonites + ALS suspensions / T. Yalcin, T. A. Alemdar // Materials Letters. – 2002. – Vol.53. - P. 211–215.
12. Yalcin, T. A. The viscosity and zeta potential of bentonite dispersions in presence of anionic surfactants / T. A. Yalcin [et al] // Materials Letters. – 2002. – Vol.57. – P. 420–424.
13. Shen, Y.-H. Preparations of organobentonite using nonionic surfactants / Y.-H. Shen // Chemosphere. – 2001. – Vol. 44. – P.989-995.
14. Lee, S.Y. Delamination Behavior of Silicate Layers by Adsorption of Cationic Surfactants / S.Y. Lee, S.J. Kim // Journal of Colloid and Interface Science. – 2002. – Vol. 248. – P.231–238.
15. Краткий справочник физико-химических величин./Под. Ред. А.А. Радвеля и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.