

На правах рукописи

КОВАЛЕНКО ТАТЬЯНА АЛЕКСАНДРОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА
УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ
САПРОПЕЛЕЙ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Тюмень – 2010

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского» на кафедре неорганической химии

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Адеева Людмила Никифоровна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Баканов Вячеслав Иванович

кандидат химических наук, доцент
Хомич Вера Алексеевна

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Национальный
исследовательский Томский
политехнический университет», г. Томск

Защита диссертации состоится «03» декабря 2010 г. в 11 часов 30 минут на заседании диссертационного совета ДМ 212.274.11 при ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а, аудитория 410.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет».

Автореферат разослан «01» ноября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Ларина Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время большое внимание уделяется созданию углеродминеральных сорбентов (УМС) в связи с тем, что они сочетают в себе как свойства активированных углей, признанных одними из самых эффективных сорбционных материалов, так и минеральных сорбентов, таких как силикагели, алюмосиликаты. Неполлярная углеродная часть таких материалов благодаря действию ван-дер-ваальсовых сил эффективно адсорбирует из водной фазы органические соединения (красители, нефтепродукты, поверхностно-активные вещества), полярная минеральная часть извлекает из водной фазы ионы металлов по механизму ионного обмена. Применение УМС позволит увеличить диапазон извлекаемых веществ из растворов, расширить область возможного использования таких сорбентов в сорбционных технологиях.

Перспективным для синтеза УМС является природное возобновляемое органоминеральное сырье сапропель (озерный ил). На территории России сапропель встречается практически повсеместно, суммарные запасы его превышают 92 миллиарда тонн и в настоящее время не находят квалифицированного применения. Возрастание объемов сапропеля приводит к заболачиванию озер, наносящему урон окружающей природной среде.

Продукт карбонизации сапропеля, в силу исходного органоминерального состава сырья, будет содержать как углеродную часть (продукты карбонизации органических веществ), так и минеральную часть. В настоящее время данные по изучению физико-химических закономерностей сорбционных процессов на карбонизованных сапропелях для ионов металлов и органических веществ, как из индивидуальных растворов, так и из сложных, содержащих одновременно вещества различной природы, отсутствуют. Одновременная сорбция веществ различной природы может привести к изменению равновесных и кинетических характеристик процесса сорбции по сравнению с активированными углями или минеральными сорбентами взятыми отдельно, в связи с чем возникает необходимость в

изучении закономерностей сорбции различных веществ на сорбенте, обладающем сложной химической природой поверхности. Поэтому проведение таких исследований представляет научный интерес, а также может стать основой для сорбционной технологии комплексной очистки сточных вод от широкого круга загрязняющих веществ.

Целью настоящей работы является изучение физико-химических характеристик углеродминеральных сорбентов из сапропелей и исследование закономерностей сорбции органических веществ и ионов металлов из водной фазы на поверхности сорбентов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследование зависимости сорбционной активности углеродминеральных сорбентов из сапропелей от температуры их карбонизации;
- исследование состава и физико-химических характеристик УМС, полученных из сапропелей;
- изучение кинетических закономерностей, равновесия адсорбции органических веществ углеродминеральными сорбентами;
- изучение кинетических закономерностей, равновесия, механизма сорбции ионов тяжелых металлов углеродминеральными сорбентами;
- изучение совместного извлечения углеродминеральными сапропелевыми сорбентами ионов металлов и органических веществ из модельных растворов;
- выяснение возможности совместного извлечения углеродминеральными сорбентами ионов тяжелых металлов и органических веществ из сточных вод промышленного предприятия.

Научная новизна работы может быть охарактеризована следующими положениями:

- показано, что сорбенты, полученные карбонизацией сапропелей, являются мезо-макропористыми углеродминеральными, поверхность сорбентов представлена как углеродными, так и минеральными фрагментами;

- установлено, что полученные сорбенты способны как адсорбировать полярные и неполярные органические вещества, так и поглощать катионы металлов путем ионного обмена. Определены значения сорбционной емкости по нефтепродуктам, поверхностно-активным веществам, фенолу, тяжелым металлам. Установлены ряды активности для УМС из сапропеля по органическим веществам, ионам металлов;
- установлен ионообменный механизм сорбции ионов металлов. Показано, что сорбция органических веществ и ионов металлов имеет неаддитивный характер при их совместном присутствии в растворе;
- установлено, что лимитирующей стадией процесса сорбции как метиленового голубого, так и ионов меди (II) из водных растворов на УМС является внешняя диффузия. Рассчитаны коэффициенты диффузии и энергии активации процессов сорбции.

Достоверность экспериментальных данных обеспечивается применением надежных физико-химических методов с использованием современных сертифицированных приборов и аттестованных методик, а также обработкой данных статистическими методами.

Практическая значимость работы:

- определены оптимальные температурные условия получения сорбентов из сапропелей различных типов, способных одновременно извлекать вещества различной природы из водных растворов;
- проведенными испытаниями показано, что сапропелевые сорбенты эффективны при комплексной очистке сточных вод радиозавода от загрязнителей различной природы (ионов тяжелых металлов, нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ) до показателей ПДК;
- предложен вариант использования имеющихся повсеместно огромных запасов сапропеля, которые до настоящего времени не находят квалифицированного применения.

На защиту выносятся:

- зависимость сорбционной активности УМС из сапропелей от температурных условий их получения;
- результаты исследования состава и физико-химических характеристик УМС из сапропелей;
- закономерности, установленные при исследовании кинетики и равновесия сорбции органических веществ и ионов металлов на УМС из сапропеля;
- закономерности совместного сорбционного извлечения ионов тяжелых металлов и органических веществ сорбентами из сапропеля.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: VIII Всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2007), Международных научных школах – конференциях студентов и молодых ученых «Экология Южной Сибири и сопредельных территорий» (Абакан, 2007, 2008), II международной научно-практической конференции «Эколого-экономическая эффективность природопользования на современном этапе развития Западно-Сибирского региона» (Омск, 2008), VII Международной научно-практической конференции «Природоресурсный потенциал, экология и устойчивое развитие регионов России» (Пенза, 2009), I Международном конгрессе «Цветные металлы Сибири – 2009» (Красноярск, 2009), Международной научно-практической конференции «Чистая вода – 2009» (Кемерово, 2009), II Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2009), VII Международной научно-технической конференции «Динамика систем, механизмов, машин» (Омск, 2009), региональной научно-технической конференции «Омское время – взгляд в будущее» (Омск, 2010), Всероссийской научной молодежной школо-конференции «Химия под знаком «Сигма» (Омск, 2010), XIV Всероссийском симпозиуме «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва, 2010).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, в

том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 126 страницах, включая 24 рисунка, 30 таблиц и 2 листа приложений. Список литературы насчитывает 154 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, охарактеризована научная новизна полученных результатов, отражена их практическая значимость, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе представлен обзор литературных данных по структуре, свойствам, химии поверхности пористых углеродных и минеральных сорбентов. Рассмотрены их сорбционные возможности по отношению к органическим веществам и ионам металлов. Показано, что ни один из видов используемых минеральных или углеродных сорбентов не способен извлекать из водных растворов как органические вещества, так и ионы металлов. Разрабатываемые в настоящее время углеродминеральные сорбенты, получаемые в основном искусственным смешиванием компонентов (например, активированного угля и силикагелей, алюмосиликатов), не обладают однородностью и достаточной механической прочностью. На основании анализа литературных данных сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описаны методики получения УМС из сапропелей, методики исследования состава исходных сапропелей и сорбентов из них. Приведены методики изучения физико-химических характеристик, пористой структуры УМС, методики исследования адсорбционной активности согласно ГОСТ, а также сорбционной способности по органическим веществам и ионам металлов. Результаты всех экспериментов из параллельных определений (n от 3 до 5) были подвергнуты статистической обработке при доверительной вероятности 0,95.

УМС получены карбонизацией сапропелей в среде аргона в течение 2 часов при температурах 500 – 1000°C в ИППУ СО РАН (г. Омск).

Термический анализ образцов проводили на термическом анализаторе STA449-QMS403c (Netzsch) в потоке аргона с масс-спектрометрическим анализом отводимых газов. Элементный состав изучали методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии на приборе ARL OPTIM`X “ТЕРМО”. Элементный CNH – анализ осуществляли на приборе Carlo Erba 1106. Минералогический состав образцов изучали на рентгеновском стационарном дифрактометре ДРОН – 3. Рентгеноспектральный микронзондовый анализ образцов УМС осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа JSM – 6460LV (JEOL, Japan) со встроенным энергодисперсионным спектрометром INCA Energy - 350 (Oxford Instrument). Пористая структура УМС изучалась методами ртутной порометрии («Porosimeter 2000») и низкотемпературной адсорбции азота («Sorptomatic 1900»). ИК-спектры регистрировали на ИК – Фурье спектрометре «Spectrum One FT-IR» фирмы Perkin-Elmer в области частот 4000 – 400 см⁻¹.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию состава сапропелей как исходного материала для получения УМС, а также изучению состава, физико-химических свойств и пористой структуры УМС из сапропелей.

Исследование состава сапропелей. Исходными материалами для получения УМС служили сапропели пяти озер Омской области, относящиеся к кремнеземистому и органическому типам по общепринятой классификации М.З. Лопотко и отличающиеся друг от друга содержанием минеральных веществ (МВ) – от 17 до 64 % масс.

Термический анализ сапропелей (рис. 1) показал, что при подъеме температуры выше 200°C начинается интенсивный распад органических веществ, а также протекает процесс дегидратации глинистого вещества. В температурном интервале 550–700°C происходит карбонизация органических веществ. Экзотермический эффект при температуре 800 – 950°C

относится к разложению глинистых минералов (монтмориллонит, каолинит), протекающему без изменения массы.

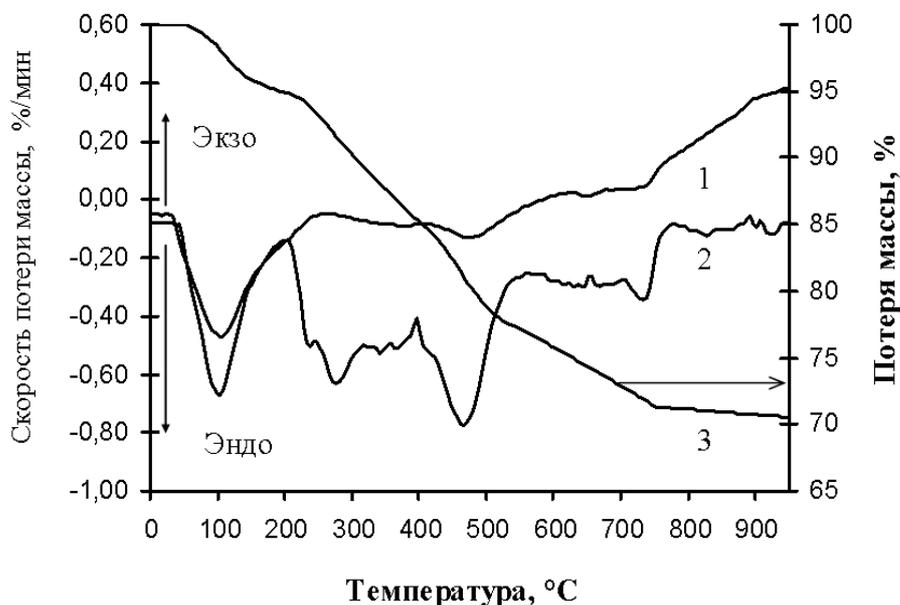


Рис. 1. Кривые термического анализа кремнеземистого сапропеля (МВ 64% масс.): 1 – ДТА; 2 – ДТГ; 3 – ТГ

Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что золы исследуемых сапропелей характеризуются примерно одинаковым химическим составом, в котором преобладают оксиды кремния (57 – 68 % масс.) и алюминия (9,5 – 14,7% масс.). Часть кремния в составе сапропелей находится в форме аморфного кремнезема, накапливающегося биогенным путем из створок диатомовых водорослей. На рис. 2 представлены дифрактограммы сапропеля (содержание МВ 64% масс.) и его золы. Вид дифрактограммы золы сапропеля (рис. 2, б) указывает на наличие в пробе аморфной фазы. Установлено, что в золе сапропеля содержится аморфный кремнезем, что подтверждается уменьшением ее массы на 2 – 9 % при двукратной обработке 5% раствором карбоната натрия. На дифрактограмме после такой обработки появляется несколько новых пиков, имеющиеся ранее пики становятся более интенсивными.

В нативных сапропелях (рис. 2, а) и их золах также обнаружены кварц и алюмосиликаты (анортотлаз $\text{Na}_{0,71}\text{K}_{0,29}\text{AlSi}_3\text{O}_8$ и санидин KAlSi_3O_8).

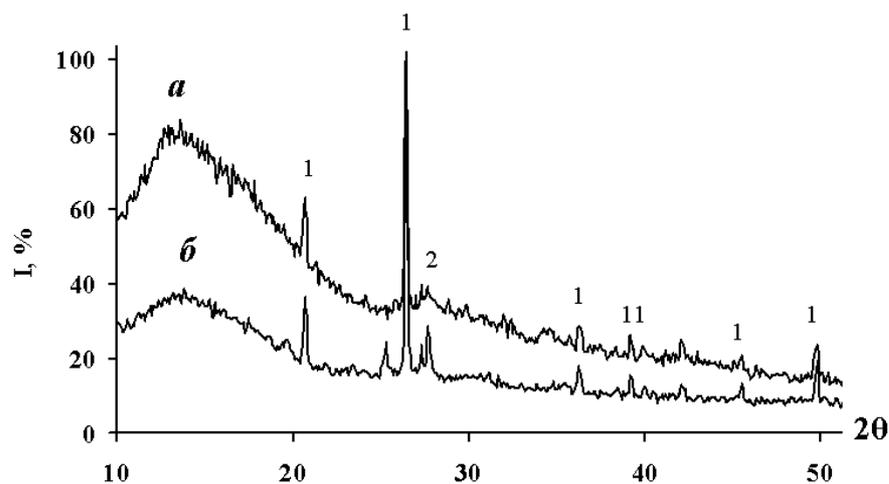


Рис. 2. Дифрактограммы сапропеля, содержащего 64 % масс. МВ (а) и его золы (б): 1 - кварц; 2 - алюмосиликаты

Выбор оптимальных условий получения УМС из сапропелей с различным содержанием МВ проведен по их адсорбционной активности согласно ГОСТ по отношению к стандартным веществам – метиленовому голубому (МГ) и йоду. Степень обгара (потеря массы) при повышении температуры карбонизации с 500 до 1000°C закономерно увеличивается, достигая для УМС из кремнеземистых сапропелей (*УМС – К*) величин 9,5 – 12,5%, для УМС из органических сапропелей (*УМС – О*) величин 17,0 – 22,9%.

Для всех УМС адсорбционная активность по йоду достигает максимума при 700 – 800°C (рис. 3). Аналогичные зависимости получены при адсорбции МГ на УМС. Уменьшение адсорбционной способности при увеличении температуры карбонизации выше 800°C можно объяснить окончанием процессов формирования пористой углеродной структуры и началом ее уплотнения. Таким образом, оптимальная температура карбонизации сапропелей составляет 700 – 800°C. Дополнительная активация водяным паром образцов УМС до степеней обгара 3 – 17% приводит к увеличению адсорбционной активности по йоду на 5 – 15%, по МГ на 5 – 7%, т.е. является нецелесообразной.

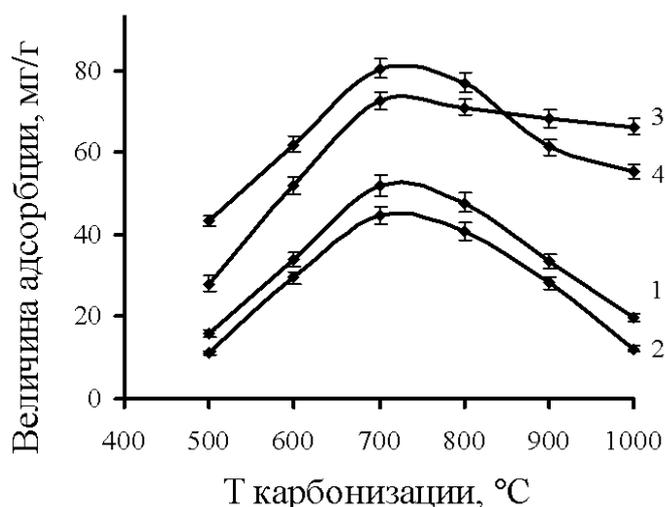


Рис. 3. Зависимость величины адсорбции йода от температуры карбонизации на: 1 – УМС-К из сапропеля (64% масс. МВ); 2 – УМС-К из сапропеля (46% масс. МВ); 3 – УМС-О из сапропеля (27% масс. МВ); 4 – УМС-О из сапропеля (17% масс. МВ)

Исследование химического состава сорбентов. Элементный *CHN*-анализ УМС показал, что содержание углерода в УМС – О (35,7 – 52,3 % масс.) значительно выше, чем в УМС – К (6,3 – 12,0 % масс.). Образцы УМС – К имеют большее содержание минеральных веществ (80 – 88 % масс.), чем УМС – О (40 – 53 % масс.). В дальнейшем рядом с маркировкой образца (УМС – К или УМС – О) будет указываться содержание МВ в сорбенте. Механическая прочность на сжатие образцов УМС – К (64 МПа) выше, чем у образцов УМС – О (58 МПа), что связано с более высоким содержанием МВ в образцах УМС – К. Рентгенофлуоресцентным анализом сорбентов установлено, что в минеральной части сорбентов преобладают соединения кремния (23 – 54% масс.), алюминия (4 – 12 % масс.), железа (2 – 4 % масс.) и кальция (2 – 6 % масс.).

Электронная микрофотография поверхности образца УМС – К (88 % масс. МВ) с указанием точек анализа светлой рамкой и плюсами приведена на рис. 4. Рентгеновский спектр, полученный со всего участка, представлен на рис. 5. Выбранные точки анализа имеют различный элементный состав, отличающийся также и от состава всего обозначенного участка (табл. 1). Так, например, в точке анализа, обозначенной как Спектр 2, не обнаружено углерода, а в точке анализа, отвечающей Спектру 3, содержание углерода составляет 39,3 % масс. Полученные данные свидетельствуют о том, что

поверхность сорбента представляет собой сочетание углеродных и минеральных фрагментов.

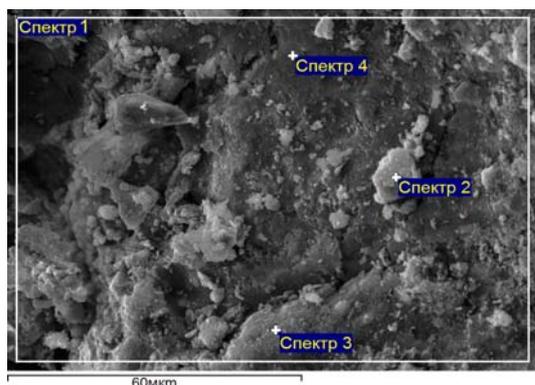


Рис. 4. Электронная микрофотография поверхности УМС – К (88 % масс. МВ)

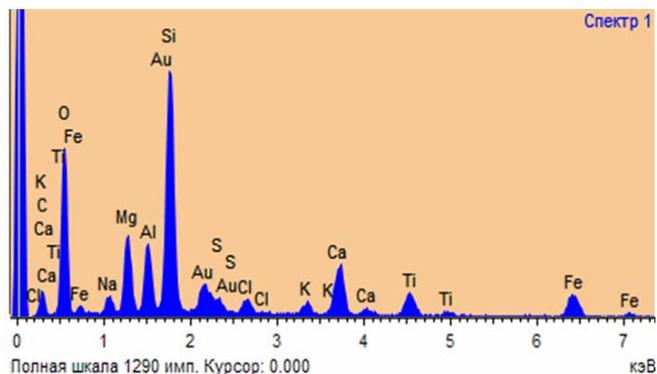


Рис. 5. Рентгеновский спектр участка поверхности УМС – К (88 % масс. МВ)

Таблица 1

Рентгеноспектральный анализ поверхности УМС

Элемент	Содержание элементов, % масс.			
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4
C	11,2±0,4	не обнар.	39,3±0,8	7,45±0,3
Si	12,4±0,6	13,4±0,4	6,5±0,2	3,8±0,1
O	52,8±1,0	53,8±0,9	44,0±0,8	53,3±1,0
Al	3,5±0,1	4,7±0,2	2,6±0,1	1,5±0,1

Наличие в составе УМС аморфного кремнезема (в количестве 2 – 7 % масс.) установлено гравиметрически, а также подтверждено стехиографическим методом дифференцирующего растворения в растворителях с различным химическим потенциалом (H₂O, HCl, HF). Причем содержание аморфного кремнезема в УМС увеличивается с возрастанием содержания МВ в сорбентах.

Изучение пористой структуры УМС с различным содержанием МВ показало, что все полученные УМС являются мезо-макропористыми материалами. Для УМС – К соотношение $V_{\text{мезо}}:V_{\text{макро}}$ составляет 1:1,5÷1:2; $V_{\Sigma} = 0,20 - 0,25 \text{ см}^3/\text{г}$; $R_{\text{ср.}} = 38 - 100 \text{ нм}$; $S_{\text{уд.}} = 53 - 55 \text{ м}^2/\text{г}$; для УМС – О соотношение $V_{\text{мезо}}:V_{\text{макро}}$ равно 1:4 ÷ 1:5; $V_{\Sigma} = 0,75 - 0,90 \text{ см}^3/\text{г}$; $R_{\text{ср.}} = 700 - 1000 \text{ нм}$; $S_{\text{уд.}} = 87 - 100 \text{ м}^2/\text{г}$. Мезо-макропористая структура УМС из сапропелей перспективна в процессах адсорбции веществ из водных растворов.

Таким образом, проведенные исследования физико-химических свойств, химического состава и пористой структуры УМС позволяют сделать вывод о том, что УМС из сапропеля благодаря наличию углерода, аморфного кремнезема перспективны для сорбции веществ различной природы.

В четвертой главе исследованы адсорбционный (по отношению к органическим веществам) и ионообменный (по отношению к ионам металлов) механизмы сорбции из водных растворов на УМС из сапропелей.

Адсорбционное извлечение органических веществ углеродминеральными сорбентами. Для УМС с различным содержанием МВ, полученных карбонизацией при 700°C, определены величины адсорбции в равновесных условиях по отношению к растворенным нефтепродуктам (НП) – дизельному топливу, фенолу, анионоактивному поверхностно-активному веществу (АП АВ) – додецилсульфату натрия. Показано, что увеличение содержания МВ в УМС не уменьшает адсорбцию ни одного из перечисленных органических веществ (ОВ), которая при исходной концентрации органического вещества 0,10 г/л, Т:Ж=1:20, продолжительности контакта 24 часа составляет (мг/г): по НП – 45,1±1,3; по АП АВ – 30,0±1,2; по фенолу – 7,2±0,3. Величины адсорбции ОВ на УМС из сапропелей сравнимы с определенными в тех же условиях величинами на активированном угле марки БАУ-А (АП АВ – 45,0±1,4 мг/г; НП – 35,0±1,3 мг/г; фенол – 10,2±0,3 мг/г).

На рис. 7 приведены изотермы адсорбции НП, П АВ, фенола на УМС – К (88% масс. МВ). Для НП экспериментальные адсорбционные данные удовлетворительно описываются уравнением Фрейндлиха $a = 10,3 \cdot C^{1/2,2}$. По внешнему виду изотермы адсорбции П АВ и фенола относятся к I типу по классификации БЭТ. Полученные изотермы удовлетворительно описываются уравнением Лэнгмюровского типа для АП АВ $a = 323 \cdot \frac{0,12 \cdot C}{1 + 0,12 \cdot C}$; для фенола

$$a = 7,1 \cdot \frac{0,038 \cdot C}{1 + 0,038 \cdot C}$$

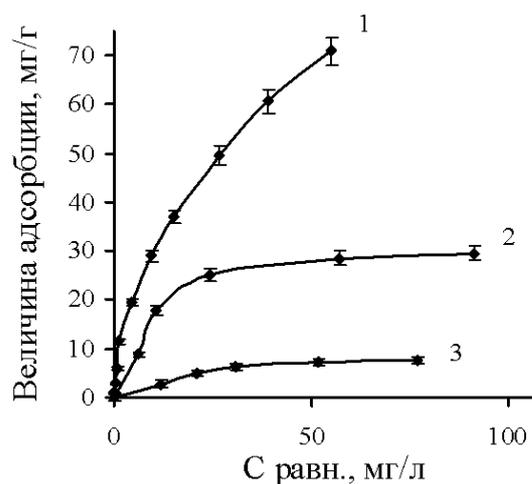


Рис. 7. Изотермы адсорбции на УМС – К (88 % масс. МВ): 1 – НП; 2 – АПАВ; 3 – фенол

Так как УМС из сапропеля содержит не только углеродную, а также полярную минеральную часть, то к дисперсионным силам притяжения при адсорбции ОВ добавляются индукционные силы, вызванные притяжением диполя, индуцированного в молекуле адсорбтива электростатическим полем. Поэтому механизм адсорбции ОВ, особенно полярных, на УМС будет более сложным, чем это бы имело место в случае углеродных сорбентов, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 8). После адсорбции АПАВ, фенола и ацетона для свойственной УМС полосы валентных колебаний связи Si – О при 1019 см^{-1} наблюдается сдвиг на $15 - 30\text{ см}^{-1}$ в сторону больших частот, что говорит о наличии дополнительного взаимодействия адсорбированных ОВ с минеральной составляющей сорбента.

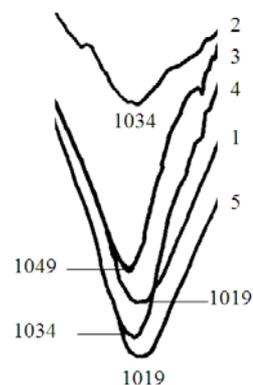


Рис. 8. Фрагмент ИК-спектров УМС – К (88 % масс. МВ) до (1) и после адсорбции АПАВ (2), фенола (3), ацетона (4), НП (5)

Построен ряд активности для образца УМС – К (88 % масс. МВ) при сорбции различных ОВ, в том числе ПАВ (анионоактивного ПАВ – додецилсульфата натрия, катионоактивного ПАВ – бромида тетра-*n*-бутиламмония). При сопоставлении коэффициентов распределения, рассчитанных для ОВ при их адсорбции из индивидуальных водных

растворов на сорбенте, получен следующий ряд: АПАВ > МГ > КПАВ > > *n*-пентанол > глицерин \approx фенол > ацетон > этиленгликоль.

В экспериментально полученном ряду активности предпочтительность сорбции возрастает с увеличением размера молекул.

Ионообменное извлечение углеродминеральными сорбентами ионов металлов. Определена сорбционная способность УМС, полученных карбонизацией при 700°C, в зависимости от содержания в них МВ (рис. 9) по отношению к ионам Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} . Величины адсорбции определялись при $\text{pH}=4,0$ в статических условиях, исходная концентрация ионов металлов составляла 1,0 мг/мл. Бóльшее содержание силанольных групп на поверхности УМС – К объясняет большее значение величин сорбции ионов по сравнению с сорбентами УМС–О.

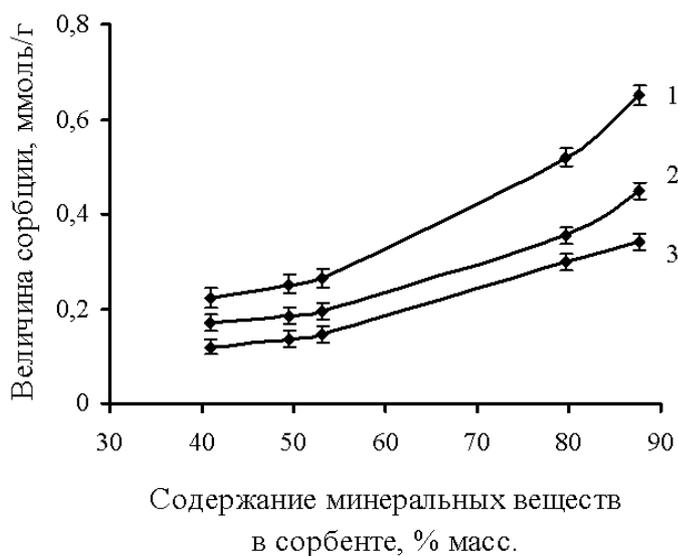
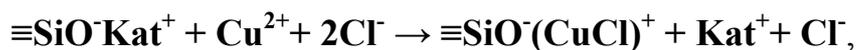


Рис. 9. Величины сорбции ионов металлов на УМС с различным содержанием МВ: 1 – хрома (III); 2 – меди (II); 3 – никеля (II)

Исследование механизма сорбции ионов металлов на УМС. В растворе после сорбции Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} достоверно обнаруживались ионы натрия и калия (в суммарных количествах 15 – 35 ммоль/л), что не наблюдалось при контакте сорбента с дистиллированной водой. Присутствие ионов щелочных металлов в растворе после установления сорбционного равновесия свидетельствует об ионообменном механизме сорбции катионов металлов на

УМС. Ионный обмен катионов на УМС на примере иона меди (II) может быть представлен следующей схемой:



где Kat^+ – обменный катион (H^+ , K^+ , Na^+).

Ионообменный механизм сорбции также подтверждается данными ИК – спектроскопии УМС до и после сорбции ионов Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . Например, в ИК – спектре сорбента после сорбции Cu^{2+} (рис. 6, б) по сравнению с ИК – спектром исходного сорбента (рис. 6, а) произошло смещение полосы 1019 см^{-1} , характерной для кремнезёмов, на 15 см^{-1} в сторону больших частот. При обмене иона H^+ или щелочного металла на ион меди (II), обладающий большей электроотрицательностью и способный конкурировать с атомом кремния за электронную плотность на кислороде, кратность силоксановой связи в группировке $\equiv\text{SiO}^-\text{Cu}^+$ понижается, что вызывает упрочнение связей в мостиках $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, и как следствие, сдвиг полосы поглощения в область больших частот (на 15 см^{-1}).

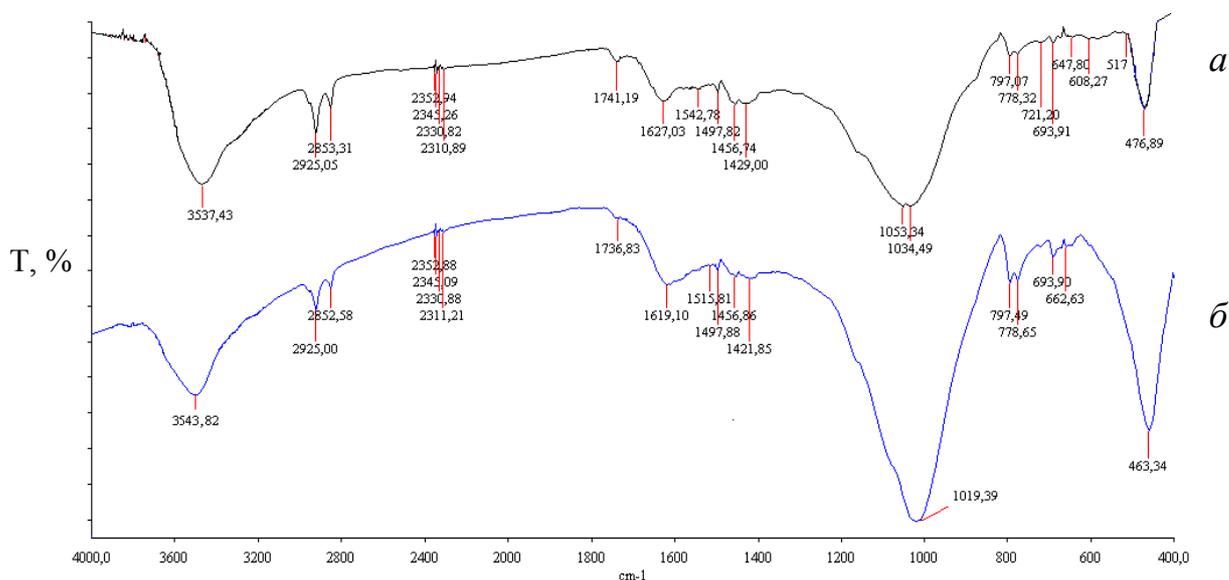


Рис. 6. ИК – спектры УМС – К (88 % масс. МВ): а – исходный; б – после сорбции Cu^{2+}

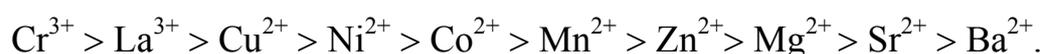
Дальнейшие исследования проводились на УМС – К (88 % масс. МВ) как показавшем наилучшие результаты при сорбции ионов металлов. При изучении зависимости сорбции ионов металлов на УМС от величины рН показано, что в интервале рН от 1 до 5 сорбция возрастает до рН = 4 и достигает значения, которое при дальнейшем росте рН (от 4 до 5) практически

не изменяется. Такая зависимость объясняется тем, что силанольные группы, связывающие металлы по механизму ионного обмена, обладают слабокислыми свойствами и диссоциируют в заметной степени при $\text{pH} \geq 2$.

Полученные изотермы сорбции Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} относятся к I типу по классификации БЭТ, описывающему случай мономолекулярной сорбции на однородной поверхности, и могут быть удовлетворительно описаны уравнением Лэнгмюра: для ионов хрома (III) $a=0,66 \cdot \frac{0,59 \cdot C}{1+0,59 \cdot C}$, для ионов меди (II) $a=0,39 \cdot \frac{0,46 \cdot C}{1+0,46 \cdot C}$, для ионов никеля (II) $a=0,36 \cdot \frac{0,44 \cdot C}{1+0,44 \cdot C}$. Таким образом, статическая обменная емкость УМС – К (88 % масс. МВ) составила по ионам никеля (II) 0,36 ммоль/г (20,0 мг/г), меди (II) 0,39 ммоль/г (24,0 мг/г), хрома (III) 0,66 ммоль/г (34 мг/г).

С целью получения термодинамических данных, характеризующих процесс сорбции, были определены константы равновесия сорбции ионов меди (II) и никеля (II) при температурах 293 и 313 К. Из этих данных рассчитаны изменения термодинамических параметров (ΔH , ΔG , ΔS). Изменения изобарно-изотермического потенциала в процессе сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} на УМС составляют $-1,1$ и $-2,0$ кДж/моль соответственно.

Установлен ряд активности при сорбции ионов металлов из хлоридных растворов в статических условиях при значении $\text{pH} = 4,0$ и исходной концентрации ионов 1,0 мг/мл. По способности поглощаться УМС из сапропеля данные катионы согласно рассчитанным значениям коэффициентов распределения можно расположить в следующий ряд:



При поглощении катионов на УМС сродство ионов к поверхности определяется наряду с электростатическими силами также и дополнительным донорно-акцепторным взаимодействием, повышающим ковалентность связи $\text{Me}^{n+}-\text{O}^-$ и связанным со значением электроотрицательности металла.

Изучение одновременной сорбционной способности УМС по отношению к иону меди (II) и одному из органических веществ

(нефтепродукту, АПАВ, фенолу, МГ) проводилось на образце УМС – К (88 % масс. МВ). Поочередно были приготовлены растворы ионов меди (II) с каждым из органических веществ с соотношением молярных концентраций 1:1, 1:2, 1:3 и определены величины адсорбции каждого компонента на УМС. Концентрация ионов меди (II) во всех растворах была постоянна. Для осуществления сравнений были также определены величины адсорбции из индивидуальных растворов с соответствующей концентрацией. Полученные величины адсорбции органических веществ и ионов меди (II), как из индивидуальных растворов, так и из смесей (растворов, содержащих одновременно ионы меди (II) и органическое вещество) свидетельствуют о преимущественной сорбции из смешанных растворов органических веществ (в случае АПАВ и НП), ионов меди (из растворов с МГ). Величины сорбции фенола и ионов меди (II) при совместной их сорбции уменьшаются по сравнению с величинами сорбции из индивидуальных растворов. Проведенное исследование показало, что УМС обладает бифункциональными свойствами, т.е. одновременно способен извлекать из водных растворов, как ионы металлов, так и ОВ. Однако одновременная сорбция органического вещества и ионов металла из водного раствора углеродминеральным сорбентом из сапропеля носит неаддитивный характер.

Кинетические закономерности сорбции ОВ и ионов металлов из индивидуальных растворов установлены на примере ионов меди (II) и метиленового голубого на УМС – К (88 % масс. МВ). Во всех экспериментах исходная концентрация МГ составляла 1,0 мг/мл (3,1 моль/л), концентрация Cu^{2+} – 1,0 мг/мл (15,7 ммоль/л). Установлено, что скорость сорбции как МГ, так и Cu^{2+} на УМС повышается при увеличении *размера частиц* сорбента, что указывает на диффузионный тип кинетики. Применение *метода прерывания* контакта фаз показало, что скорость сорбции на УМС как МГ, так и Cu^{2+} до прерывания оказывается равной скорости после прерывания ($\Delta t=24$ часа), что говорит в обоих случаях в пользу внешнелиффузионного процесса. В экспериментах установлено, что скорость сорбции МГ и Cu^{2+} на

УМС повышалась с увеличением интенсивности перемешивания (в изученном интервале оборотов мешалки от 120 до 600 об./мин.), что говорит о внешнедиффузионном контроле процесса сорбции. Применением уравнения первого закона Фика для описания полученных данных найдены константы скорости сорбции и коэффициенты диффузии при сорбции Cu^{2+} и МГ (табл. 2). Значения энергии активации вычислены графически (рис. 10).

Таблица 2

Кинетические характеристики сорбции МГ и Cu^{2+} на УМС

Т, К	Константа скорости K (с^{-1}) сорбции		Коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$		Энергия активации, кДж/моль	
	МГ	Cu^{2+}	МГ	Cu^{2+}	МГ	Cu^{2+}
293	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-9}$	12,1	17,5
303	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-8}$	$8,5 \cdot 10^{-9}$		
313	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$		
333	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$		

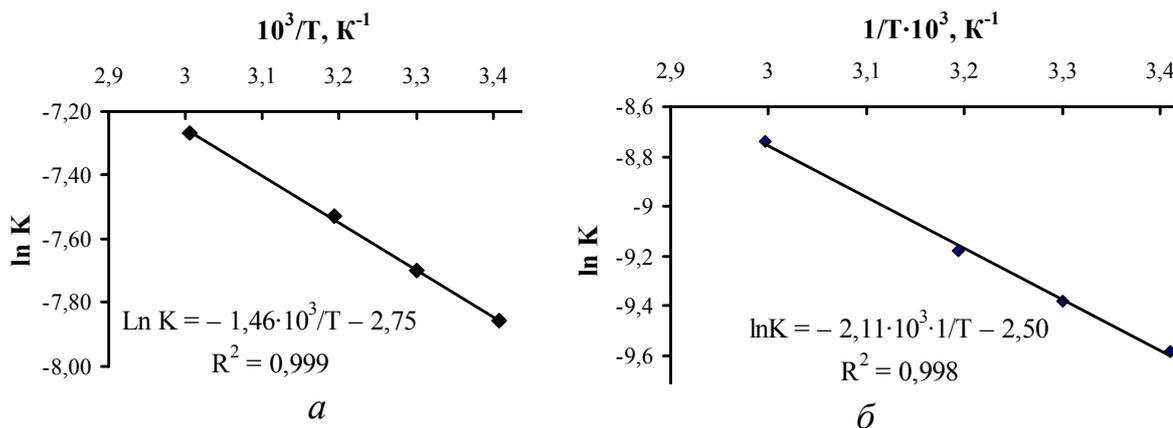


Рис. 10. Зависимость константы скорости K от температуры T при сорбции метиленового голубого (а) и ионов меди (II) (б) на УМС

Таким образом, полученные кинетические характеристики сорбции подтверждают, что кинетика сорбции МГ и ионов меди (II), несмотря на различный механизм сорбции на УМС, определяется одной и той же стадией внешней диффузии, характерной для мезо-макропористых сорбентов.

Установлена **возможность десорбции** как ОВ, так и ионов металлов с поверхности УМС и повторного использования регенерированного сорбента. При повторной сорбции на регенерированных сорбентах величины сорбции составляют от первоначальных 70–79% по ионам металлов, 65–96 % по ОВ.

Исследование эффективности УМС из сапроделя на стадии доочистки сточных вод радиозавода. УМС, способные одновременно

извлекать из водных растворов вещества различной природы, могут найти широкое практическое применение. Образец УМС – К (88 % масс. МВ) испытан на стадии доочистки сточных вод ОАО «Омское производственное объединение «Радиозавод им. А.С. Попова» (Релеро)». В сточных водах (СВ) предприятия, прошедших очистные сооружения, по *всем* показателям превышены значения ПДК. Результаты доочистки СВ сорбентом, проведенной в статическом режиме при соотношении Т:Ж = 1:40, продолжительности контакта 3 часа, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты доочистки сточной воды на УМС

Показатель, единицы измерения	Исходная СВ	СВ после доочистки на УМС	Степень очистки, %	ПДК _{рыб- хоз.}
ХПК, мг О/л	330	23	93,0	30
Нефтепродукты, мг/л	4,6	0,01	99,8	0,05
Неионогенные ПАВ, мг/л	9,7	0,01	99,9	0,1
Ионы меди (II), мг/л	2,05	0,001	99,9	0,001
Ионы никеля (II), мг/л	0,50	0,004	99,2	0,01
Ионы цинка (II), мг/л	0,30	0,005	98,3	0,01
Ионы свинца (II), мг/л	0,24	0,005	97,9	0,01

Высокая эффективность применения УМС из сапропеля для одновременной доочистки сточных вод радиозавода как от ОВ, так и ионов тяжелых металлов до норм ПДК в рыбохозяйственных водоемах подтверждена актом испытаний.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что наибольшей сорбционной емкостью среди углеродминеральных сорбентов, полученных из сапропелей, обладают сорбенты, карбонизованные при температуре 700 – 800°C.
2. Показано, что полученные сорбенты имеют мезо-макропористую структуру ($V_{\text{мезо}}: M_{\text{макро}} = 1:1,5 \div 1:5$, $R_{\text{ср.}} = 38 - 1000$ нм), поверхность сорбентов представлена как углеродными, так и минеральными фрагментами.
3. Показано, что адсорбция органических веществ на УМС из сапропеля описывается уравнением лэнгмюровского типа (для АПАВ $a_{\infty}=32,3$ мг/г, $b=0,12$; для фенола $a_{\infty}=7,1$ мг/г, $b=0,038$) и уравнением Фрейндлиха (для нефтепродуктов $a = 10,3 \cdot C^{1/2,2}$). Установлено, что при адсорбции

органических веществ из водных растворов на УМС с возрастанием размера молекул органических веществ увеличивается коэффициент их распределения.

4. Установлено, что сорбция ионов металлов протекает по механизму ионного обмена и описывается уравнением Лэнгмюра (для ионов хрома (III) $a_{\infty}=0,66$ ммоль/г, $b=0,59$; меди (II) $a_{\infty}=0,39$ ммоль/г, $b=0,46$; никеля (II) $a_{\infty}=0,36$ ммоль/г, $b=0,44$). При переходе в ряду активности от ионов хрома (III) к ионам бария коэффициенты распределения уменьшаются более чем в 20 раз.

5. Показано, что сорбция катионов металлов и органических веществ, определенная по метиленовому голубому и ионам меди, на УМС лимитируется стадией внешней диффузии сорбтива. Значения коэффициентов диффузии в интервале температур 293 – 313К при сорбции на углеродминеральном сорбенте составляют для метиленового голубого $(4,3 - 7,2) \cdot 10^{-8}$ м²/с, для ионов меди $(7,0 - 15) \cdot 10^{-9}$ м²/с. Энергия активации при сорбции метиленового голубого составила 12,1 кДж/моль, ионов меди (II) 17,5 кДж/моль.

6. Показана возможность одновременной сорбции на УМС ионов меди (II) и органических веществ (нефтепродуктов, АПАВ, метиленового голубого, фенола). Установлен неаддитивный характер сорбции из водных растворов, содержащих одновременно органическое вещество и ионы металла.

7. Установлено, что углеродминеральные сорбенты из сапропеля имеют высокую механическую прочность (прочность на сжатие 58 – 64 МПа) и способны одновременно сорбировать как органические вещества, так и ионы металлов из водной среды, что подтверждено при очистке сточных вод радиозавода.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОПУБЛИКОВАНЫ

в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Коваленко Т.А. Углеродминеральный сорбент из сапропеля для комплексной очистки сточных вод / Т.А. Коваленко, Л.Н. Адеева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18. – № 2. – С. 189 – 195.
2. Strunina N.N. Spectral analysis of rare-earth elements in ash of sapropel and its fractions / N.N. Strunina, T.A. Kovalenko, B.T. Baisova, L.N. Adeeva // Journal of Applied Spectroscopy. – 2009. – Vol. 76. – № 2. – P. 257 – 259.

3. Адеева Л.Н. Исследование состава минеральной части сапропеля озера Жилой Рям Л.Н. Адеева, Н.Н. Струнина, Т.А. Коваленко, Б.Т. Байсова // Омский научный вестник. – 2006. – № 7. – С. 68 – 70.

в других изданиях

4. Струнина Н.Н. Изучение распределения редкоземельных элементов по фракциям сапропеля атомно-эмиссионным методом // Н.Н. Струнина, Т.А. Коваленко, Б.Т. Байсова, Л.Н. Адеева // Вестник Омского университета. – 2008. – №4. – С. 57 – 59.

5. Адеева Л.Н. Исследование состава минеральной части сапропелей / Л.Н. Адеева, Т.А. Коваленко, В.И. Блинов, О.Н. Семенова, М.В. Тренихин // Вестник Омского университета. – 2009. – №2. – С. 156 – 159.

6. Адеева Л.Н. Определение содержания редкоземельных и редких элементов в сапропеле озер Омской области / Л.Н. Адеева, Т.А. Коваленко // Химия и химическая технология в XXI веке: тезисы VIII Всероссийской научно-практической конференции. – Томск, 2007. – С. 4.

7. Коваленко Т.А. Исследование состава сапропеля озера Жилой Рям / Т.А. Коваленко, Л.Н. Адеева // Экология Южной Сибири и сопредельных территорий: сборник трудов. – Абакан. – 2007. – Т. 2. – № 11. – С. 60 – 61.

8. Коваленко Т.А. Исследование состава фракций органического вещества сапропеля / Т.А. Коваленко, Л.Н. Адеева // Эколого-экономическая эффективность природопользования на современном этапе развития Западно-Сибирского региона: материалы II Международной научно-практической конференции. – Омск: Изд-во ОмГПУ, 2008. – С. 253 – 255.

9. Коваленко Т.А. Получение сорбентов из сапропеля для очистки сточных вод от нефтепродуктов / Т.А. Коваленко, Л.Н. Адеева // Экология Южной Сибири и сопредельных территорий: сборник трудов. – Абакан. – 2008. – Т. 2. – № 12. – С. 48.

10. Коваленко Т.А. Изучение сорбционных свойств сапропелевых сорбентов по отношению к ионам никеля / Т.А. Коваленко, Л.Н. Адеева // Природноресурсный потенциал, экология и устойчивое развитие регионов России: сб. статей VII Международной научно-практической конференции. – Пенза, 2009. – С. 48 – 50.

11. Коваленко Т.А. Сорбент для комплексной очистки сточных вод от загрязнителей различной природы / Т.А. Коваленко, Л.Н. Адеева // Цветные металлы Сибири – 2009: сб. докл. 1-го Междунар. конгресса. – Красноярск, 2009. – С. 756 – 757.

12. Коваленко Т.А. Определение рН изоэлектрического состояния сапропелевых сорбентов методом гидролитической адсорбции / Т.А. Коваленко, Л.Н. Адеева // II Международный симпозиум по сорбции и экстракции: материалы. – Владивосток: Дальнаука, 2009. – С. 55 – 57.

13. Адеева Л.Н. Эффективный и доступный сорбент для решения экологических задач / Л.Н. Адеева, Т.А. Коваленко, И.А. Мезенцева // Динамика систем, механизмов, машин: материалы VII Международной научно-технической конференции. – Омск, 2009. – Кн. 3. – С. 221 – 223.

14. Адеева Л.Н. Комплексная очистка сточных вод сорбционным методом / Л.Н. Адеева, Т.А. Коваленко, Ю.В. Шевченко, М.В. Бубелич // Чистая вода – 2009: труды международной научно-практической конференции. – Кемерово: КемТИПП, 2009. – С. 257 – 258.

15. Мезенцева И.А. Сорбент для комплексной очистки сточных вод / И.А. Мезенцева, Н.А. Белых, Т.А. Коваленко, Л.Н. Адеева // Омское время – взгляд в

будущее: материалы региональной научно-технической конференции. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. – С. 68 – 69.

16. Коваленко Т.А. Кинетические закономерности сорбции тяжелых металлов на углеродминеральном сорбенте из сапропеля / Т.А. Коваленко, Л.Н. Адеева // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии: материалы Всероссийской научной молодежной школы-конференции. – Омск, 2010. – С. 305–306.

17. Коваленко Т.А. Исследование состава, пористой структуры и адсорбционной селективности бифункционального сорбента из сапропеля / Т.А. Коваленко, Л.Н. Адеева // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы XIV Всероссийского симпозиума.–Москва, 2010.–С.120.