

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОРБЕНТАМИ

Л.А. МАРЧЕНКО

*Кубанский государственный технологический университет,
350072, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Московская, 2;
электронная почта: Artemej@mail.ru*

Анализ научно-технической литературы, нормативно-технической документации показал, что для решения поставленной задачи целесообразно изучить пути образования отходов нефтеперерабатывающих производств, определить их состав и экологическую опасность в соответствии с санитарными правилами, разработать технологии раздельного использования их ценных компонентов в качестве вторичных материальных ресурсов. Проведенные исследования позволяют прогнозировать свойства и получить новые высокоэффективные сорбенты для очистки нефтесодержащих и сточных вод от ионов тяжелых металлов. Реализация результатов исследования позволит получить не только коммерческую эффективность, но и решить экологические и социальные проблемы за счет предотвращенного ущерба, возникающего вследствие нарушения и загрязнения недр отходами; ущерба от выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, от сбросов нефтезагрязнений в водные объекты. Разработан новый метод получения сорбентов на основе СОГ (совместно осажденных гидроксидов) алюминия, железа (III) и магния с последовательным модифицированием их поверхности полигексаметиленгуанидином и органическими комплексообразующими реагентами: 8-оксихинолин-5-сульфо кислотой. Результаты эксперимента показали, что эффективность очистки сточных вод составляет 90 %.

Ключевые слова: сорбция, отходы производства, энергоемкость, ресурсоемкость, безотходное производство, экосистемы, ионы тяжелых металлов, миграция, концентрация.

Исследование свойств различных сорбентов по отношению к органическим поллютантам, растворенным в воде, оценка возможности их использования для снижения загрязнения природной среды и минимизации воздействия различных производств на окружающие экосистемы, остается актуальной задачей. Потребность в проведении исследований по поиску и изучению материалов, обладающих высокими сорбционными характеристиками по отношению к органическим загрязнителям объектов окружающей среды для минимизации воздействия химических загрязнителей на окружающие экосистемы.

Целью нашего исследования являлось получение неорганического сорбента на основе совместно осажденных гидроксидов магния и алюминия модифицированного полигексаметилен-гуанидином и органическими

комплексообразующими реагентами: 8-оксихинолин-5-сульфокислотой, 2-меркаптобензимидазол-5-сульфокислотой и 1,8-диокинафталин-3,6-дисульфокислотой. Полученный композиционный сорбент предназначен для использования в процессах очистки сточных и природных вод от специфических загрязнителей [1].

Ранее мы синтезировали сорбент для очистки сточных вод, полученный путем щелочного соосаждения гидроксидов металлов при $\text{pH}=9,6-10$ из солей магния и алюминия, взятых в мольном соотношении 4:1, формирования осадка, гранулирования до размеров зерна не более 2,5-3 мм, сушки при 115-120 °С (патент RU № 2343120).

Недостатками способа получения является получение сорбента к $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, с низкой селективностью к ионам тяжелых металлов.

Задачей нового материала является разработка способа получения модифицированного сорбента для очистки нефтесодержащих и сточных вод [2].

Техническим результатом является повышение селективности и избирательности сорбента.

Технический результат достигается тем, что в способ получения модифицированного сорбента для очистки нефтесодержащих и сточных вод, включающем щелочное соосаждение гидроксидов металлов при $\text{pH}=8,9$ из солей магния и алюминия, взятых в мольном соотношении 4:1, формирование осадка, гранулирования методом высушивания при температуре 115-120 °С до размеров зерна не более 2,5-3 мм, при этом после формирования осадка проводят последовательное модифицирование полигексаметиленгуанидином и 1,8-диокинафталин-3,6-дисульфокислотой в диапазоне pH 8-9 до получения целевого продукта.

Совместно осажденные гидроксиды (СОГ) алюминия и магния получали непрерывным способом, сливая одновременно в пятикратный объем воды из трех бюреток 1,0 н. растворы нитратов алюминия, магния и гидроксида натрия [3]. Раствор интенсивно перемешивался магнитной мешалкой, скорость сливания реагентов 2-3 мл в минуту, контролируя pH осаждения, pH 8,9.

Гранулирование материалов проводили методом высушивания при температуре 20-25 °С. Основную фракцию гранулированных материалов составляли частицы с размером 2,5-3 мм. Непрерывный способ позволил выдерживать постоянной рН осаждения и, регулируя стехиометрические количества исходных растворов, получить довольно чистые осадки гидроксидов металлов, не содержащие в своем составе основных солей, что способствует более легкому отмыванию от сорбированных ионов маточного раствора.

Полученные в процессе синтеза гранулы СОГ магния и алюминия представляют бипористый сорбент в виде агломератов из кристаллитов, в которых ионный обмен проходит и на поверхности кристаллитов, и внутри в виде диффузии в межслоевые пространства структуры кристаллитов.

Для модифицирования в качестве полимерного полиамина выбран полигесксаметилenguанидин линейного строения.

Основным критерием выбора ПГМГ для создания промежуточного слоя между поверхностью неорганического оксида и комплексообразующим реагентом является удобное пространственное расположение первичных аминогрупп в гуанидиновой группировке, создающие благоприятные условия для образования водородных связей и позволяющее иметь первичные аминогруппы, не связанные с поверхностными гидроксильными группами.

ПГМГ – полиэлектролит, является наиболее сильным органическим основанием ($pK_a \sim 13,5$), чем полиэтиленимин ($pK_a \sim 10$). Поэтому в широком диапазоне рН растворов аминогруппы в ПГМГ протонированы, что способствует образованию водородных связей с гидроксильными группами поверхности СОГ, а также электростатическому взаимодействию с сульфогруппами реагентов.

Закрепление ПГМГ на любой гидроксильной поверхности возможно без проведения любых химических процессов. ПГМГ относится к 4-ой группы токсичности, следовательно, он безопасен в работе. ПГМГ доступен экономически.

Структура поверхностного слоя аминированного СОГ ставит ограничения к использованию органических реагентов, способных к образованию супрамолекулярных ансамблей. Основное требование к органическим реагентам, помимо их комплексообразующих свойств, сводится к необходимости наличия в составе органического реагента отрицательно заряженных групп, посредством которых реализуется закрепление органических реагентов на аминированной поверхности.

Закрепление органических реагентов осуществляется за счет электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными группами органического реагента и протонированными первичными аминогруппами ПГМГ, не участвующими в образовании водородных связей с гидроксильными группами поверхности СОГ [4].

Немаловажное влияние на свойства сорбентов оказывает матрица. Неорганические сорбенты, обладающие различными модификациями, характеризуются огромным разнообразием по структуре, удельной поверхности, размерам пор, диаметрам частиц, количеству поверхностных гидроксильных групп. Для определения влияния этих факторов на свойства синтезируемых сорбентов на примере СОГ проведены исследования.

Выявлено то, что в широком диапазоне рН 2-9 степень извлечения неизменна и составляет порядка 10 %. При рН<1 и рН>9 степень извлечения ПГМГ возрастает. Это, вероятно, связано с дальнейшей протонизацией (при рН<1) и образованием на поверхности СОГ полимолекулярных слоев ПГМГ, которые удаляются при обработке модифицированной поверхности растворами при рН 2-8, при этом на поверхности остается мономолекулярный слой. При рН>10 начинается разрыхление поверхностного СОГ эффективной поверхности, что в свою очередь, приводит к увеличению степени извлечения ПГМГ.

Среди отрицательно заряженных групп органических реагентов: слабокислотных (карбоксильных, фосфорнокислых и т.д.), сильнокислотных (сульфогрупп), последние более предпочтительны. Сульфогруппа является

производным сильной кислоты - серной - и в широком диапазоне кислотности диссоциирована, что облегчает ее электростатическое взаимодействие с протонированными первичными группами ПГМГ, не участвующими в образовании водородных связей с гидроксильными группами поверхности в широком диапазоне значений pH. Реагенты со слабокислотными группами закрепляются на поверхности модифицированных ПГМГ неорганических оксидов в очень узком диапазоне pH, а при изменении кислотности среды происходит их десорбция в раствор.

Установлено, что уже при однократной обработке СОГ 10 мл 0,1%-ного раствора ПГМГ достигается полное покрытие поверхности СОГ макромолекулами ПГМГ с достижением полной сорбционной емкости сорбента [5].

В ходе последовательной обработки СОГ на поверхности образуется супрамолекулярная сетка из 3-х реагентов, связанных между собой межмолекулярными силами. При этом поверхность СОГ в этом случае может быть представлена как макромолекула с большим количеством гидроксогрупп.

В процессе последовательной обработки СОГ на поверхности образуется конфигурация из трех реагентов, связанных между собой межмолекулярными силами. Поверхность СОГ в данном случае может быть представлена как макромолекула с большим количеством гидроксогрупп.

С точки зрения технологии очистки сточных вод с получением оборотной технологической воды представляют интерес процесс извлечения ионов тяжелых металлов. Данные по эффективности извлечения ионов меди, свинца, цинка, никеля и кадмия из монокомпонентных растворов приведены в таблице 1. Расход сорбента составлял 500 мг/л. Анализ извлечения показывает, что при содержании элементов в растворе от 1 до 10 мг/л возможно полное извлечение металлов (100 %) из обрабатываемой воды [6].

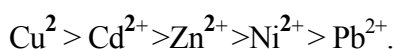
При значительных концентрациях металлов в растворе достаточно высокий эффект извлечения наблюдается для таких ионов, как медь, цинк [7].

Таблица 1–Эффективность извлечения ионов из монокомпонентных растворов

мг/л	Медь		Кадмий		Цинк		Никель		Свинец	
	Сравн, мг/л	ξ, %	Сравн,м г/л	ξ, %	Сравн, мг/л	ξ, %	Сравн, мг/л	ξ, %	Сравн, мг/л	ξ, %
1	0,00	100,0	0,00	100,0	0,00	100,0	0,00	100,0	0,00	100,0
5	0,01	100,0	0,01	99,9	0,00	100,0	0,01	99,9	0,01	100,0
10	0,03	99,9	0,03	99,9	0,04	99,8	0,09	99,1	0,11	99,2
20	0,07	99,8	0,12	99,6	0,33	98,4	4,41	78,1	7,51	62,7
50	0,44	99,2	2,98	93,98	6,78	86,6	34,31	31,3	36,01	28,2
100	1,34	98,8	17,98	83,0	34,51	65,6	80,02	20,2	85,01	15,1

Результатом проведенных экспериментов по сорбции модифицированным сорбентом тяжелых металлов из монокомпонентных растворов следует считать установленный ряд активности металлов, который отражает способность минерала сорбировать одни ионы в большей мере, чем другие (явление селективности) [8].

В приведенном ряду сорбент обладает наибольшей селективностью по отношению к ионам меди и наименьшей к свинцу:



Установлено, что при взаимодействии сорбента с ионами Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} имеет место замещение ионов магния на катионы извлекаемых металлов, разрыв химических связей на поверхности сорбента, образование на поверхности сорбента аква- и гидроксо-комплексов, а также комплексов с органическими модификаторами [9].

Для изучения процессов сорбции на синтезированном сорбенте ионов металлов выполняли эксперименты в статических условиях методом переменных концентраций. Изучение сорбционной емкости сорбента проводили в статических по стандартизированным методикам, при этом использовали сферические гранулы с диаметром 3-3,5 мм. В качестве адсорбатов использовали катионы меди (II), кадмия (II), цинка и свинца (II), никеля(II) [10]. Опыты проводились по следующей методике: навески сорбентов помещали в конические колбы и заливали модельным раствором определенной концентрации и объема. Содержимое каждой из колб периодически

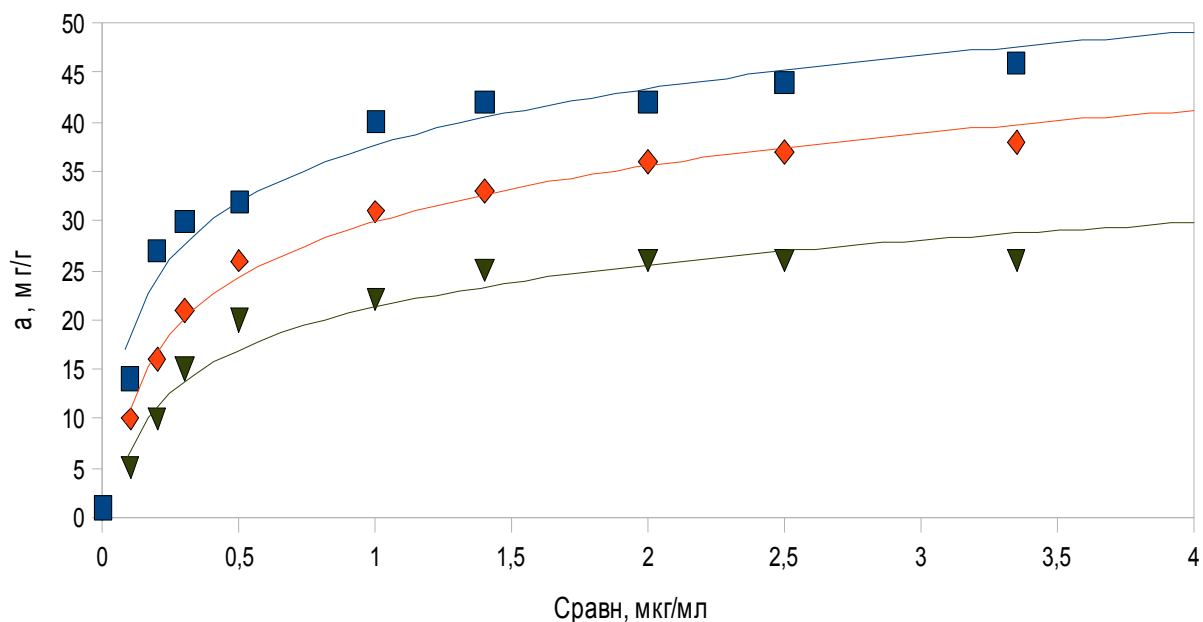
перемешивали. Измерение остаточной концентрации в пробах производили через определенные промежутки времени. По полученным данным определяли сорбционную емкость сорбентов и строили кинетические кривые [11].

Сорбционную емкость сорбентов, A , вычисляли по формуле

$$A = \frac{C_n - C_k}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где C_n – начальная концентрация адсорбата в растворе, мг/л; C_k – конечная концентрация адсорбата в растворе, мг/л; m – навеска сорбента, г; V – объем модельного раствора, л.

Предварительные исследования показали, что наибольшую сорбционную емкость имеет сорбент, в котором в качестве органического реагента использована 8-оксихинолин-5-сульфокислота, а в качестве неорганической матрицы СОГ алюминия, железа (III) и магния. Все дальнейшие исследования проводились для данного сорбента [12]. Изотермы сорбции ионов меди (II), кадмия (II), цинка (II) в статических условиях приведены на рисунке 1.



1 – изотерма сорбции Cu^{2+} ; 2 – изотерма сорбции Cd^{2+} ;
 3 – сорбции Zn^{2+} , 4 – изотерма сорбции Pb^{2+}

Рисунок 1 – Изотермы сорбции ионов меди (II), кадмия (II), цинка (II)
 в статических условиях

Анализируя полученные данные можно сделать вывод, что для сорбента характерна высокая сорбционная емкость по отношению к ионам меди, цинку и несколько меньшая к никелю и свинцу. Эффективность использования сорбента для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов подтверждена испытаниями, проведенными на реальных сточных водах [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Марченко Л.А., Марченко А.А. Влияние совместно-осажденных гидроксидов на сорбцию ионов тяжелых металлов // Сорбционные и хроматографические процессы.- Воронеж, том 9, выпуск 6, 2009 г., С. 868-877.

2. Степаненко С.Н., Белоголов Е.А., Марченко Л.А., Логунова О.В. Перспективные методы очистки нефтешламов и нефтесодержащих сточных вод // Фундаментальные исследования, 2005. № 6. С. 75-76.

3. Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Полуляхова Н.Н. Применение сорбентов на основе гидроксида алюминия (III) и хрома (III) для очистки промышленных сточных вод // Объединенный научный журнал, 2002. № 22. С. 62-63.

4. Боковикова Т.Н., Марченко Л.А., Шабанов А.С. Концентрирование и извлечение следов металлов из природных и сточных вод // Успехи современного естествознания, 2007. № 9. С. 88.

5. Марченко Л.А., Марченко А.А., Боковикова Т.Н., Шпербер Д.Р., Шпербер Е.Р., Ниживенко М.В., Пахомов Р.А., Андрейко Н.Г., Овчинникова Е.И., Пархоменко М.Е. Способ получения модифицированного сорбента для очистки нефтесодержащих и сточных вод // Патент на изобретение RUS 2548440 03.12.2013.

6. Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Полуляхова Н.Н., Привалова Н.М. Сорбционное извлечение ионов тяжелых металлов при фильтровании сточных вод через активированный алюмосиликатный адсорбент // Естественные и технические науки, 2002. № 2 (2). С. 36-38.

7. Марченко А.А. Ресурсосберегающие технологии безопасной утилизации загрязнителей из нефтесодержащих сточных вод // Сборник международной

конференции с элементами научной школы для молодежи «Производство. Технология. Экология».- Ижевск, 2010. С. 224-230.

8. Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Марченко А.А., Ниживенко М.В., Пархоменко М.Е. Обоснование процесса сорбции ионов тяжелых металлов из сточных вод // Международный журнал экспериментального образования. 2013. № 11-3. С. 286.

9. Боковикова Т.Н., Марченко Л.А., Марченко А.А., Ниживенко М.В., Пархоменко М.Е., Чиж Д.В., Бугаец О.Н. Испытания лабораторных образцов сорбентов в процессе очистки сточных вод // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2013. № 11-1. С. 56.

10. Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Белоголов Е.А., Марченко А.А. Новый неорганический сорбент для очистки сточных вод // Экология и промышленность России, 2010. № 1. С. 57-59.

11. Марченко Л.А., Ниживенко М.В., Пархоменко М.Е., Марченко А.А. Технологические аспекты концентрирования промышленных стоков // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2013. № 11-2. С. 71.

12. Марченко Л.А., Полуляхова Н.Н., Боковикова Т.Н. Моделирование локальных систем сорбционной доочистки сточных вод от ионов свинца // Успехи в химии и химической технологии, 2002. Т. 16. № 5. С. 120.

REFERENCES

1. Marchenko L.A., Marchenko A.A. Vliyanie sovmestno-osazhdennyh gidroksidov na sorbciju ionov tjazhelyh metallov // Sorbcionnye i hromatograficheskie processy.- Voronezh, tom 9, vypusk 6, 2009 g., S. 868-877.

2. Stepanenko S.N., Belogolov E.A., Marchenko L.A., Logunova O.V. Perspektivnye metody ochistki nefteshlamov i neftesoderzhashhih stochnyh vod // Fundamental'nye issledovaniya, 2005. № 6. S. 75-76.

3. Marchenko L.A., Bokovikova T.N., Poluljahova N.N. Primenenie sorbentov na osnove gidroksida aljuminija (III) i hroma (III) dlja ochistki promyshlennyh stochnyh vod // Ob"edinennyj nauchnyj zhurnal, 2002. № 22. S. 62-63.

4. Bokovikova T.N., Marchenko L.A., Shabanov A.S. Koncentrirovanie i izvlechenie sledov metallov iz prirodnyh i stochnyh vod // Uspehi sovremennogo estestvoznaniya, 2007. № 9. S. 88.

5. Marchenko L.A., Marchenko A.A., Bokovikova T.N., Shperber D.R., Shperber E.R., Nizhivenko M.V., Pahomov R.A., Andrejko N.G., Ovchinnikova E.I., Parhomenko M.E. Sposob poluchenija modificirovannogo sorbenta dlja ochistki neftesoderzhashhij i stochnyh vod // Patent na izobretenie RUS 2548440 03.12.2013.

6. Marchenko L.A., Bokovikova T.N., Poluljahova N.N., Privalova N.M. Sorbcionnoe izvlechenie ionov tjazhelyh metallov pri fil'trovanii stochnyh vod cherez aktivirovannyj aljumosilikatnyj adsorbent // Estestvennye i tehicheskie nauki, 2002. № 2 (2). S. 36-38.

7. Marchenko A.A. Resursosberegajushhie tehnologii bezopasnoj utilizacii zagryaznitelej iz neftesoderzhashhij stochnyh vod // Sbornik mezhdunarodnoj konferencii s jelementami nauchnoj shkoly dlja molodezhi «Proizvodstvo. Tehnologija. Jekologija».- Izhevsk, 2010. S. 224-230.

8. Marchenko L.A., Bokovikova T.N., Marchenko A.A., Nizhivenko M.V., Parhomenko M.E. Obosnovanie processa sorbcii ionov tjazhelyh metallov iz stochnyh vod // Mezhdunarodnyj zhurnal jeksperimental'nogo obrazovanija. 2013. № 11-3. S. 286.

9. Bokovikova T.N., Marchenko L.A., Marchenko A.A., Nizhivenko M.V., Parhomenko M.E., Chizh D.V., Bugaec O.N. Ispytanija laboratornyh obrazcov sorbentov v processe ochistki stochnyh vod // Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij, 2013. № 11-1. S. 56.

10. Marchenko L.A., Bokovikova T.N., Belogolov E.A., Marchenko A.A. Novyj neorganicheskiy sorbent dlja ochistki stochnyh vod // Jekologija i promyshlennost' Rossii, 2010. № 1. S. 57-59.

11. Marchenko L.A., Nizhivenko M.V., Parhomenko M.E, Marchenko A.A. Tehnologicheskie aspekty koncentrirovaniya promyshlennyh stokov // Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij, 2013. № 11-2. S. 71.

12. Marchenko L.A., Poluljahova N.N., Bokovikova T.N. Modelirovanie lokal'nyh sistem sorbcionnoj doochistki stochnyh vod ot ionov svinca // Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii, 2002. T. 16. № 5. S. 120.

SORPTION LAWS MICROELEMENTS INORGANIC SORBENTS

L.A. MARCHENKO

¹ *Kuban State Technological University,
350072, Russian Federation, Krasnodar, 2, Moskovskaya str.;*
e-mail: Artemej@mail.ru

Analysis of scientific literature, specifications and technical documentation showed that to solve the problem it is advisable to explore ways of waste oil refineries, to determine their composition and environmental hazard in accordance with sanitary regulations, develop technology of selective use of their valuable components as secondary material resources.

These experiments allow to predict the properties and get the new high-performance sorbents for treatment of oily wastewater and heavy metal ions. Implementation results of the study will provide not only a commercial efekktivnost, but also to solve environmental and social problems by preventing the damage resulting from the breach and subsoil pollution waste; damage caused by emissions of pollutants into the air, discharges from oil pollution in water bodies. A new method for obtaining sorbents based on SOG (jointly precipitated hydroxides) aluminum, iron (III) and magnesium consistent modifying their surface polyhexamethyleneguanidine and organic complexing reagent Tami 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid. The experimental results showed that the efficiency of wastewater treatment is 90 %.

Key words: sorption, waste production, energy consumption, resource use, waste-free production, ecosystems, heavy metal ions, migration, concentration.