

УДК 546.05

UDC 546.05

**ОСНОВЫ СИНТЕЗА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ И
ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ
ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ
СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ
ПРЕДПРИЯТИЙ**

**BASIS OF SYNTHESIS OF MODIFIED
SORBENTS AND SORPTION OF HEAVY
METALS FROM WASTE WATER OF
INDUSTRIAL ENTERPRISES**

Марченко Людмила Анатольевна
к.х.н., доцент

Marchenko Lyudmila Anatolyevna
Cand.Chem.Sci., associate professor

Марченко Артем Андреевич
студент

Marchenko Artem Andreevich
student

Боковикова Татьяна Николаевна
д.т.н., профессор

Bokovikova Tatiana Nikolaevna
Dr.Sci.Tech., professor

Шпербер Елизар Рубинович
к.х.н., доцент

Sperber Eleazar Rubinovich
Cand.Chem.Sci., associate professor

Шпербер Давид Рубинович
аспирант

Sperber David Rubinovich
postgraduate student

Ниживенко Мария Вячеславовна
студент

Nizhivenko Maria Vyacheslavovna
student

Пархоменко Маргарита Евгеньевна
студент

Parkhomenko Margaret Evgenjevna
student

Бугаец Ольга Николаевна
к.х.н., доцент
*Кубанский государственный технологический
университет, Краснодар, Россия*

Bugaets Olga Nikolaevna
Cand.Chem.Sci., associate professor
*Kuban State University of Technology
Krasnodar, Russia*

Оценена сорбционная емкость сорбентов и проанализированы факторы, на нее влияющие, подобраны оптимальные условия проведения процесса сорбции в зависимости от условий и характера объектов очистки. Рассмотрена возможность доочистки нефтесодержащих вод от ионов тяжелых металлов синтезированным неорганическим сорбентом

In the article we have estimated sorption capacity of sorbents and analyzed the factors influencing it; we have also selected the optimal conditions for the sorption process, depending on the circumstances and nature of the treatment facilities. The possibility of purification of oil-contaminated water from heavy metal ions synthesized inorganic sorbent has been shown

Ключевые слова: СОРБЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ, МОДИФИКАЦИЯ, СОРБЕНТЫ, ФИЛЬТРАЦИЯ, ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, ПОЛЛЮТАНТЫ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИЕ ВОДЫ, ОЧИСТКА

Keywords: ADSORPTION CAPACITY, MODIFICATION, SORBENTS, FILTRATION, HEAVY METAL IONS, POLLUTANTS, OILY WATER PURIFICATION

Одной из глобальных проблем современности является защита водных ресурсов от истощения и загрязнения. Причина истощения связана не столько с большим расходом воды на промышленно-хозяйственные нужды, сколько с огромным количеством загрязненных стоков, которые сбрасываются в водоемы и делают воду непригодной для использования.

Именно поэтому на реализацию комплекса мер по охране водных ресурсов во всех развитых странах выделяются ассигнования, достигающие 2- 4 % национального дохода, при этом основная масса затрат связана с получением новых сорбентов. В настоящее время наиболее опасным действием на экологию оказывает миграция металлов, которые легко распространяются через гидросферу. Поступление металлов в природные воды может осуществляться разными путями: от естественного через стадии промышленной переработки горных пород до сброса в природные водоемы и водотоки.

Краснодарский край характеризуется высокоразвитым агропромышленным комплексом (АПК), который оказывает большую экологическую нагрузку на окружающую среду. В состав АПК входят мясоперерабатывающие предприятия, которые потребляют значительное количество питьевой воды, большая часть которой (до 80%) возвращается из технологических цехов в окружающую природную среду в виде сильнозагрязненных сточных вод с высокими значениями биохимического потребления кислорода (БПК) и химического потребления кислорода (ХПК).

Также проблема влияния нефтеперерабатывающей промышленности на состояние водной экосистемы, атмосферного воздуха, почвы носит многоплановый характер.

Гидроксиды металлов издавна являются объектами теоретических и экспериментальных исследований. Это объясняется тем, что они находят широкое практическое применение, как в индивидуальном виде, так и в виде систем в качестве исходных веществ при получении сорбентов и катализаторов. Синтез гидроксидов алюминия и магния проводили непрерывным способом, сливая в пятикратный объем воды 1н водные растворы нитратов алюминия железа (III) и магния. В качестве осадителей использовали 1н раствор гидроксида калия. Раствор перемешивали

магнитной мешалкой. Осуществляли непрерывный контроль pH жидкой фазы в смесительном сосуде, в который были помещены электроды pH-метра. Исследование показало, что pH осаждения в течение всего процесса остается постоянным. pH осаждения гидроксида алюминия 8,6, гидроксида магния 9,5. Полученные гидроксиды алюминия и железа не проявляют никаких признаков упорядоченности структуры, гидроксид магния представляет собой осадок белого цвета, однако его структура отличается от структуры гидроксидов алюминия и железа.

Совместно осажденные гидроксиды алюминия, железа(III) и магния получали также непрерывным способом, сливая одновременно в пятикратный объем воды из трех бюреток растворы нитратов этих металлов и гидроксида калия, раствор интенсивно перемешивался магнитной мешалкой, скорость сливания реагентов 2-3 мл в минуту, pH осаждения 9,5-10,5 в зависимости от содержания Mg(II), при этом концентрация нитратов алюминия и железа оставалась постоянной, а концентрацию нитрата магния изменяли таким образом, чтобы соотношение Al(III) –Mg(II), Fe(III) –Mg(II), составляло, соответственно, 50:50, 80:20 и 20:80 весовых процентов. Содержание ионов рассматриваемых металлов в смеси контролировали рентгенофлуоресцентным методом анализа. Гранулирование материалов проводили методом высушивания при 393 ± 2 К. Основную фракцию гранулированных материалов составляли частицы с размером 2,5-3 мм.

Введение Al, Fe(III) в состав гидроксида магния должно усиливать ковалентное взаимодействие M-X и тем самым способствовать поглощению ионов тяжелых металлов из технологических и нефтесодержащих сточных вод. Al(III) и Fe(III) внедряются в межслоевые пространства бруситовой структуры, расширяют ее и стабилизируются в таком состоянии. При определенных соотношениях Al(III)-Mg(II), Fe(III)-

Mg(II) в межслоевых пространствах остается место для сорбируемых анионов. Обнаружен также эффект, связанный с выходом части ионов железа и алюминия из межслоевых пространств структуры под действием раствора щелочи, что приводит к росту сорбционной емкости смешанного гидроксида. Образцы индивидуальных и совместно осажденных гидроксидов, подсушенные при определенной температуре, измельчали в агатовой ступке и уплотняли в кюветах, в которых проводили съемку.

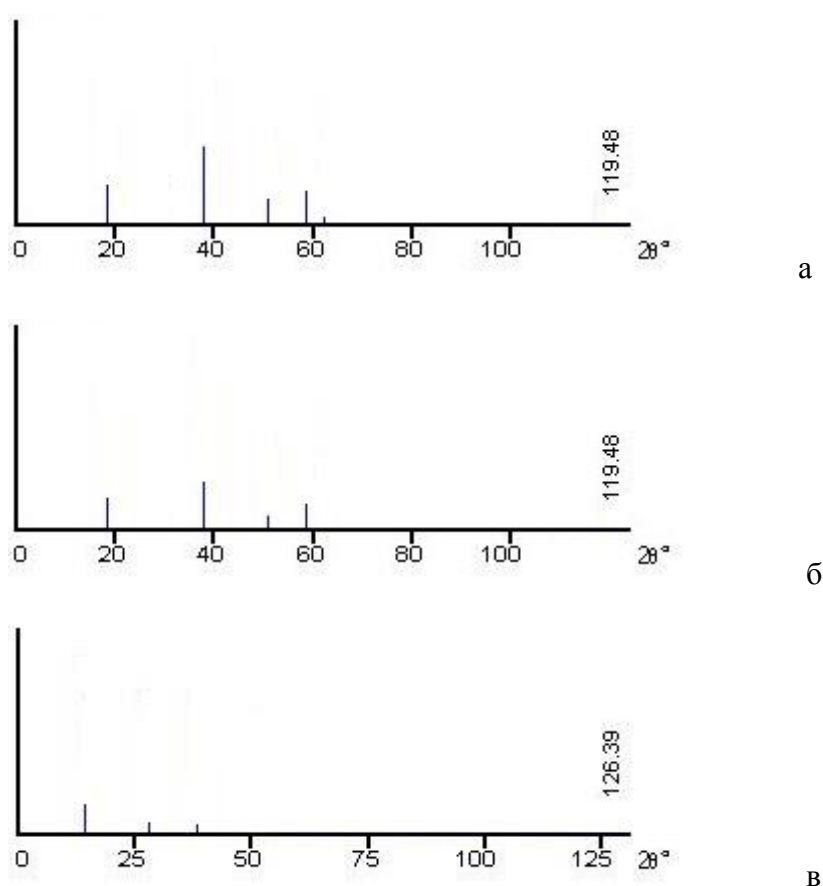


Рис.1 Штрихдиаграммы совместно осажденных железа и магния:

а-СОГ-(Mg(II)-80%);

б-СОГ-(Mg(II)-50%);

в-СОГ-(Mg(II)-20%);

Условия осаждения гидроксида существенно влияют на константы фазовых превращений (температуры, кристаллизации). Условия осаждения

гидроксидов (температура, скорость сливания реактивов, рН среды, природа аниона соли) являются важными факторами, оказывающими то или иное влияние на структуру образующегося осадка. В процессе исследования СОГ алюминия, железа и магния, полученные данные позволяют сделать следующий вывод: в процессе соосаждения все штрихдиаграммы содержат слабые рефлекссы, принадлежащие индивидуальным гидроксидам и двойных солей не образуется.

Это позволяет говорить о том, что в процессе осаждения образуются “двойные слоистые структуры”, построенные из упорядоченных слоев гидроксида магния, между которыми расположены неупорядоченные слои оксигидроксидов алюминия и железа (III).

При проведении исследований предварительно было проведено изучение сорбционной способности синтезированных сорбентов. Установлено, что наилучшими сорбционными свойствами обладает сорбент состава 80 % Al и 20 % магния и 80 % Fe и 20 %. Исследования на данном этапе проведены для данных сорбентов.

Механическая прочность фильтрующих материалов характеризуется их истираемостью и измельчаемостью. Материал, измельчаемость которого не превышает 4%, а истираемость 0,5 %, считается механически прочным. Установлено, что измельчаемость синтезированного сорбента составляет 2 %, а истираемость – 0,4 %. Исследована устойчивость сорбента в различных реакционных средах. Результаты представлены в таблице 1 .

Таблица 1.

Показатели химической стойкости фильтрующего материала

Среда	Окисляемость, мг/ дм ³	Окисляемость, мг/ дм ³
		предельно допустимые параметры
КОН	9,2	10
НСI	9,4	10
NaCl	8,2	10

Таким образом, синтезированный сорбционный материал удовлетворяет нормативным требованиям.

Наиболее общей характеристикой сорбента является величина его удельной поверхности, определяемая суммарным объемом и размерами пор. Адсорбционно-структурные характеристики образца при температуре 120⁰С приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Адсорбционно-структурные характеристики СОГ

Удельная поверхность, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Распределение пористости по эквивалентным размерам, А				
		30-100	10 ² -10 ³	10 ³ – 10 ⁴	10 ⁴ -10 ⁵	10 ⁵ - 3 10 ⁵
164	0, 30	0,135	0,147	0,012	0,028	0,008

Полученные данные говорят о том, что исследуемый образец отвечает требованиям, предъявляемым к сорбционным материалам.

Изучение сорбционной емкости сорбента проводили в статических и динамических условиях по стандартизированным методикам, при этом использовали сферические гранулы с диаметром 2,5-3,5 мм. В качестве

адсорбатов использовали катионы меди (II), кадмия (II), цинка (II) и свинца (II). Навески образцов адсорбентов по 5 г помещались в колбы с модельным раствором объемом 0,20 дм³, содержимое каждой из колб периодически встряхивали, время контакта адсорбентов с модельным стоком составляло 8 часов.

Изотермы сорбции ионов меди (II), кадмия (II), цинка (II) и свинца (II) в статических условиях приведены на рисунке 2.

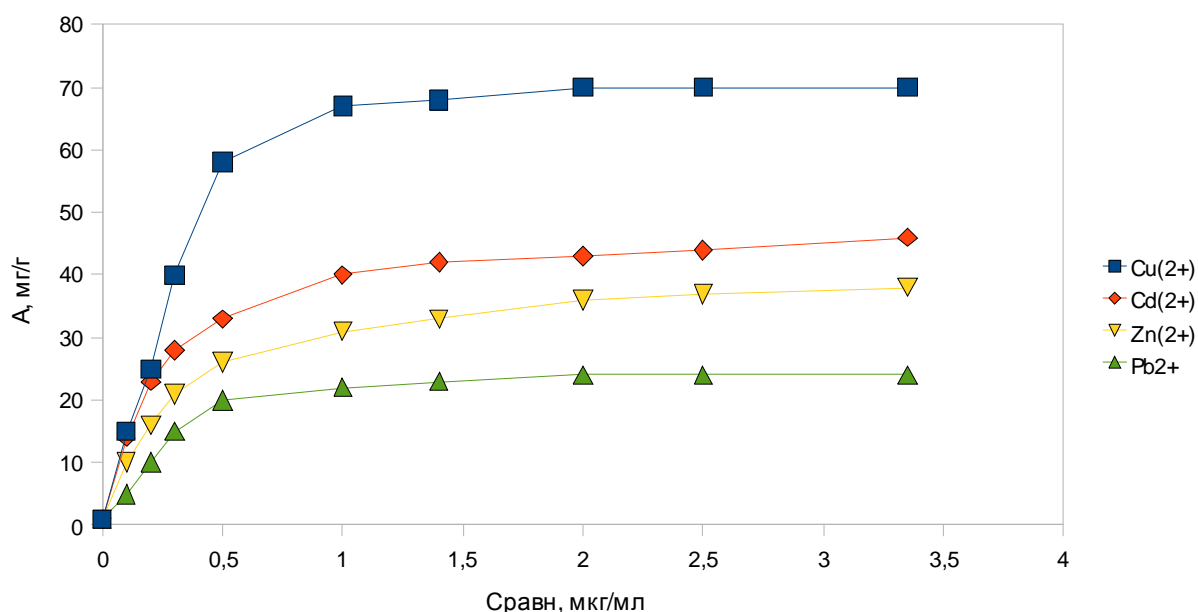
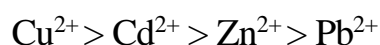


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов в статических условиях.

Сорбируемость уменьшается с ростом радиусов сорбируемых ионов. По величине сорбируемости исследуемые катионы можно расположить в следующий ряд:



На основании проведенных исследований доказано, что синтезированные неорганические сорбенты на основе гидроксидов магния, железа и алюминия позволяют применять их для количественной сорбции ионов

тяжелых металлов из сточных вод промышленных предприятий.

Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», соглашение №14.В37.21.0819

Список литературы

1. Л.А. Марченко. Синтез неорганических сорбентов на основе гидроксидов металлов и их систем. [Текст] / Л.А. Марченко, Т.Н. Боковикова, О.В. Новоселецкая, Н.Н. Полуляхова // Изв.вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. Ростов-на Дону. 2005. Приложение к № 1. С.54-63.

2. Л.А. Марченко. Технологические особенности получения сорбентов на основе гидроксидов металлов [Текст] / Л.А.Марченко, О.В. Новоселецкая, В.В. Шерстова, Н.Г. Шкода // Современные наукоемкие технологии. - М.- 2005. № 5. С. 43.

3. Л.А. Марченко. Сорбционная доочистка сточных вод [Текст] / Л.А. Марченко, Т.Н. Боковикова, А.С. Шабанов // Экология и промышленность России. 2007. № 10. С.53-55.

4.Л.А. Марченко. Влияние совместно-осажденных гидроксидов на сорбцию ионов тяжелых металлов[Текст] / Л.А. Марченко, А.А. Марченко // Сорбционные и хроматографические процессы.2009. Том 9, выпуск 6, 2009г, с.868-877.

5. Л.А. Марченко. Новые пути синтеза сорбентов для решения сложных технологических задач. [Текст] / Л.А. Марченко, Т.Н. Боковикова, Е.А.Белоголов, А.А. Марченко// Сорбционные и хроматографические процессы.2009. Том 9, выпуск 6, 2009г, с. 877-883.

6.Л.А.Марченко.Прикладные проблемы совершенствования сорбционного концентрирования ионов тяжелых металлов сорбентами со структурой брусита [Текст] / Л.А. Марченко, А.А. Марченко, А.С. Шабанов, А.С. Гакало //В мире научных открытий. 2010. №1 (07), часть 4,с. 73-79.

7. А.А. Марченко. Ресурсосберегающие технологии безопасной утилизации загрязнителей из нефтесодержащих сточных вод [Текст] /А.А.Марченко// Сборник трудов Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «производство. Технология. Экология». 2011г., с.224-228.

References

1. L.A. Marchenko. Sintez neorganicheskikh sorbentov na osnove gidroksidov metallov i ih sistem. [Tekst] / L.A. Marchenko, T.N. Bokovikova, O.V. Novoseleckaja, N.N. Poluljahova // Izv.vuzov. Severo-Kavkazskij region. Tehnicheskie nauki. Rostov-na Donu. 2005. Prilozhenie k № 1. S.54-63.

2. L.A. Marchenko. Tehnologicheskie osobennosti polucheniya sorbentov na osnove gidroksidov metallov [Tekst] / L.A.Marchenko, O.V. Novoseleckaja, V.V. Sherstova, N.G. Shkoda // Sovremennye naukoemkie tehnologii. - M.- 2005. № 5. S. 43.

3. L.A. Marchenko. Sorbcionnaja doochistka stochnyh vod [Tekst] / L.A. Marchenko, T.N. Bokovikova, A.S. Shabanov // Jekologija i promyshlennost' Rossii. 2007. № 10. S.53-55.

4.L.A. Marchenko. Vlijanie sovmestno-osazhdennyh gidroksidov na sorbciju ionov tjazhelyh metallov[Tekst] / L.A. Marchenko, A.A. Marchenko // Sorbcionnye i hromatograficheskie processy.2009. Tom 9, vypusk 6, 2009g, s.868-877.

5. L.A. Marchenko. Novye puti sinteza sorbentov dlja reshenija slozhnyh tehnologicheskix zadach. [Tekst] / L.A. Marchenko, T.N. Bokovikova, E.A.Belogolov, A.A. Marchenko// Sorbcionnye i hromatograficheskie processy.2009. Tom 9, vypusk 6, 2009g, s. 877-883.

6.L.A.Marchenko.Prikladnye problemy sovershenstvovaniya sorbcionnogo koncentrirovaniya ionov tjazhelyh metallov sorbentami so strukturoj brusita [Tekst] / L.A. Marchenko, A.A. Marchenko, A.S. Shabanov, A.S. Gakalo //V mire nauchnyh otkrytij. 2010. №1 (07), chast' 4,s. 73-79.

7. A.A. Marchenko. Resursosberegajushhie tehnologii bezopasnoj utilizacii zagrijaznitelej iz neftesoderzhashhih stochnyh vod [Tekst] /A.A.Marchenko// Sbornik trudov Mezhdunarodnoj konferencii s jelementami nauchnoj shkoly dlja molodezhi «proizvodstvo. Tehnologija. Jekologija». 2011g., s.224-228.