

УДК 541.183

Углеродминеральный сорбент из сапропеля для комплексной очистки сточных вод

Т. А. КОВАЛЕНКО, Л. Н. АДЕЕВА

*Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, проспект Мира, 55 А, Омск 644077 (Россия)**E-mail: kovalenko_85@list.ru*

(Поступила 25.11.09; после доработки 29.12.09)

Аннотация

Показано, что карбонизацией сапропеля при температуре 700–800 °С может быть получен углеродминеральный сорбент для комплексной очистки сточных вод как от полярных, так и неполярных веществ. С использованием методов рентгенофлуоресцентной и ИК-спектроскопии, рентгенофазового, термического, химического анализа, низкотемпературной адсорбции азота, ртутной порометрии установлены состав и структура полученного материала. Определены сорбционные характеристики сорбента по отношению к широкому кругу веществ (йоду, метиленовому голубому, ионам тяжелых металлов, нефтепродуктам, фенолу, поверхностно-активным веществам).

Ключевые слова: углеродминеральный сорбент из сапропеля, химический состав, структура, сорбция органических веществ и тяжелых металлов

ВВЕДЕНИЕ

Сточные воды, как правило, содержат широкий круг загрязнителей: тяжелые металлы, нефтепродукты, поверхностно-активные вещества, красители. Известны сорбенты, например активированные угли, эффективно удаляющие неполярные соединения и при этом малоэффективные для очистки от тяжелых металлов. В то же время сорбенты, эффективные в очистке от тяжелых металлов, не эффективны в отношении неполярных соединений (например, нефтепродуктов). Для обеспечения комплексной очистки сточных вод прибегают к получению сорбентов путем искусственного смешивания компонентов, например активированного угля, углеродсодержащего сырья и алюмосиликатов, силикагелей и т. п. [1, 2]. Углеродминеральные сорбенты, обладающие бифункциональными свойствами, могут быть получены из сапропеля – природного органоминерального сырья.

Органическое вещество сапропелей является продуктом биохимической переработки

растительных и животных остатков в анаэробных условиях. Неорганическая часть сапропеля представлена в основном соединениями кремния, алюминия, железа, кальция и содержит алюмосиликаты, кварц, аморфный кремнезем [3]. В связи с этим при карбонизации сапропеля в инертной среде может быть получен бифункциональный углеродминеральный сорбент, который одновременно проявляет сорбционные свойства по отношению как к полярным, так и к неполярным веществам.

В данной работе исследованы химический состав, физико-химические характеристики и сорбционная способность углеродминеральных сорбентов, полученных карбонизацией сапропеля, по отношению к широкому кругу веществ (йоду, метиленовому голубому, ионам тяжелых металлов, нефтепродуктам, фенолу, ПАВ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили два вида сорбентов из кремнеземистого (оз. Горькое) и

органического (оз. Молодавское) сапропелей Омской области. Данные месторождения представляют интерес с точки зрения их освоения. Исследованы углеродминеральные сорбенты, полученные карбонизацией сапропелей в интервале температур 500–1000 °С. Карбонизацию осуществляли в токе аргона (140 л/ч) при скорости подъема температуры 10 °С/мин в течение 2 ч. На дополнительной стадии активации в реактор подавали водяной пар с расходом 0,8 кг пара/1 кг карбонизованного материала, сорбент выдерживали при заданной температуре в течение 20 мин.

Химический анализ минеральной части проводили гравиметрическим методом по методике, применяемой для анализа силикатных пород [4]. Элементный состав изучали методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии на приборе ARL OPTIM X "TERMO". Элементный CNH-анализ осуществляли на приборе Carlo Erba 1106. Минералогический состав образцов изучали на рентгеновском стационарном дифрактометре ДРОН-3. Термический анализ образцов проводили в платиновых тиглях на термическом анализаторе STA449 Jupiter (Netzsch). Интервал съемки 40–950 °С, скорость нагрева – 1 °С/мин. Разложение проводили в потоке аргона (15 мл/мин). ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum One FT-IR фирмы Perkin-Elmer в области частот 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹, число сканирований было равным 32. Образцы истирали в агатовой ступке с KBr и прессовали в таблетки. Исследование текстурных характеристик образцов по данным адсорбции азота осуществляли на приборе Sorptomatic 1900, предназначенном для получения изотерм адсорбции–десорбции. Изотермы адсорбции измерены при температуре 77,4 К в пределах значений относительных давлений азота

$p/p_0 = 8 \cdot 10^{-3}$ –0,99. Текстуру поверхности также устанавливали методом ртутной порометрии на приборе Porosimeter 2000 фирмы Carlo Erba. Прочность образцов сорбентов на раздавливание измеряли на приборе МП-9С. Суть данного метода определения механической прочности в статических условиях заключается в измерении усилия разрушения частиц образца между двумя параллельными плоскостями.

Определение адсорбционной активности по метиленовому голубому проводили по ГОСТ 4453–74, по йоду – по ГОСТ 6217–74.

При изучении закономерностей адсорбции в зависимости от различных факторов образцы адсорбентов определенной массы (0,5 г при адсорбции ионов металлов, 0,1 г при адсорбции органических веществ) помещали в 20 мл водного раствора адсорбтива при периодическом перемешивании. По истечении заданного промежутка времени водный раствор отделяли декантацией или центрифугированием, определяли остаточное содержание адсорбтива по известным методикам [5]. Полную динамическую емкость определяли путем пропускания раствора, содержащего адсорбтив с известной концентрацией, через колонку диаметром 1 см, заполненную 2 г образца сорбента. Скорость фильтрования раствора составляла (0,4±0,02) мл/мин. Опыт проводили до получения равных значений концентрации адсорбтива в исходном и пропущенном растворах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование химического состава сорбентов

Образцы сорбентов синтезированы из сапропелей с различным содержанием органических и минеральных веществ, относящихся

ТАБЛИЦА 1

Состав сапропелей и твердых продуктов их карбонизации при 700 °С

Тип исходного сапропеля	Состав исходного сапропеля, мас. %		Состав карбонизованного продукта, мас. %				
	Органические вещества	Минеральные вещества	Углерод	Минеральные вещества			
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
Кремнеземистый	36,0	64,0	6,3	54,1	8,6	3,4	6,8
Органический	73,2	26,8	46,8	23,4	4,7	2,0	8,6

ся к органическому и кремнеземистому типу по классификации, приведенной в работе [3]. Содержание основных веществ в исходных сапропелях и продуктах их карбонизации при 700 °С приведено в табл. 1. По данным элементного СNH-анализа сорбентов, содержание углерода колеблется в зависимости от типа сапропеля, служившего сырьем для синтеза, и варьирует в пределах 6.3–46.8 мас. %. В химическом составе минеральной части сорбентов преобладают соединения кремния, алюминия, железа и кальция. Рентгенофлуоресцентный анализ образцов сорбентов достоверно выявил наличие следующих элементов: кремния, алюминия, калия, кальция, титана, марганца, железа, циркония, стронция, рубидия, цинка. Из неметаллов выявлены фосфор, сера, хлор.

С помощью рентгенофазового анализа образцов различных сорбентов установлены минералогические формы основных элементов, присутствующие в минеральной части. На рис. 1 приведена дифрактограмма углеродминерального сорбента, полученного карбонизацией при 700 °С кремнеземистого сапропеля. Аналогичный вид имеют дифрактограммы других образцов. В составе сорбентов обнаружены кварц, алюмосиликаты (полевые шпаты анортотлаз и санидин), аморфный кремнезем. Наличие аморфного кремнезема установлено повторной съемкой дифрактограммы после двукратной обработки образцов 5 % раствором карбоната натрия по методике, описанной в работе [3, с. 61]. Аморфный кремнезем, вероятно, имеет аутигенное

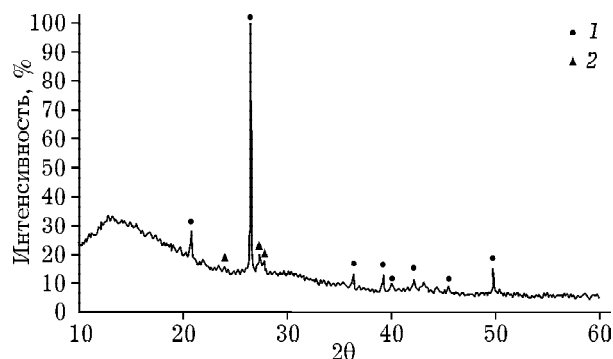


Рис. 1. Дифрактограмма углеродминерального сорбента из кремнеземистого сапропеля ($T_{\text{карб}} = 700$ °С): 1 – кварц, 2 – алюмосиликаты.

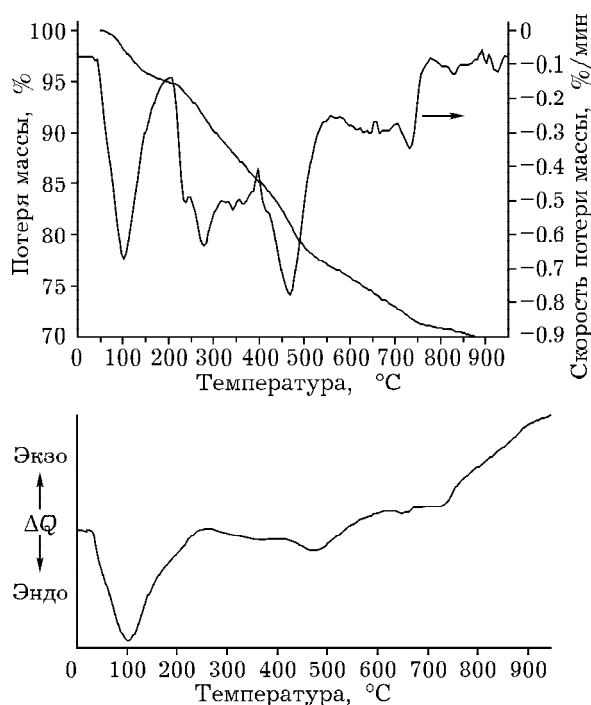


Рис. 2. Кривые термического анализа образца нативного кремнеземистого сапропеля.

происхождение и накапливается биогенным путем из створок диатомовых водорослей.

С помощью термического анализа изучены образцы нативных сапропелей, служивших сырьем для синтеза (рис. 2). В области до 200 °С фиксируется низкотемпературный эндотермический эффект (максимум при 101 °С), соответствующий удалению адсорбированной воды. На кривой ДТГ в этот период отмечается резкое уменьшение массы материала. При дальнейшем подъеме температуры начинается интенсивный распад органического вещества (гемицеллюлоз – при 230–265 °С, целлюлозы – при 300–320 °С, гуминовых кислот и негидролизуемого остатка – при 340–380 °С). В области 400–550 °С на кривых ДТА отмечен эндотермический эффект (ему соответствует пик на кривой ДТГ), ответственный за термораспад органических, органоинеральных и минеральных компонентов. В этом интервале температур наиболее интенсивно протекают термические превращения битумов и других веществ с образованием смолы, происходят превращения гуматов, достигает максимума процесс дегидратации глинистого вещества. В температурном интервале 550–700 °С на кривых ДТА заме-

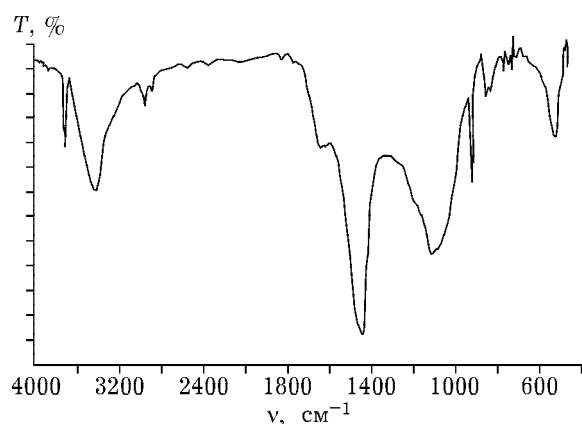


Рис. 3. ИК-спектр продукта карбонизации сапропеля органического типа ($T_{\text{карб}} = 700^\circ\text{C}$).

тен экзотермический эффект, обусловленный карбонизацией органического вещества с образованием ароматических структур. Данный эффект, по-видимому, маскирует эндотермический эффект полиморфного превращения кварца, ожидаемый при 573°C . Эндотермический эффект при 740°C , сопровождающийся потерей массы, обусловлен разложением гуматов кальция и частично свободными высокодисперсными карбонатами кальция и магния. Экзотермический эффект при температуре $800\text{--}950^\circ\text{C}$ соответствует разложению глинистых минералов [6]. Суммарные потери массы для образца кремнеземистого сапропеля составляют 30.6 %, для органического – 85.6 %.

В ИК-спектрах (рис. 3) продуктов карбонизации сапропелей обнаружены полосы поглощения, которые можно отнести как к карбонатам ($1430, 870\text{ см}^{-1}$), сульфатам ($1100\text{--}1000, 670\text{ см}^{-1}$), фосфатам ($1100\text{--}1000, 500\text{ см}^{-1}$), так и к группам С–О–С, С–Н, С–ОН. Также присутствуют связи С=О (1700 см^{-1}), что позволяет предположить наличие карбоксильных, лактонных, кетонных групп. Карбоксильные и лактонные группы количественно определены методом избирательной нейтрализации [7]. Область ИК-спектра $3700\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ характеризует валентные колебания различных типов гидроксильных групп. Предположительно, полоса 3650 см^{-1} может относиться как к изолированным группам С–О–Н, так и к силанольным группам Si–О–Н [8, 9], которые могут эффективно связывать тяжелые металлы по типу ионного обмена.

Определение физико-химических характеристик сорбентов

Изотерма адсорбции характеризует пористую структуру материала и позволяет определить ряд ее свойств. Для сорбента, полученного карбонизацией кремнеземистого сапропеля при 700°C , характерна изотерма адсорбции азота с петлей капиллярно-конденсационного гистерезиса (рис. 4). Это свидетельствует об адсорбции по типу капиллярной конденсации и, следовательно, о значительной доле мезопор в структуре изученного образца. Помимо мезопор определены в небольшом количестве микропоры, их объем составляет менее $1 \cdot 10^{-3}\text{ см}^3/\text{г}$. Объем микропор на сорбенте, полученном карбонизацией органического сапропеля при 700°C , составляет $4 \cdot 10^{-3}\text{ см}^3/\text{г}$.

Методом ртутной порометрии установлены величина удельной поверхности, суммарный объем пор, распределение пор по размерам, средний радиус пор углеродминеральных сорбентов, синтезированных при 700°C (табл. 2). Видно, что продукты карбонизации кремнеземистых сапропелей мезомакропористые, а продукты карбонизации органических сапропелей – макропористыми. Перенос реагирующих веществ в материалах с крупными порами происходит за счет молекулярной диффузии, что облегчает доступ реагентов в глубь зерна и увеличивает скорость реакции по сравнению с микропористыми сорбентами (например, активированными угля-

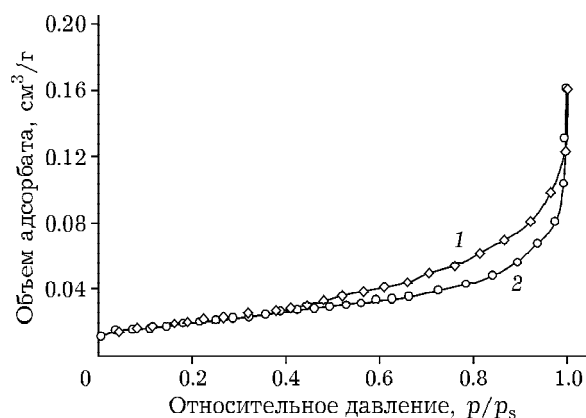


Рис. 4. Изотермы десорбции (1), адсорбции (2) азота для углеродминерального материала, полученного карбонизацией кремнеземистого сапропеля ($T_{\text{карб}} = 700^\circ\text{C}$).

ТАБЛИЦА 2

Текстурные характеристики углеродминеральных сорбентов, синтезированных при 700 °С

Тип исходного сапропеля	Стадия синтеза сорбента	$S_{уд}$, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Средний радиус пор, нм	Распределение по размерам, %	
					мезопоры	макропоры
Кремнеземистый	Карбонизация	50	0.25	100	40	60
Органический	Карбонизация	100	0.75	1000	0	100
Органический	Карбонизация и активация	170	0.83	700	25	75

ми). Дополнительная активация при 700 °С водяным паром карбонизованного органического сапропеля (до степени обгара 17 %) приводит к увеличению суммарного объема пор до 0.83 см³/г и изменению функции распределения пор по размерам.

Установлено, что сорбенты, полученные карбонизацией кремнеземистого сапропеля, имеют бóльшую насыпную плотность (810 кг/м³) по сравнению с сорбентами из органического сапропеля (305 кг/м³) за счет преобладания в его составе минеральных компонентов над углеродной составляющей. Благодаря этому прочность сорбентов из кремнеземистых сапропелей выше, чем у аналогов из органических сапропелей (65 и 59 кг/см² соответственно).

Исследование сорбционной способности сорбентов

Сорбенты, полученные при различных температурах, исследовали на адсорбционную способность по отношению к метиленовому голубому и йоду (рис. 5). С увеличением температуры карбонизации с 500 до 800 °С для сорбентов из органических сапропелей наблюдается повышение адсорбционной емкости (по метиленовому голубому до 18 мг/г, по йоду – до 75 мг/г), что можно объяснить возрастанием удельной поверхности с 14 до 176 м²/г. Для сорбентов, полученных из кремнеземистого сапропеля, адсорбционная емкость по метиленовому голубому с изменением температуры карбонизации практически не изменяется и составляет 20 мг/г, а по йоду достигает максимума (45 мг/г) при 800 °С. Таким образом, оптимальная температура карбонизации органических и кремнеземистых сапропелей, по адсорбционным данным, со-

ставляет 700–800 °С. Дополнительная активация карбонизованных продуктов до степеней обгара 3–17 % (в зависимости от типа исходного материала) приводит к увеличению адсорбционной емкости по метиленовому голубому с 18.0 до 18.9 мг/г, а по йоду с 74.5 до 85.6 мг/г, т. е. лишь на 5–15 %. В связи с этим для очистки сточных вод целесообразно использовать более доступный и дешевый карбонизованный сорбент вместо активированного сорбента.

Определена сорбционная способность сорбентов, полученных из кремнеземистых и органических сапропелей, по отношению к органическим веществам на примере нефтепродуктов (дизельное топливо марки “Летнее”, “Сибнефть”), фенола, анионоактивного ПАВ (додecilсульфат натрия) и ионов тяжелых металлов (Cu²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺). Сорбенты, полученные карбонизацией кремнеземистых сапропелей, характеризуются более высокой емкостью, как по органическим веществам, так и по тяжелым металлам (табл. 3). Хоро-

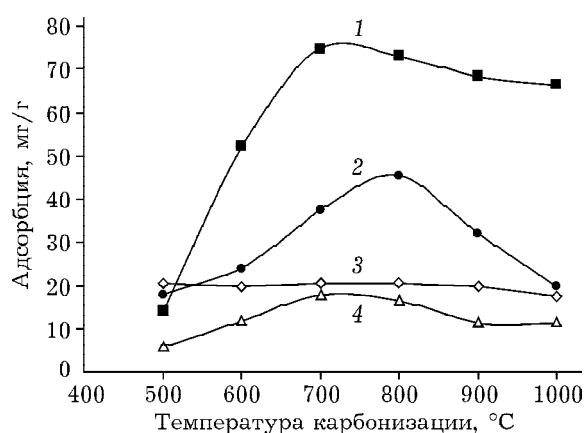


Рис. 5. Зависимость адсорбции йода (1, 2) и метиленового голубого (3, 4) от температуры карбонизации на сорбентах: 1, 4 – из органического сапропеля; 2, 3 – из кремнеземистого сапропеля.

ТАБЛИЦА 3

Адсорбция ионов металлов и органических веществ на сорбентах, полученных карбонизацией сапропеля

Тип исходного сапропеля	T, °C	Адсорбция, мг/г					
		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cr ³⁺	Нефтепродукты	ПАВ	Фенолы
Кремнеземистый	700	24.0	20.0	34.0	45.1	31.0	4.5
	800	17.7	20.7	32.2	45.3	30.5	4.0
Органический	700	9.5	8.8	10.2	43.5	25.0	1.0
	800	9.5	7.0	10.5	42.7	25.3	1.3

шая адсорбция крупных молекул и полярных соединений на углеродминеральном сорбенте из кремнеземистого сапропеля обусловлена большим объемом мезопор и большим количеством полярных групп на поверхности. Для дальнейших опытов использован образец сорбента, полученный карбонизацией кремнеземистого сапропеля при 700 °C.

Изучена зависимость емкости данного сапропелевого сорбента по тяжелым металлам и органическим веществам от кислотности раствора (рис. 6). Видно, что в интервале значений pH 1–6 адсорбция органических веществ остается постоянной, адсорбция тяжелых металлов возрастает до pH 4 и при дальнейшем росте pH (от 4 до 6) практически не изменяется.

На рис. 7 приведены изотермы адсорбции меди, никеля, хрома, нефтепродуктов, ПАВ, фенола на выбранном сорбенте. Анализ данных в рамках известных моделей показал, что адсорбция ионов тяжелых металлов, фенола и ПАВ удовлетворительно описывается уравнением Лэнгмюра, а нефтепродуктов – уравнением Фрейндлиха.

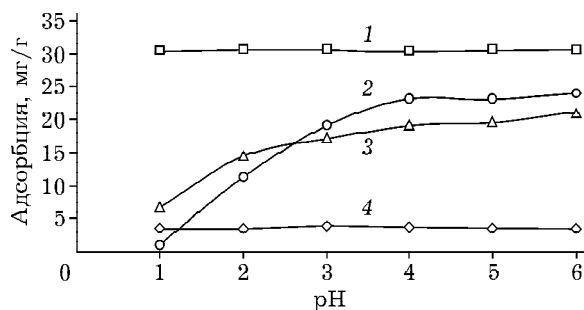


Рис. 6. Зависимость адсорбции тяжелых металлов и органических веществ на сорбенте из кремнеземистого сапропеля ($T_{\text{карб}} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) от pH раствора: 1 – ПАВ, 2 – медь, 3 – никель, 4 – фенол.

бента по ПАВ составила 31.0 мг/г, по фенолу – 4.5 мг/г, по ионам никеля, меди и хрома (III) – 20.0, 24.0 и 34 мг/г соответственно.

Результаты кинетических исследований показали, что при сорбции тяжелых металлов адсорбционное равновесие достигается за 10 ч, органических веществ – за 1–2 ч.

Проведена сорбция нефтепродуктов и ионов меди из индивидуальных растворов на сапропелевом сорбенте, полученном карбонизацией кремнеземистого сапропеля при 700 °C, в динамических условиях с неподвижным слоем сорбента. Исходный раствор содержал 0.10 мг/мл меди, реакция среды раствора pH 4. Рабочая емкость (до проскока) сорбента по ионам меди составила 4.0 мг/г, пол-

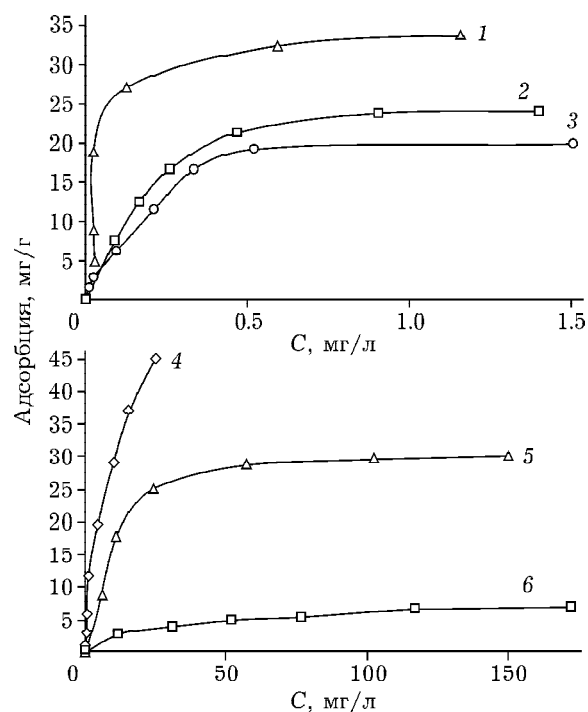


Рис. 7. Изотермы адсорбции хрома (1), меди (2), никеля (3), нефтепродуктов (4), ПАВ (5) и фенола (6) на сорбенте из кремнеземистого сапропеля ($T_{\text{карб}} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$).

ная динамическая емкость – 24 мг/г. Анализ данных, полученных при определении динамической емкости, показал, что первые 80 мл раствора, вышедшие из адсорбционной колонки, доочищены до величины ПДК. Минимальная определяемая концентрация меди по применяемой фотометрической методике составляет 0.03 мг/л, что ниже ПДК ионов меди (1.0 мг/л) в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Определение динамической емкости по нефтепродуктам проводили в аналогичных условиях, исходный раствор содержал 100 мг/л растворенного нефтепродукта. По результатам эксперимента была рассчитана рабочая емкость сорбента, которая составила 8.5 мг/г. Первые 140 мл раствора, вышедшие из адсорбционной колонки, очищены до уровня ПДК нефтепродуктов, установленного для рыбохозяйственных водоемов (0.05–0.1 мг/л).

На основании полученных данных можно сделать вывод о возможности использования сорбента из карбонизованного кремнеземистого сапропеля для очистки сточных вод как от органических веществ, так и от тяжелых металлов. Благодаря наличию минеральных веществ и углерода, сорбент из сапропеля обладает бифункциональными свойствами и обеспечивает комплексную очистку от загрязнителей различной природы. На территории России сапропель – один из немногих воспроизводимых видов полезных ископаемых – распространен практически повсеместно [10]. Добыча и использование сапропеля предотвратят прогрессирующие процессы заболачивания и будут способствовать восстановлению гидрологического режима озер.

ВЫВОДЫ

1. Карбонизацией сапропеля при температуре 700–800 °С может быть получен углерод-минеральный сорбент для комплексной очистки сточных вод от широкого круга веществ.

2. Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, термического анализа установлено, что в состав сапропелевых сорбентов помимо углерода входят кварц, полевые шпаты, глины, аморфный кремнезем. На

поверхности сорбента идентифицированы функциональные кислородсодержащие группы: силанольные, гидроксильные, карбоксильные, лактонные.

3. Показано, что углеродминеральный материал, полученный карбонизацией в инертной среде кремнеземистого сапропеля, является мезомакропористым ($R_{cp} = 100$ нм), а карбонизацией органического сапропеля – макропористым ($R_{cp} = 1000$ нм), при незначительном количестве микропор в обоих типах сорбентов. Механическая прочность сорбентов на раздавливание составляет 59–65 кг/см².

4. Показано, что адсорбция метиленового голубого для сапропелевых сорбентов достигает 20 мг/г, а йода – 76 мг/г.

5. Сорбенты, полученные карбонизацией кремнеземистых сапропелей, характеризуются более высокой адсорбционной способностью, как по органическим веществам, так и по ионам тяжелых металлов. Предельная емкость сорбентов из кремнеземистых сапропелей составляет по ПАВ 31.0 мг/г, по фенолу 4.5 мг/г, по ионам никеля 20.0 мг/г, меди 24.0 мг/г, хрома (III) 34 мг/г.

Авторы выражают благодарность проф. Г. В. Плаксину за полезные обсуждения и внимание к работе, О. И. Кривонос за помощь при получении сорбентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пат. № 2124942 РФ, 1999.
- 2 Глазунова И. В., Сынков А. В., Филоненко Ю. Я., Передерий М. А., Нешин Ю. И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51, № 2. С. 94.
- 3 Лопотко М. З., Евдокимова Г. А. Сапропели и продукты на их основе. Минск: Наука и техника, 1986.
- 4 Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия, 1966.
- 5 Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984.
- 6 Топор Н. Д., Огородова Л. П., Мельчакова Л. В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1987.
- 7 Боэм Х. П. Химическая идентификация поверхностных групп. // Катализ. Стереохимия и механизмы каталитических реакций. М.: Мир, 1968.
- 8 Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982.
- 9 Киселев А. В., Лыгин В. И. ИК-спектры поверхностных соединений и адсорбированных молекул. М.: Наука, 1973.
- 10 Добрецов В. Б. Сапропели России: освоение, использование, экология. С.-Пб.: Гиорд, 2005.