

УДК 551.114(0758) + 553 + 666.32/.36

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ**Кормош Е.В., Алябьева Т.М.***АНО ВО «Белгородский университет кооперации, экономики и права»,
Белгород, e-mail: kormosh-e@mail.ru*

В результате проведенных исследований были определены коллоидно-химические свойства природной, обогащенной, активированной кислотой и катионзамещенной монтмориллонитсодержащей глины Белгородской области. Выявлена взаимосвязь между условиями модифицирования, удельной поверхностью, коллоидно-химическими свойствами и дефектностью кристаллической структуры монтмориллонитсодержащих глин с их сорбционной способностью по отношению к органическим веществам в процессе обогащения, кислотного и кислотно-солевого модифицирования. Установлено, что повышение сорбционной способности обогащенных образцов по отношению к нефтепродуктам связано с увеличением доли сорбционно-активного компонента – монтмориллонитовой фракции, с увеличением дисперсности глинистого материала, а также внешней удельной поверхности глин в процессе обогащения. Показано, что при обработке кислотой монтмориллонитсодержащих глин увеличивается сорбционная способность по отношению к нефтепродуктам, что обусловлено изменением физических и коллоидно-химических свойств поверхности сорбентов. При этом сорбция органических веществ протекает по механизму физической сорбции. Установлено, что введение ионов натрия в обменные положения обработанного кислотой сорбента не оказывает существенного влияния на величину удельной поверхности и сорбционную способность в отношении нефтепродуктов. Полученные результаты открывают новые направления развития исследований в области разработки высокоэффективных сорбентов на основе местных природных минералов.

Ключевые слова: глина, монтмориллонит, модифицирование, удельная поверхность, сорбент, нефтепродукты, активирование, катионзамещение

THE DEVELOPMENT OF EFFECTIVE SORPTION ACTIVE MATERIALS FOR SEWAGE WATER PURIFICATION FROM OIL PRODUCT WASTE**Kormosh E.V., Alyabeva T.M.***Belgorod University of Cooperation, Economics and Law, Belgorod, e-mail: kormosh-e@mail.ru*

According to the research colloid-chemical properties of natural intensified acid enriched and cation displaced montmorillonite clay of the Belgorod region have been determined. The relation between modification conditions, specific surface, colloid-chemical properties and crystal structure defectiveness of montmorillonite clay and its sorption capacity towards the organic substances under the enrichment of acid and acid salting modification has been found out. It is established that the sorption capacity increasing of the enriched samples towards oil products is connected with the increasing of sorption active component part of montmorillonite fraction, increasing of clay matter dispersion and outer specific surface. It is determined that sorption capacity towards oil products increases during acid treatment of montmorillonite clay. This is conditioned by the change of physical and colloid-chemical properties of sorbent surface. Here organic substances sorption develops like physical sorption. It is determined that the injecting ions of sodium in metathetical state of acid treated sorbent doesn't have a significant influence on the size of the specific surface and sorption capacity towards oil products. The obtained results disclose new branches of development in high-efficiency sorbents elaboration based on local natural minerals.

Keywords: clay, montmorillonite, modification, specific surface, sorbent, oil products, activation, cation displacement

Загрязнение гидросферы нефтепродуктами является проблемой мирового значения, которая весьма актуальна для России, являющейся одной из ведущих стран мира по добыче и экспорту нефти [8].

Для очистки сточных вод от нефтепродуктов обычно применяют механические, физико-химические и биологические методы [1]. Эффективным физико-химическим методом является сорбция. В качестве сорбентов используют различные материалы: золу, кокс, торф, силикагели, алюмогели, глины, шунгит и др. Наиболее распространенным сорбентом, традиционно применяемым в очистке сточных вод, является активированный уголь. В последние годы

появляются разработки с использованием нанотехнологий. Однако активированный уголь, а особенно сорбенты, полученные на основе нанотехнологий, являются очень дорогостоящими материалами.

Стоимость местных природных минералов (глины, мела, песка) примерно на два-три порядка меньше. Это позволяет решать экологические вопросы более экономично. Имеется достаточно публикаций по использованию природных алюмосиликатов (глин и др.) для очистки воды от ионов тяжелых металлов [2, 3]. Однако встречается гораздо меньше работ по применению указанных сорбентов для очистки воды от нефтепродуктов [5].

Цель исследования – разработка эффективных сорбционно-активных материалов на основе природного минерального сырья для очистки сточной воды от поллютантов органического происхождения.

В соответствии с поставленной целью в работе решалась **задача** повышения сорбционной способности природных монтмориллонитсодержащих глин Белгородской области при использовании их в очистке сточных вод от органических веществ за счет обогащения, кислотного и кислотно-солевого модифицирования.

Материалы и методы исследования

С целью изучения сорбентов были исследованы глины киевской свиты месторождения «Поляна» Шебекинского района. Данные глины являются типичными представителями глин Белгородской области [4, 7].

Для получения модифицированных образцов глин использовали обогащение, кислотную и солевую обработку. Обогащение было направлено на удаление пустой породы и увеличение содержания сорбционно-активных минералов гравитационным методом. Для более глубокого воздействия на структуру глинистых минералов применялась кислотная обработка [9, 10]. Солевая обработка проводилась с целью замещения обменных катионов в структуре глинистых минералов на другие катионы. Обогащенную и обработанную кислотой глину обрабатывали 1 М раствором NaCl в течение 2 ч при температуре кипения водяной бани [6].

В работе использован комплекс современных физико-химических методов исследования. Удельная поверхность и пористость определялась на автоматическом анализаторе удельной площади поверхности и пористости TriStar II 3020 методом низкотемпературной адсорбции азота. Гранулометрический состав образцов определен методом динамического лазерного светорассеяния с использованием прибора Micro Sizer 201C. Методом электрофореза на приборе Zetasizer Nano ZS определен электрокинетический потенциал полученных образцов сорбентов.

Адсорбционную способность исследуемых образцов сорбентов предварительно определяли по эталонному раствору метиленового голубого. Концентрацию органического красителя в растворе после

сорбции измеряли фотоколориметрическим методом на приборе КФК-3.01.

Способность глин сорбировать нефтепродукты была оценена на сточной воде г. Белгорода, отобранной в приемной камере очистной станции канализации с содержанием нефтепродуктов 1,39 мг/л. Измерение концентрации нефтепродуктов проводили методом ИК-спектроскопии с использованием концентратомера КН-2.

Результаты исследования и их обсуждение

Основные химико-минералогические и сорбционные свойства природных глин приведены в ранее опубликованных работах [2, 3]. В настоящей статье представлены результаты определения ряда коллоидно-химических свойств природной, обогащенной и модифицированных форм глин.

В табл. 1 представлены значения электрокинетического потенциала (ξ), удельной поверхности ($S_{уд}$), истинной плотности (d) и адсорбционной активности по метиленовому голубому исследуемых образцов глины.

Как известно, электрокинетический (дзета) потенциал поверхности природных глин имеет отрицательное значение. У исследуемой природной глины $\xi = -32,1$ мВ (образец № 1). Процесс обогащения приводит к увеличению ξ -потенциала по абсолютной величине до $-45,5$ мВ (образец № 2, размер фракции менее 5 мкм). С уменьшением размера частиц ξ -потенциал приобретает более отрицательное значение.

Обработка обогащенной глины 30%-ным раствором H_2SO_4 в течение 6 ч приводит к уменьшению значения электрокинетического потенциала по абсолютной величине до $-28,8$ мВ (образец № 3). Обработка обогащенной и модифицированной кислотой глины хлоридом натрия (образцы № 4 и 5) приводит к увеличению ξ -потенциала по абсолютной величине (табл. 1).

Таблица 1

Значение ξ -потенциала, удельной поверхности, плотности и адсорбционной способности исследуемых образцов сорбентов

Номер образца	Сорбент	ξ , мВ	$S_{уд}$, м ² /кг	d , кг/м ³	A (МГ), мг/г
1	Природная глина	-32,1	79968	2508	75,6
2	Обогащенная глина:				
	фракция менее 50 мкм	-39,7	86406	2566	125,3
	фракция менее 10 мкм	-43,5	93259	2632	150,2
	фракция менее 5 мкм	-45,5	98121	2713	210,3
3	Мод. 30% H_2SO_4 , 6 ч	-28,8	161510	2320	436,2
4	Обог. + 30% H_2SO_4 + NaCl	-32,4	160380	2395	460,8
5	Обог. + NaCl	-45,5	88818	2724	390,5

С уменьшением размера частиц удельная поверхность обогащенной глины увеличивается от 79968 до 98121 м²/кг (образцы № 2).

Введение катионов Na⁺ в обменные положения монтмориллонитсодержащей глины, предварительно обработанной кислотой, не оказывает существенного влияния на величину удельной поверхности. Незначительное изменение удельной поверхности образцов при введении Na⁺ обусловлено тем, что водные растворы солей не производят заметного разрушения структуры монтмориллонита, как наблюдается при действии сильной кислоты.

Наблюдаемая тенденция к возрастанию истинной плотности глины в результате её обогащения свидетельствует об увеличении упаковки высокодисперсных частиц, слагающих отдельные фракции. Возрастание плотности натрийзамещенных образцов, по сравнению с обогащенными и модифицированными кислотой, является следствием внедрения катионов Na⁺ в межпакетные позиции кристаллической решетки монтмориллонита.

Предварительная оценка сорбционной активности исследуемых образцов глин проведена по эталонному раствору метиленового голубого и представлена в табл. 1.

Экспериментально установлено, что обогащение повышает адсорбционную способность в отношении красителя метиленового голубого на 66% для образцов с размером частиц менее 10 мкм, что можно объяснить следующим образом. Уменьшение размера частиц и увеличение удельной поверхности обогащенных глин делает доступными мезо- (2–50 нм) и макропоры (> 50 нм) для сорбции молекул красителя, размеры которого достаточно велики (1,97 нм²). Кроме того, большему притяжению молекул метиленового голубого к отрицательно заряженной поверхности обогащенных глин способствует увеличение ξ -потенциала по абсолютной величине (табл. 1).

Адсорбционная способность катионзамещенных форм глины выше обогащенной глины в 3,7 и 3,1 раза соответственно для образцов № 4 и 5. Возрастание адсорбционной способности натриевых форм глин связано с увеличением активных центров, появившихся в обогащенной глине после насыщения их ионами Na⁺. Меньшая адсорбционная способность образца глины № 5 по сравнению с образцом № 4 связана с меньшей ве-

личиной удельной поверхности первого из них (табл. 1). Высокая адсорбционная способность метиленового голубого объясняется также тем, что этот краситель может адсорбироваться не только на поверхности монтмориллонита, но и в его межслоевом пространстве.

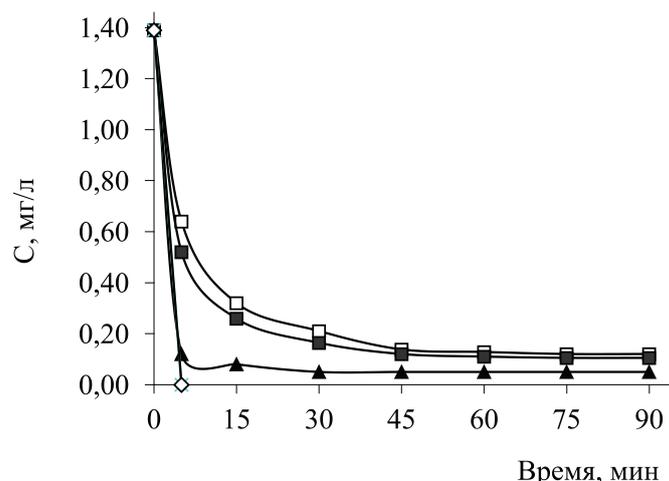
Следующим этапом работы было исследование сорбционной способности природных, обогащенных и модифицированных форм глин по отношению к нефтепродуктам.

Обогащение глин привело к увеличению адсорбционной способности природных глин по отношению к нефтепродуктам, что связано с увеличением удельной поверхности обогащенных образцов. Обогащение глин позволило увеличить их сорбционную способность по отношению к нефтепродуктам в 2,5 раза. Однако даже при использовании обогащенных образцов снизить концентрацию нефтепродуктов до предельно допустимой (ПДК = 0,3 мг/л) не удалось.

Повысить сорбционную способность в отношении органических веществ возможно путем увеличения удельной поверхности и порового пространства в структуре минералов. Один из способов увеличения удельной поверхности – обработка глин кислотой.

Ввиду того, что монтмориллонитовые глины имеют недостаточную сорбционную емкость, их активируют главным образом минеральными кислотами в строго определенных условиях. Использование кислотной обработки позволяет эффективно воздействовать на структуру минерала и создавать дефектность кристаллической решетки сорбционно-активных минералов, в частности монтмориллонита.

Для изучения сорбции нефтепродуктов были взяты обогащенные глины, обработанные 10, 20, 30% H₂SO₄ в течение 6 ч. Данные образцы обладают максимальной удельной поверхностью, что должно способствовать увеличению сорбционной способности по отношению к органическим веществам (табл. 1). Образец, обработанный 10% H₂SO₄ в течение 1 ч, был взят для сравнения способности сорбировать органические вещества среди глин, подвергнутых кислотной обработке. На рисунке представлена кинетика очистки сточной воды с содержанием нефтепродуктов 1,39 мг/л модифицированными кислотой глинами.



Кинетическая зависимость снижения концентрации нефтепродуктов в сточной воде:
 □ – обогащенная глина; ■ – глина, обработанная 10% H₂SO₄ (1 ч);
 ▲ – глина, обработанная 10% H₂SO₄ (6 ч); ◇ – глина, обработанная 20, 30% H₂SO₄ (6 ч)

Кинетические кривые сорбции нефтепродуктов плавные, без резких перегибов, что характерно для физической сорбции (рис. 1). Максимальное снижение концентрации нефтепродуктов происходит в первые 5 минут сорбции. Это связано с тем, что поверхность обработанных кислотой глин приобрела кислотные свойства и в качестве обменных ионов содержит ионы H⁺. Это способствует сильному притяжению органических веществ к поверхности. С увеличением времени сорбции наблюдается плавное уменьшение концентрации нефтепродуктов. Это связано с адсорбцией не только на поверхности сорбента, но и с проникновением в макро- и мезопоры кристаллической решетки глинистых минералов. Максимальной способностью снижать концентрацию нефтепродуктов обладают образцы, обработанные 20, 30% H₂SO₄ в течение 6 ч. Этими образцами осуществлена полная очистка сточной воды через 5 минут от начала сорбции (табл. 2).

Таким образом, кислотная обработка привела к увеличению сорбционной способности обогащенных глин в отношении нефтепродуктов, что обусловлено значительным увеличением удельной поверхности глинистых минералов в процессе кислотного модифицирования.

Увеличение вакантных мест в структуре глинистых минералов после обработки кислотой позволяет провести катионзамещение, направленное на повышение функционально активных центров. В результате обработки раствором NaCl получены натрийзамещенные формы обогащенной и обработанных H₂SO₄ (6 ч). Сорбционная способность в отношении нефтепродуктов у натрийзамещенных модифицированных кислотой форм глин осталась высокой, но увеличилось время сорбции (табл. 3). Это связано с появлением в обменных позициях ионов Na⁺, которые и увеличивают время проникновения крупных органических молекул в межпакетное пространство.

Таблица 2

Концентрация нефтепродуктов в растворе после сорбции и время установления сорбционного равновесия

Образцы	Нефтепродукты (C ₀ = 1,39 мг/л)	τ, мин
Обогащенная глина	0,13	90
После обработки:		
10% H ₂ SO ₄ , 1 ч	0,11	75
10% H ₂ SO ₄ , 6 ч	0,05	30
20% H ₂ SO ₄ , 6 ч	не обн.	5
30% H ₂ SO ₄ , 6 ч	не обн.	5

Таблица 3

Концентрация нефтепродуктов в растворе
после сорбции и время установления сорбционного равновесия

Образцы	Нефтепродукты ($C_0 = 1,39$ мг/л)	τ , мин
Обогащенная глина	0,13	90
Обог. + NaCl	0,41	90
Обог. + 10% H_2SO_4 + NaCl	0,03	75
Обог. + 20% H_2SO_4 + NaCl	не обн.	75
Обог. + 30% H_2SO_4 + NaCl	не обн.	75

Полученные натрийзамещенные формы глины не только эффективны в отношении сорбции нефтепродуктов, но и могут быть использованы как сорбент ионов тяжелых металлов, поскольку ионы Na^+ , введенные в обменные позиции глинистых минералов, будут легче обмениваться на двухзарядные ионы тяжелых металлов. Это предположение будет являться результатом дальнейшего исследования.

Заключение

Проведено определение сорбционных свойств глин и продуктов их модифицирования по способности поглощать нефтепродукты – наиболее распространенные загрязнители биосферы. Установлено, что повышение сорбционной способности обогащенных образцов по отношению к нефтепродуктам связано, прежде всего, с увеличением доли сорбционно-активного компонента – монтмориллонитовой фракции, с увеличением дисперсности глинистого материала, а также внешней удельной поверхности глин в процессе обогащения. Показано, что при обработке кислотой и с последующим катионзамещением увеличивается сорбционная способность глин по отношению к нефтепродуктам, что обусловлено изменением физических и коллоидно-химических свойств поверхности сорбентов. При этом сорбция органических веществ протекает по механизму физической сорбции. Практическое использование разработанных материалов позволит произвести импортозамещение применяемых в настоящее время в Российской Федерации зарубежных сорбентов на отечественные комплексные

сорбционно-активные материалы широкого спектра действия для очистки сточных вод от нефтепродуктов. Проведенные исследования позволяют разработать оригинальные методологические подходы к созданию сорбционных материалов нового поколения с заданными свойствами.

Список литературы

1. Алябьева Т.М. Органическая химия: учебное пособие. – М.: Изд-во: БУПК «Кооперативное образование», 2010. – 252 с.
2. Алябьева Т.М., Кормош Е.В., Погорелова А.Г. Химико-минералогические аспекты возможности использования глин Белгородской области в разработке сорбентов для очистки сточных вод // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 8. – С. 131–136.
3. Кормош Е.В. Использование природных глин Белгородской области для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов: монография. – Белгород: Изд-во БУКЭП, 2014. – 81 с.
4. Кормош Е.В., Везенцев А.И., Голдовская Л.Ф. Эколого-технологические аспекты использования глин Шебекинского района Белгородской области // Проблемы региональной экологии. – 2006. – № 5. – С. 72–76.
5. Решетова А.А., Годымчук А.Ю., Исследование процессов извлечения тяжелых металлов на природных минералах // Вестник Отделения наук РАН. – 2003. – № 1. – С. 1–3.
6. Тарасевич Ю.И., Поляков В.В., Алексеевич О.Л. Приготовление катионзамещенных форм глинистых минералов // Укр. Химический журнал. – 1997. – Т. 23. – С. 123–135.
7. Трубицын М.А., Везенцев А.И., Романщак А.А. Сорбционноактивные породы Белгородской области // Горный журнал. – 2004. – № 1. – С. 51–52.
8. Фатнева Е.А. Экологические проблемы рекреационных территорий и пути их решения // Современные исследования социальных проблем. – 2011. – Т. 8 – № 4. – С. 69–73.
9. Grzegorz J., Grzegorz B. Effect of Acid and Alkali Treatments on Surface Areas and Adsorption Energies of Selected Minerals // Clays and Clays Minerals. – 2002. – Vol. 50 – № 6. – P. 771–783.
10. Önal M., Sarikaya Y., Alemdaroğlu T. The Effect of Acid Activation of Some Physicochemical Properties of a Bentonite // Turk J Chem. – 2006. – № 26. – P. 409–416.