



УДК 541.1: 621.039.72

Композиционный сорбент на основе минерального и растительного сырья

Везенцев А.И.¹, Нгуен Хоай Тьяу², Соколовский П.В.¹, Буханов В.Д.¹,
Милютин В.В.³, Конькова Т.В.⁴, Алехина М.Б.⁴

¹Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород

²Институт экологических технологий Академии наук и технологий Вьетнама, Ханой, Вьетнам

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва,

⁴ФГБОУВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 4.10.2014 г.

В работе представлены результаты исследования сорбционной способности и эффективности очистки модельных водных растворов, содержащих ионы тяжелых металлов и органические красители, с использованием композиционных сорбционно-активных материалов, полученных на основе монтмориллонит содержащих глин провинции Ламдонг, модифицированных продуктами пиролиза шелухи кофе. Изучен вещественный (химический, минералогический, гранулометрический) состав сырьевых материалов, а также композиционных сорбционно-активных материалов на их основе. Установлено, что композиционный сорбент имеет высокую сорбционную способность по отношению к ионам тяжелых металлов, органических красителей. Эффективность очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов достигает 97,36 %, от метиленового голубого – 81,5 %, от конго красного – 31,5 %. Разработанный сорбент расширяет область применения минеральных сорбентов, а также позволяет решить вопрос утилизации и вторичного использования отходов производства кофе.

Ключевые слова: сточные воды, ионы тяжелых металлов, сорбент, глина, шелуха кофе, продукты пиролиза, композиционный сорбционно-активный материал.

Composite sorbent on the basis of mineral and vegetable raw materials

Vezenetsev A.I.¹, Nguyen Hoai Chao², Sokolovskiy P. V.¹, Bukhanov V.D.¹,
Milyutin V. V.³, Konkovo T.V.⁴, Alekhina M. B.⁴

¹Belgorod state national research university, Belgorod

²Institut ecological technologies of Academy of Sciences and technologies of Vietnam, Hanoi, Vietnam

³Institut physical chemistry and electrochemistry of A. N. Frumkina RAHN, Moscow

⁴D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

The work is devoted to the actual problem recycling plant waste and agroindustrial complex is made from plant and mineral resources of effective composite sorbents for water purification from heavy metal ions and organic dyes. Designed composite sorbent has a high removal efficiency of aqueous solutions of these pollutants and the method of its production is technologically advanced and energy efficient. Designed sorbent broadens the scope of mineral sorbents, as well as allows to solve the problem of recycling and reuse of waste production of coffee. In this work studied material (chemical, mineralogical, grain) composition of raw materials as well as composite sorption-active materials based on them methods of X-ray fluorescence, X-ray diffraction.

Keywords: sewage, ions of heavy metals, sorbent, clay, coffee peel, pyrolysis products, composite sorption and active material.

Введение

В настоящее время Российская Федерация и Социалистическая республика Вьетнам столкнулись с глобальной экологической проблемой – загрязнения окружающей среды, в частности природных, питьевых и сточных вод, радионуклидами, тяжёлыми металлами, мышьяком, природными и промышленными углеводородами, поверхностно-активными веществами, пестицидами, нитратами, нитритами, возбудителями зооантропонозов. Это влечет за собой рост заболеваемости и смертности населения, за счет накопления в организме опасных для здоровья веществ органического и неорганического происхождения.

Постоянно увеличивающиеся масштабы производства и повышение требований к качеству воды диктуют поиск эффективных способов очистки природных, питьевых и сточных вод. Среди методов, успешно применяемых для решения этой проблемы и являющихся одними из наиболее эффективных, можно назвать сорбцию на активированных углях и других материалах, позволяющую снизить содержание в воде токсичных примесей до предельно допустимой концентрации [1]. Традиционно в практике очистки воды используются высокоэффективные, но дорогостоящие активированные угли типа АГ-ОВ-5, СКД-515, ДАК, КАД, МИУ-С (Миусорб) [2]. Несмотря на очевидные достоинства этих материалов, их применение для глубокого извлечения из воды растворенных органических соединений ограничено необходимостью создания достаточно большой высоты слоя фильтрации. Это объясняется спецификой пористой структуры активных углей, значительную часть которой составляют мезо- и макропоры, лимитирующие скорость диффузии молекул сорбата внутри зерна сорбента. Поэтому такие сорбенты наиболее эффективно используются для очистки больших расходов воды в адсорберах с большой площадью и высотой слоя фильтрации при относительно невысоких требованиях к очищенной воде.

Для получения эффективных сорбентов можно использовать простейшие планарные материалы (вата, ткани, войлок и др.), активированные различными методами. Полученные при этом новые композиционные материалы хорошо сочетают фильтрационные, адсорбционные и ионообменные свойства и имеют преимущества перед гранулированными сорбентами при размещении их в аппарате [2, 3].

Перспективными материалами для повышения качества воды следует считать природные минеральные сорбенты: различные глины, опоки, цеолиты, цеолитсодержащие породы и т.д. Преимуществом таких материалов, по сравнению с другими сорбентами является, прежде всего, их природное происхождение, дешевизна, доступность добычи и обработки, значительные запасы в России и других странах, таких как Вьетнам, Китай, Казахстан. Уникальный комплекс технологических свойств – сорбционных, ионообменных, молекулярно-ситовых, а также возможность их модифицирования, утилизации, регенерации делает данные материалы незаменимыми в сорбционной технологии.

В качестве решения проблемы очистки природных, сточных и питьевых вод нами разработан композиционный сорбционно-активный материал на основе монтмориллонит содержащих глин, модифицированных продуктами пиролиза шелухи кофе. Данный материал апробирован в лабораторных условиях с положительным эффектом в качестве сорбента ионов тяжелых металлов, органических красителей и патогенных бактерий желудочно-кишечной группы.

Эксперимент

В качестве сырьевых материалов применялись монтмориллонит содержащие глины месторождения «Тамбо» (Вьетнам, провинция Ламдонг), которым присвоена следующая маркировка ВТ 1.1, ВТ 1.2, ВТ 1.3, ВТ 6 и шелуха кофе, предоставленная Институтом экологических технологий Вьетнамской Академии наук и технологий. Шелуха кофе является отходом производства, поэтому вторичное использование в качестве компонента композиционного сорбционно-активного материала позволит решить проблему её утилизации.

Вещественный состав сырьевых материалов и продуктов синтеза изучен методами рентгенофазового и рентгенофлуорисцентного анализов с использованием рентгеновской рабочей станции ARL 9900 series X-ray workstation с $\text{CoK}_{\alpha 1}$ анодом, при напряжении $U=60$ кВ. Сорбционные характеристики определены спектрофотометрическим методом. Для определения сорбционной способности по отношению к органическим красителям проведены испытания поглотительной способности образцов глин по отношению к красителям метиленовому голубому и конго красному. При исследовании применялись следующие параметры эксперимента: масса навески сорбента 1 г, объем рабочего раствора 20 мл, концентрация метиленового голубого (конго-красного) 20 мг/дм^3 , время контакта 24 часа, повторность трехкратная. Эффективность сорбции рассчитывали по уравнению (1):

$$\alpha = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{к}})}{C_{\text{исх}}} \times 100\% \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация метиленового голубого (конго красного) в растворе, мг/дм^3 ; $C_{\text{к}}$ – концентрация метиленового голубого (конго красного) в растворах после процесса сорбции, мг/дм^3 .

Для определения эффективности сорбции катионов железа, органических красителей и количественных характеристик процесса сорбции на экспериментальных сорбентах использовали статический метод. Используемые природные глины предварительно измельчали и выделяли фракцию с размером зерен 1–2 мм. Методом разбавления из раствора хлорида железа (III) были приготовлены модельные растворы с различной концентрацией катионов Fe^{3+} . В процессе исследований pH в растворах не корректировался, и не добавлялись окислители. Концентрацию катионов железа определяли до и после процесса сорбции фотометрическим методом на спектрофотометре «SPECORD 210 PLUS» по стандартной методике [4].

Обсуждение результатов

Определение химического и минералогического составов образцов глин провинции Ламдонг проводили с использованием рентгенофлуорисцентного и рентгенофазового методов анализа порошковых материалов. Химический оксидный состав приведен в таблице 1.

Установлено, что представленные образцы содержат в своем составе оксиды кремния, алюминия и кальция, характерные для глин на основе минералов группы монтмориллонита, а именно, алюминиевого диоктаэдрического монтмориллонита с ионами щелочноземельных металлов, в данном случае ионами Ca^{2+} в межpacketных позициях. Довольно высокое содержание оксида алюминия характерно для монтмориллонит-каолининовых глин. В представленных образцах наблюдается

высокое содержание оксида железа (Fe_2O_3), колеблющееся от 3.58 до 8.57 масс.% и оксида натрия от 0.745 до 3.931 масс. %. Минералогический состав исследуемых глин представлен в таблице 2.

Таблица 1. Оксидный химический состав образцов глин провинции Лам Донг

| Образец | Содержание оксидов, масс. % | | | | | | | | | | | |
|----------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|----------------|----------------------|--------------|-----------------------|--------|--------|-------|
| | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | MgO | CaO | TiO_2 | K_2O | MnO | Na_2O | Другие | п.п.п. | Сумма |
| ВТ 1.1 | 51.04 | 20.23 | 8.07 | 3.07 | 1.19 | 0.842 | 1.089 | 0.096 | 0.745 | 0.047 | 13.57 | 100 |
| Погрешность, % | 0.25 | 0.21 | 0.15 | 0.09 | 0.06 | 0.048 | 0.060 | 0.006 | 0.043 | 0.001 | 0.03 | - |
| ВТ 1.2 | 48.58 | 17.55 | 8.75 | 4.26 | 1.70 | 0.772 | 0.950 | 0.125 | 2.129 | 0.029 | 15.17 | 100 |
| Погрешность, % | 0.25 | 0.20 | 0.15 | 0.11 | 0.07 | 0.045 | 0.050 | 0.006 | 0.080 | 0.001 | 0.05 | - |
| ВТ 1.3 | 51.50 | 19.83 | 3.58 | 1.90 | 2.89 | 0.446 | 2.809 | 0.084 | 3.931 | - | 13.03 | 100 |
| Погрешность, % | 0.25 | 0.21 | 0.10 | 0.07 | 0.09 | 0.026 | 0.090 | 0.005 | 0.100 | 0.001 | 0.05 | - |
| ВТ 6 | 56.62 | 20.90 | 6.71 | 2.26 | 0.62 | 0.75 | 1.38 | 0.040 | 0.067 | 0.035 | 10.58 | 100 |
| Погрешность, % | 0.24 | 0.21 | 0.13 | 0.08 | 0.034 | 0.042 | 0.06 | 0.002 | 0.005 | 0.001 | 0.05 | - |

Таблица 2. Минералогический состав образцов глин провинции Лам Донг

| Минерал | Содержание, масс. % | | | |
|----------------|---------------------|--------|--------|-------------|
| | ВТ 1.1 | ВТ 1.2 | ВТ 1.3 | ВТ 6 |
| Монтмориллонит | 25 | 23 | 13 | 47 |
| Каолинит | 7 | 6 | 3 | 12 |
| Иллит | 44 | 37 | 40 | 10 |
| Доломит | 3 | 8 | 10 | 4 |
| Кальцит | отсутствует | 8 | 10 | отсутствует |
| Кварц | 10 | 7 | 7 | 21 |
| Полевой шпат | следы | 3 | 3 | следы |
| Гетит | 6 | 5 | 6 | 3 |
| Хлорит | 5 | 3 | 8 | 3 |
| Сумма | 100 | 100 | 100 | 100 |

Методами рентгенофазового анализа установлено, что изучаемые образцы глин относятся к монтмориллонит-иллитовым (образе ВТ 6) и иллит-монтмориллонитовым (образцы ВТ 1.1, ВТ 1.2 и ВТ 1.3). Результаты определения преобладающего размера частиц исследуемых глин представлены в таблице 3.

Получен композиционный сорбент из монтмориллонитовой глины и шелухи кофе вьетнамского происхождения, подвергнутые совместной карбонизации в муфельной печи. Методом энергодисперсионного анализа установлен химический состав продуктов пиролиза кофейной шелухи, который подтвердил углеродную основу (53 масс.%) сорбента и наличие таких биогенных элементов как кальций (1.49 масс.%), калий (3.72 масс.%), железо (0.25 масс.%) и кремний (0.51 масс.%).

Таблица 3. Преобладающий размер частиц образцов глин

| Образец | Размер частиц, мкм |
|---------|--------------------|
| ВТ 1.1 | 3-15 |
| ВТ 1.2 | 2-15 |
| ВТ 1.3 | 4-30 |
| ВТ 6 | 1.5-6 |

Данному композиционному материалу дана маркировка ВШК-1. Сорбционные характеристики по отношению к органическим красителям определены спектрофотометрическим методом. Параметры эксперимента следующие: масса навески глины – 1 г, объем рабочего раствора – 20 см³, концентрация индикаторов – 20 мг/дм³, время контакта - 24 часа, повторность трехкратная. Результаты определения сорбционной способности композиционного сорбента по отношению к ионам железа (Fe^{3+}) метиленовому голубому и конго красному представлены в таблице 4.

Таблица 4. Сорбционные характеристики экспериментальных сорбентов

| Наименование образца | Эффективность сорбции метиленового голубого, % | Эффективность сорбции конго красного, % | Эффективность сорбции ионов железа (Fe^{3+}), % |
|----------------------|--|---|---|
| ВТ 6 | 80.5 | 17.2 | 81.57 |
| ВШК-1 | 82.5 | 38.5 | 97.36 |

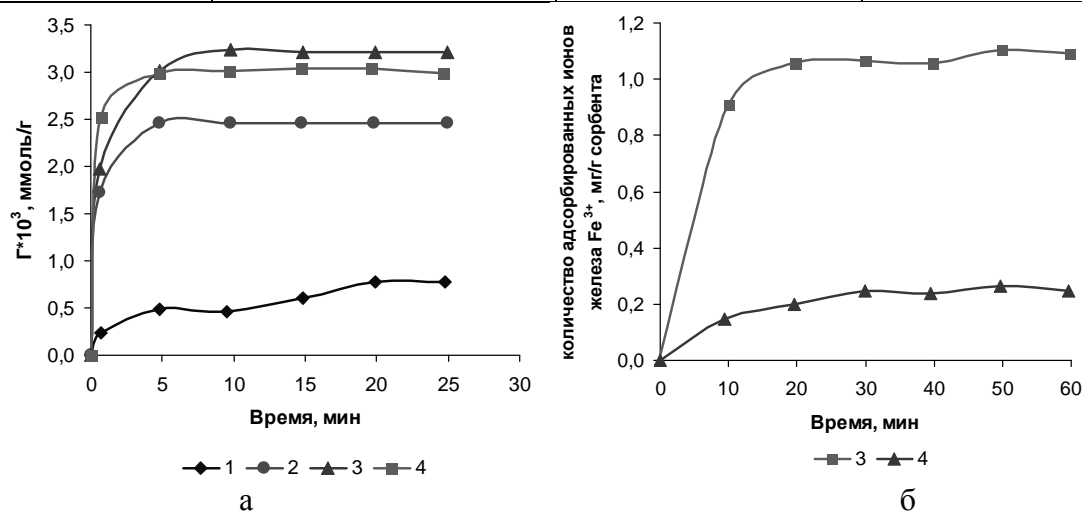


Рис. 1. Сорбция метиленового голубого (а) и ионов железа Fe^{3+} (б) экспериментальными сорбентами: 1 – шелуха кофе, 2 – продукты пиролиза шелухи кофе, 3 – ВШК-1, 4 - ВТ6

Установлено, что композиционный сорбент ВШК-1 имеет высокую сорбционную способность по отношению к метиленовому голубому от 82.5%, и увеличенную на 21.3% сорбционную способность по отношению к конго красному, в сравнении с лучшими ламдонгскими глинами, а также высокую сорбционную способность по отношению к ионам железа (Fe^{3+}), которая составляет 97.36 %. Кинетические характеристики сорбции метиленового голубого и ионов железа (Fe^{3+}) экспериментальными сорбентами представлены на рисунках 1 а и 1 б.

Заключение

В результате проведенной работы получен композиционный сорбент ВШК-1 на основе монтмориллонитовой глины, модифицированной продуктами пиролиза шелухи кофе. Установлено, что композиционный сорбент ВШК-1 имеет высокую сорбционную способность по отношению к метиленовому голубому – 82.5 %. Высокая сорбционная способность монтмориллонитовой глины, входящей в состав композиционного сорбента обусловлена тем, что она, имеет отрицательный электрокинетический потенциал, в то время как метиленовый голубой положительный. Экспериментальный сорбент также имеет более высокую сорбционную способность по отношению к конго красному – 38.5 %, чем монтмориллонитовая глина – 17.2 %, что свидетельствует об эффективности применения продуктов пиролиза шелухи кофе в качестве модифицирующего агента композиционного сорбента ВШК-1. Установлено, что композиционный сорбент ВШК-1 имеет высокую сорбционную способность по отношению к ионам железа (Fe^{3+}), которая составляет 97.36 %.

Разработанный сорбент расширяет область применимости минеральных сорбентов за счет эффективной сорбции органических поллютантов, а также позволяет решить вопрос утилизации и вторичного использования отходов производства кофе.

Работа выполнена за счет средств хозяйственного договора № ГС-01 «Разработка состава и способ получения инновационного композиционного сорбента на основе монтмориллонитовых глин и активированного угля из лузги семян подсолнечника для очистки сточной воды сельскохозяйственных и животноводческих предприятий области», 2013-2014 гг.

Список литературы

1. Sobgaida N.A., Ol'shanskaya L.N., Nikitina I.V. Fiber and carbon materials for removing oil products from effluent // Chemical and Petroleum Engineering. 2008. V. 44. pp. 41-44.
2. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Ленинград.: Химия, 1982. 168 с.
3. Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф. Разработка технологии получения нового наноструктурного ионообменного материала на основе базальтового волокна и модифицированных бентонитовых глин // Доклады международной конференции «Композит-2007», Саратов, 2007. С. 375-377.
4. Алакаева Л.А. Спектрофотометрические методы исследования комплексных соединений. Нальчик: Каб-Балк. ун-т, 2003. 62 с.

References

1. Sobgaida N.A., Ol'shanskaya L.N., Nikitina I.V. Fiber and carbon materials for removing oil products from effluent, Chemical and Petroleum Engineering, 2008, V. 44, pp. 41-44.

2. Smirnov A.D. Sorbcionnaja ochildka vody. Leningrad.: Himija, 1982, 168 p.

3. Kondratjuk E.V., Komarova L.F. Razrabotka tehnologii poluchenija novogo nanostrukturnogo ionoobmennogo materiala na osnove bazal'tovogo volokna i modifitsirovannyh bentonitovyh glin, Doklady

Везенцев Александр Иванович - д.т.н., проф., зав.кафедрой общей химии Белгородского государственного национального исследовательского университета, Белгород

Нгуен Хоай Тьяу – доктор физико-математических наук, профессор, директор института экологических технологий Академии наук и технологий Вьетнама, Ханой, Вьетнам

Соколовский Павел Викторович – аспирант кафедры общей химии Белгородского государственного национального исследовательского университета, Белгород

Буханов Владимир Дмитриевич – кандидат ветеринарных наук, доцент кафедры медико-биологических основ физической культуры Белгородского государственного национального исследовательского университета, Белгород

Милютин Виталий Витальевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва

Конькова Татьяна Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева), Москва

Алехина Марина Борисовна доктор химических наук, профессор кафедры технологии неорганических веществ Российского химико-технологического университета имени Д.И.Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева), Москва

mezhdunarodnoj konferencii «Kompozit-2007», Saratov, 2007, pp. 375-377.

4. Alakaeva L.A. Spektrofotometricheskie metody issledovaniya kompleksnyh soedinenij. Nal'chik: Kab-Balk. un-t, 2003, 62 p.

Vezenstsev Alexander I. - doctor of technical sciences, professor, head of chair of General chemistry at Belgorod State National Research University, Belgorod, e-mail: vesentsev@bsu.edu.ru

Nguyen Hoai Chau – doctor of physical-mathematical sciences, professor, director of the Institute of environmental technology of the Academy of Sciences and Technology of Vietnam, Vietnam, Hanoi, e-mail: nhchau.iet@gmail.com

Sokolovskiy Pavel V. – postgraduate student of the department of general chemistry of the Belgorod State National Research University, Belgorod, e-mail: levap90@list.ru

Buhanov Vladimir D. – candidate of veterinary sciences, assistant professor of biomedical foundations of physical culture Belgorod State National Research University, Belgorod, e-mail: valabu55@bk.ru

Milyutin Vitaly Vitalevich – Froumkin's Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, heard of laboratory of chromatography radioactive elements, doctor of chemical sciences, Moscow, e-mail: vmilyutin@mail.ru

Konkova Tatiana V. – candidate of technical science, assistant professor of department of technology of inorganic substances, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: kontat@list.ru,

Alekhina Marina B. - doctor of chemical sciences, professor of department of technology of inorganic substances D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: mbalekhina@yandex.ru