

И. Ш. Абдуллин, Р. Г. Ибрагимов, О. В. Зайцева,
В. В. Парошин

МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ЕМКОСТНОЙ ПЛАЗМОЙ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

Ключевые слова: сорбент, активированный уголь, цеолит, ОДМ-2Ф, низкотемпературная плазма пониженного давления, модификация.

Проводилось исследование сорбентов до и после воздействия высокочастотной емкостной плазмы пониженного давления. В результате микроскопического изучения препаратов установлено значительное изменение поверхности и увеличение пористости.

Keywords: absorbent, activated carbon, zeolite, ODM-2F, high-frequency capacitive plasma of low pressure, modification.

The investigation of sorbents before and after exposure to high-frequency capacitive plasma of low pressure. As a result of the microscopic study of drugs found a significant change in the surface and an increase in porosity.

Введение

При выделке кож образуются сточные воды, состав которых определяется спецификой технологических процессов, осуществляемых в конкретном производстве. Сточные воды этих предприятий содержат большое количество трудноокисляемых органических веществ (жиры, красители, ПАВ), а также токсичные соединения трех и шестивалентного хрома в совокупности с минеральными и органическими кислотами. Ранее указывалась целесообразность смешения щелочных стоков от предприятий по переработке кожи с кислыми травильными растворами и хромосодержащими стоками названных производств [1].

Особую проблему представляет очистка от органических веществ стоков таннидного дубления. Последние при растительном дублении в кожевенном производстве загрязняются веществами фенольного происхождения – таннидами, которые представляют собой сложные, склонные к образованию ассоциатов, высоко-молекулярные соединения, содержащие ароматические кольца. Эти загрязнения придают сточным водам темно-коричневую окраску, обуславливают высокое значение ХПК, затрудняют процессы биохимического окисления загрязнений, т.к. при концентрациях более 200 мг/л становятся токсичными для микроорганизмов активного ила [2].

Среди методов концентрирования наибольшее значение имеют экстракция и сорбция, которые целесообразно использовать на заключительных этапах физико-химической очистки, после коагуляции, флотации, отстаивания и фильтрования. В некоторых случаях процесс фильтрования может быть совмещен с процессом сорбции в одинаковых условиях. Иногда указанные процессы рекомендуется разделить.

Развитию сорбционной технологии способствует постоянное создание новых типов адсорбционных материалов, в качестве которых используют твердые вещества с большей удельной поверхностью и, как правило, пористой структурой.

Несмотря на разнообразие применяемых адсорбентов, многие из них не удовлетворяют всему комплексу требований, предъявляемых к материалам подобного типа. Поэтому, представляется актуальным поиск новых эффективных и экономически выгодных наполнителей адсорбционных аппаратов и фильтров, сохраняющих свои свойства при различных режимах очистки промышленных сточных вод.

Очистка сточных вод от молекулярно растворенных веществ осуществляется преимущественно методами экстракции и адсорбции. Выбор экстрагента или адсорбента зависит от природы извлекаемого вещества и формы нахождения его в растворе. Экстракционная очистка сточных вод основана на распределении экстрагируемого вещества между двумя несмешивающимися фазами. Сорбционные методы очистки также представляют собой гетерогенный процесс и применяются для глубокой очистки или для извлечения ценного компонента из природных вод [3].

При этом большая роль отводится сорбционным материалам, которые должны быть доступными, иметь высокую механическую прочность, способность к многократной регенерации, устойчивость к агрессивным средам. Несмотря на большое разнообразие сорбентов, многие из них не удовлетворяют всему комплексу требований, предъявляемых к материалам подобного типа. Поэтому, представляется актуальным поиск новых эффективных и экономически выгодных наполнителей сорбционных аппаратов и фильтров, сохраняющих свои свойства при различных режимах очистки промышленных сточных вод.

В зависимости от механизма взаимодействия сорбента с сорбатом сорбционные процессы подразделяются на следующие типы: адсорбция – концентрирование компонентов на поверхности химического инертного сорбента вследствие межмолекулярного взаимодействия; экстракция – растворение компонентов в растворителе, нанесенном на сорбент; ионный

обмен – обратимая химическая реакция компонентов электролита с подвижными катионами или анионами ионита; осадкообразование – образование компонентами раствора малорастворимых соединений при взаимодействии с химически активными веществами, находящимися в порах сорбента.

При адсорбции загрязнений, содержащихся в сточных водах, имеют место три процесса: внешняя диффузия молекул из жидкой фазы к поверхности адсорбента, осуществляемая за счет броуновской диффузии или перемешивании жидкости за счет турбулентной диффузии; внутренняя диффузия молекул по макропорам к поверхности микропор, скорость которой определяется строением адсорбента и размером молекул сорбируемого вещества; собственно адсорбция молекул растворенного вещества.

При адсорбции играют роль как физические, так и химические взаимодействия между адсорбентом и адсорбируемым веществом [4].

В случае физического взаимодействия загрязнения задерживаются на поверхности сорбента за счет слабых Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения. Задержание же загрязнений при химическом взаимодействии является результатом образования прочной связи между активными участниками на поверхности сорбента с загрязнениями [5].

Несмотря на широкое практическое использование сорбционных методов в очистке производственных сточных вод, в этой области существует ряд проблем. К наиболее существенным относятся следующие: недостаточная сорбционная емкость материалов, отсутствие надежных способов регенерации сорбентов, ресурсосберегающих экологизированных технологий очистки с использованием сорбентов, способов утилизации тяжелых металлов из отходов комплексообразованием [6].

Таким образом, эффективность сорбента зависит от наличия достаточной площади поверхности и присутствия активных, по отношению к загрязнениям сточных вод, участков на этой поверхности. Применение природных минералов в очистке сточных вод приемлемо с экологической и экономической точки зрения, но зачастую такие материалы не обладают нужными сорбционными свойствами и их необходимо модифицировать. В результате модифицирования получают сорбенты с отличной от исходного минерала природой поверхности и сочетающие в себе полезные свойства исходного материала и синтетических сорбентов.

Некоторые сорбционные материалы достаточно активны в естественном состоянии, но большую часть из них целесообразно активировать химическим или термическим способом для увеличения и регулирования их пористой структуры, изменения химической природы поверхности [7-10]. Различные способы модифицирования сорбционных материалов

приводит к получению сорбентов, обладающих специфическими сорбционными свойствами к широкому спектру органических и неорганических веществ [11-15].

Традиционные методы модификации сорбентов имеют ряд недостатков: высокая трудоемкость процессов и их относительная небольшая эффективность.

По сравнению с другими методами обработки сорбентов, плазменная технология имеет следующие преимущества:

- экологичность, т.к. вредные вещества не используются для обработки и не образуются в виде побочных продуктов;

- обеспечение воспроизводимых результатов благодаря использованию программируемого регулятора процесса;

- автоматизация и интегрируемость в технологические линии;

- щадящее воздействие на композиционные мембраны из-за отсутствия значительной температурной нагрузки;

- отсутствие воздействия агрессивных химикатов на обрабатываемые материалы. [16-19]

Целью работы является исследование микроструктуры сорбентов: активированного угля, цеолита и ОДМ-2Ф, модифицированных высокочастотной емкостной плазмой (ВЧЕ-плазма) пониженного давления.

Экспериментальная часть

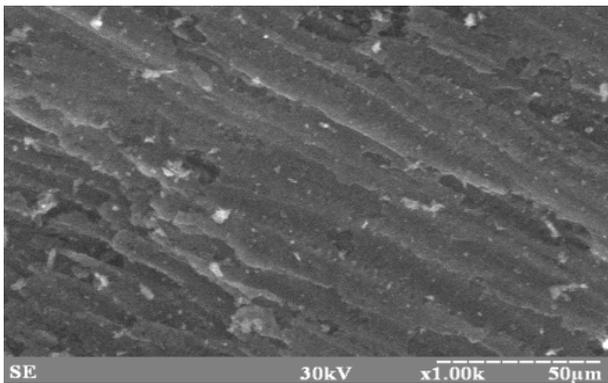
В качестве объектов исследования были выбраны образцы активированного угля, цеолита и ОДМ-2Ф. Для установления закономерностей взаимодействия ВЧЕ плазмы пониженного давления с объектами исследования проводилась обработка на экспериментальной установке при напряжении – 7,5 кВ, силе тока – 0,8 А, времени обработки 5-30 минут и давлением в рабочей камере – 26,6 Па. В качестве плазмообразующего газа использовались аргон, а также смеси газов аргон и кислород, аргон и азот, аргон и пропан-бутан в соотношении 70% аргона и 30% другого газа [20].

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ-100У) при увеличениях от 250 до 10000 крат были проанализированы особенности топографии (поверхности) и морфологии (микрорельефа) фрагментов сорбентов, обработанных ВЧЕ-плазмой пониженного давления.

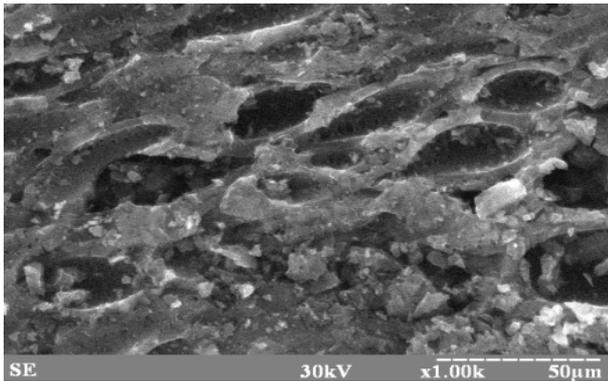
Результаты и обсуждение

Исследование структуры поверхностного слоя образцов методами электронной микроскопии показали, что под воздействием потока ВЧЕ-плазмы пониженного давления изменяется микрорельеф поверхности сорбентов (рис. 1,2).

Активированный уголь (рис 1а): поверхность контрольного образца А) однородна, со складками и малым количеством пор (размерами до 10 мкм).



а

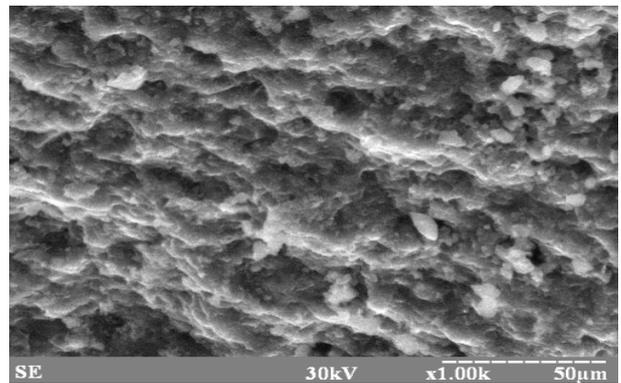


б)

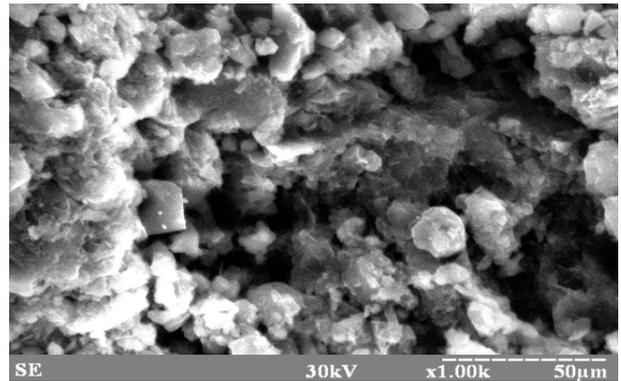
Рис. 1 – Воздействие ВЧЕ-плазмы пониженного давления на активированный уголь в разных режимах при увеличении 1000 крат: а) контрольный образец; б) образец, обработанный в IV режиме (аргон-пропан-бутан)

При модификации в плазме ВЧЕ разряда пониженного давления образца, обработанного в аргоне, наблюдается обилие пор изометричной и удлиненной форм, размерами от 2 до 10 мкм., что говорит об изменении поверхностного слоя. Образец, обработанный в смеси аргон-воздух имеет сглаженную поверхность с небольшим количеством неизометричных пор размерами до 10 мкм. При обработке в смеси аргон-пропан-бутан (рис 1б) наблюдается процесс разрыва поверхности на отдельные микроблоки, поры между которыми достигают 50 мкм. Они имеют существенные поверхностные изменения, которые снижают сорбционные свойства активированного угля.

Цеолит (рис 2): поверхность контрольного образца а) представлена плотной упаковкой из палочкообразных (брусковидных) частиц цеолита, со множеством пор между ними, достигающих 20-30 мкм. При модификации в плазме ВЧЕ разряда пониженного давления в аргоне: проявляются отчетливо отдельные бруски цеолита (клиноптилолита) и поры между частицами, достигающие 20-30 мкм, т.е. происходит «очистка» поверхности образца. При обработке цеолита в смеси газов аргон-воздух процесс «очистки» поверхности нарастает, проявляются морфологически новые фрагменты минерального состава породы, наблюдается сохранение внутренней структуры и смещение процесса термо-



а



б)

Рис. 2 – Воздействие ВЧЕ-плазмы пониженного давления на цеолит в разных режимах при увеличении 1000 крат: А) контрольный образец; Б) образец, обработанный во II режиме (аргон-воздух)

деструкции в высокотемпературную область, что подтверждает образование термостабильных структур на поверхности цеолита.

Модификация ОДМ-2Ф ВЧЕ-плазмой пониженного давления проводилась в аналогичных режимах. Контрольный образец ОДМ-2Ф характеризуется крайне неравномерным распределением частиц (зерен), со множеством дефектных участков в форме каверн и углублений, достигающих размеров в десятки микрометров (мкм). Средний размер зерен составляет 1-2 мкм. При модификации в плазме ВЧЕ разряда пониженного давления образца в газе аргоне выделяются отдельные псевдопластинчатые образования из зерен, размерами до 20 мкм. Они имеют существенный рельеф, что подтверждает низкоэнергетическую ионную имплантацию, так как поверхность образцов, обработанных в аргоне, после контакта с воздухом, становится более сглаженной. При обработке образцов в смеси газов: аргон-воздух, аргон-азот, аргон-пропан-бутан поверхность частично аморфизуется, проявляются воронкообразные углубления размерами до 10 мкм. В результате обработки объектов в плазме ВЧЕ разряда пониженного давления наблюдается сохранение внутренней структуры и образование термостабильных структур на поверхности. Образцы имеют существенный рельеф, что подтверждает низкоэнергетическую ионную

имплантацию. Благодаря обработке объектов в плазме ВЧЕ разряда пониженного давления образцы сорбента приобретают рельефную поверхность и упрочнение внутренней структуры, что позволяет увеличить сорбционные свойства.

Заключение

В результате обработки сорбентов ВЧЕ – плазмой пониженного давления получаются материалы, с отличными от исходного минерала пористой структурой, характеризующиеся повышенными сорбционными свойствами по отношению к различным органическим и неорганическим веществам.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по госконтракту 16.552.11.7060.

Литература

1. Ласков Ю.М. Очистка сточных вод предприятий кожевенной и меховой промышленности / Ю.М. Ласков, Т.Г. Федоровский, Г.Н. Жманов. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 242 с.
2. Мацнев А.И. Очистка флокуляцией таннидсодержащих сточных вод кожевенных заводов / А.И. Мацнев, Е.Н. Белозорова, Л.А. Саблий // Химия и технология воды. – 1987. -№3. – С. 260-262.
3. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
4. Алыков Н.М., Павлова А.В., Нгуэн Кхань Зуй. Сорбционное удаление из воды ионов тяжелых металлов // Безопасность жизнедеятельности. – 2010. – № 4. – С. 17–20.
5. Зыкова И.В., Лысенко И.В., Панов В.П. Адсорбция ионов меди керамической крошкой из бинарных и многокомпонентных растворов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – Вып. 9. – С. 151–152.
6. Климов, Е. С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е. С. Климов, М. В. Бузаева. – Ульяновск : УлГТУ, 2011. – 201 с.
7. Lukaszczuk J., Lekawska E., Lunkwitz K., Petzold G. Sorbents for Removal Surfactants from Aqueous Solutions. Surface Modification of Natural Solids to Enhance Sorption Ability // J. Appl. Pol. Sci. – 2004. – № 2. – P. 1510–1515.
8. Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A Review // Bioresource. Technol. – 2008. – V. 99. – P. 3935–3948.
9. Unuabonah E.I., Adebowale K.O., Olu-Owolabi B.I. Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified Kaoliniteclay: Equilibrium and thermodynamic studies // Hydrometallurgy. –2008. –V. 93. – P. 1–9.
10. Jiang M., Wang Q., Jin X., Chen Z. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay // J. Hazard. Matter. –2009. – V. 170. – P. 332–339.
11. Özdemir G., Yapar S. Adsorption and desorption behavior of copper ions on Na-montmorillonite: Effect of rhamnolipids and pH // J. Hazard. Matter. – 2009. – V. 166. – P. 1307–1313.
12. Xu H., Yang L., Wang P., Liu Y. Kinetic research on the sorption of aqueous lead by synthetic carbonate hydroxyapatite // J. Environ. Manage. – 2008. – V. 86. – P. 319–328.
13. Nadeem M., Shabbir M., Abdullah M.A. Sorption of cadmium from aqueous solution by surfactant-modified carbon adsorbents // Chem. Eng. J. –2009. – V. 148. – P. 365–370.
14. Di Natale F., Erto A., Lancia A., Musmarra D. Experimental and modelling analysis of As(V) ions adsorption on granular activated carbon // Water. Res. – 2008. –V. 42. – P. 2007–2016.
15. Azizian S., Haerifar M., Bashiri H. Adsorption of methyl violet ontogranular activated carbon: Equilibrium, kinetics and modeling // Chem. Eng. J.–2009. – V. 146. – P. 36–41.
16. Абдуллин И.Ш. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 1. Лузгой овса / И.Ш. Абдуллин [и др.]. // Вестник Казанского технологического университета. – 2011.– № 12. – С. 110-117.
17. Абдуллин И.Ш. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 2. Лузгой пшеницы / И.Ш. Абдуллин [и др.]. // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 13. – С. 129 – 136.
18. Абдуллин И. Ш. Получение сорбентов из отходов сельскохозяйственного производства с помощью плазмы ВЧ разрядов пониженного давления / И. Ш. Абдуллин [и др.] // Известия Академии промышленной экологии. – 2002. – № 2. – С. 78-83.
19. Абдуллин И.Ш. Влияние плазменной обработки льняной костры на удаление разливов девонской нефти с водной поверхности / И.Ш. Абдуллин [и др.]. // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 8. – С. 165-171.
20. Абдуллин И.Ш. Модификация композиционных мембран/ И.Ш. Абдуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №15. – С.76-84.

© **И. Ш. Абдуллин** – д-р техн. наук, проректор КНИТУ; **Р. Г. Ибрагимов** - канд. техн. наук доц. кафедры ТОМЛП КНИТУ, modif@inbox.ru; **О. В. Зайцева** – асп. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, olesya-zef@yandex.ru; **В. В. Парошин** – сотр. КНИТУ.