

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 «очищение» поверхности образца. При обработке цеолита в смеси газов аргон-воздух процесс «очищения» поверхности нарастает, проявляются морфологически новые фрагменты минерального состава породы, наблюдается сохранение внутренней структуры и смещение процесса термоа 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 получают 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 «Нanomатериалы 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.