



УДК 621.9

Т.А. Чуднова

*Филиал "Угреша" Международного университета природы, общества и человека "Дубна",
Россия, 140090, Дзержинский Московской области, Академика Жукова ул., 24,
E-mail: center@uni-u.ru*

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЕНТОВ ПО ОЧИСТКЕ ВОДНОЙ СРЕДЫ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ НЕФТЬЮ И НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ (НА ПРИМЕРЕ ШУНГИТА)

Показана возможность контролирования процесса очистки водной среды сорбентами с использованием оптических методов. Представлены результаты исследования оптическими методами поверхностных структур природного сорбента шунгита и адсорбированных на его поверхности молекул органических и неорганических веществ.

ОЧИСТКА ВОДНОЙ СРЕДЫ, ШУНГИТ, ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

ВВЕДЕНИЕ

Проблема защиты природных вод от антропогенного загрязнения и связанные с этим задачи очистки сбрасываемых в водоприемники сточных вод становятся все более актуальной. Одним из самых эффективных и распространенных способов очистки сточных и загрязненных природных вод является сорбционный метод с применением природных сорбентов, например, шунгитовых пород Карелии. Их преимуществом по сравнению с другими материалами является, прежде всего, природное происхождение, дешевизна, доступность добычи и переработки, значительные запасы в России, уникальный комплекс технологических свойств, возможность их модифицирования, утилизации и регенерации.

Шунгит является перспективным сорбентом для удаления из воды веществ различной природы, как органических, так и неорганических. [1] Из литературы [3,4] известны сведения о сорбции и дальнейшей трансформации на поверхности шунгита некоторых веществ, например диметилгидразина (НДМГ). Помимо количественных характеристик поглощения веществ сорбентом необходима информация о природе взаимодействия и состоянии адсорбированных молекул, адсорбционных и хемосорбционных комплексов для решения теоретических и практических задач. К таким задачам относятся: исследование механизмов реакций, протекающих на поверхности сорбентов, расчет термодинамических функций адсорбированных молекул, определение способа регенерации или утилизации отработанного сорбента.

Перечисленные задачи позволяют решать оптические методы, прежде всего спектроскопия внутреннего отражения (СВО). Метод позволяет благодаря своей высокой чувствительности и универсальности проводить исследование поверхностных слоев сорбента без предварительного разрушения образца и сложной пробоподготовки.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В настоящей работе исследовался шунгит Зажогинского месторождения, который добывается на территории Заонежского полуострова (Медвежьегорский район Республики Карелия) и относится к стратифицированным высокоуглеродистым шунгитовым породам. Зажогинский шунгит состоит на 30% из углерода и на 70% из силикатов (в их массе кремнезема 80%).

Сорбент использовался для поглощения из водных растворов нефтепродуктов и соединений свинца. Выбор загрязнителей определялся их существенным поступлением в поверхностные воды за счет транспорта, прежде всего, автомобильного.

Достаточно давно известно [2] использование ИК-спектроскопии для изучения адсорбции, но её применение осложняется следующими обстоятельствами. При исследовании поверхностных явлений методом ИК-спектроскопии пучок ИК-излучения должен проходить через адсорбированные молекулы и через адсорбент. При этом возможны потери ИК-излучения за счет адсорбента. Например, адсорбент может иметь характеристические полосы поглощения и целые области спектра могут быть полностью недоступны для исследования, так как в обычных адсорбционных системах количество адсорбента значительно больше числа адсорбированных на нём молекул. Мелко диспергированные адсорбенты сильно поглощают и рассеивают значительную часть ИК-излучения. Так при использовании частиц диаметром около 0,02 мкм [2], при длине волны ИК-излучения 5 мкм большая часть излучения поглощается и рассеивается сорбентом. Поэтому очень важным является определение оптимальной толщины образца для получения достаточно интенсивного спектра адсорбированных молекул при минимальной потере излучения за счет поглощения и рассеивания адсорбентом.

В работе [5] приведен ИК-спектр шунгита, полученный на спектрофотометре UR – 20 с призмой NaCl. Согласно закону Ламберта, толщина непрерывного поглощающего слоя шунгита при потере 99% интенсивности падающего излучения составляет около 5 мкм. В связи с этим исходный порошок подвергался 15 – минутному ультразвуковому диспергированию в воде при 44 кГц. Суспензию шунгита с размерами частиц менее 1 мкм после ультразвуковой обработки и сушки при 110⁰С до постоянного веса размешивали с сухим KBr на виброизмельчителе при соотношении 1 : 100. Композиция запрессовывалась в таблетки при удельном давлении около 20 МПа. ИК-спектр шунгита приведен на рисунке 1. Наблюдаются два широких максимума поглощения в области 1030 и 1440 см⁻¹. Следует отметить наличие в спектре значительного фона, обусловленного, по всей вероятности, как электронным поглощением, так и рассеянием. В результате этого максимумы имеют размытый характер и тонкая структура сорбента не может быть определена.

Поглощение, %

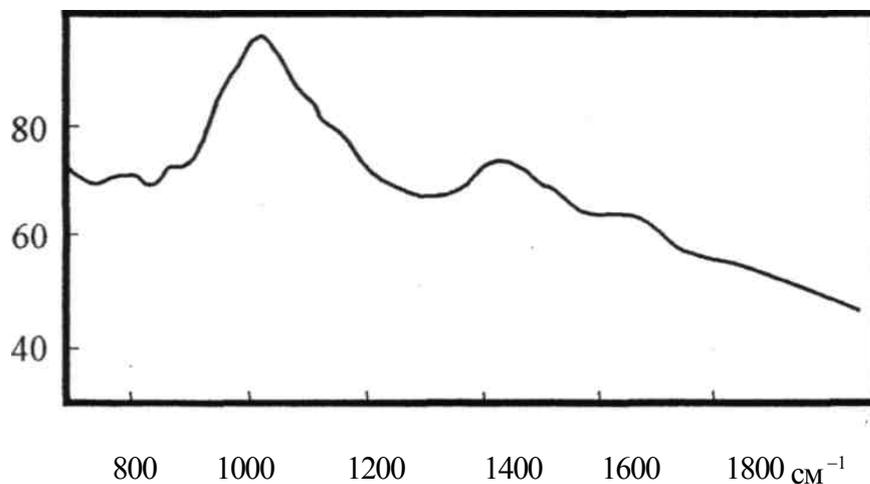


Рис. 1. ИК-спектр поглощения шунгита I разновидности (Шуныга)

Избежать подобных трудностей можно при использовании спектроскопии внутреннего отражения (СВО). Метод МНПВО (многократное нарушенное полное внутреннее отражение) основан на явлении проникновения электромагнитного излучения из оптически более плотной среды в оптически менее плотную при углах падения $\theta < \theta_{кр}$, где

$$\theta_{кр} = \arcsin\left(\frac{n_1}{n_2}\right), \text{ где} \quad (1)$$

n_1 - показатель преломления измерительного элемента (более плотная среда),

n_2 - показатель преломления исследуемого объекта (менее плотная среда).

и позволяет вести анализ многокомпонентных, гетерогенных, сильно рассеивающих и даже непрозрачных веществ.

Так как спектр нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) отражает исследуемый тонкий поверхностный слой, то нет необходимости в диспергировании образца до микронных размеров. Существенным преимуществом применения метода СВО при изучении поверхности шунгита является то, что он наиболее эффективен для хорошо поглощающих веществ, так как достижимая эффективная толщина даже при большом числе отражений не превышает долей миллиметра.

Для определения состояния сорбированных шунгитом веществ методом спектроскопии нарушенного внутреннего отражения в ИК-диапазоне были получены спектры поглощения исходного шунгита и сорбента после контакта с растворами органических и неорганических веществ на приборе ИКС-29 с использованием измерительных элементов из сульфида цинка. Одновременно были получены спектры поглощения веществ, содержащихся в растворах до и после контакта с сорбентом. Диапазон ИК-излучения был выбран в соответствии с литературными данными о спектрах поглощения шунгита.

На спектре поглощения исходного шунгита, измельченного до размера менее 0,25 мм, отмечались максимумы поглощения при 1700 см^{-1} , 1643 см^{-1} , 1616 см^{-1} , 1490 см^{-1} , набор полос в диапазоне $1437\text{-}1300 \text{ см}^{-1}$ и при 1230 см^{-1} . Пик 1700 см^{-1} может быть отнесен к колебаниям карбонильной группы ($\text{C}=\text{O}$), 1643 см^{-1} – к валентным колебаниям $-\text{C}=\text{C}-$ в составе, например, циклогексена, максимумы в диапазоне $1610\text{-}1590$ и $1500\text{-}1480 \text{ см}^{-1}$ могут объясняться колебаниями ароматического кольца; пики, соответствующие $1437\text{-}1300 \text{ см}^{-1}$, – различными колебаниями групп $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$, а максимум 1250 см^{-1} – колебаниями группировки $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Сравнение полученных данных и спектра на рис.1 показывает, что методом СВО можно получить более подробную информацию о поверхностных структурах сорбента. Они представлены структурированными графитоподобными образованиями, кислородсодержащими комплексами, являющимися продуктами окисления углерода и группировками, входящими в состав органических веществ, выделяемых из шунгита в виде битуминозной вытяжки. Надо отметить, что названные структуры ранее были определены при использовании целого комплекса методов [5].

Методом СВО в диапазоне $1800\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$ был получен также спектр нефтепродуктов (НП) (использовалась трансформаторное масло) (рис. 2), на котором отмечались пики поглощения, относящиеся к колебаниям кольца ароматических углеводородов (диапазон частот $1610\text{-}1590 \text{ см}^{-1}$, $1500\text{-}1480 \text{ см}^{-1}$) и различных колебаний $-\text{CH}_3$ -, $-\text{CH}_2$ - групп. Использовали водный раствор НП, его наносили на поверхность измерительного элемента и после испарения воды при температуре около $50\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$, снимали спектр СВО.



Рис. 2 Спектр раствора нефтепродуктов до контакта с шунгитом

Спектр шунгита, полученный после его насыщения нефтепродуктами (рис.3), содержит набор полос поглощения, имеющих в спектрах шунгита и раствора НП. Практически отсутствующее смещение полос, принадлежащих колебаниям ароматического кольца (1600 , 1490 см^{-1} в растворе НП и 1603 , 1477 см^{-1} для сорбированного вещества соответственно), свидетельствует о физической сорбции НП на поверхности шунгита. Незначительное смещение пиков поглощения, относящимся к различным колебаниям CH_3 -, $-\text{CH}_2$ - групп, подтверждает версию о физической адсорбции НП на шунгите.

Аналогичные опыты с растворами нефтепродуктов, содержащих нитрат свинца, показали, что на спектрах поверхности шунгита после его контакта с раствором, содержащим НП и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, присутствовали полосы поглощения, характерные для НП и нитрат-ионов. То есть наряду с нефтепродуктами шунгит способен поглощать нитрат-ион, его сорбция также является физической. Сравнение спектра СВО исходного раствора загрязняющих веществ и спектром насыщенного ими шунгита показывает появление полосы поглощения в области 1260 см^{-1} , которую можно предположительно отнести к образованию координационной связи между ионом свинца (II) и кислородом группировок $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, присутствующими на поверхности шунгита.

Исходя из того, что для сорбции нефтепродуктов на шунгите характерна физическая сорбция, можно рекомендовать для его регенерации в случаи очистки шунгитом сточной воды от НП термодесорбцию, для восстановления его поглощающей способности по ионам свинца потребуется применение реагентной регенерации.



Рис. 3. Спектр шунгита после контакта с раствором нефтепродуктов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно сделать следующее заключение:

- на основе анализа литературных данных показана перспективность использования природного сорбента шунгита для очистки воды и необходимость изучения поверхностных явлений в происходящих на шунгите адсорбционных процессах;
- показана возможность исследования адсорбции методом спектроскопии внутреннего отражения в ИК-диапазоне;
- получены спектры поверхностных слоёв шунгита с адсорбированными молекулами органических (НП) и неорганических (нитрат свинца) веществ;
- установлено, что:
 - шунгит способен поглощать одновременно НП и нитрат-ион;
 - поглощение НП и нитрат-иона проходит по механизму физической сорбции, а ионов свинца (II) - на основе образования координационной связи с кислородом группировки -С-О-С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Калинин А.И., Королева Е.Б.** Доочистка сточных вод с использованием природного минерала шунгита. Л.: Стройиздат, 1989.
2. **Литтл Л.** Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969.
3. **Голуб С.Л.** Хромато-масс-спектроскопия продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на поверхности шунгитового материала. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук, М., 2007.
4. **Попов С.В., Мальшев Д.А., В.М. Островский В.М., Буряк А.К., Ульянов А.В.** Каталитически активный мембранный сорбент шунгит для очистки грунта от гептила.// Серия. Критические Технологии. Мембраны, 2005, №1(25)
5. **Туктамышев И.Ш., Глазер Ю.М, Калинин Ю.К., Курезнов И.Ф.** Научно – технический отчет «анализ свойств шунгитовых пород Карелии и их практического использования» ЗАО «Шунгит», ЗАО «Тотем», М., Тула, 2002.

T.A. Chudnova

*Branch "Ugresha" of Dubna International University of Nature, Society and Man, Russia,
140090, Dzerzhinsky Moscow region, Academica Zhukova st., 24,
E-mail: center@uni-u.ru*

**THE OPTICAL RESEARCH METHODS OF SORBATES
FOR AQUEOUS MEDIUM PURIFICATION OF OIL AND INORGANIC
COMPOUNDS POLLUTION (SCHUNGITE EXAMPLE)**

THE SUMMARY

Means are shown of monitoring the process of aqueous medium purification with sorbates by using optical methods. Results of the research of surface structures of the natural sorbate schungite and the molecules of organic and inorganic matters adsorbed on its surface are presented (optical methods).

AQUEOUS MEDIUM PURIFICATION, SCHUNGITE, OPTICAL METHODS