



Научная статья

УДК 543:544.72

DOI: 10.52957/27821900_2022_02_56

АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ ОБРАБОТАННЫМ В ПЛАЗМЕ ВЕРМИКУЛИТОМ

Г. И. Гусев, А. А. Гущин, В. И. Гриневич, Е. М. Бабурина, Т. В. Извекова

Григорий Игоревич Гусев, канд. хим. наук, ст. преп.; Андрей Андреевич Гущин, канд. хим. наук, доцент; Владимир Иванович Гриневич, д-р хим. наук, профессор; Екатерина Михайловна Бабурина, студент; Татьяна Валерьевна Извекова, канд. хим. наук, доцент

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Российская Федерация, grisha.gusev.05@mail.ru, tatianaenik@mail.ru

Ключевые слова:
адсорбция, вермикулит, нефтепродукты, водоочистка, плазма диэлектрического барьерного разряда

Аннотация. В работе изложены результаты исследования процессов очистки сточных вод от нефтепродуктов с использованием вермикулита до и после обработки в плазме диэлектрического барьерного разряда. В ходе эксперимента определено время достижения равновесия в гетерофазной системе «сорбент – водный раствор нефтепродуктов», которое составляет 30 мин. Кинетические кривые сорбции обработаны в линейных координатах первого и второго порядков. Установлено, что кинетика сорбции нефтепродуктов вермикулитом наиболее адекватно описывается моделью кинетики второго порядка, что указывает на ионообменный процесс адсорбции. Охарактеризованы процессы внешнего и внутреннего массопереноса нефтепродуктов в присутствии вермикулита, полученных в различных условиях. При обработке кинетики сорбции в координатах Бойда-Адамсона установлено, процесс адсорбции протекает во внутренне-диффузионном режиме. Обработка сорбента, после использования в процессе очистки сточных вод, в плазме диэлектрического барьерного разряда приводит к незначительному снижению сорбционных характеристик, однако приводит к его регенерации. Была изучена морфология вермикулита, полученного в различных условиях. Образец представляет собой микрогетерогенный материал с размерами частиц 0,4-0,7 мкм. Обиций объем пор, полученный из линейных координат теории объемного заполнения микропор, составляет 0,21 см³/г. Все микрофотографии отражают характерную морфологию слюдяного пакета вермикулита. Результаты исследования сорбционных свойств, оцененных по удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции инертного газа, позволили построить изотермы адсорбции/десорбции жидкого азота на поверхности сорбента, обработка которых по методу БЭТ показала, что удельная поверхность сорбента составляет 7 м²/г.

Для цитирования:

Гусев Г.И., Гущин А.А., Гриневич В.И., Бабурина Е.М., Извекова Т.В. Адсорбционная очистка сточных вод от нефтепродуктов обработанным в плазме вермикулитом // От химии к технологии шаг за шагом. 2022. Т. 3, вып. 2. С. 56-70. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>



Введение

Одной из экологических проблем современности является загрязнение водных объектов и ухудшение качества водных ресурсов, что приводит к сокращению объемов доступной питьевой воды. К одним из приоритетных загрязнителей гидросферы относятся нефтепродукты (НП) и их производные, уровень загрязнения которыми с каждым годом возрастает и приобретает глобальный характер. Поэтому совершенствование существующих, а также разработка новых технологий удаления подобных соединений, которые должны отвечать современным требованиям – быть максимально доступными, удобными, экологически безопасными и экономически целесообразными, является актуальной задачей [1, 2]. Одним из подобных способов очистки сточных вод от органических соединений является адсорбционный метод [3, 4]. Преимуществами метода являются его высокая эффективность (до 95%), возможность очистки многокомпонентных сточных вод, а также возможность рекуперации адсорбированных веществ [5-7].

Традиционно для удаления различных поллютантов из воды используются природные сорбенты: цеолиты [8] и диатомиты [9], а также промышленные отходы, например, отходы буровых работ [10], валяльного производства [11] и опилки [12]. Для получения более высоких характеристик сорбенты подвергаются различного рода модификации: химической [13], термической [14], ультразвуковой [15], механоактивации [13, 16-17] и др. Также для подобных целей можно использовать методы химии высоких энергий, включая различного типа разряды [18].

Таким образом, целью данной работы являлось исследование физическо-химических закономерностей процесса сорбции нефтепродуктов из водных растворов на вермикулит, модифицированный в плазме диэлектрического барьерного разряда (ДБР).

Материалы и методы

В качестве модельных загрязняющих веществ использовались водные растворы нефтепродуктов (моторное масло М8-В). Выбор данного объекта для исследования обусловлен его широким использованием в промышленности, что приводит к его повсеместному распространению в объектах окружающей среды, а также высокой токсичностью для естественных экосистем. НП являются персистентными к естественным процессам деструкции [19], поэтому поиск методов очистки воды, загрязненной НП, является актуальным.

Концентрации НП в водных растворах подбирались на основе данных об их содержании в реальных промышленных стоках. Модельный раствор нефтепродуктов готовится смешиванием необходимого объема моторного масла М-8В с дистиллированной водой.

Схема экспериментальной установки для обработки адсорбентов представлена на рис. 1, основным элементом которой являлся реактор диэлектрического барьерного разряда. Контроль значений первичного напряжения осуществлялся вольтметром марки Д 5015. Входную мощность определяли путем интегрирования произведения сигналов напряжения и тока за период. Среднее значение напряжения в экспериментах



составляло 16,5 кВ, при этом ток разряда был равен 13,1 мА. Частота переменного напряжения, приложенного к электродам, составляла 800 Гц.

Объемная мощность, вкладываемая в разряд (P , Вт/см³), составляла 8.6 Вт/см³ и рассчитывалась по формуле:

$$W = \frac{U \cdot I}{V_p}, \quad (1)$$

где I – сила тока во вторичной цепи, А; U – напряжение, В; V_p – объем разрядной зоны, см³, рассчитанный по формуле

$$V_p = S_{\text{сеч.}} \cdot L_{\text{р.з.}}, \quad (2)$$

где $S_{\text{сеч.}}$ – площадь сечения разрядной зоны, см²; $L_{\text{р.з.}}$ – длина разрядной зоны, см.

Объем разрядной зоны реактора ДБР составлял 25 см³. В качестве плазмообразующего газа во всех экспериментах использовался технический кислород, расход которого во всех опытах составлял 500 мл/мин (8.33 мл/с).

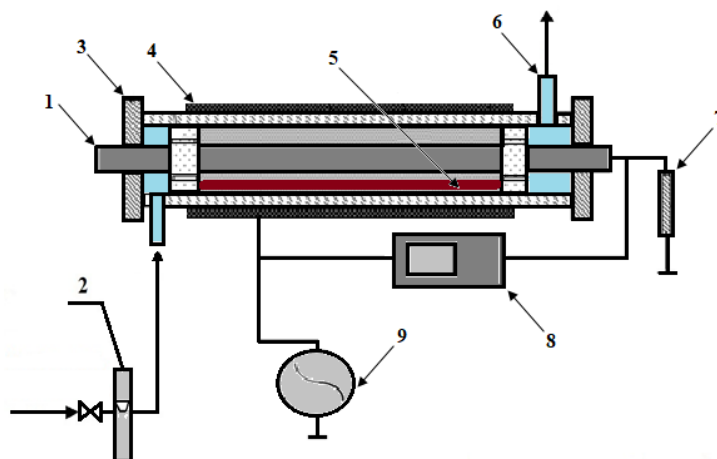


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – внутренний электрод 2 – газовый баллон с расходомером; 3 – тefлоновая вставка; 3 – расходомер; 4 – внутренний электрод; 5 – слой обрабатываемого сорбента; 7 – резистор 100 Ом; 8 – цифровой двухканальный осциллограф GW Instek GDS-2072; 9 – блок питания

В работе проводились исследования сорбента вермикулита (SiO_2 (37,2%), Al_2O_3 (6,2%), CaO (15,3%), Fe_2O_3 (19%), MgO (13,1%)). Основными характеристиками сорбента являются удельная поверхность, сорбционная ёмкость, адсорбционный коэффициент b_i , величина предельной адсорбции a_m . Данные величины были определены по стандартной методике в линейных координатах изотермы Лэнгмюра [20]. Кроме того, была определена величина константы Генри H_i , которая по физическому смыслу совпадает с термодинамическим коэффициентом распределения адсорбата при низких концентрациях растворенного вещества. В рамках формальной обработки по величине полной адсорбции a_i и предельной адсорбции a_m для сорбента была рассчитана максимальная степень заполнения поверхности θ_i .

Равновесные величины адсорбции обычно измеряют по изменениям концентрации одного из компонентов, которая устанавливается при длительном контакте раствора с адсорбентом. Величины адсорбции рассчитывают с учетом метода избытков Гиббса, как поверхностные избытки по разнице содержаний компонента в некотором объеме вблизи поверхности и в таком же объеме раствора вдали от поверхности. Если



пренебречь изменением объема раствора при адсорбции, то величина Гиббсовской адсорбции a_i компонента i , выраженная, например, в моль/г адсорбента, равна

$$a_i = \frac{V_0 \cdot (C_{0,i} - C_i)}{m}, \quad (3)$$

где V_0 – объем раствора, л; m – масса адсорбента, г; $C_{0,i}$ и C_i – его начальная и конечная равновесная концентрации, моль/л.

Пересчет на единицу поверхности A дает величину избыточной адсорбции Γ_i :

$$\Gamma_i = \frac{V_0 \cdot (C_{0,i} - C_i)}{m \cdot A}. \quad (4)$$

Для получения необходимого диапазона значений равновесных концентраций для получения изотермы, уравнение (4) приводилось к виду

$$C_i = C_{0,i} - \frac{\Gamma_i \cdot m \cdot A}{V_0}. \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что варьируемым параметром, кроме $C_{0,i}$, может быть и отношение m/V_0 . Таким образом, построение изотермы адсорбции по НП для исследуемого сорбента включало в себя следующие этапы:

- 1) приготовление модельного водного раствора, содержащего исследуемое вещество с заданной концентрацией;
- 2) взвешивание и перенос образца сорбента;
- 3) перемешивание установленного объема модельного раствора с сорбентом. Параметры перемешивания для всех проб было постоянно (эксперимент по сорбции нефтепродуктов из водных растворов проводили в статических условиях, при перемешивании и термостатировании при 298 К. Кинетику сорбции НП исследовали в условиях ограниченного объема раствора);
- 4) измерение концентрации вещества в растворе;
- 5) определение сорбционной ёмкости исследуемого образца сорбента (мг/г) по формуле

$$q_\tau = \frac{C_0 - C_\tau}{m} \cdot V, \quad (6)$$

где q_τ – сорбционная ёмкость сорбента, мг/г; V_0 – объём пробы модельного раствора, л; C_0 и C – начальная и конечная концентрации вещества соответственно, мг/л; m – масса образца сорбента, г.

Для получения изотермы адсорбции варьируются параметры начальной концентрации – C_0 , объема раствора – V_0 и массы сорбента – m .

б) построение изотермы адсорбции в координатах: O_x (равновесная концентрация исследуемого вещества, мг/л) - O_y (сорбционная ёмкость сорбента, мг/г).

Условия проведения эксперимента по определению адсорбционной ёмкости: начальная концентрация нефтепродуктов (C_0 – 10–2100 мг/л), объём раствора НП (V_0) – 100 мл, масса сорбента (m) – 2 г.



Водопоглощение сорбента определялось отношением массы поглощенной воды к массе сорбента, потраченного на сорбцию:

$$B = m_{\text{погл}} - m_{\text{сорб}} / m_{\text{погл}}, \quad (7)$$

где $m_{\text{погл}}$ – масса сорбента с поглощенной водой, г; $m_{\text{сорб}}$ – масса сорбционного материала, г; B – водопоглощение, г/г.

Влажность сорбента определялась по методике ГОСТ 12597-67 [21] при высушивании навески продукта в сушильном шкафу до постоянной массы и определении уменьшения массы продукта. Массовая доля воды выражается в процентах.

Исследования морфологии поверхности и элементного состава вермикулита проводились при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH (Чехия), оснащенного приставкой для проведения энергодисперсионного рентгеновского анализа Oxford Instruments X-Act [22].

Микрофотографии поверхности были получены при следующих параметрах:

- ускоряющее напряжение: $U = 5$ кВ,
- фокусное расстояние: $l = 15$ мм.
- диаметр пучка: $D = 80$ нм.

Для определения элементного состава был использован следующий режим работы:

- ускоряющее напряжение: $U = 20$ кВ,
- фокусное расстояние: $l = 7$ мм,
- диаметр пучка: $D = 120$ нм.

Энергодисперсионные спектры регистрировались с площади сканирования 90×90 мкм [22].

Исследование удельной поверхности проводилось методом низкотемпературной адсорбции инертного газа на приборе Sorbi MS, позволяющем построить изотермы адсорбции/десорбции жидкого азота на поверхности вермикулита, и определить удельную поверхность и суммарный объем пор [23].

Обработка кинетических кривых сорбции НП осуществлялась в рамках моделей первого порядка (8) и второго порядка (9):

$$\lg(q_e - q_\tau) = \lg q_e - k_1 \tau, \quad (8)$$

$$\frac{\tau}{q_\tau} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{\tau}{q_e}, \quad (9)$$

где k_1 – константа скорости процесса сорбции по модели первого порядка, мин^{-1} ; k_2 – константа скорости процесса сорбции по модели второго порядка, $\text{мг} \cdot \text{мин} \cdot \text{г}^{-1}$; q_e – сорбционная емкость в момент равновесия, мг/г ; q_τ – сорбционная емкость в данный момент времени.

Для выявления лимитирующей стадии сорбционного процесса использовались диффузионные модели Бойда-Адамсона. В рамках модели Бойда-Адамсона при лимитировании внешней диффузии кинетическая кривая должна быть линейна в координатах $-\ln(1-F) = f(\tau)$, где F – степень равновесия в системе, вычисляемая по уравнению



$$F = \frac{q_{\tau}}{q_e}, \quad (10)$$

где q_{τ} и q_e – сорбционные емкости в текущий момент времени и в момент достижения адсорбционного равновесия соответственно, мг/г.

Если лимитирующей стадией процесса является сорбция в фазе сорбента (внутренняя диффузия), линейность кинетических кривых должна соблюдаться в координатах $F = f(\tau^{1/2})$.

Внутренняя диффузия по Веберу-Моррису описывается уравнением

$$q_{\tau} = k_{id} \cdot \sqrt{\tau} + c, \quad (11)$$

где k_{id} – константа скорости внутрипористой диффузии; c – параметр, связанный с толщиной пограничного слоя.

Для получения сорбционных характеристик процесса изотермы адсорбции НП обрабатывали в линейных координатах моделей Ленгмюра (12), Фрейндлиха (13):

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_m} \cdot C + \frac{1}{A_m K_L}, \quad (12)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C, \quad (13)$$

где C и C_{τ} – равновесная и текущая концентрация НП соответственно, моль/л; q_{τ} и q_e – сорбционные емкости в текущий момент времени и в момент достижения адсорбционного равновесия соответственно, мг/г; A и A_m – равновесная и максимальная сорбционная емкость, моль/кг; $1/n$ – характеристическая константа, определяющая благоприятное течение адсорбции; K_L – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность адсорбции, л/моль; K_F – константа Фрейндлиха, (мг/г)(л/мг)^{1/n}.

Концентрация нефтепродуктов определялась флуориметрическим методом, основанном на экстракции НП из пробы малополярным растворителем (гексан) и измерением интенсивности флуоресценции экстракта на приборе «Флюорат-02» [24].

Оценка функциональных групп, входящих в состав НП, осуществлялась с помощью инфракрасной спектроскопии (спектрофотометр Nicolet Avatar 360, США). Так для моторного масла М8-В было установлено, что в спектре (рис. 2) в основном присутствуют полосы, характерные функциональных групп СН, СН₂ и СН₃, линейных углеводородов – в области волновых чисел (2890±10), (2853±10) и (2872±10) см⁻¹ наблюдаются три полосы, обусловленные наличием в углеводородах структурных групп СН₃, СН₂ и СН соответственно [25].

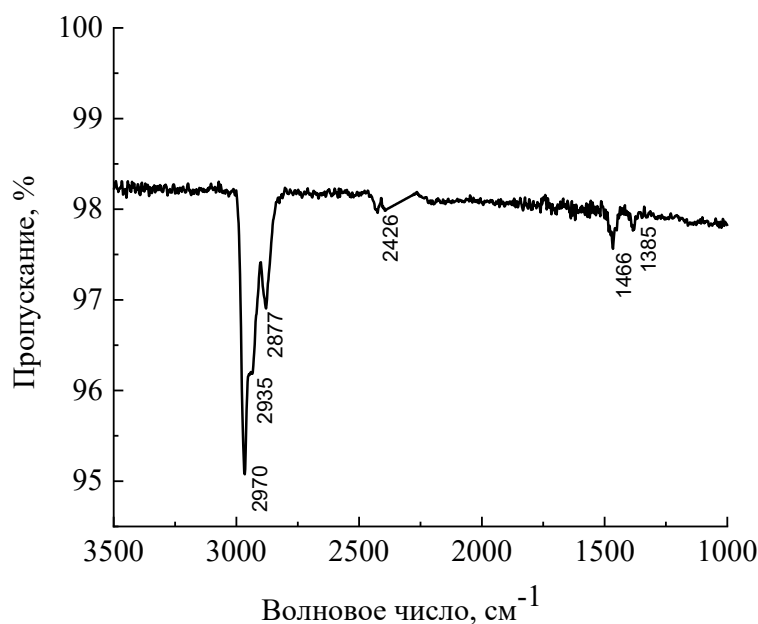


Рис. 2. Инфракрасный спектр масла М8-В

Также, вероятно, что в составе масла в незначительных количествах присутствуют эфирные группы (1465 см^{-1}). Следовательно, М8-В состоит в основном из набора линейных углеводородов.

Для определения приближенной молекулярной массы НП использовалось эмпирическое соотношение – формула Крейга для нефтяных фракций [26]:

$$M = 44.29 \cdot \rho^{298} / (1.03 - \rho^{298}), \quad (14)$$

где ρ^{298} – плотность масла (905 кг/м^3) при 298 К ; M – молярная масса (г/моль).

Расчет по этому соотношению дает приближенную формулу масла М8-В – $\text{C}_{22}\text{H}_{38}$ и $M = 302 \text{ г/моль}$.

Эффективность очистки водных растворов от НП α (%) оценивалась по формуле

$$\alpha = \frac{C_n - C}{C} \cdot 100, \quad (15)$$

где C_n и C – начальная и конечная концентрация исследуемого соединения в водном растворе (мг/л).

Основная часть

Морфология вермикулита, полученного в различных условиях, представлена на рис. 3. Образец представляет собой микрогетерогенный материал с размерами частиц $0,4\text{-}0,7 \text{ мкм}$. Отдельные частицы имеют форму ромбического додекаэдра.

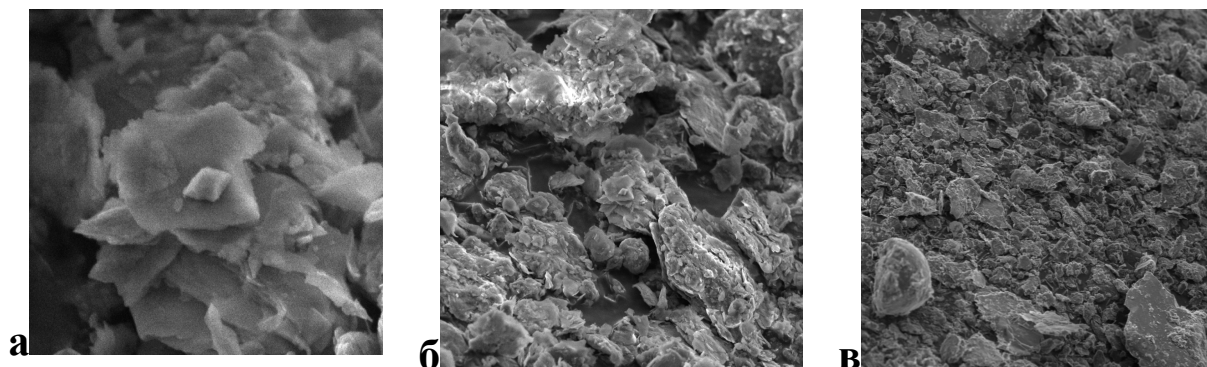


Рис. 3. Микрофотографии образцов вермикулита: а - масштаб 1 мкм; б - масштаб 20 мкм; в - масштаб 100 мкм, после обработки в ДБР

Общий объем пор, полученный из линейных координат ТОЗМ (теории объемного заполнения микропор), составляет $0,21 \text{ см}^3/\text{г}$. Все микрофотографии отражают характерную морфологию слюдяного пакета вермикулита. Поверхность имеет слоистую структуру в виде агрегатов чешуйчатой и лепестковой формы, плотно прилегающих друг к другу и образующих единый каркас с многочисленными макропорами, выступающими в качестве транспортных каналов при протекании гетерогенных процессов. При уменьшении масштабной длины сканирования проявляется глобулярное строение отдельных участков поверхности с фрагментами кристаллических включений. Вермикулиту характерна достаточно высокая дисперсность, в нем содержатся частицы правильной лепестковой формы, а слюдяной пакет соответствует общим литературным представлениям о данном минерале.

Результаты исследования сорбционных свойств вермикулита, оцененных по удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции инертного газа, позволили построить изотермы адсорбции/десорбции жидкого азота на поверхности вермикулита (рис. 4), обработка которых по методу БЭТ показала, что удельная поверхность сорбента составляет $7 \text{ м}^2/\text{г}$, что является достаточно низким значением, по сравнению с активированными углями ($540\text{--}580 \text{ м}^2/\text{г}$) [27].

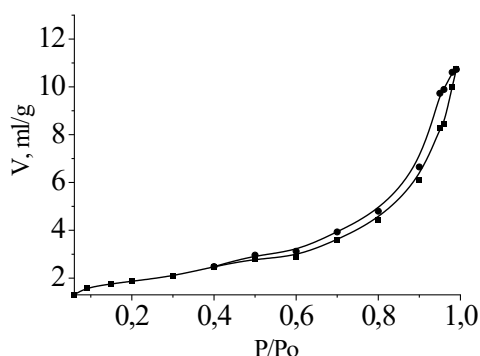


Рис. 4. Изотермы адсорбции жидкого азота на вермикулит

Вермикулит имеет большую часть пор, относящихся к мезопорам (рис. 5). Однако более крупные слюдяные пакеты имеют очень тонкие макропоры.

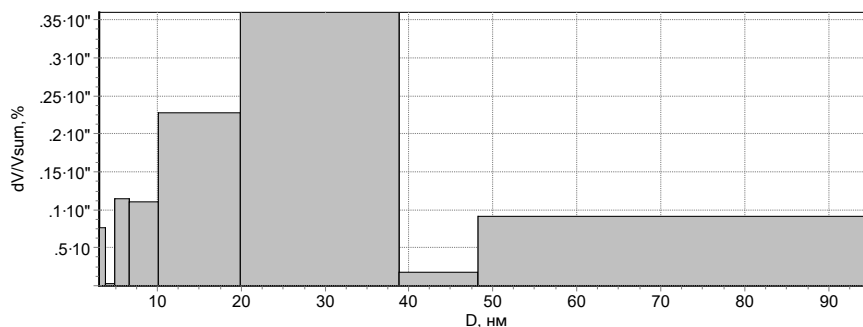


Рис. 5. Распределение пор относительно их общего объема на исходном вермикулите

Основным этапом работы являлось определение эффективности применения образцов мезопористого вермикулита в процессах сорбции НП. По изменению значений сорбционной емкости во времени (рис. 6) установлено, что равновесие в системе «вермикулит – НП» для всех трех образцов достигается при времени контакта с раствором в интервале 30–100 мин.

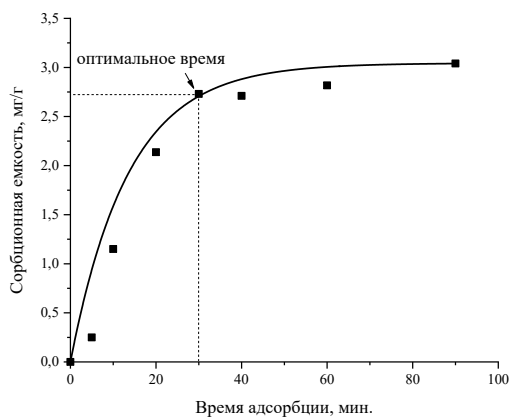


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции НП на вермикулите

Обработка кинетических данных сорбции НП на вермикулит проводилась в координатах первого и второго порядков. Все кинетические параметры определены графически (рис. 7, 8) и обобщены в таблице 1.

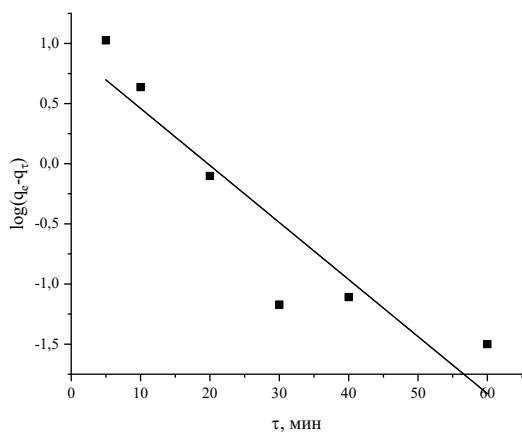


Рис. 7. Обработка кинетики сорбции НП в координатах первого порядка

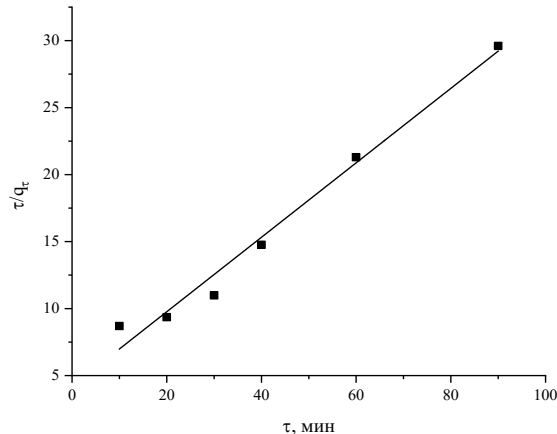


Рис. 8. Обработка кинетики сорбции НП в координатах второго порядка



Таблица 1. Константы скорости и теоретические равновесные адсорбционные емкости, определенные в координатах первого и второго порядка

q_e , мг/г	Первый порядок			Второй порядок		
	q_e , мг/г	k_1 , мин ⁻¹	R^2	q_e , мг/г	k_2 , г/мг·мин	R^2
3,04	3,04	0,047	0,85	3,034	6,145	0,99

Коэффициенты корреляции в линейных координатах первого и второго порядков равны 0,85 и 0,99 соответственно. То есть адсорбция НП на поверхности вермикулита лучше всего описывается уравнением второго порядка. Значение равновесной сорбционной емкости q_e , рассчитанное в координатах второго порядка составляет 3,034 мг/г и является близким к экспериментальному значению (3,04 мг/г). Константа скорости процесса адсорбции НП, полученная из линейных координат второго порядка, равна 6,145 г/мг·мин. Таким образом, этапом, определяющим скорость процесса сорбции НП, является образование ковалентных связей за счет обмена электронами между адсорбентом и адсорбатом.

Структура пористого тела в значительной степени может влиять на кинетику адсорбции. При адсорбции на пористых телах появляется стадия переноса вещества внутри пор, для которой характерен, главным образом, диффузионный механизм. Часто эта стадия определяет время установления адсорбционного равновесия [28].

Процесс диффузии НП из объемной фазы раствора в объем сорбента изучали в рамках моделей Бойда-Адамсона. Если линейность реализуется в координатах $-\ln(1-F) = f(\tau)$, то стадия внешнего массопереноса является лимитирующей, а при соблюдении линейности в координатах $F = f(\tau^{1/2})$, перенос НП с поверхности сорбента в его объемную фазу является лимитирующей стадией. Исходя из представленных зависимостей (рис. 9), стадия внутренней диффузии является однозначно лимитирующей на протяжении всего процесса адсорбции, что, вероятно, связано с постоянным в объеме распределением пор по радиусам. Таким образом наблюдается диффузионно-контролируемый массоперенос.

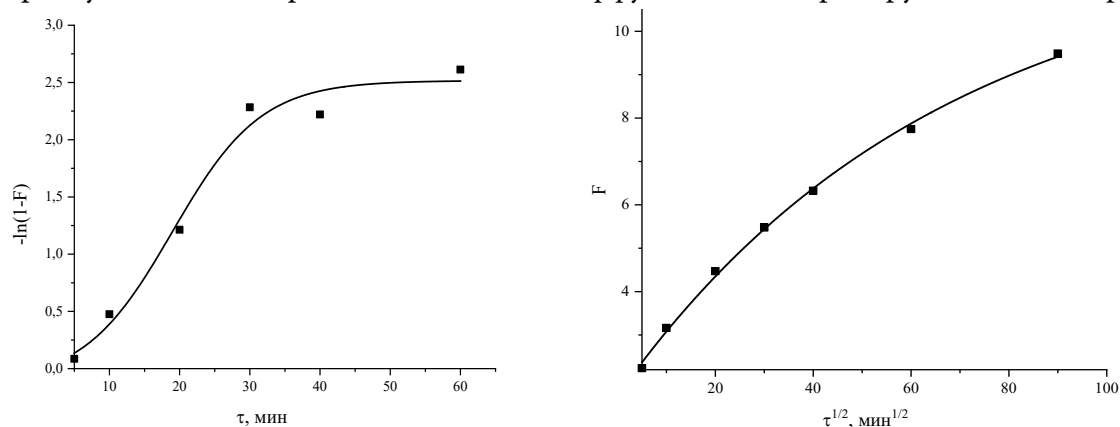


Рис. 9. Кинетика сорбции НП, представленная в координатах диффузионной модели Бойда-Адамсона

Полученная адсорбционная кривая сорбции НП (рис. 10) является кривой I типа, и характерна для процесса адсорбции, протекающего на твердых телах с относительно малой долей внешней поверхности. Поскольку при обработке адсорбционных кривых в линейных координатах изотерм Ленгмюра, значение коэффициента детерминации (R^2) варьировалось в диапазоне 0,07~0,5, то все дальнейшие расчеты сорбционных характеристик процесса проводились в линейных координатах модели Фрейндлиха (рис. 10).

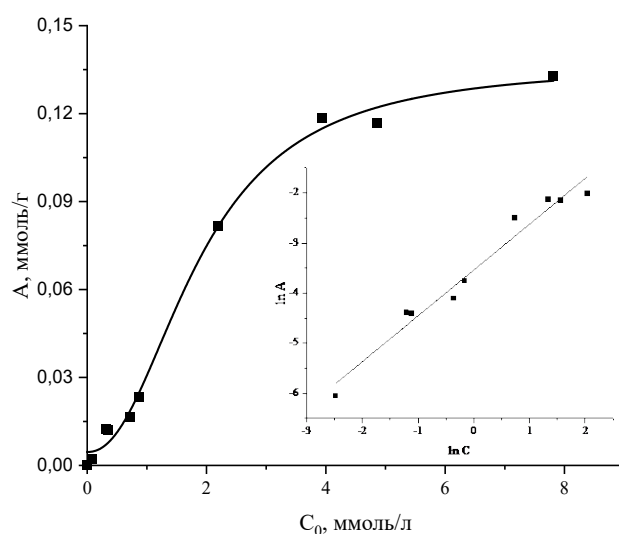


Рис. 10. Адсорбционная ёмкость вермикулита по нефтепродуктам и линейризация изотерм адсорбции НП в координатах изотермы Фрейндлиха

Действительно, измерение удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции жидкого азота на поверхности вермикулита, а также анализ поверхности образцов при помощи сканирующего электронного микроскопа, подтверждает данный факт.

Важным этапом работы являлось определение влияния обработки в плазме ДБР на поверхностные свойства адсорбента вермикулита. Так по измерению удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции жидкого азота было определено, что при обработке в плазме ДБР, удельная поверхность катализатора снижается до величины $0,9 \text{ м}^2/\text{г}$, что в 6 раз ниже, чем у исходного. Однако, расчет предельной адсорбционной емкости, а также максимальной степени заполнения (табл. 2) показал, что данные величины, хоть и снижаются, но менее значительно. Потери предельной сорбционной емкости после обработки составляют не более 30% от исходной (рис. 11). Как и в случае с исходным вермикулитом, обработанный вермикулит удовлетворительно ($R^2 = 0,96$) описывается в рамках модели Фрейндлиха (рис. 11).

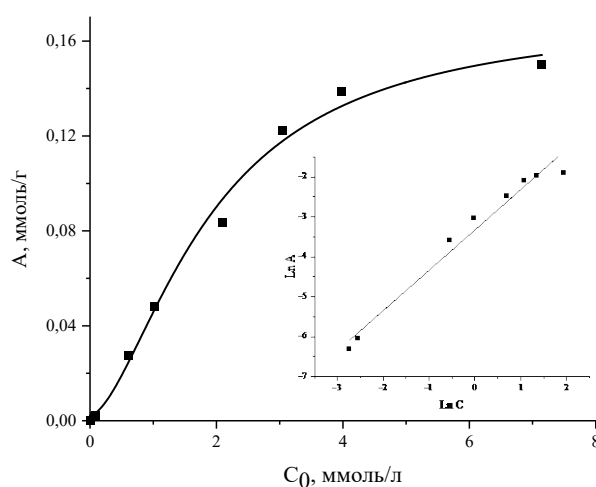


Рис. 11. Адсорбционная ёмкость вермикулита по нефтепродуктам после обработки в ДБР и линейризация изотерм адсорбции НП в координатах изотермы Фрейндлиха

**Таблица 2.** Константы процесса адсорбции нефтепродуктов для модифицированных образцов

№	A_m , ммоль/г	Коэффициент распределения K_d , л/г	θ	Ленгмюр	Фрейндлих			α , %
				R^2	$1/n$	K_F , (мг/г)/(л/мг) $^{1/n}$	R^2	
Исходный вермикулит	0,132	0,03	0,43	0,44	3,54	2,484	0,96	79,5
Вермикулит, обработка в ДБР	0,094	0,027	0,54	0,41	3,65	2,612	0,90	67,4

Таким образом, как при обработке в ДБР, так и у исходного сорбента, линейаризация экспериментальных данных по адсорбции нефтепродуктов достигается в линейных координатах изотермы Фрейндлиха ($R^2 = 0,91\sim 0,97$), что подтверждает протекание адсорбции в объеме энергетически неоднородного пористого адсорбента.

Из линейных координат изотермы Фрейндлиха, которая описывает процесс адсорбции на энергетически неоднородных поверхностях, получены значения характеристических констант K_F и $1/n$. В частности, линейный метод наименьших квадратов и линейно преобразованные уравнения широко применяются для корреляции данных сорбции, где $1/n$ - параметр неоднородности, причем чем меньше $1/n$, тем больше ожидаемая неоднородность. Это выражение сводится к линейной изотерме адсорбции при $1/n = 1$. Если n лежит между единицей и десятью, это указывает на благоприятный процесс сорбции [29]. Из данных табл.2 следует, что значение $1/n$ в среднем составляет 3,5 ~ 3,65, как для вермикулита исходного, так и для обработанного в ДБР, а значит, адсорбция протекает благоприятно.

Результаты обработки полученной изотермы адсорбции, представленные в табл. 2, также свидетельствуют о том, что коэффициент распределения (K_d , л/г), найденный, как отношение $C_k A_i$, для вермикулита составляет 0,03, а для обработанного – 0,027, что является достаточно низкими значениями, и также свидетельствует о протекании адсорбции по конкурентному механизму.

Аналогичная закономерность прослеживается при анализе максимальной степени заполнения поверхности: поверхность заполняется примерно на 43-54%. Следует отметить, что для образцов определенные значения θ_i согласуются с допущением о монослойном характере адсорбции.

Величина предельной адсорбции, составляет 0,132 ммоль/г сорбента. Полученное значение согласуется с экспериментальными данными по сорбционной емкости вермикулита, при адсорбции нефтепродуктов из эмульсии в динамических условиях, найденные в [30].

Максимальная степень извлечения нефтепродуктов из раствора составляет 79,5% при оптимальных условиях проведения эксперимента, и соизмерима с данными, полученными в статье [31]. Однако результаты, полученные при линейаризации изотерм адсорбции нефтепродуктов на модифицированных образцах в координатах изотермы Фрейндлиха, а также рассчитанные величины коэффициентов распределения и степени заполнения поверхности указывают на тот факт, что адсорбция протекает по конкурентному механизму. Для улучшения свойств обработанных образцов вермикулита требуется дополнительно гидрофобизировать поверхность, например, органосилоксанами [31].



Выводы и рекомендации

Изучена адсорбция нефтепродуктов из раствора сорбентом вермикулитом (как исходным, так и модифицированным в плазме диэлектрического барьерного разряда) в статических условиях. В ходе кинетического эксперимента определено время достижения равновесия в гетерофазной системе «сорбент – водный раствор НП», которое составляет 30 мин. Кинетические кривые сорбции обработаны в линейных координатах первого и второго порядков. Установлено, что кинетика сорбции НП исследуемым сорбентом вермикулитом наиболее адекватно (коэффициент корреляции 0,99) описывается моделью кинетики второго порядка, что указывает на ионообменный процесс адсорбции. Охарактеризованы процессы внешнего и внутреннего массопереноса НП в присутствии вермикулита, полученных в различных условиях. При обработке кинетики сорбции НП в координатах Бойда-Адамсона установлено, процесс адсорбции протекает во внутрине-диффузионном режиме. Полученные кривые зависимости сорбционной емкости сорбента от начальной концентрации являются кривыми I типа, и характерны для процесса адсорбции, протекающего на микропористых твердых телах с относительно малой долей внешней поверхности. Поскольку при обработке адсорбционных кривых в линейных координатах изотерм Ленгмюра $R^2 = 0,44$, все дальнейшие расчеты сорбционных характеристик процесса проводились в линейных координатах модели Фрейндлиха. Величина предельной адсорбции вермикулита составила 0,132 ммоль/г сорбента и 0,094 для обработанного в ДБР. Полученное значение согласуется с экспериментальными данными по сорбционной емкости вермикулита, при адсорбции нефтепродуктов из эмульсии в динамических условиях. Максимальная степень извлечения нефтепродуктов из раствора вермикулитом составляет 75,5%. Результаты, полученные при линеаризации изотермы адсорбции нефтепродуктов в координатах изотермы Фрейндлиха, а также рассчитанные величины коэффициента распределения и степени заполнения поверхности указывают на тот факт, что адсорбция протекает по конкурентному механизму. Для улучшения свойств обработанных образцов вермикулита требуется дополнительно гидрофобизировать поверхность.

Работа по определению свойств адсорбента выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

Работа по обработке поверхности адсорбента в плазме диэлектрического барьерного разряда выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-3784.2022.1.3).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Список источников

1. Гусев Г.И., Гущин А.А., Гриневич В.И., Извекова Т.В., Шаронов А.В. Воздействие диэлектрического барьерного разряда на диатомит, загрязненный нефтепродуктами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021. Т. 21, № 1. С. 60-68. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3220>.



2. Гусев Г.И., Гуцин А.А., Гриневич В.А., Филиппов Д.В., Москаленко Е.А., Шильке М.А. Адсорбция 2,4-дихлорфенола и фенола из водных растворов силикатным адсорбентом // *Журнал физической химии*. 2021. Т. 95, № 2. С. 279-284. DOI: 10.31857/S0044453721020102.
3. Хаскельберг М.Б., Шиян Л.Н., Корнев Я.И., Галанов А.И., Титова Е.Н., Девянин Д.С. Повышение эффективности удаления нефтепродуктов из сточных вод // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2011. Т. 319, № 3. С. 32-35.
4. Митрюшкина К.П. Охрана природы: Справочник. М.: Агропромиздат. 1987. 267 с.
5. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия. 1982. 168 с.
6. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. Ижевск: Институт компьютерных исследований. 2003. 268 с.
7. Собгайда Н.А. Сорбционные материалы для очистки сточных и природных вод от нефтепродуктов // *Вестн. Харьков. нац. автомобил.-дорожн. ун-та*. 2011. № 52. С. 120-124.
8. Зубков А.А., Багров В.В., Камруков А.С., Кострица В.Н., Крылов В.И. Природные сорбенты и их использование для очистки сточных вод // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2020. № 2. С. 36-44.
9. Комендантова Е.А., Кваша Д.Ю. Адсорбция в водоочистке. Возможности природных адсорбентов // *Синергия наук*. 2017. № 11. С. 913.
10. Алыков Н.М., Абуова Г.Б., Менкеев О.А., Зуй Н.К. Адсорбция из воды органических веществ сорбентом ОБР-1 // *Естественные науки*. 2009. Т. 1, № 26. С. 11-17.
11. Фасхутдинова З.Т., Шайхиев И.Г., Абдуллин И.Ш. Повышение эффективности метода очистки маслосодержащих сточных вод модифицированными отходами валяльного производства // *Вестн. Казан. технологич. ун-та*. 2014. Т. 17, № 21. С. 220-222.
12. Cambiella B., Ortea E., Rhos G. et al. // *J. Hazard. Materials*. 2006. Vol. 131, no. 1-3. P. 195. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.023>
13. Мельников А.А., Гордина Н.Е., Тюканова К.А., Гусев Г.И., Гуцин А.А., Румянцев Р.Н. Синтез сорбционных систем на основе механохимически активированного вермикулита // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2021. Т. 64, № 8. С. 63-71. DOI: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216408.6422>.
14. Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Ахназарова С.Л. Термическая активация цеолитов типа X // *Успехи в химии и химической технологии*. 2012. Т. 26, № 8 (137). С. 26-30.
15. Рахмонов О.К. Действие ультразвукового озвучивания на интенсификацию процесса адсорбционной очистки парафина // *Universum: технические науки*. 2020. № 6-2 (75). С. 87-90.
16. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Одинцова О.И. Закономерности распределения ионов меди (II) и никеля (II) в гетерофазной системе водный раствор – модифицированное льняное волокно // *Российский химический журнал*. 2015. Т. 59, № 4. С. 76-84. DOI: 10.6060/rcj.
17. Лосев Н.В., Никифорова Т.Е., Макарова Л.И., Липатова И.М. Влияние механической активации на структуру и сорбционную способность хитина // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2017. Т. 53, № 5. С. 480-485. DOI: 10.1134.
18. Гусев Г.И., Гуцин А.А., Гриневич В.И., Ости А.А., Извекова Т.В., Квиткова Е.Ю. Регенерация природных сорбентов, загрязненных нефтепродуктами, в плазме диэлектрического барьерного разряда. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60, вып. 6. С. 72-76. DOI: <https://doi.org/10.6060/tcct.2017606.5521>.
19. Шайхиев И.Г., Низамов Р.Х., Абдуллин И.Ш., Фридланд С.В. Модификация альтернативного сорбента плазменной обработкой для увеличения нефтеемкости и гидрофобности // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2010. № 4. С. 24-27.
20. Адамсон А., Абидор И.Г., Дерягин Б.В. Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979. 568 с.
21. ГОСТ 12597-67. Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе.
22. Goldstein J., Newbury D.E., Joy D.C., Lyman C.E., Echlin P, Lifshin E., Sawyer L., Michael J.R. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. New York: Kluwer Academic. Plenum Publishers, 2003. 550 p.



23. **Melnikov A.A., Gordina N.E., Sinitsyn A.P., Gusev G.I., Gushchin A.A., Rumyantsev R.N.** Investigation of the influence of mechanochemical effects on the structure and properties of vermiculite sorbents // *Journal of Solid State Chemistry*. 2022. Vol. 306. P. 122795. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122795.
24. Методические указания по измерению массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования (ПНД Ф 14.1:2:4.129-98). М., 1998.
25. **Большаков Г.Ф.** Инфракрасные спектры насыщенных углеводородов. Часть 1. Алканы. Новосибирск: Наука, 1986. 176 с.
26. **Казакова Л.П., Крейн С.Э.** Физико-химические основы производства нефтяных масел. М.: Химия, 1978. 320 с.
27. **Yang K., Wu W., Jing Q., Jiang W., Xing B.** Competitive adsorption of naphthalene with 2,4-dichlorophenol and 4-chloroaniline on multiwalled carbon nanotubes // *Environmental science & technology*. 2010. Vol. 44, no. 8. P. 3021-3027.
28. **Zhang Y., Jia Y., Li M., Hou L.** Influence of the 2-methylimidazole/zinc nitrate hexahydrate molar ratio on the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 crystals at room temperature // *Scientific Reports*, 2018. Vol. 8, no. 1. P. 1–7. DOI:10.1038/s41598-018-28015-7
29. **Goldberg. S.** Equations and Models Describing Adsorption Processes in Soils // *Soil Science Society of America*. 2005. 677 S. Segoe Road, Madison, WI 53711, USA. Chemical Processes in Soils. SSSA Book Series. 2005. No 8.
30. **Gusev G.I., Gushchin A.A., Grinevich V.I., Filippov D.V., Izvekova T.V.** Physical and chemical properties of sorbents used for wastewater purification from oil products // *Izv. Vysh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. Vol. 61, no. 7, P. 137-143. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5686.
31. **Губкина Т.Г., Беляевский А.Т., Маслобоев В.А.** Способы получения гидрофобных сорбентов нефти модификацией поверхности вермикулита органосилоксанами // *Вестник Мурманского гос. техн. ун-та*. 2011. Т. 14, №. 4. С. 767-773.

Поступила в редакцию 25.05.2022

Одобрена после рецензирования 17.06.2022

Принята к опубликованию 17.06.2022