

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Российский государственный университет
им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»
Институт химических технологий и промышленной экологии
Кафедра энергоресурсоэффективных технологий, промышленной экологии и
безопасности

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

на тему: Исследование сорбционных свойств волокнисто-пористого
сорбента на основе биополимеров и применение их для
глубокой очистки вод от тяжелых металлов

Направление подготовки: 20.03.01 Техносферная безопасность
Профиль: Инжиниринг техносферы и экологическая экспертиза

Выполнил(а)

Студент(ка) группы ХТБ-117 4 курса очной формы обучения



подпись

Набиева А.Т.
Фамилия, инициалы

Научный руководитель



подпись

к.т.н., доцент Моисеева Л. В.

«Допущен(а) к защите»

Заведующим кафедрой ЭТПЭБ

подпись

к.т.н., доц. Седяров О.И.

Москва 2021

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский государственный университет
им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»
Институт химических технологий и промышленной экологии
Кафедра энергоресурсоэффективных технологий, промышленной экологии
и безопасности

Утверждено
на заседании кафедры
«10» ноября 2020 г.

Зав. кафедрой: _____ к.т.н., доц. Седяров О.И.

ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную работу

Студенту Набиевой Алине Тамерлановне группы ХТБ-117
Руководитель: к.т.н., доцент Моисеева Л. В.

Тема выпускной квалификационной работы: «Исследование сорбционных свойств волокнисто-пористого сорбента на основе биополимеров и применение их для глубокой очистки вод от тяжелых металлов».

Глава 1. Обзор научно-технической информации.

Подробно рассмотреть классификацию сорбентов, в частности волокнисто пористых. Рассмотреть сорбционные процессы, происходящие при взаимодействии между сорбентами и средой. Проанализировать процессы очистки вод от тяжелых металлов и влияние этих соединений на окружающую среду и человека.

Глава 2. Объекты и методы исследования.

Описать волокнисто пористый сорбент, дать характеристики его параметрам и возможностям. Проанализировать используемые методики измерения показателей и характеристик волокнисто пористого материала.

Глава 3. Экспериментальная часть. Исследование физико-химических свойств «Криодерма».

В работе необходимо определить сорбционные свойства материала по отношению к ионам металлов; получить характеристику пористой структуры материала, предложить направления использования материала и способы его утилизации.

Заключение. Выводы по основным разделам ВКР.

Руководитель: к.т.н., доцент Моисеева Л. В.

Исполнитель: Набиева Алина Тамерлановна

Отзыв руководителя (научного руководителя) на выпускную квалификационную работу

бакалавра

Студента(ки) Набиевой Алины Тамерлановны
РГУ им.А.Н.Косыгина

фамилия, имя, отчество в родительном падеже

Направление подготовки 20.03.01 Техносферная безопасность

наименование направления подготовки

Профиль: Инжиниринг техносферы и экологическая экспертиза

наименование профиля

Группа ХТБ-117 Форма обучения очная

очная, очно-заочная

Тема ВКР Исследование сорбционных свойств волокнисто-пористого сорбента на основе биополимеров и применение для глубокой

название темы ВКР

очистки вод от тяжелых металлов

утвержденная приказом ректора РГУ им. А. Н. Косыгина
от «30» октября 2020 г. № 298-01/ИА

Руководитель (научный руководитель): Доц. Моисеева Л.В

Представленная работа посвящена актуальным направлениям развития техносферной безопасности, связанным с рациональным использованием природных ресурсов и совершенствования средств защиты окружающей среды. Корректно сформулированы в работе цели и задачи; на основании изучения структуры и свойств нового сорбента, полученного на основе коллагенсодержащих отходов, определить возможность и целесообразность использовать его в качестве сорбента для очистки жидкостных сред от тяжелых металлов.

В работе продемонстрированы высокий теоритический уровень, соответствующая поставленным задачам глубина проработки материала, оригинальным подбор методов исследования с учетом технических возможностей. Получены новые данные об исследуемом материале, четко и обосновано сформулированы выводы и предложены направления его использования.

Работа соответствует требованиям нормоконтроля, результат оригинальности работы составляет 49% (Антиплагиат ВУЗ).

За время работы над выпускной квалификационной работой Набиева Алина Тамерлановна проявила высокий уровень компетенций, заинтересованность в работе и получаемых результатах, подтвердила соответствие квалификационным требованиям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ПРЕДСТАВЛЕННОЙ РАБОТЕ

Учитывая практическую ценность, объем и актуальность проделанной работы, а также указанные выше личные качества Набиевой А.Т. считаю, что представленная выпускная квалификационная работа заслуживает отличной оценки, а ее автор – присвоения квалификации бакалавра.

Руководитель (научный руководитель):



«14» июня 2021 г.

СПРАВКА

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Набиева Алина Тамерлановна
Самоцитирование
рассчитано для: Набиева Алина Тамерлановна
Название работы: Набиева А.Т._Исследование сорбционных свойств волокнисто-пористого сорбента на основе биополимеров и применение его для глубокой очистки вод от тяжелых металлов
Тип работы: Выпускная квалификационная работа
Подразделение: Кафедра Энергоресурсоэффективных технологий, промышленной экологии и безопасности

РЕЗУЛЬТАТЫ

■ ОТЧЕТ О ПРОВЕРКЕ КОРРЕКТИРОВАЛСЯ: НИЖЕ ПРЕДСТАВЛЕНЫ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕРКИ ДО КОРРЕКТИРОВКИ

ЗАИМСТВОВАНИЯ		43.51%	ЗАИМСТВОВАНИЯ		41.47%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ		46.27%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ		48.89%
ЦИТИРОВАНИЯ		10.22%	ЦИТИРОВАНИЯ		9.64%
САМОЦИТИРОВАНИЯ		0%	САМОЦИТИРОВАНИЯ		0%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 11.06.2021

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 11.06.2021 22:17

Модули поиска: ИПС Адилет; Библиография; Сводная коллекция ЭБС; Интернет Плюс; Сводная коллекция РГБ; Цитирование; Переводные заимствования (RuEn); Переводные заимствования по eLIBRARY.RU (EnRu); Переводные заимствования по Интернету (EnRu); Переводные заимствования издательства Wiley (RuEn); eLIBRARY.RU; СПС ГАРАНТ; Медицина; Модуль поиска "РГУ им. А.Н. Косыгина"; Диссертации НББ; Перефразирования по eLIBRARY.RU; Перефразирования по Интернету; Патенты СССР, РФ, СНГ; СМИ России и СНГ; Шаблонные фразы; Кольцо вузов; Издательство Wiley; Переводные заимствования

Работу проверил: Седяров Олег Иванович

ФИО проверяющего

Дата подписи:

Подпись проверяющего



Чтобы убедиться
в подлинности справки, используйте QR-код,
который содержит ссылку на отчет.

Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование
корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего.
Предоставленная информация не подлежит использованию
в коммерческих целях.

АННОТАЦИЯ выпускной квалификационной работы бакалавра	
Регистрационный номер:	
Тип ВКР: выпускная квалификационная работа	
Выходные данные: Москва, ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2019, Кафедра энергоресурсоэффективных технологий, промышленной экологии и безопасности	
Направление подготовки: 20.03.01 "Техносферная безопасность".	
Дата защиты: 16.06.2021	
Исполнитель: Набиева Алина Тамерлановна	
Группа: ХТБ-117	
Руководитель: к.т.н., доцент Моисеева Л. В.	
Тема: Исследование сорбционных свойств волокнисто-пористого сорбента на основе биополимеров и применение их для глубокой очистки вод от тяжелых металлов.	
Целью работы является поиск и изучение новых природных и композиционных материалов, способных выполнять сорбционное и фильтрующее действие по отношению к наиболее опасным загрязнителям вод. Проведен обзор и анализ информации о новейших волокнисто-пористых сорбентах, получены новые данные о сорбционных и фильтрующих свойствах волокнисто-пористых материалов, полученных на основе биополимеров. Разработаны рекомендации по применению новых волокнисто-пористых сорбентов.	

SUMMARY

of the graduation qualification work

Registration number:

Type: graduation qualification work

Date-line: Moscow, 2019, the Kosygin State University of Russia, Department of energy and resource effective technologies, industrial ecology and safety

Subject: 20.03.01 Technosphere Safety

Date of presentation: 16.06.2021

Student: Nabieva A. T.

Group: KhTB-117

Supervisor: candidate of technical sciences, associate professor L.V. Moiseeva

Graduation qualification work: Investigation of the sorption properties of a fibrous-porous sorbent based on biopolymers and its application for deep water purification from heavy metals.

The aim of the work is to search for and study new natural and composite materials capable of performing a sorption and filtering action in relation to the most dangerous water pollutants. A review and analysis of information on the latest fibrous-porous sorbents has been carried out, new data on the sorption and filtering properties of fibrous-porous materials obtained on the basis of biopolymers have been obtained. Recommendations for the use of new fibrous-porous sorbents have been developed.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ	5
1.1 Волокнистые пористые сорбенты	5
1.2 Сорбционные процессы.....	13
1.3 Очистка вод от тяжелых металлов	15
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	30
2.1 Объект исследования	30
2.2 Методы исследования.....	31
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ «КРИОДЕРМА»	38
3.1 Исследование пористой структуры «Криодерма» визуальным оптическим методом	38
3.1.1 Намокаемость «Криодерма»	41
3.1.2 Краевой угол смачивания.....	43
3.2 Определение сорбционной емкости и кинетики сорбции ионов меди ...	48
3.2.1 Весовой метод определения сорбции	48
3.2.2 Влияние перемешивания на сорбционную способность	50
3.3 Направления использования «Криодерма»	52
3.3.1 Применение в качестве биоцидного материала.....	52
ВЫВОДЫ.....	54
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	56

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы разделения и очистки жидких сред являются широко распространенными в области охраны и занимают немаловажное место в защите окружающей среды [1,2].

Эффективность применения сорбционных материалов сдерживается, кроме проблем экономического характера, отсутствием достаточно широкого их ассортимента как по ценам, так и по качеству. Актуальным является поиск и изучение новых материалов, способных выполнять сорбционное и фильтрующее действие по отношению к наиболее опасным загрязнителям вод: тяжелым металлам, канцерогенным органическим соединениям.

Использование возобновляемых и неисчерпаемых природных ресурсов для создания различных материалов, которые можно извлечь из отходов производств, приведет к безотходному производству и рациональному использованию природного сырья. Создание искусственных и синтетических волокнисто-пористых материалов с заданными свойствами на базе возобновляемого природного сырья является актуальной задачей современного периода развития прикладных наук.

Одним из способов решения этой проблемы является комплексное использование ресурсов. Примером решения такой задачи является использование в качестве вторичного сырья отходов переработки растительного и животного сырья. Ценность этих ресурсов в том, что они являются возобновляемыми и неисчерпаемыми.

Целью работы является исследование возможности использования волокнисто-пористого материала, полученного на основе модифицированных коллагенсодержащих отходов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и поиск новых направлений использования таких материалов.

ГЛАВА 1. ОБЗОР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

1.1 Волокнистые пористые сорбенты

Сегодня рациональное использование ресурсов находится на первом месте среди глобальных проблем. Наше внимание привлекли сорбционные свойства некоторых волокнисто пористых материалов.

Сорбенты представляют собой, как правило, твердые вещества, обладающие пористой структурой, способные к извлечению и концентрированию в своей фазе целевых компонентов в молекулярной или ионной формах из газовой или жидкой сред. При этом целевые компоненты переходят в фазу сорбента и удерживаются в ней за счет образования различных связей с активными группами сорбента или удерживаются за счет «ситового» эффекта.

В связи с большим разнообразием технологических задач, решаемых с помощью сорбционных процессов, а также большим выбором применяющихся для этого сорбентов, целесообразно рассмотреть их основные классы и фундаментальные особенности [2].

Сорбенты природного происхождения

Сорбенты природного происхождения можно разделить на неорганические (например, цеолиты) и минерально-органические (торфы, угли, продукты карбонизации древесины).

Важным преимуществом сорбентов этого класса является их доступность и низкая стоимость, которая в 10–50 раз ниже стоимости синтетических сорбентов. Также благодаря большой насыпной массе эти сорбенты обладают довольно высокой обменной емкостью. Сорбенты природного происхождения склонны к сорбции по механизму катионного обмена и проявляют селективность по отношению к одновалентным металлам и некоторым радионуклеидам и аммиаку.

Сорбенты природного происхождения часто используются для предварительной очистки растворов. Сорбенты, как правило, не регенерируются, что связано с их невысокой механической прочностью [2].

Сорбенты по форме делятся на твердые и жидкие. К твердым относятся такие как активный уголь, фуллерова земля. Примерами жидких могут послужить вода, масла, ди- и триэтиленгликоль.

По своей структуре твердые сорбенты делятся на порошкообразные (гранулированные) и волокнистые. Порошкообразные представляют собой порошок или гранулы природного или искусственного происхождения. Волокнистые сорбенты имеют более высокую кинетику сорбции за счет более высокой удельной поверхности и большей доступности функциональных групп. Также волокнистые сорбенты обладают лучшей регенеративной способностью - возможностью многократного использования, что особенно важно для промышленного применения.

Пористые материалы представляют собой твердые тела, внутри которых имеются пустоты, заполненные воздухом или иным газом, к таковым относятся пены с закрытыми и открытыми порами, а также волокнистые тканые и нетканые материалы. Пены и волокна отличаются по технологии получения. В первом случае берется сплошной материал и вспениванием в него вводятся пустоты, в терминологии композитов материал играет роль матрицы, а поры – наполнителя. Во втором варианте берется "пустота", которую частично заполняют волокнами, в этом случае "пустота" – матрица, волокна – наполнители [3].

Важным преимуществом данного класса сорбентов является их доступность и низкая стоимость, которая в 10–50 раз ниже стоимости синтетических сорбентов. Также из-за большой насыпной массы данные сорбенты отличаются достаточно высокой обменной емкостью. Сорбенты данного типа склонны к сорбции по катионообменному механизму и проявляют

селективность к одновалентным металлам и некоторым радионуклеидам и аммиаку.

Волокнисто пористые материалы (ВПМ) бывают природными (растительного и животного происхождения) и искусственными из полимерных, керамических, металлических волокон. Они применяются во многих отраслях: в качестве фильтров для очистки газов, жидкостей и расплавленных металлов, материалов для химического и машиностроительного производства, сорбирующих и аккумулирующих материалов, теплоизоляционных, термо- и огнестойких материалов, материалов вибро- и звукопоглощения, герметиков и наполнителей, матриц для создания катализаторов различных химических процессов и др.

Благодаря пористой структуре ВПМ, имеется возможность вводить различные химические вещества по всему объему образца или изделия, что обеспечивает возможность создания большого количества композиционных материалов с разнообразными свойствами. Поскольку свойства композитов во многом определяются межфазной границей, величину которой в ВПМ можно варьировать в значительных пределах, имеется возможность управлять свойствами материала.

Пористые волокнистые материалы находят применение в самых разнообразных сферах человеческой деятельности: авиакосмической технике, медицине, катализе, химическом и нефтехимическом производстве, производстве абсорбирующих материалов, легкой промышленности и многих других областях. Они являются перспективной основой для создания композиционных, в т.ч. "умных" материалов с различными свойствами, причем технологии получения "умных" композитов на основе пористых материалов относительно просты и доступны. Кроме того, пористые материалы – хорошие модельные системы для теоретического и экспериментального исследования мультипористых иерархических композиционных материалов [2].

Синтетические сорбенты

Сложности в регенерации сорбентов природного происхождения и ряд других недостатков накладывают ограничения на их использование в современных технологических процессах, направленных на непрерывный цикл сорбции. Поэтому в настоящее время наибольшее распространение находят:

- Неорганические синтетические сорбенты.
- Органические синтетические сорбенты.

К неорганическим синтетическим сорбентам относятся синтетические алюмосиликаты (пермутиты и цеолиты), оксиды, гидроксиды, сульфиды, фосфаты, а также соли поликислот и гетерополикислот [4,5].

Органические синтетические сорбенты являются самым многочисленным и быстроразвивающимся классом сорбционных материалов.

Активные угли (углеродные сорбенты) – высокопористый материал, имеющий значительную величину активной рабочей поверхности [6, 7].

Методика синтеза активных углей заключается в специальной термической обработке или неполном сгорании различных углеродсодержащих материалов (полукоксы, каменные и древесные угли и др.), а также полимерных соединений. В ходе термической обработки органические соединения в составе углеродсодержащих материалов окисляются с образованием карбонильных и карбоксильных групп, которые впоследствии преобразуются в более плотные трехмерные структуры. Полученные сорбенты не обладают химической или ионообменной активностью, но отличаются развитой рабочей поверхностью и способны задерживать вещества с различным зарядом.

Существуют специальные активные угли, полученные путем термической обработки гранулированных сополимеров. К числу преимуществ таких углей относятся правильная сферическая форма зерен, высокая механическая

прочность, отсутствие пыли и мелкой фракции, слабоосновные свойства. Однако более высокая стоимость ограничивает их применение.

Активные угли способны сорбировать извлекаемые компоненты из парогазовой фазы путем конденсации без изменения объема сорбента. По этой причине активированные угли используются в противогозах и системах очистки воздуха, а также в системах рецикла паров органических растворителей.

Благодаря способности активных углей извлекать из водных растворов как органические, так и неорганические вещества их применяют в системах очистки питьевой воды, а также для детоксикации биологических жидкостей организма [6,7].

Развитая технология синтеза полимерных ионитов позволила создать на их основе целый ряд сорбционных материалов [8]:

- Насыпные иониты (в гранульной, микросферической, моносферической или дробленой формах).
- Волоконные иониты (в виде сорбирующих волокон ткани, ленты, нетканых материалов).
- Иониты в порошкообразной форме (мелкодисперсный сорбент, полученный дроблением).
- Ионообменные мембраны.
- Поропласты (вспененные ионообменные материалы)
- ТВЭКС (твердые экстрагенты или экстрагенты, закрепленные в твердом носителе)
- Грануляты (наполненные измельченным ионитом полимерные экструдированные материалы).
- Ионообменные гели для гельпроникающей хроматографии.

- Ионообменные бумаги.
- Мелкодисперсные сферические иониты, применяемые в хроматографии (размером 1–50 мкм).

Биополимерные сорбенты

К новому направлению исследований можно отнести разработки сорбционно-активных фильтровальных материалов - волокнистых хемосорбентов, высокие кинетические показатели сорбции и разнообразие форм применения которых, являются основой для создания эффективных процессов в сорбционной технологии. Сорбенты на основе волокон является одними из самых эффективных фильтрующих компонентов, который применяется для очистки газовых и жидких сред.

Среди многочисленных фильтрующих материалов, которые могут использоваться в различных изделиях, связанных с экологической безопасностью, на одно из главных мест по потреблению, вышли тонковолокнистые материалы. Традиционно вопросы создания волокнисто-пористых материалов решаются путем совмещения волокнистых и полимерных материалов. В основе физико-химических представлений о строении волокнистых композиций лежат три элемента: волокно, полимерная матрица и граница раздела между ними [9,10].

Волокнистые сорбенты обладают более высокой кинетикой сорбции за счет более высокой удельной поверхности и большей доступности функциональных групп. Кроме того, волокнистые сорбенты обладают большими показателями по регенеративной способности возможность повторного применения

Наполнитель в форме волокна в большинстве случаев определяет прочность и модуль упругости композиционных материалов и обеспечивает стойкость материалов к деформированию и разрушению под действием механических сил.

Для создания нетканых фильтров широко используют ультратонкие волокна, полученные на базе высокомолекулярных соединений. Предусмотрены специальные методы получения ультратонкого волокна, выполняющего роль активного наполнителя.

Широкие возможности для получения волокнистых фильтрующих материалов с заданными свойствами может дать использование производных коллагена - природного биополимера животного происхождения. Значительное количество коллагенсодержащих отходов кожевенного производства является ценным вторичным сырьем. Коллаген имеет уникальную многоуровневую структурную организацию, и целенаправленная деградация этой структуры позволяет получать белковые фрагменты, отвечающие всем уровням организации: свободные аминокислоты, фрагменты молекул, способные к фибриллообразованию, и ультратонкие волокна. Методы получения указанных препаратов на сегодняшний день широко известны, что позволяет обойти описание способов их получения [9,10].

Одним из путей решения указанной задачи является использование твердых белоксодержащих отходов кожевенного производства. Образующиеся на разных стадиях технологического цикла коллагенсодержащие отходы, сохранившие волокнистую макроструктуру, подвергают специальной механической (разволокнение) или химической (частичная деградация) модификации, что позволяет получить необходимые компоненты волокнистых композиций: и волокна, и биополимерную матрицу.

Технологические возможности полученных биополимерных композиционных материалов на основе продуктов растворения коллагена далеко не исчерпаны. Различные способы модификации продуктов направленной деградации нерастворимого белка – коллагена открывает широкие перспективы создания уникальных композиционных материалов с широким спектром свойств.

Рациональное использование коллагенсодержащих отходов сопряжено с основной трудностью - нерастворимой многоуровневой макроструктурой коллагена. Сегодня известны методы принудительного растворения коллагена, позволяющие получить дисперсные системы (ПРК), обладающие пленко- и волокнообразующей способностью. Указанные дисперсии обладают высоким значением вязкости при низком содержании белка по массе. Концентрация белка в коллагеновых дисперсиях составляет 2,2-4.0г/100мл, а при концентрации выше 4-х г/100 мл дисперсия обладает незначительной текучестью и проявляет ярко выраженные признаки структурной вязкости, что ограничивает возможность перемешивания и гомогенизации систем [11,12].

В качестве объектов исследования в работе используют биополимерную композицию на основе коллагенсодержащего сырья. В состав композиции входят: дисперсия коллагена в растворе уксусной кислоты (называемая ПРК – продукты растворения коллагена) и гольевой порошок, получаемый из недубленых коллагенсодержащих отходов (спилок, гольевая обрезь).

ПРК представляет собой полидисперсную систему в 1М растворе уксусной кислоты с содержанием сухого остатка 2,8%, содержащую агрегаты коллагеновых частиц, трехспиральные молекулы коллагена с молекулярной массой более 200 тыс.ед., способные к волокнообразованию; полипептидные цепи и их фрагменты с молекулярной массой не менее 100 тыс.ед., еще способные к пленкообразованию, а также компоненты с молекулярной массой 40 тыс.ед. и менее, обладающие клеящей способностью. ПРК выполняет роль связующего или биополимерной матрицы, а гольевой порошок - препарат, сохранивший волокнистую надмолекулярную структуру коллагена, роль активного наполнителя [11,12].

Предлагаемая композиция лежит в основе получения волокнисто-пористого материала. Известные способы получения волокнисто-пористого материала на основе коллагенсодержащих препаратов предусматривают дополнительную обработку композиции структурирующими реагентами, например,

альдегидами, в результате которой протекает процесс структурирования компонентов композиции.

Анализ технической информации показал, что расширение ассортимента сорбирующих материалов и сырья для их производства остается актуальной задачей. Большое внимание уделяется разработке синтетических и искусственных сорбентов. Предлагаются способы модификации, иммобилизации, позволяющие получать пористые материалы с заданными свойствами.

1.2 Сорбционные процессы

Сорбенты и сорбционные процессы занимают важное место в экозащитной технике и технологиях очистки жидких сред от различных примесей.

Различают два основных типа сорбционных процессов: абсорбцию и адсорбцию. При абсорбции поглощаемое вещество улавливается всем объемом поглотителя, при адсорбции — только поверхностью. Частный случай адсорбции — хемосорбция, когда одновременно протекают физический процесс сорбции и химическая реакция между молекулами сорбируемого вещества и сорбента (сорбирующего вещества).

Основными эксплуатационными характеристиками сорбента являются емкость, селективность и скорость сорбции. Кроме вышеперечисленных характеристик выбор сорбента может осуществляться на основе его механической, термической и химической стойкости, фракционного состава, эффективности регенерации. Немаловажными также являются технико-экономические показатели сорбции. Для решения особо сложных технологических задач могут направлено синтезироваться специальные сорбенты.

В зависимости от механизма взаимодействия сорбента с сорбатом сорбционные процессы можно условно разделить на следующие типы: ионный обмен, экстракция, осадкообразование, адсорбция. Последний процесс

– это явление концентрирования компонентов на поверхности химического инертного сорбента вследствие межмолекулярного взаимодействия.

При адсорбции загрязнений, содержащихся в сточных водах, протекают несколько основных процессов. Вначале это процесс внешней диффузии молекул из жидкой фазы к поверхности адсорбента, осуществляемая за счет броуновской диффузии или перемешивании жидкости за счет турбулентной диффузии. Далее происходит внутренняя диффузия молекул по макропорам к поверхности микропор, чья скорость определяется строением адсорбента и размером молекул сорбируемого вещества. Затем следует собственно процесс адсорбции молекул растворенного вещества.

При адсорбции играют роль как физические, так и химические взаимодействия между адсорбентом и адсорбируемым веществом. Если в процессе возникает физическое взаимодействие загрязнения на поверхности сорбента за счет слабых Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения, то химическое взаимодействие является результатом образования прочной связи между активными участниками на поверхности сорбента с загрязнениями. Поэтому можно сделать вывод о том, что эффективность сорбента зависит от площади поверхности и присутствия активных участков на ней. Эффективность же самого процесса адсорбции зависит не только от свойств и количества сорбента, но и от химической природы и концентрации адсорбируемых веществ.

На скорость процесса влияют также размер частиц сорбента, концентрация загрязнений, температура, реакция среды. При адсорбции из растворов происходит адсорбция ионов, содержащихся в растворе. Как правило, ион, заряженный положительно, адсорбируется в основном на сорбентах с отрицательно заряженной поверхностью, и наоборот. Происходит процесс ионообменной адсорбции – процесс обмена ионами между адсорбентом и раствором. Чаще всего сорбционными методами производится доочистка загрязненных сточных вод.

Сорбция, как процесс, протекает как в статических, так и в динамических условиях. При статических условиях процесса происходит интенсивное перемешивание обрабатываемой воды с сорбентом с последующим отделением сорбента от воды методом отстаивания или фильтрации. При динамических условиях осуществляется в адсорберах [2,4].

Анализ технической литературы свидетельствует о том, что сорбционные процессы остаются очень востребованным при разработке методов очистки сточных вод. особое внимание уделяется расширению ассортимента сорбентов, комплексному использованию различных типов сорбентов и их сочетанию с другими способами очистки.

1.3 Очистка вод от тяжелых металлов

Тяжелые металлы занимают значительное место среди загрязнителей. Тяжелые металлы – группа химических элементов, имеющих плотность 5-8 г/см³. Для их биологической классификации правильнее руководствоваться атомной массой, т.е. считать тяжелыми металлы с относительной массой более 40. К тяжелым металлам отнесена группа элементов, имеющих большое биохимическое и физиологическое значение. Это так называемые микроэлементы – медь (Cu), цинк (Zn), молибден (Mo), кобальт (Co), марганец (Mn). В зависимости от концентрации в природной среде их определяют или как микроэлементы, или как тяжелые металлы. Однако существует группа металлов, за которыми закрепилось только одно определение – «тяжелые» в смысле «токсичные». К ним относятся ртуть (Hg), кадмий (Cd), свинец (Pb), таллий (Tl) и некоторые другие элементы. Их считают наиболее опасными загрязнителями окружающей среды наряду с такими металлоидами, как мышьяк (As), селен (Se), теллур (Te). Основные источники антропогенного поступления тяжелых металлов в природную среду – тепловые электростанции, металлургические предприятия, карьеры и шахты по добыче полиметаллических руд, транспорт, химические средства защиты сельскохозяйственных культур от болезней и вредителей. Наиболее мощные

потоки тяжелых металлов возникают вокруг предприятий черной, особенно цветной металлургии, в результате атмосферных выбросов. Так же кроме антропогенных источников загрязнения существуют естественные, например вулканические извержения.

Тяжелые металлы относятся к группе веществ, которые трудно разлагаются в природе. При накоплении в высоких концентрациях в окружающей среде, они оказывают вредное воздействие на животных и растения. Кроме того, при длительном использовании людьми, содержащих примеси тяжелых металлов воды и сельскохозяйственной продукции, примеси тяжелых металлов накапливаются в организме человека и вызывают различные заболевания, а в тяжелых случаях приводят к смерти [13].

Следует еще раз подчеркнуть, что в отличие от органических загрязняющих веществ, подвергающихся процессам разложения, металлы способны лишь к перераспределению между отдельными компонентами водных систем. В природных пресных водах они существуют в разных формах и различных степенях окисления. Выделяют, как правило, взвешенную, коллоидно-дисперсную и собственно растворенную фазы, которые, в свою очередь, могут быть представлены самыми разнообразными веществами и соединениями. Экспериментальные исследования, проведенные в 80-е годы, показали, что различные формы одного и того же элемента отличаются по биологической активности и доступности для организмов. Оказалось, что для гидробионтов при концентрациях, превышающих ПДК, наибольшей токсичностью обладают свободные гидратированные ионы и некоторые неорганические комплексные соединения, а для металлов, подвергаемых процессу метилирования (Hg, Pb, Sn и др.), - металлоорганические соединения [14].

Группа тяжелых металлов объединяет более 30 элементов Периодической системы. Ограничимся рассмотрением лишь некоторых из них (таблица 1.3.1) [14].

Таблица 1.3.1 - Содержание некоторых микроэлементов в антропогенных объектах

Микроэлементы	Жидкие коммунальные отходы (миллионных частей а сухом остатке), г·10 ⁻⁶	Фосфатные удобрения, мг/кг	Ядохимикаты, %
Cd	2-1500	7-170	-
Co	2-260	1-10	-
Cu	50-3300	1-300	12-50
Ni	16-5300	7-32	-
Pb	50-3000	7-225	60

Важнейшим показателем качества среды обитания является степень чистоты поверхностных вод. Металл-токсикант, попав в водоем или реку, распределяется между компонентами этой водной экосистемы. Однако не всякое количество металла вызывает расстройство данной системы. При оценке способности экосистемы сопротивляться внешнему токсическому воздействию принято говорить о буферной емкости экосистемы. Так, под буферной емкостью пресноводных экосистем по отношению к тяжелым металлам понимают такое количество металла-токсиканта, поступление которого существенно не нарушает естественного характера функционирования всей изучаемой экосистемы. При этом сам металл-токсикант распределяется на следующие составляющие [15]:

- 1) металл в растворенной форме;
- 2) сорбированный и аккумулированный фитопланктоном, то есть растительными микроорганизмами;
- 3) удерживаемый донными отложениями в результате седиментации взвешенных органических и минеральных частиц из водной среды;

4) адсорбированный на поверхности донных отложений непосредственно из водной среды в растворимой форме;

5) находящийся в адсорбированной форме на частицах взвеси.

На формы нахождения металлов в водах оказывают влияние гидробионты (например, моллюски).

Так, при изучении поведения меди в поверхностных водах наблюдают сезонные колебания ее концентрации: в зимний период они максимальны, а летом вследствие активного роста биомассы снижаются. При осаждении взвешенных органических частиц, которые обладают способностью адсорбировать ионы меди, последние переходят в донные отложения, что и приводит к наблюдаемому эффекту. Следует также отметить, что интенсивность этого процесса зависит от скорости седиментации взвесей, то есть косвенно от таких факторов, как размеры и заряд адсорбирующих ионы меди частиц. Кроме аккумуляции металлов за счет адсорбции и последующей седиментации в поверхностных водах происходят другие процессы, отражающие устойчивость экосистем к токсическому воздействию такого рода загрязнителей. Наиболее важный из них состоит в связывании ионов металлов в водной среде растворенными органическими веществами. При этом общая концентрация токсиканта в воде не меняется. Тем не менее принято считать, что наибольшей токсичностью обладают гидратированные ионы металлов, а связанные в комплексы опасны в меньшей мере либо даже почти безвредны. Специальные исследования показали, что между общей концентрацией металла-токсиканта в природных поверхностных водах и их токсичностью нет однозначной зависимости. В природных поверхностных водах содержится множество органических веществ, 80% которых составляют высокоокисленные полимеры типа гумусовых веществ, проникающих в воду из почв. Остальная часть органических веществ, растворимых в воде, представляет собой продукты жизнедеятельности организмов (полипептиды,

полисахариды, жирные и аминокислоты) или же подобные по химическим свойствам примеси антропогенного происхождения. Все они, конечно, претерпевают различные превращения в водной среде. Но все они в то же время являются своего рода комплексообразующими реагентами, связывающими ионы металлов в комплексы и уменьшающими тем самым токсичность вод [15].

Химико-аналитический аспект проблемы определения форм существования металлов в природных водах хотя и был сформулирован около 20 лет назад, однако лишь с появлением новейших методов анализа эта задача стала доступной для решения. Раньше определяли лишь валовое содержание тяжелого металла в воде и устанавливали распределение между взвешенной и растворенной формами.

Сточные воды разнообразны по своему химическому составу и степени загрязненности. В них присутствуют как основные цветные металлы (медь, цинк, свинец, олово, кадмий и т.д.), так и сопутствующие им вредные компоненты (мышьяк, фтор, хлор и т.д.). Зачастую сточные воды содержат также повышенное количество кальция, сульфатов, хлоридов, фосфатов, фторидов и др. Объем образующихся стоков тоже различный – от нескольких кубометров до десятков тысяч кубометров в сутки.

Итак, токсичность вод при загрязнении их тяжелыми металлами в основном определяется концентрацией либо акваионов металлов, либо простейших комплексов с неорганическими ионами. Присутствие других комплексообразующих веществ, и прежде всего органических, понижает токсичность. Отмеченное выше явление накопления токсикантов в донных отложениях может явиться причиной вторичной токсичности вод. Действительно, даже если источник загрязнения устранен и, как говорят, «вода пошла нормальная», в дальнейшем становится возможна обратная миграция металла из донных отложений в воды. Прогнозирование состояния

водных систем должно опираться поэтому на данные анализа всех их составляющих, проводимого через определенные промежутки времени [15,16].

Существующие очистные сооружения в основном не обеспечивают нормативные требования к сбросу очищенных сточных вод, поэтому требуется их доочистка. Чаще всего полная биологическая очистка дополняется сооружениями фильтрации очищенных сточных вод, глубокой биологической очисткой от биогенных элементов в биологических окислителях и биопрудах, физико-химическими методами доочистки или комбинацией этих методов. В особых случаях необходимая степень глубокой очистки достигается только при использовании сорбции на активированном угле [17].

Глубокая очистка сточных вод необходима перед использованием их в системах повторного и оборотного водоснабжения промышленных предприятий, в сельском хозяйстве. В зависимости от требуемой степени глубокой очистки капитальные вложения на строительство сооружений глубокой очистки увеличивают общие затраты на 30-100% и требуют привлечения дополнительных материалов: реагентов, ионообменных смол, активированного угля [17-19].

Методы глубокой очистки сточных вод можно разделить на:

- глубокую очистку сточных вод от органических загрязнений и взвешенных веществ;
- глубокую очистку сточных вод от биогенных элементов;
- глубокую очистку сточных вод от отдельных компонентов;
- удаление из очищенных сточных вод бактериальных загрязнений (дезинфекция или обеззараживание сточных вод);
- насыщение сточных вод кислородом.

Данные мероприятия являются довольно дорогими по затратам материалов и др. А волокнисто-пористый материал, обладающий химически активной поверхностью может способствовать увеличению эффективности этого процесса, так как в данном материале работают механизмы фильтрации и хемосорбции [20].

Фильтрация сточных вод. При фильтровании биологически очищенной сточной жидкости происходит снижение содержания взвешенных веществ путем изъятия частиц активного ила и накопления их в фильтрующей загрузке. Этот процесс близок к тем процессам, которые характерны для фильтров систем водоснабжения.

Теоретические закономерности процесса фильтрования малоконцентрированных суспензий рассматривались многими авторами. Наибольшее признание и применение получила теория, разработанная проф. Д.М. Минцем, рассматривающая очистку воды при фильтровании как результат двух одновременно протекающих процессов: адсорбции частиц взвеси к поверхности зерен фильтрующего материала и ранее адсорбированным загрязнениям, и их отрыва под действием гидродинамического давления потока жидкости.

В результате действия этих двух факторов происходит продвижение фронта загрязнений вглубь фильтрующего слоя. Накопление загрязнений в толще фильтра приводит к уменьшению размера пор, увеличению истинной скорости фильтрации и росту гидравлического сопротивления фильтрующей среды. Вместе с тем увеличение истинной скорости фильтрации приводит к повышению сил гидродинамического давления потока воды на скопления загрязнений, их отрыву и переносу в последующие по ходу движения воды слои загрузки. По мере заиливания фильтрующего слоя наступает момент, когда вследствие разрушения осадка в толще загрузки и выноса вторичных частиц происходит ухудшение качества фильтрата [21-24].

Отсутствие вторичного загрязнения сточной воды при адсорбции сближает ее с такими методами, как фильтрование или гиперфильтрование. Для глубокой очистки от токсичных веществ использование этих методов предпочтительней, чем химическая очистка, так как в результате химических преобразований в сточной воде могут образовываться более токсичные продукты неполной реакции, по сравнению с начальными загрязнениями. Адсорбционный метод также применяется для очистки производственных сточных вод, особенно в случаях резких колебаний состава и расхода сточных вод, при наличии токсичных веществ и отсутствии земельных площадей для размещения сооружений биологической очистки.

Кроме того, этим методом можно достичь такой глубины очистки, которая невозможна при использовании биологических и ряда химических или физико-химических методов. Адсорбция – это изменение (обычно повышение) концентрации вещества вблизи поверхности раздела фаз (поглощение на поверхности).

Молекулы загрязнений сточных вод образуют соединения, которые имеют значительно большую энергию поглощения, чем гидроксильные группы. В этом случае основное значение имеет величина работающих пор, а не химический состав сорбента. Поэтому становится возможным использование природных и искусственных крупнопористых сорбентов для очистки сточных вод от углеводов, находящихся в эмульгированном виде, от высокомолекулярных веществ и т.д [18,21-24].

В сточных водах тяжелые металлы содержатся в виде ионов или солей, что увеличивает их токсическое действие на природную среду и организм человека. При попадании загрязненных стоков в почву, подземные или поверхностные воды, ионы тяжелых металлов включаются в пищевые цепочки, где происходит их дальнейшее преобразование. В водоемах они имеют способность накапливаться в донных отложениях и, тем самым, являются источниками вторичного загрязнения. Способность

аккумулироваться в тканях живых организмов делает их опасными для окружающей среды и здоровья человека. Ионы тяжелых металлов способны встраиваться в обмен веществ и вызывать расстройства ЦНС, нарушение работы желудочно-кишечного тракта, приводить к тяжелым последствиям в результате поражения жизненно важных органов. Многие из них обладают канцерогенным действием. Необходимо строго контролировать поступление стоков, загрязненных солями тяжелых металлов, в окружающую среду, соблюдать нормативы, которые не должны превышать ПДК. Рассмотрим допустимые концентрации некоторых металлов (таблица 1.3.2) [14].

Таблица 1.3.2 - Предельно допустимые концентрации ионов некоторых тяжелых металлов

Металлы	Предельный показатель вредности	ПДК, мг/л
Fe	органолептический, цвет	0,3
Cd	-	0,001
Co ³⁺	санитарно-токсикологический	0,1
Si	санитарно-токсикологический	10,0
Cu	органолептический, привкус	1,0
Hg	санитарно-токсикологический	0,0005
Pb	санитарно-токсикологический	0,03
Ag	санитарно-токсикологический	0,05
Zn ²⁺	общий	1,0
Cr ³⁺	санитарно-токсикологический	0,5
Cr ⁶⁺	санитарно-токсикологический	0,05

На выбор определенного метода очистки влияют концентрация и компоненты стоков с содержанием тяжелых металлов, вид производства, возможность применения той или иной технологии очистки. На разных этапах извлечения ионов применяется тот метод, который является наиболее

эффективным и экономически менее затратным. Некоторыми из них являются [14,26]:

- реагентный;
- ионный;
- электрофлотация;
- биологический;
- адсорбционный.

1. Реагентный метод

Суть реагентного метода состоит в переводе растворимых веществ в нерастворимые, посредством добавления реагентов, таких как гидроксиды кальция и натрия, феррохромовый шлак, сульфиды натрия, пирит, сульфат железа (II), с последующим выпадением загрязнений в осадок [21].

Эффективность реагентного метода очистки сточных вод гальванического производства представлена в таблице 1.3.3.

Таблица 1.3.3 - Эффективность реагентного метода очистки сточных вод от тяжелых металлов

Ион тяжелого металла	Остаточная концентрация иона металла, наблюдаемая на практике при pH=8,5-9, мг/л
Fe ²⁺	0,3 – 1
Fe ³⁺	0,3 - 0,5
Cr ³⁺	0,05 - 0,1
Cu ²⁺	0,1 - 0,15
Ni ²⁺	0,25 - 0,75
Zn ²⁺	0,05 - 0,1
Cd ²⁺	2,5
Al ³⁺	0,1 - 0,5

2. Ионный метод

Ионообменная очистка производственных сточных вод – одна из перспективных областей применения процесса ионного обмена.

Следует отметить следующие особенности применения ионного обмена для очистки промышленных сточных вод [23]:

С помощью ионного обмена практически можно достичь любой глубины очистки. Применяя Н–катионирование и ОН–анионирование в конечном итоге из сточной воды можно получить дистиллированную воду. Вопрос решает экономическая целесообразность.

В отличие от других методов очистки, например, широко используемых хлорирования и известкования, ионный обмен принадлежит к «безреагентным» методам, т. е. в результате очистки может быть значительно снижен общий солевой состав стока.

Применение ионного обмена ограничивается степенью засоленности сточных вод. Экономически выгодно очищать стоки с общим солесодержанием, не превышающим $2 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, и с содержанием извлекаемых ионов в сумме не более $1 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$.

Большим достоинством ионного обмена является утилизация сорбата.

К последней особенности ионного обмена стоит добавить то, что в ряде случаев ценность извлекаемых компонентов (например, золота, серебра, рения, продуктов распада урана) компенсирует расходы на очистку [25].

3. Метод электрофлотации

Для очистки сточных вод широко применяются электрохимические методы. Один из них - метод электрофлотации. Он дает возможность очищенную сточную воду вернуть в производство и восстановить ценные компоненты. Очистка стоков происходит благодаря пузырькам газа, которые образуются при электролизе воды и использовании электродов. На аноде образуются пузырьки кислорода, а на катоде – водорода. Поднимаясь в сточной воде на

поверхность, газовые пузырьки флотируют загрязнения, тем самым образуя флотошлам [21].

Метод обеспечивает очистку сточных вод от ионов тяжелых металлов до ПДК, за исключением Cu^{2+} , также очищает от жиров и масел. Результаты очистки методом электрофлотации представлены в таблице 1.3.4.

Таблица 1.3.4 - Эффективность метода электрофлотации для очистки сточных вод от тяжелых металлов

Показатель	Концентрации, мг/л	
	Сточные воды	Очищенная вода
pH	8-10	8-10
ΣMe	1-10	0,01-0,05
Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+}	1-5	0,01
Cd^{2+} , Pb^{2+}	1-5	0,005
Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}	1-5	0,05

4. Биологический метод

Биологический метод очистки позволяет очищать сточные воды от множества органических и неорганических примесей, а также от ионов тяжелых металлов. Биологическое окисление происходит под действием различных бактерий, грибов, простейших водорослей и других микроорганизмов [21,27].

Свойства тяжелых металлов, например токсичность и сорбционные характеристики, условия окружающей среды и другие показатели могут значительно влиять на взаимодействие с микроорганизмами.

При повышенных концентрациях металлы способны разрушать целостность клеток микроорганизмов, изменять процессы метаболизма, блокировать ферментные системы. Но в тоже время металлы участвуют в биохимических процессах внутри клетки, поэтому в допустимых концентрациях они необходимы для обеспечения нормального функционирования клеток микроорганизмов. Задачей биологической (практики и науки) очистки сточных вод содержащих соли тяжелых металлов, является выведение

активных штаммов бактерий, способных окислять те или ионы тяжелых металлов в воде.

К сожалению, биологический метод очистки производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов, не нашел широкого применения на практике, он имеет ограниченное применение (очистка от хрома (VI), извлечение урана и др.), хотя отмечается некоторая очистка на общегородских сооружениях биологической очистки.

Перечень загрязняющих веществ, удаляемых из сточных вод на сооружениях биологической очистки представлен в таблице 1.3.5 [21].

Таблица 1.3.5 - Перечень загрязняющих веществ и эффективность очистки биологическим методом

Вещество	Макс. концентрация для биол. очистки, мг/л	Эффективность удаления, %	Конечные концентрации, мг/л
Al	5	50	2,5
Fe (+3)	5	65	1,75
Mn (+2)	30	65	10,5
Cu	0,5	65	0,175
Ni	0,5	40	0,3
Hg	0,005	50	0,0025
Pb	0,1	40	0,04
Cr (+3)	2,5	65	0,875
Zn	1,0	60	0,4

5. Адсорбционный метод

Адсорбционный метод является одним из наиболее перспективных методов глубокой очистки природных и сточных вод, который позволяет обеспечить высокую степень доочистки промышленных стоков. Он основан на селективном извлечении отдельных, наиболее ценных индивидуальных

составляющих поликомпонентных сточных вод, эффективен при выделении из сточных вод загрязняющих веществ в сравнительно небольших концентрациях, когда извлечение примесей другими методами очистки экономически нецелесообразно или невозможно [18].

К преимуществам метода адсорбционной очистки можно отнести:

- возможность удаления загрязнителей различной природы практически до любой концентрации независимо от их химической устойчивости;

-отсутствие вторичных загрязнителей;

- управляемость процессом.

Процесс извлечения из стоков тяжелых цветных металлов ведут [21]:

1) при интенсивном перемешивании адсорбента с раствором. В этом случае в качестве сорбента используют активированный уголь с диаметром частиц 0,1 мм и меньше. Процесс проводится в одну или несколько ступеней.

2) при фильтровании раствора через слой адсорбента на установках периодического или непрерывного действия.

Процесс очистки осуществляется при прохождении воды снизу вверх через уголь, который расположен на слое гравия. Предварительно требуется очистка от твердых взвешенных примесей, для предотвращения забивки адсорбента. В установках периодического действия используют одну колонну с неподвижным слоем активированного угля, и очистка ведется до проскока, а затем осуществляется регенерация сорбента.

Тяжелые металлы занимают особое место среди загрязнителей, очень часто традиционно используемые сорбенты не дают полной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и требуют дополнительной специальной, достаточно дорогостоящей доочистки. При этом биологические методы, практически исключаются, т.к. ионы металлов успевают «отравить микроорганизмы» и существенно снизить эффективность их действия.

Несмотря на весь объем данных, полученных экспериментальными и

теоретическими путями о таком процессе как сорбция, свойства и структура сорбентов, полученных на основе биополимеров, еще не полностью изучены и эту работу надо продолжать.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объект исследования

Анализ технической информации показал, что расширение ассортимента сорбирующих материалов и сырья для их производства остается актуальной задачей. Большое внимание уделяется разработке синтетических и искусственных сорбентов. Предлагаются способы модификации, иммобилизации, позволяющие получать пористые материалы с заданными свойствами.

В качестве объекта исследования использовали волокнисто пористый материал, условно названный «Криодермом», который характеризуется следующими показателями, приведенными в таблице 2.1.1 [12]:

Таблица 2.1.1. Некоторые показатели волокнисто пористого материала «Криодерм»

Плотность, г/см ³	0,65
Разрушающее напряжение, кг/см ²	25 ($2,45 \times 10^6$ в Н/м ²)
Относительное удлинение, %	15
Гигроскопичность, %	10
Паропроницаемость, мг/см ² час	11
Пористость, %	60

По химическому составу «Криодерм» на 97-98% (в пересчете на сухое вещество) состоит из модифицированного коллагена. Сочетание коллагеновых фрагментов, сохранивших надмолекулярный уровень структурной организации (дубленые и недубленые волокна) и продуктов принудительного растворения коллагена (ПРК) способных к пленкообразованию и фибриллообразованию дает возможность формировать заданную пористую структуру. Уникальные свойства коллагена, писанные ниже, дают основания ожидать от материала сохранения этих свойств.

Исходя из проведенных ранее на кафедре исследований, было

установлено, что «Криодерм» является, по существу, композитным материалом, структурная матрица которого представлена коллагеновыми волокнами, а роль наполнителя и связующего компонента играет биополимерная дисперсия, состоящая из полипептидных цепей-фрагментов коллагеновых волокон. Все структурные элементы насыщены различными функциональными группами: карбоксильными -COOH, гидроксильными -OH, амино – NH₂ и др., которые в свою очередь способны к реакциям с ионами металлов. Кроме того, эти группы могут выступать в качестве лигандов в комплексообразовании. Исследуемый биополимерный материал при наличии такой структуры дает возможность хорошо связывать металлы-комплексообразователи и сорбировать их из сточных вод.

Указанное дает основание предполагать проявление хемосорбирующих свойств исследуемым материалом по отношению к ионам металлов [28,29].

Преимущества волокнисто пористого материала «Криодерм» заключаются в том, что:

- 1) Для получения данного сорбента используются отходы кожевенного производства.
- 2) Это белковый сорбент, для которого по определению характерна хемосорбция.
- 3) Подходит для специфической (селективной) очистки.

Из технических соображений и условий проводились анализы с использованием солей меди. Но все металлы, которые способны образовывать комплексы, могут быть использованы для данного процесса.

Для всех металлов d-ряда присутствие функциональных групп способствуют комплексообразованию, поэтому они могут быть использованы для данного процесса.

2.2 Методы исследования

Фотокolorиметрия

Фотокolorиметрический метод основан на определении содержания

веществ в растворах по поглощению немонахроматического излучения света в видимой области спектра.

Этим методом можно по интенсивности окраски раствора установить концентрацию определяемого вещества в растворе. В основу метода положено свойство окрашенных растворов поглощать проходящий через него свет определенной длины волны. Снижение интенсивности света при прохождении его через раствор тем больше, чем интенсивнее окрашен раствор и чем больше слой жидкости, через который он проходит.

Это измерение и проводят с помощью специального оптического прибора – фотокolorиметра. Большинство металлов и металлоидов способно к образованию различных окрашенных комплексных соединений, поэтому область применения фотометрических методов анализа практически не имеет ограничения. Для фотометрических методов важнейшее значение имеют правильно выбранные условия выполнения химической реакции по переводу определяемого элемента в окрашенное соединение и знание условий поглощения света окрашенными растворами.

Фотометрические методы получили распространение: простота оборудования, высокая чувствительность, возможность определения почти всех элементов.

Фотокolorиметрический метод - широко используют в практике анализа на металлургических заводах с использованием фотокolorиметров. При измерениях вычисляют среднее значение оптической плотности. Зная оптическую плотность, по градуировочной кривой (построенной по серии стандартных растворов) определяют концентрацию анализируемого вещества. Преимущества – объективность анализа, повышенная точность и меньшая трудоемкость.

Для определения готовят эталонный раствор определяемого вещества известной концентрации, которая приближается к концентрации исследуемого раствора. Определяют оптическую плотность этого раствора при определенной длине волны. Затем определяют оптическую плотность

исследуемого раствора при той же длине волны и при той же толщине слоя. Сравнивая значения оптических плотностей исследуемого и эталонного растворов, находят неизвестную концентрацию определяемого вещества [30].

Для исследования использовался колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2, который предназначен для измерения в отдельных участках диапазона длин волн 315-980 нм (в экспериментах использовалась длина волны 670 нм), выделяемых светофильтрами, коэффициентов пропускания и оптической плотности жидкостных растворов и твердых тел, а также определения концентрации веществ в растворах методом построения градуировочных графиков. Данный колориметр позволяет также производить измерения коэффициентов пропускания рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в проходящем свете.

Определение сорбционной емкости материала

Процесс адсорбции является поверхностным, так как происходит процесс взаимодействия поглощаемого вещества с развитой поверхностью адсорбента. Также он является избирательным, так как каждый поглотитель при определенных условиях поглощает лишь определенное вещество, обратимым, так как поглощенное вещество может быть выделено из адсорбента обратным процессом – десорбцией, и равновесным – наступает равновесие, при котором устанавливается определенная зависимость между концентрацией поглощаемого вещества в адсорбенте и его концентрацией (или парциальном давлением) в фазе.

Процесс массообмена с твердой фазой в большинстве случаев является нестационарным, т.е. его параметры изменяются во времени.

В начальный момент времени концентрация поглощаемого вещества и градиент концентрации равен нулю. При перемещении вещества от поверхности в толщу твердого материала, концентрация его изменяется от начальной до конечной. Концентрация поглощаемого вещества изменяется по толщине материала и во времени, а градиент концентрации от 0 до

максимального значения.

В качестве поглотителя (адсорбента) используются пористые твердые вещества с развитой поверхностью. Одним из основных показателей свойств адсорбентов является поглотительная (адсорбционная) способность, которая также называется активностью или емкостью адсорбента.

Активность адсорбента показывает, какое количество вещества поглощается единицей массы или объема адсорбента (кг/кг). Активность бывает динамической и статической, однако на протяжении выполнения экспериментов учитывалась только статическая, которая характеризуется максимально возможным количеством поглощенного вещества.

Равновесие в процессе при постоянной температуре графически изображается кривой, которая называется изотермой адсорбции (сорбции).

Вид изотермы адсорбции зависит от многих факторов: удельной поверхности адсорбента, объема пор, природы адсорбента, свойств поглощаемого вещества.

Для большинства веществ характерна изотерма Лэнгмюра. Построение изотермы адсорбции можно проводить, используя различные методы: экспериментальный (эксикаторный), аналитический, хроматографический [31].

Определение кинетики сорбции

Кинетика сорбции показывает скорость поглощения тяжелых металлов на сорбенте, а также время равновесного регулирования скорости. В качестве основной кинетической зависимости получают кинетическую кривую, которая отражает изменение степени извлечения ионов из раствора во времени [32].

Известно, что скорость химической реакции обмена не зависит от размера зерен сорбента. В случае лимитирования внутренней диффузии сорбция возрастает после перерывов в опыте (так называемое «явление отдыха»). Если внешняя диффузия определяет скорость обмена, то скорость поглощения зависит от интенсивности перемешивания в статических условиях и скорости

прохождения раствора в динамическом опыте.

Некоторое время считалось, что диффузия контролирует скорость сорбции ионов, образующих ионную связь с функциональными группами сорбента, а химическая реакция – скорость сорбции ионов в результате ионного и координационного взаимодействия. Дальнейшие исследования показали, что в случае сорбции катионов на «квазидиссоциированной» солевой форме комплексообразующего ионообменника равновесие устанавливается достаточно быстро и скорость лимитируется диффузионной стадией. Скорость поглощения двухзарядных катионов меди «определяется диффузией, а полизарядных – химической реакцией [33].

Контроль процесса в данной работе осуществлялся по изменению концентрации исходного раствора во времени после контакта с сорбентом.

Определение впитываемости

Ранее проведенные исследования показали анизотропный и полимодальный характер распределения пор в объеме материала, что, в большей мере обусловлено методом его получения.

В настоящей работе для характеристики структуры использовали визуально-оптическую оценку впитываемости жидкости поверхностью материала с использованием специального устройства для определения впитываемости жидкости поверхностью волокнистых текстильных материалов.

Устройство содержит измерительное устройство в виде весов, заполненную жидкостью емкость, имитирующую мокнущую поверхность пористую мембрану, расположенную в емкости в виде сообщающихся сосудов с жидкостью, наружный уровень которой обеспечивает подъем жидкости по капиллярам мембраны до ее мокнущей поверхности. При этом емкость с мембраной расположена на площадке подъемного устройства, выполненного с возможностью возвратно-поступательного движения и остановки при контакте мокнущей поверхности мембраны с испытываемой поверхностью образца волокнистого текстильного материала, который посредством

элемента крепления и штатива связан с измерительным устройством.

Предварительно взвешенный образец материала приводят в контакт с жидкостью, укладывая его испытываемой поверхностью на открытую и заполненную жидкостью емкость. При этом края образца с краевыми зонами выступают за стенки емкости. Образец выдерживают таким образом заданное время, в течение которого по мере впитывания образцом жидкости постоянно поддерживают ее контакт с испытываемой поверхностью. По истечении заданного времени, сняв образец с емкости, излишнюю жидкость с его поверхности удаляют фильтровальной бумагой, а затем образец взвешивают [34].

В контакт с жидкостью приводили горизонтальную и вертикальную поверхность образцов «Криодерма», изготовленных из исходного листового материала, контролируя прирост массы образца.

Визуально оптическая микроскопия

Метод, использующийся совместно с методом определения впитываемости [34].

Данный метод заключался в том, что на образцах в визуальном режиме измерялась высота проникания раствора по горизонтальному или вертикальному срезам «Криодерма».

Определение биоцидных свойств препаратов

Проявление биоцидных свойств было обусловлено фрагментарным поражением тест-грибков (пенициллин) исследуемой в данной методике питательной среды. Предполагалось, что при наличии у препарата (отработанного «Криодерма») биоцидных свойств будет визуально заметна разница в поражении тест-грибками питательной среды между двумя образцами, в одной из которых находился наш препарат.

Статистическая обработка экспериментальных данных

Анализ результатов эксперимента с помощью математической статистики часто сводится к проверке справедливости предположений, или гипотез, относительно изучаемого физического явления и полученных в эксперименте

данных.

Измерения были выполнены как однократные и многократные. Однократное измерение дает единственный результат, который принимают за окончательный результат измерения значения искомой величины. Многократное измерение проводят путем повторения однократных измерений одной и той же постоянной физической величины, оно приводит к получению набора данных. Окончательный результат многократного измерения, как правило, находят из набора данных в виде среднего арифметического результатов всех отдельных измерений [35].

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ «КРИОДЕРМА»

Возможность и целесообразность использования «Кридерма» в качестве волокнисто пористого сорбирующего материала может быть определена по результатам исследования его физико-химических свойств, среди которых первостепенными являются сорбционная емкость, кинетика сорбции, селективность.

3.1 Исследование пористой структуры «Криодерма» визуальным оптическим методом

В соответствии с темой ВКР основное внимание уделено взаимодействию «Криодерма» с солями тяжелых металлов.

Способность «Криодерма» поглощать ионы металлов из раствора исследовали на модельных опытах с использованием водных растворов солей меди.

Оценить максимальную сорбционную емкость можно при изучении равновесия сорбции, для чего строят изотермы сорбции. Изотерма сорбции является одной из основных характеристик адсорбционной способности любого поглотителя, отражающей функциональную связь равновесной концентрации с равновесным количеством вещества. Анализ изотерм сорбции позволяет сделать определенные выводы о характере поверхности сорбента, о природе взаимодействия сорбат-сорбент.

В данной работе определяли статистическую емкость, которая характеризуется максимальным количеством вещества, поглощенного единицей объема или массы сорбента к моменту достижения равновесия при постоянных температуре и начальной концентрации вещества.

Для проведения опытов использовались эксикаторы, заполненные раствором 5%-го раствора соли CuSO_4 . В эти эксикаторы помещались навески адсорбента с фиксированной массой. Далее контролировали изменение оптической плотности раствора с интервалом в 5 минут.

На рисунке 3.1.1 представлена зависимость оптической плотности раствора соли меди от времени.



Рисунок 3.1.1 - Зависимость оптической плотности раствора соли меди от времени

Исходя из данных графиков можно также заметить, что содержание ионов меди в растворе снижается не равномерно, образуя через 10 мин взаимодействия «плато». Это можно объяснить действием различных механизмов проникания жидкости в структуру сорбента и особенностями коллагеновых волокон. В начале взаимодействия жидкости со структурой протекает капиллярное всасывание. Затем, при попадании жидкости на поверхность взаимодействия, происходит процесс обводнения структур коллагена с образованием гидратных оболочек, что замедляет падение концентрации соли в растворе. А после насыщения водой продолжается сорбция ионов меди и равновесие в системе наступает через 90 мин.

Оптическая плотность раствора не менялась по истечении 24 ч, поэтому можно сделать вывод, что фрагмент «Криодерма» с фиксированной массой полностью насыщен ионами металлов.

В результате обработки экспериментальных данных с использованием калибровочного графика зависимость оптической плотности раствора соли от концентрации раствора и перевода концентрации в абсолютное

содержание исследуемых ионов меди, получена кривая кинетики сорбции по отношению к указанным ионам, которые показаны на рисунке 3.1.2.

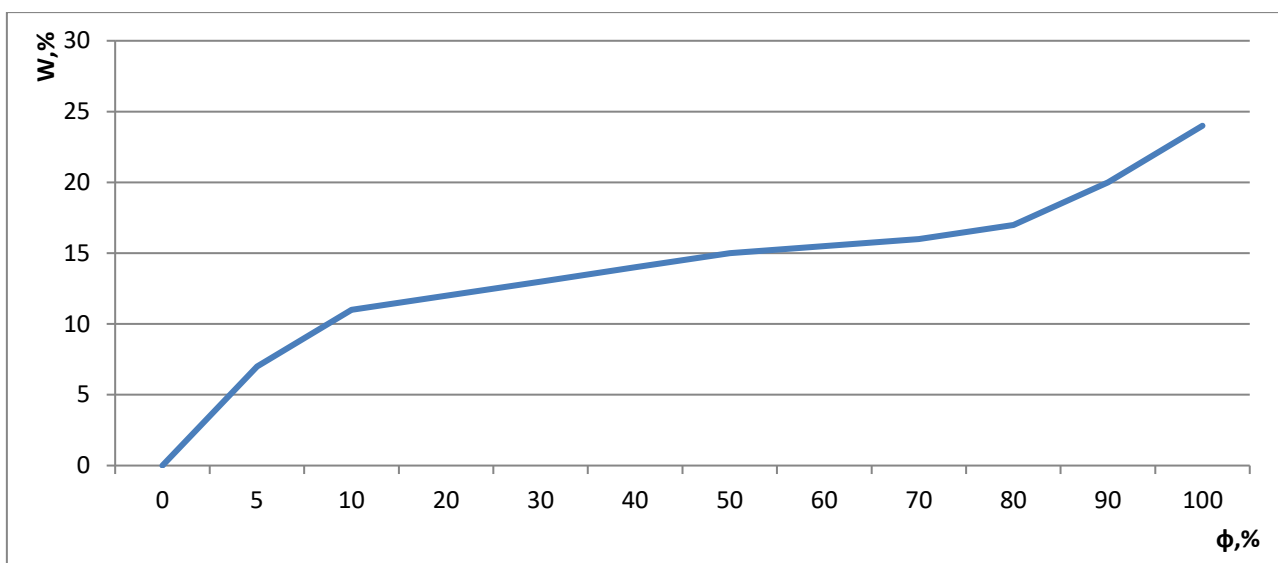


Рисунок 3.1.2 - Изотерма кинетики сорбции раствора соли Cu образцом «Криодерма»

Расчет суммарной сорбционной емкости с учетом калибровочного графика (рисунок 3.1.3) показал, что для ионов меди в среднем 250 ммоль/г сорбента.



Рисунок 3.1.3 – Калибровочный график для расчета сорбционной емкости

Как видно из полученных изотерм сорбции, общий вид изотерм соответствует изотермам сорбции капиллярно пористых коллоидных тел, а резкое увеличение влажности материала при $\phi = 100\%$ объясняется

наличием капиллярной конденсации.

Кривая кинетики сорбции соли Cu (рис.3.1.2) имеет S-образный характер, который обусловлен, как уже было подмечено, целым набором механизмов проникания жидкости в структуру сорбента и особенностями коллагеновых волокон.

Так как исследуемый материал имеет сложную, многоуровневую структурную организацию, наличие различных реакционно способных функциональных групп, для него характерна анизотропия свойств по всему объему, в именно толщине и площади, что объясняет сложный характер проникания растворов в структуру. Имеет место вся совокупность механизмов сорбции: намокание, всасывание, диффузия, осмотические явления и химическое взаимодействие.

3.1.1 Намокаемость «Криодерма»

Намокаемость волокнисто пористого материала обеспечивается за счет такого свойства как всасывание.

Всасывание, впитывание жидкости твердым телом, есть частный случай явлений волосности или капиллярности. Всасываться могут лишь такие жидкости, которые смачивают твердые тела. Всасывание происходит по всем направлениям и производит в порошкообразном теле уплотнение, вследствие сближения частиц и уменьшения объемов полостей, из которых при всасывании выгоняется воздух. В твердых же телах, имеющих форму и готовые каналы, всасывается жидкость с большой силой, выгоняя из них часть воздуха и сжимая его остальную часть. Сжатый воздух своей упругостью увеличивает объем тела, и вообще внутреннее давление, производимое всасыванием, так значительно, что разбухание некоторых тел — т. е. увеличение их объема — весьма заметно [35].

В следующей серии опытов была попытка разделить механизмы, обеспечивающие сорбцию. Для этого исследовали намокаемость материала. В данном процессе исключается течение жидкости под действием гравитации и

задействовано в основном капиллярное всасывание и диффузия.

Для опыта были приготовлены образцы размером 2х30х6мм.

Представленные на рисунке 3.1.1.1 микрофотографии могут свидетельствовать о том, что материал не имеет сквозных пор, соединяющих две поверхности, а представляются системой извитых и разветвленных пор.

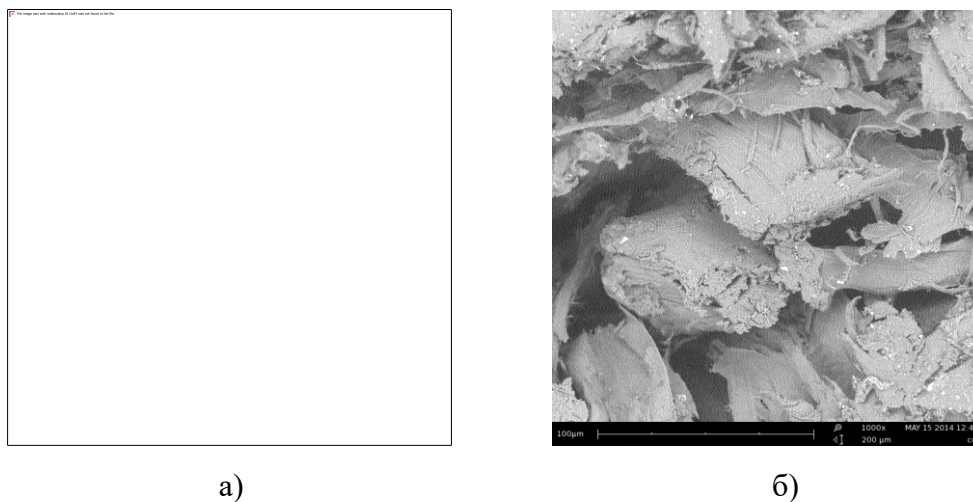


Рисунок 3.1.1.1 - Сканирующая электронная микроскопия образцов композиционного материала (а,б)

Образец приводили в соприкосновение с водой и наблюдали во времени высоту подъема жидкости (рисунок 3.1.1.2).

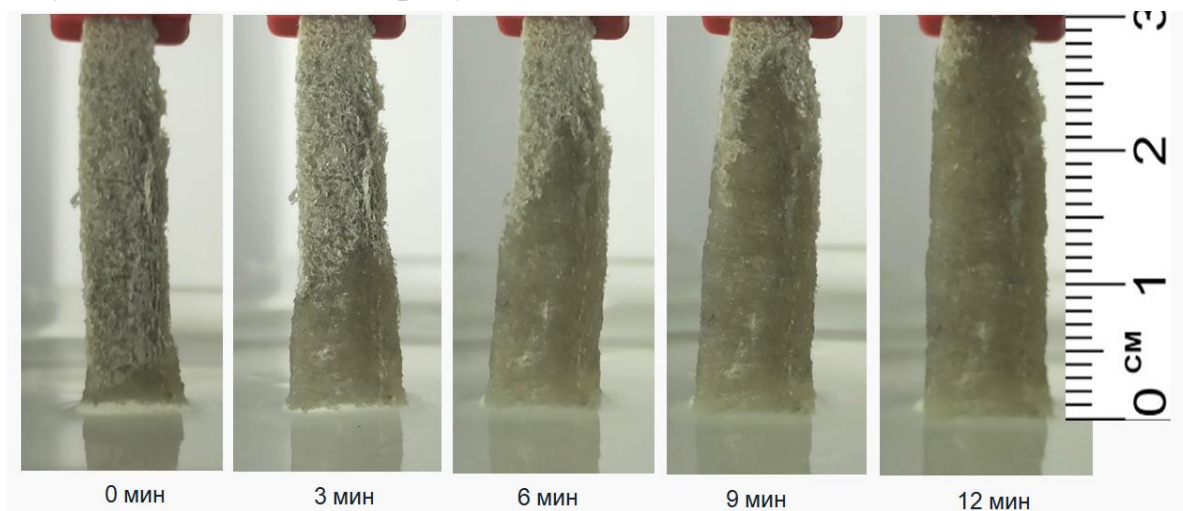


Рисунок 3.1.1.2 – Процесс «всасывания» воды поперечным срезом «Криодерма»

Процесс всасывания воды поперечным срезом размером 2 х 30 х 6 мм материала протекает довольно активно в первые 10 минут эксперимента, затем процесс замедляется.

Дальнейший процесс намокания прекращается за время проведения

эксперимента, в котором обеспечивается подъем жидкости на 3 см (рисунок 3.1.1.3).

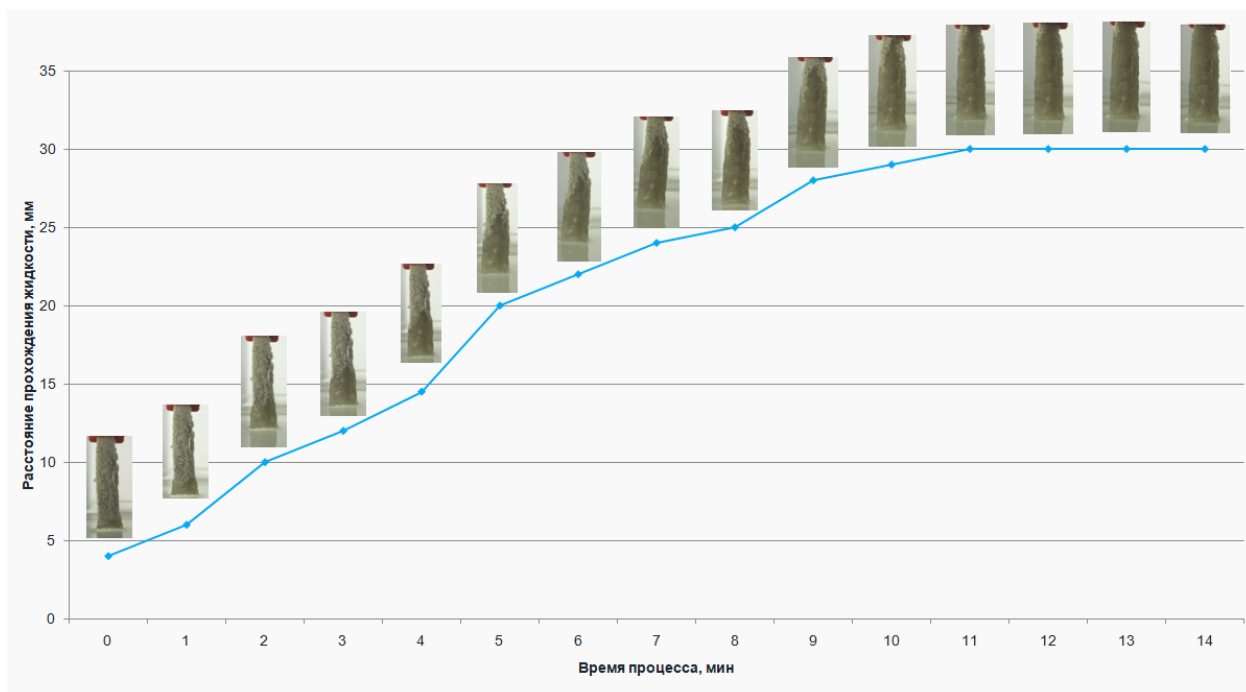


Рисунок 3.1.1.3 - Кривая зависимости «всасывания» жидкости от времени

Ранее было сказано, что сорбция обеспечивается различными механизмами. Была попытка определить намокаемость «Криодерма» засчет всасывания, при этом исключается гравитационное течение.

Этот опыт позволил показать, что объем жидкости в образце заканчивается через 14 мин. Можно предположить, что механизм капиллярного всасывания и диффузии обеспечивает полное проникание жидкости в сорбент.

3.1.2 Краевой угол смачивания

В следующей серии экспериментов были исследованы такие величины как угол контакта жидкости с волокнисто пористым материалом, а также процесс впитывания жидкости горизонтальной (листовой) и вертикальной поверхностями материала (рисунок 3.1.2.1).

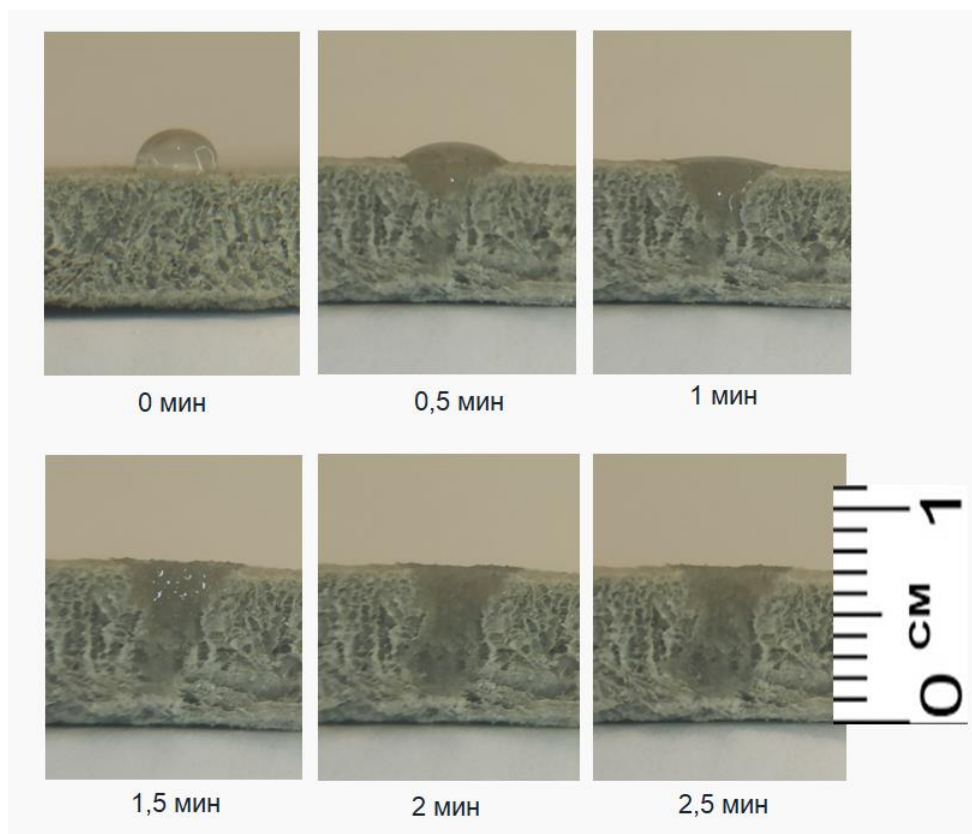


Рисунок 3.1.2.1 - Процесс впитывания горизонтальной поверхности капли жидкости в течение времени

Краевой угол смачивания является количественной характеристикой процесса смачивания, его величина определяет межмолекулярное (атомное, ионное) взаимодействие частиц поверхности твёрдых тел с жидкостями.

Рассчитаем краевой угол смачивания (рисунок 3.1.2.2).

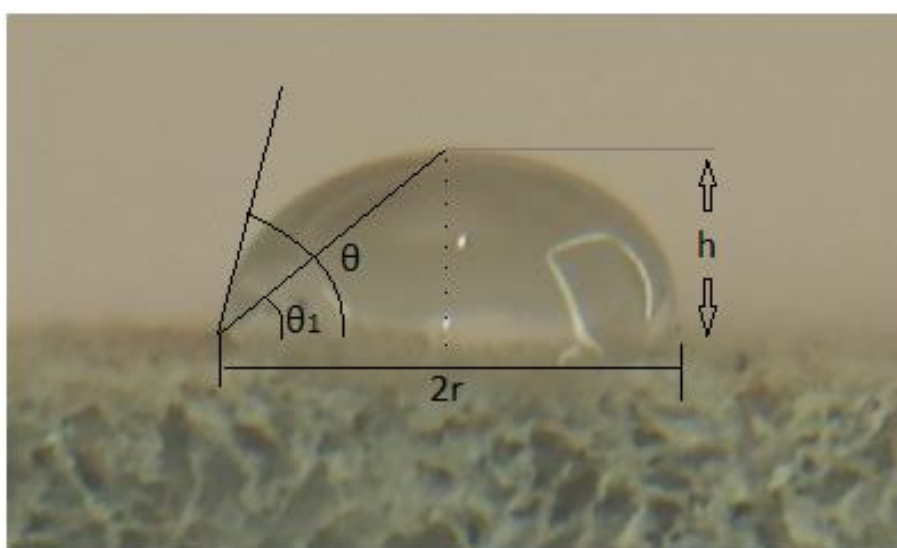


Рисунок 3.1.2.2 - Расчет краевого угла смачивания

Размер капли мал, поэтому расчет проводили полуугловым методом.

На рисунке 3.1.2.2 показаны основные параметры для расчета.

Таким образом формула для расчета выглядит:

$$\theta_1 = \tan\left(-\frac{1h}{r}\right), \quad (3.1.2.1)$$

где: h – высота капли, мм;

r – половина ширины базовой линии (основания), мм.

Используя простую геометрию, угол смачивания можно выразить следующим образом (рис. 3.1.2.2):

$$\theta = 2 \cdot \theta_1 \quad (3.1.2.2)$$

Рассчитав высоту капли $h=2$ мм и половину ширины базовой линии $r=2,5$ мм, при помощи анализа изображений рисунка 3.1.2.1 и рисунка 3.1.2.2, далее рассчитаем угол контакта θ .

$$\theta_1 = \tan\left(-\frac{1h}{r}\right) = \tan\left(-\frac{2}{2,5}\right) \approx 39^\circ$$

$$\theta = 2 \cdot \theta_1 = 2 \cdot 39^\circ = 78^\circ$$

Величина краевого угла определяет, смачивается ли твёрдая поверхность жидкостью или нет. Угол $\theta = 78^\circ$, что говорит о том, что краевой угол меньше $\theta < 90^\circ$, капли жидкости приобретают менискообразную форму. Полученные результаты свидетельствуют о том, что волокнисто пористый материал «Криодерм» обладает хорошей смачиваемостью. Об этом также свидетельствуют фотографии на рисунке 6, на которых видно, что процесс полного впитывания капли слоем материала достигается через 2,5 минуты. График всего процесса впитывания представлен на рисунке 3.1.2.3.

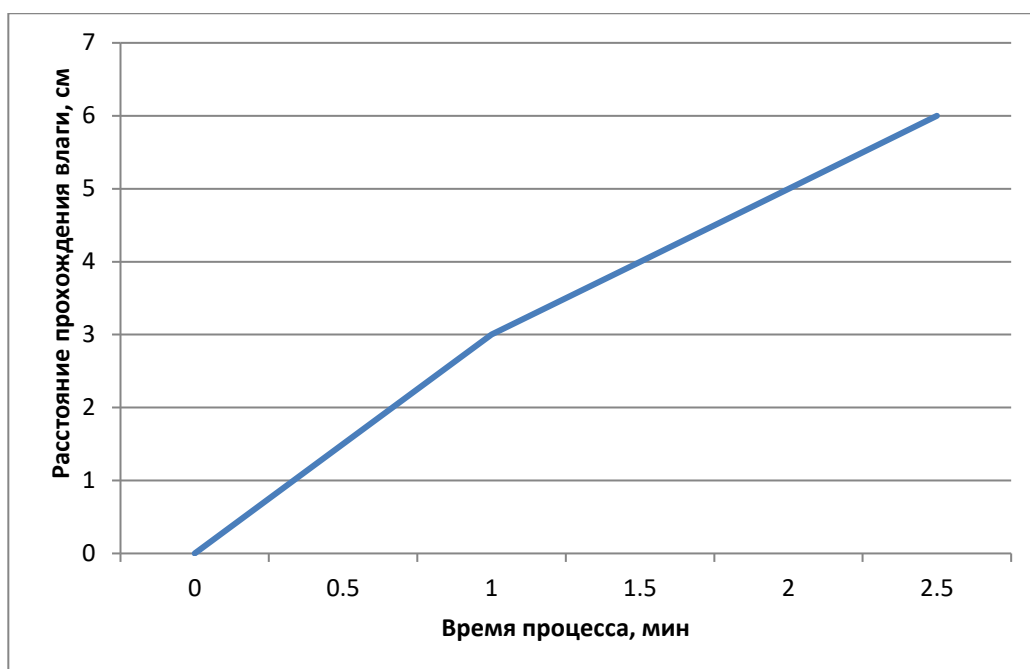


Рисунок 3.1.2.3 - Процесс впитывания капли жидкости горизонтальной поверхностью «Криодерма»

Выше были приведены исследования процесса впитывания горизонтальной поверхностью материала «Криодерм». При проведении тех же экспериментов на вертикальной поверхности был получен иной результат. Сам процесс впитывания проходит намного интенсивнее, что является результатом того, что жидкость проходит вдоль системы извитых и разветвленных пор. Результаты этого исследования представлены на рисунках 3.1.2.4 и 3.1.2.5.

Процесс горизонтального всасывания просчитывался в минутах, в то время как вертикальное занимало несколько секунд, а именно 12 сек. Также, по истечению 1 ч 15 мин было зафиксировано заметное разбухание материала, а также прохождение влаги достигло 6,5 мм.

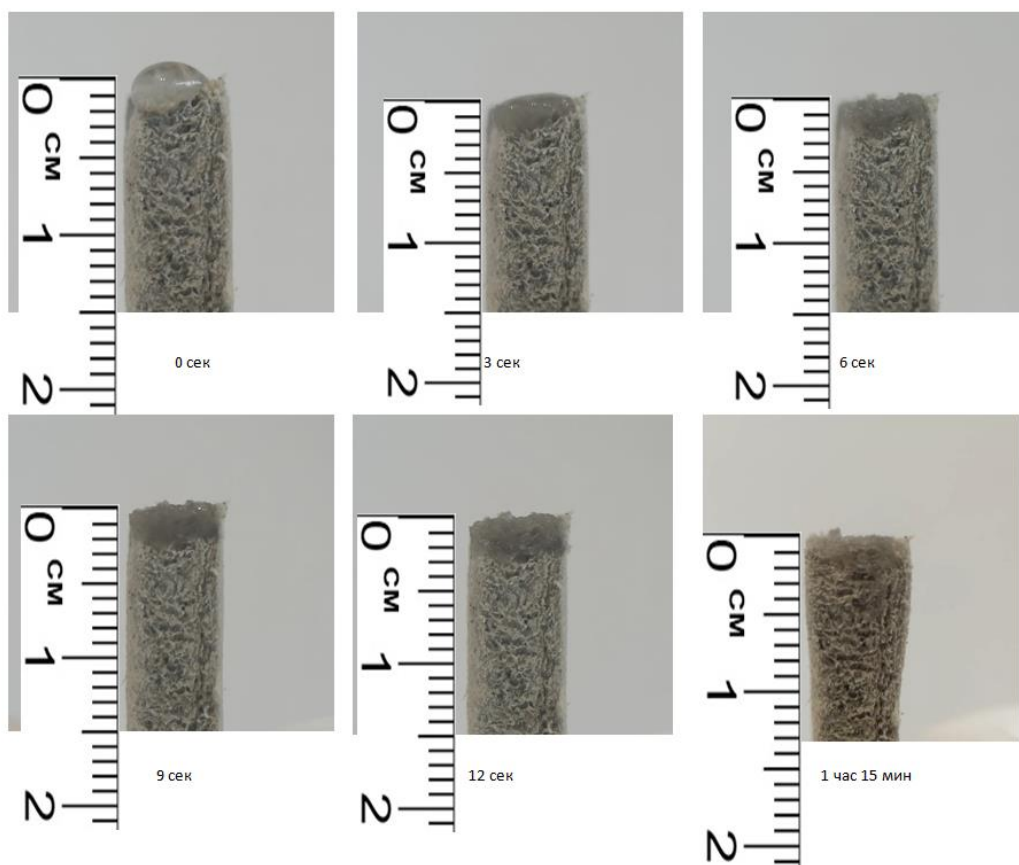


Рисунок 3.1.2.4 - Процесс впитывания вертикальной поверхности капли жидкости в течение времени

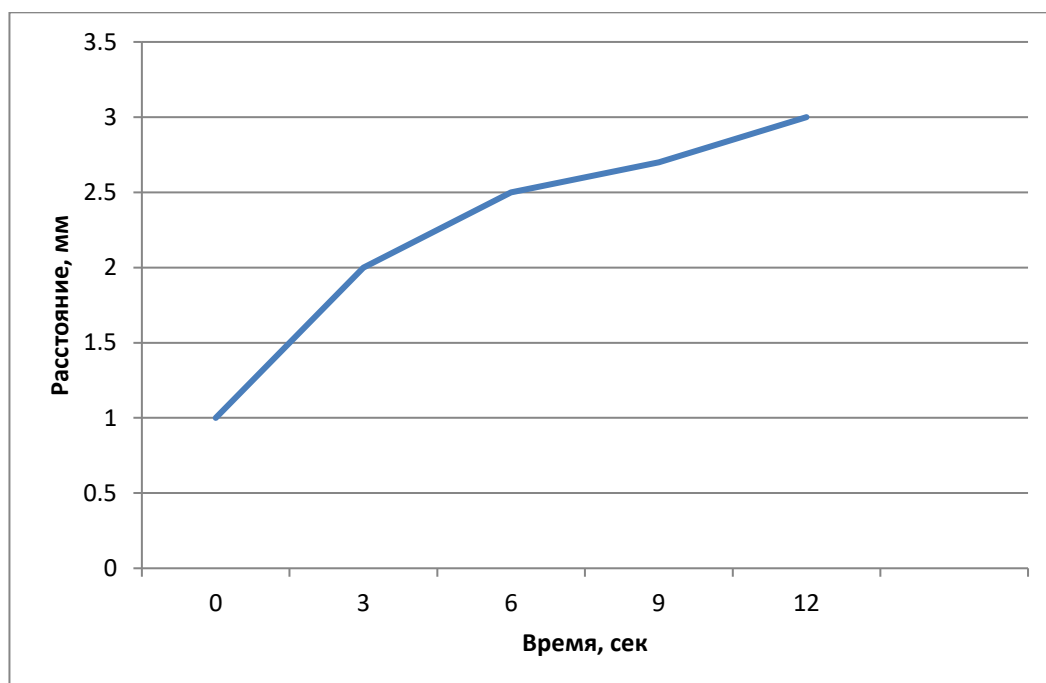


Рисунок 3.1.2.5 - Процесс впитывания капли жидкости вертикальной поверхностью «Криодерма»

3.2 Определение сорбционной емкости и кинетики сорбции ионов меди

3.2.1 Весовой метод определения сорбции

В следующей серии опытов была идея оценить сорбционную способность и емкость волокнисто пористого материала посредством измерения его массы после нахождения в разных модельных растворах с разной концентрацией солей тяжелых металлов. Так же была попытка установить влияния размеров площади соприкосновения с раствором на процесс сорбции.

Как и в проведенных ранее опытах при исследовании намокаемости «Криодерма», в данном эксперименте также исключается гравитационное течение, то есть процесс сорбции происходит только за счет всасываемой способности самого материала [34].

Для эксперимента использовались два модельных раствора соли меди CuSO_4 разных концентраций – 5%-й и 1,25%-й.

Первый образец сорбента, который был опущен в 20 мл 5%-го раствора CuSO_4 , имел массу $m_{1\text{нач}} = 0,13$ г и площадь соприкосновения была равна $0,5 \text{ см}^2$.

На рисунке 3.2.1.1 показан график процесса впитывания жидкости в данный образец. Процесс длился 2 минуты, пока весь объем материала не был увлажнен. Оптическая плотность раствора в начале эксперимента составляла $d_{\text{исх}} = 0,373$, в то время как после была равна $d_{\text{кон}} = 0,370$. Так же изменилась масса самого образца сорбента после его усушки. Она стала равна $m_{1\text{кон}} = 0,145$. Это может свидетельствовать о том, что в структуре «Криодерма» задерживаются ионы металла.

Второй образец материала имел такую же массу $m_{2\text{нач}} = 0,13$ г и опускался в такой же объем 5%-го раствора, но площадь соприкосновения отличалась от первого образца. Она составляла уже 3 см^2 .

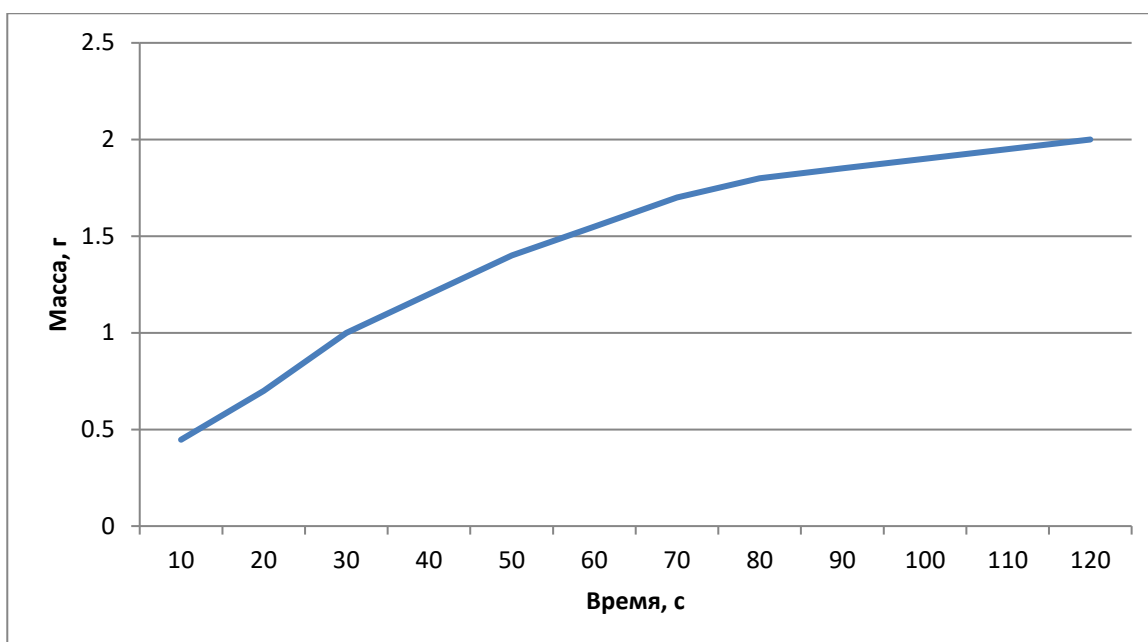


Рисунок 3.2.1.1 - Процесс впитывания 5%-го раствора CuSO_4 первым образцом

Весь процесс занял намного меньше времени – 40 секунд (рисунок 3.2.1.2). За это время масса сорбента увеличилась до 1,9 г, что примерно равно массе первого образца в конце опыта. Оптическая плотность $d_{\text{исх}} = 0,373$, а $d_{\text{кон}} = 0,369$, что составляет намного большую разницу, чем у первого образца. После усыхания масса второго образца стала такой же, как у первого – $m_{2\text{кон}} = 0,145$ г.

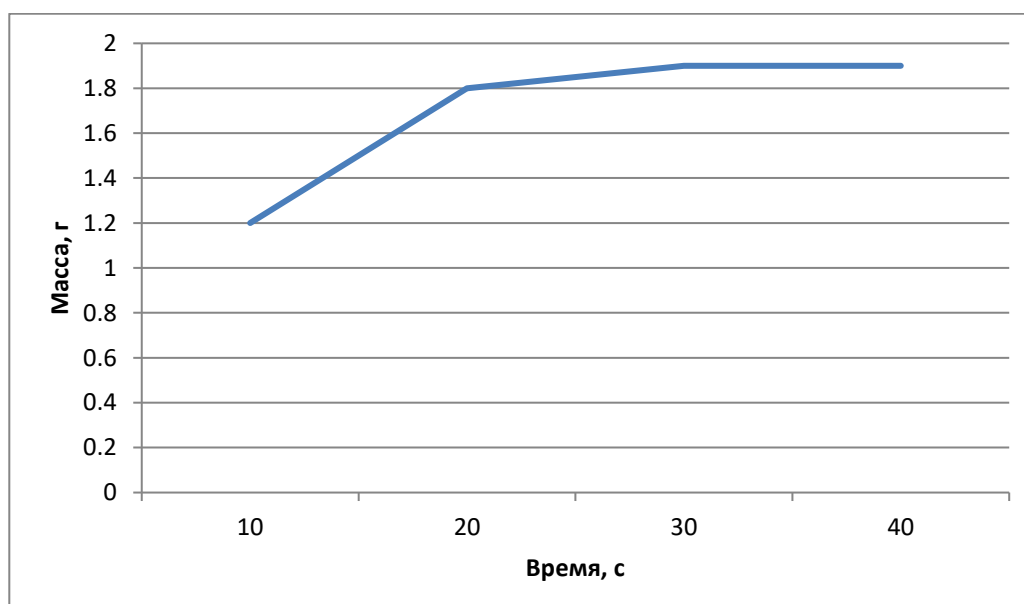


Рисунок 3.2.1.2 - Процесс впитывания 5%-го раствора CuSO_4 вторым образцом

Третий образец имел такую же массу $m_{3\text{нач}} = 0,13$ г, но опускался уже в 1,25%-й раствор, объем которого соответствовал объему других растворов –

20 мл. Площадь соприкосновения с раствором равна площади первого образца – 0,5 см².

Разница в интенсивности процесса заметна на первых стадиях процесса. Ее можно увидеть на рисунке 3.2.1.3. У третьего образца всасывание имеет линейный вид и происходит более равномерно. Несмотря на эти различия, масса сорбента в конце опыта подобна массе двух других образцов. Время опыта занимало 2 минуты как и у первого образца. Оптическая плотность 1,25%-го раствора в начале была равна $d_{исх} = 0,085$, а после извлечения сорбента $d_{кон} = 0,084$. После усушения масса образца «Криодерма» была такой же, как и у остальных образцов $m_{зкон} = 0,145$ г.

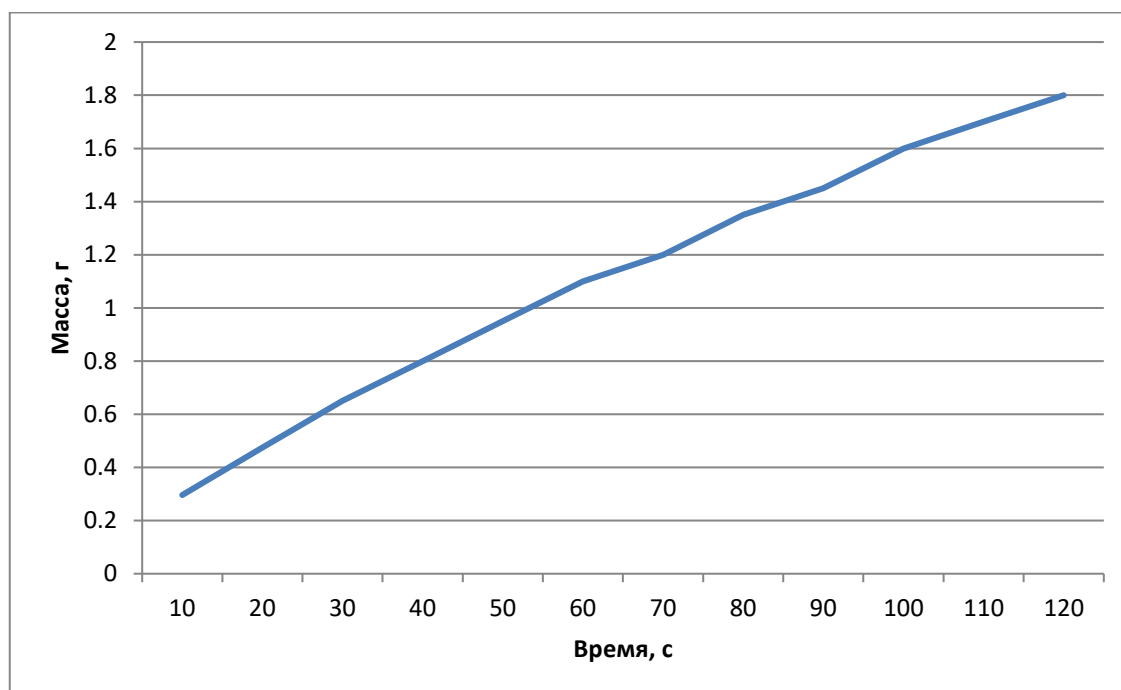


Рисунок 3.2.1.3 - Процесс впитывания 1,25%-го раствора CuSO₄ третьим образцом

Таким образом, из вышеизложенных опытов с образцами было подмечено, что имеет место неравномерное распределение, что подтверждает хаотичное расположение волокон и пор. Было также отмечено, что впитывание идет через вертикальную и горизонтальную поверхность по-разному.

3.2.2 Влияние перемешивания на сорбционную способность

В данной серии опытов была предпринята попытка выявить влияние перемешивания на сорбционную способность волокнисто пористого

материала.

Для этого использовались 5%-й раствор соли CuSO_4 образцы «Криодерма» фиксированного размера и массы – $16 \times 10 \times 6$ мм и массой 0,260 г каждый. Первая группа образцов, состоящая из трех штук, была помещена в коническую колбу №1 с раствором соли объемом 50 мл. Исходная оптическая плотность 5%-го раствора соли составляла 0,073. Колба №1 была установлена на специальной установке, которая на протяжении всего эксперимента обеспечивала колебательное перемешивание.

В колбу №2 была помещена вторая группа образцов, которая так же состояла из 3 кусочков того же размера. Объем раствора соли был тоже равен 50 мл. Различие заключалось в том, что в колбу №2 была дополнительно опущена магнитная мешалка, которая обеспечивала вращательное перемещение на протяжении всего эксперимента.

По истечении 90 минут раствор из двух колб был исследован на изменение оптической плотности. Анализ результатов наблюдения показал, что в данных условиях количественные показатели сорбции не увеличиваются, т.е. механическое воздействие не оказывает влияния на процесс сорбции.

3.3 Направления использования «Криодерма»

3.3.1 Применение в качестве биоцидного материала

После определения свойств и механизмов сорбции сорбционного материала «Криодерм» возникла идея использовать уже отработанный материал вторично, так как его утилизация при содержании тяжелых металлов в структурах является проблемой.

Было предложено проверить отработанный «Криодерм» на наличие биоцидных свойств. В качестве объекта, которому будет противостоять наш материал была выбрана пенициллиновая плесень, которая распространяется в основном на «съедобных» объектах.

Питательной средой для выращивания пенициллиновой плесени был выбран лимон, так как витамин-С способствует быстрому распространению и разрастанию плесени. Переработанная в кашу мякоть лимона была помещена в две чашки Петри, застилая дно. В одну из чашек Петри на слой лимона был помещен образец отработанного после 5%-го раствора соли CuSO_4 волокнисто пористого материала размерами 18x10x5мм. Далее обе чашки были помещены в место без попадания прямых солнечных лучей.

Результаты опыта были оценены через 7 дней (рисунок 3.3.1.1): образец № 1, в котором находилась только питательная среда в виде лимонно-сахарной смеси, полностью покрылся такими видами плесени, как светлые шерстистые колонии — *Penicillium commune* и *Aspergillus niger* в виде черных пятен.

Образец № 2, в котором находился отработанный «Криодерм», также покрылся плесневыми грибами, за исключением участка радиусом около 20 мм.

Таким образом, была подтверждена гипотеза о том, что использованный после глубокой очистки вод от тяжелых металлов волокнисто пористый материал «Криодерм» обладает биоцидными свойствами и может использоваться вторично в качестве противоплесневого материала.

Образец №1

Образец №2

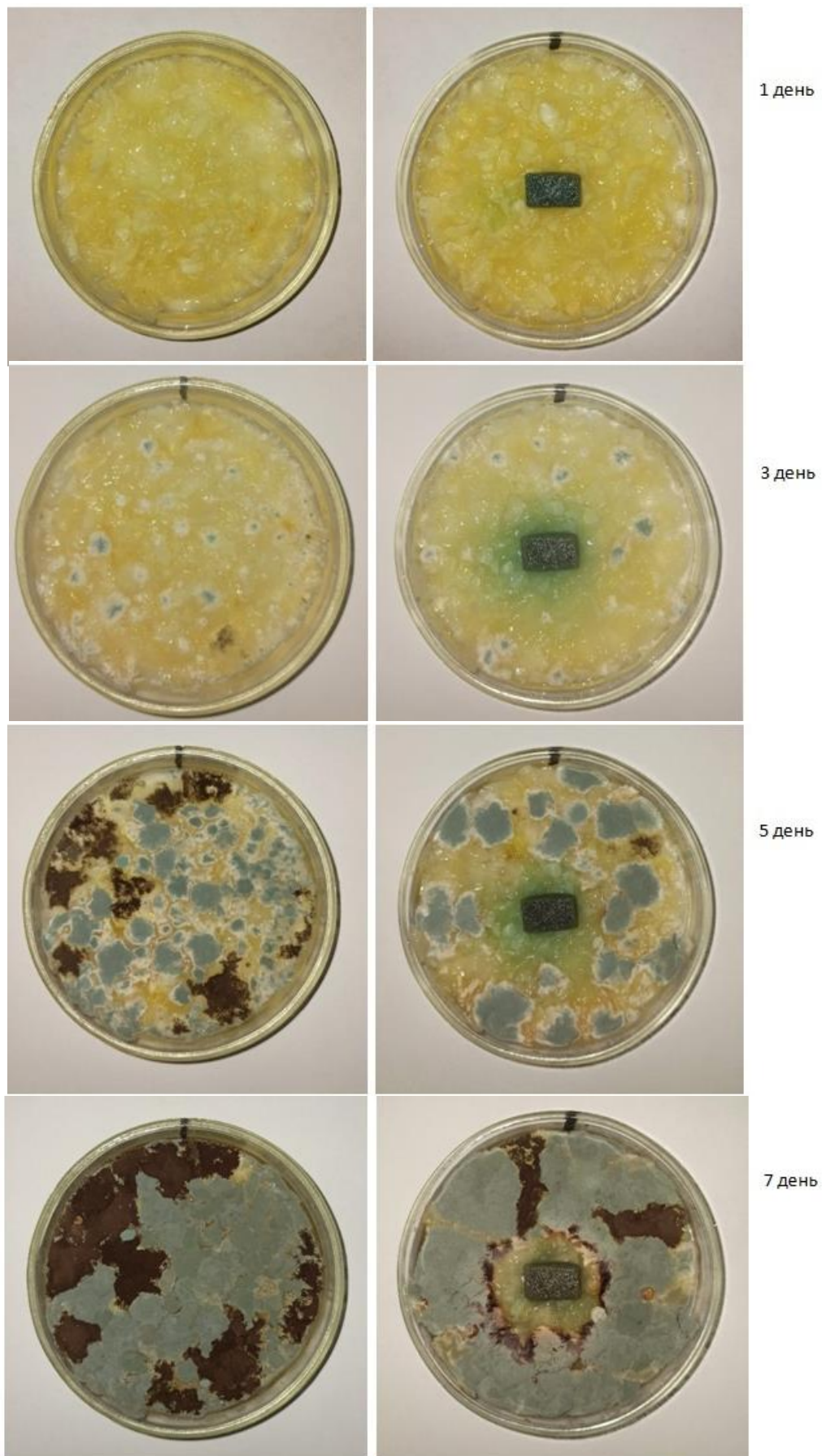


Рисунок 3.3.1.1 -
Распространение
плесени на образцах
после сорбции
тяжелых металлов

Далее было проведено сравнительное исследование с использованием 2%-го раствора азотно-кислого серебра. Отработанный в этом растворе фрагмент «Криодерма», как и в прошлой серии опытов, был помещен в питательную среду и убран в место без попадания прямых солнечных лучей. По истечении 6 дней было обнаружено, что на данном образце был распространен только один вид плесени- *Aspergillus niger* в виде черных пятен. Следов *Penicillium commune* не обнаружено.

Результаты исследования представлены на рисунке 3.3.1.2.

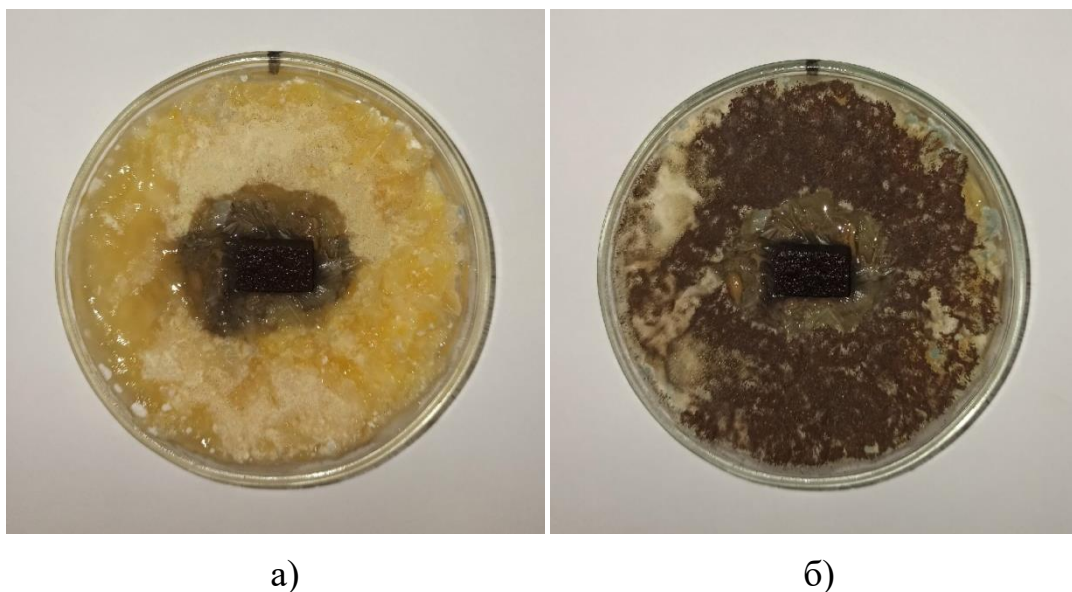


Рисунок 3.3.1.2 – Распространение плесени на образцах после сорбции в растворе 2%-го азотно-кислого серебра за 3-й (а) и 6-й (б) дни

Визуальная оценка результатов показала, что образцы «Криодерма» с сорбированными ионами металла обладают биоцидностью и замедляют рост микроорганизмов, причем по отношению к микроорганизмам, формирующим черный цвет, на питательной среде проявляется избирательная биоцидность.

ВЫВОДЫ

Исследованы сорбционные свойства волокнисто пористого материала «Криодерм», полученного на основе коллагенсодержащего сырья: получена кинетика сорбции «Криодерма» по отношению к ионам меди и определена сорбционная емкость.

Используя метод определения намокаемости, предпринята попытка выделения доминирующего механизма сорбции ионов металлов из растворов солей, который определяется капиллярным всасыванием и диффузией.

Определены оптимальные условия применения материала в качестве сорбента тяжелых металлов из жидких сред.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Охрана окружающей среды : учебник для студ. учреждений высш. проф. образования / [Я.Д.Вишняков, П.В.Зозуля, А. В. Зозуля, С. П. Киселева]; под ред. Я. Д. Вишнякова. — М. : Издательский центр «Академия», 2013. — 288 с.
2. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – М.: Альянс, 2004. – 751 с.
3. Бузник В.М., Василевич Н.И. Пористые волокнистые материалы – новые подходы // Лаборатория и производство, №4, 2018, С.122-130.
4. Кельцев Н.В., Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. – 591 с.
5. Амфлетт Ч., Неорганические иониты / Ч. Амфлетт; пер.с англ. С.С. Родина. – М.: Мир, 1966. – 188 с.
6. Мухин, В.М. Активные угли России / В.М. Мухин, А.В. Тарасова, В.Н. Клушин. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.
7. Кинле Х., Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер; пер. с нем. Т.Б. Сергеевой. – Л.: Химия, 1984. – 215 с.
8. Новый справочник химика и технолога. В 2 ч. Ч. I. Аналитическая химия / Ю.А.Барбалат [и др.]; под общ. ред. проф., д.х.н. И.П.Калинкина. – СПб.: Мир и Семья, 2002. – 964 с.
9. Моисеева Л.В., Сухарев А.В., Иванов С.А. Сорбционные свойства волокнистого композиционного материала.// Сборник научных трудов Международного научно-технического форума Первые международные косыгинские чтения. – Москва, 2017. – с. 101-104.
10. Моисеева Л.В., Иванов С.А., Есина Г.Ф., Бычкова И.Н. Биополимерных хемосорбирующий материал // Сборник научных трудов Международной научно-технической конференции посвященной 105-летию со дня рождения А. Н. Плановского – Москва, 2016. – с. 311-313.

11. Пат. № 20028805 РФ, МПК C14C 1/00. Модифицированная биополимерная композиция/ Кухарячик М.М., Терентьева И.В., Моисеева Л.В., Есина Г.Ф., опубл.10.05.2001 Бюл.№13.
12. Пат. № 2260607 РФ, МПК C08L 89/04 Листовой пористый коллагенсодержащий материал и способ его получения/ Вайнерман Е.С., опубл. 20.09.2005 Б.№26.
13. Аринжанов А.Е., Сарычева А.В. Загрязнение водоемов тяжелыми металлами // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры. Оренбург: Изд-во Оренбургский государственный университет, 2017. Т.1. С. 1494-1499.
14. Богдановский Г.А., Химическая экология: учебное пособие. 1-е изд., Москва: Изд-во МГУ, 1994. 237 с.
15. Будников Г.К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем // Соросовский образовательный журнал, 1998, №5, с. 23-29.
16. Нахиева Э.А., Иларионов С.А. Анализ основных направлений очистки сточных вод от тяжелых металлов // Вестник Перм. ун-та. Сер. Химия. – 2014. – Вып. 1 (13). – С. 94–100.
17. Воронов Ю.В, Ивчатов А.Л. Сооружения по глубокой очистке и обеззараживанию: учебное пособие для студентов заочного отделения факультета «Водоснабжение и водоотведение»: Учеб. пособие. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2008. – 488 с.
18. Шачнева Е.Ю, Сорбционные методы в процессе очистке сточных вод // Успехи современной науки, №10, т.2, 2016. – 24 с.
19. Павлов Д.В., Кисиленко П.Н., Колесников В.А. Очистка сточных гальванических производств // Сантехника. Канализация. – 2013. – № 6. – С.42–47.
20. ООО «БМТ» Водоподготовка и очистка сточных вод. Современные технологии очистки воды: информ. ресурс [Электронный ресурс]. – URL:

<http://zaobmt.com/index.php/articles/128-electro-plating.html>.

21. Смирнова В.С., Худорожкова С.А., Ручникова О.И. Очистка сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых цветных металлов // Современные технологии в строительстве. Теория и практика, т.2, 2018. С. 405-417.
22. Электрохимическая очистка сточных вод и водоподготовка : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» / В. В. Жилинский, О. А. Слесаренко. – Минск : БГТУ, 2014. – 85 с.
23. Лебедев К.Б., Иониты в цветной металлургии / К.Б. Лебедев, Е.И. Казанцев, В.М. Розманов, В.С. Пахолков, В.А. Чемезов. – М.: Металлургия, 1975. – 352 с.
24. Долина Л.Ф., Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: монография. – Днепропетровск: Континент. – 2008. – 254с.
25. Бобылев А. Е., Синтез, структура и функциональные свойства композиционных сорбентов “КАТИОНИТ КУ-2×8 – MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb)”, Екатеринбург: Из-во Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 2016. – 160 с.
26. Борисов И.А., Методы очистки сточных вод [Электронный ресурс]. – URL: <https://refdb.ru/look/2606380-pall.html>
27. Аистова Е.С., Кордакова Н.И. Биологическая очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов // Вестник Казах. нац. техн. ун-та. – 2015. – № 4. – С.480–483.
28. Кузнецов Е.А., Моисеева Л.В., Использование коллагенсодержащих отходов кожевенного производства для получения композиционных материалов //Дизайн и технология, 2013- №34. С.5-11.
29. Моисеева Л.В., Сухарев А.В., Иванов С.А. Сорбционные свойства волокнистого композиционного материала. // Сборник научных трудов

- Международного научно-технического форума Первые международные Косыгинские чтения. – Москва, 2017. – с. 101-104.
30. Иванцова Е. А., Фотоколориметрический метод // Проблемы науки, 2015, №1.
31. Захарова А.А., Салтыкова В.С.. Процессы массопереноса в системах с участием твердой фазы –МУ.:РИО МГУДТ, 2013 – 32 с.
32. Изучение кинетики сорбции ионов золота (III) твердыми экстрагентами // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Ходжахмедов Ф.З. [и др.]. 2018. № 5 (47). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/5786>
33. Лайпанов Б.Ш., Современное состояние исследований кинетики и динамики ионного обмена // Проблемы обеспечения безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций, 2017 - №1. С. 247-255.
34. Пат. № 2263302 РФ МПК G01N 15/08
Устройство для определения впитываемости жидкости поверхностью волокнистых текстильных материалов/Макарова Н.А., опубл. 27.10.2005 Б.№30.
35. Яворский В.А. Планирование научного эксперимента и обработка экспериментальных данных – МУ.: МФТИ ФБТИ, 2011.
36. Новый справочник химика и технолога. В 2 ч. Ч. II: Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ / С.А. Апостолов [и др.], под общ. ред. Ю.В. Поконовой и В.И. Страхова. – СПб.: Профессионал, 2007. – 1142 с.
37. Н.Г. Бугай, А.И. Кривоног, В.В. Кривоног, В.Л. Фридрихсон. Волокнисто-пористые материалы из полимерных волокон в мелиоративном и гидротехническом строительстве и при очистке воды // Прикладная гидромеханика. 2007. №2-3. С.37-51.
38. Патент РФ № 2 311 228/С1, 27.11.2007. Сорбирующий материал // Патент России № 2 311 228. 2006 / Кудян С.Г, Сиканевич А.В, Гайдук В.Ф, Юркович А.В.

39. Композиция для получения волокнисто-пористого материала // Патент России № 2 001 921. 1991 / Шалабанова И.А, Моисеева Л.В, Бельник Е.А, Кухарчик М.М.
40. Klimov E. Extraordinary Solutions to the Problem of Wastewater Treatment from Heavy Metal Ions Using Nanomaterials// Young Scientist USA. – Auburn, WA: Lulu Press. – 2018. – Vol. 11. – P.3.
41. Hitomi K. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, Volume 61, Issue 8, 1 January 1997, Pages 1307–1311.
42. Murali kannan M., Vidhya S. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, Volume 45, Issue 1, 1 January 2018, Pages 31–41.
43. Пат.№2002805 РФ Способ переработки коллагенсодержащего материала /Моисеева Л.В,Шалабанова И.А.. Кухарчик М.М., Бельник Е.А. опуб. Б.И № 43-44,1993
44. Пат. № 2260607 РФ МПК C08L 89/04 Листовой пористый коллагенсодержащий материал и способ его получения/ Вайнерман Е.С., опубл. 20.09.2005 Б.№26.
45. Карасева М.С., Углеродные сорбенты на основе отечественных углей для экологических целей. // Недропользование XXI век, 2007 - №2. С. 72-76.
46. Медико-биологические основы безопасности жизнедеятельности : Лабораторный практикум: Учеб. пособие для студ. вузов / Н. Г. Занько, В. М. Ретнев. - 2-е изд., стер. - М. : Академия, 2007. - 250 с.
47. Влияние тяжелых металлов на процессы биохимического окисления органических веществ / Л. О. Никифорова, Л. М. Белопольский. - Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2015. - 81 с.