

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ИОНОВ Cu^{2+} и Ni^{2+} С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ

© 2015 г. В.А. Сомин, В.М. Осокин, Л.Ф. Комарова

ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова», г. Барнаул

Ключевые слова: сорбция, древесные отходы, загрязнение, ионы металлов.



В.А. Сомин



В.М. Осокин

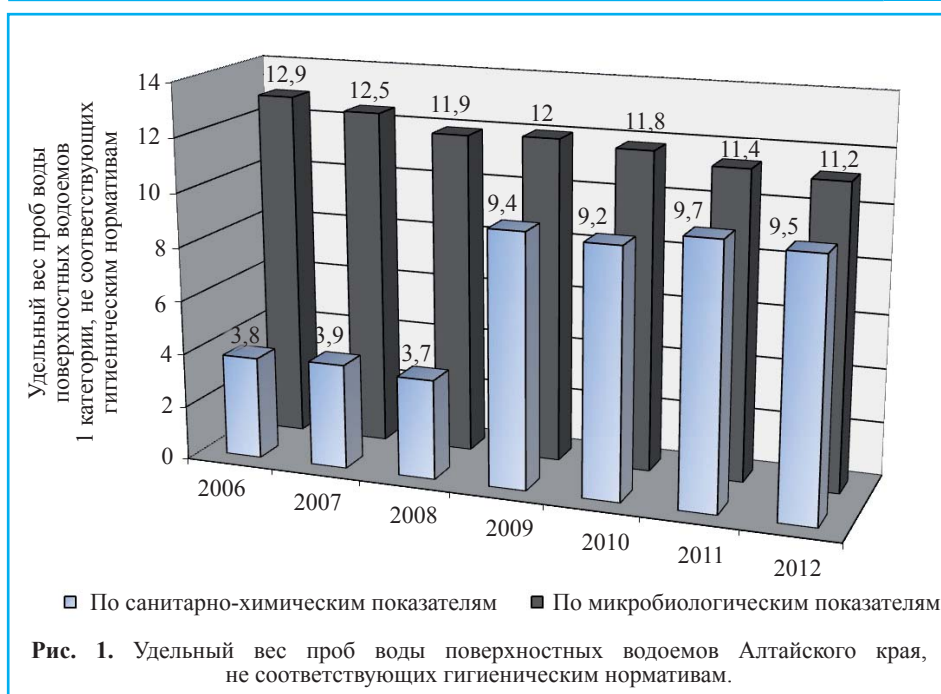


Л.Ф. Комарова

Представлены результаты исследований свойств сорбционных материалов на основе древесных опилок различных пород при очистке воды от ионов меди и никеля. Изучена статическая сорбционная емкость сорбентов, полученных обработкой различными модификаторами, определены параметры очистки в динамических условиях, проведена обработка полученных данных на соответствие теории Лэнгмюра.

Основными источниками загрязнения водных объектов Алтайского края соединениями металлов являются сточные воды химических, металлургических и машиностроительных производств, предприятий обрабатывающей и пищевой промышленности. Качество воды в крупнейших водных объектах остается достаточно низким (рис. 1). Доля проб воды, не соответствующих гигиеническим нормативам, составляет от 3,7 % по санитарно-химическим показателям до 12,9 % по микробиологическим [1, 2].

Вместе с тем потребность в воде постоянно увеличивается, что при весьма ограниченных запасах приводит к ее удорожанию. Поэтому снижение стоимости процессов очистки воды возможно путем создания новых технологий ее обработки, основанных на использовании современных высокоэффективных сорбционно-ионообменных материалов. Они должны



удовлетворять следующим требованиям: быть доступными, иметь высокую механическую прочность, способность к многократной регенерации, устойчивость к агрессивным средам. Такие сорбенты можно изготавливать из вторичного сырья, например, из отходов деревообрабатывающей промышленности, сельского хозяйства. Это позволит решить одновременно задачи очистки воды и утилизации отходов. Создание подобных материалов является наиболее перспективным направлением совершенствования систем очистки стоков, содержащих тяжелые металлы.

В качестве таких материалов могут быть использованы органические природные компоненты, обладающие, как правило, сорбционными свойствами, низкой стоимостью и доступностью, в частности, отходы деревообрабатывающих производств (опилки, кора, стружки), которые, как правило, являются бросовым сырьем и утилизируются на предприятиях в основном методом сжигания. В чистом виде это сырье обладает невысокой сорбционной способностью, поэтому требует дополнительной обработки, которую проводят различными методами.

Авторами [3] создан новый тип сорбционно-ионообменных материалов на основе древесных опилок, для чего сырье предварительно обрабатывали модификаторами, в качестве которых использовали растворы ортофосфорной, соляной и серной кислот и гидроксида натрия. Модификация заклю-

чалась в пропитке древесных опилок растворами в течение 24 ч при комнатной температуре, отмывке от избытка модифицирующих веществ водой до нейтральной реакции и последующей сушке при температуре 90 °С.

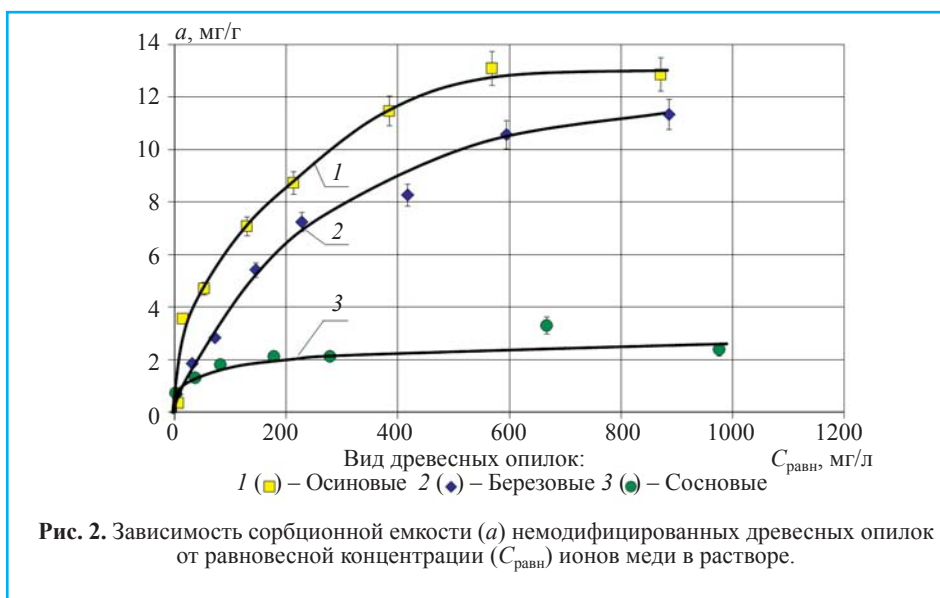
Перспективным является использование древесных опилок, которые в сочетании с бентонитом могут обеспечить достаточную эффективность очистки при сравнительно невысоких эксплуатационных затратах [4].

В ряде работ изложен способ получения сорбента путем обработки древесных опилок ортофосфорной кислотой в сочетании с диметилформамидом и мочевиной [5], карбамидом [6] с последующей сушкой, отмывкой и термообработкой. Разработанные материалы обладают высокими сорбционными характеристиками по отношению к ионам Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} . В качестве модификаторов возможно применение раствора трехзамещенного фосфорнокислого натрия, ализаринового красного и эриохрома черного, а также диангидридэтилендиаминтетра уксусной кислоты [7–9]. Данные сорбенты показали достаточно высокую эффективность и селективность по ионам Cu^{2+} , Zn^{2+} .

В Институте химии растворов РАН изучен процесс сорбции ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} на древесных сосновых опилках, подвергнутых различным способам модифицирования (выдержкой при высоких и низких температурах, обработкой растворами гидроксида натрия различной концентрации). Результаты испытаний модифицированных опилок при очистке промышленных сточных вод показали эффективность их использования для извлечения ионов тяжелых металлов, нефтепродуктов и поверхностно-активных веществ [10]. В [11] в качестве связующих при изготовлении материала из древесных опилок использовали эпоксидную смолу, парафин, дибутилфталат и полимерную матрицу, обладающую хемосорбционными свойствами. Установлено, что добавление связующих компонентов в сорбционные материалы приводит к увеличению их механической прочности, но снижает эффективность очистки стоков от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов. В Индии разработан способ получения материала для извлечения ионов тяжелых металлов путем обработки опилок с целью удаления лигнина, который, как показали исследования, приводил к снижению сорбционной емкости и окраске воды [12].

Объектами данного исследования стали древесные опилки различных видов (сосновые, березовые, осиновые) как в нативной форме, так и после модификации, и модельные растворы ионов меди и никеля различных концентраций.

Изучение сорбционной емкости проводили следующим образом: в колбы помещали навески массой по 1 г сорбционного материала, добавляли раствор соли меди (или никеля) объемом 100 мл с концентрацией ионов меди (никеля), равной 10, 50, 100, 150, 200, 300, 500, 800, 1000, 1200 мг/л



для каждой колбы. Затем содержимое каждой колбы перемешивали в течение 2 ч и проводили анализ каждого раствора на содержание ионов меди (никеля) фотоколориметрическим методом. Значение сорбционной емкости материала рассчитывали как разницу между начальной и конечной (равновесной) концентрацией раствора, отнесенной к единице массы сорбента.

Первоначально была изучена сорбция ионов меди на немодифицированных осиновых, березовых и сосновых опилках. Изотермы снимали для растворов, состав которых приведен выше, величина рН при этом составляла 6,5–7,2, что соответствует нахождению меди в форме ионов Cu^{2+} .

На рис. 2 приведены изотермы сорбции древесных опилок в нативной форме. Максимальная емкость отмечена для осиновых опилок (13 мг/г), наименьшая – для сосновых (3 мг/г).

Форма изотермы сорбции дает качественную информацию о природе взаимодействия «растворенное вещество–поверхность». Все полученные изотермы можно отнести к L-типу, характеризующему химическую природу адсорбции, т. е. сорбционный процесс обусловлен действием дисперсионных сил и образованием водородных связей [13].

Полученные изотермы были обработаны в координатах уравнения Лэнгмюра (рис. 3).

Как отражено на рис. 3, в изученном интервале концентраций ионов меди изотермы сорбции хорошо описываются уравнением Лэнгмюра. На основе изотермы сорбции путем графического решения данного уравнения

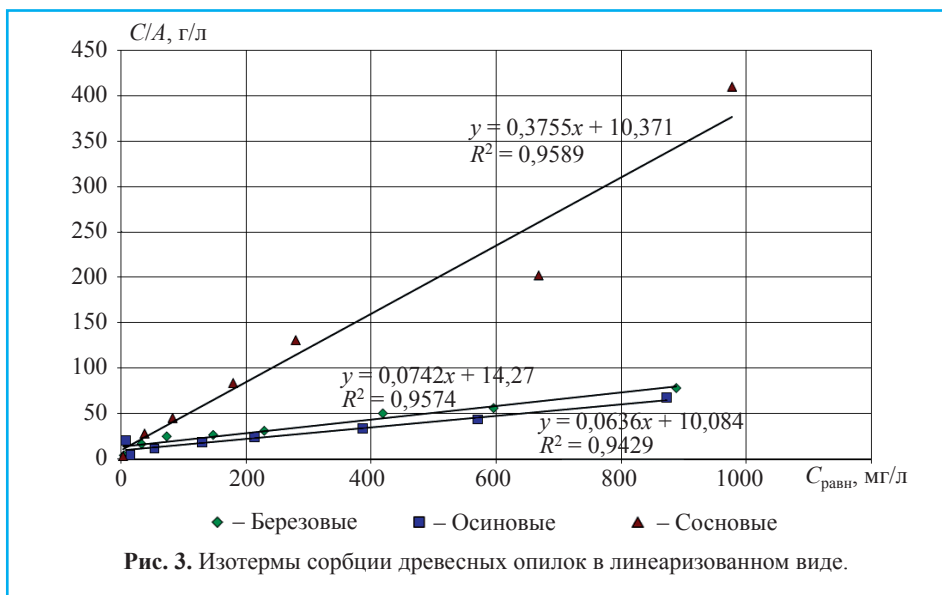
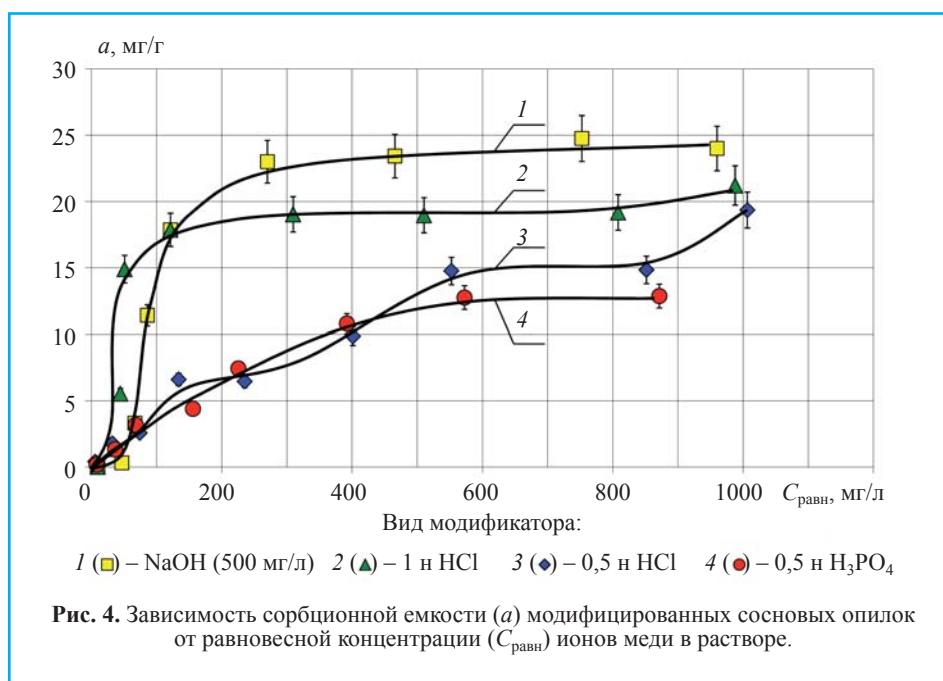


Таблица 1. Значения максимальной сорбционной емкости a_{\max} и константы адсорбционного равновесия b для изотерм сорбции различных опилок

Опилки	a_{\max}	b	Коэффициент корреляции
Сосновые	2,80	10,37	0,9589
Осиновые	12,36	10,08	0,9429
Березовые	10,95	14,27	0,9574

были определены максимальная сорбционная емкость a_{\max} и константа адсорбционного равновесия b , которые представлены в табл. 1. Очевидно, что наиболее родственны к извлекаемому компоненту березовые опилки.

Все виды указанных опилок в дальнейшем подвергали обработке растворами модификаторов, что приводило к изменению их физико-механических и сорбционных свойств. На рис. 4 представлены изотермы сорбции ионов меди на модифицированных сосновых опилках, являющихся наиболее распространенным видом древесных отходов. Аналогичные результаты получены при модификации березовых и осиновых опилок. Для образцов 1, 2, 4 изотермы сорбции ионов меди относятся к типу L2, описывающему сильное межмолекулярное взаимодействие в веществе сорбата. Изотерма сорбции на образце 3 относится к типу L3, что свидетельствует о наличии в материале наряду с микропорами мезо- и макропор. Максимальная степень извлечения ионов меди, до 24 мг/г, отмечена для опилок, обработанных раствором гидроксида натрия концентрацией 500 мг/л. Для опилок, модифицированных 1,0 н раствором



соляной кислоты, сорбционная обменная емкость не превышает 21 мг/г. Опилки, модифицированные 0,5 н раствором ортофосфорной и 0,5 н раствором соляной кислот, имеют сопоставимую сорбционную емкость в широком интервале концентраций, но более низкую по сравнению с образцами 1 и 2.

Сравнительный анализ влияния различных способов обработки древесных опилок на их сорбционные свойства показал, что модификация увеличивает емкость по ионам меди примерно в 4–7 раз, что можно объяснить тем, что в процессе обработки реагентами увеличивается удельная поверхность опилок, возрастает количество активных функциональных групп и их доступность для ионов металла.

Как показано на рис. 5, изотермы сорбции модифицированных опилок не согласуются с уравнением Лэнгмюра, за исключением материалов, обработанных HCl. Для изотермы опилок, модифицированных ортофосфорной кислотой, коэффициент корреляции составляет 0,6263, а наименьший отмечен для модификатора NaOH (0,0924), что позволяет предположить, что сорбция на данных материалах имеет не мономолекулярный характер.

На основе изотермы сорбции путем графического решения данного уравнения были определены максимальная сорбционная емкость a_{max} и константа адсорбционного равновесия b , которые представлены в табл. 2.

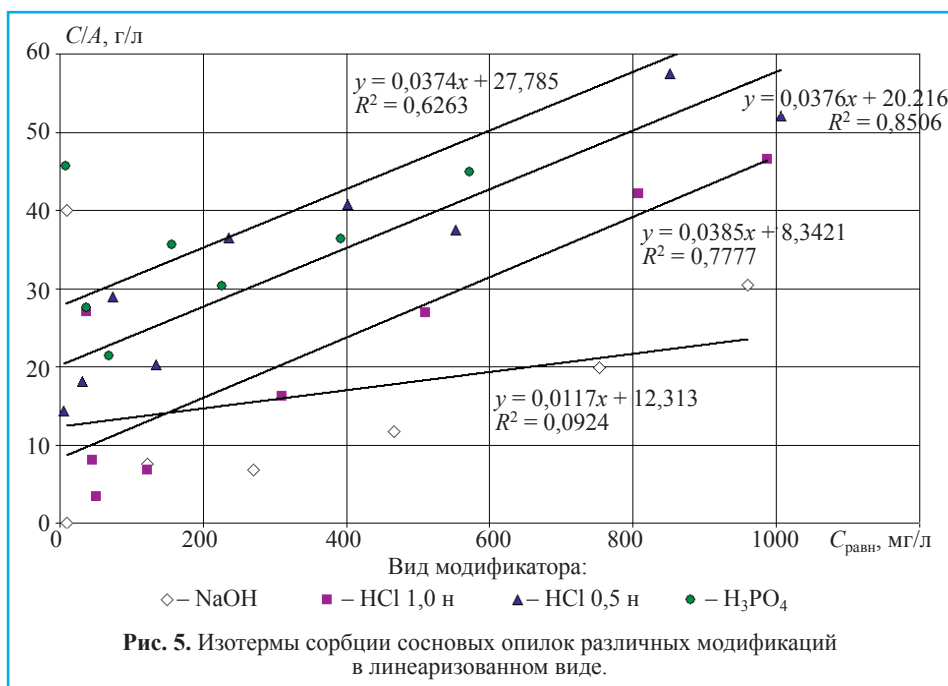
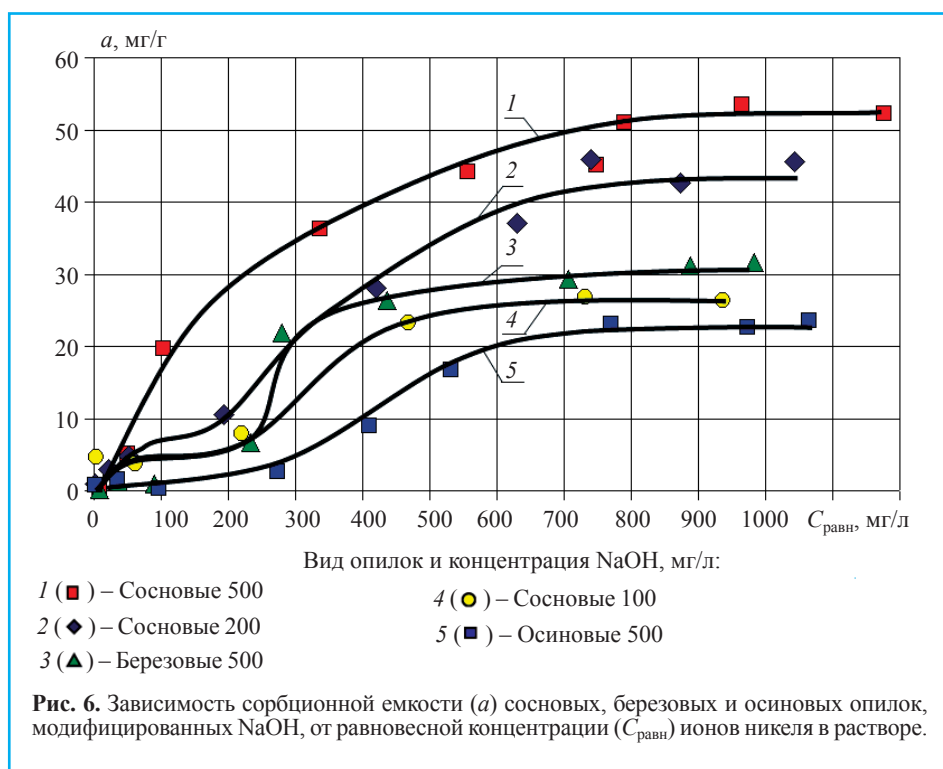


Таблица 2. Значения максимальной сорбционной емкости a_{\max} и константы адсорбционного равновесия b для изотерм сорбции опилок различных модификаций

Модификатор	a_{\max}	b	Коэффициент корреляции
NaOH	17,67	12,31	0,0924
HCl 1,0 н	18,38	8,34	0,7777
HCl 0,5 н	12,43	20,22	0,8506
H ₃ PO ₄	8,44	27,79	0,6263

Поскольку наиболее высокие результаты сорбции ионов Cu^{2+} были получены на материалах, обработанных гидроксидом натрия, на втором этапе исследований осуществлялся подбор его оптимальной концентрации. Для этого использовали растворы NaOH с концентрациями: 100, 200 и 500 мг/л.

Результаты изучения сорбционной емкости в статических условиях по отношению к ионам никеля представлены на рис. 6. Максимальная степень извлечения наблюдается у материала на основе сосновых опилок, модифицированных раствором гидроксида натрия концентрацией 500 мг/л, и составляет 52 мг/л. Наименьшая емкость характерна для осиновых опилок с концентрацией модификатора 500 мг/л (23 мг/г). Изменение сорбционной



емкости по сравнению с немодифицированными древесными опилками имеет другой характер, что, возможно, объясняется различной структурой материалов, и, следовательно, разной доступностью для модификаторов.

Свойства полученных материалов, а также традиционно применяемых сорбентов [14] представлены в табл. 3. По общему объему пор полученные материалы значительно превосходят известные марки углей АГ-2

Таблица 3. Свойства полученных материалов и традиционно применяемых сорбентов

Вид материала	Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Удельная площадь поверхности (по макро- и мезопорам), $\text{м}^2/\text{г}$	Максимальная сорбционная емкость по ионам меди	Максимальная сорбционная емкость по ионам никеля
Сосновые опилки, модифицированные H_3PO_4	1,69	1,28	13	47
Сосновые опилки, модифицированные NaOH 500 мг/л	2,70	1,35	25	53
Уголь марки АГ-2	0,6	2,00	18	28
Уголь марки БАУ	1,5	1,95	30	31

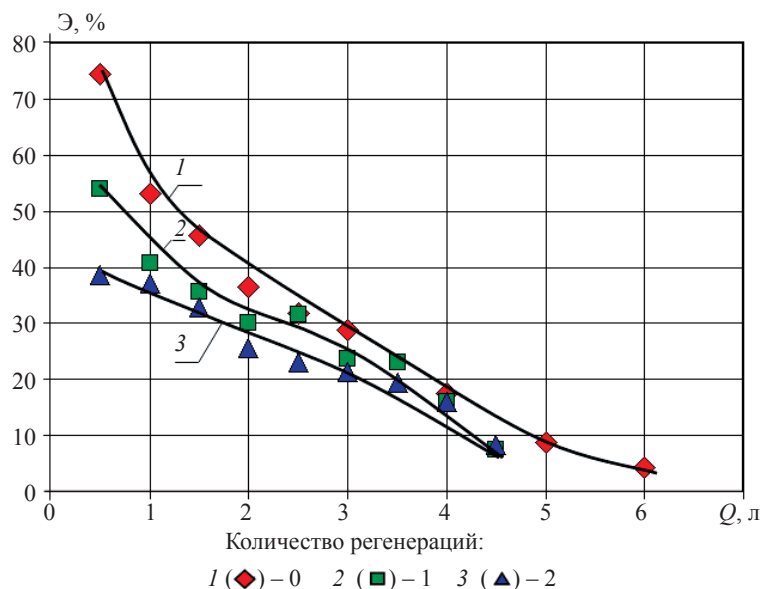


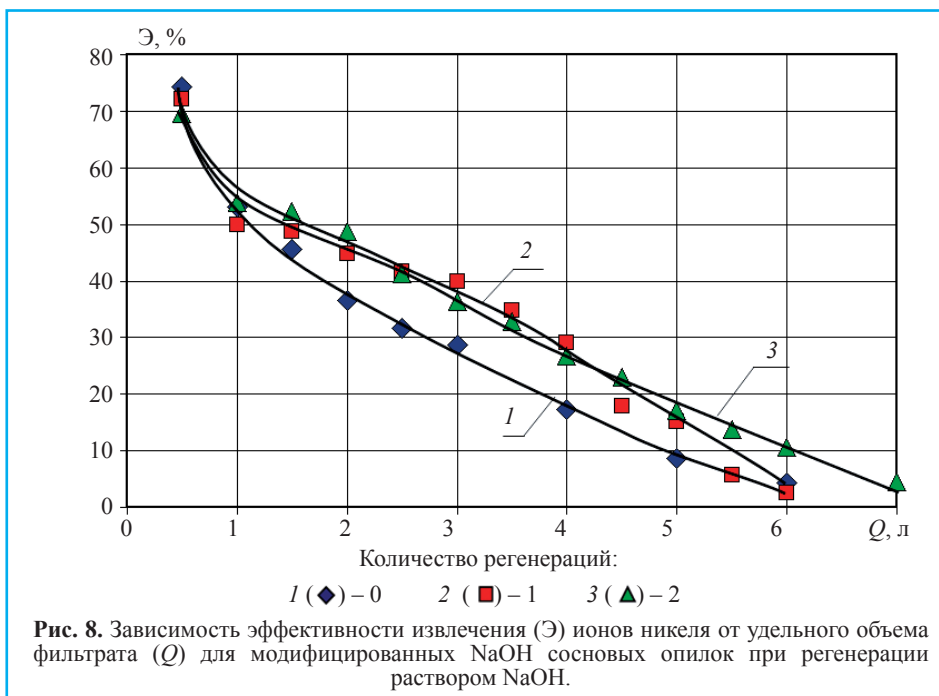
Рис. 7. Зависимость эффективности извлечения (Э) ионов никеля от удельного объема фильтрата (Q) для модифицированных NaOH сосновых опилок при регенерации раствором NaHCO₃.

и БАУ, однако удельная площадь поверхности у них несколько меньше, чем у активированных углей. Значение сорбционной емкости по ионам никеля выше у полученных сорбентов, по ионам меди сопоставимо с активированными углями.

Для исследований в динамических условиях были выбраны обработанные NaOH (500 мг/л) сосновые опилки, обладающие наибольшей сорбционной емкостью в статических условиях. Для восстановления сорбционных свойств материала проведены регенерации: растворами гидрокарбоната натрия и гидроксида натрия концентрациями 100 мг/л. На регенерированном сорбенте также была изучена эффективность извлечения ионов никеля в зависимости от удельного объема пропущенного раствора. Результаты экспериментов приведены на рис. 7 и 8.

Как отражено на рис. 7, наибольшая степень извлечения (75 %) соответствует пропусканию первых порций раствора, после чего плавно снижается до 5 % при значении удельного объема фильтрата 0,9 л/г. При первой регенерации раствором гидрокарбоната натрия начальная эффективность снизилась на 20 %, после второй – на 15 %.

При регенерации раствором гидроксида натрия (рис. 8) максимальная эффективность очистки практически не изменяется и составляет около 70 %. Кривые, как и в предыдущем случае, имеют ниспадающий характер.



Для материалов на основе модифицированных раствором NaOH (500 мг/л) сосновых опилок определены зависимости эффективности извлечения ионов никеля от времени: для свежеприготовленного сорбента через 13 мин эффективность очистки составила менее 50 %, через 65 мин 4 %, полная динамическая емкость сорбента достигается через 70 мин. После первой и второй регенерации раствором гидрокарбоната натрия емкость исчерпывается примерно через 53 мин.

При использовании в качестве регенерационного раствора гидроксида натрия эффективность очистки в первые 10 мин снижается резко, затем – более плавно. Отмечено, что регенерация незначительно увеличивает время достижения полной динамической емкости: с 67 до 75 мин, что может быть вызвано дополнительной модификацией опилок в результате проведения регенерации.

Выявлено, что регенерацию модифицированных гидроксидом натрия опилок эффективнее проводить этим же раствором концентрацией 100 мг/л, поскольку начальная эффективность очистки достаточно высока и практически не изменяется от числа регенераций. Продолжительность времени защитного действия фильтра, принятая за достижение 50 % эффекта очистки, после проведения второй регенерации раствором гидрокарбоната натрия не достигается, что говорит о нецелесообразности использования данного вида регенерационного раствора.

При регенерации раствором гидроксида натрия время защитного действия свежеприготовленного сорбента составило 14 мин, после проведения двух регенераций раствором гидроксида натрия увеличилось до 20 мин.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что сорбенты на основе древесных опилок могут быть неоднократно использованы для очистки воды от соединений тяжелых металлов, при этом возможна их регенерация раствором гидроксида натрия. Использование таких материалов позволит очистить сточные воды до нормативных показателей, регенерировать ценные компоненты и вернуть очищенную воду в производственный цикл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды в Алтайском крае». Барнаул, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013 гг.
2. Государственный доклад «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2009 году». М.: НИИ-Природа, 2010. 288 с.
3. Патент № 2460580 РФ. Способ получения сорбционного материала / В.А. Сомин, А.А. Фогель, Л.Ф. Комарова; заявл. 24.03.2011, опубл. 10.09.2012.
4. *Фогель А.А.* Очистка загрязненных вод с помощью новых фильтровально-сорбционных материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Барнаул, 2012. 16 с.
5. Патент № 2079359 РФ. Способ получения сорбентов / Б.А. Величко, Л.А. Шутова, А.А. Рыжакова, Г.В. Абрамова, А.С. Фоменко, А.И. Албулов; заявл. 28.07.1995; опубл. 20.05.1997.
6. Патент № 2291113 РФ. Способ очистки сточных вод от ионов хрома (III) и (VI) / И.Л. Жукова, С.Е. Орехова, В.А. Ашуйко, Л.И. Хмылко; заявл. 19.07.2005; опубл. 10.01.2005.
7. *Ahmed S.A.* Batch and fixed-bed column techniques for removal of Cu(II) and Fe(III) using carbohydrate natural polymer modified complexing agents / S.A. Ahmed // *Carbohydrate Polymers*. 2011. № 83. P. 1470–1478.
8. Патент № 2313388 РФ. Способ получения сорбента для очистки технологических сточных вод от ионов тяжелых металлов / В.В. Фомин, В.И. Каблуков, А.М. Мерзоев; заявл. 24.05.2006; опубл. 27.12.2007.
9. *Pereira F.V.* Removal of Zn²⁺ from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) / F.V. Pereira, L.V.A. Gurgel, L.F. Gil // *J. of Hazard. Mater.* 2010. № 176. P. 856–863.
10. *Багровская Н.А.* Сорбционные свойства модифицированных древесных опилок / Н.А. Багровская, Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, С.А. Лилин // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2006. № 14. С. 1–6.
11. *Макарова Ю.А.* Снижение влияния сточных вод химических и нефтехимических предприятий на водные объекты с применением сорбентов на основе модифицированных отходов производства агропромышленного комплекса: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2011. 18 с.
12. *Meena A.K.* Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*) / A.K. Meena, K. Kadirvelu, G.K. Mishra, C. Rajagopal, P.N. Nagar // *J. of Hazard. Mater.* 2008. № 150. P. 604–611.

13. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: пер. с англ. / под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. 488 с.
14. Водоподготовка: Справочник / под ред. С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.

Сведения об авторах:

Сомин Владимир Александрович, канд. техн. наук, доцент, кафедра химической техники и инженерной экологии, ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», 656038 г. Барнаул, пер. Некрасова, 64; e-mail: htie@mail.ru

Комарова Лариса Федоровна, д-р техн. наук, профессор, кафедра химической техники и инженерной экологии, ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», 656038 г. Барнаул, пер. Некрасова, 64; e-mail: htie@mail.ru

Осокин Владимир Михайлович, аспирант, ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», 656038 г. Барнаул, пер. Некрасова, 64; e-mail: htie@mail.ru