

УДК 628.543

Изучение сорбционных свойств материалов на основе отходов производства древесины и минерального сырья

А. А. ФОГЕЛЬ, В. А. СОМИН, Л. Ф. КОМАРОВА

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова,
проспект Ленина, 46, Барнаул 656038 (Россия)

E-mail: htie@mail.ru

(Поступила 27.12.10; после доработки 29.04.11)

Аннотация

Изучен способ получения сорбента на основе бентонитовых глин и древесных опилок. Рассмотрены различные виды модификации опилок, исследованы кинетика и статика сорбции ионов меди из водных растворов на указанных материалах. Определены механические свойства и осуществлен выбор состава материала, оптимального для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: сорбент, модификация, древесные опилки, бентонитовые глины, сорбция, статика и кинетика процесса сорбции, очистка воды

ВВЕДЕНИЕ

Охрана окружающей среды от различного рода загрязнений (твердых, жидких, газообразных) является актуальной задачей. Кардинальное решение данной проблемы состоит в разработке и внедрении экологически безопасных и малоотходных технологических процессов и производств.

Из числа опасных загрязнителей широко распространены тяжелые металлы, такие как медь, свинец, железо, никель и цинк, образующиеся на предприятиях черной и цветной металлургии, машиностроения. Будучи опасными веществами, при взаимодействии с другими веществами они могут образовывать чрезвычайно токсичные соединения. Тяжелые металлы, включаясь в пищевую цепь, способны концентрироваться в организмах до количеств, в сотни и тысячи раз превосходящих их содержание в окружающей среде. Кроме того, металлы обладают ярко выраженным эффектом суммации, из-за чего совместное присутствие нескольких элементов значительно усиливает их токсическое действие [1].

В настоящее время эффективными способами очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов считаются сорбционно-ионообменные. Однако широкое использование сорбционных материалов на предприятиях сдерживается их высокой стоимостью, недостаточной эффективностью и узким ассортиментом. Исследования последних лет показывают, что вместо дорогих синтетических сорбентов могут успешно применяться сорбенты, полученные из природного сырья или отходов производств.

В качестве последних могут использоваться различные продукты растительного происхождения, например семена люцерны, клевера, фасоли [2], рисовая шелуха [3], пневая древесина торфяной залежи [4], древесные опилки [2, 5, 6], а также минеральное сырье, например базальтовое волокно [7], бентонитовые глины [8].

Учитывая значительное количество деревоперерабатывающих предприятий на территории России, одно из перспективных направлений разработки сорбентов на основе природных материалов – использование древесных отходов, в частности опилок. Процессы

переработки древесины отличаются сравнительно невысокими коэффициентами использования сырья и образованием большого числа отходов, из-за которых из хозяйственного оборота исключаются значительные территории. При длительном хранении древесные отходы разлагаются с выделением углекислого газа, фенольных соединений и других веществ, которые обладают токсичными и мутагенными свойствами. В этой связи проблема рационального использования древесного сырья представляется важной с точки зрения предотвращения загрязнения окружающей среды и выбора оптимальных направлений использования древесных отходов.

Однако невысокие сорбционные характеристики природных материалов сдерживают их неопосредственное применение в качестве сорбентов. В этой связи актуальное значение имеет задача повышения сорбционных свойств природных материалов путем применения различных способов модификации с использованием доступных реагентов и простых технологических операций.

Цель данной работы – создание нового сорбционного материала на основе древесных опилок и минерального сырья (бентонитовых глин) для очистки сточных вод от ионов меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основы для получения сорбента нами предложено использовать отходы деревообрабатывающей промышленности – древесные опилки. Как показали проведенные исследования, их сорбционная емкость по ионам меди незначительна и составляет около 7 мг/г [9].

Для увеличения поглотительной способности сорбентов применяются различные способы обработки исходного материала – механические, физические, химические и физико-химические, включая термическую обработку сырья.

С целью увеличения сорбционной емкости на опилки наносилась бентонитовая глина с предварительной активацией 5 % раствором карбоната натрия. Глинистый сорбент в виде порошка вносили непосредственно в раствор соды из расчета 10 г сорбента на 100 г содового раствора. Содержимое емкости перемешивали и оставляли на 1 сут для набухания и протекания обменных реакций, далее промывали водой для

удаления остатков солей. Промытую суспензию отделяли и подвергали термической активации при 150 °С, после чего измельчали.

Опилки также подвергались предварительной модификации. В качестве модификаторов использовались растворы ортофосфорной (5 %), соляной (0,5, 1,0 М) кислот и гидроксида натрия (0,5 %). Обработка заключалась в пропитке опилок указанными растворами в течение 24 ч при комнатной температуре, отмывке от избытка модифицирующих веществ дистиллированной водой и последующей сушке при температуре 120 °С.

Сорбционная емкость материалов изучалась в статических условиях при постоянной температуре 20 °С. Для этого были приготовлены модельные растворы с содержанием ионов меди от 10 до 1000 мг/л. В каждую колбу с раствором добавлялось по 1 г сорбента. Содержимое колб непрерывно перемешивалось в течение заданного времени, затем суспензии отстаивали и проводили анализ осветленного раствора на ионы меди фотоколориметрическим методом, описанным в работе [10]. Погрешность эксперимента не превышала 10 %.

Для получения кинетических кривых сорбции навески сорбента помещали в модельные растворы ионов меди и выдерживали в течение 2–48 ч, определяя через фиксированные промежутки времени текущую концентрацию ионов меди в растворе.

Количество сорбированного металла (сорбционная емкость A , мг/г) рассчитывали по формуле $A = [(C_{исх} - C_{равн})/m \cdot 1000]V$ где $C_{исх}$, $C_{равн}$ – исходная и равновесная концентрации ионов меди в растворе соответственно, мг/л; m – масса навески сорбента, г; V – объем пробы, мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнительный анализ влияния различных способов обработки древесных опилок на их сорбционные свойства показал, что сорбционная емкость модифицированных опилок по отношению к ионам меди примерно в 1,5 раза выше по сравнению с таковой для немодифицированных опилок.

На рис. 1 приведены изотермы сорбции ионов меди на модифицированных опилках.

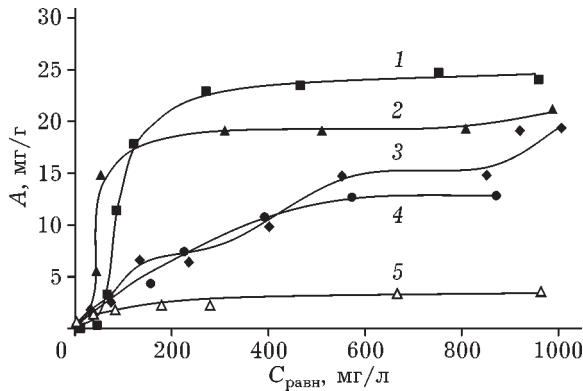


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости модифицированных опилок (A) от равновесной концентрации ионов меди в растворе ($C_{равн}$). Модификатор: 1–3 – р-р NaOH (1), 1.0 (2) и 0.5 М HCl (3), 4 – 5% р-р H_3PO_4 , 5 – без модификации.

Максимальная степень извлечения ионов меди отмечена для опилок, обработанных раствором щелочи (кривая 1), и достигает 24 мг/г. Высокие результаты (до 21 мг/г) показали опилки, модифицированные раствором 1.0 М HCl (кривая 2). Опилки, модифицированные раствором 0.5 М HCl и 5% раствором ортофосфорной кислоты (кривые 3, 4 соответственно), имеют сопоставимую сорбционную емкость в широком интервале концентраций, но более низкую по сравнению с рассмотренными выше.

Кривые 1, 2 соответствуют изотермам сорбции ионов меди V типа по классификации БЭТ [8], описывающим сильное межмолекулярное взаимодействие в веществе сорбата. Изотерма сорбции образца опилок, модифицированных раствором 0.5 М HCl (кривая 3) относится к IV типу, что свидетельствует о наличии в материале микро-, мезо- и макропор и, следовательно, о проявлении полимолекулярной адсорбции. Исключение составляют немодифицированные опилки и опилки, модифицированные ортофосфорной кислотой, изотермы адсорбции ионов меди на которых могут быть отнесены к I типу и описаны теорией мономолекулярной адсорбции в микропорах.

Улучшение сорбционных свойств модифицированных древесных опилок по сравнению с немодифицированными, по-видимому, связано с тем, что в процессе обработки реагентами предположительно увеличиваются удельная поверхность опилок и количество активных функциональных групп и их доступность для ионов металла.

Бентонитовые глины – природные неорганические материалы, обладающие низкой стоимостью, доступностью, развитой микропористой структурой, а следовательно, и высокими сорбционными свойствами. Как показали ранее проведенные исследования по извлечению ионов тяжелых металлов, бентониты обладают большей сорбционной емкостью по сравнению с древесными опилками [9]. Ранее нами была исследована сорбционная емкость бентонитовых глин Таганского и Хакасского месторождений, которая составила 25 и 50 мг/г соответственно.

Для увеличения и регулирования пористой структуры, изменения химической природы поверхности и увеличения сорбционной емкости бентонитовые глины подвергали различным видам активации. Проведенные ранее исследования показали, что для активации бентонита эффективнее использовать раствор карбоната натрия, нежели хлорида натрия, так как в этом случае сорбционная емкость значительно возрастает (до 65 мг/г для таганского бентонита и до 70 мг/г для хакасского) [11]. Именно бентонит содовой активации использовался для приготовления сорбционно-ионообменного материала.

Для получения сорбционного материала опилки различных модификаций поочередно смешивали с бентонитом содовой активации в соотношении бентонит : опилки, равном 1 : 2. Далее смесь высушивали, измельчали и подвергали термической обработке.

На рис. 2 приведены изотермы сорбции ионов меди на материале с бентонитом содо-

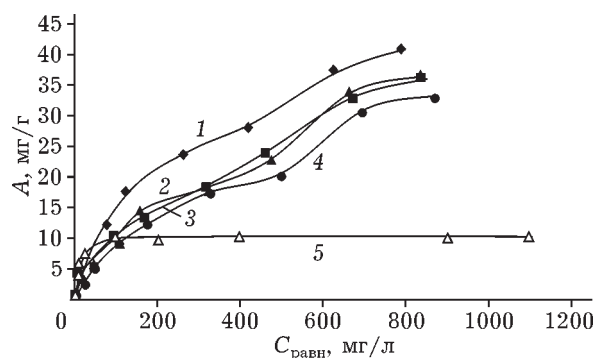


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости A материалов на основе бентонита и опилок от равновесной концентрации $C_{равн}$ ионов меди в растворе. Модификатор: 1–3 – р-р NaOH (1), 1.0 (2) и 0.5 М HCl (3), 4 – 5% р-р H_3PO_4 , 5 – без модификации.

вой активации Хакасского месторождения и опилками различной модификации. Видно, что использование в составе материала модифицированных древесных опилок способствует значительному повышению его сорбционной емкости. Максимальная степень извлечения ионов меди наблюдается при предварительной обработке опилок раствором NaOH (кривая 1) и достигает 40 мг/г. Для материалов с обработкой растворами 1.0 и 0.5 М HCl (кривые 2 и 3 соответственно) сорбционная емкость составила 36 мг/г.

По виду зависимости сорбционной емкости от равновесной концентрации можно сделать вывод, что изотермы сорбции для всех материалов (см. рис. 2), за исключением сорбента без предварительной обработки опилок, относятся к IV типу по классификации БЭТ. Этот факт указывает на смешанную структуру материала с сочетанием микро- и макропор. Изотермы сорбции для немодифицированного образца (кривая 5) соответствуют I типу, и в данном случае преобладает взаимодействие сорбата с растворителем.

Нами определено время установления равновесия при сорбции ионов Cu(II) на полученных материалах из водных растворов. На рис. 3 приведена зависимость сорбционной емкости от времени сорбции для ионов меди на материале из хакасского бентонита содовой активации и опилок, модифицированных раствором 0.5 М HCl. Видно, что равновесие в распределении ионов меди между раствором и сорбентом устанавливается сравнительно медленно, примерно через 6 ч после начала сорбции. При использовании в приготовлении материала опилок других видов модификации сорбционное равновесие наступает через аналогичный промежуток времени.

При применении сорбентов в фильтровальных аппаратах наряду с сорбционными важное значение имеют и механические свойства.

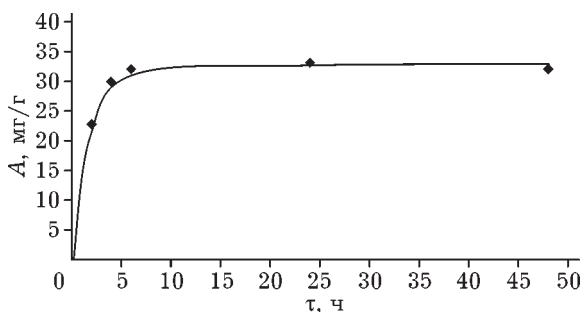


Рис. 3. Кинетика сорбции ионов меди на материале из хакасского бентонита содовой активации и опилок, модифицированных раствором 0.5 М HCl. A – сорбционная емкость, φ – время сорбции.

Они позволяют определить возможность проведения регенерации материала, на которую влияет степень истирания материала. Таким образом, одна из основных характеристик сорбента – механическая прочность на истирание. Другая важная характеристика – параметры пористости структуры материала, которая определяет макросвойства сорбента.

Для выбора лучшего модификатора материала определены механическая прочность на истирание и суммарный объем пор полученных сорбентов (табл. 1) [12, 13].

Наибольшая механическая прочность наблюдается у материала с опилками, модифицированными 5 % раствором ортофосфорной кислоты. Сорбенты с использованием в качестве модификатора растворов соляной кислоты имеют схожую прочность. Наименьшая механическая прочность характерна для материала с опилками, обработанными гидроксидом натрия. При этом наибольший суммарный объем пор имеет материал, при получении которого в качестве модификатора использован раствор 0.5 М HCl.

Полученный сорбент после использования можно многократно регенерировать раствором соды. Отработанный сорбент после регенерации (т. е. без загрязнений) может быть утили-

ТАБЛИЦА 1

Механические свойства полученного сорбента

Параметр	Модификатор (раствор)			
	5 % H ₃ PO ₄	0.5 М HCl	1 М HCl	0.5 % NaOH
Прочность на истирание, %	48.9	42.5	41.0	26.5
Суммарный объем пор, г/г	2.2	3.3	2.4	3.0

зирован методом сжигания, при этом несгоревшую минеральную фракцию (бентонитовую глину и золу) можно повторно использовать при получении новых порций материала.

Проведенные исследования показали, что сорбент на основе бентонита содовой активации и модифицированных древесных опилок может применяться для очистки воды от соединений меди. Для улучшения сорбционных свойств древесных опилок и лучшего закрепления бентонитовой глины нами рекомендовано использовать в качестве модификатора раствор 0.5 М HCl, так как это обеспечивает достаточные механические и сорбционные свойства.

Применение данного материала позволит сократить расходы по очистке воды и создать замкнутый водооборотный цикл, снизив нагрузку на окружающую среду.

ВЫВОДЫ

1. Определено, что при модификации древесных опилок сорбционная емкость по отношению к ионам тяжелых металлов увеличивается в среднем в 1.5 раза.

2. Установлено, что сорбент на основе бентонитовых глин содовой активации и древесных опилок эффективен для удаления ионов меди, а использование в составе материала модифицированных древесных опилок повышает сорбционную емкость в среднем в 3.5 раза.

3. Выявлено, что в качестве модификатора древесных опилок предпочтительно исполь-

зовать раствор 0.5 М HCl, так как при этом достигается наибольшее увеличение механических и сорбционных свойств материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Зайцев В. Ф., Григорьев В. А., Крючков В. Н. // Вестн. АТИМРПиХ. 1993. № 4. С. 69–71.
- 2 Зубарева Г. И., Филиппева М. Н., Дегтев М. И. // Экология и пром-сть России. 2005. № 2. С. 30–33.
- 3 Шевелева И. В., Холомейдик А. Н., Войт А. В., Земнухова Л. А. // Химия раст. сырья. 2009. № 4. С. 171–176.
- 4 Пат. № 251449 С1 РФ, 2005.
- 5 Багровская Н. А., Никифорова Т. Е., Козлов В. А., Лилин С. А. // Химия уст. разв. 2006. Т. 14, № 1. С. 1–7.
- 6 Пат. № 2394628 РФ, МПК В01D39/14, В01J39/16, В01J20/12, В01J20/22. Способ получения сорбционно-ионообменного материала / Сомин В. А., Комарова Л. Ф., Кондратюк Е. В., Куртукова Л. В., Лебедев И. А.; заявл. 17.03.2009; опубл. 20.07.2010.
- 7 Пат. № 2345834 РФ, МПК⁵¹ В01J20/16, В01D39/06. Способ получения фильтровально-сорбционного материала / Кондратюк Е. В., Комарова Л. Ф., Лебедев И. А., Сомин В. А.; заявл. 23.07.2007; опубл. 10.02.2009.
- 8 Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л: Химия, 1982. 168 с.
- 9 Сомин В. А., Комарова Л. Ф. // Ползуновский вестн. 2009. № 3. С. 356–360.
- 10 Государственный контроль качества воды. 2-е изд., перераб. и доп. М.: ИПК изд-во стандартов, 2003. 776 с.
- 11 Фогель А. А., Сомин В. А., Сухорукова О. В. // Сб. материалов XIII Междунар. экологической студенческой конф. “Экология России и сопредельных территорий” (МЭСК-2008), Новосибирск, 2008. С. 107–108.
- 12 ГОСТ 16188–70. Сорбенты. Метод определения прочности при истирании.
- 13 ГОСТ 17219–71. Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде.