

УДК 628.339

АНАЛИЗ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПРИРОДНОГО И ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Борисова В.Ю., Завалюев В.Э., Кондакова Н.В., Хайсерова Л.Я.

ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», Новочеркасск, e-mail: vita-borisova@yandex.ru

Настоящая статья посвящена анализу существующих и исследуемых материалов природного и промышленного происхождения, с помощью которых осуществляется физико-химическая очистка сточных вод. Наряду с уже известным активированным углем используются различные его модификации, в том числе и порошкообразная. Применяются сорбенты из цеолитов, «шоколадных глин», в основном для вод с высоким содержанием. Сорбционные установки, как правило, устраивают в виде фильтров, которые могут быть вертикальными или горизонтальными, напорными или безнапорными. Известны установки с загрузкой из гранулированного синтетического материала – пенополиуретана. Но больший интерес представляют материалы из косточек абрикоса, лузги подсолнечника и других отходов растительного происхождения. Это наиболее экономичный материал, так как является вторсырьем, и произрастает во многих регионах. Вопрос остается лишь в выборе обработки, повышающей сорбционные свойства.

Ключевые слова: сорбционные свойства, сточные воды, активированные угли, цеолиты, адсорбтив, адсорбат

ANALYSIS OF SORPTION PROPERTIES OF MATERIALS OF NATURAL AND INDUSTRIAL ORIGIN

Borisova V.Yu., Zavalyuev V.E., Kondakova N.V., Khayserova L.Ya.

Platov South-Russia State Polytechnic University (NPI, Novocherkassk, e-mail: vita-borisova@yandex.ru

This article is devoted to analysis of existing and tested materials of natural and industrial origin by means of which the physico-chemical wastewater treatment. Along with the already known activated carbon is used in various modifications, including, and powder. Apply sorbents of zeolites, «chocolate clays», mainly for waters with high salinity. Sorption unit, as a rule, satisfied in the form of filters that can be vertical or horizontal, pressure or gravity. The known installation with the loading of the granular synthetic material – polyurethane foam. But more interesting are the materials from apricot pits, sunflower husks and other wastes of vegetable origin. This is the most economical material, as it is a raw material. And grows in many regions. The only question remains in the choice of treatment to improve sorption properties.

Keywords: sorption properties, waste water, activated carbons, zeolites, adsorptive, adsorbate

В настоящее время одними из наиболее эффективных методов очистки сточных вод от специфических загрязнений признаны физико-химические методы, а именно процессы сорбции.

Вопросами изучения сорбционных качеств материалов естественного и искусственного происхождения занимаются ученые многих стран, в том числе и нашей.

Сорбционные явления основаны на физическом и химическом взаимодействии сорбата и сорбента. Материал, на поверхности или в объеме пор которого происходит концентрирование поглощаемого вещества, называют сорбентом, а само вещество – сорбатом [5].

Адсорбция из водных растворов – процесс сложный, и поэтому, несмотря на многовековое практическое использование, пока отсутствуют универсальные расчетные зависимости, описывающие процесс очистки от разного вида загрязнений. Ос-

новную информацию о сорбционных свойствах материала и характере адсорбции на нем определенных веществ содержат изотермы адсорбции – зависимости концентраций сорбата на сорбенте, или адсорбционной емкости (A , мг/л), от концентрации сорбируемого вещества в растворе (C , мг/л) при постоянной температуре: $L = f(C)T$.

В качестве адсорбентов применяют природные и искусственные материалы. Выпускаемые промышленностью адсорбенты должны удовлетворять определенным стандартным показателям, в числе которых прочность на истирание, сорбционная емкость и др.

Сорбционные установки, как правило, устраивают в виде фильтров, которые могут быть вертикальными или горизонтальными, напорными или безнапорными (рис. 1). Скорость фильтрации зависит от крупности фильтрующего материала, принимает в среднем 2 м/ч [7, 8].



Рис. 1. Сорбционная установка

Как уже отмечалось ранее, для сорбционной очистки воды используют множество материалов естественного и искусственного происхождения, однако чаще других применяют активированный уголь АУ (рис. 2).



Рис. 2. Вид АУ

Несмотря на интенсивные поиски заменителей, пока не удалось найти иного материала, который был бы столь эффективен в качестве сорбента, как АУ [9]. В настоящее время для сорбции из водных растворов используют гранулированные (ГАУ) и порошкообразные (ПАУ) угли, а также углеродные волокна.

В МИСИ имени В.В. Куйбышева разработан способ сорбционной очистки сточных вод фильтрованием через тонкодисперсный активированный уголь [9]. Способ базируется на использовании в качестве адсорбентов намывных фильтров. Технологическая

схема представлена несколькими намывными фильтрами. Первый из них с загрузкой вспомогательного фильтрующего порошка (диатомита, перлита и др.) устанавливается для задержания взвешенных загрязнений. Последующие фильтры представляют собой адсорберы с развитой поверхностью фазового контакта за счет того, что тонкодисперсный активированный уголь располагается на значительной поверхности намывных фильтров. Противоток в схеме организован переключением аппаратов с недонасыщенным углем навстречу сточной воде. Фильтрующий слой на внутреннюю поверхность фильтра намывается из бака-суспензатора с помощью насоса. Удаление (смыв) отработанного материала осуществляется обратным током воды. Смыв перлита производится после потери давления в нем 0,36 МПа, смыв угля – только с первого по ходу воды адсорбера при истощении его сорбционной способности.

В отличие от ионитов диапазон применения пористых сорбционных материалов, основными представителями которых являются активированные угли и силикагель, значительно шире. Они могут использоваться для очистки как растворов, так и паровоздушных смесей. Сфера применения определяется структурой используемого материала.

Порошкообразный активный уголь имеет развитую поверхность, что обуславливает его высокие сорбционные свойства. Скорость адсорбции растворенных загрязнений ПАУ очень высокая: менее чем за 10 мин

контакта с водой достигается равновесное состояние. Вследствие малого размера частиц ПАУ применяют в виде суспензий, которые вводят в отстойники либо используют при фильтрации в качестве намывного материала. В последнем случае могут быть применены различные типы намывных фильтров: патронные, дисковые, камерные, а также с центробежной выгрузкой осадка.

Процесс получения активированного угля из активного ила, предварительно высушенного до влажности 5–10%, сводится к термическому разложению (деструкции) органического материала до получения карбонизованного остатка (полукокса) и последующей активации его водяным перегретым паром. В результате воздействия паром происходит удаление углеводов и смолистых веществ с поверхности полукокса, который после этого получается более разрыхленным, с развитой пористой структурой. Наиболее целесообразная температура водяного пара определена в 700°C. Более высокая температура ведет к резкому увеличению зольности, обгару угля и падению его сорбционной способности. Оптимальная продолжительность активации, как показали опыты, равна 60 мин. При большей продолжительности увеличивается обгар и зольность активированного угля [9].

Ультрафильтрационные системы за счет поверхностей фильтрации и прочной структуры материала мембран обеспечивают разделение растворов без потерь и чистый фильтрат от взвесей. Поэтому ультрафильтрацию часто используют для улавливания волокон и частиц из фильтрата после использования волокнистых и зернистых фильтров ионообменных и сорбционных систем. Область использования ультрафильтрации постоянно растет. Причина – возможность восстановления из сточных вод ценных компонентов, которые другим способом восстановить очень трудно или вообще невозможно.

Из недавно опубликованных исследований стало известно, что в мире используется кипящий слой материала с сорбционными и каталитическими свойствами [11].

При пиролизе отходов древесины по известной технологии образуется полидисперсный порошок с размерами частиц 0,3–0,7 мм. Сорбционная емкость такого нефтесорбента «Илокора» составляет 8,0–8,8 г нефти на 1 г сорбента. Удельная поверхность сорбента, определенная методом ртутной порометрии, колеблется в пределах 2840–3660 мг/г. Плотность

«Илокора» – 0,82–0,87 г/см³, насыпная масса – 82 кг/м³. Разработанный материал является экологически чистым, не оказывающим даже незначительного отрицательного влияния на все звенья экологической цепи природных экосистем, в первую очередь биологических объектов, вплоть до генетического уровня.

В Харьковском отделении ВНИИ ВОДГЕО были проведены исследования по доочистке биологически очищенных сточных вод на фильтрах, в которых в качестве загрузки использовался гранулированный синтетический материал – пенополиуретан (поролон) [4]. Характерными особенностями поролона помимо его малого объемного веса 0,028–0,045 г/см³ и высокой пористости 90–92% являются его упругость и эластичность, а также высокие сорбционные и адгезионные свойства.

Следующий метод – ионообменный метод фильтрации. Он требует для своей реализации ионитов – ионообменных (катионных и анионных) смол или искусственных материалов с такими же свойствами. Эти свойства состоят в том, что ионообменный материал способен захватывать из воды одни ионы, насыщая ее другими ионами, входящими в его состав.

Для очистки воды все большее применение находят неуглеродные сорбенты естественного и искусственного происхождения (глинистые породы, цеолиты, «шоколадные» глины и некоторые другие материалы) (рис. 3) [1, 6].



Рис. 3. «Шоколадная» глина

Использование таких сорбентов обусловлено достаточно высокой сорбционной емкостью их, избирательностью, катионообменными свойствами некоторых из них, сравнительно низкой стоимостью и доступностью (иногда – как местного материала).

Так, на крупных производствах, имеющих свои ТЭЦ, а также на ГРЭС накапливаются большие количества золы и шлака. Измельченное состояние, особенно летучей золы, количество которой составляет около 70–75% всей суммы образующихся золы и шлака, привели к мысли, что этот материал, обладая развитой поверхностью, может проявлять сорбционные свойства. Большие массы золы и шлака, образующиеся в топках, выдвинули новый, более дешевый способ их удаления – гидрозолоудаление.

Относительно хорошие результаты по сорбции ионов таких металлов, как медь и цинк, были получены в опытах с использованием в качестве сорбента шлака свинцовой плавки: степень очистки от меди и цинка составила 95–98%. Немагнитная фракция клинкера способна извлекать из раствора меди и мышьяк на 90–95%, но для очистки сточных вод от цинка этот материал непригоден. Незначительна сорбционная емкость по меди и цинку у шлака отражательной плавки сульфидных медных концентратов. Наилучшие результаты получены в опытах с использованием актюбинского феррохромового шлака; его сорбционная емкость возрастает с увеличением содержания в нем оксида кальция. Использование высокоосновных шлаков позволяет очищать растворы от ионов цветных металлов до ПДК. Наиболее активный феррохромовый шлак имеет емкость по меди 80–100 и по цинку 50–60 мг/г. Промышленные испытания с использованием феррохромового шлака показали реальную возможность очистки промышленных сточных вод от ионов цинка, меди, кадмия, свинца и других компонентов.

Известны производства сорбционных материалов из отходов, получаемых при утилизации автомобильных шин за счет низкотемпературного пиролиза, протека-

ющего при (250–400)°С (рис. 4). Образующийся твердый остаток, как показали результаты элементного анализа, содержит до 95% мас. углерода (в пересчете на сухое беззольное вещество).

Величина удельной поверхности составляет 32 м²/г, сорбционная активность данного продукта, найденная по различным методикам, позволяет использовать его в процессах сорбции.

Поэтому оценку сорбционных свойств проводили путем сравнения результатов измерений с помощью различных адсорбтивов: метиленового голубого, фенола, йода.

Адсорбция метиленового голубого дает представление о поверхности сорбента, образованной порами с диаметрами больше 1,5 нм. В исследуемом диапазоне концентраций максимальная величина сорбционной емкости твердого остатка пиролиза автомобильных шин составила 320 мг/г, что не ниже аналогичной величины для известных марок активных углей [3, 5].

Аналогичный опыт проведен для метиленового красного (остаточную концентрацию красителя определяли фотометрическим методом), в результате была найдена сорбционная емкость, равная 450 мг/г.

Адсорбцию фенола проводили из растворов в диапазоне исходных концентраций 1,0–10,0 ммоль/дм³. Найденная величина сорбционной емкости составила 244 мг/г, что согласуется с литературными данными, приведенными для адсорбции фенола из водных растворов на угле КАД.

Таким образом, результаты выполненных исследований свидетельствуют о возможности использования твердого остатка низкотемпературного пиролиза автомобильных шин в качестве сорбента для удаления некоторых органических загрязнений для очистки сточных вод.



Рис. 4. Материал из отработанных шин

Проанализирована перспективность получения из вторичного растительного сырья материалов, обладающих адсорбционными свойствами [10]. Получены новые сорбционные материалы на основе лузги подсолнечника и шелухи гречихи (рис. 5).



Рис. 5. Материал на основе лузги подсолнечника

Сорбенты получали путем обработки исходного воздушно-сухого сырья горячей дистиллированной водой (90°C), а затем – водным раствором этилового спирта (1:1). После этого замачивали в концентрированной соляной кислоте с последующей обработкой концентрированным раствором едкого натра в течение двух часов при комнатной температуре. Другой способ заключался в замораживании промытого сырья при температуре –20°C в течение 50 часов, после чего размораживали с помощью водяного пара при температуре 100°C. Была исследована их адсорбционная способность. Показано, что наибольшей эффективностью обладает материал из шелухи гречихи, последовательно обработанный концентрированной соляной кислотой и раствором едкого натра. Полученные материалы по своим адсорбционным свойствам по отношению к нефтепродуктам не уступают современным промышленным сорбентам.

Проводятся исследования по изучению сорбционных свойств сорбента, полученного из отходов пищевых производств агропромышленного комплекса – абрикосовой косточки [2]. Сорбционный материал получают путем химической модификации и термообработкой. Было выявлено, что данный сорбент обладает достаточной пористостью, удельной поверхностью, сорбционной емкостью к нефтепродуктам, эффективность очистки составляет 85–98%.

Следует вывод, что крупномасштабное использование различных сорбентов в целях охраны окружающей среды (очистка стоков, газовых выбросов, загрязненных почв) требу-

ет расширения производства пористых углеродных материалов из дешевых видов органического сырья: ископаемых твердых топлив, различных природных и техногенных органических отходов, материалов. При этом в настоящее время большое внимание уделяется изучению сорбционных свойств природного происхождения, а именно растительного.

Список литературы

1. Гончаров Ю.Н. Совершенствование технологии очистки высоко-минерализованных вод поверхностных источников: дис. ... канд. техн. наук. – Волгоград, 2014. – С. 149.
2. Долбня И.В. Сорбционный материал на основе абрикосовой косточки для очистки сточных вод от нефтепродуктов // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2015. – № 4 (88).
3. Идиатулов Р.К. Влияние эластомерных добавок на получение и свойства наполненных волокнистых материалов, формируемых из растворов полимеров // Химические волокна. – 2011. – № 1. – С. 63–66.
4. Кирш А.А. Фильтрация аэрозолей волокнистыми материалами ФП // Российский Химический журнал. – 2008. – № 5. – С. 97–102.
5. Когановский А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Ливченко, И.Г. Рода: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. – Л.: Химия, 1990. – С. 256.
6. Павлов Д.В. Очистка сточных вод с высоким содержанием соли // Экология производства. – 2012. – № 7. – С. 68–71.
7. Рысюк Б.Д., Генис А.В. Направления работ КЭМЗ «Стенд» и ВНИИСВа по созданию оборудования для производства волокнистых нетканых материалов // Химические волокна. – 1992. – № 4. – С. 47–54.
8. Серпокрялов Н.С. Мобильно-картриджная система малых населенных мест // Водоснабжение и канализация. – 2012. – № 9–10. – С. 34–42.
9. Сорбционный материал [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ru-ecology.info/term/11437>.
10. Ямансарова Э.Т. Исследование сорбционных свойств материалов на основе растительного сырья по отношению нефтяным загрязнениям воды // Вестник Башкирского университета. – 2015. – № 4.
11. Das D., Pourdeyhimi B. Composite Nonwoven Materials. Cambridge: Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier, 2014. – P. 253.

References

1. Goncharov Ju.N. Sovershenstvovanie tehnologii oчитki vysoko-mineralizovannyh vod poverhnostnyh istochnikov: dis. ... kand. tehn. nauk. Volgograd, 2014. pp. 149.
2. Dolbnja I.V. Sorbcionnyj material na osnove abrikosovoj kostochki dlja oчитki stочnyh vod ot nefteproduktov // Vodooчитka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie. 2015. no. 4 (88).
3. Idiatulov R.K. Vlijanie jelastomernyh dobavok na poluchenie i svojstva napolnennyh voloknistyh materialov, formuemyh iz rastvorov polimerov // Himicheskie volokna. 2011. no. 1. pp. 63–66.
4. Kirsh A.A. Fil'tracija ajerozolej voloknistymi materialami FP // Rossijskij Himicheskij zhurnal. 2008. no. 5. pp. 97–102.
5. Koganovskij A.M. Adsorbciya organicheskikh veshhestv iz vody / A.M. Koganovskij, N.A. Klimenko, T.M. Lnvchenko, I.G. Roda: ucheb. posobie dlja stud. vyssh. ucheb. zavedenij. L.: Himija, 1990. pp. 256.
6. Pavlov D.V. Oчитka stочnyh vod s vysokim soderzhanijem soli // Jekologija proizvodstva. 2012. no. 7. pp. 68–71.
7. Rysjuk B.D., Genis A.V. Napravlenija rabot KJeMZ «Stend» i VNIISVa po sozdaniju oborudovanija dlja proizvodstva voloknistyh netkanyh materialov // Himicheskie volokna. 1992. no. 4. pp. 47–54.
8. Serpokrylov N.S. Mobil'no-kartridzhnaja sistema malyh nase-lennyh mest // Vodosnabzhenie i kanalizacija. 2012. no. 9–10. pp. 34–42.
9. Sorbcionnyj material [Jelektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: <http://ru-ecology.info/term/11437>.
10. Jamansarova Je.T. Issledovanie sorbcionnyh svojstv materialov na osnove rastitel'nogo syr'ja po otnosheniju neftnym zagrjaznenijam vody // Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2015. no. 4.
11. Das D., Pourdeyhimi B. Composite Nonwoven Materials. Cambridge: Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier, 2014. pp. 253.