

## МЕХАНИЧЕСКОЕ ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ

зиться на времени сушки материала в сушильной камере, и как следствие уменьшит энергетические затраты процесса. Дальнейшее повышение давления на материал нерационально, так как увеличивается потребление энергии.

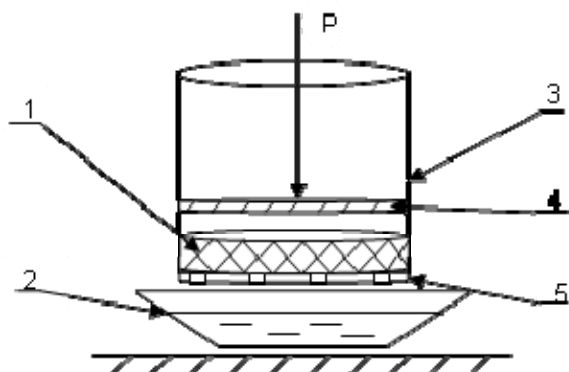


Рисунок 1. Лабораторная установка по механическому обезвоживанию волокнистого материала: 1 – испытуемый материал, 2 – поддон, 3 – цилиндр, 4 – поршень, 5 – сетка

Как видно из рисунка 2, интенсивное удаление влаги наблюдается с увеличением давления до 3 кПа, влажность материала при этом снижается с 88 % до 45 %. Дальнейшее увеличение давления до 8 кПа приводит к

незначительному снижению влажности материала, примерно на 5 %.

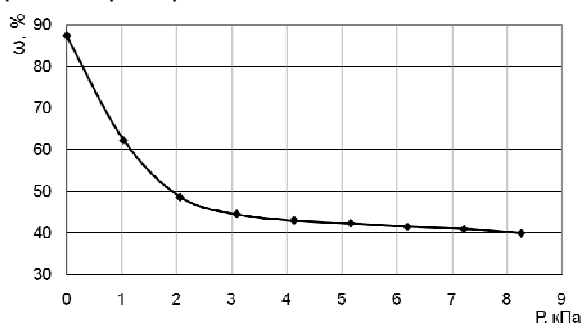


Рисунок 2. Зависимость изменения влажности материала  $\omega$  от давления  $P$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратьев Е.В. Совершенствование методов водоподготовки и очистки загрязненных вод на предприятиях машиностроения и теплоэнергетики с использованием модифицированных природных материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2008. – 20 с.
2. Муштаев В.И. Сушка дисперсных материалов. М. Химия, 1988. - 352 с.
3. Лыков А.В.. Теория сушки / А.В. Лыков. – М. Энергия, 1968. - 465 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК И БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

А.А. Фогель, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова, Роберта Дел Соле

*В работе предложен способ получения сорбента на основе бентонитовых глин и отходов деревообрабатывающего производства (опилок). Определена его статическая емкость, структура и свойства в зависимости от типа модификатора опилок. Изучены ИК-спектры полученных материалов, их морфологические свойства и состав, а также проведен рентгеноспектральный анализ.*

Защита водных ресурсов от истощения и загрязнения, в том числе очистка производственных сточных вод – одна из наиболее важных задач современности. Присутствие в воде ионов тяжелых металлов, таких как медь, свинец, железо, никель, цинк является серьезной проблемой для окружающей среды из-за их высокой токсичности и неспособности к разложению микроорганизмами. Основными источниками загрязнения водных ресурсов такими металлами являются пред-

приятия черной и цветной металлургии, машиностроения.

Известно, что тяжелые металлы вызывают такие болезни, как повреждение нервной системы, раковые заболевания и ряд других. Они также могут образовывать чрезвычайно токсичные соединения, взаимодействуя с другими веществами, и накапливаться в пищевой цепи «вода – растения – животные – люди» в количествах, многократно превышающих их содержание в окружающей среде [1].

Среди методов, традиционно используемых для удаления тяжелых металлов, в том числе ионов меди, из сточных вод, наиболее широко распространен сорбционный. Существует большое количество адсорбентов, однако их применение в промышленности ограничено их высокой стоимостью. Поэтому интерес представляет поиск новых недорогих сорбентов, исходя из их наличия в конкретном регионе, капитальных и эксплуатационных расходов. По этой причине, многие исследования последних лет направлены на получение эффективных сорбентов на основе природного сырья, обладающих низкой стоимостью. Так, для очистки воды от ионов тяжелых металлов используются: хитозан [2], джут [3], рисовая шелуха [4], целлюлоза [5], древесные опилки [6, 7], базальтовое волокно [8], бентонитовые глины [9, 10].

В настоящее время использование древесных опилок для сорбции ионов тяжелых металлов из сточных вод является объектом многих исследований. Это природный материал, образующийся в большом количестве в качестве отхода и имеющий низкую стоимость. Возможность использования древесных опилок в качестве сорбента обусловлена в значительной степени наличием в его составе лигнина. В его структуре присутствуют гидроксильные, карбоксильные и фенольные группы, связывающие катионы металлов [7]. Однако непосредственное применение опилок в качестве сорбентов ограничивается в силу их невысоких сорбционных характеристик.

С целью увеличения сорбционной емкости на опилки наносилась бентонитовая глина, активированная 5 %-ым раствором карбоната натрия. Полученная смесь подвергалась высушиванию, измельчению и последующей термической обработке. Таким образом, нами были получены новые фильтровально-сорбционные материалы на основе древесных опилок и бентонитовых глин, обладающих выраженными сорбционно-ионообменными свойствами [11].

В работе использовались бентонит Хакасского месторождения содовой активации и сосновые опилки. Для увеличения пористости и лучшего закрепления частиц бентонитовой глины опилки предварительно подвергались модификации. В качестве модификатора использовались растворы: 5 %-ый ортофосфорной кислоты, 0,5 н соляной кислоты и гидроксида натрия.

Изучение сорбционной емкости в статических условиях осуществлялось в Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова на кафедре химиче-

ской техники и инженерной экологии. Исследования проводились для всех указанных материалов при постоянной температуре 20°C на модельных растворах сульфата меди с концентрацией ионов меди от 10 до 1500 мг/л.

Использование в составе материала модифицированных древесных опилок значительно увеличивает его сорбционную емкость. Максимальная степень извлечения ионов меди наблюдается при предварительной обработке опилок раствором гидроксида натрия и достигает 40 мг/г. Для материалов, обработанных растворами соляной и ортофосфорной кислот, сорбционная емкость оказалась близкой и достигает значения 36 мг/г и 34 мг/г соответственно.

Изотермы сорбции имеют большое значение при описании процесса сорбции, показывая, как ионы металла распределены между адсорбентом и жидкой фазой при равновесии в зависимости от концентрации. Изотермы были рассчитаны согласно теории Лэнгмюра, Дубинина-Радушкевича и Фрейндлиха [12]. Проведенные исследования показали, что полученные изотермы сорбции ионов меди лучше всего описываются уравнением сорбции Фрейндлиха (корреляционные коэффициенты наиболее близки к единице).

Совместно с университетом Саленто (Италия) на базе его химической лаборатории нами были проведены следующие исследования по определению структуры сорбционных материалов и входящих в их состав компонентов (бентонитовых глин и древесных опилок): измерены ИК-спектры сорбентов до и после процесса сорбции, а также спектры бентонитовых глин и древесных опилок; осуществлен рентгеноспектральный анализ материалов; изучены их состав и морфологические свойства.

Бентонит, опилки, а также все типы материалов были проанализированы методом рентгеноспектрального анализа. Дифракционные кривые бентонитовой глины Хакасского месторождения, сосновых опилок, модифицированных ортофосфорной кислотой, и материала на их основе представлены на рисунке 1.

Были рассмотрены изменения в положении и интенсивности пиков сорбента по отношению к исходным материалам. Так, для сорбционного материала характерны пики, типичные для древесины и глины, но меньшим количеством и интенсивностью. Уменьшение интенсивности пиков по сравнению с исходным бентонитом является следствием формирования расслаивающейся структуры

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК И БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

в соединениях. Это подразумевает изменения в регулярной глинистой структуре наряду с частичным разрушением. Для материала также характерен пик, характеризующий целлюлозу, входящую в состав древесины. Подобные изменения наблюдаются и для других образцов материалов.

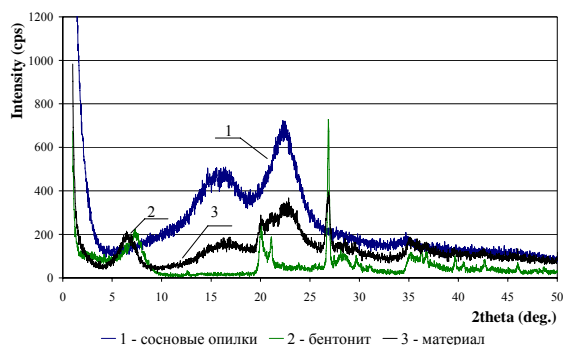


Рисунок 1. Дифракционные кривые образцов исходной древесины сосны, бентонитовой глины и материала на их основе.

В соответствии с полученными результатами можно сделать вывод, что образование сорбционного материала связано с частичным разрушением кристаллической структуры бентонитовой глины. Кроме того, увеличение или уменьшение интенсивности, положения и числа пиков связаны с изменением структурных физических свойств компонентов материала.

На рисунке 2 показан ИК-спектр материала на основе бентонитовой глины и сосновых опилок, модифицированных ортофосфорной кислотой.

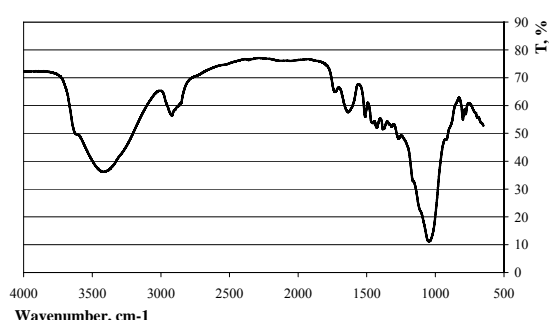


Рисунок 2. ИК-спектр материала на основе бентонита содовой активации и сосновых опилок, модифицированных ортофосфорной кислотой.

На нем можно отметить пики, характеризующие основной спектр древесных опилок и бентонитовой глины. Полосы 1595, 1510, 1270  $\text{cm}^{-1}$  относятся к характерным изгибам или растяжениям разных групп лигнина. Полосы с центром в 1470, 1425, 1385, 1050  $\text{cm}^{-1}$

характеризуют колебания изгиба или растяжения для разных групп лигнина и целлюлозы. Позиции и относительная интенсивность пиков в области 900-600  $\text{cm}^{-1}$  подтверждают наличие в составе материала бентонитовых глин. Для этой области спектра характерны Si-O и Al-O деформации. Для материалов, в состав которых, входит древесина, подвергнутая обработке соляной кислотой и щелочью, различия наблюдаются только в интенсивности полос. Следовательно, можно сделать вывод, что вид модификатора, применяющегося для обработки опилок, не влияет в значительной степени на изменение спектра материалов.

Поверхность материалов была исследована при помощи сканирующего электронного микроскопа. В качестве примера на рисунке 3 представлена микрофотография поверхности материала на основе опилок, модифицированных ортофосфорной кислотой. Видно, что адсорбент обладает нерегулярной и пористой поверхностью. Микрофотографии материалов показали наличие асимметричных пор и открытой пористой структуры, которые могут обуславливаться эффективной адсорбцией ионов металла за счет развитой внутренней поверхности. Можно заметить, что распределение бентонитовых глин по всей поверхности материалов в виде тонкой пленки не является однородным.

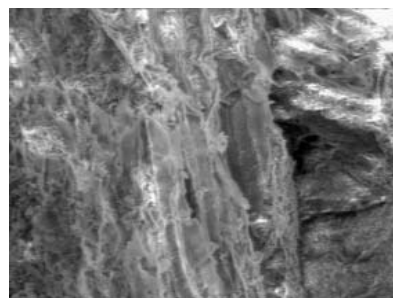


Рисунок 3. Поверхность материала на основе бентонитовой глины Хакасского месторождения и сосновых опилок, модифицированных ортофосфорной кислотой (увеличение в 500 раз).

Проведенный при помощи сканирующего электронного микроскопа анализ материалов показал, что химический состав изменяется по поверхности сорбентов. Места с повышенным содержанием бентонита характеризуется высоким содержанием кремния и алюминия. Эти химические элементы являются основными в составе глинистых пород. Натрий, содержащийся также в структуре материала, характеризует сорбционные свойства. Необходимо отметить, что материалы с

высоким содержанием натрия обладают высокой обменной способностью.

На основании проведенных исследований выявлено, что сорбент на основе бентонита содовой активации и модифицированных древесных опилок может применяться для очистки воды от ионов меди. При этом вид модификатора практически не влияет на сорбционные свойства и структуру материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salwa A. Ahmed // Carbohydrate Polymers. 2011. N. 83. P. 1470 – 1478
2. Meng-Wei Wana, Chi-Chuan Kan, Buenda D. Rogel, Maria Lourdes P. Dalida // Carbohydrate Polymers. 2010. N. 80. P. 891–899
3. S.R. Shukla, Roshan S. Pai, Adsorption of Cu (II) // Bioresource Technology. 2005. N 96. P. 1430–1438
4. Шевелева И.В., Холмейдик А.Н., Войт А.В., Земнухова Л.А. // Химия растительного сырья. 2009. №4. С. 171–176.
5. David William O'Connell, Colin Birkinshaw, Thomas Francis O'Dwyer // Bioresource Technology. 2008. N. 99. P. 6709–6724

6. Багровская Н.А., Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Лилин С.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. №1. С. 1 – 7.

7. Marina Šćiban, Bogdanka Radetić, Žarko Kevrešan, Mile Klačnja // Bioresource Technology 2007. N. 98. P. 402–409

8. 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

9. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов – Л: Химия, 1982. – 168 с.

10. Bamidele I. Olu-Owolabi, Emmanuel I. Unuabonah // Journal of Hazardous Materials. 2010. N. 184. P. 731–738

11. Пат. 2394628 РФ МПК51 В01D 39/14 Способ получения сорбционно-ионообменного материала / Сомин В.А., Комарова Л.Ф., Кондратюк Е.В., Лебедев И.А. Куртукова Л.В.; заявл. 17.03.2009, опубл. 20.07.2010

12. Emin Argun // Journal of Hazardous Materials. 2008. N. 150. P. 587–595.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН

В.О. Буравлев, Л.Ф. Кондратюк, Л.Ф. Комарова, М.А. Булах

*В работе представлены способы очистки воды от соединений железа и марганца с помощью известных фильтрующих материалов, а также разработанных волокнистых сорбентов-катализаторов, описана схема их получения.*

*Ключевые слова: сорбент, катализатор, очистка воды, фильтроцикл, железо, марганец.*

На сегодняшний день проблемы, связанные с недостатком качественных источников водоснабжения, становятся одними из наиболее актуальных во всем мире. Поверхностные водные объекты уже давно испытывают значительное антропогенное воздействие и вследствие этого имеют широкий спектр несвойственных им загрязнений. Поэтому наиболее микробиологически безопасными и стабильными по химическому составу считаются подземные источники (скважины).

Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 [1] максимальные концентрации железа и марганца в питьевой воде должно составлять 0,3 мг/л и 0,1 мг/л соответственно. Анализ подземных вод многих районов Алтайского края и Новосибирской области показал, что в них наблюдается превышение содержания железа и марганца до 50 ПДК. В совокупности с невы-

соким рН в диапазоне от 6,3 до 7,3 и содержанием гидрокарбонатов до 700 мг/л это делает воду практически непригодной для использования как в хозяйственно-бытовых целях, так и питьевых, без ее предварительной очистки.

Основным принципом обезжелезивания и деманганации воды является окисление ионов Fe (II) до Fe (III) и Mn (II) до Mn (III-IV), с последующей фильтрацией образовавшихся хлопьев [2].

Процесс окисления соединений железа и марганца можно осуществить с помощью химических реагентов (KMnO<sub>4</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> и пр.) или аэрационных методов (упрощенная или глубокая аэрация), а также с применением каталитических материалов в качестве загрузки фильтров [2].