

ВИКОРИСТАННЯ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ПЕРЕРОБКИ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ ПРИ ОЧИЩЕННІ СТІЧНИХ ВОД І ТЕХНОЛОГІЧНИХ СЕРЕДОВИЩ

В. А. Єрофєєв, Е. А. Кульєнєко, Н. І. Черкашина

Сєвєстопольський Національний Університет Ядерної Енергії та Промисловості
вул. Курчєтова 7, м. Сєвєстополь, 99033, Україна. E-mail: kultenkoe@mail.ru

Представлені результати досліджень очищення промислових стічних вод сорбентом на основі лігніну гідролізного марки «Фоліокс». Розраховані параметри процесу поглинання забруднюючих речовин сорбентом в залежності від концентрації неорганічних і органічних домішок. Сорбент «Фоліокс» володіє підвищеними іонообмінними і адсорбційними властивостями по відношенню до різних катіонів та аніонів, органічних компонентів у водних, неводних середовищах, порівняно з відомими іонообмінними матеріалами, отриманими з рослинної сировини (відходи). Проведена оцінка ефективності сорбенту при очищенні природного (дніпровської води) і модельних розчинів важких металів і радіонуклідів. Для оцінки кінетики механізму і кінетичних параметрів сорбції застосовували метод, заснований на зв'язку ступеня перетворення речовини (ступеня заповнення ємності сорбенту) (F) і часу сорбції (t).

Ключові слова: сорбуючі матеріали, лігнін, сорбційне очищення.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД

В. А. Ерофеев, Е. А. Кульченко, Н. И. Черкашина

Севастопольский Национальный Университет Ядерной Энергии и Промышленности
ул. Курчєтова 7, г. Сєвєстополь, 99033, Україна. E-mail: kultenkoe@mail.ru

Представлены результаты исследований очистки промышленных сточных вод сорбентом на основе гидролизного лигнина марки «Фоліокс». Рассчитаны параметры процесса поглощения радионуклидов сорбентом в зависимости от концентрации неорганических и органических примесей. Сорбент «Фоліокс» обладает повышенными ионообменными и адсорбционными свойствами по отношению к разным катионам и анионам, органических компонентов в водных, неводных средах, в сравнении с известными ионообменными материалами, полученными из растительного сырья (отходы). Проведена оценка эффективности сорбента при очистке природного (днепровской воды) и модельных растворов тяжелых металлов и радионуклидов. Для оценки и кинетики механизма и кинетических параметров сорбции применяли метод, основанный на связи степени превращения вещества (степени заполнения емкости сорбента) (F) и времени сорбции (t).

Ключевые слова: сорбционные материалы, лигнин, сорбционная очистка.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Стічні води різних промислових підприємств відносяться до числа основних забруднювачів водних об'єктів. Це визначається, з одного боку, складністю очищення стічних вод і недостатньою ефективністю використовуваних технологій.

З іншого боку, це обумовлено високою вартістю очищення стоків, де у складі очисних систем використовують дорогі сорбуючі матеріали. У зв'язку з цим, слід зазначити, що у міру розширення промислових виробництв значно підвищується перспектива скидання у відкриті водойми неочищених або недостатньо очищених стоків [1, 2].

Метою дослідження є вивчення сорбційних властивостей сорбенту на основі лігніну марки «Фоліокс» по відношенню до різних катіонів і аніонів з подальшою перспективою використання його для очищення промислових і побутових стічних вод.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Встановлено, що стічні води, що надходять у відкриті водойми (річки, водосховища, озера і т.п.) до-

сять різноманітні і досить забруднені, причому надходять у водойми за оцінками експертів в значних обсягах з перевищенням гранично-допустимих скидів, в окремих випадках, якщо вони мають такі показники (мг/дм³):

- сухий залишок – 3,1;
- хлориди – 5,5;
- мідь – 5,0;
- ртуть – 4,0;
- цинк – 16,0;
- СПАР – 2,7;
- фтор – 214,7;
- роданіди – 1,6;
- нікель – 3,0;
- фосфор – 4,0.

Середній складу стічних вод гальванічних виробництв становить, мг/дм³:

- нікель (II) – 12,5-14,0;
- сульфати – 250-490;
- хлориди – до 70;

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

- рН – 8,7;
- лужність – 2,2-4,8.

Таким чином, стічні води різних виробництв являють собою складні багатокомпонентні системи, що характеризуються значною варіабельністю свого складу з різних інгредієнтів, що може істотно вплинути на екологічну безпеку навколишнього середовища [2]. Нами проведені дослідження з визначення ефективності лігнінового сорбенту «Фолиоокс», отриманого з плодової кісточки по технології (Патент України UA 93824 12.04.2010 Бюл. №13) [3].

Оцінка ефективності сорбенту була досліджена при очищенні природного (дніпровської води) і модельних розчинів важких металів і радіонуклідів за допомогою Науково дослідницької лабораторії ядерно-хімічних технологій та радіаційно-технологічного контролю м. Севастополь. Дослідження проводили в динамічних умовах на хроматографічних колонках $d = 14$ мм, H -завантаження 100-150 мм, при швидкості фільтрації $V = 2-3$ см³/хв і реальних рН. Результати наведені в таблицях 1, 2.

Таблиця 1 – Оцінка утримуючої здатності лігнінового сорбенту «Фолиоокс» при очищенні забруднених важкими металами вод

Досліджуване середовище	Концентрація, мг/дм ³			
	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺
Дніпровська Вода нативна (вихідна)	10,3	4,9	4,96	2,69
Фільтрат після пропускання 5 дм ³	4,2	1,7	0,93	1,60
Ефективність очищення (%)	59,2	65,3	81,2	36,8
Модельний розчин: дистильована вода + важкі метали	19,13	18,60	21,87	12,4
Фільтрат після пропускання 5 дм ³	5,82	12,2	6,94	3,10
Ефективність очищення (%)	68,9	34,4	68,2	74,2

Дослідження показали, що сорбент «Фолиоокс» характеризується досить високими величинами коефіцієнта поглинання, особливо для міді, марганцю, кобальту, та кадмію (табл. 1).

З таблиці 2 видно, що витяг сорбентом радіонуклідів з природної води для стронцію склало 53,5-58,9% (з взвесями показники вище). Для цезію коефіцієнт для дніпровської води нижче і склав відповідно 55,7-41,1%.

Таблиця 2 – Очищення води від радіонуклідів сорбентом «Фолиоокс» на основі плодової кісточки

Досліджуване середовище	Вихідна концентрація, Ку/дм ³	
	Sr ⁹⁰	Cs ¹³⁷
Нативна дніпровська вода (з взвесями)	4,91*10 ⁻¹² (4,91)	1,97*10 ⁻¹² (1,97)
Дніпровська вода без взвесей	4,34*10 ⁻¹² (4,34)	1,48*10 ⁻¹² (1,48)
Модельний розчин: дистиллированная вода + радіонуклід	3*10 ⁻⁸ (3*10 ⁴)	5,3*10 ⁻⁷ (5,3*10 ⁵)
Концентрація после очистки, Ку/дм ³		
Нативна дніпровська вода (зі суспензіями)	Sr ⁹⁰	Cs ¹³⁷
Дніпровська вода (без суспензій)	2,02*10 ⁻¹² (2,02)	8,78*10 ⁻¹² (8,78)
Модельний розчин: дистиллированная вода + радіонуклід	2,12*10 ⁻¹² (2,12)	8,72*10 ⁻¹³ (0,872)
% очищення		
Нативна дніпровська вода (з взвесями)	Sr ⁹⁰	Cs ¹³⁷
Дніпровська вода без взвесей	58,9	55,7
Модельний розчин: дистиллированная вода + радіонуклід	53,5	41,1

При роботі з модельними розчинами (дистильована вода + радіонуклід) відсоток очищення значно вище і склав для стронцію 99,96%, цезію - 95,9%.

Були оброблені експериментальні дані залежності сорбції від параметрів очищуемого середовища. Для оцінки і кінетики механізму і кінетичних параметрів сорбції застосовували метод, заснований на зв'язку ступеня перетворення речовини (мірі заповнення ємності сорбенту) (F) і часу сорбції (t). Для визначення лімітуючого характеру дифузії визначаємо критерій Біо Н - параметр, який характеризує відносний внесок зовнішній і внутрішній дифузії. Якщо $H > 100$, то визначальною стадією є внутридифузіонна кінетика, $H < 1$ – зовнідифузійна кінетика, якщо $1 >> 100$ – змішаної дифузійна кінетика.

В результаті обчислень було визначено, що стадією, що лімітує є внутридифузіонна кінетика, отже як Def буде виступати коефіцієнт внутрішньої дифузії, який найбільш точно можна визначити з класичного рівняння внутрішньої дифузії для частинки сорбенту.

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

$$F - 1 - \frac{6}{q \cdot \pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot e^{-\frac{D_{\text{эф}} \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{(\frac{d_{\text{эф}}}{2})^2 \cdot q^2}} \quad (1)$$

де F – ступінь заповнення ємності іоніту, Deф – ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії, t-час досягнення міри заповнення ємності сорбенту, deф – ефективний розмір часток сорбенту, q – зміна обсягу сорбенту при набряканні.

Ефективний діаметр частинок сорбенту висловлюють через основні характеристики зернистого матеріалу і визначають за формулою (2):

$$d_{\text{эф}} = 4 \varepsilon / a \quad (2)$$

де a - питома поверхня сорбенту;

$$\varepsilon_0 = (V - V_{\tau}) / V = V_0 / V \quad (3)$$

де V – загальний обсяг, займаний зернистим шаром, V0 – вільний обсяг шару, – об'єм, займаний частками, що утворюють шар.

На рисунках 1 та 2 наведено кінетичні криві іонів сорбції радіонуклідів порошковим сорбентом при різних концентраціях неорганічних та органічних домішок.

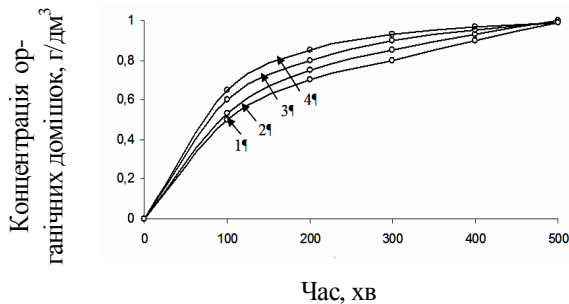


Рисунок 1 – Залежність заповнення ємності сорбенту «Фолиоокс» при різних концентраціях органічних домішок: 1 – відповідає концентрації 0,5 г/дм³; 2 – відповідає концентрації 1 г/дм³; 3 – відповідає концентрації 2 г/дм³; 4 – відповідає концентрації 5 г/дм³.

При порівнянні ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії, отриманих при однакових початкових і граничних умовах для всіх досліджуваних розчинів, встановлено, що дані кінетичні характеристики зменшуються при збільшенні концентрації неорганічних і органічних домішок. Враховуючи той факт, що поглинання забруднюючих речовин протікає з високою вибірковістю [1], супроводжується збільшенням ентропії системи в результаті утворення додаткових зв'язків між сорбатами і сорбентом, можна припустити, що ці явища спричиняють за собою погіршення кінетичних характеристик сорбції при підвищенні концентарции солей і органічних домішок. Результати розрахунку коефіцієнтів дифузії показали, що в широкому інтервалі значень кон-

центрації радіонуклідів в розчині і тривалості сорбційного процесу залежність ефективного коефіцієнта дифузії від часу сорбції носить екстремальний характер.

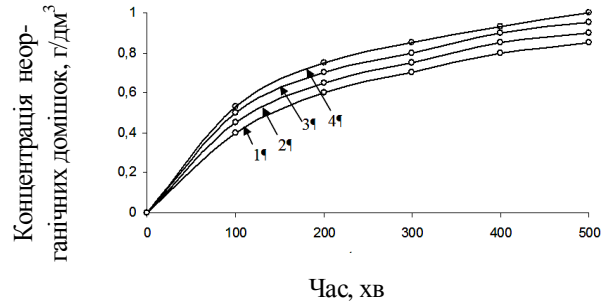


Рисунок 2 – Залежність ступеня заповнення ємності сорбенту «Фолиоокс» при різних концентраціях неорганічних домішок: 1 – відповідає концентрації 0,5 г/дм³; 2 – відповідає концентрації 1 г/дм³; 3 – відповідає концентрації 2 г/дм³; 4 – відповідає концентрації 5 г/дм³.

В результаті розрахунку були визначені ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії досліджуваних радіонуклідів та вижких металів, а так само виявлено зміна кінетичних характеристик сорбції радіонуклідів та вижких металів в залежності від зміни параметрів очищується середовища.

Таким чином, лігнін може володіти іонообмінними властивостями до полярних компонентів та адсорбційні по відношенню до неполярних. Переважання того чи іншого властивості буде залежати від способу модифікації (введених функціональних груп, збільшення поверхні контакту).

ВИСНОВКИ. Аналізуючи отримані результати досліджень, необхідно відзначити перспективу використання сорбенту «Фолиоокс» ефективних та енергозберігаючих технологіях очищення водних середовищ від шкідливих домішок. Крім того, дослідження показали необхідність продовження робіт з розширення селективності і універсальності сорбенту «Фолиоокс», особливо з «анионным» складовим шкідливих домішок, таких як: нітрати, нітрити, фосфати, ціаніди, роданіди і т.п.

ЛІТЕРАТУРА

1. Далимова Р. Н., Далимова Г. Н., Штырлов П. Ю., Якубова М. Р. Сорбция ионов металлов техническими лигнинами и их производными // Химия природных сполук. - 1998. - №3. – С. 362-365.
2. Гончарук В. В., Корнилович Б. Ю., Лукачина В. В. Очищення радіоактивно забруднених вод природними сорбентами // Химія та технологія води. - 1996. - № 2. – С. 131-139
3. Патент України UA 93824 12.04.2010 Бюл. №13.

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування
**THE USE OF SORBENTS ON THE BASIS OF A WASTE OF PROCESSING OF VEGETABLE RAW
 MATERIAL IN THE WASTEWATER TREATMENT AND INDUSTRIAL ENVIRONMENTS**

V. Erofeev, E. Kulenko, N. Cherkashina

Sevastopol national University of Nuclear Energy and Industry

vul. Kurchatova 7, Sevastopol, 99033, Ukraine. E-mail: kultenkoe@mail.ru

Presented results of researches of cleaning of industrial flow waters by a sorbent on the basis of lignin hydrolized of brand of "Folioks". Expected parameters of process of absorption of contaminants by a sorbent depending on the concentration of inorganic and organic admixtures. The sorbent of «Folioks» owns enhanceable ion exchange properties and adsorption properties in relation to different cations and anions, organic components in water, non-aqueous environments, by comparison to the known ion exchange materials, got from a digister (wastes). Conducted estimation of efficiency of sorbent at cleaning natural (Dnepr water) and model solutions of heavy metals and radionuklids. To an assessment and kinetics of the mechanism and kinetic parameters of sorption applied a method based on communication of extent of transformation of substance (extent of filling of capacity of a sorbent) (F) and time of sorption (t).

Key words: sorption materials, lignin, sorption cleaning.

REFERENCES

1. Dalimova G. H., Shtrilov P. Y., Yakubova M. R. Sorbtion of metal ions technical lignins and their derivatives // *Chimiya prirodnich soedineniy*. - 1998. – vol. 3, pp. 362-365.
2. In. In. Goncharuk, B. Yu. Kornilovich, V. V. Lukachina , Goncharuk V. Purification of contaminated water natural sorbents // *Chimiya I tehnologiya vody*.- 1996. – vol. 2, pp. 131-139.
3. Pat.,Ukraine UA 93824 12.04.2010 Bull. №13.