

Научная статья
УДК 658.567.1
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.018

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Людмила Анатольевна Шибека¹, Диана Вячеславовна Мытько²

^{1,2}Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

¹shibekal@mail.ru

²d1ian4a11@gmail.com

Аннотация

Приведены результаты изучения влияния различных способов обработки древесных опилок на их сорбционные свойства. Установлено, что обработка исходного сорбента раствором соляной кислоты, сверхвысокочастотным излучением и ультразвуком приводит к увеличению сорбционной емкости материала. Установлено, что процесс сорбции ионов цинка из водной среды сорбентами на основе древесных опилок может быть описан с помощью двух зависимостей: уравнения адсорбции Фрейндлиха (для диапазона равновесных значений ионов металла 0,001–0,02 моль/дм³) и мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра (0,02–0,04 моль/дм³).

Показано, что в качестве механизмов связывания ионов цинка образцами древесных опилок выступают ионный обмен с участием карбоксильных и гидроксильных групп, а также физическая адсорбция.

Ключевые слова:

сорбент, древесные опилки, отходы, сорбция, тяжелый металл, цинк, целлюлозосодержащий материал, сорбционная емкость

Для цитирования:

Шибека Л. А., Мытько Д. В. Получение целлюлозосодержащих сорбционных материалов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 102–107. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.018.

Original article

PRODUCTION OF CELLULOSE-CONTAINING SORPTION MATERIALS FOR WASTEWATER TREATMENT FROM HEAVY METAL IONS

Ludmila A. Shibeka¹, Dzyana V. Mytsko²

^{1,2}Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

¹shibekal@mail.ru

²d1ian4a11@gmail.com

Abstract

The results of the study of various methods of treatment of sawdust on their sorption properties are presented.

It was found that treatment of the initial sorbent with hydrochloric acid solution, ultrahigh-frequency radiation and ultrasound leads to an increase in the sorption capacity of the material.

It has been found that the process of zinc ions sorption from water by sawdust sorbents can be described by means of two dependences: the Freundlich adsorption equation (for the equilibrium range of metal ions 0,001–0,02 mol/dm³) and the Langmuir monomolecular adsorption (0,02–0,04 mol/dm³).

It was shown that the mechanisms of zinc ion binding by sawdust samples are ionic exchange involving carboxyl and hydroxyl groups as well as physical adsorption.

Keywords:

sorbent, sawdust, waste, sorption, heavy metal, zinc, cellulosic material, sorption capacity

For citation:

Shibeka L. A., Mytsko D. V. Production of cellulose-containing sorption materials for wastewater treatment from heavy metal ions // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 102–107. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.018.

Введение

Тяжелые металлы относятся к числу токсичных соединений. Это обусловлено возможностью вызывать данным классом соединений канцеро-, мутагенное, гонадотоксическое и другие виды

негативных воздействий на живые организмы [1]. Одним из источников поступления тяжелых металлов в окружающую среду являются сточные воды. Согласно данным статистической отчетности [2], в поверхностные водоемы Республики Беларусь в 2019 г. со сточными водами поступило 226 т соединений железа общего, 22 т цинка, 3 т хрома общего, 3 т меди и 0,1 т свинца.

Для очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов применяют реагентные, электрохимические, ионообменные, сорбционные и другие методы [3, 4]. Несмотря на известные и широко применяемые на практике способы очистки сточных вод, поиск новых реагентов, материалов и способов обработки водной среды является актуальной задачей.

Исследования по применению в качестве сорбционных материалов отходов растительного сырья свидетельствуют о возможности получения высокоэффективных и дешевых сорбентов [5–9]. Растительное сырье характеризуется широким разнообразием, его относят к категории возобновляемых природных ресурсов. Применение в качестве сорбционных материалов целлюлозосодержащих отходов пищевой, лесозаготовительной, деревообрабатывающей, сельскохозяйственной и других отраслей народного хозяйства позволяет снизить вредное воздействие на компоненты окружающей среды и сберечь ценные природные ресурсы, используемые для производства синтетических сорбентов.

Модификация поверхности целлюлозосодержащих сорбентов за счет химической, физической, физико-химической и других видов обработки позволяет регулировать сорбционные свойства получаемых материалов.

Цель работы — определение сорбционной емкости модифицированных древесных опилок в отношении ионов цинка, содержащихся в водных растворах.

Материалы и методы

В качестве объекта исследований в работе выступали опилки хвойных пород деревьев с размером частиц не более 10 мм.

В соответствии с классификатором отходов [10], образующихся в Республике Беларусь, древесные опилки в зависимости от вида относятся к третьему или четвертому классам опасности.

Для оценки влияния различных способов модификации поверхности исследуемых материалов на их сорбционные свойства отходы подвергали двум видам воздействий — химической и физической обработке.

Для изучения влияния различных видов воздействия на сорбционные свойства древесных опилок в работе использовали три вида образцов:

- *образец 1* — получен обработкой опилок раствором соляной кислоты с концентрацией 2 моль/дм³ (при массовом соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:7) при продолжительности взаимодействия 120 мин с последующим разделением смеси фильтрованием, промывкой твердой фазы дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата и высушиванием полученного материала при температуре 105 °С до постоянной массы;

- *образец 2* — получен обработкой предварительно смешанных с дистиллированной водой опилок (при массовом соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:10) электромагнитным сверхвысокочастотным (СВЧ) излучением при мощности 360 Вт в течение 2 мин с последующим разделением смеси фильтрованием и высушиванием полученного материала при температуре 105 °С до постоянной массы;

- *образец 3* — получен обработкой предварительно смешанных с дистиллированной водой опилок (при массовом соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:10) ультразвуком при мощности 500 Вт в течение 3 мин с последующим разделением смеси фильтрованием и высушиванием полученного материала при температуре 105 °С до постоянной массы.

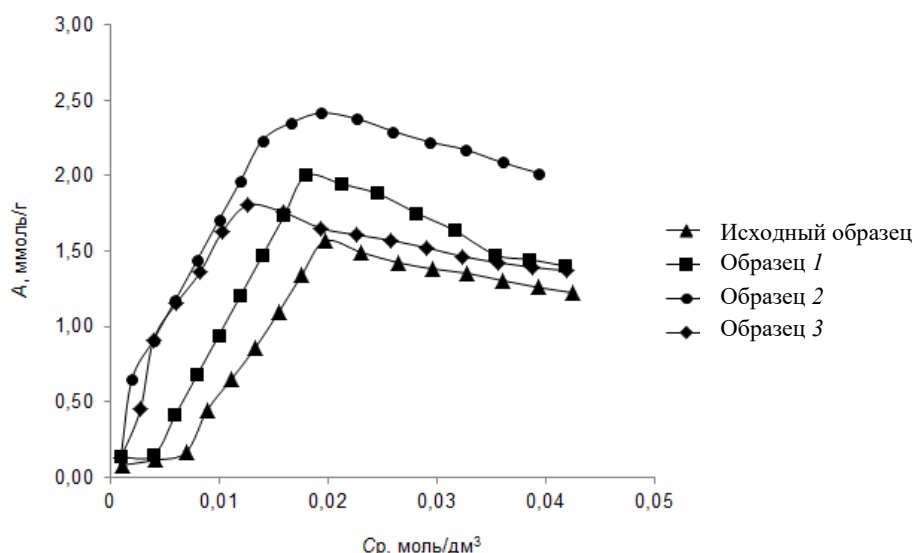
Исследование сорбционных свойств полученных образцов проводили на модельных сточных водах, содержащих ионы цинка в диапазоне начальных концентраций 0,1–3,0 г/дм³. Для оценки влияния различных способов обработки отходов на их сорбционные свойства исследование проводили в отношении необработанных (исходный образец) и модифицированных (образцы 1, 2 и 3) древесных опилок.

Изучение сорбционных свойств проводили в статических условиях. Навеску исследуемого образца помещали в химический стакан, куда приливали раствор цинка с известной концентрацией. Пробу периодически перемешивали. По истечении 60 мин производили разделение смеси методом фильтрования. В образующемся фильтрате определяли концентрацию ионов цинка титриметрическим методом [11]. По полученным результатам рассчитывали сорбционную емкость образцов.

Результаты исследований

Для установления влияния различных способов обработки отходов на их сорбционные свойства, а также для определения механизма сорбции ионов металла из водной среды строили изотермы адсорбции. Изотермы адсорбции ионов цинка исходным и модифицированными образцами древесных опилок, отражающие зависимость сорбционной емкости сорбента (A , ммоль/г) от равновесной концентрации металла в воде (C_p , моль/дм³), представлены на рисунке.

Приведенные зависимости свидетельствуют о практически идентичном ходе кривых изотерм адсорбции для всех исследуемых образцов.



Изотермы адсорбции ионов цинка образцами древесных опилок

Установлено, что обработка древесных опилок всеми видами воздействий приводит к увеличению сорбционной емкости отходов. Максимальные значения сорбционной емкости наблюдаются при обработке отходов СВЧ-излучением во всем диапазоне равновесных концентраций ионов цинка в растворе. Для исходного образца максимальная величина сорбционной емкости составляет 1,57 ммоль/г, для образца, обработанного раствором соляной кислоты, — 2,00 ммоль/г, для образца, обработанного СВЧ-излучением, — 2,42 ммоль/г, для образца, обработанного ультразвуком, — 1,80 ммоль/г.

Для описания взаимодействия адсорбат-адсорбент и установления механизма сорбции использовали известные зависимости, отражающие взаимосвязь сорбционной способности материала и концентрации извлекаемых ионов в водной фазе. Установлено, что в области низких равновесных концентраций ионов цинка в растворе (0,001–0,02 моль/дм³) полученные изотермы с высокой достоверностью описываются уравнением адсорбции Фрейндлиха [12]

$$A = b(C_p)^{1/n}, \quad (1)$$

где A — величина адсорбции, ммоль/г; b и n — постоянные для данной адсорбционной системы; C_p — равновесная концентрация вещества, моль/дм³.

При более высоких значениях равновесных концентраций металла в пробе (0,02–0,04 моль/дм³) уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра хорошо отражает количественную зависимость сорбционной зависимости исследуемых образцов от содержания ионов цинка в воде. В общем виде уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра имеет вид [5, 12]:

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C_p}{1 + K \cdot C_p}, \quad (2)$$

где A_{∞} — величина предельной емкости адсорбента, моль/г; K — константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции (константа Лэнгмюра); C_p — равновесная концентрация вещества, моль/дм³.

С использованием логарифмической формы уравнения Фрейндлиха и линейной формы уравнения Лэнгмюра, а также с помощью графического метода путем экстраполяции полученных линейных зависимостей до оси ординат и установления значений тангенса угла наклона прямых были определены основные параметры уравнений изотерм адсорбции. Количественные значения характеристических констант и параметров уравнений Фрейндлиха и Лэнгмюра для полученных в работе изотерм адсорбции различных образцов представлены в таблице.

Основные параметры уравнений изотерм адсорбции Фрейндлиха и Лэнгмюра, описывающие экспериментальные результаты

Образец	Постоянные уравнения Фрейндлиха		Параметры уравнения Лэнгмюра	
	b	n	A_{∞} , моль/г	K
Исходный	1972	0,55	0,00103	135
1	1865	0,59	0,00108	100
2	33	1,56	0,00179	181
3	78	1,14	0,00116	153

Величины констант Лэнгмюра свидетельствуют о том, что наиболее сильное взаимодействие между адсорбентом и ионами металла имеет место при использовании в качестве сорбента древесных опилок, обработанных СВЧ-излучением (образец 2), наименьшее — при применении отхода, обработанного раствором соляной кислоты (образец 1).

Различие рассчитанных величин предельной емкости сорбентов и фактически полученных в исследованиях связано с невозможностью однозначного описания с помощью одного уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра хода зависимости во всем исследуемом диапазоне равновесных концентраций ионов цинка в водной среде. Рассчитанные величины предельной емкости образцов древесных опилок могут быть приняты во внимание только для диапазона равновесных концентраций металла в воде от 0,02 до 0,04 моль/дм³.

Полученные нами результаты подтверждаются данными, представленными другими авторами [5], в работах которых также указывается о невозможности применения только одной математической зависимости для описания экспериментально полученных изотерм адсорбции при использовании в качестве сорбента различных целлюлозосодержащих материалов. В качестве механизмов связывания ионов цинка образцами древесных опилок можно предположить ионный обмен с участием карбо- и гидроксильных групп целлюлозосодержащего материала, а также физическую адсорбцию.

Выводы

На основании анализа изотерм адсорбции по ионам цинка образцами древесных опилок установлено, что в зависимости от значений равновесных концентраций ионов металла в воде сорбционный процесс протекает как по механизму, описываемому уравнением адсорбции Фрейндлиха, так и по уравнению адсорбции Лэнгмюра. В первом случае количество адсорбированного металла

происходит пропорционально какому-то значению показателя степени концентрации вещества в растворе, во втором происходит быстрое насыщение поверхности сорбента металлом, то есть образуется мономолекулярный слой адсорбата. Определены параметры и константы уравнений адсорбции Фрейндлиха и Лэнгмюра.

Установлено, что максимальная сорбционная емкость имеет место при использовании в качестве сорбента древесных опилок, обработанных СВЧ-излучением.

Список источников

1. Стожаров А. Н. Медицинская экология: учеб. пособие. Минск: Выш. шк., 2007. 368 с.
2. Охрана окружающей среды в Республике Беларусь: стат. сб. / Национальный статистический комитет Республики Беларусь. Минск, 2020. 203 с.
3. Ветошкин А. Г. Теоретические основы защиты окружающей среды: учеб. пособие. Пенза: Изд-во ПГАСА, 2002. 290 с.
4. Родионов А. И., Клушин В. Н., Систер В. Г. Технологические процессы экологической безопасности (Основы энвайронменталистики): учебник. Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000. 800 с.
5. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов / Т. Е. Никифорова [и др.] // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 5–14.
6. Никифорова Т. Е., Козлов В. А., Модина Е. А. Сольватационно-координационный механизм сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащим сорбентом из водных сред // Химия растительного сырья. 2010. № 4. С. 23–30.
7. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions / K. K. Wong [et al.] // Chemosphere. 2003. Vol. 50, No. 1. P. 23–28.
8. Шайхиев И. Г. Использование компонентов деревьев рода *Quercus* в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из воды: обзор литературы // Вестник Казанского технологического университета. 2017. № 5. С. 151–160.
9. Sorption of copper by chemically modified aspen wood fibers / L. Y. Nuang [et al.] // Chemosphere. 2009. Vol. 76 (8). P. 1056–1061.
10. Об утверждении, введении в действие общегосударственного классификатора Республики Беларусь: постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь от 09.09.2019 № 3-Т. URL: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=W21934631p&p1=1> (дата обращения: 10.01.2023).
11. Лихачева А. В., Шибека Л. А. Химия окружающей среды. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие. Минск: Изд-во БГТУ, 2011. 204 с.
12. Нецкина О. В. Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика. Адсорбция из растворов на твердой поверхности: метод. пособие. Новосибирск: РИЦ НГУ, 2015. 17 с.

References

1. Stozharov A. N. *Medicinskaya ekologiya* [Medical ecology]. Minsk, Vysh. shk., 2007, 368 p.
2. *Ohrana okruzhayushchej sredy v Respublike Belarus. Statisticheskij sbornik* [Environmental protection in the Republic of Belarus. Statistical collection]. Minsk, 2020, 203 p.
3. Vetoshkin A. G. *Teoreticheskie osnovy zashchity okruzhayushchej sredy* [Theoretical foundations of environmental protection]. Penza, Izd-vo PGASA, 2002, 290 p.
4. Rodionov A. I., Klushnn V. N., Sister V. G. *Tekhnologicheskie processy ekologicheskoy bezopasnosti (Osnovy envajronmentalistiki)* [Technological processes of ecological safety (Fundamentals of Environmentalism)]. Kaluga, Izdatel'stvo N. Bochkarevoj, 2000, 800 p.
5. Nikiforova T. E., Bagrovskaya N. A., Kozlov V. A., Lilin S. A. Sorbcionnye svojstva i priroda vzaimodejstviya cellyulozosoderzhashchih polimerov s ionami metallov [Sorption properties and nature of interaction of cellulosic polymers with metal ions]. *Himiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Materials], 2009, No. 1, pp. 5–14. (In Russ.).

6. Nikiforova T. E., Kozlov V. A., Modina E. A. Sol'vacionno-koordinacionnyj mekhanizm sorbcii ionov tyazhelyh metallov cellyulozosoderzhashchim sorbentom iz vodnyh sred [Solvation-coordination mechanism of heavy metal ions sorption by a cellulose-containing sorbent from aqueous media]. *Himiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Materials], 2010, No. 4, pp. 23–30. (In Russ.).
7. Wong K. K., Lee C. K., Low K. S., Haron M. J. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. *Chemosphere*, 2003, Vol. 50, No. 1, pp. 23–28.
8. Shajhiev I. G. Ispol'zovanie komponentov derev'ev roda Quercus v kachestve sorbcionnyh materialov dlya udaleniya pollyutantov iz vody. Obzor literatury [The use of Quercus tree components as sorption materials for the removal of pollutants from water. Literature review]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2017, No. 5, pp. 151–160. (In Russ.).
9. Nuang L. Y., Ou Z. Y., Boving T. B., Tyson J., Xing B. S. Sorption of copper by chemically modified aspen wood fibers. *Chemosphere*, 2009, Vol. 76 (8), pp. 1056–1061.
10. *Ob utverzhdenii, vvedenii v dejstvie obshchegosudarstvennogo klassifikatora Respubliki Belarus': postanovlenie Ministerstva prirodnih resursov i ohrany okruzhayushchej sredy Respubliki Belarus', 9 sent. 2019 g., No. 3-T* [On Approval, Enactment of the National Classifier of the Republic of Belarus: Decision of the Ministry of Natural Resources and Environmental Protection of the Republic of Belarus, 9 September. 2019, No. 3-T.]. (In Russ.). Available at: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=W21934631p&p1=1> (accessed 10.01.2023).
11. Lihacheva A. V., Shibeka L. A. *Himiya okruzhayushchej sredy. Laboratornyj praktikum* [Chemistry of the environment. Laboratory workshop]. Minsk, BG TU, 2011, 204 p.
12. Neckina O. V. *Praktikum po fizicheskoy himii NGU. Himicheskaya termodinamika i kinetika. Adsorbciya iz rastvorov na tverdoj poverhnosti* [Physical Chemistry Workshop NSU. Chemical thermodynamics and kinetics. Adsorption from solutions on solid surfaces]. Novosibirsk, RIC NGU, 2015, 17 p.

Информация об авторах

Л. А. Шибека — кандидат химических наук, доцент;
Д. В. Мытько — инженер.

Information about the authors

S. I. Markovich — PhD (Chemistry), Associate Professor;
D. V. Mytsko — Engineer.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.