

DOI: 10.12737/22099

Галимова Р.З., аспирант,
Шайхиев И.Г., д-р техн. наук, проф.,
Алмазова Г.А., канд. техн. наук, доц.

Казанский национальный исследовательский технологический университет
Свергузова С.В., д-р техн. наук, проф.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ ФЕНОЛА ОТХОДАМИ ВАЛЯЛЬНО-ВОЙЛОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА

rumiushka666@mail.ru

Перспективным направлением при сорбционной очистки сточных вод является использование в качестве сорбционных материалов отходов промышленного и сельскохозяйственного производства, в частности, органических кератинсодержащих отходов от переработки шерстяного сырья. Повышение эффективности сорбционных материалов осуществляется с помощью химической модификации поверхности растворами кислот и щелочей. Изучены сорбционные свойства отходов валяльно-войлочного производства: нативных и модифицированных образцов угара и кнопа по отношению к фенолу в режиме статической адсорбции. Модификация сорбционных материалов осуществлялась с помощью 5 % раствора серной кислоты. На основании полученных данных, построены изотермы сорбции фенола, рассчитаны уравнения процессов адсорбции. Установлено, что процесс сорбции фенола нативным кнопом и модифицированным угаром могут быть описаны уравнениями Ленгмюра и Дубинина–Радушкевича, модифицированным кнопом – уравнениями Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича, а нативным угаром – всеми тремя уравнениями: Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича. Выявлено, что процесс физической адсорбции фенола нативными и модифицированными угаром и кнопом протекает в смешаннодиффузионном режиме.

Ключевые слова: отходы переработки шерсти, фенол, сорбция, изотермы сорбции, уравнения сорбции.

Введение. Все увеличивающиеся объемы промышленного производства приводят к образованию большого количества сточных вод, содержащих токсичные поллютанты. Одним из многотоннажных продуктов производств основного органического синтеза, используемого в различных отраслях народного хозяйства и являющегося полупродуктом для синтеза многих химических реагентов, является фенол. Производство последнего в мировом масштабе исчисляется миллионами тонн. Сдерживающим фактором увеличения объемов производства фенола служит, в частности, высокая токсичность реагента, приводящая к отравлению и гибели биоценоза микроорганизмов активного ила при биологической очистке.

В связи с вышеизложенным, возникает необходимость локальной очистки водных сред от фенола и его производных. Среди наиболее эффективных методов очистки сточных вод от последних являются: сорбционные методы очистки, озонирование, химическое окисление и др. Эффективность сорбционных методов очистки обуславливает их широкое использование на промышленных предприятиях в процессах водоподготовки и при очистке сточных вод. В качестве адсорбента с высокими адсорбционными свойствами зарекомендовал себя активи-

рованный уголь. Но из-за его высокой себестоимости, требуется поиск других, более дешевых, но не менее эффективных реагентов. В качестве них могут быть использованы альтернативные сорбционные материалы – отходы промышленного и сельскохозяйственного производства, в частности, органические кератинсодержащие отходы от переработки шерстяного сырья [1]. Ранее было показана возможность использования последних для удаления из водных сред ионов тяжелых металлов [2–10], нефти и продуктов ее переработки [11–16], красителей [17–19]. Возможность использования в качестве сорбционного материала отходов обработки шерсти имеет ряд преимуществ, таких как: низкая стоимость, доступность, высокая сорбционная емкость, лёгкость утилизации отработанных реагентов.

Одним из наиболее эффективных методов повышения эффективности сорбционных материалов, в том числе и кератинсодержащих, является химическая модификация поверхности с помощью химических реагентов [3, 20–27].

На основании выше рассмотренного, изучались сорбционные свойства отходов, образующихся в процессе производства валяльно-войлочных изделий: нативных и модифицированных образцов так называемых «угара» и

«кнопа» по отношению к фенолу. Угар представляет собой отход валяльно-войлочного производства, который образуется при очистке шерсти, засоренной растительными остатками, кноп – отход валяльно-войлочного производства, образующийся на стадии шероховки валяльно-войлочных изделий. Угар имеет в составе репейные остатки и волокна шерсти большей длины чем волокна кнопа. Содержание шерсти в угаре составляет 54 %, целлюлозных растительных остатков – 46 %.

Экспериментальная часть. На первом этапе исследования получены модифицированные кноп и угар. Модификацию поверхности осуществляли 5 %-ным раствором серной кислоты при нормальных условиях.

Кинетика сорбции фенола угаром и кнопом изучалась в режиме статической адсорбции на модельных системах – водных растворах фенола ($C_0 = 0 - 1000 \text{ мг/дм}^3$) при дозировки сорбцион-

ного материала 10 г/дм^3 . Методика проведения эксперимента, а также определения начальной и равновесной концентрации фенола представлены в работе [28].

Обсуждение результатов. На основе полученных данных, рассчитана сорбционная ёмкость по фенолу (A) по формуле:

$$A = (C_0 - C_e) \cdot V/m \quad (1)$$

где A – сорбционная ёмкость по фенолу (ммоль/г), C_0 – начальная концентрация фенола (ммоль/дм³), C_e – концентрация фенола после сорбции (ммоль/дм³), V – объем раствора (дм³), m – масса сорбционного материала (г).

Изотермы сорбции фенола на кнопе и модифицированном кнопе, а также, на угаре и модифицированном угаре представлены на рисунке 1.

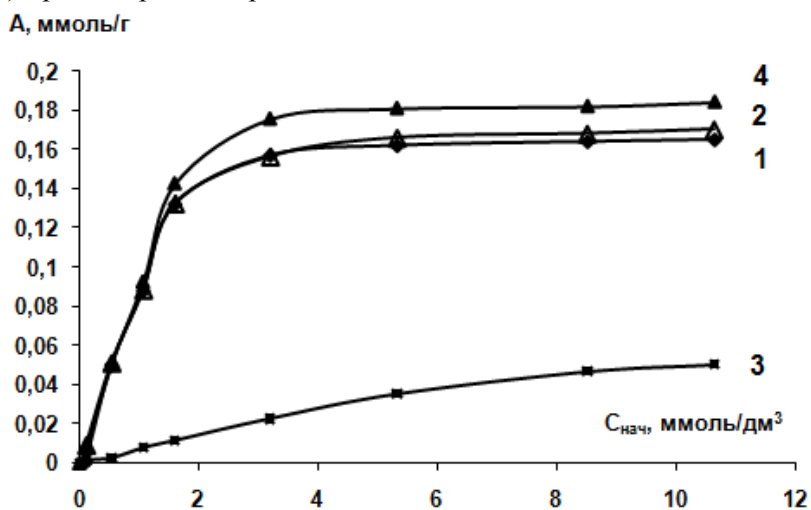


Рис. 1. Интегральная кривая сорбции фенола: 1 – нативным кнопом, 2 – модифицированным кнопом, 3 – нативным угаром, 4 – модифицированным угаром

Из рисунка 1 видно, что модификация поверхности кнопа 5 %-ным водным раствором серной кислотой практически не влияет на его сорбционные свойства, в то время как обработка угара 5 %-ным раствором серной кислоты увеличивает сорбционную ёмкость по фенолу почти в 4 раза, для нативного угара максимальная сорбционная ёмкость $0,05 \text{ ммоль/дм}^3$ ($4,7 \text{ мг/дм}^3$), а для модифицированного угара – $0,184 \text{ ммоль/дм}^3$ ($17,3 \text{ мг/дм}^3$).

С целью выявления закономерностей процесса адсорбции фенола на отходах валяльно-войлочного производства: кнопа и угара и математическим описанием процессов, построены изотермы сорбции, рассчитаны уравнения сорбции фенола и коэффициенты корреляции уравнений. В данной статье рассмотрены наиболее часто используемые уравнения адсорбции

Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича.

Модель Ленгмюра предполагает, что сорбция происходит на поверхности твердого тела, которая состоит из элементарных участков, каждый из которых может адсорбировать только одну молекулу сорбата, т.е. мономолекулярную адсорбцию. Также предполагается, что количество сорбционных центров эквивалентно количеству сорбируемого вещества и способно присоединять сорбат, не зависимо от того, заняты соседние участки или нет [29]. Изотерма Ленгмюра описывается уравнением 2 и определяется линеаризацией в координатах: $1/A = f(1/C_e)$.

$$1/A = 1/Q_0 + 1/(bQ_0C_e) \quad (2),$$

где A – сорбционная ёмкость по фенолу (ммоль/дм³), C_e – равновесная концентрация фе-

нола, b – константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность сорбции ($\text{дм}^3/\text{ммоль}$), Q_0 – предельное количество сорбированного фенола (ёмкость монослоя) (ммоль/г).

Модель Фрейндлиха применяют для описания сорбции на гетерогенной поверхности. Так как сорбционные центры по этой модели обладают различными величинами энергии, то, в первую очередь, происходит заполнение активных сорбционных положений с максимальной энергией [29]. Изотерма Фрейндлиха описывается уравнением 3 и определяется линеаризацией в координатах: $\log A = f(\log C_e)$.

$$\log A = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (3),$$

где K_F – константа равновесия уравнения Фрейндлиха, относящаяся к адсорбционной емкости и $1/n$ – параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия адсорбент – адсорбат.

Модель Дубинина – Радускевича часто используют с целью идентификации физической или химической адсорбции [29]. Изотерма Дубинина – Радускевича описывается уравнением

4 и определяется линеаризацией в координатах: $\ln A = f(e^2)$.

$$\ln A = \ln X_m - \beta e^2 \quad (4),$$

где X_m – максимальная сорбционная ёмкость (ммоль/г), β – константа, связанная с энергией адсорбции, e – потенциал Поляни, описывающий работу 1 моля фенола, переносимого из объема раствора к поверхности сорбента и определяемый по формуле 5.

$$e = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (5),$$

где R – универсальная газовая постоянная ($8,314 \times 10^{-3}$ кДж/(моль \times К)), T – абсолютная температура в Кельвинах.

Полученные уравнения сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радускевича, а также их коэффициенты корреляции представлены в таблице 1.

Энергии сорбции рассчитаны по формуле 6 и представлены в таблице 2.

$$E = (-2\beta)^{-1/2} \quad (6),$$

где β – константа Дубинина–Радускевича.

Таблица 1

Уравнения сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина – Радускевича, а также их коэффициенты корреляции

Сорбент	Изотерма	Уравнение сорбции	Коэффициент корреляции
Нативный кноп	Ленгмюра	$y = 0,710x + 4,502$	0,982
	Фрейндлиха	$y = 0,350x - 0,712$	0,889
	Дубинина-Радускевича	$y = -4E-08x - 0,975$	0,998
Модифицированный кноп	Ленгмюра	$y = 0,702x + 4,434$	0,965
	Фрейндлиха	$y = 0,193x - 0,897$	0,933
	Дубинина-Радускевича	$y = -4E-08x - 0,962$	0,997
Нативный угар	Ленгмюра	$y = 5,906x + 4,418$	0,999
	Фрейндлиха	$y = 0,991x - 2,222$	0,982
	Дубинина-Радускевича	$y = -2E-08x - 2,074$	0,994
Модифицированный угар	Ленгмюра	$y = 133,7x + 4,952$	0,94
	Фрейндлиха	$y = 0,393x - 1,055$	0,893
	Дубинина-Радускевича	$y = -4E-08x - 0,926$	0,997

Таблица 2

Значения энергий сорбции фенола кнопом, модифицированным кнопом, угаром и модифицированным угаром, а также максимальные сорбционные ёмкости по фенолу, полученные экспериментально и расчетным путем

Сорбент	Максимальная сорбционная ёмкость		Энергия сорбции E , кДж/моль	Физическая/Химическая адсорбция
	Экспериментальная A_∞ , ммоль/г	Теоретическая X_m , ммоль/г		
Нативный кноп	0,165	0,377	3,535	Физическая
Модифицированный кноп	0,170	0,382	3,535	Физическая
Нативный угар	0,05	0,126	5,000	Физическая
Модифицированный угар	0,184	0,396	3,535	Физическая

Как видно из таблицы 2, во всех четырех случаях энергия сорбции менее 8 кДж/моль, что свидетельствует протеканию физической ад-

сорбции [30]. Последняя состоит из двух стадий: диффузии адсорбата в растворе к поверхности адсорбента и диффузия адсорбата в порах ад-

сорбента [31]. С целью выявления лимитирующей стадии построены зависимости: $-\lg(1-F) = f(t)$ и $F = f(t)$, где F – величина определяемая по формуле 7.

$$F = A/A_{\infty} \quad (7)$$

По полученным зависимостям для модифицированного кнопа и для модифицированного угара (рис. 2 и 3) видно, что процесс адсорбции фенола модифицированным кнопом и модифицированным угаром протекает в смешанно-диффузионном режиме [32], при этом диффузия фенола в порах сорбента отмечается только с 60 минуты процесса сорбции.

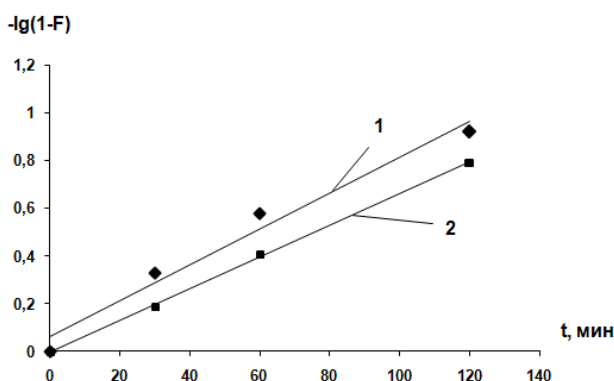


Рис. 2. Зависимость $-\lg(1-F) = f(t)$ процесса сорбции фенола: 1 – модифицированным кнопом, 2 – модифицированным угаром

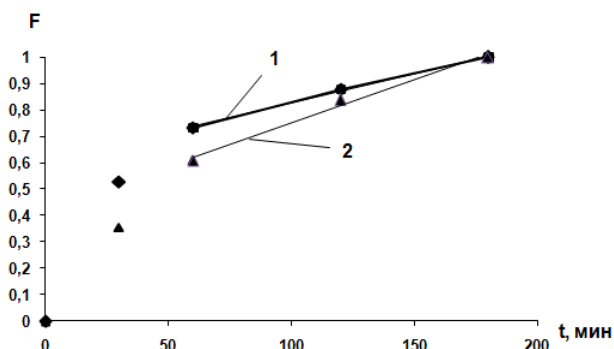


Рис. 3. Зависимость $F = f(t)$ процесса сорбции фенола: 1 – модифицированным кнопом, 2 – модифицированным угаром

Заключение. Получены модифицированные сорбционные материалы – модифицированный кноп и модифицированный угар, путём обработки поверхности сорбента 5 %-ным раствором серной кислоты. В режимы одноступенчатой статической адсорбции на модельных системах – водных растворах фенола изучены сорбционные свойства отходов валяльно – войлочного производства: кнопа, модифицированного кнопа, угара и модифицированного угара при дозировке сорбционного материала 10 г/дм^3 и температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Построены изотермы сорбции, рассчитаны уравнения Ленгмюра, Фрейд-

лиха, Дубинина – Радушкевича. Установлено, что процесс сорбции фенола нативным кнопом лучше всего описывается уравнением Дубинина–Радушкевича с коэффициентом корреляции 0,998, модифицированным кнопом – уравнением Дубинина–Радушкевича с коэффициентом корреляции 0,997, нативным угаром – уравнением Ленгмюра с коэффициентом корреляции 0,999, модифицированным угаром – уравнением Дубинина–Радушкевича с коэффициентом корреляции 0,997. Рассчитаны экспериментальные и теоретические максимальные сорбционные ёмкости, а также энергии сорбции для изучаемых сорбционных материалов. Выявлено, что рассмотренные процессы относятся к процессам физической сорбции фенола перечисленными выше сорбционными материалами и протекают в смешанно-диффузионном режиме.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шайхiev И.Г. Шерсть и отходы от ее переработки в качестве реагентов для очистки сточных вод от поллютантов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. № 7. С. 19–27
2. Нагимуллина Г.Р., Шайхiev И.Г., Фридланд С.В., Ахметшин Ш.М. Очистка сточных вод, содержащих ионы Fe^{3+} , кнопом // Вестник татарского отделения российской экологической академии. Казань. 2006. №4. С. 32–35.
3. Шайхiev И.Г. Эколого-технологические основы модификации и применения отходов переработки шерсти и льна для очистки загрязненных вод: дис... д-ра техн.наук Казань, 2011. 357с.
4. Нагимуллина Г.Р., Шайхiev И.Г., Фридланд С.В., Ахметшин Ш.М. Очистка сточных вод отходами валяльно-войлочного производства // Экология и промышленность России. 2007. № 11. С.21
5. Нагимуллина Г.Р., Шайхiev И.Г., Шмыков А.И., Фридланд С.В. Очистка сточных вод, содержащих ионы Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , отходами валяльно-войлочного производства // Безопасность жизнедеятельности. 2008. № 12. С. 32–36.
6. El-Sayed H., Kantouch A., Raslan W.M. Environmental and technological studies on the interaction of wool with some metal ions // Toxicological & Environmental Chemistry. 2004. Vol. 86. № 3. P. 141–146.
7. Patil K., Smith S.V., Rajkhowa R., Tsuzuki T., Wang X., Lin T. Milled cashmere guard hair powders: Absorption properties to heavy metal ions // Powder Technology. 2012. Vol. 218. P. 162–168.

8. Taddei P., Monti P., Freddi G., Arai T., Tsukada M. Binding of Co(II) and Cu(II) cations to chemically modified wool fibres: an IR investigation // *Journal of Molecular Structure*. 2003. vol. 650. P. 105–113.
9. El-Sayed A.A., Salama M., Kantouch A.A.M. Wool micro powder as a metal ion exchanger for the removal of copper and zinc // *Desalination and Water Treatment*. 2015. Vol. 56, № 4. P. 1010–1019.
10. Bendaka W., Raslana M., Salama M. Treatment of Wool with Metal Salts and their Effects on its Properties // *Journal of Natural Fibers*. 2008. Vol. 5. № 3. P. 251–269.
11. Фасхутдинова З.Т., Шайхиев И.Г., Абдуллин И.Ш. Повышение эффективности метода очистки маслосодержащих сточных вод модифицированными отходами валяльного производства // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. Т. 17. № 21. С. 220–222.
12. Шайхиев И.Г., Низамов Р.Х., Степанова С.В. Отходы от переработки шерсти для очистки водных акваторий от нефти // *Экспозиция Нефть Газ*. 2010. № 4. С. 11–14.
13. Шайхиев И.Г. Фазуллина З.Т. Абдуллин И.Ш., Гафаров И.Г. Влияние обработки ВЧ-плазмой пониженного давления на эффективность удаления с водной поверхности масла КС-19 отходом валяльно-войлочного производства // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. Т.15. № 4. С. 126–128.
14. Шайхиев И.Г. Низамов Р.Х., Абдуллин И.Ш., Фридланд С.В. Модификация альтернативного сорбента плазменной обработкой для увеличения нефтеемкости и гидрофобности // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2010. № 4. С. 24–27.
15. Шайхиев И.Г., Фазуллина З.Т., Абдуллин И.Ш., Гафаров И.Г. Влияние обработки ВЧ-плазмой пониженного давления на эффективность удаления отходом валяльно-войлочного производства с водной поверхности масла ТП-22 // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. № 19. С. 42–48.
16. Шайхиев И.Г., Фасхутдинова З.Т., Абдуллин И.Ш., Свергузова С.В. Влияние параметров ВЧ плазмы пониженного давления на эффективность удаления угаром с водной поверхности масла ТП-22 // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2013. №1. С. 133–137.
17. Saleem M., Pirzada T., Qadeer R. Sorption of some azo-dyes on wool fiber from aqueous solutions // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2005. Vol. 260. P. 183–188.
18. Wen G., Cookson P.G., Liu X., Wang X.G. The effect of pH and temperature on the dye sorption of wool powders // *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. Vol. 16. № 4. P. 2216–2226.
19. Schlink A.C., Ortega S., Greeff J.C., Dowling M.E. Inheritance of Acid Red 1 dye absorption and its relationship to other Merino wool traits // *Australian Journal of Experimental Agriculture*. 2006. Vol. 46. №7. P. 943–946.
20. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Кератинсодержащие отходы птицеводства как сорбционные материалы для удаления поллютантов из водных сред. 1. Извлечение ионов металлов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2015. Т. 18. № 2. С. 445–449.
21. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Кератинсодержащие отходы птицеводства как сорбционные материалы для удаления поллютантов из водных сред. 2. Извлечение органических соединений // *Вестник Казанского технологического университета*. 2015. Т. 18. № 5. С. 216–220.
22. Freddi G., Arai T., Colonna G.M., Boschi A., Tsukada M. Binding of metal cations to chemically modified wool and antimicrobial properties of the wool–metal complexes // *Journal of Applied Polymer Science*. 2001. № 14. P. 3513–3519.
23. Li W., Ye Y. Modified wool as adsorbent for the removal of Cr(III) from aqueous solution: adsorption properties, isotherm and kinetics // *Research on Chemical Intermediates*. 2015. Vol. 41. № 2. P. 803–812.
24. Yin Z., Chen M., Hu S., Cheng H. Carboxylate functionalized wool fibers for removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solution // *Desalination and Water Treatment*. 2016. Vol. 57. № 37. P. 17367–17376.
25. Freeland G.N., Hoskinson R.M., Mayfield R.J. Adsorption of mercury from aqueous solutions by polyethylenimine modified wool fibers // *Environmental Science and Technology*. 1974. Vol. 8. № 10. P. 943–944.
26. Masri M.S., Friedman M. Effect of chemical modification of wool on metal ion binding // *Journal of Applied Polymer Science*. 1974. Vol. 18. № 8. P. 2367–2377.
27. Khosa M.A., Ullah A.A. Sustainable role of keratin biopolymer in green Chemistry: A Review // *Journal of Food Processing & Beverages*. 2013. Vol. 1. № 1. 8 p.
28. Тухватуллина Р.З., Шайхиев И.Г., Бараяетдинова А.А., Алмазова Г.А.

Исследование сорбции фенола на листьях берёзы // Вестник технологического университета. 2015. Т.18. №13. С.249–251.

29. Зеленцов В.И., Дайко Т.Я. Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксид алюминия – фтор // Электронная обработка материалов. 2012. № 6. С. 65–73.

30. Chakravarty S., Pimple S., Chaturvedi H.T., Singh S., Gupta K.K. Removal of copper from aqueous solution using newspaper pulp as an adsorbent // Journal of Hazardous Materials. 2008.

№159. С.396–403.

31. Никифорова Т.Е. Физико-химические основы хемосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами: дис... д-ра хим. наук. Иваново, 2014. С. 39–53.

32. Солдатенко Е.М. Сорбционные и биоцидные свойства композитов на основе глауконита, поливинилового спирта и мультидисперсных частиц меди: дис... канд. хим. наук. Саратов, 2015. С. 91–93.

Galimova R.Z., Shaikhiev I.G., Almazova G.A., Sverguzova S.V.

RESEARCH OF KINETICS OF PROCESSES OF ADSORPTION OF PHENOL WASTE OF FELTING AND FELT PRODUCTION

A promising direction at the sorption of wastewater treatment is the use of sorption materials industrial and agricultural waste, in particular organic keratin-containing waste from the processing of raw wool. Improving the efficiency of the sorption material by means of chemical modification of the surface with solutions of acids and alkalis. The sorption properties felting production waste: native and modified Knop and burn samples to phenol in static adsorption mode. Modification sorption materials was carried out using 5% sulfuric acid solution. Based on these data, phenol sorption isotherms calculated equation of adsorption processes. It was found that the process of adsorption of phenol native and modified Knop fumes can be described by equations of Langmuir and Dubinin-Radushkevich modified Knop - equations of Freundlich and Dubinin-Radushkevich and native fervor - all three equations: Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich. It was found that the process of physical adsorption of phenol native and modified Knop and fumes occurs in smeshannodifuzionnom mode.

Key words: wool processing waste, phenol, sorption, isotherms of sorption, sorption equation.

Галимова Румия Захидовна, аспирант.

Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Адрес: Россия, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

E-mail: rumiushka666@mail.ru

Шайхiev Ильдар Гильманович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой инженерной экологии.

Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Адрес: Россия, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

E-mail: ildars@inbox.ru

Алмазова Галина Алексеевна, кандидат технических наук, доцент кафедры инженерной экологии.

Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Адрес: Россия, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

E-mail: -

Свергузова Светлана Васильевна, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой промышленной экологии.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46

E-mail: pe@intbel.ru