

## ПРОБЛЕМЫ АДАПТАЦИИ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ПРОИЗВОДСТВА РЕЗИНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЗАРУБЕЖНОМУ ОБОРУДОВАНИЮ

На заводе работают люди, обладающие уникальными знаниями и огромным опытом в производстве резинотехнических изделий, что позволяет использовать их потенциал для решения поставленных задач. Нараци-

вание научного и производственного потенциала, привлечение на завод молодых специалистов позволят предприятию выйти на новый уровень развития, создать базу для дальнейших преобразований.

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.А. Сомин, В.М. Осокин, Л.Ф. Комарова, А.А. Фогель

*В работе рассмотрены способы модификации древесных опилок с целью получения сорбента для очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов. Определены основные параметры получения сорбентов, изучены их сорбционные свойства, рассмотрена возможность регенерации материалов.*

*Ключевые слова: сорбция, древесные отходы, бентонит, очистка воды, тяжелые металлы.*

В современных условиях практически повсеместно происходит ухудшение качества воды поверхностных водоемов, в результате чего все большее их число становится непригодным для использования. Это обусловлено в том числе загрязнением стоками промышленных предприятий, содержащих высокотоксичные соединения, такие как тяжелые металлы. Выход из сложившейся ситуации может быть обеспечен путем создания замкнутых систем промышленного водопользования, в которых сточные воды после очистки возвращаются в технологический цикл.

Одними из наиболее перспективных методов очистки сточных вод являются сорбционные с использованием активированных углей и ионообменных смол, достаточно эффективны и обладают высокой сорбционной емкостью. Однако, зачастую затраты на их производство определяют высокую стоимость продукта, что не удовлетворяет требованиям потребителей. Вместе с тем перспективные и доступные сорбенты возможно изготавливать из вторичного сырья, например, из отходов деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной, пищевой промышленности. Данные материалы позволяют решить две задачи: очистку воды и одновременно утилизацию отходов.

Однако такие сорбенты обладают недостаточно высокой сорбционной емкостью, что обусловлено отсутствием в их составе активных центров, способных интенсифицировать переход загрязнений в структуру материала.

Поэтому актуальным является модификация сорбентов на основе вторичного сырья

такими компонентами как: глинистые породы, цеолиты, диатомит, глауконит, бентонит, которые обладают селективностью по отношению ко многим загрязнениям и ярко выраженными ионообменными свойствами [1]. В частности, в составе бентонита преобладающим минералом является монтмориллонит – природный ионообменный комплекс.

На территории России выделяются несколько крупных регионов, в которых находятся месторождения бентонитов: Восточно-Европейская платформа, Урал, Западно-Сибирская платформа, Дальний восток. Как правило, глубина залегания бентонитовых глин достаточно небольшая и не превышает 20 м [2]. Это делает возможным их добычу открытым способом, и соответственно снижает стоимость.

Исследование морфологии частиц естественных монтмориллонитов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показало, что он представляет собой скопление агрегатов из равноразмерных тонкодисперсных чешуйчатых частиц, средний размер  $500 \times 1000$  нм (рисунок 1а). Частицы натриевой формы монтмориллонита имеют редко встречающуюся удлиненную брусковидную, желобкообразную форму. Размер желобков составляет 50-150 нм в поперечнике, длина 700-1000 нм (рисунок 1б) [3].

Различие морфологических форм связано со строением октаэдрического слоя монтмориллонитов и с содержанием в них катионов  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ , замещающих ионы алюминия. Известно, что такие удлиненные формы образуются в результате замещения ио-

нов  $Al^{3+}$ , находящихся в кристаллической решетке, ионами  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ , размеры которых не соответствуют октаэдрическим позициям алюмооксидного каркаса. В результате возникают линейные напряжения в кристаллической решетке [3].

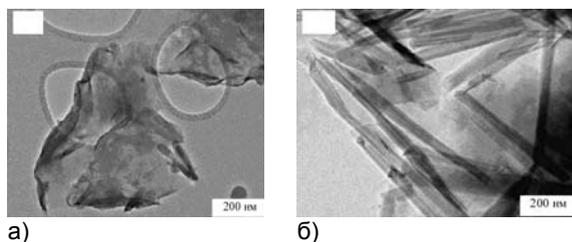


Рисунок 1. Электронно-микроскопические снимки монтмориллонитов: а – кальциевая форма; б – натриевая форма.

Проведенные ранее исследования показали высокую эффективность очистки воды на материалах, полученных на основе минеральных базальтовых волокон и бентонитовых глин [4]. Однако процесс нанесения бентонитов на минеральные волокна представляет определенные трудности. Поэтому интересен поиск других материалов в качестве основы для бентонитовых глин.

В качестве материала каркаса нами предложено использовать древесные опилки, которые для увеличения сорбционной емкости были подвергнуты разным видам активации.

В качестве модификаторов были использованы растворы соляной кислоты и гидроксида натрия. Модификация заключалась в пропитке опилок 0,5 н, 1,0 н и 5%-ым растворами соляной и ортофосфорной кислот, раствором гидроксида натрия концентрацией 0,5 г/л, в течение 24 часов при комнатной температуре, отмывке от избытка модифицирующих веществ дистиллированной водой и последующей сушке при температуре  $120^{\circ}C$ . Первоначально использовались сосновые опилки.

У модифицированных опилок была изучена сорбционная емкость по отношению к ионам меди. Результаты представлены на рисунке 2.

Выявлено, что максимальная степень извлечения ионов меди наблюдается у опилок, модифицированных раствором щелочи и составляет 24 мг/г.

Тем не менее обработка только опилок не решает задачу использования полученного материала для извлечения металлов, поскольку требуется обеспечить большую сорбционную емкость. Поэтому дальнейшая модификация заключалась в нанесении на древесные опилки активированной карбонатом

натрия бентонитовой глины Хакасского месторождения марки 6.9. У полученного сорбента также была изучена сорбционная емкость, результаты представлены на рисунке 3.

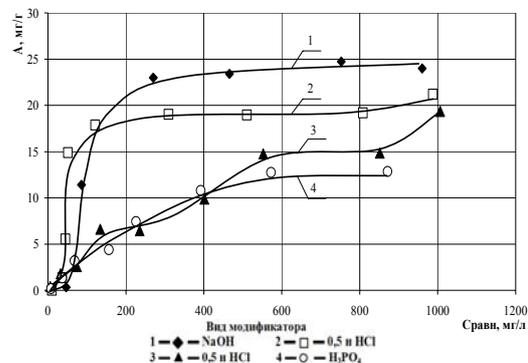


Рисунок 2. Изотермы сорбции ионов меди на модифицированных сосновых опилках.

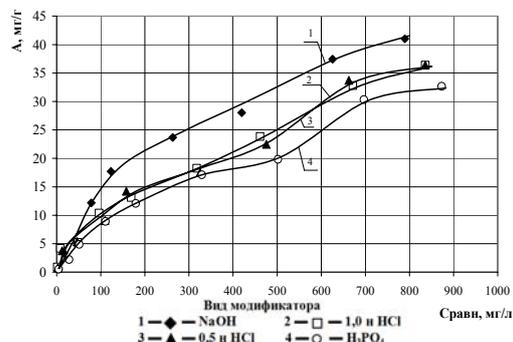


Рисунок 3. Зависимость сорбционной емкости (А) материала из активированного бентонита марки 6.9 и модифицированных сосновых опилок от равновесной концентрации ( $C_{равн}$ ) ионов меди в растворе.

Наибольшей сорбционной емкостью по отношению к ионам меди обладает материал, приготовленный на основе опилок, модифицированных раствором гидроксида натрия (41 мг/л). Однако данный материал способен быстро разрушаться в водной среде, что затрудняет его практическое использование. У материала, приготовленного на основе модифицированных растворами соляной кислоты опилок, выявлена близкая сорбционная емкость, достигающая 35 мг/л. Наименьшим значением сорбционной емкости (33 мг/л) обладает материал с опилками, модифицированными ортофосфорной кислотой. Следует отметить, что для всех изотерм сорбции не достигается полная емкость.

Таким образом, нами было определено, что для получения сорбционного материала следует использовать активированную бентонитовую глину марки 6.9 и сосновые опил-

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

ки, модифицированные 0,5 н раствором соляной кислоты.

С целью изучения возможности использования в качестве основы для сорбента других видов опилок был проведен ряд экспериментов с осиновыми и березовыми опилками. Модификаторами в этом случае были выбраны 0,5 н и 5 % растворы соответственно соляной и ортофосфорной кислот. На рисунке 4 приведены зависимости сорбционной емкости модифицированных осиновых и березовых опилок от равновесной концентрации ионов меди в растворе.

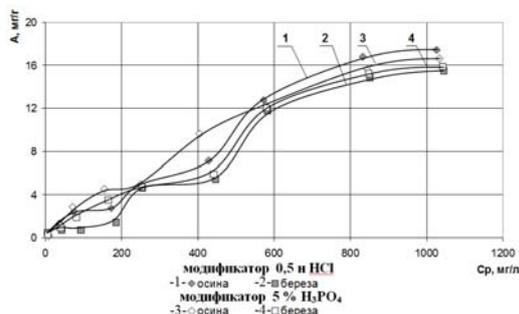


Рисунок 4. Зависимость сорбционной емкости (A) модифицированных осиновых и березовых опилок от равновесной концентрации ( $C_{равн}$ ) ионов меди в растворе.

Из рисунка 4 видно, что схожей сорбционной емкостью (17,5 мг/г) обладают осиновые опилки, модифицированные 0,5 н раствором соляной кислоты аналогично осиновым и березовым опилкам (соответственно 16 мг/г и 18 мг/г).

На основе бентонитовой глины и модифицированных березовых и осиновых опилок также были приготовлены сорбенты и изучена их сорбционная емкость по отношению к ионам меди. Полученные данные приведены на рисунке 5.

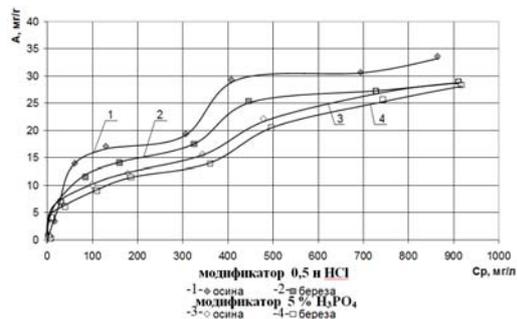


Рисунок 5. Зависимость сорбционной емкости (A) материала из активированного бентонита марки 6.9 и модифицированных осиновых и березовых опилок от равновесной концентрации ( $C_{равн}$ ) ионов меди в растворе.

Как видно из рисунка 5, наибольшей сорбционной емкостью (33 мг/г) обладает материал на основе осиновых опилок, модифи-

цированных 0,5 н раствором соляной кислоты, для остальных материалов емкость примерно одинакова и составляет 28 мг/г.

Для проведения исследований по изучению динамической емкости были приготовлены растворы сульфата меди с концентрацией 5 мг/г. В качестве загрузки использовались материалы с активированной бентонитовой глиной марки 6.9 и модифицированными растворами соляной и ортофосфорной кислот сосновыми опилками массой 20 г.

Результаты экспериментов по очистке от ионов меди приведены на рисунке 6.

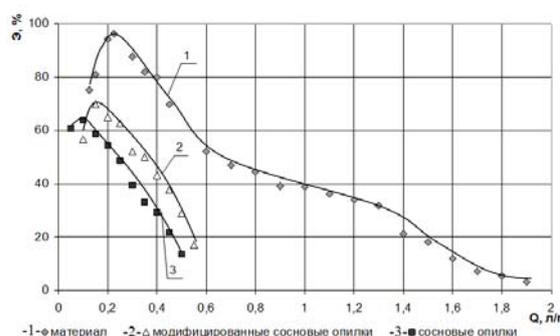


Рисунок 6. Зависимость эффективности извлечения ( $\mathcal{E}$ ) ионов меди от удельного объема ( $Q$ ) раствора на материалах из чистых и модифицированных сосновых опилок.

Из рисунка 6 видно, что при пропускании первых порций раствора через материал на основе модифицированных сосновых опилок эффективность извлечения ионов меди достигает 95 %, затем она начинает плавно снижаться и при достижении 2 л/г достигает значения 5 %. Древесные опилки без нанесения бентонитовой глины обладают коротким фильтроциклом и низкими значениями эффективности, у модифицированных опилок она достигает 70 %, немодифицированных – 65 %.

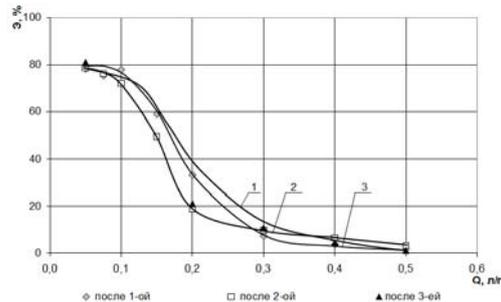


Рисунок 7. Зависимость эффективности извлечения ионов меди от удельного объема раствора регенерированных материалах.

В целом отмечено, что модифицированные сосновые опилки можно применять для очистки сточных вод, однако фильтрование будет характеризоваться низкой продолжительностью фильтроцикла.

Для восстановления сорбционной способности материала на основе бентонита содовой активации и модифицированных соляной кислотой сосновых опилок была проведена его регенерация раствором соды концентрацией 100 мг/л. На регенерированном сорбенте была изучена эффективность извлечения ионов меди. Результаты экспериментов представлены на рисунке 7.

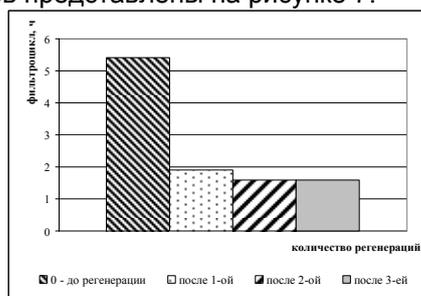


Рисунок 8. Продолжительность фильтроцикла.

Как видно из рисунка 7, характер кривых аналогичен до и после регенерации. При этом после каждой регенерации максимальная степень извлечения ионов меди составляет около 80 % при пропускании первых порций раствора, впоследствии сильно снижается, что говорит о недостаточной эффективности регенерации.

Для организации эффективной работы фильтра была определена продолжитель-

ность фильтроцикла до насыщения сорбента. Результаты представлены на рисунке 8.

Как видно, для свежеприготовленного материала продолжительность фильтроцикла составляет более 5 ч на регенерированных материалах он снижается более чем в 2 раза и составляет менее двух часов. Это может быть вызвано тем, что бентонит склонен к значительному вымыванию. Поэтому дальнейшие исследования должны быть направлены на достижение лучшего сцепления частиц бентонита с опилками.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что получение сорбента на основе модифицированных древесных опилок и бентонитовых глин для извлечения соединений тяжелых металлов возможно, что позволяет рекомендовать его для очистки воды от соединений меди.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды / А. Д. Смирнов. – Л.:Химия, 1982. – 168 с.
2. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки сточных вод. – Киев, 1981. – 195 с.
3. Финевич В.П., Аллерт Н.А., Карпова Т.Р., Дуплякин В.К. // Рос. хим. ж. – 2007. - №4. – С 69-74.
4. Лебедев И.А., Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф. // ЖПХ. Т.83, № 10, 2010. – с.1734-1739.
5. Кондратюк Е.В., Лебедев И.А., Комарова Л.Ф. // Ползуновский вестник. №2-1, 2006. – С. 375-380.

## СОЗДАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕКТИФИКАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ БУТАНОЛЬНО-ТОЛУОЛЬНОЙ СМЕСИ

М.Н. Клейменова, Л.Ф. Комарова, О.М. Горелова, Ю.С. Лазуткина, А.Н. Балобанова, Е.П. Фоминых

*Работа посвящена созданию математической модели ректификационного разделения бутанольно-толуольной смеси при решении вопросов экологической безопасности в производстве кремнийорганических эмалей. Проведен расчет критических параметров хлорбензола, данные для которого отсутствуют в литературе. Представлены параметры бинарного взаимодействия, полученные с помощью уравнений Вильсона и NRTL, а также смоделированные по групповой модели UNIFAC. В качестве подтверждения адекватности полученной математической модели приведены данные по расслаиванию в системе этанол-толуол-хлорбензол-вода.*

*Ключевые слова: бутанольно-толуольная смесь, ректификация, математическая модель, параметры уравнения Вильсона и NRTL, малоотходная экологически безопасная технология.*

#### ВВЕДЕНИЕ

Работа предприятий химической отрасли отличается большим разнообразием выпускаемой продукции и значительной токсич-

ностью компонентов, используемых в основном производственном цикле и получающихся в качестве побочных продуктов реакции. Именно с ними и возникают основные проблемы, связанные с необходимостью их