

УДК 628.161.2:54.414



А.И. Фоменко, М.А Назарова
Вологодский государственный университет

СОПОСТАВИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЗоЛы, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПРИ СЖИГАНИИ ДРЕВЕСИНЫ ХВОЙНЫХ И ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД

Представлены результаты исследования сорбционных характеристик золы, образующейся при сжигании древесного топлива хвойных и лиственных пород (сосны, березы). На основании значений коэффициентов регрессии, констант и параметров уравнений адсорбционных моделей Ленгмюра и Фрейндлиха, использованных для аппроксимации экспериментальных изотерм адсорбции, проведена сопоставительная оценка адсорбционных свойств исследованных образцов золы по отношению к красителю метиленовому голубому, применяемого в водоочистке в качестве вещества-маркера при тестировании адсорбционной способности адсорбентов.

Адсорбция, зола древесная, метиленовый голубой, изотермы адсорбции, адсорбционная емкость.

На тепловых электростанциях в огромных объемах (сотни млн т) накапливаются золы, образующиеся при сжигании твердого топлива (каменного угля, отходов переработки древесины, торфа) [4, 9]. Общеизвестно, что древесина и отходы ее переработки являются типичным местным топливом и используются в отрасли малой энергетики. По данным [6] себестоимость выработки единицы тепла на местном биотопливе практически равна единице тепла на природном газе и в 2 раза ниже, чем на привозном угле. Зола, получаемая при сжигании древесного топлива, с давних времен используется как минеральное удобрение в сельском хозяйстве [2, 7].

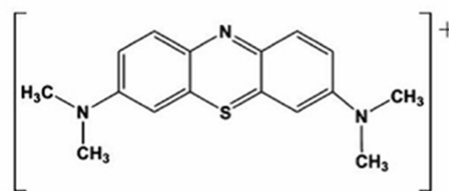
Большие возможности утилизации золы, получаемой при сжигании древесного топлива, связаны с ее сорбционными свойствами. Из публикаций в научной литературе известно, что зола древесная по составу близка к неорганическим катионообменникам и является эффективным адсорбентом для извлечения из водных растворов биогенных элементов и тяжелых металлов [8, 10]. Не сгоревшие частицы угля, содержащиеся в золе, также являются активным адсорбентом по отношению к органическим малодиссоциирующим веществам. Такие свойства золы указывают на возможность применения ее для очистки загрязненных сточных вод от примесей различной природы. Однако сорбционные свойства золы зависят от многих факторов, включая физические и химические характеристики используемого топлива.

Целью настоящего исследования является сопоставительная характеристика адсорбционной активности зольных отходов, образующихся при сжигании древесного топлива хвойных и лиственных пород. Свойства зольных отходов изучены по экспериментальным данным равновесной адсорбции метиленового голубого. Метиленовый голубой (3,7-бисдиметиламинофенолтиоцианид хлорид) – органический основной краситель, относящийся к группе триа-

зиновых красителей, является одним из веществ-маркеров, которые рекомендованы рядом статей для оценки адсорбционной способности сорбентов [1, 5]. В водоочистке при тестировании активированных углей применение метиленового голубого рекомендовано ГОСТ 4453-74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия».

В эксперименте использовали образцы подовой золы древесной, полученной от сжигания древесных отходов (щепы, стружки, опилок) хвойных пород (сосны) и лиственных пород (березы). Подготовка образцов к эксперименту включала рассев по классам крупности ситовым методом. Для сорбции использовали фракцию с размером зерен 0,25–0,5 мм.

Для приготовления водных растворов красителя использовали метиленовый голубой (C₁₆H₁₈N₃SCl) марки «хч». В водном растворе в области значений pH от 2 до 10 метиленовый голубой находится преимущественно в виде однозарядного катиона [3]:



Равновесие адсорбции из водных растворов метиленового голубого на взятых в эксперимент образцах зольных отходов исследовали в статических условиях при температуре 25 °С методом переменных концентраций красителя. Растворы метиленового голубого готовили в диапазоне концентраций от 6,4 до 64 мг/дм³ разбавлением дистиллированной водой основного раствора концентрацией 320 мг/дм³, приготовленного по навеске красителя. Опыты, необходимые для построения изотерм сорбции, проводили, помещая в водные растворы одинакового объема (100 см³) с разными исходными концентрациями красителя

навески золы одинаковой массы (1 г). Суспензию перемешивали с использованием магнитной мешалки в течение 1 ч. С учетом данных о времени установления равновесия в изучаемых системах, адсорбцию в экспериментах проводили на протяжении 24 часов. Через сутки значение оптической плотности устанавливалось на постоянной величине, что свидетельствовало об окончании процесса адсорбции и установлении равновесия адсорбция/десорбция. После установления гетерогенного равновесия, водный раствор метиленового голубого отделяли от адсорбента. Раствор анализировали на содержание красителя. Определение исходной и остаточной (равновесной) концентрации красителя в растворе проводили фотометрическим методом при использовании фотоэлектроколориметра марки КФК-2МП. Измерения оптической плотности водных растворов метиленового голубого проводили при длине волны 670 нм с использованием кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм на фоне холостой пробы.

Степень извлечения красителя из модельных водных растворов (степень очистки) α , %, и величину адсорбции Γ , мг/г, рассчитывали по разности концентраций начальной C_0 и остаточной (равновесной) $C_{равн}$ по формулам:

$$\alpha = \frac{(C_0 - C_{равн})}{C_0} \cdot 100,$$

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_{равн}) \cdot V}{m_{сорбента}},$$

где α – степень очистки (%); Γ – величина адсорбции (мг/г); C_0 и $C_{равн}$ – исходная и остаточная (равновесная) концентрации метиленового голубого (мг/дм³); V – объем исследуемого раствора (дм³); $m_{сорбента}$ – масса навески золы (г).

На рисунке 1 в координатах $\alpha = f(C_0)$ представлены экспериментальные данные изменения величины степени извлечения метиленового голубого из водно-

го раствора от исходной концентрации красителя в исследованном диапазоне.

Как установлено из представленных графических зависимостей, характер адсорбционной активности золы древесной, образующейся при сжигании березы и сосны, имеет значительные различия. В исследованном диапазоне исходной концентрации метиленового голубого (6,4–64 мг/дм³) степень извлечения красителя из водного раствора золой, образующейся при сжигании березы, остается практически на одном уровне. Снижение величины α при увеличении исходной концентрации красителя в растворе в исследованном диапазоне от 6,4 мг/дм³ до 64 мг/дм³ менее 9 %. Степень извлечения молекул метиленового голубого из водного раствора составила более 80 %. Для золы, образующейся при сжигании сосны, характер сорбционной активности зависит от исходной концентрации раствора. Высокая сорбционная активность, достигая степень извлечения молекул метиленового голубого из водного раствора более 90 %, характерна в области низких концентраций. При увеличении концентрации красителя в растворе до 40 мг/дм³ и более наблюдалось резкое снижение сорбционной активности золы.

Степень насыщения активной поверхности адсорбентов молекулами метиленового голубого представлена в координатах $\Gamma = f(C_{равн})$ на рисунке 2.

Форма изотермы адсорбции метиленового голубого из раствора на образцах золы, образующейся при сжигании березы, (рис. 2а) указывает, что в интервале исследованных концентраций красителя адсорбция не достигает максимального значения. Линейная форма в области малых концентраций раствора красителя и образование плато на изотерме адсорбции метиленового голубого из раствора на образцах золы, образующейся при сжигании сосны (рис. 2б) позволяет предположить, что адсорбция ограничивается монослоем.

Данные, представленные на рисунке 2, линеаризованы в координатах уравнения Ленгмюра (рис. 3) и уравнения Фрейдлиха (рис. 4).

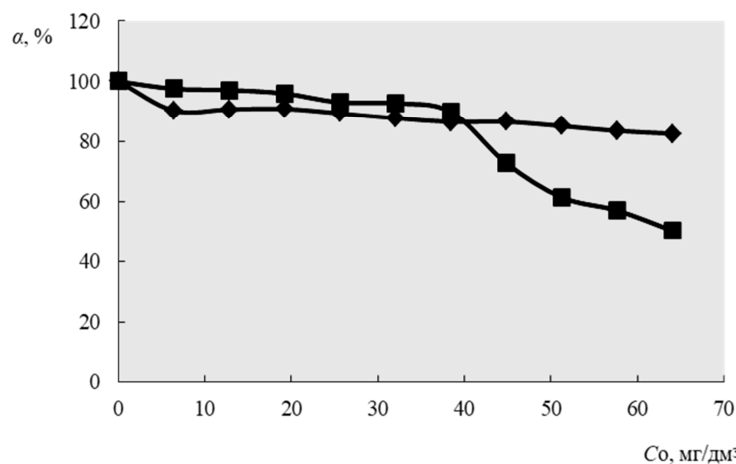
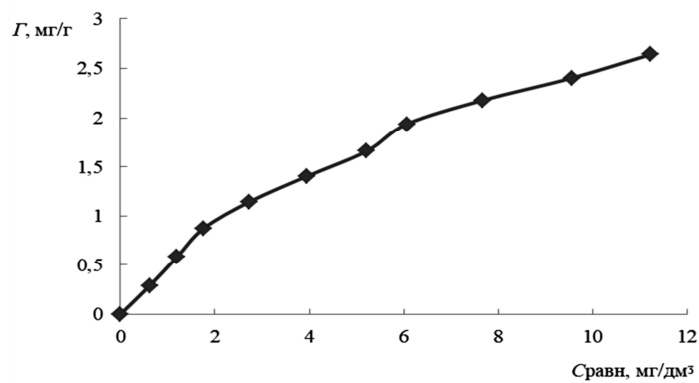
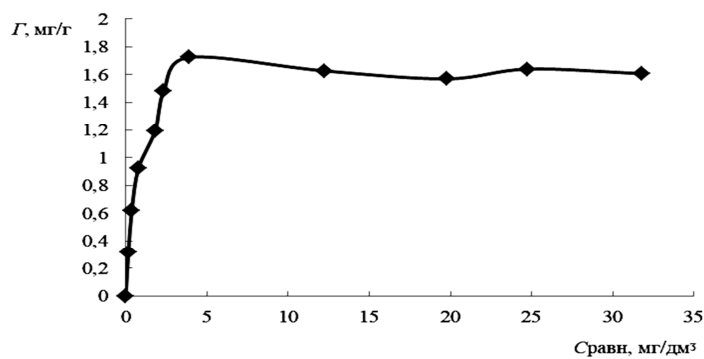


Рис. 1. Зависимость степени извлечения метиленового голубого из водного раствора α (%) от исходной концентрации красителя и вида сорбента:

- ◆ – золы древесной, полученной от сжигания березы;
- – золы древесной, полученной от сжигания сосны

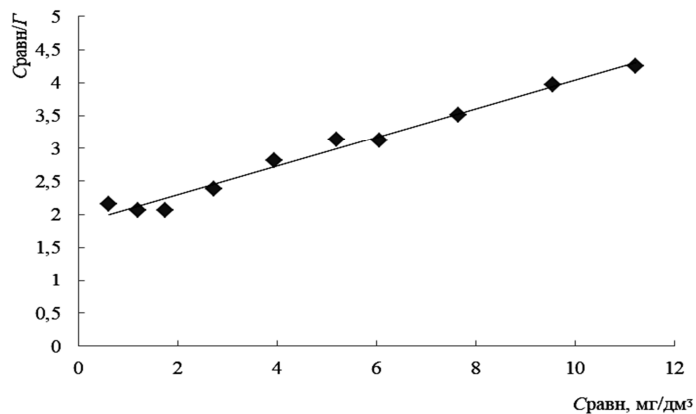


а

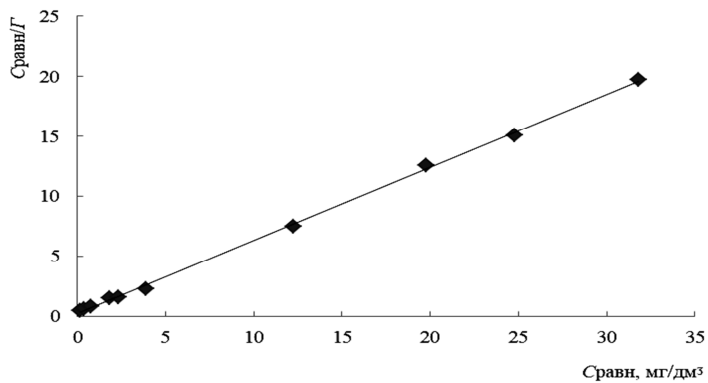


б

Рис. 2. Изотермы адсорбции метиленового голубого из раствора на образцах золы древесной, полученной от сжигания березы (а) и сосны (б)



а



б

Рис. 3. Изотермы адсорбции метиленового голубого из раствора на образцах золы древесной, полученной от сжигания березы (а) и сосны (б), линейризованные в координатах уравнения Ленгмюра:

■ — экспериментальные данные, — — данные расчета по модели в программе MS Excel

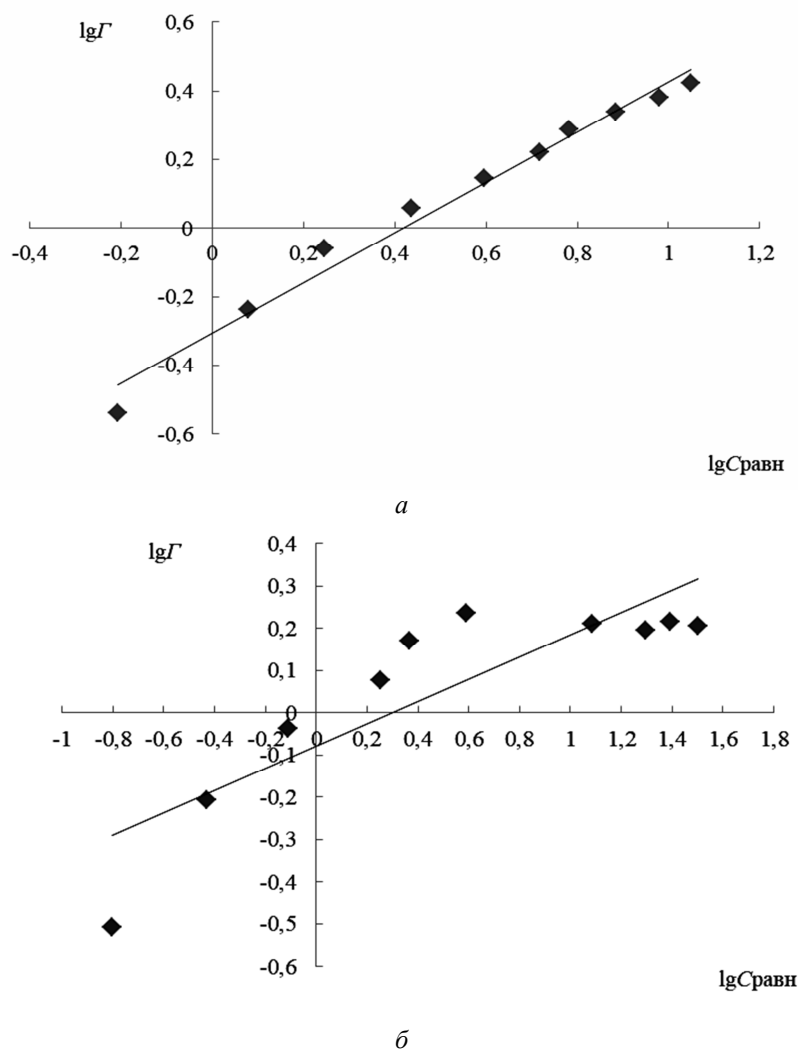


Рис. 4. Изотермы адсорбции метиленового голубого из раствора на образцах золы древесной, полученной от сжигания березы (а) и сосны (б), линеаризованные в координатах уравнения Фрейндлиха: ■ – экспериментальные данные, — – данные расчета по модели в программе MS Excell

Результаты расчетов приведены в таблице, которые показывают, что предельное значение статистической адсорбционной емкости относительно метиленового голубого на образцах золы, образующейся при сжигании березы, составляет 4,6020 мг/г, что значительно больше, чем на образцах золы, образующейся при сжигании сосны, для которой это значение составляет 1,6426 мг/г (табл.).

Таблица

Параметры изотерм адсорбции метиленового голубого на образцах золы древесной, образующейся при сжигании березы и сосны, рассчитанные в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха

Модель	Параметры модели	Образцы золы древесной, полученной от сжигания	
		березы	сосны
Ленгмюра	Γ_{\max} , мг/г	4,6020	1,6426
	k	0,1166	2,3210
	R^2	0,9932	0,9991
Фрейндлиха	$1/n$	0,7332	0,2635
	K	0,4943	0,8329
	R^2	0,9801	0,7543

Коэффициенты корреляции R^2 линейных зависимостей по линейной форме уравнения изотермы Ленгмюра и в координатах логарифмической формы уравнения Фрейндлиха близки к единице, что определяет возможность описания процесса адсорбции с использованием данных видов математической обработки к образцам исследованных адсорбентов. Модель Ленгмюра хорошо согласуется с экспериментальными данными. Коэффициенты корреляции для изотермы адсорбции метиленового голубого из раствора на образцах золы, полученной от сжигания сосны, в координатах уравнения Фрейндлиха ниже, чем для изотермы Ленгмюра, что указывает на большую аппроксимирующую способность модели Ленгмюра для равновесной адсорбции метиленового голубого данными адсорбентами. Полученные из уравнения Фрейндлиха значения $1/n$ меньше единицы указывают на то, что исследованные образцы золы, как образующейся при сжигании березы, так и сосны, являются эффективными адсорбентами метиленового голубого.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что исследованные образцы золы в отношении метиленового голубого обладают достаточной адсорбционной активностью, поэтому их применение в

очистке водных растворов от соединений, схожими по строению с метиленовым голубым, является целесообразным. С учетом полученных в условиях лабораторного эксперимента данных можно предположить, что для глубокой очистки мало концентрированных сточных и поверхностных вод использование золы, образующейся при сжигании сосны, по сравнению с золой, образующейся при сжигании березы, будет более эффективным. Однако в системах с более концентрированными растворами красителя наиболее перспективно использование для этих целей золы, образующейся при сжигании березы, обладающей большей адсорбционной активностью по сравнению с золой, образующейся при сжигании сосны.

Установлено, что для описания адсорбционных процессов на зольных материалах изотермы адсорбции с использованием моделей Ленгмюра и Фрейндлиха хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Показано, что исследованные образцы золы, образующейся как при сжигании березы, так и сосны, являются эффективными адсорбентами для метиленового голубого, поэтому их применение в очистке водных растворов от соединений, схожими по строению с метиленовым голубым, является целесообразным.

Установлено, что степень извлечения метиленового голубого из водных растворов достигает более 90 % и может быть доведена до полного удаления красителя без применения дополнительных реагентов. Предельная сорбционная емкость золы, образующейся при сжигании березы, по отношению к метиленовому голубому, составила 4,6020 мг/г, золы, образующейся при сжигании сосны, 1,6426 мг/г.

Литература

1. Балыкин, В.П. Адсорбция метиленового синего и метанилового желтого на углеродной поверхности / В. П. Балыкин, О. А. Ефремова, А. В. Булатов // Вестник Челябинского государственного университета. – 2004. – № 4 (1). – С. 310–319. (С. 46–54).
2. Вильдбахер, Н. Утилизация золы котельных, работающих на древесном топливе / Н. Вильдбахер. – Минск. 2007. – 28 с.
3. Котова, Д. Л. Равновесная сорбция метиленового голубого на клиноптилолите / Д. Л. Котова, А. И. Сокрыкина, Т. А. Крысанова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – Т. 19. – № 2. – С. 174–178. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/735>.
4. Крылов, Д. А. Негативное влияние элементов-примесей от угольных ТЭС на окружающую среду и здоровье людей // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2017. – № 12. – С. 77–87.
5. Лишай, А. В. Адсорбция метиленового голубого энтеросорбентами различной природы / А. В. Лишай, Т. А. Савицкая, Н. Г. Цыганкова, Д. Д. Гриншпан, Джун Чен // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. – 2021. – № 1. – С. 58–74. DOI: <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-58-74>.
6. Марков, В. И. Торф – возобновляемый ресурс у нас под ногами / В. И. Марков, Н. И. Волкова // Экология и промышленность России. – 2014. – № 1. – С. 58–60.
7. Соловьев, Л. П., Пронин, В. А. Утилизация зольных отходов тепловых электростанций // Современные наукоемкие технологии. – 2011. – № 3. – С. 40–42.
8. Фоменко, А. И., Соколов, Л. И. Применение зол тепловых электростанций для очистки сточных вод // Экология и промышленность России. – 2022. – Т. 26. – № 1. – С. 14–18. DOI: 10.18412/1816-0395-2022-1-14-18.
9. Худякова, Л. И. Решение проблемы утилизации золошлаковых отходов / Л. И. Худякова, О. В. Войлошников // Безопасность жизнедеятельности. – 2016. – № 3. – С. 39–41.
10. Fomenko, A. I. A Study of Sorption of Phosphate Ions from Aqueous Solutions by Wood Ash / A.I. Fomenko, L.I.Sokolov // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. – Vol. 88. – No. 4. – pp. 652–656. DOI: 10.1134/S1070427215040175.

A.I. Fomenko, M.A. Nazarova
Vologda State University

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF ADSORPTION PROPERTIES OF ASH PRODUCED WHEN BURNING CONIFEROUS AND DECIDUOUS SPECIES WOOD

The results of a study of the sorption characteristics of ash formed during the combustion of wood fuel of coniferous and hardwood species (pine, birch) are presented. Based on the values of the regression coefficients, constants and parameters of the equations of the Langmuir and Freundlich adsorption models used to approximate the experimental adsorption isotherms, a comparative assessment of the adsorption properties of the studied ash samples with respect to the methylene blue dye used in water treatment as a substance-marker when testing the adsorption capacity of adsorbents was carried out.

Adsorption, wood ash, methylene blue, adsorption isotherms, adsorption capacity.