

УДК 631.811; 66.022.372.07

**З. В. Буко, А. В. Лихачева**

Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ  
НЕГИДРОЛИЗУЕМОГО ОСТАТКА ТОРФА**

В статье представлены результаты исследования сорбционных свойств негидролизованного остатка (НГО) торфа верхового типа по отношению к ионам тяжелых металлов. Были определены состав и свойства негидролизованного остатка торфа (зольность, влажность, содержание функциональных групп, концентрация фульвокислот в фугате), определена величина статической обменной емкости по ионам железа, меди, никеля, бихромат ионам. Показано, что данный сорбент эффективен для извлечения катионов и обладает низкой степенью извлечения анионов тяжелых металлов. Для увеличения активности сорбента была проведена предварительная обработка негидролизованного остатка торфа пероксидом водорода, поверхностно-активными веществами и/или ультразвуком, а также их совместная обработка. При проведении исследований было установлено, что сорбционные свойства НГО по отношению к ионам тяжелых металлов зависят от условий проведения процесса сорбции, содержания в них функциональных групп (карбоксильных групп и фенольных гидроксильных), а также природы иона. Полученные результаты также показали, что обработка негидролизованного остатка торфа оказывает существенное влияние на величину статической обменной емкости по ионам меди и никеля, и незначительно – по ионам железа и бихромат ионам.

**Ключевые слова:** торф, негидролизуемый остаток, тяжелый металл, сорбент, сточная вода, очистка, статическая обменная емкость.

**Z. V. Buko, A. V. Likhacheva**

Belarusian State Technological University

**STUDY OF SORPTION PROPERTIES  
OF NON-HYDROLYZED PEAT REST**

Results of research of sorption properties of non-hydrolyzed peat rest (NHR) of upland type in relation to heavy metal ions are presented in article. The structure and properties of non-hydrolyzed peat rest (ash-content, moisture-content, functional groups content, the concentration of fulvic acids in the liquid filtrate phase), the value of static exchange capacity for ions of iron, copper, nickel, bichromate ions were determined. It is shown that this sorbent is effective for extraction of cations and has a low degree of extraction for anions of heavy metals. To increase the activity of the sorbent the preliminary processing of non-hydrolyzed peat rest by hydrogen peroxide, surfactants and/or ultrasound, and also their joint processing were carried out. When conducting research, it was found that the sorption properties of NHR in relation to heavy metal ions depend on conditions of the sorption process, the contents of functional groups (carboxyl groups and phenolic hydroxyls), as well as the nature of ion. The received results showed that processing of non-hydrolyzed rest of peat has a significant influence on the static exchange capacity value of on ions of copper and nickel, and insignificant one on iron and bichromate ions.

**Key words:** peat, non-hydrolyzed rest, heavy metal, sorbent, wastewater, treatment, static exchange capacity.

**Введение.** Возрастание роли сорбционных технологий в очистке производственных сточных вод привело в последнее время к значительному увеличению масштабов и темпов исследований в данной области. Одна часть этих исследований посвящена углублению знаний по механизмам процессов сорбции и модификации уже хорошо себя зарекомендовавших сорбентов, другая – поиску новых сорбентов и исследованию механизмов сорбции ими. В связи с этим в настоящее время наблюдается зна-

чительное расширение теоретических исследований в области разработки более совершенных методов получения сорбционных материалов и изучения их сорбционных процессов [1].

В промышленной практике широкое применение получили углеродные и минеральные сорбенты. К первым относят активные угли, ко вторым – силикагели, алюмогели, цеолиты. Однако применение этих материалов ограничивается их высокой стоимостью, а в некоторых условиях и недостаточной сорбционной емко-

стью. Тенденция, которая наметилась в развитии данной области исследований, указывает на проведение поиска новых сорбентов среди отходов производства и потребления.

Хорошо известно, что торф обладает сорбционными свойствами и может применяться в очистке сточных вод от ряда загрязняющих веществ. Однако торф – это природный ресурс, имеющий большую область использования и переработки. Поэтому как сорбционный материал он применяется нечасто. В то же время на торфоперерабатывающих предприятиях в процессе гидролиза торфа и извлечения из него гуминовых веществ образуется негидролизуемый остаток торфа, который в настоящее время не используется и является отходом производства. Он также обладает сорбционными свойствами, т. к. содержит -ОН и -СООН функциональные группы. Поэтому в данной работе исследовались сорбционные свойства негидролизуемого остатка торфа.

**Основная часть.** В работе сорбционные свойства изучали НГО торфа верхового типа.

В начале эксперимента определяли состав и свойства негидролизуемого остатка торфа:

- влажность;
- зольность;
- содержание функциональных групп НГО (карбоксильных и фенольных гидроксиллов);
- содержание фульвокислот в фугате.

Влажность и зольность образцов определяли гравиметрическим методом. Так, влажность исходного НГО составляла 90,9%, зольность – 19,7%.

В работе было определено содержание функциональных групп в НГО. Определение суммарного содержания карбоксильных групп и фенольных гидроксиллов проводили баритовым методом, а карбоксильных групп – ацетатным. По результатам полученных данных было установлено, что содержание карбоксильных групп и фенольных гидроксиллов для исходного НГО составило 3,99 мг-экв/г.

Для определения концентрации фульвокислот в фугате брали суспензию негидролизуемого остатка торфа верхового типа, центрифугировали и после этого отбирали фугат для определения оптической плотности. Концентрация фульвокислот в фугате исходного НГО составляла 3,7 г/л, что свидетельствует о том, что фугат НГО характеризуется высокой степенью окрашивания. Это является закономерным исходя из его происхождения, но не является приемлемым при использовании НГО как сорбционного материала. Поэтому одним из направлений проводимой работы являлся поиск способов предварительной обработки НГО, позволяющих снизить вторичное загрязнение очищаемой воды фульвокислотами, вымываемыми из НГО.

Далее исследовали сорбционные свойства НГО по ионам тяжелых металлов. Для этого выполняли:

1) определение условий сорбции. Известно, что на величину статической обменной емкости влияет рН среды, время взаимодействия металла с раствором, наличие функциональных групп и фульвокислот, а также обработка остатка.

Величину рН среды определяли в диапазоне от 2 до 11. Значения рН были выбраны исходя из экспериментально полученных данных с учетом растворимости металлов. Исследования процесса сорбции ионов железа негидролизуемым остатком торфа проводили при рН = 5; бихромат ионов – при рН = 2; ионов меди и никеля – при рН = 6,0–6,5;

2) определение статической обменной емкости (СОЕ) по ионам железа, хрома, меди и никеля. Содержание металлов в модельных сточных водах определяли с помощью фотоколориметрического и титриметрического методов анализа.

Фотоколориметрическое определение массовой концентрации ионов хрома основано на реакции дифенилкарбазида в кислой среде с бихромат-ионами с образованием соединения фиолетового цвета, в котором хром находится в восстановленной форме, в виде хрома (III), а дифенилкарбазид окислен до дифенилкарбазона.

Фотоколориметрическое определение содержания железа основано на образовании окрашенных комплексов железа с сульфосалициловой кислотой. В слабокислой среде (рН > 4) сульфосалициловая кислота взаимодействует только с ионами  $Fe^{3+}$ , образуя комплекс красного цвета, устойчивый при рН 4–8. В щелочной среде (рН 8,0–11,5) сульфосалициловая кислота реагирует с ионами  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , образуя комплекс желтого цвета [3].

Титриметрическое определение концентрации меди основано на химическом взаимодействии ионов меди с иодид-ионами, сопровождающемся выделением эквивалентного количества свободного йода и последующим его титрованием раствором тиосульфата натрия.

Титриметрическое определение концентрации никеля основано на титровании никеля раствором комплексона III в аммиачном растворе с индикатором мурексидом [4].

Сначала проводили установление зависимостей изменения СОЕ НГО от концентраций металла. Для этого использовали раствор железа с концентрацией от 0,4 до 560 мг/дм<sup>3</sup>, раствор хрома (VI) с концентрацией от 0,04 до 5,6 мг/дм<sup>3</sup>, раствор меди (II) с концентрацией от 0,6 до 22,4 мг/дм<sup>3</sup> и раствор никеля (II) с концентрацией от 0,3 до 17 мг/дм<sup>3</sup>.

Полученные данные представлены на рис. 1.

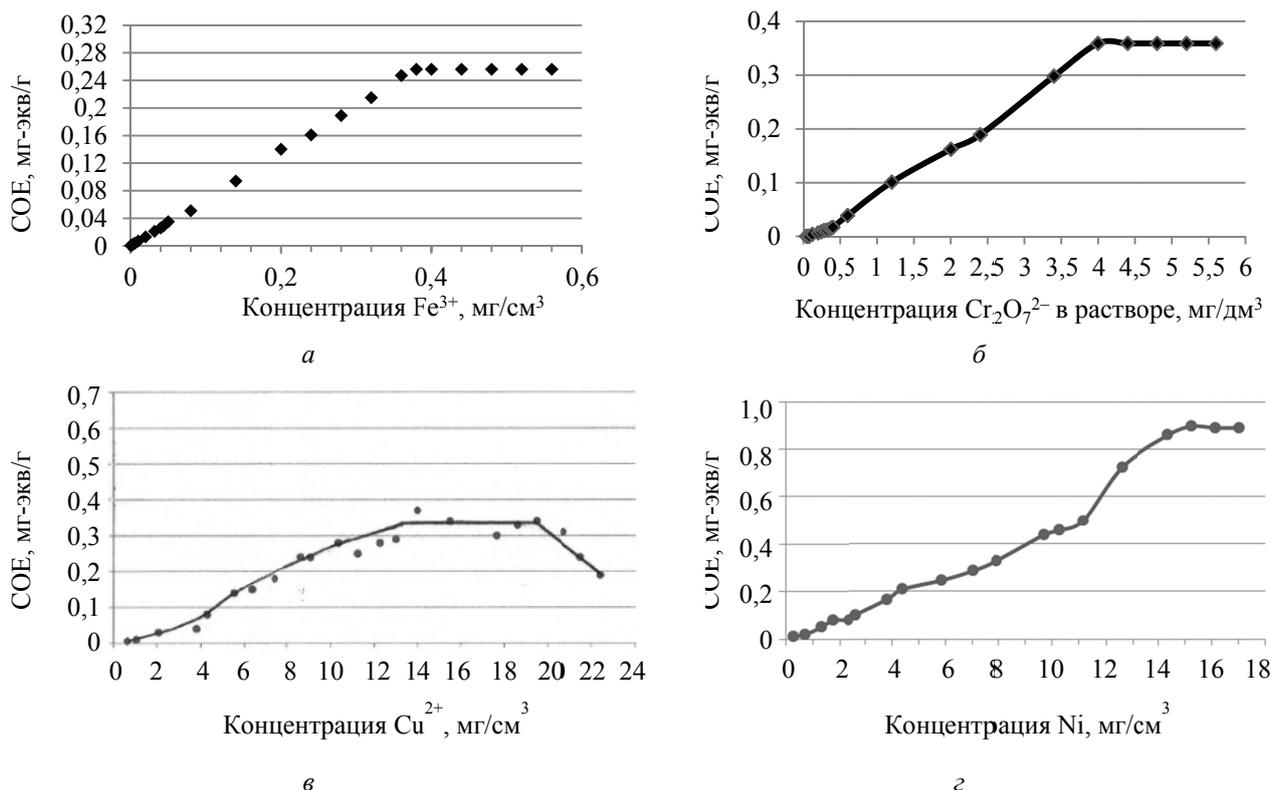


Рис. 1. Кривые сорбции НГО:  
 а – Fe<sup>3+</sup>; б – Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>; в – Cu<sup>2+</sup>; г – Ni<sup>2+</sup>

Из полученных результатов видно, что НГО характеризуется низкой степенью извлечения бихромат ионов (0,36 мкг-экв/г). Наибольшее значение СОЕ НГО наблюдается по ионам никеля и составляет 0,89 мг-экв/г. СОЕ по ионам железа и меди составляет 0,26 и 0,34 мг-экв/г соответственно. Полученные значения (по катионам) сопоставимы с величинами СОЕ некоторых традиционных сорбционных материалов, что свидетельствует о возможности использования НГО торфа в сорбционных процессах.

На следующем этапе для увеличения активности сорбента была проведена обработка НГО пероксидом водорода, поверхностно-активными веществами (ПАВ) и/или ультразвуком (УЗ), а также их совместная обработка. Определение СОЕ обработанных НГО проводили по методи-

ке, приведенной выше. Полученные результаты представлены в таблице.

По результатам полученных данных видно, что обработка НГО оказывает существенное влияние на величину СОЕ по ионам меди и никеля, и незначительно влияет на величину СОЕ по ионам железа и бихромат ионам.

В работе также было проведено изучение влияния способа обработки на состав и свойства НГО. Результаты изменения содержания функциональных групп (карбоксильных и фенольных гидроксидов) продемонстрированы на рис. 2 и 3.

Из представленных результатов видно, что общее содержание карбоксильных групп и фенольных гидроксидов изменяется в диапазоне 1,14–5,70 мг-экв/г в зависимости от способа обработки.

**Статическая обменная емкость НГО по ионам тяжелых металлов при его различных способах обработки**

Сорбируемый ион металла	СОЕ образцов НГО (мг-экв/г), подверженных воздействию								
	без обработки	ПАВ	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	УЗ	УЗ + ПАВ	УЗ + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + УЗ	ПАВ + УЗ	УЗ + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + ПАВ
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fe <sup>3+</sup>	0,266	0,267	0,269	0,267	0,267	0,269	0,269	0,266	0,267
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	0,443	0,467	0,481	0,485	0,487	0,487	0,483	0,477	0,481
Cu <sup>2+</sup>	0,36	0,53	–	0,54	0,36	–	–	0,39	–
Ni <sup>2+</sup>	0,89	1,09	1,60	1,01	0,46	1,01	1,42	1,19	1,60

Примечание. Единица измерения СОЕ мкг-экв/г; прочерк в таблице означает, что определение невозможно, т. к. присутствующий в пробе пероксид водорода окисляет тиосульфат натрия.

По полученным данным было установлено, что концентрация фульвокислот в фугате изменяется в диапазоне – 1,21–4,08 г/л. При этом при обработке НГО пероксидом водорода, УЗ и ПАВ, УЗ и  $H_2O_2$  наблюдается значительное снижение концентрации фульвокислот и, соответственно, уменьшение степени окрашивания фугата. Это свидетельствует о том, что при обработке данными веществами и ультразвуком вторичное загрязнение органическими водорастворимыми соединениями очищаемых сточных вод значительно ниже. Это решает одну из проблем, которая возникла на первом этапе исследований, и позволяет рекомендовать использование НГО в качестве сорбента.

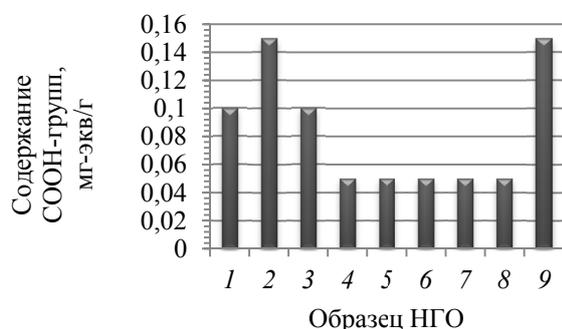


Рис. 2. Общее содержание карбоксильных групп в образцах НГО:

- 1 – исходный образец; 2 – обработанный УЗ;  
3 – обработанный ПАВ; 4 – обработанный  $H_2O_2$ ;  
5 – обработанный УЗ и  $H_2O_2$ ; 6 – обработанный УЗ и ПАВ;  
7 – обработанный  $H_2O_2$  и УЗ;  
8 – обработанный ПАВ и УЗ;  
9 – обработанный УЗ,  $H_2O_2$  и ПАВ

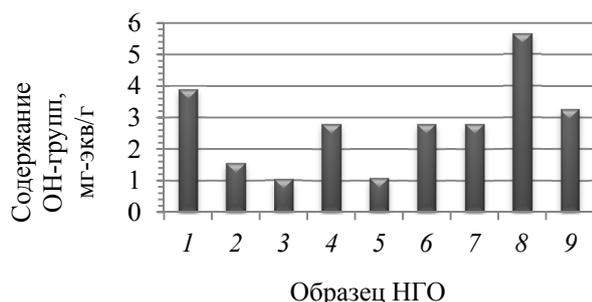


Рис. 3. Общее содержание фенольных гидроксидов в образцах НГО:

- 1 – исходный образец; 2 – обработанный УЗ;  
3 – обработанный ПАВ; 4 – обработанный  $H_2O_2$ ;  
5 – обработанный УЗ и  $H_2O_2$ ; 6 – обработанный УЗ и ПАВ;  
7 – обработанный  $H_2O_2$  и УЗ;  
8 – обработанный ПАВ и УЗ;  
9 – обработанный УЗ,  $H_2O_2$  и ПАВ

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

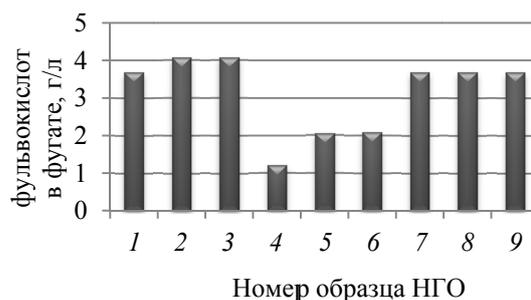


Рис. 4. Концентрация фульвокислот в фугате образцов НГО:

- 1 – исходный образец; 2 – обработанный УЗ;  
3 – обработанный ПАВ; 4 – обработанный  $H_2O_2$ ;  
5 – обработанный УЗ и  $H_2O_2$ ; 6 – обработанный УЗ и ПАВ;  
7 – обработанный  $H_2O_2$  и УЗ;  
8 – обработанный ПАВ и УЗ;  
9 – обработанный УЗ,  $H_2O_2$  и ПАВ

Ультразвуковая обработка НГО приводит к росту содержания карбоксильных групп (рис. 2), при снижении общего содержания функциональных групп (рис. 3) в образце НГО. При этом наблюдается рост оптической плотности фугата (рис. 4). Это свидетельствует о переходе в раствор окрашивающих соединений, которые могут образовываться как при деструкции органической составляющей НГО, так и при диспергировании НГО. При этом второй процесс более вероятен, т. к. введение ПАВ приводит к сходному увеличению оптической плотности. Отсутствие роста содержания карбоксильных групп в осадке позволяет утверждать, что расклинивающее действие используемого ПАВ невысоко и не позволяет разрушать крупные агрегаты НГО.

В нейтральной среде обработка пероксидом водорода приводит к окислению алифатических фрагментов. Причем это окисление фрагментов происходит без образования функциональных групп, способных к ионному обмену, а значительное падение оптической плотности фугата при обработке пероксидом водорода позволяет утверждать, что образующиеся низкомолекулярные фрагменты подвергаются дальнейшему окислению.

Воздействие ультразвуковой обработки совместно с пероксидом водорода приводит к большей выраженности процесса окисления, о чем свидетельствует общее снижение функциональных групп. Последовательность обработки и введение пероксида водорода оказывает незначительное влияние на функциональный состав образца. Подтверждением этому является также падение оптической плотности фугата.

Влияние комбинированной обработки ПАВ и ультразвуком приводит к росту содержания фенольных гидроксидов при первоначальной ультразвуковой обработке с последующим

введением ПАВ. Данный факт может быть объяснен стабилизирующим действием ПАВ на образующиеся частицы НГО.

Введение ПАВ с последующей ультразвуковой обработкой не оказывает влияния на увеличение функциональных групп в НГО.

Введение пероксида водорода с последующей ультразвуковой обработкой приводит к снижению оптической плотности фугата, при этом это снижение не так выражено, как в случае введения лишь  $H_2O_2$ , что может быть обусловлено частичной нейтрализацией пероксидом водорода ПАВ. Аналогичная ситуация наблюдается и при обработке остатка пероксидом водорода и ультразвуком, а также ПАВ и УЗ.

Комбинированное воздействие ультразвука, ПАВ и пероксида водорода приводит к увеличению содержания карбоксильных групп и фенольных гидроксидов. Что можно объяснить протеканием процессов диспергирования частиц НГО при ультразвуковой обработке, затем их окислением пероксидом водорода и стабилизацией путем введения ПАВ. При этом введение ПАВ, вероятно, позволяет частично нейтрализовать пероксид во-

дорода, что не приводит к взаимодействию последнего с функциональными группами и их дальнейшему окислению. То есть пероксид водорода расходуется при взаимодействии с ПАВ и поэтому в меньшей степени участвует в процессе окисления органических веществ. Все это объясняет, почему влияние пероксида менее выражено при ультразвуковой обработке совместно с ПАВ. В этом случае также происходит участие в окислительно-восстановительном процессе органических соединений более подверженных окислению и не затрагивающих хромофорные свойства водорастворимых компонентов.

**Заключение.** При проведении исследований было установлено, что сорбционные свойства НГО по отношению к ионам тяжелых металлов зависят от условий проведения процесса сорбции, содержания в них функциональных групп, а также природы иона. Исследования ионообменных свойств НГО торфа позволили расположить ионы тяжелых металлов по изменению величины СОЕ в ряд:  $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+} > Cr_2O_7^{2-}$ , свидетельствующий о том, что НГО обладает низкой степенью извлечения анионов.

### Литература

1. Комаров В. С. Адсорбенты: Вопросы теории, синтеза и структуры. Минск: Беларуская навука, 1997. 287 с.
2. Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во Московского ун-та, 1981. 272 с.
3. Жарская Т. А., Лихачева А. В. Мониторинг окружающей среды. Минск: БГТУ, 2006. 214 с.
4. Лихачева А. В., Шибек Л. А. Химия окружающей среды: лабораторный практикум. Минск: БГТУ, 2011. 203 с.

### References

1. Komarov V. S. *Adsorbenty: Voprosy teorii, sinteza i struktury* [Adsorbents: Questions of the theory, synthesis and structure]. Minsk: Belaruskaya navuka Publ., 1997. 287 p.
2. Orlov D. S., Grishina L. A. *Praktikum po khimii gumusa* [Workshop on the chemistry of humus]. Moscow, Izdatel'stvo Moskovskogo universiteta Publ., 1981. 272 p.
3. Zharskaya T. A., Likhacheva A. V. *Monitoring okruzhayushchey sredy* [Monitoring of environment]. Minsk, BGTU Publ., 2006. 214 p.
4. Likhacheva A. V., Shibeka L. A. *Khimiya okruzhayushchey sredy: laboratornyy praktikum* [Chemistry of environment: laboratory practical work]. Minsk, BGTU Publ., 2011. 203 p.

### Информация об авторах

**Зинаида Валерьевна Буко** – магистрант кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zinaidabuko@yandex.ru

**Анна Владимировна Лихачева** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alikhachova@mail.ru

### Information about the authors

**Zinaida Valer'yevna Buko** – undergraduate student, Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zinaidabuko@yandex.ru

**Anna Vladimirovna Likhacheva** – Ph. D. Engineering, associate professor, associate professor, Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alikhachova@mail.ru

Поступила 20.02.2015