

УДК 628.16.081.32

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УТИЛИЗАЦИОННЫХ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ДРЕВЕСНОГО АКТИВНОГО УГЛЯ

Работягов К. В., Сютра Ю. Н.

*Институт биохимических технологий, экологии и фармации (структурное подразделение)
ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым
E-mail: kotofey2002@mail.ru*

Изучено поглощение из водного раствора красителя метиленового голубого пористым углеродным материалом, полученным при утилизации изношенных резинотехнических изделий (ИРТИ) методом каталитического крекинга и углем активным, осветляющим. Проведено сравнение эффективности сорбентов между собой и с аналогичным материалом, полученным при пиролизе резиновой крошки из изношенных автомобильных шин. Рассчитаны зависимости адсорбционной активности от концентрации и времени воздействия.

Ключевые слова: пористый углеродный материал, сорбент.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время реализуется широкомасштабное воздействие на окружающую среду. Водные ресурсы подвергаются интенсивному загрязнению и техногенному воздействию. В результате этого резко ухудшаются потребительские свойства воды: она становится непригодной для питья; ограниченно пригодной для бытовых и промышленных нужд. Поэтому, все вопросы, связанные с технологиями её очистки являются приоритетными [1].

Одним из возможных направлений решения проблемы может стать технология очистки, основанная на использовании сорбентов на основе природных и искусственных материалов: отходов сельскохозяйственной переработки, горнодобывающей отрасли, утилизации пластмасс. Такой подход может снизить экологическую нагрузку и уменьшить технические издержки [2].

Возможным источником сорбентов, имеющих приемлемый уровень свойств, может стать переработка и утилизация широкого спектра ИРТИ [3]. В Российской Федерации количество одних только изношенных автопокрышек составляет около 850 тысяч тонн в год. Оцениваемый объем механической переработки при этом не превышает 17 %. До 20 % изношенных шин сжигается. Оставшаяся часть захоранивается или складировается. В то же время, экономическое значение использования отработанных шин возрастает в силу дороговизны и ограниченности добычи природных ресурсов [4].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использованы: краситель метиленовый голубой, производства САМАРАМЕДПРОМ; пористый углеродный материал (ПУМ), утилизационный, производство ООО «АРК-Ной»; уголь активный (АУ), осветляющий, древесный, порошкообразный ОУ-В, производство ООО «Форум-Химэнерго».

Измерение оптической плотности водных растворов проводилось на фотометре «ЭКСПЕРТ-003» при длине волны $\lambda=525$ нм и $\lambda=572$ нм согласно ГОСТ 4453-74 ГОСТ 4453-74 [5]. Навески образцов углей смачивали 1–2 каплями спирта для устранения их гидрофобности, чтобы исключить предварительное замачивание образца в воде [5]. Сорбционную активность образцов определяли фотоколориметрическим методом. Для этого к модельному раствору (с концентрациями метиленового голубого 3, 6, 9, 12 мг/л) добавляли исследуемые материалы (0,1 г на 25 мл) и перемешивали их в течение 3, 6, 9 и 12 мин.

На основании экспериментов были рассчитаны адсорбционная активность (А) и эффект очистки (Э), которые вычисляли по формулам:

$$A = \frac{(C_1 - C_2) \cdot W}{m}$$

$$\text{Э} = \frac{(A_1 - A_2) \cdot 100}{A_1}$$

где C_1 и C_2 – исходная и конечная концентрации, мг/л;

W – объём раствора индикатора, дм^3 ;

m – масса сорбента, г;

A_1 и A_2 – исходная и конечная оптические плотности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа проб при различных длинах волн (λ) и времени экспозиции (t) приведены в таблицах 1 и 2:

Таблица 1
Значения оптической плотности (А) растворов при $\lambda=572$ нм

Концентрация красителя (метиленовый голубой), мг/л										
t, мин	АУ					ПУМ				
	0	3	6	9	12	0	3	6	9	12
3	0,058	0,035	0,088	0,099	0,173	0,041	0,054	0,136	0,16	0,249
6	0,054	0,029	0,087	0,098	0,147	0,045	0,042	0,116	0,158	0,179
9	0,060	0,018	0,082	0,091	0,112	0,049	0,031	0,108	0,157	0,181
12	0,062	0,016	0,08	0,086	0,096	0,054	0,025	0,102	0,145	0,179

Таблица 2

Значения оптической плотности (A) растворов при $\lambda=525$ нм

Концентрация красителя (метиленовый голубой), мг/л										
	АУ					ПУМ				
t, мин	0	3	6	9	12	0	3	6	9	12
3	0,056	0,002	0,106	0,135	0,172	0,038	0,007	0,137	0,147	0,209
6	0,054	0,001	0,073	0,133	0,15	0,033	0,005	0,088	0,121	0,176
9	0,053	0,000	0,065	0,131	0,148	0,031	0,002	0,08	0,112	0,125
12	0,053	0,000	0,060	0,127	0,146	0,031	0,001	0,072	0,106	0,093

По результатам измерений были построены графики зависимости эффекта очистки от времени (Рис. 1–4).

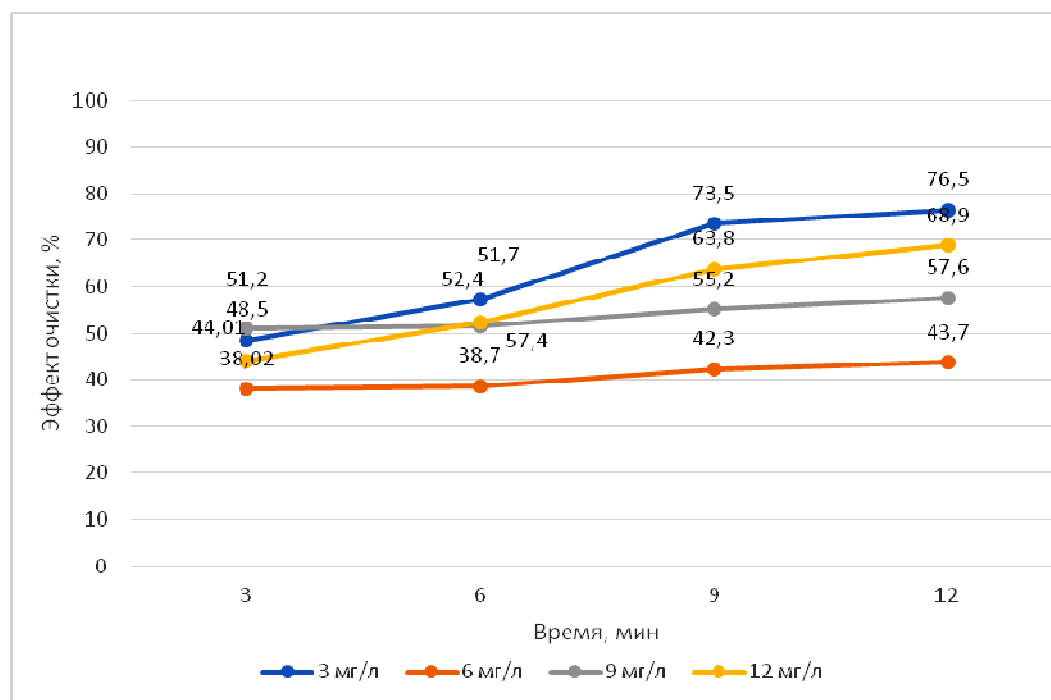


Рис. 1. Зависимость эффекта очистки АУ от концентрации модельного раствора и времени при длине волны $\lambda=572$ нм.

При малых концентрациях красителя (Рис. 1) достигается почти полное извлечение его из раствора. По мере роста концентрации эффективность очистки уменьшается, достигая значений 60–70 % и лишь для концентрации 12 мг/л извлекается только половинное количество красителя. При этом незначительная зависимость эффекта очистки от времени позволяет сделать вывод о том, что равновесие устанавливается достаточно быстро.

Использование в качестве сорбента пористого углеродного материала даёт несколько иные результаты (Рис. 2).

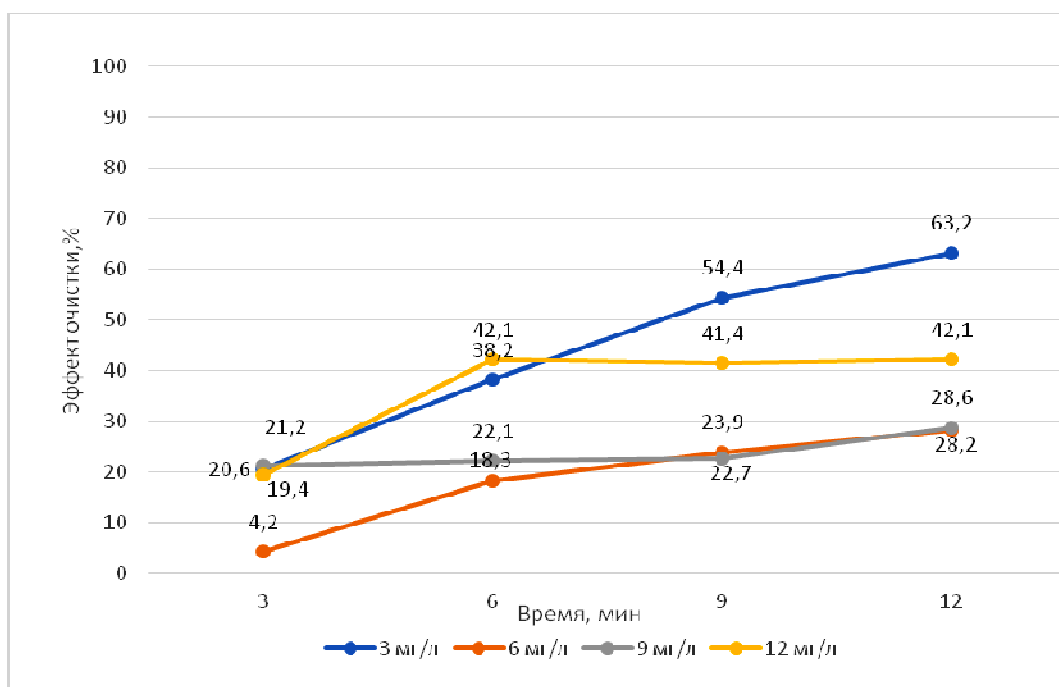


Рис. 2. Зависимость эффекта очистки ПУМ от концентрации модельного раствора и времени при длине волны $\lambda=572$ нм.

При средних концентрациях красителя эффективность очистки не превышает 40 %, что может свидетельствовать о меньшей сорбционной ёмкости ПУМ в сравнении с промышленным АУ. Однако при небольших концентрациях, образец практически не уступает промышленным сорбентам.

При использовании светофильтра с длиной волны 525 нм для концентраций 6 и 12 мг/л, наблюдается аналогичная зависимость (Рис. 3.). Для малых концентраций сорбата регистрируется практически полное его извлечение из раствора.

Такой результат может быть объяснён тем, что данная длина волны отвечает участку спектра с резким изменением величины оптического поглощения. Поэтому применение светофильтра с $\lambda=572$ нм более оправдано, чем с $\lambda=525$ нм и 540 нм. Аналогичное завышение величины эффекта очистки при длине волны 525 нм наблюдается для всех растворов красителя с исследуемым ПУМ (Рис. 4).

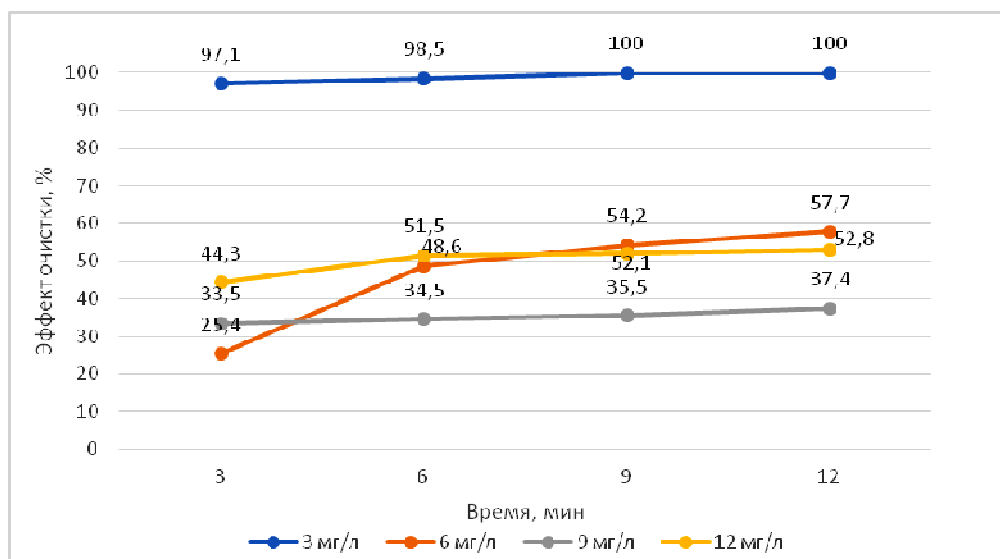


Рис. 3. Зависимость эффекта очистки АУ от концентрации модельного раствора и времени при длине волны $\lambda=525$ нм.

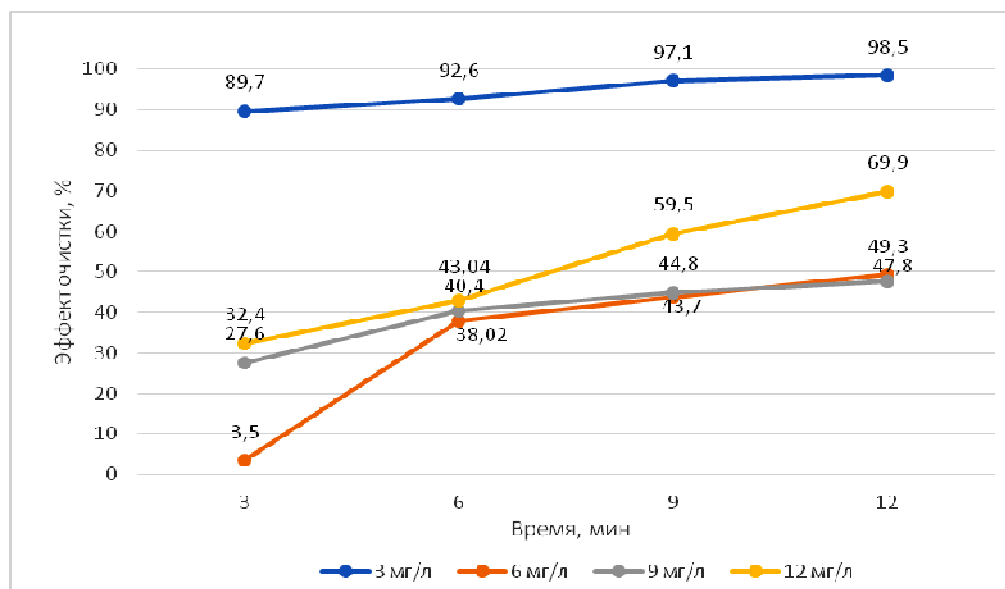


Рис. 4. Зависимость эффекта очистки ПУМ от концентрации модельного раствора и времени при длине волны $\lambda=525$ нм.

В целом, анализ зависимости эффекта очистки для растворов различных концентраций при выдержках от 3 до 12 мин позволяет заметить, что при малых концентрациях эффект очистки АУ, используемого в качестве контрольного, превосходит ПУМ более чем на 20 % в средних показателях. При больших

концентрациях разница снижается до 15 %, что можно считать сопоставимым результатом.

Для сравнения показателей исследуемого ПУМ с промышленным АУ была рассчитана адсорбционная активность и построены графики её зависимости от времени (Рис. 5–12) при $\lambda=525$ нм и $\lambda=572$ нм.

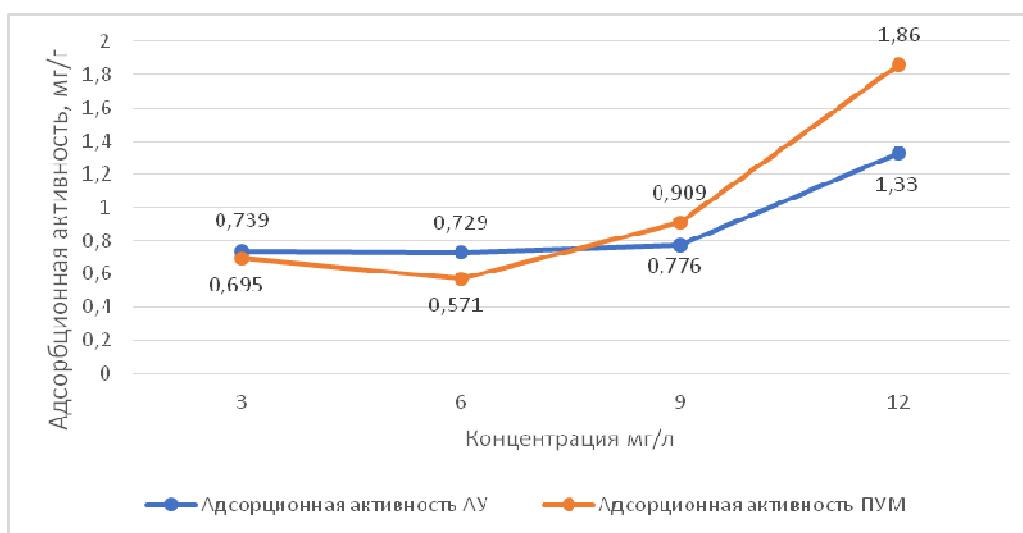


Рис. 5. График зависимости адсорбционной активности от времени (6 мин) при длине волны $\lambda=525$ нм.

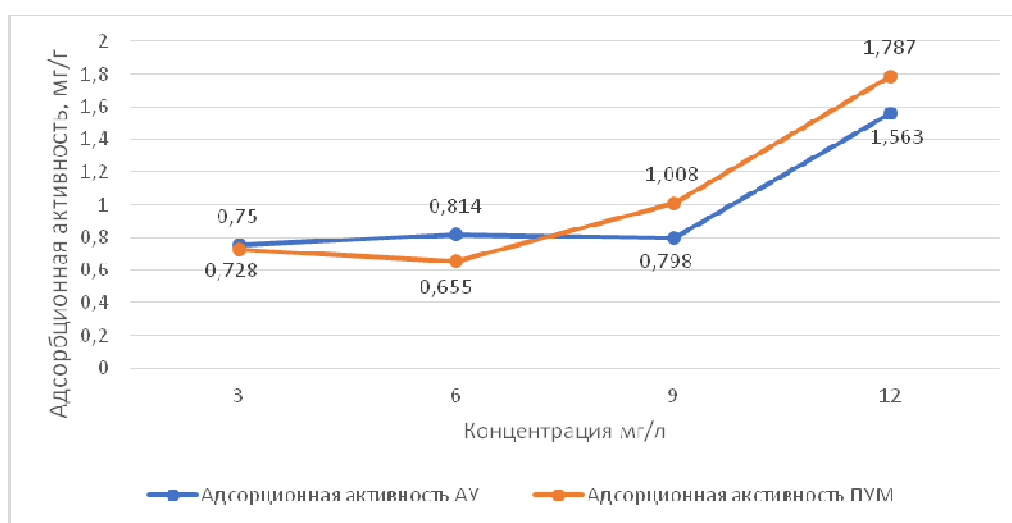


Рис. 6. График зависимости адсорбционной активности от времени (9 мин) при длине волны $\lambda=525$ нм.

При времени экспозиции в 12, 9 и 6 мин регистрируется сходный результат: 0,1 г сорбента, при концентрациях метиленового голубого от 3 до 9 мг/л извлекает практически весь имеющийся краситель, что говорит о раннем достижения равновесия в системе. Для концентрации 12 мг/л значения Δ выше, что может быть объяснено насыщением сорбента красителем.

Сравнивая графики зависимости для времени экспозиции 9 и 12 мин (Рис. 6, 7, 10, 11) можно отметить, что для малых концентраций достигается одинаковое поглощение и остаточные концентрации красителя малы.

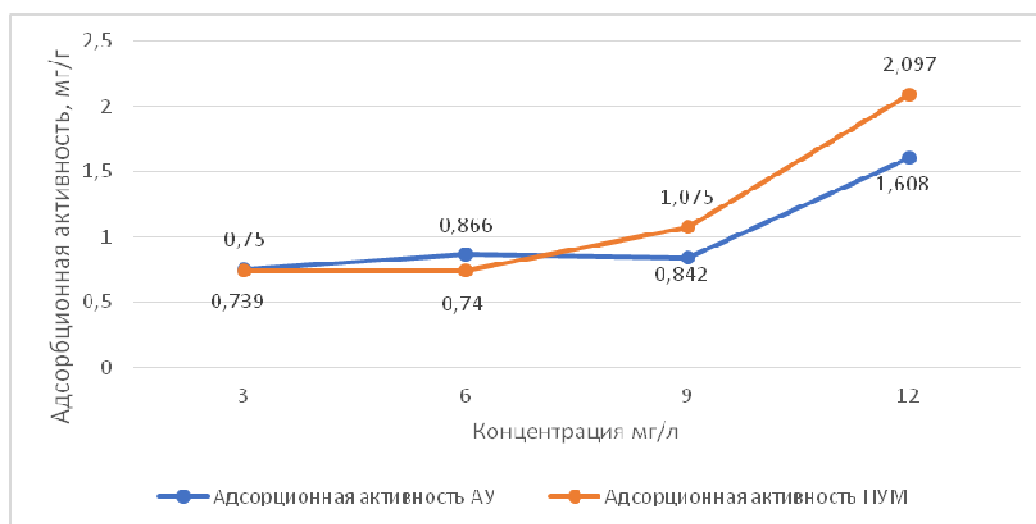


Рис. 7. График зависимости адсорбционной активности от времени (12 мин) при длине волны $\lambda=525$ нм.

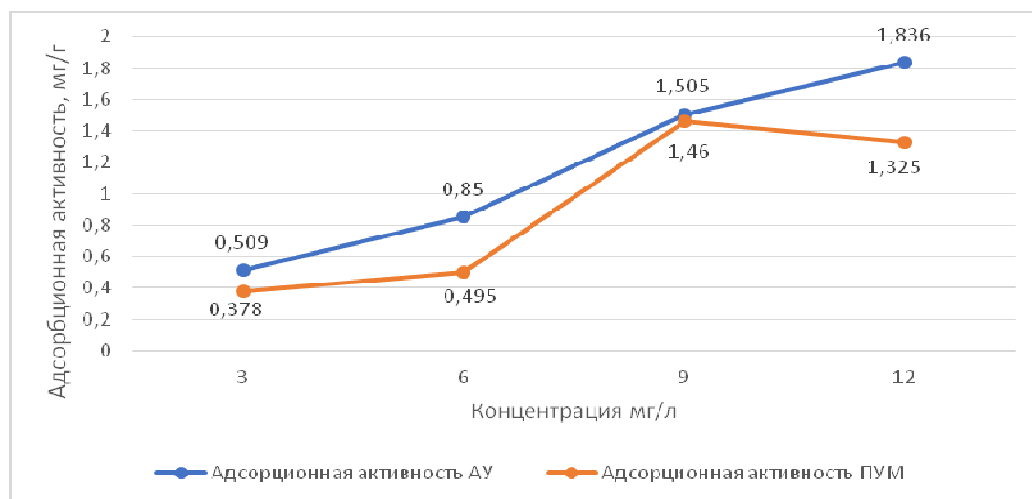


Рис. 8. График зависимости адсорбционной активности от времени (3 мин) при длине волны $\lambda=572$ нм.

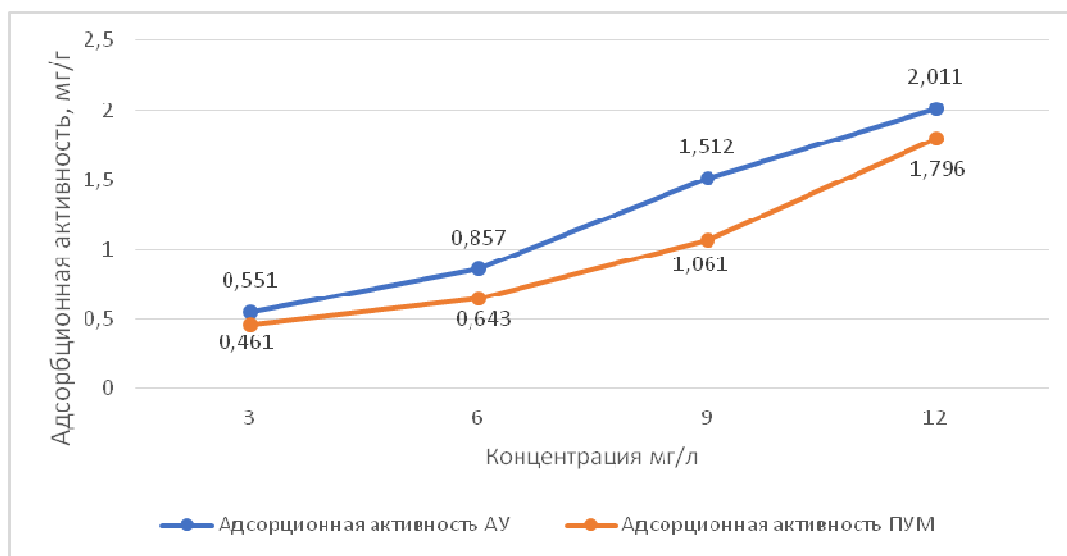


Рис. 9. График зависимости адсорбционной активности от времени (6 мин) при длине волны $\lambda=572$ нм.

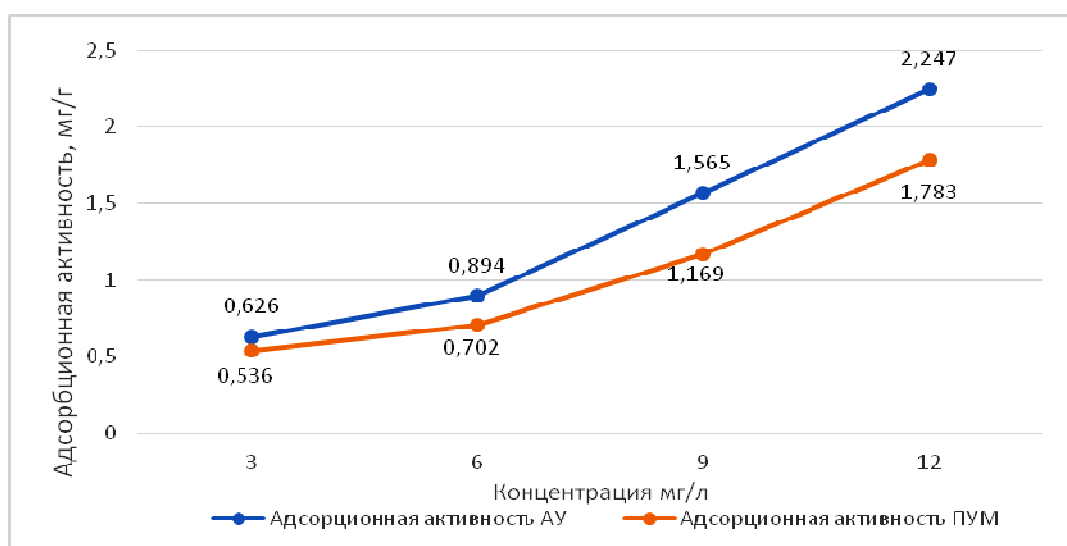


Рис. 10. График зависимости адсорбционной активности от времени (9 мин) при длине волны $\lambda=572$ нм.

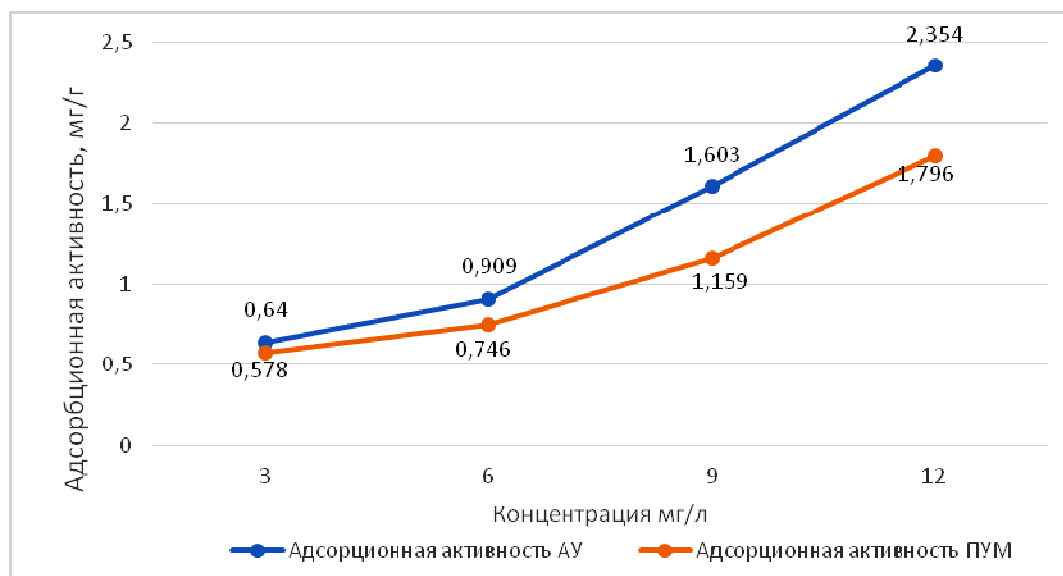


Рис. 11. График зависимости адсорбционной активности от времени (12 мин) при длине волны $\lambda=572$ нм.

При этом влияние длины волны принципиально не сказывается на количественные характеристики исследуемого ПУМ в сравнении с АУ, демонстрируя лишь превосходство последнего в скорости достижения равновесия.

Активированный уголь (Рис. 1 и 3) в сравнении с используемым пористым углеродным материалом (Рис. 2 и 4) обеспечивает более высокую сорбционную активность, величина которой возрастает с увеличением концентрации исходного раствора. Рассматривая адсорбционную активность сорбентов, стоит отметить, что с увеличением времени взаимодействия до 12 мин разница в показателях постепенно уменьшается.

Сравнение полученных результатов с литературными данными для берёзового активированного угля (Рис. 12) [6] демонстрирует воспроизводимость результатов: сравниваемые активные угли дают практически идентичные значения, в то же время ПУМ (Рис. 4.) позволяет достичь большего эффекта очистки в сравнении с пиролизным углеродом (Рис. 13). Стоит отметить, что при любых концентрациях ПУМ имеет меньшую адсорбционную способность, чем БАУ.

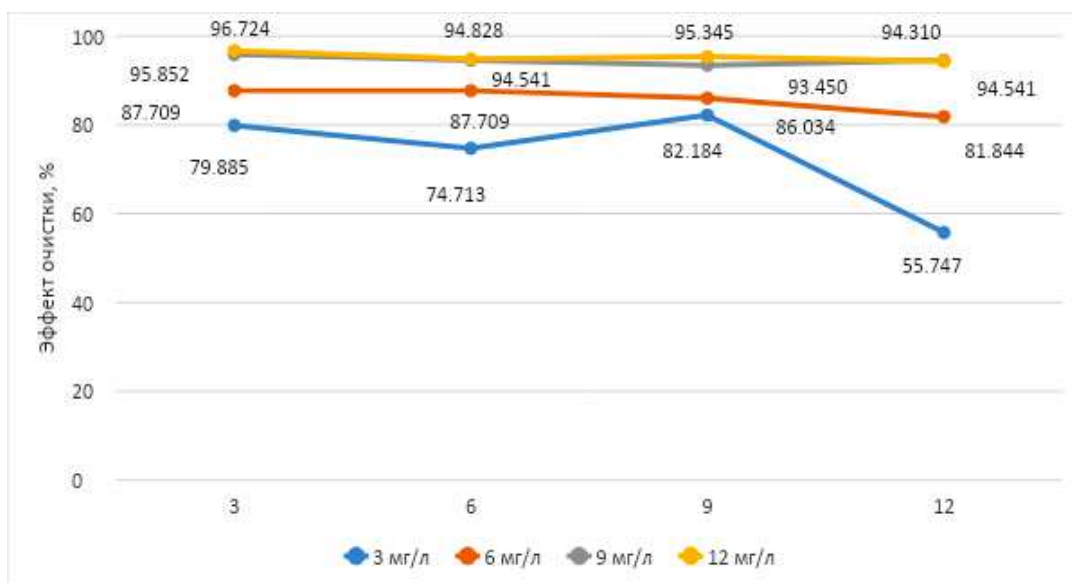


Рис. 12. Зависимость эффекта очистки с использованием березового активированного угля от концентрации модельного раствора и времени.

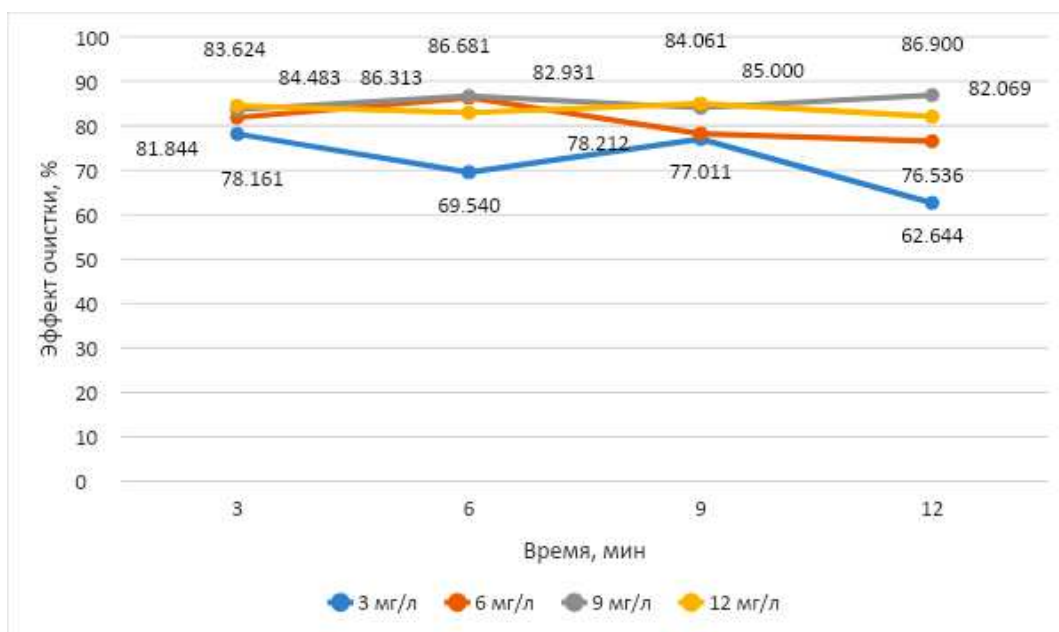


Рис. 13. Зависимость эффекта очистки с использованием твердого углеродного остатка от концентрации модельного раствора и времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Материалы, полученные при переработке изношенных резинотехнических изделий, проявляют несколько меньшую сорбционную способность в сравнении с активированными углями, что может быть связано с меньшими значениями удельной поверхности.
2. Низкая себестоимость утилизационных углей делает их конкурентно способным при крупнотоннажном использовании.
3. Пористый углеродный материал позволяет получить эффект очистки, сопоставимый с промышленными углями.

Список литературы

1. Онищенко Г. Г. О состоянии питьевого водоснабжения в Российской Федерации / Г. Г. Онищенко // Гигиена и санитария. – 2006. № 4. – С. 3–7.
2. Зенцов В. Н. Замкнутые системы водоснабжения и водоотведения малых населенных пунктов / В. Н. Зенцов, В. Д. Назаров, Ю. Ф. Абдрахманова, И. В. Лапшакова // Вода: проблемы и решения. – 2011. – С. 49–53.
3. Работягов К. В. Способ переработки резиносодержащих отходов № 57640. К. В. Работягов, А. И. Тихонов // Заявка на полезную модель № u 2010 09017 от 19.07.2010. Бюл. № 5 10.03.2011 Украина МПК 2011/01 B29B 17/00.
4. Папин А. В. Пути утилизации отработанных автошин и анализ возможности использования технического углерода пиролиза отработанных автошин / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, Е. А. Макаревич // Вестник Кузбасского государственного технического университета. Химические технологии – 2015. – С. 96–100.
5. ГОСТ 4453-74 ГОСТ 4453-74. Уголь активированный, осветляющий, порошкообразный. Технические условия.
6. Асташина М. В. Утилизация твердого углеродного остатка пиролиза и резиновой крошки изношенных шин для очистки сточных вод. / М. В. Асташина, А. А. Булатова // Строительство и техногенная безопасность. – 2019. – Т. 69, № 17. – С. 117–124.

COMPARISON OF THE EFFICIENCY OF UTILIZATION POROUS CARBON MATERIALS WITH ACTIVATED CHARCOAL

Rabotyagov K. V., Syutra Y. N.

*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea
E-mail: kotofey2002@mail.ru*

The efficiency of carbon sorbents obtained from various raw materials is determined. The study was based on measuring the adsorption of methylene blue dye from an aqueous solution. The method of measuring optical density using a photometer is used.

As a base sample, active, brightening, wood, powdered, industrial coal was used. As a test sample, a porous carbon material obtained by catalytic cracking of worn car tires was used. The dependences of the adsorption activity on the concentration and time of exposure are calculated. The measurement results are consistent with the literature data for activated carbon and solid carbon residue of car tire recycling by pyrolysis.

At low concentrations of the dye, almost complete extraction of it from the solution is achieved. As the concentration increases, the purification efficiency decreases, reaching values of 60–70 %, and only for a concentration of 12 mg/L, only half of the dye is extracted. At the same time, the insignificant dependence of the cleaning effect on time allows us to conclude that the equilibrium is established fairly quickly. At average dye concentrations, the purification efficiency does not exceed 40 %, which may indicate a lower sorption capacity of the carbon material in comparison with industrial activated carbon. However, at low concentrations, the sample is practically not inferior to industrial sorbents. Considering the adsorption activity of sorbents, it is worth noting that with an increase in the interaction time to 12 minutes, the difference in indicators gradually decreases.

The porous carbon material obtained by low-temperature catalytic cracking makes it possible to achieve a greater purification effect in comparison with carbon obtained by pyrolysis. This can make its use effective in large-scale production.

Activated carbons exhibit higher sorption activity in comparison with materials obtained during the processing of worn rubber products, which may be due to a larger specific surface area.

The use of sorbents of this type can reduce the cost of water purification after using it in production. This will also reduce the load on the ecosystem. Water purified from the impurities contained is suitable for reuse in production.

Sorbents made from plant raw materials and agricultural waste have found the greatest use. But their number is limited. The use of worn-out car tires as a raw material allows us to solve an equally important task – the disposal of a dangerous category of waste.

Keywords: porous carbon material, sorbent.

References

1. Onishchenko G. G. On the state of drinking water supply in the Russian Federation *Hygiene and sanitation*. 4, 3 (2006). (in Russ.).
2. Zentsov V. N., Nazarov V. D., Abdrakhmanova Yu. F., Lapshakova I. V. Closed systems of water supply and sanitation of small settlements / *Water: problems and solutions*. 49 (2011). (in Russ.).
3. Method of processing rubber-containing waste No. 57640. Application for utility model No. u 2010 09017 dated 07/19/2010. Byul. No. 5 10.03.2011 Ukraine IPC 2011/01 B29B 17/00. (in Ukr.)
4. Papin A. V., Ignatova A. Yu., Makarevich E. A. Ways to utilize used tires and analyze the possibility of using carbon black for the pyrolysis of used tires. *Chemical Technologies* (2015). (in Russ.)
5. GOST 4453-74. Activated carbon, brightening, powdery. Technical conditions. (in Russ.)
6. Bulatova A. A., Astashina M. V. Disposal of solid carbon residual pyrolysis and rubber crush of wire tires for waste water treatment. *Construction and Technogenic Safety*. 69(17), 117 (2019). (in Russ.)