

**Баранова Мария Александровна**,  
магистрант, Ангарский государственный технический университет,  
e-mail: suslik21v09v92@gmail.com  
**Чернышева Евгения Александровна**,  
инженер, Иркутский государственный университет путей сообщения,  
e-mail: chernysheva.evgeniya.a@mail.ru  
**Корчевин Николай Алексеевич**,  
д.х.н., профессор, Ангарский государственный технический университет,  
e-mail: chem2007@mail.ru

## **АДСОРБЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ КАДМИЯ**

**Baranova M.A., Chernysheva E.A., Korchevin N.A.**  
**THE ADSORPTION TECHNOLOGY REMOVAL OF THE CADMIUM COMPOUNDS  
FROM SEWAGE**

**Аннотация.** Исследована возможность использования сорбентов на основе лигнина для очистки сточных вод от соединений кадмия. Сорбенты получены путем поликонденсации хлорированного лигнина, отходов производства эпихлоргидрина и полисульфида натрия. Приводятся данные о возможности извлечения кадмия из модельных растворов, влиянии pH и кинетике процесса.

**Ключевые слова:** кадмий, лигнин, адсорбция, серосодержащие сорбенты.

**Abstract.** The possibility of using lignin based sorbents for removal of the cadmium compounds from sewage is researched. The sorbents were obtained by polycondensation of chlorlignin, wastewares epichlorhydrin production and sodium polysulfide. The data about removal of cadmium from model solutions: the pH influence and process kinetic are discussed.

**Keywords:** cadmium, lignin, adsorption, sulphurcontaining sorbents.

Высокую опасность для окружающей среды и здоровья человека представляют стоки с содержанием токсичных компонентов – соединений тяжелых металлов [1]. Одним из представителей семейства тяжелых металлов является кадмий.

Последние два десятилетия кадмий находит все большее техническое применение как у нас в стране, так и за рубежом [11]. К основным сферам использования кадмия относят: кадмирование, производство сплавов и производство химических источников тока [2]. Соответственно, активное применение кадмия в производстве повышает поступление его в окружающую среду. Достоверно известно, что кадмий опасен в любой форме, попадая в живой организм, он прочно связывается и не выводится в течение всей жизни. При избыточном поступлении кадмия в организм он оказывает токсическое воздействие на все системы органов [3].

Массовое отравление кадмием впервые было зафиксировано в 50-х годах XX века в Японии. Заболевание, вызванное повышенным содержанием кадмия в организме человека, получило название «Итай-итай». Симптомами такого отравления являются сильные боли в поясничном отделе позвоночника,

боли в мышцах, хрупкость и ломкость костей, деформация скелета, поражение нервной системы, легких и почек [4].

С развитием промышленных предприятий очистка сточных вод от соединений тяжелых металлов, в том числе кадмия, становится важнейшей экологической проблемой [5]. Для решения данной проблемы, на наш взгляд, рационально использовать адсорбционные методы очистки, так как степень очистки может достигать 95 % и выше [5, 6]. Эффективность очистки предложенного метода определяется типом используемого сорбента. На сегодняшний день существует огромное количество самых разнообразных сорбентов, различных по природе, способу получения, цене и сорбционной активности. Но, не смотря на это, до сих пор существует необходимость создания новых доступных, высокоэффективных и недорогих сорбентов.

Нами предложен серосодержащий сорбент, полученный на основе природного полимера лигнина и отходов производства эпихлоргидрина, позволяющий проводить эффективную очистку сточных вод от ионов тяжелых металлов. Лигнин – сетчатый биополимер, образующийся в большом количестве как отход при промышленной переработке древесины. Ранее уже был получен серосодержащий сорбент на основе лигнина. Полученный сорбент эффективно извлекал многие тяжелые металлы. Однако еще одним компонентом, входящим в состав сорбента, является тиомочевина – дорогой, токсичный реагент [8].

Целью работы является исследование возможности применения серосодержащих сорбентов, полученных на основе лигнина и хлорорганических отходов, для извлечения ионов кадмия из водных растворов.

Для получения сорбента лигнин предварительно подвергли хлорированию действием хлорной воды. Получение сорбента включает две основные стадии, которые осуществляются при температуре 40-45°C, в одном реакционном сосуде, без выделения промежуточных продуктов. На первой стадии происходит реакция образования полисульфида натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_n$ ) из элементной серы и едкого натра в водном растворе в присутствии гидразингидрата. На второй стадии – взаимодействие хлорированного лигнина, 1,2,3-трихлорпропана (основной отход производства эпихлоргидрина) и полисульфида натрия. В результате образуются мелкие гранулы (1-2 мм) темно-коричневого цвета. Важным фактором, влияющим на адсорбционные свойства сорбента, является содержание серы, которое в свою очередь зависит от величины  $n$  ( $\text{Na}_2\text{S}_n$ ) [9].

Использовались модельные растворы с разной начальной концентрацией  $\text{Cd}^{2+}$ . Были исследованы термодинамические и кинетические характеристики процесса адсорбции ионов кадмия. Эффективность извлечения металла оценивали по снижению концентрации исследуемого раствора. Остаточная концентрация ионов  $\text{Cd}^{2+}$  в водных растворах определена фотометрически с помощью КФК-3-«ЗОМЗ» [10]. Эффективность извлечения металла рассчитывали по следующей формуле:

$$A = \frac{V(C_0 - C)}{m},$$

где  $A$  – сорбционная емкость (мг/г);  $V$  – объем раствора (л);  $C_0$  – начальная концентрация ионов металла в растворе (мг/л);  $C$  – конечная концентрация после завершения адсорбции (мг/л);  $m$  – масса навески сорбента (г).

Важным параметром, влияющим на эффективность сорбции, является pH растворов. Для определения оптимального значения pH проведено сорбционное извлечение металлов из водных растворов с разным показателем кислотно-щелочного баланса. На рисунке 1 представлена зависимость извлечения сорбентом ионов  $Cd^{2+}$  при их начальной концентрации 1 мг/мл от величины pH.

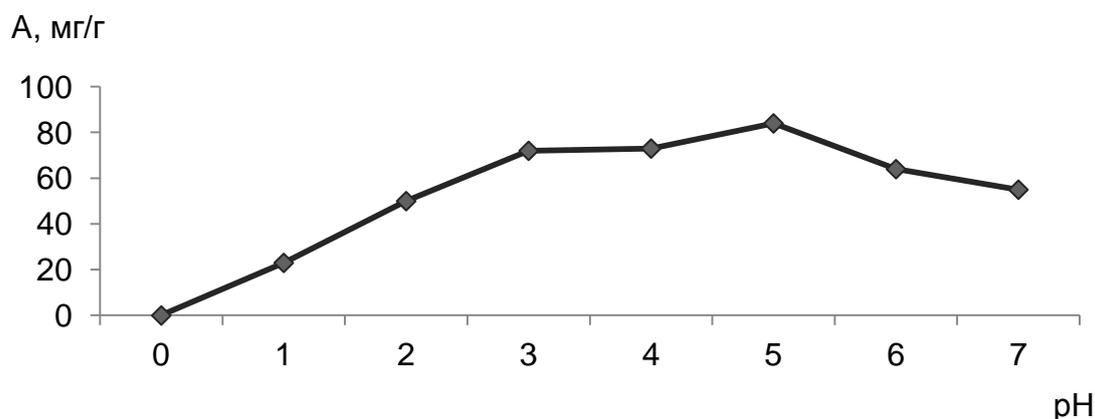


Рисунок 1 – Зависимость сорбционной ёмкости от pH раствора

Полученные данные свидетельствуют о том, что наибольшая эффективность извлечения ионов кадмия из модельных растворов происходит при pH = 3-5.

Для определения влияния температуры на сорбционную активность сорбента извлечение металлов проводилось путем трехчасового встряхивания модельного раствора с навеской сорбента при температурах 20, 40 и 60°C. Влияние температуры на изотерму сорбции представлено на рисунке 2.

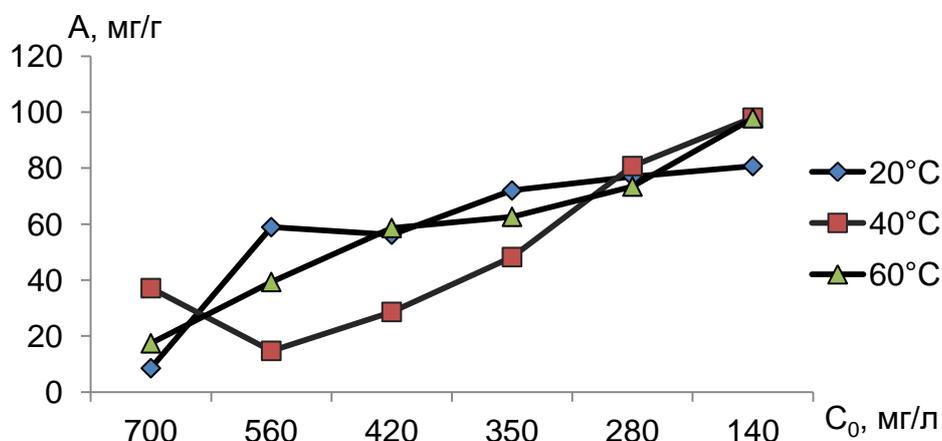


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции ионов кадмия при различных температурах

Исходя из полученных данных, мы видим, что при температуре 20 °С достигается наиболее эффективное извлечение ионов кадмия, так как при повышении температуры усиливается процесс десорбции ионов с поверхности сорбента. Основываясь на полученных термодинамических данных, кинетические исследования проводились при температуре 20 °С (рисунок 3, 4).

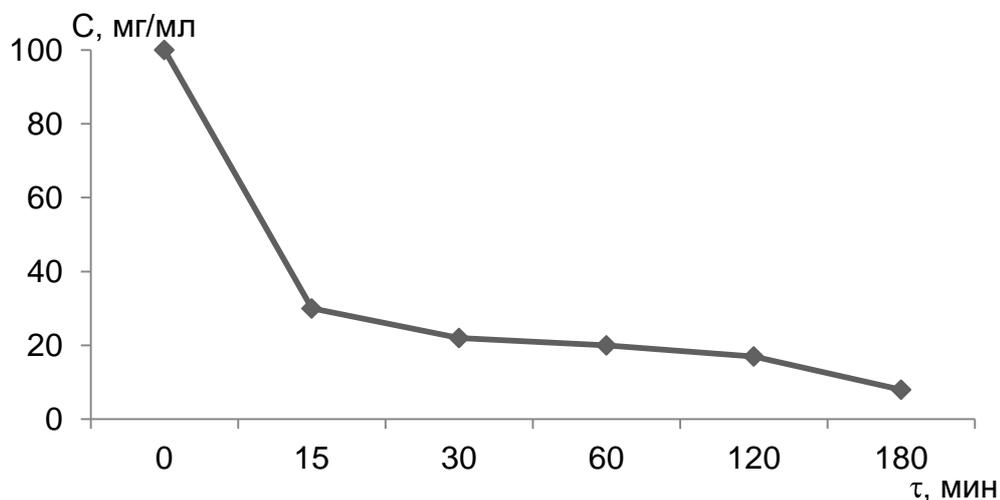


Рисунок 3 – Кинетическая кривая процесса адсорбции ионов кадмия

Анализ полученной кинетической кривой (рисунок 3): с увеличением времени эксперимента остаточная концентрация кадмия в растворе уменьшается, основное поглощение кадмия сорбентом происходит в первые 60 минут.

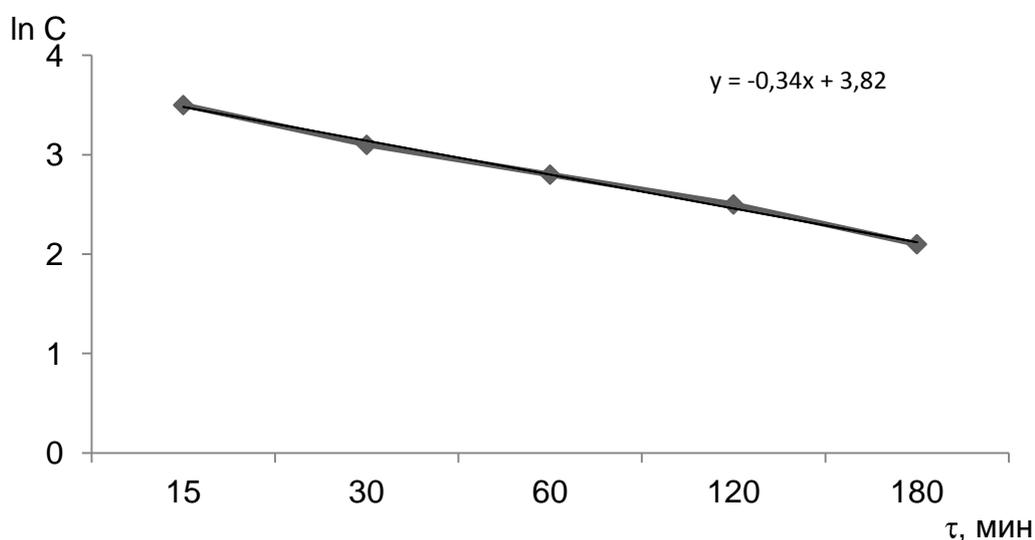


Рисунок 4 – График зависимости сорбционной активности сорбента от времени адсорбции в полулогарифмических координатах

Кинетическое уравнение реакции первого порядка имеет вид [7]:

$$dC / d\tau = -k \cdot C,$$

где  $C$  – концентрация кадмия в растворе (мг/мл),  $k$  – константа скорости ( $\text{мин}^{-1}$ ).

Проинтегрировав данное уравнение, можно рассчитать константу скорости [7]:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}.$$

Среднее расчетное значение константы скорости составило  $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Константа скорости, найденная графическим путем (рисунок 4), равна  $5,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Первый порядок реакции соответствует как диффузионной, так и кинетической области протекания гетерогенного процесса [7].

Таким образом, в ходе проведенного исследования показано, что предложенный сорбент является эффективным по отношению к ионам кадмия. Процесс адсорбции начинается в момент контакта сорбента с водным раствором, и эффективно протекает при комнатной температуре, что позволяет снизить энергозатраты. Использование сульфидированного лигнина для очистки сточных вод позволит решить как минимум две экологические проблемы: очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов; утилизация промышленных отходов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вронский В.А. Экология: Словарь-справочник. – Ростов-на-Дону: Изд-во «Феникс», 2012. – 1338 с.
2. Давыдова С.Л., Тягасов В.И. Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века. – М.: Изд-во РУДН, 2002. – 140 с.
3. Новые высокоэффективные сорбенты на основе лигнина. Химия в интересах устойчивого развития / А.Г. Малькина, Л.В. Соколянская, В.Д. Цыханский, А.А. Татарина, А.В. Гусаров, В.А. Хаматаев, Е.Ю. Фомина. – СПб.: Новосибирск, 1996. – 307 с.
4. Марченко З.А. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 376 с.
5. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия. 1982. – 168 с.
6. Сосновская Н.Г. Экологические проблемы электрохимических производств. – Ангарск: АГТА, 2007. – 95 с.
7. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – М.: Химия, 1985. – 592 с.
8. Лебедев К.Б. Очистка и контроль сточных вод предприятий цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1983. – 192 с.
9. Шумляцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы. – М.: КолосС, 2009. – 183 с.
10. Пат. № 2558896, РФ, МПК ВО1J20/30, ВО1J20/20, ВО1J20/22. Способ получения сорбента для очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов / Чернышева Е.А., Грабельных В.А., Леванова Е.П., Игнатова О.Н., Розенцвейг И.Б., Руссавская Н.В., Дронов В.Г., Гоготов А.Ф., Корчевин Н.А.; заявитель (ли) и патантообладатель (ли) ФГБОУ ВО «ИрГУПС», ФГБУН «ИРИХ им. А.Е. Фаворского СОРАН». № 2014123245/05; опубл. 10.08.2015. Бюл. № 22.
11. Чижиков Д.М. Кадмий. – М.: Изд-во Академ. наук СССР, 1962. – 228 с.