

7. Ицкирвели, Л. Н. Изучение гидролиза Fe (II) методом ионного обмена [Текст] / Л. Н. Ицкирвели, И. В. Колосов, Г. И. Варшал // Ж. неорг. хим. – 1975. – Т. 20. – № 9. – С. 388-2391.
8. Герасименко, Н. Г. Роль электрокинетических свойств основных солей алюминия при водоочистке [Текст] / Н. Г. Герасименко, И. М. Соломенцева, А. К. Запольский // Химия и технология воды. – 1988. – Т. 10. – № 4. – С. 329-332.
9. Кульский, Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды [Текст] / Л. А. Кульский. – К. : Наук. думка, 1980. – 564 с.

*The efficiency of the aluminum and steel coagulants is determined while isotopes  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  are being removed. It is seen that the efficiency of the process depends on the type of the coagulant and pH. The optimal conditions of the coagulant water cleaning from the  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  isotopes with the usage of the mineral sorbent are established. They provide a high level and velocity of the fluid decontamination. It is shown that natural organic sorbents and products from their manufacturing, which include carboxyl and hydroxyl groups, form complexes with the ions of alkali and alkaline earth metals. This fact provides their usage as the isotopic collectors. Rational methods of the modification of the sodium humate in order to increase the sorption ability and selectivity compared to  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  are worked out.*  
**Keywords:** water cleaning,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , coagulation, sorption.

Надійшла до редакції 07.03.2012

УДК 617.081 : 541.183

**ХОХОТВА О. П., к.т.н., доц.; ТЕРНОВА С. В., магістрант**  
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

## ВИДАЛЕННЯ ЙОНІВ МІДІ (II) СОРБЕНТОМ ІЗ ТИРСИ ЛИПИ

*Досліджено сорбційні властивості тирси липи, обробленої розчином карбаміду, до йонів Cu (II). Досліджено зміни у складі функціональних груп. Розраховано параметри ізотерм сорбції Ленгмюра і Фрейндліха. Досліджено ефективність сорбції йонів Cu (II) у присутності солей  $\text{Na}^+$  і  $\text{Ca}^{2+}$ .*

**Ключові слова:** тирса, модифікація, карбамід, важкі метали, адсорбція.

### Постановка проблеми

Важкі метали відомі як екоотоксиканти. Сорбція є одним з методів, що дозволяє досягти найбільш глибокого очищення.

Останніми роками для очищення стічних вод від йонів важких металів ширше використовують сорбенти на основі лігноцелюлозних матеріалів, оскільки вони зазвичай є відходами сільськогосподарства й лісопереробки, маючи майже нульову вартість [1]. Прикладами природних металосорбентів є торф, деревна кора, ошурки, лігнін, хітозан, солома тощо [2–4].

Проте в природному стані лігноцелюлозні матеріали мають невисоку сорбційну та утримувальну здатність. Окрім цього, деякі види сировини, контактуючи з водою, виділяють забарвлені сполуки, тим самим забруднюючи воду. Окремою проблемою є видалення йонів важких металів у присутності йонів твердості, завжди присутніх у природних і промислових водах.

### Аналіз попередніх досліджень

Щоб підвищити хімічну стійкість і покращити сорбційні властивості лігноцелюлозних матеріалів, їх обробляють кислотою [5]. Також відомо, що йони міді утворюють комплекси з сорбентами, які містять аміні групи, що можуть бути введені обробленням лігноцелюлозного матеріалу аміаком [6] чи карбамідом. У високій концентрації карбамід сприяє розкладові лігноцелюлозних матеріалів, тоді як у відносно малих сприяє лише екстракції поліфенолів [7].

**Метою** статті є встановлення доцільності модифікування липової тирси розчином карбаміду з метою покращення сорбційних властивостей до йонів міді (II), зокрема в присутності йонів  $\text{Ca}^{2+}$  і за підвищеної мінералізації очищеної води.

© Хохотва О. П., Тернова С. В., 2012

### Викладення основного матеріалу

У дослідженнях використовували тирсу липи дрібнолистої *Tilia cordata*, яку модифікували карбамідом. Для цього 2 г тирси додавали до 100 см<sup>3</sup> 2%-го розчину карбаміду за температури 20 °С і рН 7. Зразки перемішували протягом 24 год., відфільтровували й ретельно промивали водою. Таку тирсу названо модифікованою (МТ). Як контрольну використали тирсу, витриману в 100 см<sup>3</sup> дистильованої води протягом 24 год. Таку тирсу названо не модифікованою (НТ).

Ефективність модифікування оцінювали за сорбцією йонів Cu (II) протягом 2 год. зі 100 см<sup>3</sup> розчинів початковою концентрацією 130 мг/дм<sup>3</sup>. Залишкові концентрації йонів Cu (II) визначали йодометричним титруванням. У склянках із МТ питома сорбція становила 5 мг/г, тоді як із НТ вона була на 20% меншою. Це свідчить про покращені сорбційні властивості модифікованої тирси.

Кислотно-основним титруванням встановлено, що після оброблення тирси розчином карбаміду змінився розподіл кислотних та основних груп на її поверхні: загальна кількість кислотних груп зменшилася з 1 до 0,925, тоді як основних – зросла з 0,325 до 0,429 ммоль екв/г. Завдяки наявності кислотних груп сорбент вилучає катіони з розчину завдяки катіонному обміну. Зменшення кількості кислотних груп пов'язане з тим, що карбамід є лужним реагентом. Але сорбційні властивості матеріалу зростають завдяки внесенню додаткових центрів сорбції – аміних груп. Тобто, у зменшенні залишкової концентрації йонів Cu (II), на додаток до катіонного обміну, зростає роль інших механізмів, зокрема, осадження внаслідок реакції з гідроксильними групами та хелатоутворення з азотом аміних груп.

Щоб одержати ізотерми адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха (табл. 1), іони міді сорбували наважками адсорбенту 2 г (у перерахунку на абсолютно суху масу) із модельних розчинів CuSO<sub>4</sub> у 100 см<sup>3</sup> дистильованої води в діапазоні концентрацій йонів міді 65...2600 мг/дм<sup>3</sup> (1...40 ммоль/дм<sup>3</sup>) за постійного перемішування протягом 3 год. Рівноважні концентрації визначали йодометричним титруванням.

Таблиця 1 – Параметри ізотерм Ленгмюра і Фрейндліха

Адсорбент	Гранична адсорбція в моношарі $a_m$ (експ), мг/г	Параметри ізотерм					
		Ленгмюра			Фрейндліха		
		$\frac{1}{a} = \frac{1}{K_L a_m C_p} + \frac{1}{a_m}$			$\log a = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_p$		
		$K_L$	$a_m$ , мг/г	$R^2$	$1/n$	$K_F$	$R^2$
НТ	7,4	0,0213	7,73	0,979	0,2170	72,510	0,797
МТ	9,0	0,0352	8,76	0,972	0,2053	99,908	0,837

Примітки:  $a$  – величина адсорбції, мг/г;  $a_m$  – гранична адсорбція в моношарі, мг/г;  $C_p$  – рівноважна концентрація металу, мг/дм<sup>3</sup>;  $K_L$  і  $K_F$  – константи рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха;  $n$  – константа інтенсивності сорбції, пов'язана з неоднорідністю енергії системи й розміром сорбованих частинок.

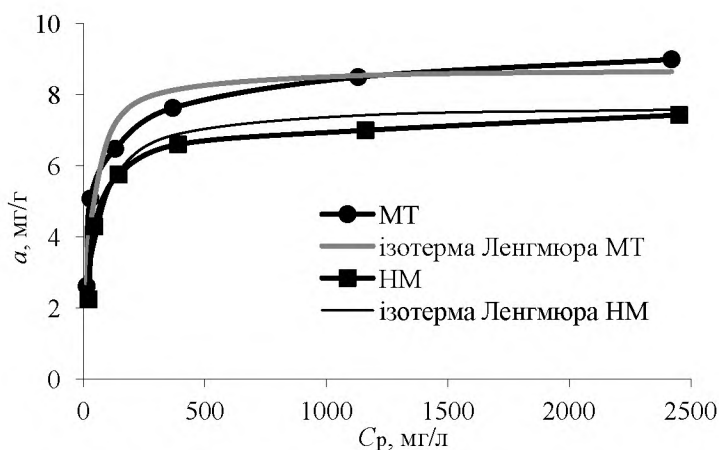


Рис. 1 – Ізотерми сорбції йонів міді (II) тирсою липи

Іони Cu<sup>2+</sup>, вочевидь, сорбуються переважно у моношарі, оскільки більші коефіцієнти детермінації спостерігаються у разі застосування моделі Ленгмюра, у цьому разі експериментальні значення граничної сорбції є близькими до розрахункових (рис. 1). На НТ іони Cu<sup>2+</sup> сорбуються завдяки утворенню комплексів із функціональними групами лігніну. На МТ сорбція відбувається краще завдяки додатковим сорбційним центрам амонійних груп карбаміду.

Присутність інших електролітів може суттєво вплинути на ефективність сорбції.

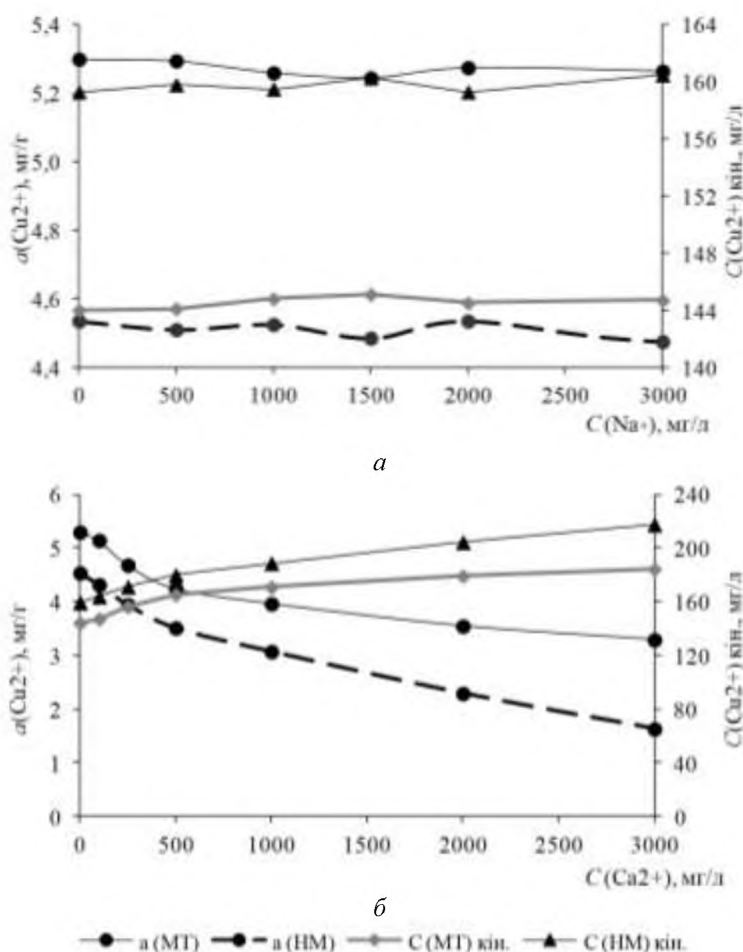


Рис. 2 – Залежність від вмісту іонів  $\text{Na}^+$  (а) і  $\text{Cu}^{2+}$  (б) залишкової концентрації й питомої сорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  (250 мг/л) модифікованою й немодифікованою тирсою

Досліджували вплив одно- і двозарядних катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Na}^+$  (рис. 2). Присутність іонів натрію не вплинула на сорбцію, у зв'язку з тим, що кислотних груп на поверхні тирси мало. Із зростанням концентрації іонів кальцію сорбційна здатність НМ зменшується, оскільки кальцій, як двозарядний катіон, реагує з функціональними групами лігніну, частково блокуючи активні центри сорбції, які фіксують  $\text{Cu}^{2+}$ . Зниження питомої сорбції на МТ є меншим, а за концентрації  $\text{Ca}^{2+}$  до 100 мг/дм<sup>3</sup> залишкова концентрація іонів  $\text{Cu}^{2+}$  є майже тією ж, як і для сорбції з безсолевих розчинів. Вочевидь, під час модифікування в тирсу потрапляють додаткові активні азотовмісні центри сорбції, до яких іони міді мають більшу спорідненість, аніж іони кальцію.

#### Висновки

Липова стружка, оброблена розчином карбаміду, є ефективним сорбентом важких металів. Гранична питома сорбція іонів міді на модифікованій тирсі є на 20 % вищою, аніж на необробленій тирсі, і становить близько 9 мг/г сорбенту. Сорбція іонів міді на модифікованій тирсі є менш чутливою до наявних в розчині солей, зокрема жорсткості.

Подальші дослідження слід спрямувати на дослідження модифікування тирси інших порід деревини з більшою й меншою питомою концентрацією кислотних груп, а також дослідження функціональних груп після оброблення лігноцелюлозного матеріалу карбамідом.

#### Список використаної літератури

1. Sharma, S. K. Adsorptive iron removal from groundwater [Text] : PhD dissertation / S. K. Sharma ; Wageningen University / IHE Delft ; The Netherlands. – 2001.
2. Tamura, H. The effect of ferric hydroxide on the oxygenation of ferrous ions in neutral solutions [Text] / H. Tamura, K. Goto, M. Nagayama // Corrosion Science. – 1976. – № 16. – P. 197-200.
3. Abdel-Ghani, N. T. Typha domingensis leaf powder for decontamination of aluminium, iron, zinc and lead: Biosorption kinetics and equilibrium modeling [Text] / N. T. Abdel-Ghani, A. K. Hegazy, G. A. El-Chaghaby // Int. J. of Env. Sci. and Tech. – 2009. – № 2. – P. 243-248.
4. Jaisi, Deb P. Fein.  $\text{Fe}^{2+}$  sorption onto nontronite (NAu-2) [Text] / Deb P. Jaisi, Chongxuan Liu, Hailiang Dong et al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2008. – № 72. – P. 5361-5371.
5. Chia, C. H. Thermodynamic aspects of sorption of  $\text{Fe}^{2+}$  onto unbleached kraft fibres [Text] / C. H. Chia, T. D. Duong, K. L. Nguyen, S. Zakaria // J. of Colloid and Interface Sci. – 2007. – № 1. – P. 29-33.
6. Vijayaraghavan, K. Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga Ulva reticulata in a packed column [Text] / K. Vijayaraghavan, J. Jegan, K. Palanivelu, M. Velan // Chemosphere. – 2005. – № 3. – P. 419-426.

7. Panamgama, L. A. Polyphenolic extracts of Pinus radiata bark and networking mechanisms of additive-accelerated polycondensates [Text] / L. A. Panamgama // J. of Appl. Polymer Sci. – 2007. – 103. – № 4. – P. 2487-2493.

*The present paper studied sorption properties of linden saw dust, treated with 2 % urea solution, for its ability to remove Cu (II). Treated saw dust showed higher adsorption capacity compared to unmodified material. Changings in functional groups on the saw dust surface in the result of urea treatment are investigated. Parameters of Langmuir and Freundlich isotherms were obtained. Sorption efficiency of Cu(II) in presence of Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> ions were studied.*

**Keywords:** saw dust, modification, urea, heavy metals, adsorption.

Надійшла до редакції 30.02.2012

УДК 628.52

ПАНОВ Е. Н.<sup>1</sup>, д.т.н., проф.; ШИЛОВИЧ И. Л.<sup>1</sup>, к.т.н., доц.;  
ИВАНЕНКО Е. И.<sup>1</sup>, к.т.н., доц.; БУРЯК В. В.<sup>2</sup>, техн. директор

<sup>1</sup> Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

<sup>2</sup> Открытое акционерное общество «Украинский графит»

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОБЖИГОВЫХ ПЕЧЕЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЭЛЕКТРОДОВ

*Проведена оцінка впливу компонентів електродних заготовок і пересипки на утворення смолистих речовин і СО в газових вибросах обжигових печей при виробництві електродов.*

**Ключевые слова:** электрод, обжиг, оксид углерода, газовойделение, пек.

### Постановка задачи

Производство графитированных электродов является необходимой составляющей для работы электросталеплавильных, рудотермических и других видов электрических печей. Каждый час средний электродный завод выделяет в окружающую среду около 4...5 млн м<sup>3</sup> газа, содержащего пыль и смолистые вещества, представляющие собой смесь полициклических ароматических углеводородов, часть из которых обладает канцерогенными свойствами [1]. Для газа характерны также высокие концентрации оксида углерода (II), удаление которого представляет особую сложность.

Одной из стадий производства электродов является их последовательный обжиг в печах до достижения максимальной температуры около 1000 °С. Для предохранения обжигаемых изделий от деформации и окисления их пересыпают зернистыми материалами. Однако при этом наблюдается образование значительного количества СО. Поэтому задача превращения обжига электродных изделий в экологически чистую стадию электродного производства неразрывно связана с определением эффективных путей снижения выбросов СО.

Целью статьи является определение влияния компонентов электродных заготовок и пересипки на образование смолистых веществ и СО в газовых выбросах.

### Объекты исследования

Единственным предприятием по производству графитированных электродов в Украине является ОАО «Украинский графит». Здесь применяют 440-часовую длительность цикла обжига электродов  $\tau$  с расходом природного газа на нагревание заготовок  $Q = 170 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

На обжиг поступают заготовки массой  $m = 80 \text{ т}$  с содержанием в них каменноугольного пека  $w_1 = 14...16 \%$ . После термической обработки наблюдается убыль массы заготовок  $w_2 = 8 \%$ . Количество конденсирующейся смолы от коксующего пека  $w_3 = 20 \%$ . На 1 т пека на производстве выделяется  $v = 270 \text{ м}^3$  газов. За цикл термообработки масса засыпки  $m_{\text{зас}} \approx 50 \text{ т}$  снижается на  $w_4 = 6 \%$ .

© Панов Е. Н., Шилович И. Л., Иваненко Е. И., Буряк В. В., 2012