

Л.А. ЗЕМНУХОВА, О.Д. АРЕФЬЕВА, Н.П. МОРГУН,  
М.А. ЦВЕТНОВ, А.В. КОВЕХОВА

## Удаление сульфид-ионов из водных растворов углеродсодержащим сорбентом из соломы риса

*В практике очистки сульфидсодержащих сточных вод используются сорбционные методы. Наиболее перспективными сорбентами для удаления сульфид-ионов являются пористые углеродные материалы. В настоящей работе исследованы физико-химические, структурные и сорбционные свойства углеродсодержащего сорбента из соломы риса. Установлено, что полученный сорбент находится в аморфном состоянии и обладает преимущественно микропористой структурой со средним диаметром пор 2 нм. В диапазоне концентрации сульфид-ионов от 140 до 800 мкг/л данный сорбент снижает содержание сульфид-ионов до 0,4–1,4 ПДК и может быть использован для очистки природных и доочистки сточных вод.*

*Ключевые слова:* сульфид-ионы, солома риса, сорбенты, изотерма адсорбции, кинетика.

**Removal of sulfide ions from aqueous solutions using carbon-containing sorbents from rice straw.**  
L.A. ZEMNUKHOVA (Far Eastern Federal University, Vladivostok; Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok),  
O.D. AREFIEVA, N.P. MORGUN, M.A. TSVETNOV, A.V. KOVEKHOVA (Far Eastern Federal University, Vladivostok).

*Sulfide sorption methods are widely used in the waste water treatment practice. The most promising sorbents for removing sulfide ions are porous carbon materials. In the present study we researched the physico-chemical, structural properties and sorption capacity of the carbonaceous sorbent based on rice straw. It was found that this sample is amorphous and has a predominant microporous structure with average pore diameter 2 nm. At the concentration of sulfide ions ranging from 140 to 800  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  the studied sorbent reduces the amount of sulfide ions to 0.4–1.4 of the maximum permissible concentration and can be used for treating natural and post-treating waste waters.*

*Key words:* sulfide ions, rice straw, sorbents, adsorption isotherm, kinetics.

### Введение

Сульфид-ионы являются одними из наиболее распространенных веществ, загрязняющих природные воды. В гидросферу они поступают с бытовыми стоками, а также с отходами химической, горно-обогатительной, металлургической, целлюлозно-бумажной, нефтегазодобывающей, нефтеперерабатывающей и теплоэнергетической отраслей промышленности [7, 15]. Загрязнение природных вод сульфидами встречается повсеместно на территории России. В основном сульфидами и сероводородом загрязнены поверхностные водные источники [5, 8].

---

ЗЕМНУХОВА Людмила Алексеевна – доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией, (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток; Институт химии ДВО РАН, Владивосток), \*АРЕФЬЕВА Ольга Дмитриевна – кандидат педагогических наук, доцент, МОРГУН Наталия Павловна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ЦВЕТНОВ Михаил Александрович – кандидат химических наук, доцент, КОВЕХОВА Анна Васильевна – кандидат химических наук, доцент (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток). \*E-mail: arefeva.od@dvfu.ru

Для очистки сточных вод от сульфидов и их производных можно использовать различные методы: реагентные, электрохимические, биологические и сорбционные. В практике очистки сульфидсодержащих сточных вод используются сорбционные методы, которым не требуются реагенты либо специальные микроорганизмы. Наиболее эффективный сорбент – активированный уголь, однако его использование ограничено высокой стоимостью. Поэтому сегодня наибольший интерес вызывают сорбционные материалы, полученные из отходов.

Для изготовления эффективного сорбента для удаления сероводорода из влажного воздуха может быть применена, например, избыточная биомасса, образующаяся при очистке сточных вод [13]. Использование сорбентов из отходов производства, с одной стороны, является недорогим, а с другой – позволяет решать задачу утилизации данных отходов.

Практический интерес в качестве дешевого сырья для получения сорбентов с разными функциональными свойствами представляют и растительные отходы сельского хозяйства, накапливающиеся в значительных объемах. Например, кремнийсодержащие сорбенты на основе рисовой шелухи и соломы можно использовать для удаления из водных растворов тестовых культур условно патогенных штаммов микроорганизмов и ассоциаций пресноводных бактерий [17], для доочистки природных вод от 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты [12]. Из сказанного следует, что поиск и разработка новых альтернативных, относительно дешевых углеродных материалов, характеризующихся высокой сорбционной способностью к сульфидам, является актуальной задачей.

Цель настоящей работы – исследовать сорбцию сульфид-ионов из водных растворов углеродсодержащим сорбентом из соломы риса.

## Экспериментальная часть

### *Получение углеродсодержащего сорбента из соломы риса*

Солому риса разных сортов дальневосточной селекции измельчали на фрагменты размером примерно 2 см, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Навеску подготовленной рисовой соломы массой 50 г помещали в колбу, заливали 650 мл 1 М NaOH (соотношение Т : Ж = 1 : 13) и перемешивали при температуре 90 °С в течение 1 ч на верхнеприводной мешалке DAIHAN Scientific (Южная Корея) с якорным перемешивающим устройством. Обработанную солому вместе с раствором охлаждали до комнатной температуры и отделяли раствор (гидролизат) от нерастворившегося остатка сырья (волоконистого полуфабриката). Выход промытого до нейтральных промывных вод и высушенного на воздухе волоконистого полуфабриката составлял ~44 % общей массы сырья. Далее волоконистый полуфабрикат карбонизировали в стеклоуглеродном поддоне при недостатке воздуха при температуре 350–400 °С до удаления летучих компонентов в течение 0,5 ч. Полученный образец вновь промывали дистиллированной водой для удаления водорастворимых экстрактивных соединений и высушивали в сушильном шкафу при 105 °С до постоянной массы, как описано нами ранее в работе [6].

### *Приготовление основного и рабочего растворов сульфида натрия*

В работе использовали коммерческие реактивы квалификации ч.д.а. или х.ч. Для приготовления основного раствора сульфида натрия навеску  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  массой 0,2 г растворяли в 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, в которую добавлена щелочь до pH 9–10 и 25 см<sup>3</sup> глицерина. Рабочий раствор сульфида натрия получали разбавлением основного раствора в 500 раз дистиллированной водой. Растворы требуемых концентраций готовили соответствующим разбавлением рабочего раствора.

### *Определение концентрации сульфид-ионов*

Содержание сульфид-ионов определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре NachDR2700-01B1 (Германия). Анализ проводился согласно методике,

разработанной для данного спектрофотометра и представленной на сайте <http://www.hach.com/dr-2700-portable-spectrophotometer-with-lithium-ion-battery/product-downloads?id=7640439008&callback=bc> (дата обращения: 16.05.2017).

#### *Определение физико-химических показателей углеродсодержащего сорбента*

Химический состав углеродсодержащего сорбента устанавливали методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре EDX 800 HS (Shimadzu, Япония). Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Морфологию поверхности изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения S 5500 (Hitachi, Япония) с энергодисперсионным спектрометром Ultra Dry (Therma Scientific, США) и микрозондовым рентгеноспектральным анализатором Superprobe JXA-8100 (JEOL, Япония). С целью определения строения образцов были записаны ИК спектры поглощения в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  в бромиде калия на Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия).

Удельную поверхность образцов ( $S_{\text{уд}}$ ) и распределение пор по размерам определяли по низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corp., США). Распределение пор по размерам оценивали по методу БДХ (Баррета–Джойнера–Халенды). Величину удельной поверхности рассчитывали методом БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) и термодинамическим методом Киселева по изотермам адсорбции и десорбции воды [2]. Кроме того, величину удельной поверхности, суммарный объем и эффективный диаметр пор устанавливали по адсорбции–десорбции паров воды, измерение которой проводили в изопиестических условиях при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  [2, 3].

Массовую долю водорастворимой золы и рН водной вытяжки определяли по ГОСТу 4453-74<sup>1</sup>, массовую долю влаги – по ГОСТу 12597-67<sup>2</sup>, массовую долю золы – по ГОСТу 12596-67<sup>3</sup>. Насыпную и истинную плотность измеряли гравиметрическим методом, руководствуясь ГОСТом 8269.0-97<sup>4</sup>.

Сорбционную активность определяли по метиленовому синему (или голубому) и метиловому оранжевому согласно ГОСТу 4453-74, а также по йоду – в соответствии с ГОСТом 6217-74<sup>5</sup>.

## **Результаты и обсуждение**

Ранее в работе [18] нами исследована сорбционная способность образцов углерод- и кремнийсодержащих продуктов переработки растительных отходов риса и гречихи, активированных углей, углеродного волокна, хитозана и природных силикатов по отношению к сульфид-ионам в водных растворах. Показано, что наиболее эффективным сорбентом является промышленное углеродное волокно Актилен Б, а из растительных отходов – углеродсодержащие сорбенты, полученные из волокнистых полуфабрикатов соломы риса и гречихи. В настоящей работе рассматриваются физико-химические сорбционные свойства углеродсодержащего сорбента из соломы риса.

#### *Состав и свойства углеродсодержащего сорбента*

Микрозондовый анализ показал, что поверхностный слой углеродсодержащего сорбента из соломы риса состоит в основном из углерода и кислорода (рис. 1а, б). Количество

<sup>1</sup> ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Введен 01.01.1976 г. 23 с.

<sup>2</sup> ГОСТ 12597-67. Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе. Введен 30.06.1967 г. 5 с.

<sup>3</sup> ГОСТ 12596-67. Угли активные. Метод определения массовой доли золы. Введен 03.02.1967 г. 4 с.

<sup>4</sup> ГОСТ 8269.0-97. Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-химических испытаний. Введен 01.07.1998 г. 109 с.

<sup>5</sup> ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. Введен 01.01.1976 г. 8 с.

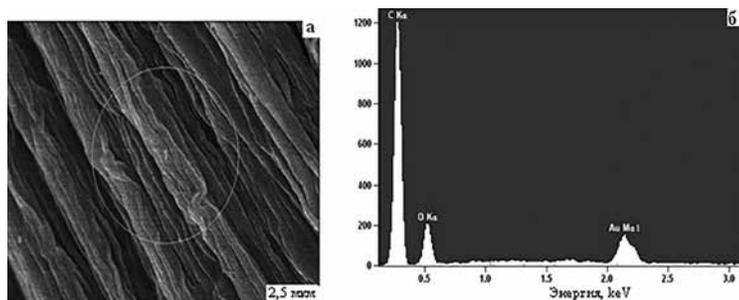


Рис. 1. СЭМ изображение (а) и EDS (б) поверхности углеродсодержащего сорбента из рисовой соломы

примесных минеральных компонентов в образце составляет ~4 %. Химический состав углеродсодержащего сорбента из соломы риса, установленный методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии, следующий (в %):

C	O	Mg	Si	S	Ca	Mn	Fe
68,69	18,66	1,07	1,03	0,15	0,99	0,51	0,12

Таблица 1  
Физико-химические показатели углеродсодержащего сорбента из соломы риса

Показатель	Значение
Плотность, кг/м <sup>3</sup> :	
насыпная	91
истинная	1440
Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	0,15
Массовая доля, %:	
зола	4,0
влаги	3,0
водорастворимой золы	0,5
pH водной вытяжки	7
Адсорбционная активность:	
по йоду, %	43
по метиленовому синему, мг/г	130
по метиловому оранжевому, мг/г	63

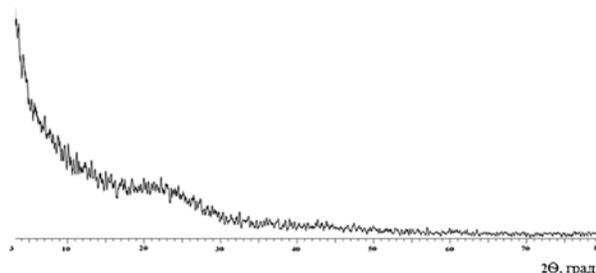


Рис. 2. Рентгенограмма углеродсодержащего сорбента из рисовой соломы

В табл. 1 приведены некоторые показатели, характеризующие исследуемый сорбент. В образце содержится незначительное количество сорбированной воды и водорастворимых минеральных компонентов. Истинная плотность образца на два порядка выше насыпной, pH водной вытяжки находится в диапазоне значений нейтральной среды. Углеродсодержащий сорбент обладает высокой сорбционной активностью по метиленовому голубому и метиловому оранжевому по сравнению с коммерческим образцом древесного активированного угля БАУ. Уголь БАУ имеет активность по метиловому оранжевому 26 мг/г, по метиленовому синему – 47 мг/г. По сорбции йода исследуемый образец уступает активированному углю БАУ (активность 60 %), который имеет более развитую микропористую структуру.

Образец обладает волокнистой структурой в виде пучков волокон диаметром около 1,5 мкм (рис. 1).

Полученный образец находится в рентгеноаморфном

состоянии, что подтверждается рентгенофазовым анализом (рис. 2). О наличии аморфного вещества в образце свидетельствует размытый пик на рентгенограмме в области  $2\theta \approx 20\text{--}26^\circ$ .

Результаты изучения углерод- и кремнийсодержащих продуктов переработки растительных отходов риса методом ИК спектроскопии более полно представлены в работе [18]. Анализ ИК спектра поглощения исследуемого в данной работе образца из соломы риса показывает, что кислород в продукте неоднороден и входит в состав, по крайней мере, двух различных групп с разной степенью поляризации связи углерод–кислород. Об этом свидетельствуют полосы поглощения ОН-групп различной природы и карбонильных групп ( $=C=O$ ). Кроме того, в ИК спектре образца есть полосы поглощения алифатических групп и конденсированных ароматических структур [4].

#### *Характеристика поверхности углеродсодержащего сорбента*

По изотерме сорбции воды в работе [18] было показано, что поверхность образца в целом является гидрофильной. При этом, очевидно, создаются благоприятные условия для адсорбции воды, что связано с присутствием кислородных групп на углеродной поверхности. Наличие таких групп подтверждается ИК спектром образца.

В табл. 2 приведены значения объема и средний радиус пор, величины удельной поверхности исследуемого сорбента, рассчитанные по изотерме адсорбции паров воды, методу БЭТ и термодинамическому методу Киселева.

Таблица 2

**Структурные характеристики углеродсодержащего сорбента  
из рисовой соломы**

Показатель	Значение по парам воды	Значение по физической сорбции азота
Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0,15	0,11
Константа С уравнения БЭТ	119	263
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ :		
по методу БЭТ	38	139
по методу Киселева	39	–
Средний радиус пор, нм	1,2	1,6

Данные табл. 2 показывают, что исследуемый сорбент является микропористым, что коррелирует с приведенными выше результатами исследований адсорбционной активности по йоду, метиленовому голубому и метиловому оранжевому. Образец имеет невысокую удельную поверхность и небольшой объем пор.

#### *Исследование механизма сорбции сульфид-ионов на углеродсодержащем сорбенте*

Изучена кинетика адсорбции сульфид-ионов на исследуемом образце. Анализ временной зависимости по известным моделям [9–11] показал, что сорбция сульфид-ионов на образце подчиняется модели псевдвторого порядка. В работе [16] такой порядок был объяснен хемосорбционным механизмом поглощения. Полученный нами аналогичный результат для порядка сорбции, вероятно, связан также с протеканием хемосорбции.

Для практического использования сорбционного метода очистки изотерма сорбции является основной характеристикой сорбента, которая определяет выбор оптимальных условий процесса. В работе [18] изотерма сорбции сульфид-ионов на углеродсодержащем образце была построена в диапазоне низких концентраций, характерных для природных вод. Изотерма сорбции была линеаризована в координатах уравнений Генри и Френдлиха и методом Фу–Хансена–Бартелла. Вычислены константы адсорбции и изменение свободной энергии по уравнениям Генри и Френдлиха (табл. 3). Константы равновесия близки между собой. Изменения свободной энергии сорбции ( $-\Delta G$ ) в пределах ошибки одинаковые. Полученные отрицательные значения энтальпии указывают на экзотермичность и самопроизвольность процесса адсорбции сульфид-ионов углеродсодержащим сорбентом.

Результаты аппроксимации изотермы адсорбции по уравнениям Генри, Фрейндлиха и методу Фу–Хансена–Бартелла

Уравнение (метод)	Уравнение линеаризации	$K_{\text{равн.}}$	$-\Delta G$ , Дж/моль
Генри	$y = 0,4019 - x$ $R^2 = 0,958$	0,4019	2219
Фрейндлих	$y = 1,2101x - 1,0639$ $R^2 = 0,969$	0,3451	2599
Фу–Хансен–Бартелл	$y = 3 - 10^7x$ $R^2 = 0,989$	$3 \cdot 10^{-7}$	42 635

Уравнения Генри и Фрейндлиха разработаны для адсорбции газов и применимы для адсорбции недиссоциируемых или слабо диссоциируемых веществ в области низких концентраций. Сорбция из водных растворов значительно сложнее, чем из парогазовых смесей, так как включает взаимодействие сорбента с сорбируемым веществом и водой. Для описания сорбции сульфид-ионов в настоящей работе был использован метод Фу–Хансена–Бартелла. Он основан на термодинамической модели, учитывающей мольную долю вещества на поверхности сорбента и в растворе. Кроме того, в расчетах учитываются молекулярная площадка сорбата и воды и неоднородность поверхности сорбента. Термодинамическая константа, вычисленная по методу Фу–Хансена–Бартелла, имеет высокое значение, что указывает на сильное взаимодействие сульфид-ионов с поверхностью углеродсодержащего сорбента из соломы риса.

Проведен анализ ИК спектров отражения углеродного сорбента из рисовой соломы до сорбции сульфид-ионов из водных растворов и после. ИК спектры представлены на рис. 3. Основными функциональными группами, присутствующими на поверхности сорбента, являются  $-\text{OH}$  ( $\sim 3442$  и  $1616 \text{ см}^{-1}$ ),  $-\text{C}=\text{O}$  ( $1703 \text{ см}^{-1}$ ),  $-\text{C}-\text{OH}$  ( $1454 \text{ см}^{-1}$ ). При  $\text{pH} = 8$  поверхность сорбента становится более отрицательно заряженной за счет депротонирования спиртовых групп. Катионы  $\text{Na}^+$  как промежуточное звено могут обеспечивать возможность для адсорбции сульфид-ионов через образование мостика  $-\text{O}-\text{Na}^+-\text{S}^{2-}$ , как показано в работе [14]. В ИК спектре сорбента после сорбции сульфид-ионов появляется полоса слабой интенсивности при  $\sim 1047 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к связи  $\text{C}-\text{O}$  при замене атома водорода в  $\text{OH}$ -группе спирта на ион натрия [1].

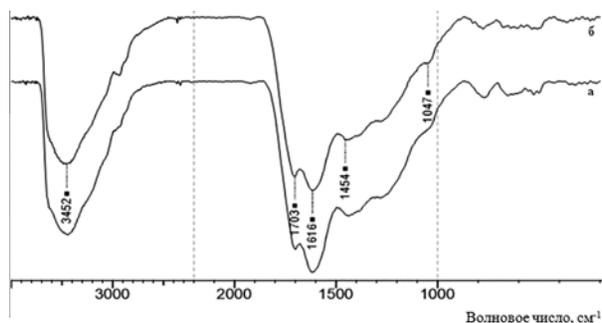


Рис. 3. ИК спектры отражения углеродсодержащего сорбента из рисовой соломы до (а) и после (б) сорбции сульфид-ионов

## Заключение

Получен новый углеродсодержащий поглощающий материал из рисовой соломы. Изучены физико-химические и сорбционные характеристики по метиловому оранжевому, метиленовому голубому и йоду. Полученные характеристики удовлетворяют

нормативным значениям для промышленных углеродных сорбентов. Методом РФА установлено, что образец находится в аморфном состоянии и согласно СЭМ имеет волокнистую структуру. Методом ИК спектроскопии в составе сорбента определены кислородсодержащие группы разной природы.

Образец углеродсодержащего сорбента из рисовой соломы является гидрофильным. Методами сорбции паров воды и низкотемпературной адсорбции азота показано, что образец обладает преимущественно микропористой структурой со средним диаметром пор 2 нм.

Кинетика сорбции углеродсодержащего сорбента из соломы риса подчиняется модели псевдвторого порядка, что подтверждается результатами ИК спектроскопии. Показано, что в изученном диапазоне концентрации сульфид-ионов (140–800 мкг/л) данный сорбент снижает содержание сульфид-ионов до 0,4–1,4 ПДК и может быть использован для очистки природных и доочистки сточных вод.

Авторы выражают благодарность кандидату сельскохозяйственных наук В.А. Ковалевской за предоставленные для исследования образцы соломы риса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Голикова В.С. Кислотно-основное равновесие в спиртовых растворах сульфидов, цианидов, орто- и пирофосфатов щелочных металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тверь, 2013. 16 с.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е изд.: пер. с англ. М.: Мир, 1984. 306 с.
3. Дубинин М.М. Адсорбция паров воды в микропористые структуры углеродных адсорбентов // Изв. АН СССР. Серия хим. 1981. № 1. С. 9–23.
4. Казицина Л.А., Куллетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии: пособие для вузов. М.: Высш. школа, 1971. 264 с.
5. Кокрятская Н.М., Забелина С.А., Саввичев А.С., Морева О.Ю., Воробьева Т.Я. Сезонные биогеохимические и микробиологические исследования малых озер таежной зоны Северо-Запада России (Архангельская область) // Водн. ресурсы. 2012. Т. 39, № 1. С. 78.
6. Пат. 2597381 Российская Федерация, МПК В01J 20/20, С02F 1/28, С01В 31/00. Способ очистки вод от сульфидов и углеродсодержащий сорбент для его осуществления / Л.А. Земнухова, О.Д. Арефьева, Н.П. Моргун, У.А. Климова, А.В. Ковехова; ДВФУ. № 2015132964/05; заявл. 06.08.2015; опубл. 10.09.2016, Бюл. № 25. 1 с.
7. Пашкевич М.А., Паршина М.В. Эколого-геохимические особенности трансформации техногенных массивов ОАО «Североникель» // Горн. информ.-техн. бюл. 2006. № 4. С. 296–302.
8. Погосян Ю.М. О состоянии водных ресурсов Оренбуржья // Экологическая оценка и картография. 2011. № 5. С. 24–28.
9. Романцова И.В., Бураков А.Е., Кучерова А.Е. Изучение кинетики процесса жидкофазной адсорбции органических веществ на гибридных наноструктурированных углеродных сорбентах // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2014. Т. 16, № 4 (3). С. 611–614.
10. Солдаткина Л.М., Сагайдак Е.В. Кинетика адсорбции водорастворимых красителей на активных углях // Химия и технология воды. 2010. Т. 32, № 4. С. 388–398.
11. Хохлова Т.Д., Власенко Е.В., Хрящикова Д.Н., Ланин С.Н., Смирнов В.В. Адсорбционные и газохроматографические свойства силихромов, модифицированных серебром // Вестн. МГУ. Серия 2. Химия. 2011. Т. 52, № 2. С. 102–107.
12. Arefieva O.D., Zemnukhova L.A., Morgun N.P., Rybin V.G., Tsvetnov M.A., Kovshun A.A., Panasenko A.E. Removal of (2,4-Dichlorophenoxy)acetic Acid from Aqueous Solutions Using Low-cost Sorbents // Air, Soil and Water Res. 2015. N 8. P. 59–65.
13. Bagreev A., Bashkova S., Locke D.C., Bandsz T.J. Sewage sludge-derived materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide // Environ. Sci. and Technol. 2001. Vol. 35, N 7. P. 1537–1543.
14. Dara A., Shafique U., Anwar J., Munawar A.M. Removal of sulfide ions from water using rice husk // J. Sulfur Chem. 2015. Vol. 36, N 2. P. 187–195.
15. Forsberg L.S., Ledin S. Effects of sewage sludge on pH and plant availability of metals in oxidizing sulphide mine tailings // Sci. Total Environ. 2006. Vol. 358, N 1–3. P. 21–35.
16. Jyaseelan C., Gupta A. Green Tea Leaves as a Natural Adsorbent for the Removal of Cr(VI) From Aqueous Solutions // Air, Soil and Water Res. 2016. N 9. P. 13–19.
17. Zemnukhova L., Kharchenko U., Beleneva I. Biomass derived silica containing products for removal of microorganisms from water // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2015. Vol. 12, Issue 5. P. 1495–1502.
18. Zemnukhova L.A., Arefieva O.D., Morgun N.P., Tsvetnov M.A., Kovekhova A.V. Removal of sulfide ions from aqueous solutions using carbon- and siliconcontaining sorbents // J. Sulfur Chem. 2017. Vol. 38, N 4. P. 401–420.