

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи



АРАСЛАНОВА ЛЯЙСАН ХАДИСОВНА

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И
НЕФТЕПРОДУКТОВ СОРБЕНТАМИ
НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ**

1.5.15. – Экология

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Назаров Алексей Михайлович

Уфа – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД	11
1.1 Состояние водных объектов в РФ	11
1.2 Основные методы очистки сточных вод промышленных предприятий	12
1.3 Физико-химические основы процессов адсорбции.....	14
1.4 Адсорбционные установки.....	21
1.5 Материалы, используемые в сорбционной очистке.....	27
1.6 Методы активации и модифицирования природных адсорбционных материалов.....	33
1.7 Использование различных отходов производства в качестве сорбционных материалов для очистки сточных вод.....	35
1.8 Материалы, содержащие гуминовые вещества и использование их в качестве сорбентов.....	38
Выводы к главе 1.....	41
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	43
2.1 Объекты исследования и используемые реагенты	43
2.2 Методики проведения экспериментов	44
2.3 Методики проведения анализов	47
ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ГОК И ГУМАТОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ ДОБЫЧИ БУРОГО УГЛЯ	59
3.1 Исследование физико-химических характеристик отходов (хвостов обогащения) горно-обогатительного комбината (ГОК)	59
3.2 Исследование влияния параметров температурного режима на качество сорбентов.....	64
3.3 Исследование зависимости эффективности адсорбционной очистки от фракционного состава и температуры подготовки сорбента.....	68
3.4 Разработка оптимального композиционного состава сорбентов	71

Выводы к главе 3.....	75
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ МОДЕЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ.....	76
4.1 Исследование эффективности очистки сточных вод от ионов железа (III), цинка (II), кадмия (II), меди (II).....	76
4.2 Эффективность очистки модельных и реальных сточных вод от анионов бихромата сорбентами на основе отходов производства.....	88
4.3 Определение эффективных констант скорости процесса адсорбции модельных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов с использованием сорбентов.....	92
4.4 Определение статической емкости и удельной поверхности сорбентов, полученных на основе промышленных отходов по метиленовому голубому	96
4.5 Определение термодинамических параметров процесса адсорбции ионов тяжелых металлов с использованием сорбентов на основе отходов ГОК.....	98
Выводы к главе 4.....	105
ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ	107
5.1.Исследования состава нефти методом хромато-масс-спектрометрического анализа.....	107
5.2 Исследование эффективности очистки реальных сточных вод, загрязненных нефтепродуктами	111
Выводы к главе 5.....	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	117
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	118

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

СВ	–	сточные воды
НП	–	нефтепродукты
ТМ	–	тяжелые металлы
ГОК	–	горно-обогатительный комбинат
ГС	–	гуминовые соединения
ФК	–	фульвокислоты
ГК	–	гуминовые кислоты
ГМК	–	гиматомелановые кислоты
УГОК	–	хвосты обогащения АО «Учалинский горно-обогатительный комбинат»
СГОК	–	хвосты обогащения Сибайского филиала АО «Учалинский горно-обогатительный комбинат»
БГОК	–	хвосты обогащения АО «Бурибаевский горно-обогатительный комбинат»
Г	–	глина Талалаевского месторождения
БУ	–	бурый уголь Тюльганского месторождения
ХО	–	хвосты обогащения
МСВ	–	модельные сточные воды
РСВ	–	реальные сточные воды
СУ	–	сорбенты, полученные из хвостов обогащения АО «Учалинский горно-обогатительный комбинат»
СС	–	сорбенты, полученные из хвостов обогащения Сибайского филиала АО «Учалинский горно-обогатительный комбинат»
СБ	–	сорбенты, полученные из хвостов обогащения АО «Бурибаевский горно-обогатительный комбинат»
ГН	–	гумат натрия

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Учитывая значительную степень загрязнения сточных вод (СВ) промышленных предприятий в РФ экотоксикантами (в первую очередь нефтепродуктами, тяжелыми металлами) разработка современных методов очистки продолжает оставаться актуальной. Одним из наиболее эффективных методов очистки являются физико-химические методы, в том числе адсорбционная очистка.

Несмотря на разнообразие имеющихся на рынке РФ адсорбентов, далеко не все удовлетворяют комплексу требований, предъявляемых к данным материалам. Недостатками многих из используемых сорбентов, является зачастую недостаточная эффективность и высокая стоимость. С другой стороны серьезной экологической проблемой горно-обогатительных комбинатов является накопление сотен тысячи тонн отходов – хвостов обогащения, которые можно использовать в качестве основы для получения сорбентов. Разработка эффективных и достаточно дешевых адсорбентов на основе данных производственных отходов, а также недорогих природных материалов (глина) для очистки сточных вод от нефтепродуктов (НП) и тяжелых металлов (ТМ) является актуальной задачей [1].

Степень разработанности темы исследования

Основными методами очистки промышленных сточных вод являются химические, механические, биологические, которые рассматривались в работах Яковлева С.В., Гандуриной Л.В., Смирнова А.Э., Когановского А.М., Лаптева А.Г. и других.

Для очистки и доочистки сточных вод от наиболее распространенных загрязнителей - ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов удобными и эффективными технологиями являются физико-химические, в том числе адсорбционные методы. Известны работы, посвященные сорбентам, полученные на основе отходов сельскохозяйственных, деревообрабатывающих и других промышленных производств (сельскохозяйственных, деревообрабатывающих, металлургических и других промышленных отходов – труды Политаева Н.А.,

Шайхиева И.Г. Глушанковой И.С., Свергузовой С.В. и других). Отходы горно-обогатительных комбинатов (ГОК) образуются в объемах сотен тысяч тонн и являются серьезной экологической проблемой, с другой стороны, из отходов добычи бурого угля – пылевидных и низкокалорийных фракций можно получать гуматы и эти два вида отходов могут быть использованы для производства сорбентов очистки сточных вод.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Диссертационная работа посвящена разработке способа очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов с использованием сорбентов, полученных на основе отходов промышленности – хвостов обогащения ГОК и отходов добычи бурого угля. Таким образом, рассматриваемые в диссертации задачи охватывают вопросы, включенные в паспорт специальности 1.5.15. Экология (технические науки), а именно пункту 5 «Разработка экологически безопасных технологий и материалов, процессов подготовки и повышения качества продукции, утилизации промышленных отходов».

Цель диссертационной работы состоит в создании метода очистки сточных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов с использованием сорбентов, полученных на основе отходов промышленности – хвостов обогащения (ХО) горнодобывающих комбинатов и гуминовых соединений, полученных из отходов добычи бурого угля.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработать способ получения новых пористых сорбентов на основе отходов (хвостов) ГОК, гуматов натрия;
2. Исследовать основные физико-химические свойства сорбентов в зависимости от технологических параметров получения и выбрать оптимальные условия;
3. Исследовать эффективность, кинетические и термодинамические характеристики процесса адсорбции при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов;

4. Разработать способ очистки сточных вод от тяжелых металлов (Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cu^{2+}) и нефтепродуктов с использованием новых сорбентов на основе промышленных отходов.

Научная новизна

1. Впервые предложены и экспериментально реализованы способы получения новых пористых сорбентов из отходов горно-обогатительных комбинатов и природных материалов – глины, гуматов натрия, полученных на основе экстракции отходов добычи бурого угля.

2. Установлена зависимость адсорбционной активности полученных новых сорбентов от условий получения, найдены их оптимальные значения.

3. Впервые исследованы адсорбционные свойства разработанных новых, в том числе модифицированных сорбентов для очистки сточных вод: эффективность адсорбции для ионов Fe^{3+} – 95-99,9 %, Zn^{2+} – 97-98 %, Cd^{2+} – 92-99,5 %, Cu^{2+} – 84,5-99,9 %, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – 98-99,7 % и нефтепродуктов – 90-98,2 %.

4. Впервые определены кинетические и термодинамические параметры процесса адсорбции ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов на поверхности новых разработанных сорбентов, константы скорости процесса адсорбции псевдопервого порядка на примере модельных и реальных сточных вод (эффективные константы скорости адсорбции ($k_{\text{эфф}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$): Fe^{3+} – 3,0-13,0; Zn^{2+} – 5-11; Cd^{2+} – 2-13; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – 3,8-9,0; Cu^{2+} – 5,0-11,0; нефтепродуктов – 1-3, значения величин энтальпии процесса адсорбции (ΔH , кДж/моль) – Fe^{3+} – 81,0; Zn^{2+} – 39,9; Cd^{2+} – 24,1; энтропии (ΔS , Дж/моль·К) – Fe^{3+} – 275,2; Zn^{2+} – 133,9; Cd^{2+} – 82,1.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость заключается в научном обосновании возможности использования новых сорбентов, полученных на основе отходов ГОК, в том числе модифицированных гуматом натрия для очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов и нефтепродуктов.

Практическая значимость заключается в том, что:

1. Разработан способ получения новых сорбентов на основе отходов горно-обогатительных комбинатов и гуматов натрия, полученных на основе отходов добычи бурого угля.

2. Предложен способ очистки сточных вод с использованием новых сорбентов от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов, позволяющие достигнуть степени очистки сточных вод от ионов Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}$ в интервале 95-99 % при концентрациях и нефтепродукты - до 95 %.

3. На способ получения сорбентов подана и принята заявка на патент (способ получения сорбентов на основе отходов производств).

4. Материалы, полученные в диссертации внедрены в производство (ООО «БиоПромИнвест»).

5. Материалы диссертации используются в учебной работе (практические и лабораторные занятия) по дисциплине «Промышленная экология и техносферная безопасность».

Методология и методы исследований

Для решения поставленных задач использованы современные классические методы исследования состава отходов, сорбентов, полученных на их основе, эффективности адсорбции, определения физико-химических и кинетических характеристик процесса адсорбции, с использованием УФ-спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа, рентгенофазового анализа, ИК-, ЯМР спектроскопии, атомно-эмиссионной и атомно-адсорбционной спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод получения сорбентов на основе отходов горно-обогатительного комбината, гуматов, полученных из отходов добычи бурого угля и монтмориллонитовой глины.

2. Метод очистки сточных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов с использованием новых разработанных сорбентов.

3. Определение эффективности адсорбции ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов, физико-химических и кинетических параметров процессов с использованием полученных адсорбентов.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов работы подтверждается значительным объемом проведенных экспериментальных исследований процессов в лабораторных условиях с использованием современного аттестованного испытательного аналитического оборудования, а также патентом РФ «Способ получения композитного сорбента для очистки сточных вод на основе отходов горно-обогатительных комбинатов».

Материалы диссертационной работы «Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов сорбентами на основе промышленных отходов» используются при чтении курсов лекции и практических работ по дисциплинам «Промышленная экология и техносферная безопасность», «Системы и методы защиты окружающей среды», «Безопасность жизнедеятельности» для обучающихся направления подготовки 20.03.01 Техносферная безопасность, профили «Инженерная защита окружающей среды», «Экологическая безопасность территорий и промышленных объектов»; «Защита объектов интеллектуальной собственности» для обучающихся направления подготовки 20.04.01 Техносферная безопасность, магистерская программа «Экологический инжиниринг и аудит».

Результаты данной работы могут быть использованы для разработки технологического регламента производства сорбентов на основе отходов горно-обогатительного комбината для очистки сточных вод и внедрения в производство на предприятиях занимающихся промышленным получением сорбентов, а также процессами водоочистки и водоподготовки.

Основные результаты докладывались на следующих конференциях:

Международная научно-практическая конференция: «Обращение с отходами: современное состояние и перспективы» (Уфа, 2020, 2021 г.г.); IV Международная научно-практическая конференция: «Трансграничное сотрудничество в области экологической безопасности и охраны окружающей среды» (Беларусь, 2018); VII Международная научно-техническая конференция: «Водоснабжение, водоотведение и системы защиты окружающей среды» (Уфа, 2018); II Международная научно-техническая конференция «Химическая технология и экология в нефтяной и газовой промышленности» (Булатовские чтения. Краснодар, 2018); VII Международная

научно-техническая конференция: «Водоснабжение, водоотведение и системы защиты окружающей среды» (Уфа, 2018).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 24 научных труда, в том числе: 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, 4 статьи в журналах, включенных в базу данных Web of Science и Scopus; 15 работ в материалах международных и всероссийских конференций и в сборниках научных трудов, 1 патент Российской Федерации.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, библиографического списка использованной литературы, включающего 127 наименований. Работа изложена на 131 страницах машинописного текста, содержит 47 рисунков, 23 таблиц.

ГЛАВА 1 СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

1.1 Состояние водных объектов в РФ

В России находятся большие запасы водных ресурсов – около 10 % мирового речного стока. Общая протяженность ручьев и рек около 8 млн км.

В настоящее время значительная часть российских рек, в особенности Волга, Дон, Белая, Урал, Уфа, Тобол, Томь, другие реки Урала, Сибири и Дальнего Востока существенно загрязнены экотоксикантами [2].

Основными источниками загрязнения водоёмов являются предприятия чёрной и цветной металлургии, химической и нефтехимической, машиностроительной, приборостроительной, целлюлозно-бумажной, лёгкой промышленности. Так, объём сбрасываемых сточных вод предприятий чёрной металлургии превышает 12 млрд м³, объём неочищенных сточных вод ряда металлургических комбинатов, таких как Магнитогорский, Челябинский, Новолипецкий превысил 800 млн м³ [3].

Объём сброса загрязнённых сточных вод предприятий цветной металлургии превысил 537,6 млн м³. Сточные воды, загрязнены органическими и неорганическими соединениями, солями тяжёлых металлов (Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Hg²⁺, As³⁺), хлоридами и другими веществами [1].

Наиболее часто встречающиеся загрязнители природных ресурсов при нефтедобыче – это нефть и нефтепродукты; SO₂, H₂S, сульфиды, меркаптаны, стоки нефтепромыслов, отходы буровых и химических реагентов, используемых при нефтедобыче. Сточные воды нефтеперерабатывающих, нефтехимических и химических отраслей загрязнены нефтяными углеводородами и их производными, азот серосодержащими соединениями, растворителями, тяжелыми металлами, пестицидами, удобрениями и др. [4].

Гальванические сбросы машиностроительных предприятий превысили 2 млрд м³ (основными загрязнителями являются нефтепродукты, сульфаты, хлориды, фосфаты, цианиды, соединения азота, ионы Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cr(6+), Mo (6+), Cd²⁺ [5-7].

Причины сброса загрязненных сточных вод - не отвечающие современным требованиям и нормам технологии очистки; низкий уровень производственного контроля; эксплуатация морально и физически устаревших очистных сооружений [8].

Учитывая, многокомпонентный состав промышленных СВ и большой разброс в размерности частиц, находящихся в составе СВ (10^{-3} – 10^{-1} мкм), а также учитывая состояние частиц (истинные раствор, коллоидный, эмульсия, взвесь) необходимо применять комплексный подход в процессе очистки СВ. [9]. Кратко рассмотрим основные методы СВ.

1.2 Основные методы очистки сточных вод промышленных предприятий

К основным методам очистки СВ можно отнести: механические, химические, физико-химические, биологические, их часть используют в комплексе [10].

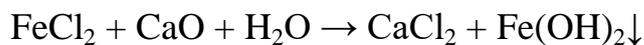
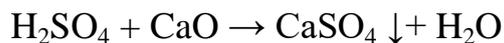
Применяются и рекуперационные методы - извлечение из СВ и дальнейшая переработка некоторых ценных веществ [11].

К механическим методам (первичная очистка от крупнодисперсных нерастворенных примесей) можно отнести процеживание через решётки, отстаивание, фильтрование, центрифугирование [12].

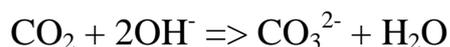
К химическим методам очистки СВ (основанным на химических процессах) относят – нейтрализацию, восстановление, окисление (в том числе с использованием хлора и озона), реакции, приводящие к выпадению осадков [12].

Наиболее часто в комплексе используются процессы нейтрализации и осаждения: в сточные воды добавляются вещества, связывающие кислоты или щелочи и одновременно приводящие к образованию осадка других загрязнений, чаще всего ионов ТМ. Часто используют для этих целей: взаимную нейтрализацию СВ с кислыми и щелочными значениями рН, природные минералы, в качестве материалов для нейтрализующих фильтров материалов, содержащие карбонаты кальция, магния и обожженный магнезит MgO) [13, 14].

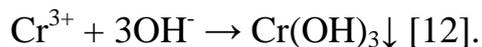
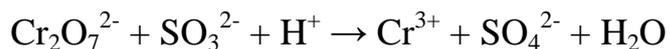
В качестве примеров можно привести процессы использования CaO для нейтрализации травильных СВ:



Чтобы нейтрализовать щелочные СВ используются неорганические кислоты – H_2SO_4 , HCl , HNO_3 и др., а также CO_2 , например из уловленных:



Примером комплексного окислительно-восстановительного процесса может являться процесс восстановления бихромата иона до Cr^{3+} , который затем осаждается в виде $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Для этих целей применяют различные восстановители: SO_2 , сульфиты, соли железа Fe^{2+} . Для осаждения Cr^{3+} используют CaO, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, соду и т.д.



В некоторых случаях для доочистки СВ могут приниматься такие окислительные процессы как хлорирование и озонирование, например для доочистки и дезинфекции питьевой воды.[15].

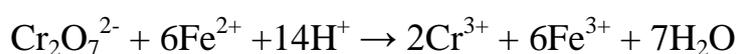
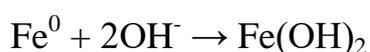
Для биологической очистки, позволяющей избавиться от различных органических соединений, используется консорциум микроорганизмов (на основе различных грибов, бактерий, простейших, водорослей) часто работающих симбиотически и дающих синергетический эффект. Основными в этом сообществе являются бактерии. Используются бактерии рода *Bacillus*, *Acinetobacter*, *Rhodococcus*, *Pseudomonas* и другие [16]. Известны промышленные биопрепараты - Ленойл, Дестройл, Деворойл, Родер, Микрозим, содержащие монокультуры данных бактерий, а также консорциумы бактерий, которые успешно используются для очистки загрязненных нефтепродуктами сточных вод, а также почв.

С помощью физико-химических методов можно частично или полностью автоматизировать процесс очистки СВ. При использовании физико-химических методов очистки СВ возможно выделение некоторых загрязняющих веществ с дальнейшим их использованием т.е. рекуперация [14,15].

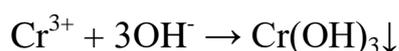
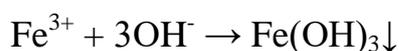
К физико-химическим методам очистки СВ можно отнести:

- Коагуляцию и флотацию (очистка СВ от мелкодисперсных и коллоидных частиц при добавлении специальных реагентов);
- флотация (прилипание гидрофобных частиц на поверхности раздела фаз, к пузырькам газа или жидкости);
- очистка с помощью ионообменных смол [12, 15].

Электрохимические методы очистки СВ, примером такого процесса является электрокоагуляция на стальном аноде [17]:



и затем осаждение



Процесс очистки СВ от Cr (VI) происходит при использовании свинцовых анодов; восстановление ионов происходит на катоде, а растворение свинцового электрода при этом не происходит [19, 20].

1.3 Физико-химические основы процессов адсорбции

Адсорбция – это один из наиболее перспективных физико-химических методов очистки стоков, эффективность данного метода 80,0 до 99,9 % и находится в зависимости от химического состава сорбента, структуры, его поверхности, свойств экотоксикантов.

Адсорбционные процессы - концентрирование вещества на поверхности или в порах твердого тела. Данный процесс можно разделить на 2 вида: физическая адсорбция и хемосорбция (связывание за счет химических реакций). Физическая адсорбция связана с силами межмолекулярного взаимодействия (дисперсионные, электростатические). Физическая и химическая адсорбция различаются по величинам теплоты адсорбции. Теплота физической адсорбции близка по значению

к теплоте конденсации веществ и составляет 80-120 кДж/моль. Значения ΔH хемосорбции могут достигать 150-300 кДж/моль. [13].

Как показывает практика водоочистки, использование сорбентов является эффективным после механической очистки, когда очищаемая вода уже не содержит грубодисперсные примеси [20, 21].

Сорбент – твердое вещество, не растворимое в воде, на поверхности, которого концентрируются целевые вещества из жидкой фазы. Происходит переход сорбируемых компонентов в твердую фазу сорбента и удерживание в ней за счет физических сил или образования химических связей с функциональными группами на поверхности сорбента или на внутренней поверхности сорбента [22].

Схема проникновения сорбата (Рисунок 1.1) в пористую структуру сорбента, с образованием связей различной прочности с различными функциональными группами компонентов сорбента рассмотрены в ряде работ [23-25].

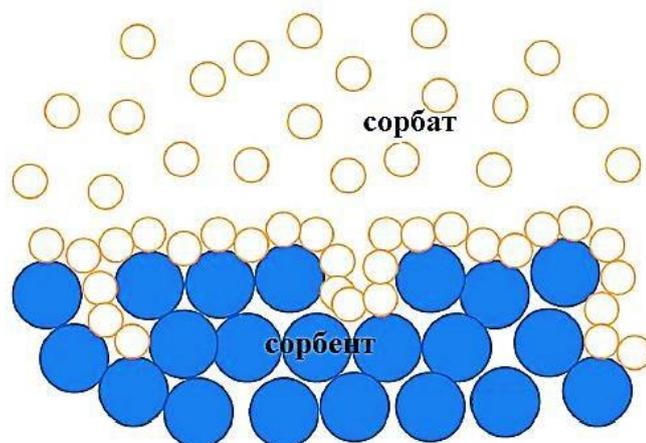


Рисунок 1.1 – Схема процесса адсорбции

Можно рассматривать несколько типов сорбата с сорбентом:

- адсорбция – концентрирование сорбата на поверхности химически нейтрального адсорбента за счет сил межмолекулярного взаимодействия;
- ионный обмен – за счет обратимой химической реакции сорбата с положительными или отрицательными ионами на поверхности сорбента;

– образование осадка на поверхности сорбента ввиду низкой растворимости продуктов реакции с химически активными центрами в порах сорбента;

– экстракция – процесс растворения сорбата в растворителе, нанесенного на поверхность сорбента [23].

Эффективность процесса адсорбции определяется следующими факторами: активная площадь поверхности, элементы структуры сорбента способны вступить в химическую реакцию с одной стороны, а с другой стороны, сорбционная эффективность зависит также и от количественных характеристик сорбата – химических свойств, концентрации.

Увеличение скорости перемешивания раствора во время адсорбционного процесса, приводит к увеличению скорости диффузии экотоксиканта к поверхности сорбента, а также диффузии в поры сорбента [26].

Одной из основных характеристик адсорбентов и адсорбционных взаимодействий является изотерма адсорбции. Брунауэром выделены пять основных типов изотерм адсорбции (Рисунок 1.2). Вид изотерм связан с пористой структурой адсорбента [27].

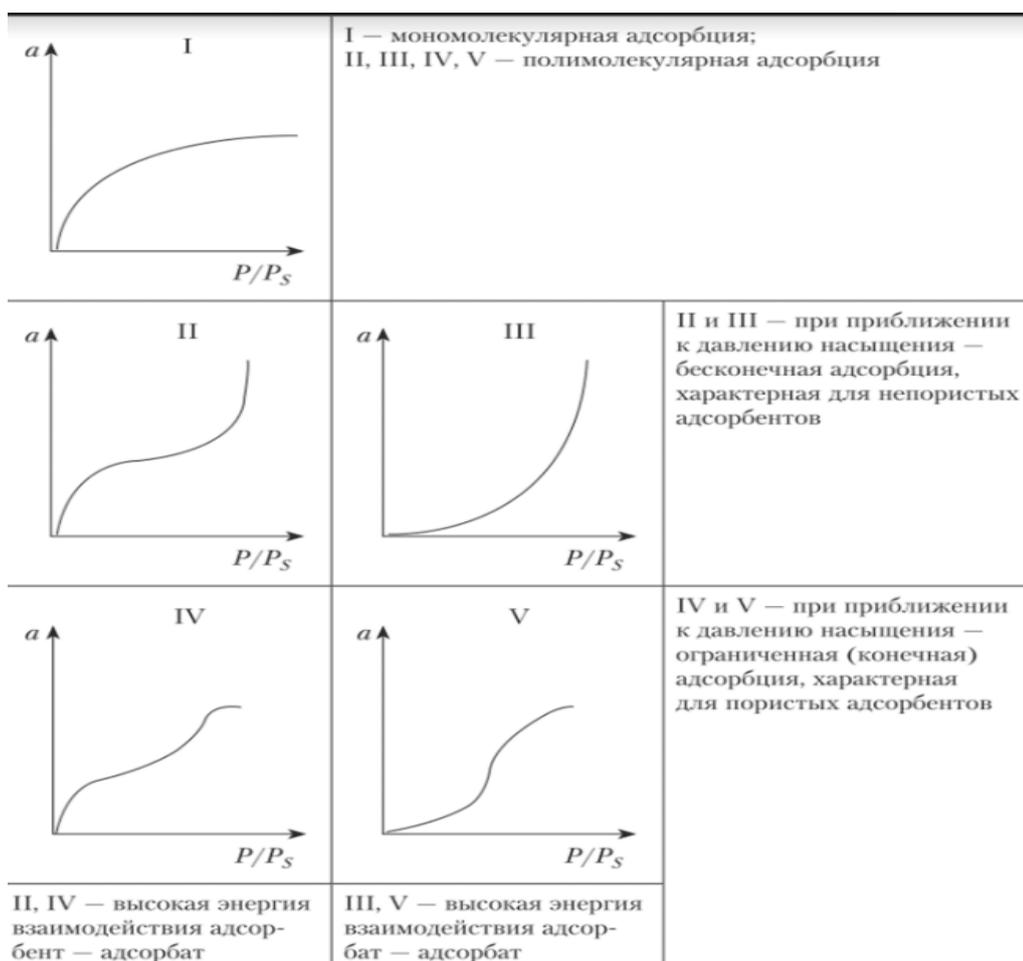


Рисунок 1.2 – Виды изотерм адсорбции

Одной из ключевых характеристик взаимодействия адсорбентов и сорбируемого вещества является зависимости эффективности адсорбции от концентрации (или давления паров) сорбата при определенной температуре – т.е. изотерма адсорбции.

Изотермы адсорбции описываются несколькими уравнениями. Наиболее простая – изотермы адсорбции, уравнение Генри (для низких концентрациях адсорбата при небольших давлениях имеет вид):

$$\alpha = K \cdot \rho \quad (1.1)$$

где α – значение адсорбции по отношению к единице поверхности.

K – постоянная Генри - коэффициент пропорциональности, фактически является константой термодинамического равновесия. Представленное уравнение -

предельная форма всех видов изотерм адсорбции при маленьких значениях концентрации (парциального давления) вещества $p \rightarrow 0$ [28].

Формулировка изотермы адсорбции в рамках уравнения Ленгмюра, применяется для описания адсорбции в мономолекулярном слое для малых и средних значений концентрации (для жидкости) или давления пара (для газов).

$$a = \frac{a_0 \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (1.2)$$

где a - адсорбция вещества, при давлении p ;

a_0 - предельная адсорбция поглощенного вещества в адсорбенте;

b – коэффициент адсорбции при данной температуре [27].

Изотерма Ленгмюра – кривая стремящаяся к определенному пределу (Рисунок 1.3).

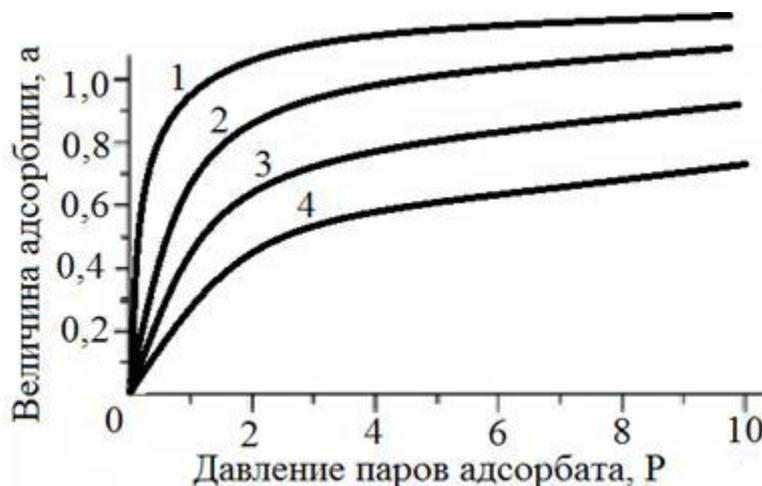


Рисунок 1.3 - Изотермы уравнения Ленгмюра с убывающими (в ряду от 1 до 4) значениями константы равновесия b

При увеличении давления значения $bp \gg 1$ и соответствуют $a \rightarrow a_0$, т.е. соответствует заполнению монослоя. При низких значениях давлениях уравнение Ленгмюра (1.2) упрощается до уравнения Генри (1.1). Для определения величин a_0 и b уравнение сводит к линейному виду, например:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} + \frac{1}{a_0 \cdot b} \cdot \frac{1}{p} \quad (1.3)$$

Уравнение Ленгмюра применяется для очистки мономолекулярной адсорбции на гомогенной поверхности, в случае полимолекулярной адсорбции, и взаимодействия молекул сорбата можно применять другое уравнение - Фаулера-Гугенгейма:

$$P = \frac{\theta}{b \cdot (1 - \theta)} \cdot \exp\left(\frac{-b_1 \cdot \theta}{R \cdot T}\right) \quad (1.4)$$

В котором передэкспоненциальный член - уравнение Ленгмюра с константой b , отражающий взаимодействие сорбента с адсорбированным веществом., а константа b_1 в экспоненциальной части учитывает межмолекулярное взаимодействие молекул адсорбата в монослое [28].

Для описания адсорбции на гетерогенных поверхностях при полимолекулярной адсорбции используют также уравнение Фрейндлиха:

$$\lg A = \lg K_f + 1/n \cdot \lg C_p \quad (1.5)$$

и Темкина [28]:

$$A = \frac{1}{\infty} \lg K_T + \frac{1}{\infty} C_p \quad (1.6)$$

где A - адсорбция;

K_f - константа равновесия по Фрейндлиху;

K_T - константа равновесия по Темкину;

C_p - равновесная константа сорбата;

$1/n$ и $1/\infty$ - эмпирические коэффициенты, отражающие сорбцию при $C_p \rightarrow \infty$;

Формы изотермы адсорбции связаны с эффективностью сорбции растворенного вещества – высокие значения эффективности из водных растворов сорбентами, вогнутую форму. Величину загрязнителя в СВ можно определить эмпирическим путем.

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{k_w \cdot c_p}{\frac{\vartheta_{H_2O}}{\vartheta_i} + k_w \cdot c_p}, \quad (1.7)$$

- где a - адсорбционная емкость, ммоль/г;
 a_{∞} - максимальная адсорбционная емкость, ммоль/г;
 $k_w = \kappa_l / 55,5$ - Константа для водной среды (ионное произведение);
 κ_l - константа равновесия адсорбции;
 ϑ_{H_2O} и ϑ_i - молярные объемы (H_2O и сорбата);
 c_p - равновесная концентрация сорбата, ммоль/л.

Значения стандартной свободной энергии различных загрязнителей присутствующих одновременно в СВ позволит исследовать возможность определение эффективности их совместного извлечения путем адсорбции. Для этого необходимо для каждого присутствующей в системе экотоксиканта, найти значение стандартной энергии ΔF^0 , а также разность между наибольшими и наименьшими величинами.

Если $F_{max}^0 - \Delta F_{min}^0 \leq 10,5$ (кДж/моль), то возможно совместное извлечение. Если это условие не соблюдается, то очистку проводят последовательно в несколько ступеней [29], в противном условии проводят ступенчатую очистку.

Факторы, определяющие скорость адсорбции: химический состав и площадь поверхности сорбента, размеры и количество пор, состав, природы, концентрация сорбата, параметры среды (температура, рН). Основные стадии процесса адсорбции связаны с тремя диффузионными областями: внешняя, непосредственная адсорбция, внутренняя (внутри зерен сорбента) Стадиями ограничивающими (лимитирующими) могут быть как внутренняя, так и внешняя диффузия [30].

Скорость движения жидкости является определяющей в области внешней диффузии. Параметры сорбента, его химическая природа, количества и размеры пор, и их соотношение с размерами молекул сорбата являются определяющим на стадии внутренней диффузии. В связи с этим, оптимально проводить адсорбцию при интенсивном перемешивании, а также увеличивать пористость и снижать размеры гранул сорбента.

Для ориентировочных расчетов рекомендуется принимать значения скорости жидкости $w_{yK} = 1,8$ м/ч и диаметра зерна 2,5 мм. При значениях, меньше указанных процесс лимитируется во внешнедиффузионной области, при больших значениях — во внутридиффузионной области.

Сорбционными методами часто используются для процессов доочистки СВ, загрязненных экотоксикантами.

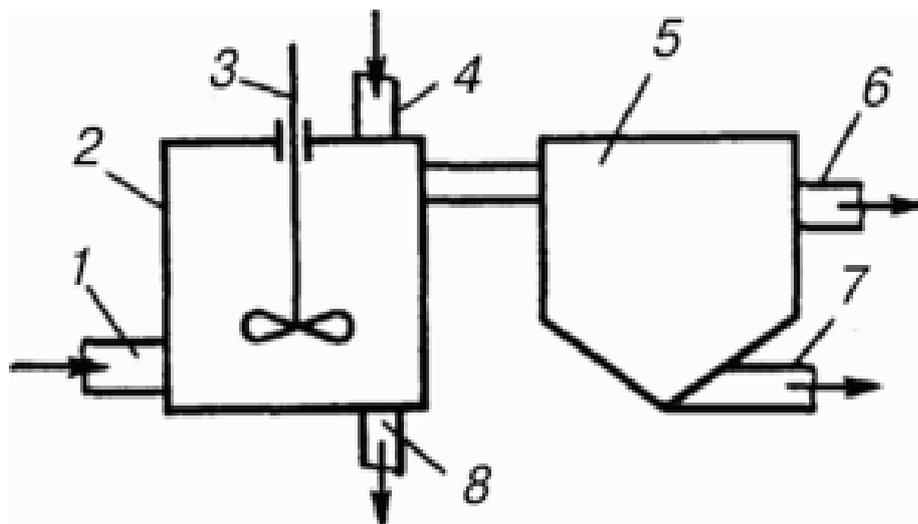
Процесс сорбции может быть осуществлен как в статических условиях (оборудование с перемешиванием), так и в динамических условиях (сорбционные колонны, фильтры) [29].

1.4 Адсорбционные установки

1.4.1 Статическая адсорбция

Процесс статической адсорбционной очистки СВ позволяет достигать эффективности при высоких скоростях. Возможно проведение очистки в одну или несколько ступеней (Рисунок 1.4). Так как раствором процессы сорбции обратимы, то возможно использовать их для очистки СВ от примесей, которые можно выделять и затем снова использовать в технологическом процессе [31, 32].

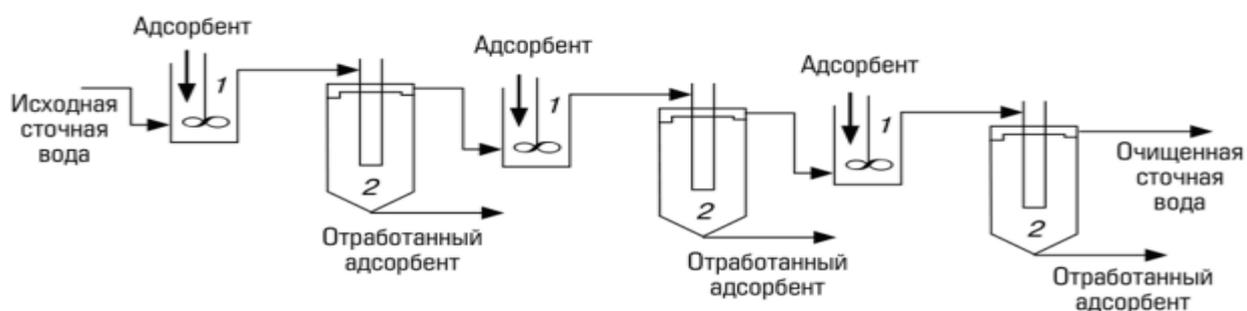
Одноступенчатую адсорбцию используют в статическом режиме в случаях, когда имеет низкую себестоимость сорбента, например в случаях, когда сорбент является отходом производства [33].



1 - СВ; 2 - адсорбер; 3 - мешалка; 4 – загрузка сорбента; 5 - отстойник; 6 - сброс очищенной воды; 7, 8 - удаление обработанного сорбента

Рисунок 1.4 - Схема адсорбционной установки

Использование процесса многоступенчатой адсорбции уменьшает расхода сорбционного материала. На начальной ступени для уменьшения концентрации от C_0 до C_1 , добавляют минимально необходимое для этого количества сорбента, который затем путем декантации или фильтрации отделяют, а частично очищенную СВ направляют на следующую ступень, куда добавляют новую порцию сорбента (Рисунок 1.5) [34].

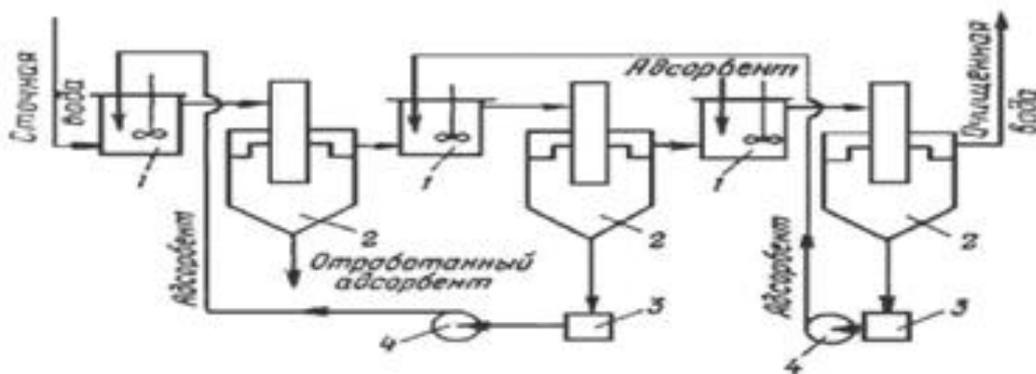


1 – мешалка, 2 – отстойник

Рисунок 1.5 - Схема трехступенчатой адсорбционной установки (последовательное введение сорбента)

Для повышения эффективности адсорбции вводят многоступенчатые установки, которые используют в прямоточном и противоточном вариантах. Если последовательно вводить новые порции сорбента в СВ можно снизить концентрации загрязняющих веществ до очень низких значений. Однако, необходимо учитывать, что большой расход сорбентов приводит к снижению экономической рентабельности процесса очистки СВ. Схема прямоточной установки (введение сорбента – а с - последовательное, б - противоточное) (Рисунок 1.6) [35].

На конечной стадии процесса адсорбции концентрация экотоксикантов падает, а C_0 (начальная) до C_p (равновесная).



а – последовательное; б – противоточное; 1 – смеситель; 2 – отстойники; 3 – приемник адсорбента; 4 – насос

Рисунок 1.6 – Схема прямоточной адсорбционной установки

Определение расход сорбента (кг/ч) для одноступенчатого процесса осуществляется в соответствии с материальным балансом [36]:

$$m = \frac{Q \cdot (c_n - c_k)}{a} \quad (1.8)$$

где Q - расход СВ, м³/ч

c_n, c_k - концентрации загрязненной СВ в начальный и конечный моменты

(кг/м³)

a - коэффициент адсорбции, кг/кг.

Величина конечной концентрации на экотоксикантов СВ после очистки на установке с n ступенями:

$$c_n = \left[\frac{Q}{Q+k \cdot m} \right]^n \cdot c_H \quad (1.9)$$

$$k = \frac{a_T}{a} = \frac{c_H - c_k}{c_H - c_p} \approx 0,7 \dots 0,8 \quad (1.10)$$

где k - коэффициент распределения;

a_x - удельная адсорбция за время t ;

c_p - равновесная концентрация вещества.

Значения расход сорбента на каждой ступени определяют по формуле:

$$m = \frac{Q}{k} \sqrt{\frac{c_H}{c_n} - 1}, \quad (1.10)$$

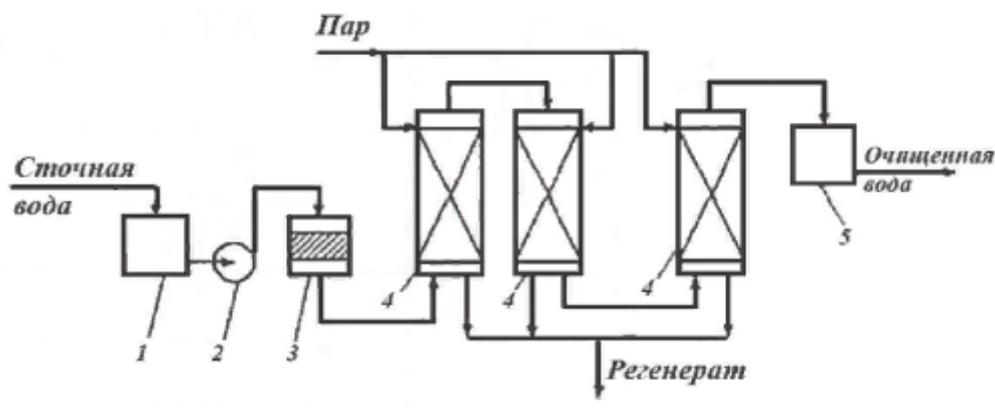
а необходимое количество ступеней по уравнению:

$$n = \lg c_H - \frac{\lg c_n}{\lg(Q+k \cdot m) - \lg Q}. \quad (1.11)$$

1.4.2 Динамические адсорбционные установки

Наибольшее применение получили установки для осуществления динамического сорбционного процесса. При этом величина сорбента обычно 1-2 м и размер гранул 0,8-5 мм, скорость подачи раствора через фильтра связана с концентрацией растворенных в СВ веществ и находится в пределах 1-12 м/ч. наиболее оптимальный вариант подачи СВ – снизу-вверх. Это связано с

необходимостью равномерного заполнения сечения колонны и удаления воздуха из пор сорбента. Процесс заполнения сорбентов в колонне раствором происходит постепенно и проводится до проскока (т.е. момента при которой концентрация сорбата перестает меняться), далее адсорбент отправляют на регенерацию. Для перехода к периодического к непрерывному, применяют несколько адсорбционных колонн. В этой ситуации присутствуют две последовательно соединенные колонны, при этом третья - на регенерации (Рисунок 1.7) [29].



- 1 – усреднитель; 2 – насос; 3 – фильтр; 4 – адсорбционные колонны (фильтры);
5 – емкость

Рисунок 1.7 – Схема непрерывной адсорбционной установки

Движение СВ происходит в колонке, при этом все сечение заполнено. В одной колонке (слой сорбента неподвижен) процесс очистки прекращается в момент проскока, когда процесс сорбции практически завершается – загрязнитель проскакивает через сорбент без изменения концентрации в растворе, после чего сорбент должны отправить на регенерацию. В непрерывной схеме применяется несколько колонн - при этом две колонны являются последовательно соединенными, третья колонна на регенерации. При проскоке колонны меняют [37].

Мертвый слой – это появляющийся в момент проскока в колонне слой сорбента, который через экотоксикант проходит без изменения концентрации. При

одновременной замене в аппарате мертвого слоя на аналогичный слой свежего сорбента, процесс сорбции будет происходить непрерывно. Что и используется при водоподготовке на производственных предприятиях. Работающий слой перемещается со скоростью U [38]:

$$u = \frac{c_H \cdot w_{cp}}{a_D}, \quad (1.12)$$

где c_H - начальная концентрация;
 w_{cp} - средняя скорость воды в колонне;
 a_D - динамическая емкость адсорбента.

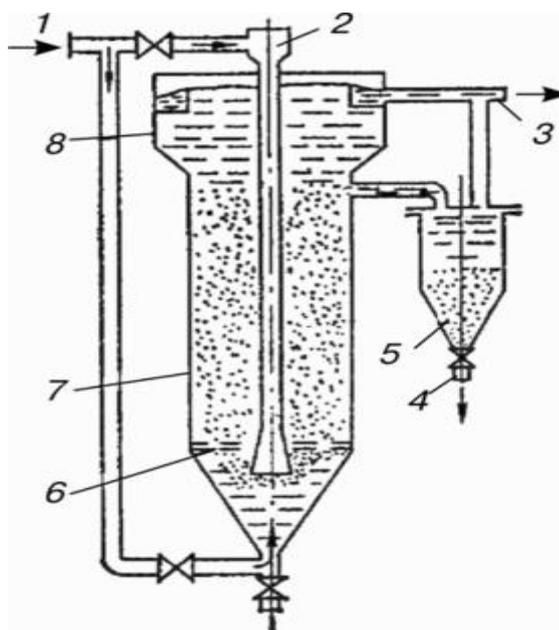
Длина (высота) работающего слоя:

$$H_p = \frac{M}{S\beta\Delta c_{cp}}, \quad (1.13)$$

где M - количество поглощенного вещества;
 S - площадь поперечного сечения слоя;
 β - коэффициент массопередачи;
 C_{cp} - средняя движущая сила адсорбции.

Величина средней движущей силы процесса адсорбции при низких значениях концентраций загрязняющих веществ может быть определена как средняя логарифмическая из движущих сил на концах адсорбера.

При значительном содержании в СВ взвешенных веществ рационально использовать адсорбционный аппарат со взвешенным слоем (Рисунок 1.8). При условии, что фракция сорбента должна находиться в пределах 0,5-1,0 мм, а скорость потока – 8-12 м/ч [29, 39].



- 1 - подвод воды на очистку; 2 - подвод сорбента; 3 - вывод очищенной воды; 4 - вывод угольной суспензии; 5 - сборник отработанного сорбента; 6 - решетка; 7 - корпус; 8 - отстойная зона

Рисунок 1.8 – Схема адсорбера непрерывного действия с взвешенным слоем сорбента

1.5 Материалы, используемые в сорбционной очистке

1.5.1 Природные сорбенты

Природные сорбенты могут применяться в процессах сорбционной очистки без подготовки (модификации), например для однократной очистки СВ без дальнейшей регенерации сорбента [15]. Это связано с доступностью сорбента и низкой себестоимостью (на порядок ниже стоимости сорбентов, полученных синтетическим путем или путем химической модификации). При этом природные сорбенты часто характеризуются существенными значениями объемной емкости [24]. Использование природных адсорбционных материалов позволяет достичь неплохих показателей эффективности и для экономической рентабельности, для

таких сорбентов возможна однократная регенерация или использование с последующей утилизацией или обезвреживанием сорбента [40].

Неорганические природные материалы [41].

Алюмосиликаты глинистые минералы, представляют собой две группы природных материалов – слоистые минералы с расширяющейся и жесткой решеткой [40]. К первым относятся микропористые адсорбенты, такие как монтмориллонит и вермикулит, удельная поверхность 420-470 м²/г. Примерами второй группы – с жесткой решеткой являются тальк, пиррофиллит, гидрослюда, каолинит, их пористость обусловлена зазорами между контактирующими частицами, значения удельной поверхности находятся в пределах 150 м²/г [42, 43].

Цеолиты - природные неорганические соединения, представляющие собой алюмосиликаты, имеющие в своем составе оксиды натрия, калия, кальция и характеризуется однородностью пор, причем эти поры не способны адсорбировать молекулы, размер которых превышает диаметр входного окна в пору. Это свойство адсорбентов называют молекулярно-ситовым эффектом [41-43].

Природные цеолиты с целью получения прочных и эффективных сорбентов подвергаются температурной и химической модификации путем нагревания при 1000 °С с NaCl и Na₂CO₃. Другим вариантом модификации является обработка кремнийорганическими соединениями, что приводит к гидрофобизации поверхности для улучшения сорбции воды [44].

Неорганические сорбенты осадочных пород с кремнистым скелетом (диатомит, опоки, трепел) образованы из окаменелых остатков простейших микроорганизмов и панцирей водорослей. Одним из основных компонентов таких пород является аморфная SiO₂ (68-99 %). В окопах наблюдается повышенное содержание MgO и Fe₂O₃, а в трепеле – оксида Al₂O₃ (до 15,7 %) [47-51].

Значительную часть природных сорбентов можно подвергнуть активации химическим или термическим способом с целью повышения их пористости, изменения химической природы поверхности [15]. Термическая модификация сорбентов является простым методом, без применения различных химических реагентов и аппаратного оформления. Сорбционные свойства полученных

материалов существенно выше по отношению к исходным органическим и неорганическим материалам. Опоки и трепела после температурной модификации, при нагревании до 1000 °С в присутствии NaCl и Na₂CO₃ показывают высокую сорбционную активность [52-54].

Силикагель – это природный сорбент на основе гидроактивного оксида кремния (SiO₂ · n H₂O) и отличительный узким распределением пор. Величина удельной поверхности силикагеля находится в пределах до 800 м²/г. Поглотительная способность силикагелей по отношению к парам органических веществ сильно снижается в присутствии влаги. Достоинства силикагелей: низкая горючесть, высокая механическая прочность, небольшие значения температур регенерации (110-200 °С) [55].

Силикагель обладает высокой адсорбционной способностью, избирательностью адсорбционного действия, способностью подвергаться многократной регенерации без потери адсорбционной активности.

Примерами органических природных сорбентов могут являться торф, сапрпель, некоторые виды мхов, водорослей и т.д. [55, 56].

1.5.2 Синтетические сорбенты

Для получения синтетических сорбентов могут быть использованы следующие материалы – пропилен, полиуретан (губчатый или гранулированный), полиэтилен, пенополистирол. [57]. Это может быть рулонный материал из полипропиленовых волокон, губчатый или гранулированный полиуретан, формованный полиэтилен или другие пластиковые материалы. Достоинствами такого сорбента является хорошая поглотительная способность, высокая эффективность очистки. Основными недостатками синтетических сорбентов является высокая себестоимость и существенная сложность в утилизации. Несмотря на появляющееся в печати информации о разработке биоразлагаемых полимеров, речь идет в основном о композициях полиэтилене (полипропилена, полистирола) с такими материалами как целлюлоза, микрочастицы целлюлозы. В данных

ситуациях полного биологического распада не происходит и отработанные сорбционные полимерные материалы для полной утилизации необходимо сжигать.

Синтетические цеолиты получают целенаправленно, с определенными параметрами, путем кристаллизации смеси Na_2SiO_3 и алюмината натрия. При температуре 80-100 °С к кристаллизирующейся массе добавляют 15-20 % по весу глины, и смесь формируют в виде гранул диаметром 2-4 мм [44]. Основное применение цеолитов предназначено для доочистки, смягчения воды и ее обезжелезивания [57].

1.5.3 Модифицированные природные материалы

Наиболее распространенным видом модифицированных сорбентов является активные угли (АУ), полученные из природных материалов биологического или органического происхождения, таких как каменный и бурый уголь, древесные опилки, торф, отходы полимеров и другие отходы, нагретые без доступа воздуха. На первом этапе полученные АУ не обладают хорошими адсорбционными свойствами, также значения размеров пор и внутренняя площадь невелики [44]. Посредством обработки его при 800-1000 °С перегретым водяным паром, происходит процесс активации, который сопровождается удалением из него смолистых веществ. При этом добиваются увеличения количества и внутренний объем пор [59].

АУ должны иметь достаточно высокую пористость для хорошей адсорбции различных органических молекул, размеры которых могут быть достаточно крупными. В тоже время АУ должны не подвергать молекулам воды, еще одним требованиям к АУ является адсорбционная эффективность, селективность возможность к регенерации, прочность к разрушению, иметь оптимальный фракционный размер, чаще всего применяются АУ с размером гранул до 0,5 мм, а также 40 мкм. [60].

По способу производства АУ бывают:

– дробленые – зерно имеет неправильную форму (используются при разных вариантах сорбции (стационарный, динамический));

– гранулирование – зерно имеет форму цилиндра или сферы. Данные АУ используются на стационарных установках для очистки СВ и разделения жидкофазных потоков;

– порошковые – АУ – размер гранул менее 100 мкм. Применяют для очистки жидких СВ.

По величине пор АУ подразделяются на:

- микропоры – до 5 нм;
- мезопоры – от 5 до 50 нм;
- макропоры более 100 нм;

Важнейшие свойства АУ:

– прочность на истирание – способность активных углей противостоять уменьшению размера при трении;

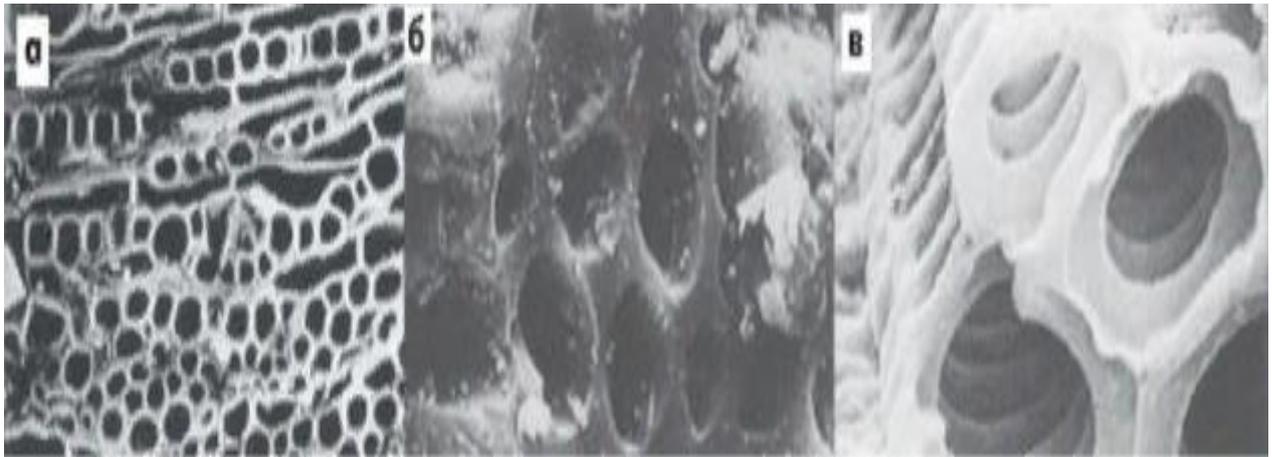
– влажность – количество воды, удерживаемое в порах АУ;

– зольность – содержание неорганических примесей в угле.

Из Рисунка 1.9 видно, что различные активированные материалы обладают разнообразными структурами пор после их активации, которые влияют на характер протекания процесса.

Химический метод, включающий обработку высокотемпературным паром, затем NaOH, недостаточно эффективный (так как не обеспечивает полного восстановления сорбционных свойств, а лишь частично) и сложен в аппаратном оформлении [60].

Биологический метод связан с использованием микроорганизмов, которые вызывают деструкцию адсорбированных углем органических соединений. Этот процесс протекает крайне медленно [44].



а – древесина; б – каменный уголь; в – кокосовая скорлупа

Рисунок 1.9 – Структуры активных материалов

После снижения сорбционной емкости – при выработке ресурса АУ должны быть регенерированы (или заменены). Выбор связан с экономическими соображениями, регенерация может быть осуществлена с использованием реагентов, термическим и биологическим методами.

Термический метод основан на термообработке при 800-900 °С органических соединений в специальных печах. Недостатком является потеря угля, которая происходит при обжиге до 12 %.

Несмотря на проблемы регенерации, достоинством АУ является высокая эффективность поглощения. Наличие в АУ соединений Fe, Al, Si, а также кальция и магния приводит к высокой зольности, что является еще одним недостатком АУ. Часть этих соединений мало растворима, а их трудно контролируемый состав и содержание могут оказывать влияние на процессы очистки при использовании активных углей. Это является причиной поиска нового сырья и новых технологий производства АУ с контролируемым составом [61-64].

1.6 Методы активации и модифицирования природных адсорбционных материалов

Далеко не все природные сорбционные материалы достаточно активны в исходном состоянии, поэтому многие из них целесообразно модифицировать с использованием реагентов или температур для увеличения и регулирования размеров и количества пор, изменения эффективности поверхности [65-68]. Различные способы активации природных сорбентов, в том числе АУ, приводят к получению сорбентов, обладающих достаточно высокой сорбционной эффективностью к широкому кругу органических и неорганических экотоксикантов [69-73]

В работе [74] были применены модифицированные путем температурного воздействия сорбенты. Для сбора разлитых нефтепродуктов на поверхности воды: таких как вспученный перлит, сорбенты, на основе отходов полученных при сжигании каменного угля.

1.6.1 Химическая активация

Одним из эффективных методов создания сорбционных продуктов является получение композиционных сорбентов – модифицирования природных сорбционных материалов различными органическими и неорганическими веществами, которые могут быть нанесены путем напыления солей, кислот, оксидов, нанокompозитов и других соединений [75-78].

Вариантом модификации является гидротермальная активация – одновременное воздействие вод использование данного процесса для алюмосиликатных сорбентов приводит к повышению пористости и удельной в различной степени, что связано с соотношением SiO_2 и Al_2O_3 [79-84].

Каолинит может быть модифицирован фосфатами и сульфатами натрия, что как показано в работе [85] приводит к повышению сорбции ТМ.

Диатомит после нанесения MnO_2 , используется при очистке СВ текстильного

производства от ионов Pb^{2+} и органических соединений [78].

В работе [86] предложен метод извлечения ионов ТМ из СВ с использованием модифицированных алюмосиликатных адсорбентов, на основе введения различных добавок (магнезита, доломита) в природную глину.

Проведено достаточно много исследований в области применения органических веществ как активаторов природных сорбентов: поверхностно-активные вещества используются для модификации алюмосиликатов [87-90]. Аналогичные сорбенты с целью повышения адсорбционной эффективности по отношению к нефтепродуктам подвергали к обработке с помощью ряда кремнийорганических соединений [88]. Данная обработка поверхности алюмосиликатов кремнийорганическими соединениями существенно повышает эффективность адсорбции нефтепродуктов. После модификации аминами [91] поверхности цеолитов повышается эффективность адсорбции ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} из растворов СВ.

В последнее время интенсивно развиваются новые направления синтеза нанесения наносорбентов на поверхность сорбента органических и неорганических наносоединений [92,93].

В итоге образуются сорбенты с наноструктурированной поверхностью. Они сочетают в себе низкую себестоимость природных сорбентов и высокую эффективность синтетических нано материалов [94].

Анализируя современную ситуации в области очистки СВ от экотоксикантов, можно сделать вывод о целесообразности и эффективности использования природных сорбционных материалов, а также их модифицированных разновидностей [94, 95].

В работе [96] показано облучение с помощью ультразвука, с помощью микроволн, а также гидротермальной обработки для модификации монтмориллонита. По данным можно использовать ультразвук для повышения пористости и увеличения его адсорбционной эффективности.

1.6.2 Температурная активация

Термическое модифицирование сорбентов - простой и малозатратный метод. Он не требует химических реагентов и сложного приборного оформления. При этом сорбционная эффективность существенно повышается. [97]. Таким примером может быть прокалывание при температурах 800-1000 °С: сорбенты на основе опоки и трепела.

В работе [98] показано повышение сорбционных свойств брусита (основой которого является $Mg(OH)_2$) при термическом модифицировании ионов (400-600 °С) и использовании в процессе очистки от ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} . Было изучено влияние температурной обработки на сорбционные свойства силиката и карбоната, содержащих сорбенты и показано негативное влияние повышенных температур (500–800 °С), которая приводила к снижению адсорбционной эффективности некоторых минералов, таких как волластонит и диопсид по отношению ионам ТМ [99].

Достаточно хорошо, наряду с другими природными сорбентами, изучен цеолит, ввиду его широкой экономической рентабельности технологического применения. Термическая модификация природных цеолитов при 700 °С приводит к повышению величин удельной поверхности и сорбционной эффективности. При высокой скорости нагревания материалов происходит вспенивание, что приводит к увеличению объема пористости в 5-20 раз [100-102].

1.7 Использование различных отходов производства в качестве сорбционных материалов для очистки сточных вод

Получение адсорбентов на основе отходов дает возможность снизить нагрузку на природную среду и одновременно экономить природные ресурсы, поскольку отходы являются уже вторичным сырьем. Необходимо учитывать, однако, что отходы в исходном виде часто не обладают высокой адсорбционной эффективностью. И для повышения высокосорбционных свойств и получения

возможности эффективного применения для очистки СВ используют методы модификации или получения композиционных сорбентов, высокоэффективными материалами [103], как уже было показано в разделе 1.6.

1.7.1 Сорбенты на основе отходов агропромышленности

Существуют сорбенты из шелухи вызревших семечек подсолнечника, кукурузных листьев и стержней початков, шелухи риса. В этих видах отходов содержатся волокна целлюлозы (до 50-70 %) и имеют губчатую пространственно-каркасную структуру, кроме того обладают высокой гидрофобностью [1]. Применение растительных отходов для получения сорбентов для очистки СВ имеет ряд преимуществ: простота технологического процесса, достаточно низкая себестоимость, возможность регенерации. Полученные сорбенты могут быть использованы для очистки СВ от ионов ТМ. Однако, немодифицированные отходы растительного сырья имеют достаточно низкую адсорбционную эффективность [104, 105].

Для повышения адсорбционной эффективности проводят гидролиз раствором неорганических кислот (соляная, серная) 1:8 по весу, процесс занимает в течение 1-1,5 месяцев при температуре 20-25 °С, с последующей промывкой водой и сушка [106], затем рекомендуется проводить дополнительную обработку сорбента перед сушкой этиловым спиртом.

1.7.2 Сорбенты на основе отходов кожевенной промышленности

Сорбенты на основе кожевенного производства имеют волокнистый структурный состав частиц, и содержат карбоксильных кислот и аминные группы. Сорбент получается путем модификации отходов полиакрилонитрильного нитратного волокна (ПАН).

Показана высокая эффективность извлечения ионов Cu^{2+} с помощью полученных сорбентов. Изучение влияния условий (температура, рН среды и др.)

дало возможность применения сорбентов на основе кожевенных отходов для извлечения из СВ ионы других ТМ, например, Cd^{2+} , Ni^{2+} и др. [105].

1.7.3 Сорбенты на основе деревообрабатывающей промышленности

Показано, что отходы древесной коры могут быть применены для производства сорбентов для очистки от нефтепродуктов. Методом модификации коры в данной работе [107] служит температурная обработка (200 °С), что способствует снижению вымывания водорастворимых примесей из отходов коры в процессе очистки от нефти, то есть возможно избежать повторного загрязнения водоемов.

Сорбционная емкость сорбента на основе коры древесины имеют величину 2,68 г нефти на 1 г измельченной коры, что является достаточно высоким значением, при котором соотношение нефть:кора=4:1. Данный метод имеет недостаток, который связан с необходимостью немедленного удаления продуктов сорбции, так как сорбент на основе коры быстро погружается на дно, что может привести к вымыванию водорастворимых экотоксикантов.

Модифицированные путем пропитки парафином древесные опилки могут быть использованы для очистки поверхности воды от нефтяных загрязнений. Использование данного сорбента достигается соотношением масел сорбента к нефти, при котором не образуется пленка нефти на поверхности воды. Сорбционная емкость данного материала достаточно низкая, при том, что себестоимость получения сорбента высокая, учитывая высокую температуру пропитки опилок расплавленным парафином, превышающим температуру его плавления, а также значительные затраты тепла для глубокого обезвреживания в процессе высушивания опилок [101].

1.7.4 Сорбенты на основе отходов металлургического производства

Отходы металлургии (в частности шлаки) могут быть использованы в качестве сырья для получения сорбентов при очистке СВ от экотоксикантов. В патенте [107] предложено получение шлака с повышенной сорбирующей способностью по отношению к загрязнителю.

Для этого металлургический шлак измельчают, фракционируют (отбирают гранулы диаметром 3-5 мм), подвергают обработке 4,5-5,5 % раствором минеральной кислоты, например (HNO_3 или HCl), затем нейтрализуют щелочью (NaOH или KOH), после чего подвергают температурной обработке при 100-150 °С (5-6 ч), затем при 500-600 °С (1-2 ч).

Таким образом, результаты исследований показывают, что при модификации металлургического шлака наблюдается существенный рост удельной поверхности, сорбционной эффективности и механической прочности гранулометрического шлака по сравнению с начальными образцами [107].

1.8 Материалы, содержащие гуминовые вещества и использование их в качестве сорбентов

Гуминовые вещества (ГВ) - сложные органические соединения, являются биополимерами, имеющие нерегулярное строение. ГВ - один из основных компонентов почвы, также встречаются в водных экосистемах, твердых горючих ископаемых. Они образуются путем разложения растений и остатков живых организмов под действием микроорганизмов и факторов окружающей среды [108].

Д.С. Орлов предложил разделить ГВ на классы в соответствии с их различной растворимостью в воде (Рисунок 1.10) , кислотах и щелочах. Основные классы по Орлову: прогуминовые вещества, гумусовые кислоты и гумин (негидролизующий остаток) [109].



Рисунок 1.10 – Классификация гуминовых веществ по Д.С. Орлову

Прогуминовые вещества - органические соединения на основе остатков разложения растительного и животного происхождения. К ним относятся низкомолекулярные карбоновые кислоты, аминокислоты, сахара, жиры и продукты их превращения. В дальнейшем они в процессе окислительной полимеризации трансформируются в гуминовые кислоты. Прогуминовые вещества частично растворимы в воде [109].

Гумин – малорастворимые минеральные комплексы на основе гуматов и фульватов, а также некоторых полимеров растительного происхождения, такие как целлюлоза, лигнин, хитин, а также силикаты, алюмосиликаты, а также другие нерастворимые неорганические соединения.

Гуминовые кислоты, в свою очередь, делятся на 3 группы в соответствии с растворимостью в спиртах, кислотах и щелочах. Фракция, растворимая в эталоне называется гиматомелановые кислоты (ГМК). Растворы ГМК в спирте имеют темно-красную окраску.

Фракцию гумусовых кислот, имеющую хорошую растворимость щелочах, кислотах и в воде образуют фульвокислоты (ФК). После добавления сильных кислот фракция ФК остается в растворе, а фракция гуминовых кислот (ГК) выпадает в осадок. ФК отделяется в чистом виде путем адсорбции на полимерных смолах.

Фракция гуминовых кислот, растворившаяся в щелочах и очень плохо растворившаяся в воде и кислотах. С солями натрия, калия, аммония с гуминовыми кислотами хорошо растворимы в воде. Соли ГК с элементами 2 и 3 групп и тяжелых

металлов практически не растворяются в воде [108].

Гуминовые вещества присутствуют в морской и речной воде (до 300 мг/дм³), в почве (до 5-10 %, в черноземных почвах). Максимальное содержание в каустобиолитах угольного ряда – бурый уголь (60-80 %). На втором месте по содержанию ГВ – торф (25-40 %), третий по величине источник гуминовых соединений – сапрпель (донные отложения пресноводных водоемов, образующиеся из остатков растений и животных). Только в РФ запасы сапрпеля – 225 млрд м³. Добыча сапрпеля для получения гуматов позволяет также очистить от ила озера [110].

По мере исследования состава и строения ГВ было установлено, что диапазон вариантов основных элементов – С, Н, О и N не настолько широк. При этом он довольно закономерно изменяется в соответствии с источником происхождения ГВ. Кроме того, для ГВ из разных источников получены различные виды бурого угля, торфа, сапрпеля наблюдается один принцип строения: наличие ароматического ядра, состоящего из фрагментов, соединенных между собой в каркасную структуру, защищенного алкинами и периферической части, образованной различными функциональными группами (аминокислотные, углеводные, кислотные, спиртовые, карбонильные, - аминогруппы, фенольные, хиноидные и др.), среди которых значительную долю занимают карбоксильные, гидроксильные группы. ГВ занимают одну из самых сложных ступенек среди структур различных природных органических соединений (Рисунок 1.11). В целом гуминовые соединения можно назвать биополимерами нерегулярного строения.

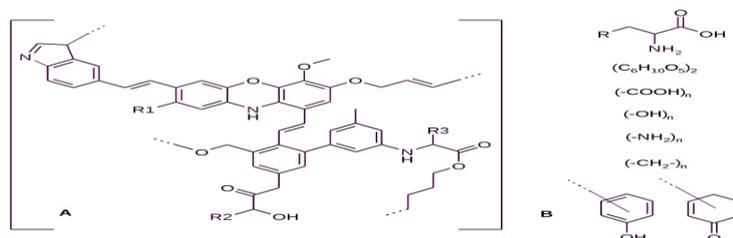


Рисунок 1.11 – Гипотетическая структура ГВ

В связи со сложностью строения структур ГВ имеется очень много различных видов взаимодействий, в которые могут вступать ГВ и, в особенности, их наиболее

активная в плане химических реакций – гумусовые кислоты [111]. В присутствии таких групп как -COOH, -OH, C=O в сочетании с ароматической структурой обеспечивает способность гуминовых кислот вступать в реакции, активно участвовать в сорбционных процессах [111].

Одним из перспективных направлений использования ГВ является рекультивация загрязненных сред, состоящая из жидких, твердых и многофазных систем, с достижением высоких значений глубины очистки – до 95 %, в зависимости от природы сорбента, площади адсорбционной поверхности и ее доступности, а также структуры экотоксиканта и его состояния в растворе. Гуматы являются высокоэффективными сорбентами, действующими по механизму хемосорбции [109].

Таким образом, имеется возможность использования гуминовых веществ, в частности гуминовых кислот и гуматов в качестве простых сорбентов, а также компонентов композиционных сорбентов, модифицирующих добавок природного происхождения, которые могут заменить известные в настоящее время эффективные сорбционные материалы (активированный уголь, силикагель) [112]. Их основные преимущества в качестве сорбентов заключаются в следующем:

- высокая сорбционная активность, в том числе хемосорбции;
- относительная дешевизна и простота получения (щелочной гидролиз каустобиолитов угольного ряда;
- экологическая безопасность.

Выводы к главе 1

Среди физико-химических методов при очистке сточных вод от нефтепродуктов и тяжелых металлов адсорбционные методы занимают одно из ведущих мест. В настоящее время активно используются различные сорбенты, в первую очередь, углеродные, адсорбционная способность которых является следствием высокой пористости. Главным недостатком большинства применяемых сорбентов является их высокая стоимость и, зачастую, недостаточная

эффективность. Относительно дешевым и доступным сырьем для изготовления сорбентов являются природные материалы и отходы различных производств.

Таким образом, поиск высокоэффективных недорогих сорбентов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов является актуальной задачей, которая решается путем создания высокоэффективных композиционных сорбентов, сочетающих в себе положительные стороны сорбентов неорганического происхождения, в качестве которых используются отходы горно-обогатительных комбинатов, глина, а также органических сорбентов – гуминовых соединений, полученных из бурого угля и его отходов. Выбираются экологически безопасные отходы (хвосты обогащения) ГОК, не содержащие опасных веществ и подвергаются технологической обработке, включающей несколько стадий.

В результате решаются 2 экологические проблемы: с одной стороны происходит утилизация отходов ГОК и других промышленных отходов, а с другой стороны создается сорбент для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, нефтепродуктов и других экотоксикантов разработанными модифицированными сорбентами.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования и используемые реагенты

В качестве объектов исследования в работе были использованы:

– хвосты обогащения (ХО): АО «Учалинский горно-обогатительный комбинат» (УГОК), Сибайского филиала АО «Учалинский горно-обогатительный комбинат» (СГОК), АО «Бурибаевский горно-обогатительный комбинат» (БГОК);

– глина Талалаевского месторождения (Г);

– отходы добычи бурого угля Тюльганского месторождения (БУ);

– модельные сточные воды, загрязненные тяжелыми металлами и нефтепродуктами;

– сточные воды ПАО «ОДК-Уфимское моторостроительное производственное объединение», загрязненные тяжелыми металлами и нефтепродуктами (ПАО «ОДК-УМПО»);

– сточные воды АО «Уфимское приборостроительное производственное объединение», загрязненные тяжелыми металлами и нефтепродуктами (АО «УППО»);

– сточные воды Уфимского нефтеперерабатывающего завода филиала ПАО АНК «Башнефть» – «Башнефть-Уфанефтехим», содержащие нефтепродукты (УНПЗ);

– неорганические соли – $ZnCl_2$, $CuSO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $CdSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ (квалификации ХЧ).

– государственные стандартные образцы ионов тяжелых металлов Zn^{2+} , Cu^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}$, Cd^{2+} , Fe^{3+} и нефтепродуктов

– образцы нефти Возейского месторождения (ООО «Лукойл-Коми»).

В работе использовали бидистиллированную воду;

– кислоты – соляную, серную, квалификация ХЧ;

– щелочи – КОН, NaOH, квалификация ЧДА;

– четыреххлористый углерод – ХЧ;

– аналитические реагенты и индикаторы – квалификации ЧДА.

2.2 Методики проведения экспериментов

2.2.1 Методика получения сорбентов.

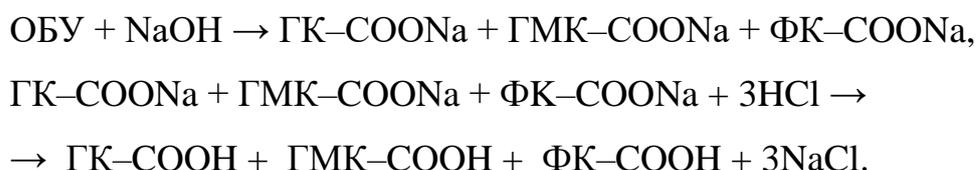
20-80 г глины Талалаевского месторождения (Г) смешивали со 80-20 г отходами УГОК (БГОК, СГОК), пропускали через гранулятор, затем высушили при температуре 150-200 °С, после чего отбирали фракции размером 0,8-1,0 мм путем просеивания через сита и прокаливали при температуре 700-900 °С в течение 2 часов.

2.2.1 Методика приготовления сорбентов на основе отходов ГОК и гуматов натрия (ГН)

Прокаленную смесь отходов ГОК и Г просеивали на сите 0,9-1,0. Брали 0,2 г гумата натрия в 20 мл 1 % NaOH и заливали 25 г сорбента. Выпаривали в течение 1 суток, затем добавили 20 мл 1 % HCl, перемешивали и сушили в течение 1 суток при комнатной температуре.

2.2.2 Методика выделения гуматов натрия из бурого угля, а также из отходов добычи бурого угля и получения сорбентов

Гуминовые вещества были извлечены из отходов добычи бурого угля аналогично водно-щелочной экстракции и затем осаждены в кислой среде. Реакции извлечения ГК:



где ОБУ – отходы добычи бурых углей, содержащие гуминовые вещества,

ГК – остаток гуминовых кислот,

ФК – фульвокислот,

ГМК – гиматомелановых кислот [113].

Основные этапы получения гумата натрия:

1) образец бурого угля Тюльганского месторождения измельчали в ступке и просушивали в сушильном шкафу 40 минут при температуре 65 °С до влажности 36 %;

2) отбирали пробу по 10 г и помещали в коническую колбу на 200 мл и экстрагировали водным раствором 100 мл NaOH (3 %) перемешивали с помощью высокоэффективной механической мешалки (скорость вращения 1500 об/мин) в течение 2 часов при температуре 22 °С;

3) затем полученный экстракт центрифугировали с помощью центрифуги при скорости вращения 1700 об/мин, время 20-30 мин. После чего верхний слой декантировали;

4) в полученный экстракт добавили водный раствор HCl-10 % до pH=1-2. При этом образуется осадок – гуминовые кислоты. Осадок фильтровали на бумажном фильтре и сушили в сушильном шкафу при температуре 60 °С;

5) осадок после декантации заливали водным раствором NaOH (3 %);

6) повторили пункты 3, 4 дважды, тем самым получили вторую и третью фракцию экстрактов.

Определение спектральных характеристик – показателей качества гуминовых веществ.

Выделенные из бурого угля гуминовые соединения были проанализированы методами ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ИК, УФ.

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^1H и ^{13}C записаны на импульсном спектрометре BrukerAvanceIII с рабочей частотой 500.13 МГц (^1H) и 125,47 МГц (^{13}C) относительно сигнала внутреннего стандарта тетраметилсилана (ТМС).

ИК-спектры образцов зарегистрированы на спектрофотометре IRPrestige-21 (Shimadzu) в тонком слое.

Уф-спектроскопия проводилась на спектрометре Shimadzu 1800, растворитель – 0,05 н NaOH.

В ИК спектр ГВ обнаружены сильного поглощения при 3500-3400 см^{-1} , для OH групп - 2920, 1370 см^{-1} – для длинных цепей $-(\text{CH}_2)_n-$, 2860 см^{-1} – для концевых групп CH_3 ; полосы поглощения в области 1720 см^{-1} соответствуют – COOH – группам ($\text{C}=\text{O}$ в карбоксильных группах), 1600 см^{-1} свидетельствуют о наличии ароматических структур ($\text{C}=\text{C}$ в бензольном кольце), 1225 см^{-1} – OH-группы в группах $-\text{COOH}-$, 1025 см^{-1} – OH-группы углеводов, 1650 см^{-1} – $\text{C}=\text{N}$ в имино-группах, что соответствует работам.

В спектре ЯМР ^{13}C обнаружены пики в области 5-48 С, Н замещенных алифатических фрагментов. В области 48-58 обнаружены пики метоксильных –О, N замещенных алифатических фрагментов, в соответствии с работой.

В спектрах ПМР обнаружены пики от 0,5-1,95 С, Н замещенных алифатических фрагментов, от 1,95-3,1- алифатические фрагменты в α положении к электроотрицательной группе или ароматическому кольцу, от 4,7-6,0 алифатические фрагменты, дважды замещенные гетероатомами. В спектрах от 6-10 Н-, С-замещенные ароматические фрагменты, что соответствует работе.

Таким образом, структурно групповой гуминовых кислот имеют сложную конфигурацию и определяется установлением набора структурных фрагментов с помощью ЯМР спектроскопии. Максимумы интенсивности в этих спектрах достигаются в области незамещенных алифатических фрагментов (HCO), в карбогидратной (HCO -фрагменты) и ароматической (Ar) области спектра. Особенно интенсивные, сильно перекрывающиеся пики наблюдаются в карбогидратной области. Такое распределение спектральной плотности согласуется с априорной информацией о наличии в структуре гуминовых кислот высокозамещенного ароматического каркаса и углеводно-пептидной периферии.

2.2.3 Изучение термографической зависимости массы сорбента от температуры

Динамику высокотемпературных превращений исследовали методом комплексного термического анализа (КТА) на дериватографе марки MOM Q-1500. Интервал температур 20-1100 °С, скорость изменения температуры 5-15 °С/мин.

2.3 Методики проведения анализов

2.3.1 Методики исследования химического и минерального состава сырья (отходов ГОК, глины) и сорбентов, полученных на основе отходов

Исследование химического состава исходных отходов ГОК, а также глины, и сорбентов проводили методом рентгено-флуоресцентного энерго-дисперсионного анализа (РФЭДА) на приборе EDX-800, Shimadzu с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15-50 кВ, 20-1000 мкА, вакуум) и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICPE-9000 (Япония), предел обнаружения 0,1-1 мкг/дм³ (АЭС ИСП).

Минеральный состав сорбентов на основе отходов горно-обогатительного комбинатов и глины определяли методом РФА на приборе дифрактометр «D2 Phaser» (производитель Bruker Corporation, Германия). Рентгенограммы обрабатывались посредством программ «Diffrac Eva» и «Diffrac Topas» с использованием базы данных «PDF-2 Release 2011 Powder Diffraction File».

Исследование микроструктуры поверхности и элементного состав образцов сорбентов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью растрового электронного микроскопа Jeol jsm-661OLV с энергодисперсионным спектрометром (производитель «Oxford Inca Energy», Япония).

2.3.2 Определение физико-химических характеристик сорбентов

Основные физико-химические характеристики сорбента УГОК:Г = 50:50 (900 °С) приведены в Таблице 2.1 (рН измеряли с помощью рН метра (рН-150 МИ), плотность – насыпную по ГОСТ 76190-70 с помощью плотномера ПС-1 и истинную плотность – с помощью гелиевого пикнометра Ассирус II 1340, влажность по ГОСТ 16190-70 путем сушки до постоянного веса при 60 °С.

Таблица 2.1 - Физико-химические характеристики сорбента СУ-900 (1:1)

Характеристика	Размерность	Значение
Влажность, W	%	4
рН водной вытяжки	-	11
Насыпная плотность, $\rho_{\text{нас}}$	кг/м ³	1173
Истинная плотность, $\rho_{\text{ист}}$	кг/м ³	2950
Общий объем пор	см ³ /г	0,5

2.3.3 Методика исследования эффективности процесса адсорбции

Исследования эффективности процесса адсорбции от ионов ТМ и нефтепродуктов проводились при T=20-24 °С в стационарных условиях и в проточном режиме.

Методика исследования эффективности процесса адсорбции в стационарном режиме.

В данных условиях 3-10 г сорбента перемешивали с 50-100 мл раствора, содержащего ионы ТМ модельной сточной водой (МСВ), приготовленной из солей металлов квалификацией «ХЧ» или реальной сточной водой (РСВ) в течение 1-2 часов.

Методика исследования эффективности процесса адсорбции в проточном режиме.

В проточном режиме колонку диаметром 10 мм и высотой 200 мм заполнили сорбентом, через который пропускалась МСВ со скоростью 0,3-0,5 дм³/ч [1].

Эффективность сорбции определялась по формуле:

$$A (\%) = (C_{исх} - C) \cdot 100 / C_{исх}, \quad (2.1)$$

где $C_{исх}$ и C - исходная и равновесная концентрация ионов ТМ или нефтепродуктов в растворе, соответственно, мг/дм³.

2.3.4 Методики исследования эффективности очистки модельных и реальных сточных вод, содержащих нефть и нефтепродукты

В модельный раствор, содержащий нефть Возейского месторождения ООО «Усинск НефтеГаз» (ООО «Лукойл Коми») (образцы Н-1 и Н-2, физико-химические характеристики образцов приведены в Таблице 2.2), объемом 100 мл помещали по 10 г сорбента, перемешивали в течение 90-120 мин. Отбирали пробы воды каждые 10 минут и анализировали содержание нефтепродуктов методом поглощения в ИК области на анализаторах КН-2М и КН-3. Предварительно проводили экстракцию нефтепродуктов из водного слоя (5 мл) четыреххлористым углеродом (3 мл) и осушали с использованием безводного Na₂SO₄.

Физико-химическая характеристика образцов нефтей Н-1 (Возейское месторождение) и Н-2 (Северное Возейское месторождение) приведены в Таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Физико-химическая характеристика образцов нефти Возейского месторождения Н-1 и Н-2

Характеристика	Нефть Н-1	Нефть Н-2
Содержание смол, % масс.	0,27	0,38
Асфальтенов, % масс.	0,36	0,43
Парафинов, % масс.	7,3	17,0
Начало кипения, °С	43	63

Характеристика	Нефть Н-1	Нефть Н-2
Выкипает % об.:		
до 150 °С	20,0	11,0
до 200 °С	32,0	22,0
до 300 °С	52,0	45,0
до 350 °С	-	50,1

Методика исследования эффективности очистки реальных образцов сточных вод, содержащих нефтепродукты.

Для очистки образцов сточных вод Уфимского нефтеперерабатывающего завода филиала ПАО АНК «Башнефть» – «Башнефть-Уфанефтехим» с концентрацией 2-350 мг/дм³ использовали сорбенты, полученные на основе отходов СУ, СБ.

К СВ объемом 300 мл добавляли по 5 г сорбента и перемешивали в течение 90-150 мин. Через равные промежутки времени отбирали пробы и проводили определение содержания нефтепродуктов на анализаторах КН-2М и КН-3.

2.3.5 Методика исследования химического состава сточных вод, загрязненных нефтью

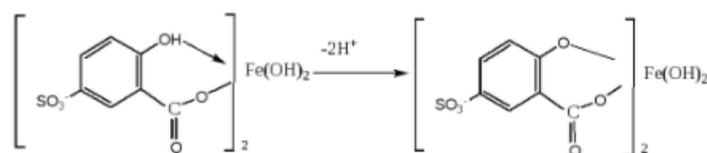
Химический состав сточных вод, загрязненных нефтью, был исследован с использованием газового хроматографа с масс-спектральным детектором (ГХ-МС) - Shimadzu GCMSQP2010 Plus. Капиллярная колонка Supelco SPB-5 60 мм · 0,25мм · 1,0 мкм. Газ-носитель-гелий. Скорость потока гелия через колонку 1,3 мл/мин. Температура термостата колонки менялась по следующей программе: 40 °С в течение 3 мин., затем подъем температуры со скоростью 8 °С/мин до 310 °С. Параметры масс-спектрального детектора: температура источника ионов 200 °С, напряжение детектора 0,8 кВ, максимальная температура интерфейса 350 °С.

2.3.6 Методика определения ионов тяжелых металлов в сточных водах

Определение концентрации ионов тяжелых металлов в модельных сточных водах с применением спектрофотометрических методов проводили, получая комплексы тяжелых металлов с органическими лигандами.

Спектры поглощения и оптические величины плотности растворов снимали на спектрофотометре марки Shimadzu производства Япония (UV-1280).

Фотометрический метод определения массовой концентрации железа основан на взаимодействии сульфосалициловой кислоты с ионом Fe^{3+} с образованием розоватой окраски. В слабощелочной среде сульфосалициловая кислота реагирует с солями железа (II) и железа (III), давая желтое окрашивание.



Оптическую плотность (D) измеряли при длине волны $\lambda=490$ нм на спектрофотометре марки Shimadzu производства Япония (UV – 1280).

Для построения градуировочного графика приготовили образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов железа $0,5 \pm 10$ мг/дм³. Затем в каждую колбу прилили 2 мл 20 % раствора $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$, 2 мл раствора аммиака (15 %), 2 мл раствора NH_4Cl (10 %) и довели дистиллированной водой до 50 см³ [114].

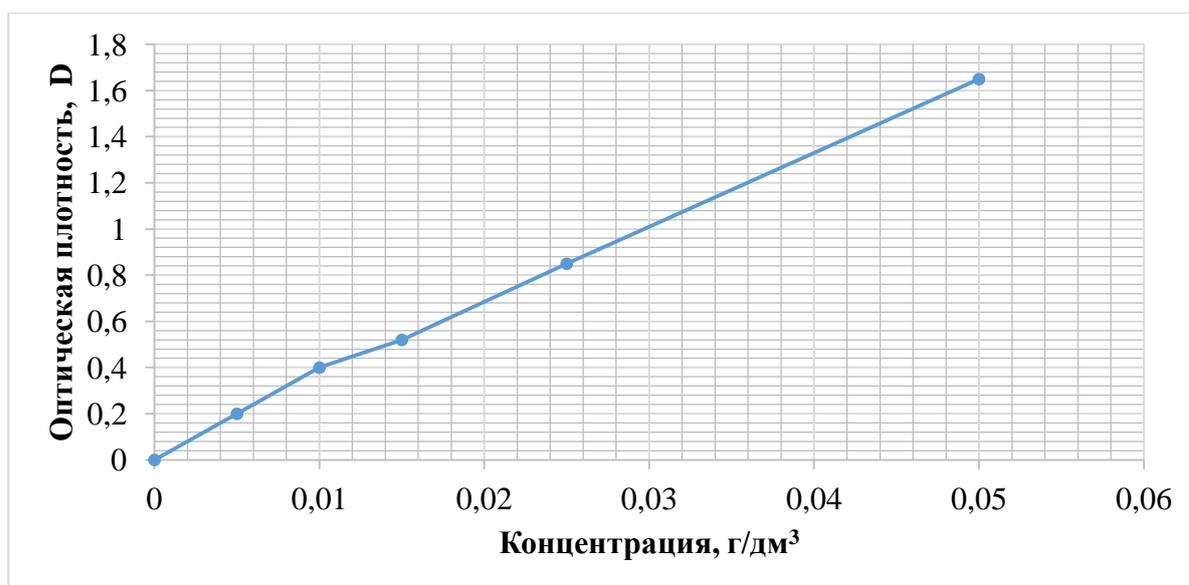


Рисунок 2.1 – Градуировочный график для определения содержания ионов железа в пробе воды ($\lambda=490$ нм)

Методика определения ионов цинка.

Ионы цинка определялись спектрофотометрическим методом. Сущность метода состоит в том, что ионы цинка при pH 8,8-9,2 образуют с сульфарсазеном окрашенное соединение, оптическая плотность которого замерялась на спектрофотометре (Shimadzu, UV-1280) при длине волны 535 нм.

Для определения концентрации ионов цинка готовились растворы [115]:

1) основной раствор $C = 100$ мг/дм³ (на основе ГСО цинка (ГСО 7256-96)), рабочий раствор $C = 1$ мг/дм³ (основной раствор разбавлялся в 100 раз, с подкислением его до pH=3 соляной кислотой).

2) буферная смесь (смешивалось 20 см³ раствора лимонной кислоты 10 %, 80 см³ раствора винной кислоты 10 % и 40 см³ свежеприготовленного раствора аммиака 10 %), раствор индикатора (0,05 г навески сухого индикатора сульфарсазена растворялось в 100 см³ дистиллированной воды с добавлением 2-3 капель аммиака 10 %).

Для построения градуировочного графика (Рисунок 2.2) использовали растворы 0,02÷0,2 мг/дм³ (полученный на основе рабочего раствора). Объем жидкости в колбе доводили до 40 см³, затем добавляли по 2 см³ буферной смеси и

по 0,5 см³ раствора индикатора сульфарсазена.

Одновременно готовили контрольную пробу в мерной колбе на 40 см³, с добавлением 2 см³ буферной смеси и 0,5 см³ индикатора сульфарсазена. Через 1-2 мин измерялась оптическая плотность растворов на спектрофотометре Shimadzu UV-1280.

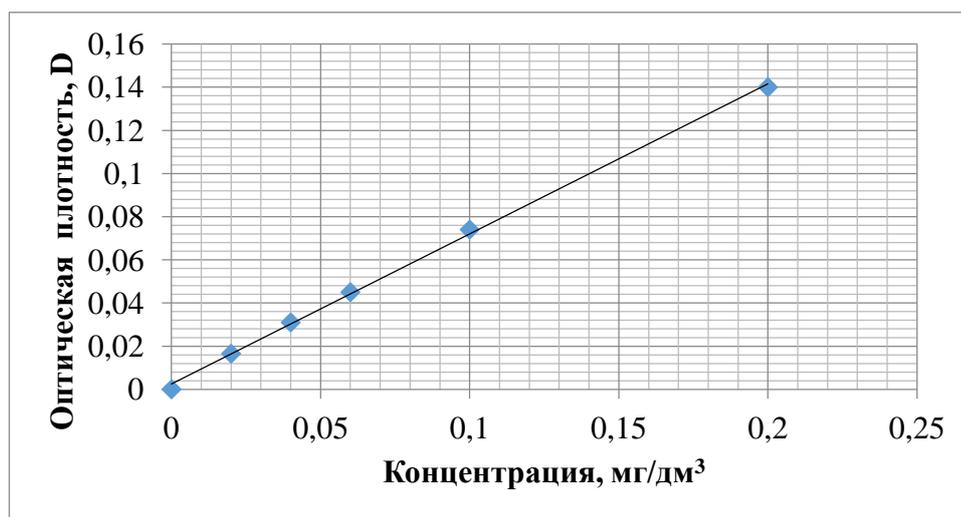


Рисунок 2.2 – Градуировочный график для определения содержания ионов цинка в анализируемой пробе воды ($\lambda=535$ нм)

Анализ проб проводился следующим образом. В мерную колбу вместимостью 50 см³ вносилось 30 см³ анализируемой воды. Объем доводился очищенной водой до 40 см³, вводилось 2 см³ буферной смеси, 0,5 см³ раствора индикатора. Раствор перемешивался, доводился очищенной водой до метки, затем снова перемешивался. Оптическая плотность раствора измерялась на спектрофотометре Shimadzu UV-1280 при длине волны 535 нм. Содержание ионов цинка в пробе находилось по градуировочному графику.

Количественный метод определения ионов Cd²⁺.

Методика определения ионов кадмия основана на реакции ионов Cd²⁺ индикатором дитизоном, в результате, которого образуется комплекс с кадмием:



Использовали основной и рабочий раствор с концентрациями 10 и 1 мг/дм³.

Готовили растворы дитизона в четыреххлористом углероде, с концентрацией дитизона 0,02 г на 100 см³ раствора [116].

Для построения градуировочного графика готовили образцы с концентрацией ионов Cd²⁺ 0,025-0,2 мг/дм³.

Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5 %. Градуировочный график для определения содержания кадмия изображен на Рисунке 2.3.

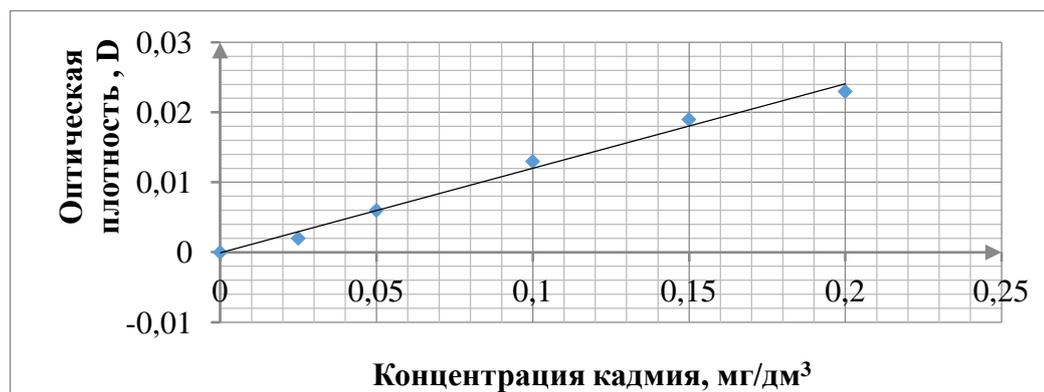


Рисунок 2.3 – Градуировочный график для определения содержания кадмия в анализируемой пробе воды ($\lambda=515$ нм)

К данному образцу добавили 10 см³ 10 % раствора NaOH и перемешали. Полученный раствор экстрагировали 5 см³ рабочего раствора дитизона в CCl₄. После разделения слой органического растворителя сливали в другую делительную воронку. Экстракцию повторяли с 5 см³ раствором дитизона, а затем с порциями по 3 см³ данного раствора, пока экстракт не станет бесцветным. Смешанные растворы промывали с 2 % раствором NaOH, а затем бидистиллированной водой. После фильтровали через фильтр в мерную колбу емкостью 25 см³, далее промывали малым количеством CCl₄. и полученный экстракт доводили до метки CCl₄. Оптическую плотность экстракта определяли по отношению к CCl₄ при длине волны $\lambda = 515$ нм.

Количественный метод определения ионов Cr(VI).

Для определения ионов хрома использовали ГСО $K_2Cr_2O_7$ классификацией «ХЧ». Основной раствор концентрацией $Cr_2O_7^{2-} = 0,4$ г/л.

Методика измерения концентрации ионов хрома [117].

В семь мерных колб вместимостью 50 мл вносили 0,5; 1,0; 2,5; 4,0; 5,0; 7,5 мл бихромата калия массовой концентрации 0,4 г/л (в одну колбу раствор бихромата калия не вносили). Следом в каждую колбу добавляли 1 мл раствора серной кислоты, $0,3 \text{ см}^3$ концентрированной ортофосфорной кислоты, 2 мл раствора 1,5-дифенилкарбазида массовой концентрации 5 г/л, доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали.

Затем отбирали 5 мл данного раствора, переносили в кювету для спектрофотометра и на спектрофотометре UV-280 (Shimadzu) проводили измерения оптической плотности. Измерение оптической плотности D основано на измерении светопоглощения в диапазоне длин волн 545 нм окрашенного (красно-фиолетового) комплексного соединения, образующегося в результате реакции 1,5-дифенилкарбазида с бихромат-ионами пробы анализируемой воды.

На основании зависимости оптической плотности от концентрации строится градуировочный график (Рисунок 2.4).

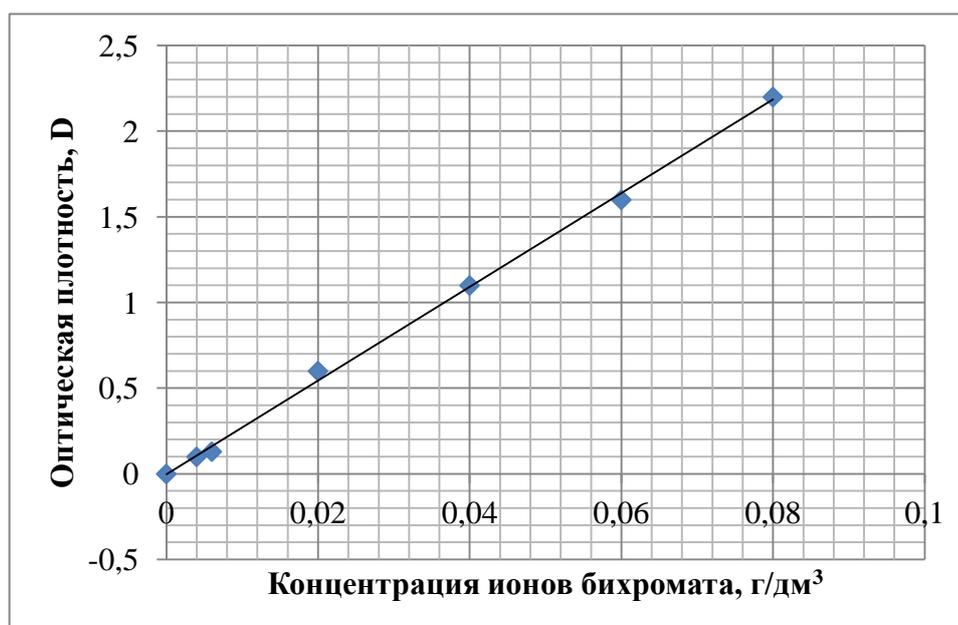
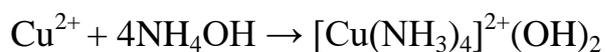


Рисунок 2.4 – Градуировочный график для определения концентрации ионов $Cr_2O_7^{2-}$ в анализируемой пробе воды ($\lambda=545$ нм) от концентрации (г/дм³)

Количественный метод определения ионов Cu^{2+} .

Для определения концентрации меди использовали реакцию, которую можно описать уравнением:



Для определения ионов меди был приготовлен стандартный раствор №1 сульфата меди массовой концентрацией $C_1 = 3,92$ г/л. Для этого в мерную колбу вместимостью 250 мл переносили 0,98 грамм сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (квалификации «ХЧ»), добавили 5 мл концентрированной серной кислоты (H_2SO_4) и доводили дистиллированной водой до метки. Для приготовления раствора № 2 с массовой концентрацией $C_2 = 0,196$ г/л отбирали 5 мл раствора № 1, переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки водой.

В семь мерных колб вместимостью 25 мл вносили 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 мл сульфата меди массовой концентрации 0,196 г/л (в одну колбу раствор сульфата меди не вносим). Далее в каждую колбу добавили 5 мл разбавленного (1:3) раствора аммиака, доводили до метки дистиллированной водой и перемешали. Затем отобрали 5 мл данного раствора, переносили в кювету для спектрофотометра и на спектрофотометре Shimadzu UV-1280 проводили измерения оптической плотности.

Измерение оптической плотности D раствора проводили в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм при длине волны 670 нм относительно холостого раствора.

На основании зависимости оптической плотности от концентрации строится градуировочный график (Рисунок 2.5).

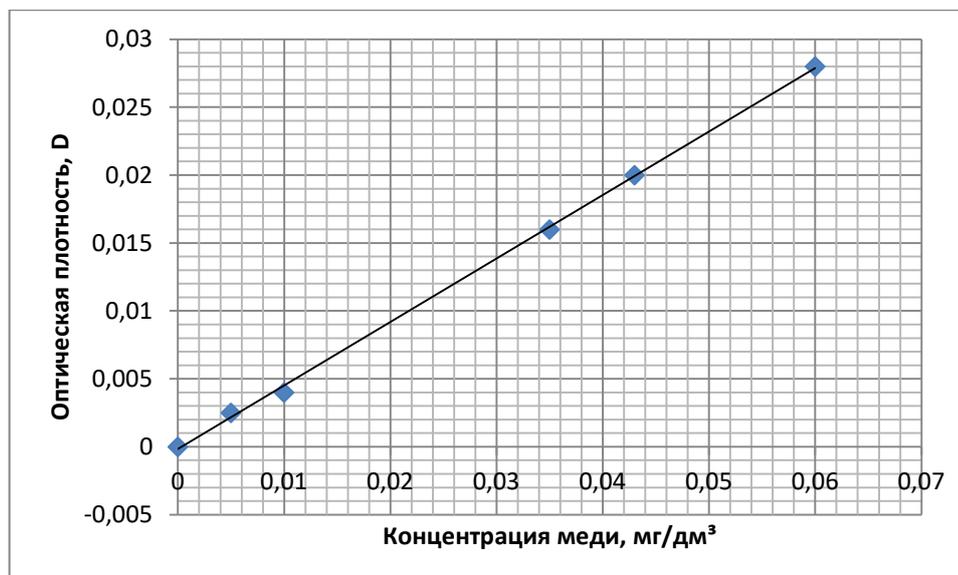


Рисунок 2.5 – Градуировочный график для определения концентрации ионов меди в анализируемой пробе воды ($\lambda=670$ нм)

2.2.7 Определение статистической обменной емкости и удельной поверхности сорбента

На первом этапе определяли статистическую обменную емкость (СОЕ) сорбентов на основе промышленных отходов. Навеску воздушно-сухого сорбента массой 5 г помещали в коническую колбу ёмкостью 100 см³. Пипеткой вводили 50 мл 0,01-Н раствора МГ. Содержимое колбы взбалтывали, и взвесь оставляли на 12 часов.

Полученную суспензию фильтровали дважды через фильтр «синяя лента». Первые порции фильтрата (приблизительно 10 мл) отбрасывали из-за сорбции фильтром. Отобранные фракции фильтрата и исходного раствора МГ по 1 мл разбавили водой до 100 мл и измеряли оптическую плотность при длине волны $\lambda = 665$ нм [118].

Концентрацию МГ в фильтрате рассчитали по следующей формуле:

$$C_{\phi} = \frac{C_{исх} \cdot D_{\phi}}{D_{исх}}, \quad (2.2)$$

где $D_{\text{исх}}, D_{\text{ф}}$ - оптические плотности исходного раствора МГ и фильтрата;
 $C_{\text{исх}}, C_{\text{ф}}$ - концентрации исходного раствора МГ и фильтрата.

Величину СОЕ-Е рассчитываем по формуле:

$$E = \frac{\Delta C \cdot V \cdot 10^{-3}}{m}, \text{ (экв/Г)}, \quad (2.3)$$

где ΔC - разность концентраций исходного и равновесного раствора МГ, экв/л;
 V - объём исходного раствора МГ, см³;
 m - масса навески сорбента, г.

По величине емкости сорбента рассчитывается удельная поверхность по формуле:

$$S = E \cdot N_A \cdot W_0, \quad (2.4)$$

где E - величина емкости сорбента в экв/г;
 N_A - постоянная Авогадро;
 W_0 - площадь, занимаемая одним катионитом.

ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ГОК И ГУМАТОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ ДОБЫЧИ БУРОГО УГЛЯ

3.1 Исследование физико-химических характеристик отходов (хвостов обогащения) горно-обогатительного комбината (ГОК)

В качестве сырья для получения сорбентов для очистки сточных вод были взяты следующие отходы-хвосты обогащения УГОК, БГОК и СГОК.

С целью определения наличия содержания тяжелых металлов (в том числе токсичных) в отходах горно-обогатительных комбинатов, учитывая, что данные продукты являются исходными материалами для получения сорбентов, было проведено исследования химического и минералогического состава ХО горно-обогатительного комбината - УГОК и глины на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре VRA-30 (Германия) и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭСС ИСП) на спектрометре ICPE-9000 (Япония), предел обнаружения 0,1-1 мкг/дм³.

3.1.1 Исследование влияния состава отходов ГОК на качество сорбентов

Был исследован качественный и количественный состав отходов БГОК, УГОК, СГОК методом РФЭДА с целью определения остаточных количеств тяжелых металлов в подвижной и неподвижной форме (валовое содержание).

Было проведено также определение содержания подвижных форм тяжелых металлов путем 2-х кратного промывания раствором HCl (10 г отходов перемешивали с 50 мл в течение 30 мин (0,01 % раствором HCl, затем фильтровали).

Результаты исследования химического состава приведены в Таблицах 3.1-3.3.

Таблица 3.1 – Химический состав образцов при температурах 20 °С (I) и 950 °С (II)

	Образцы отходов ГОК, %	Глина Талалаевского месторождения (Г), %	Образец сорбента состава X:Г = 50:50 %	
	I		II	I
SiO ₂	27,83	25,400	48,220	47,870
TiO ₂	0,190	0,200	0,820	0,960
Al ₂ O ₃	5,100	4,600	16,260	16,100
Fe ₂ O ₃ общ	15,270	50,090	12,750	22,780
MnO	0,060	0,071	0,038	0,047
MgO	1,750	1,500	1,400	1,300
CaO	2,620	2,290	1,230	1,380
Na ₂ O	0,190	0,200	0,200	0,2
K ₂ O	0,390	0,370	0,630	0,66
P ₂ O ₅	0,150	0,280	0,150	0,180
S _{общ}	27,510	9,020	11,590	5,610
ППП	19,170	5,140	7,040	2,780
S _c	0,002	0,001	0,001	0,002
V	0,005	0,006	0,012	0,014
Cr	0,004	0,003	0,019	0,023
Co	0,007	0,016	0,004	0,009
Ni	0,002	0,003	0,008	0,007
Cu	0,132	0,151	0,106	0,119
Zn	0,124	0,149	0,099	0,111
Sr	0,003	0,003	0,005	0,005
Zr	0,002	0,002	0,007	0,008

Продолжение таблицы 3.1

	Образцы отходов ГОК, %	Глина Талалаевского месторождения (Г), %	Образец сорбента состава Х:Г = 50:50 %	Образцы отходов ГОК, %
	I	II	I	I
Ba	0,185	0,384	0,098	0,178
Pb	0,003	0,007	0,014	0,027

Таблица 3.2 – Результаты анализа химического состава отходов ГОК (валовое содержание и подвижная форма) – метод АЭСМ ИСП (ICPE)

Отход	Форма	Содержание элементов, %							
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _{общ}	MnO	MgO	CaO	S _{общ}
БГОК	Валовая	43,330	0,570	15,310	10,070	0,250	3,840	0,251	1,790
	Подвиж.	-	-	0,050	0,130	0,050	0,067	0,230	-
УГОК	Валовая	28,290	0,230	5,460	25,150	0,050	6,390	2,760	18,870
	Подвиж.	-	-	0,040	0,350	0,001	0,095	0,250	-
СГОК	Валовая	27,780	0,090	1,930	44,060	0,050	0,210	5,610	2,970
	Подвиж.	-	-	-	0,670	0,002	-	-	-

Таблица 3.3 – Результаты анализа химического состава отходов ГОК (валовое содержание и подвижная форма) – метод АЭСМ ИСП (ICPE)

Отход	Форма	Содержание элементов, %								
		V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Ba	Pb
БГОК	Валовая	0,0282	0,0014	0,0042	0,0034	0,0515	0,0315	0,0020	0,0174	0,0271
	Подвиж.	$2 \cdot 10^{-5}$	0,0006	0,0036	0,0010	0,0150	0,0120	0,0001	0,0005	< 0,001
УГОК	Валовая	0,0064	-	0,0270	0,0010	0,0430	0,3020	0,0104	0,0273	-

Продолжение таблицы 3.3

Отход	Форма	Содержание элементов, %								
		V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Ba	Pb
	Подвиж.	$2 \cdot 10^{-5}$	-	0,0115	-	0,0250	0,0500	0,0001	-	
СГОК	Валовая	0,0070	-	0,0050	0,0015	0,1780	1,9320	-	-	0,0050
	Подвиж.	$1 \cdot 10^{-5}$	-	0,0040	0,0010	0,0510	0,1480	-	-	0,0014

Для удаления подвижных форм ионов тяжелых металлов было проведено промывание отходов ГОК 0,01 % раствором HCl. Контроль полноты промывания осуществляли путем химического анализа исходных отходов ГОК до и после промывания (методом АЭС ИПС [119]), а также химический анализ промывных вод на содержание подвижных форм тяжелых металлов и других экотоксикантов, результаты приведены в Таблицах 3.4, 3.5.

Необходимо отметить, что содержание тяжелых металлов в отходах БГОК и СГОК существенно выше, чем в отходах УГОК, поэтому предпочтительнее использовать в качестве сырья для получения сорбентов отходы (хвосты) УГОК.

Таблица 3.4 – Содержание тяжелых металлов в отходах-ХО ГОК до и после промывания раствором 0,01 % HCl (подвижная форма)

Отход		Fe ³⁺	V ³⁺	Cr ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
БГОК	До промывания, %	0,128	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
	После промывания, %	0,003	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
	Полнота удаления, %	98	99	98	99,9	99
УГОК	До промывания, %	0,354	$2,0 \cdot 10^{-5}$	-	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
	После промывания, %	0,010	$2,0 \cdot 10^{-7}$	-	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
	Полнота удаления, %	98	99	-	97	98
СГОК	До промывания, %	0,670	$1,0 \cdot 10^{-5}$	-	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$

Продолжение таблицы 3.4

Отход		Fe ³⁺	V ³⁺	Cr ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
СГОК	После промывания, %	0,018	$2,0 \cdot 10^{-7}$	-	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$
	Полнота удаления, %	98,5	99	-	97	97

Таблица 3.5 – Содержание тяжелых металлов в отходах-ХО ГОК до и после промывания раствором 0,01 % HCl (подвижная форма)

Отход		Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Mn ²⁺
БГОК	До промывания, %	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	< 0,001	0,0052
	После промывания, %	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	< 0,001	$1,0 \cdot 10^{-6}$
	Полнота удаления, %	99	99,5	99,9	-	99,9
УГОК	До промывания, %	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	-	-	-
	После промывания, %	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	-	-	-
	Полнота удаления, %	97	99	-	-	-
СГОК	До промывания, %	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$1,48 \cdot 10^{-1}$	-	0,0014	-
	После промывания, %	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	-	$3,9 \cdot 10^{-5}$	-
	Полнота удаления, %	98	97	-	97	-

Как следует из результатов Таблиц 3.4, 3.5, полнота удаления подвижных форм тяжелых металлов составляет 98-99,9 %, а остаточное содержание ТМ существенно ниже значений ПДК (ОДК) для данных металлов в почве (Таблица 3.6).

На основании данных Таблиц 3.4 и 3.5 можно сделать вывод, что после двухкратного промывания 10 г отходов порциями по 100 мл 0,01 HCl в течение 30 минут подвижные формы тяжелых металлов отсутствуют в исследуемых образцах отходов ГОК [122].

Таблица 3.6 – Значения ПДК (ОДК) тяжелых металлов в почве, (мг/кг)

Элементы	As	Hg	Pb	Cr	Mn	V	Sb	Cu	Ni	Zn	Co
Валовое содержание	2,00	2,10	32,00	0,05	1500,00	150,00	4,50	-	-	-	-
Подвижная фаза	-	-	-	6,00	-	-	-	3,00	4,00	23,00	5,00

3.2 Исследование влияния параметров температурного режима на качество сорбентов

В качестве связующего компонента в состав сорбентов была введена глина Талалаевского месторождения Республики Башкортостан. Это связано с минимизацией логистических затрат, а также адсорбционными свойствами глины [62, 64].

Было проведено исследование изменения минералогического состава хвостов – отходов - Учалинского ГОК, глины и сорбентов на их основе от температуры прокаливания (20, 200, 700, 800, 900 °С) методом рентгенофазового анализа (РФА).

Примеры рентгенограмм сорбента на основе отходов ГОК и глины (1:1) при 200 и 800 °С приведены на Рисунках 3.1 и 3.2 соответственно.

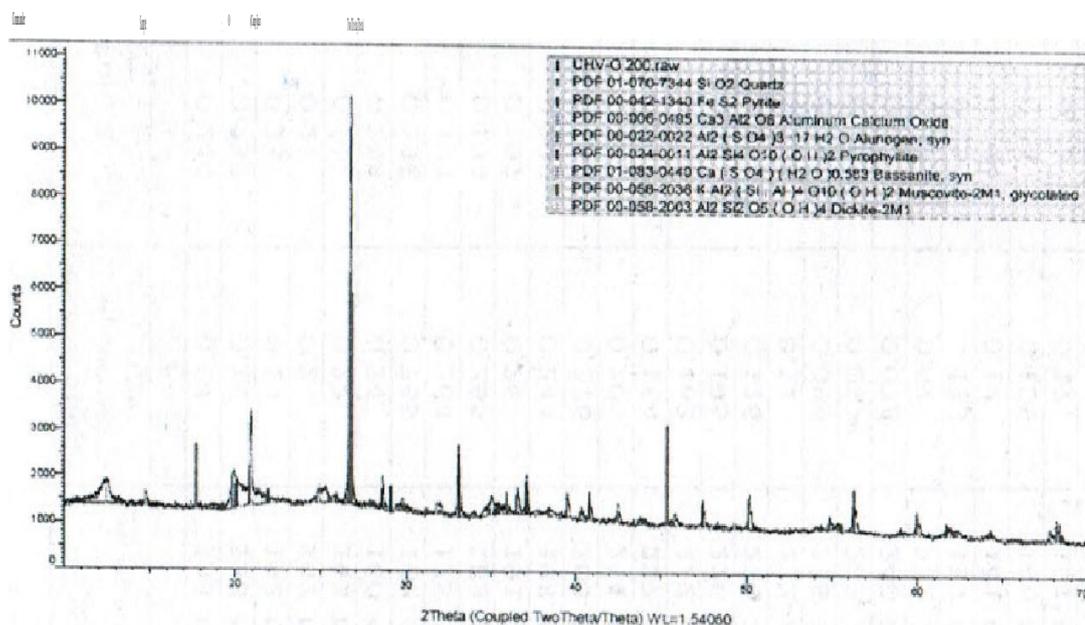


Рисунок 3.1 – Рентгенограмма сорбента СУ при 200⁰С (соотношение ХО:Г=1:1)

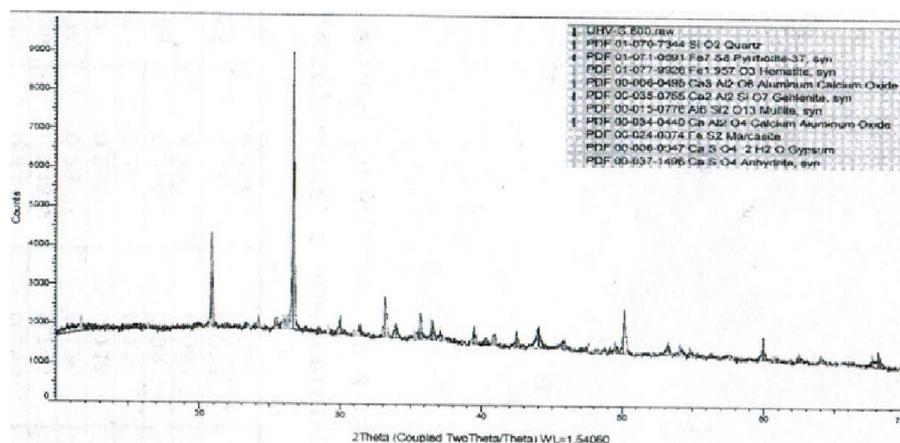
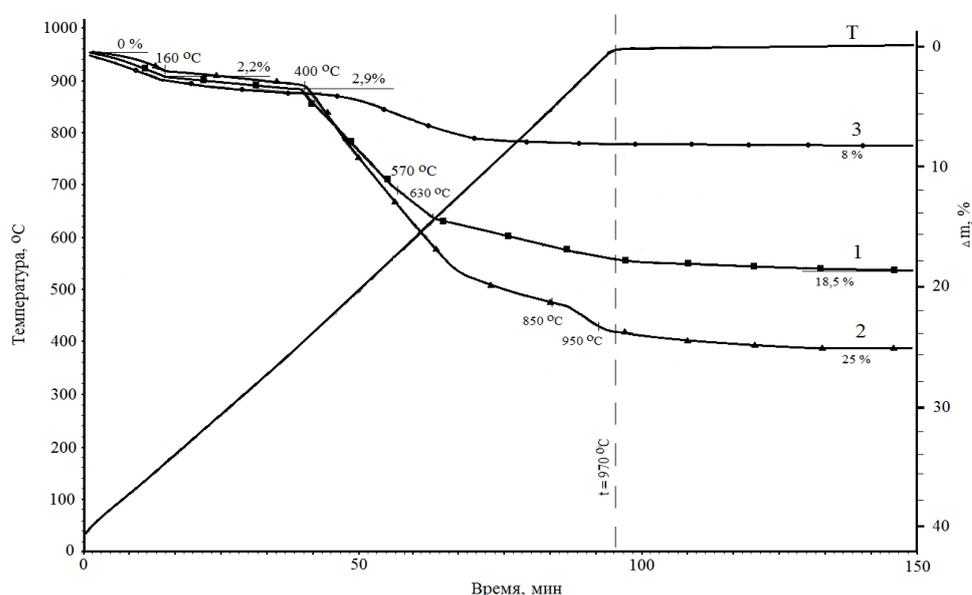


Рисунок 3.2 – Рентгенограмма сорбента СУ ((соотношение ХО:Г=1:1, при 800 °С)

На основании данных РФА можно сделать вывод, что основным компонентом в составе сорбентов является кварц. При низких температурах (200 °С) в составе сорбентов кварц, мусковит и пирит, при 700 °С также кварц, дикит, мусковит, аллюноген, пиррофилит, пирротит и пирит. При 800 °С – кварц, мусковит, гематит, муллит и гипс, а при 900 °С– кварц, гематит, пирротит, мулит, мусковит, энстатит, силиманит, ангидрит.

С целью изучения процессов динамики высокотемпературных превращений

проведен комплексный термический анализ (КТА) с использованием дериватографа MOM Q-1500D. Из полученных результатов термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА) определены температурные интервалы и величины изменений масс и тепловых эффектов протекающих превращений в массах при нагреве до 970 °С (Рисунок 3.3, кривая 1). Для получения сравнительных характеристик структурных превращений были исследованы образцы сорбентов на основе отходов Учалинского ГОК (кривые 2 – отвалы-хвосты ГОК, кривая 3 – глина Талалаевского месторождения).



1 – образец сорбента состава СУ (ХО:Г=1:1), 2 – образцы отходов Учалинского ГОК, 3 – образцы глины Талалаевского месторождения; Т – динамика изменения температуры

Рисунок 3.3 – Кривые термогравиметрического анализа

Из результатов ТГА видно плавное ступенчатое уменьшение массы образцов до 400 °С и интенсивное уменьшение массы образцов в диапазоне температур 400-950 °С при равномерном увеличении температуры. Предположительно, изменение массы образца (кривая 1) происходит следующим образом: испарение свободной

воды при 20-160 °С, 2) фазовые превращения в силикатных и алюмосиликатных структурах - удаление связанной воды при 400-800 °С.

Отметим, что после 950 °С потеря массы практически прекращается, что может быть связано с процессами формирования структуры сорбента, завершением которого может являться процесс спекания массы. Выдержка в течение 1 часа при конечной температуре не приводит к существенному изменению состава и структуры материала.

Таким образом, 3 этап – процесс спекания с образованием конечной структуры сорбентов (800-950 °С).

Исследовано изменение химического состава сорбента и его исходных компонентов – хвостов ГОК (ХО) и глины (Г) методом рентгенофлуоресцентного энерго-дисперсионного анализа (РФЭДА) при переходе от температуры 20 °С к 900 °С (Таблица 3.1).

Сравнительные результаты исследования химического элементного состава в начале и в конце процесса термической обработки показывают резкое падение концентрации серы – от 11,9 до 0,12 %, что соответствует падению концентрации пирита FeS_2 с 22,31 до 0,24 %. При этом содержание Fe_2O_3 в конечном продукте, термообработанном при 900 °С возрастает от 12,75 до 22,78 %. Состав глины практически не меняется.

Было проведено исследование зависимости размера и количества пор в сорбенте от температуры подготовки. Методом растровой электронной микроскопии были получены микрофотографии поверхностей образцов сорбентов после термообработки при выбранных температурах 200, 700, 900 °С (Рисунок 3.4). После 900 °С сорбент имеет четко выраженную структуру с развитой удельной поверхностью пор сорбентов с низкой температурой обработки, а также формы пор (1) с более правильными геометрическими размерами. Агрегаты (2) после удаления соединений серы из материала имеют рыхлую и в то же время прочную структуру за счет процессов спекания при температуре 900 °С с формированием пористой структуры.

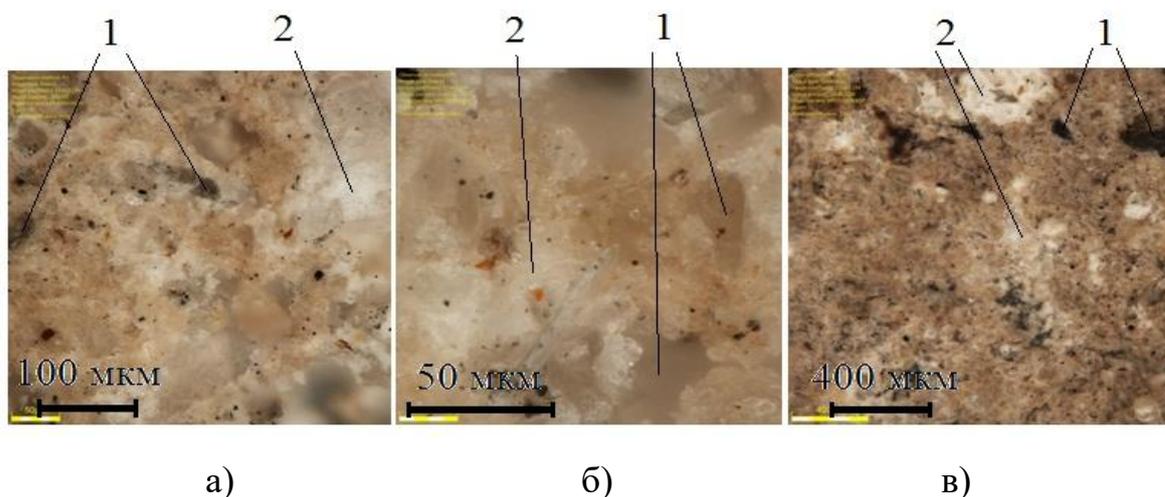


Рисунок 3.4 – Структура сорбента СУ после термообработки при температурах (°С): 200 (а), 700 (б), 900 (в). 1 – поры, 2 – агрегаты

Таким образом, максимальный размер пор (до 400 мкм) и наименьшая величина удельного объема порообразования наблюдается при 800-900 °С. Как показано, в работах [58, 60, 61] на примере активированного угля увеличение объема пор адсорбента приводит к повышению эффективности адсорбции. Можно предположить, что аналогичная ситуация наблюдается и в случае наших сорбентов на основе отходов ГОК.

Для окончательного подтверждения оптимальной температуры обжига сорбентов проведены исследования активности сорбента, полученного в результате предварительного нагрева в температурном интервале образцов 400-1000 °С, на примере очистки модельных сточных вод, загрязненных ионами железа и кадмия.

3.3 Исследование зависимости эффективности адсорбционной очистки от фракционного состава и температуры подготовки сорбента

Для исследования зависимости эффективности адсорбции от фракционного размера сорбентов и температуры прокаливания были использованы фракции 0,5-0,9 мм – (фракция 1), 1-2 мм (фракция 2) и 3-6 мм (фракция 3), обработанная при температурах 400-900 °С для модельных сточных вод, содержащих ионы Fe^{3+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} (начальные концентрации 0,7; 0,15 и 0,1 мг/дм³ и сорбент СУ (1:1) (Рисунки

3.5-3.7, Таблица 3.7).

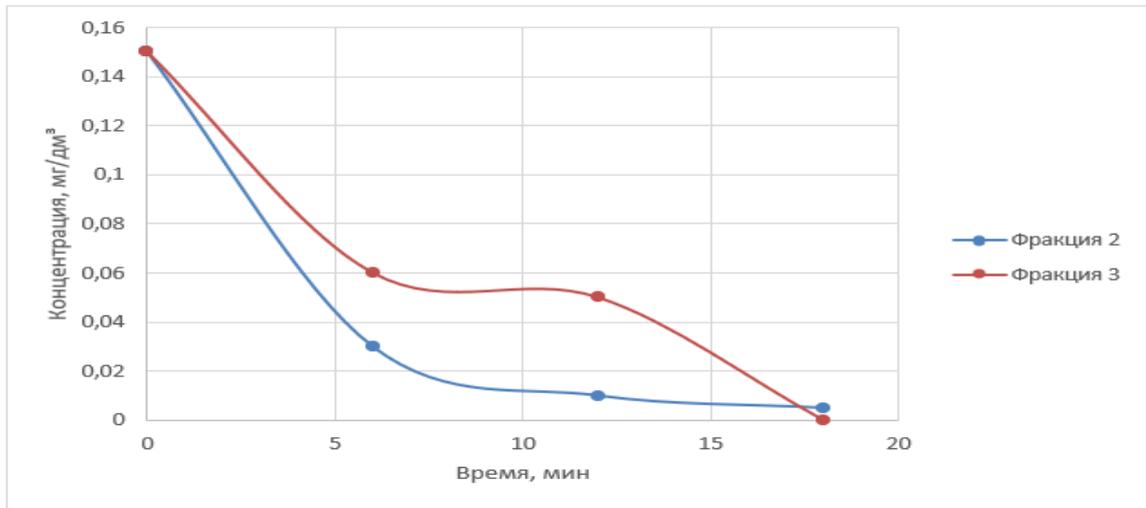


Рисунок 3.5 - Зависимость концентрации железа от времени (СУ, при температуре прокаливания 400 °С)

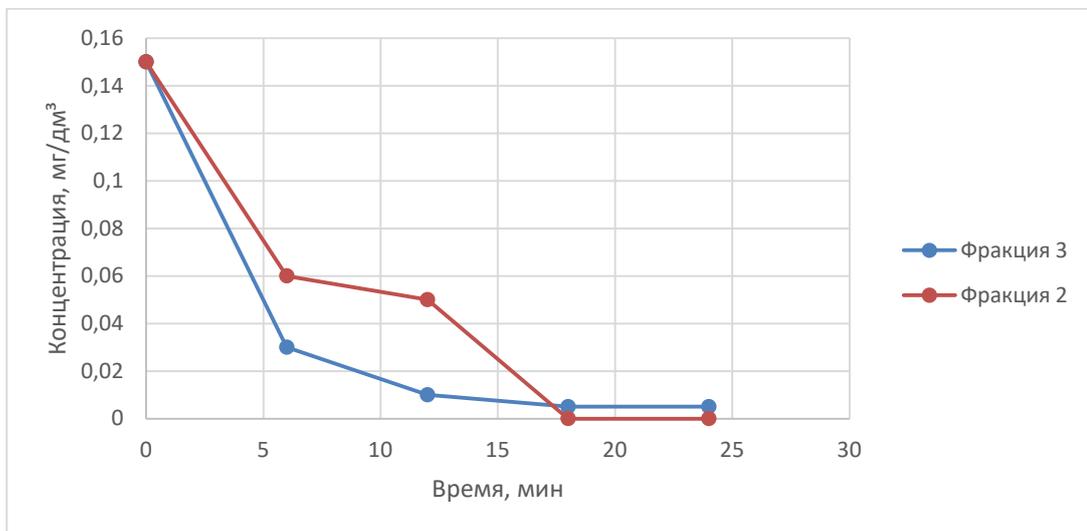


Рисунок 3.6 - Зависимость концентрации ионов цинка ($0,15 \text{ мг/дм}^3$) в модельном растворе от времени (СУ, при температуре прокаливания 800 °С).

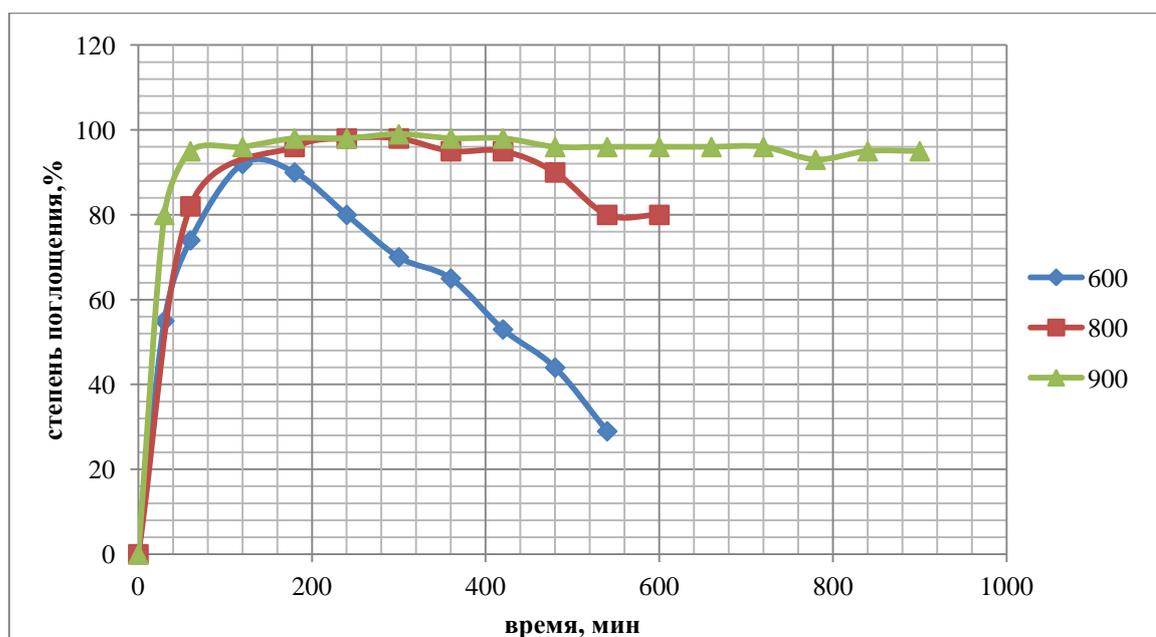


Рисунок 3.7 – Зависимость эффективности (%) очистки модельного раствора ионов Fe³⁺ (0/7 мг/дм³) от времени, при различных температурах подготовки проб, фракция 1 (динамический метод). СУ – 600 (1:1), СУ – 800 (1:1), СУ – 900 (1:1)

Таблица 3.7 – Зависимость эффективности адсорбции ионов тяжелых металлов от фракционного состава и температуры подготовки сорбентов (СУ), динамический метод

Температура, °C	Эффективность адсорбции, %										
	400			600			800			900	
	фракция			фракция			фракция			фракция	
Ионы металлов, исходная концентрация, мг/ дм ³	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
Fe ³⁺ (C ₀ =0,7 мг/дм ³)	94,0	99,0	72,0	95,5	83,0	64,3	97,7	83,0	60,0	98,0	98,0
Zn ²⁺ (C ₀ =0,15 мг/дм ³)	-	40,0	59,4	-	83,4	26,6	-	99,0	97,3	-	-
Cd ²⁺ (C ₀ =0,1 мг/дм ³)	92	-	-	96,0	75,0	-	98,0	82,0	-	98,0	95,0

Примечание. Здесь и далее при отсутствии указания других вариантов состава и температуры подготовки, будет иметься ввиду состав ХО:Г=1:1, температура подготовки 800-900 °C.

Исходя из Рисунков 3.5-3.7 и Таблицы 3.7 можно сделать вывод, что наибольшую эффективность показала фракция 1:0,5-0,9.

Отметим, что значения pH для растворов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} составляли 5,5-6, для Fe^{3+} (2,5-3,5).

Исследование было проведено в проточном режиме по методике, изложенной в Разделе 2 [13]. Установлено, что сорбционная способность (Таблица 3.7) образцов сорбентов на основе отходов Учалинского горно-обогатительного комбината и монтмориллонитовых глин растет при увеличении температуры прокаливания от 400 °С и достигает максимума при температурах 800-900 °С, что может быть объяснено завершением выжигания пирита в отходах, ГОК и окончания процессов формирования структуры материалов с развитой удельной поверхностью.

Таким образом, оптимальными параметрами подготовки сорбента на основе хвостов обогащения горно-обогатительного комбината и монтмориллонитовых глин является температурами подготовки сорбентов – 800-900 °С, размер фракций – 0,5-0,9 мм.

3.4 Разработка оптимального композиционного состава сорбентов

Установление оптимального состава сорбентов проводили при температуре обжига 800 °С. Это связано с тем, что результаты исследования эффективности при $t = 800$ °С и 900 °С и времени 1,5 часа, при которых процесс изменения массы сорбента практически заканчивается (Fe^{3+} , $C_0 = 0,7$ мг/дм³, Таблица 3.7) близки: $E(800)=97,7\% \approx E(900)=98,0\%$.

Была исследована зависимость эффективности сорбции ионов тяжелых металлов на примере Fe (III) и Cd (II) от композиционного состава сорбента. Результаты приведены в Таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Эффективность адсорбции ионов тяжелых металлов в зависимости от содержания отходов УГОК (ХО, %) в композиции с глиной (Г, %) (температура прокаливания сорбента 800 °С)

Ионы металлов	Исходная концентрация ионов металлов в растворе, мг/дм ³	Состав сорбента (массовое соотношение компонентов)	Эффективность адсорбции (Е), %
Fe (III)	0,7	30:70	92,1
		40:60	94,9
		50:50	98,1
		60:40	96,3
		90:10	94,5
Cd (II)	0,1	30:70	91,9
		40:60	95,1
		50:50	98,0
		90:10	94,2

Анализируя данные Таблиц 3.7 и 3.8, можно сделать вывод, что оптимальным составом сорбентов, приводящих к максимальной эффективности адсорбции, является соотношение 50 % отхода ХО ГОК и 50 % глины Талалаевского месторождения.

Методика получения образцов сорбентов для очистки сточных вод на основе отходов горно-обогатительных комбинатов.

При обобщении результатов по получению оптимального состава сорбентов на основе отходов ГОК была предложена следующая методика:

1 этап: промывание отходов - по 10 г отходов (УГОК, БГОК, СГОК, соответственно) обрабатывали при постоянном перемешивании 100 мл 0,01 % раствора HCl (двукратно) и однократно 100 мл дистиллированной водой, затем сушили на фильтре Шотта с водоструйным насосом;

2 этап: получение композиционного состава 1:1 - влажный отход ГОК,

полученный на этапе 1, смешали с 10 г глины Талалаевского месторождения, получили влажную массу сорбента с содержанием 5-10 % воды);

3 этап: гранулирование - полученную на 2 этапе влажную массу сорбента гранулировали через поры 0,5-1,0 мм (шнековый гранулятор);

4 этап: сушка образца (предварительная) - полученные на 3 этапе гранулы высушивали при 150-200 °С (1-1.5 часа);

5 этап: фракционирование - полученные на 4 этапе высушенные гранулы просеивали через сито и отделяли фракцию 0,5-0,9 мм;

6 этап: термообработка при 800 °С - полученные на 5 этапе гранулы подвергали термической обработке 1,5 часа при 800 °С.

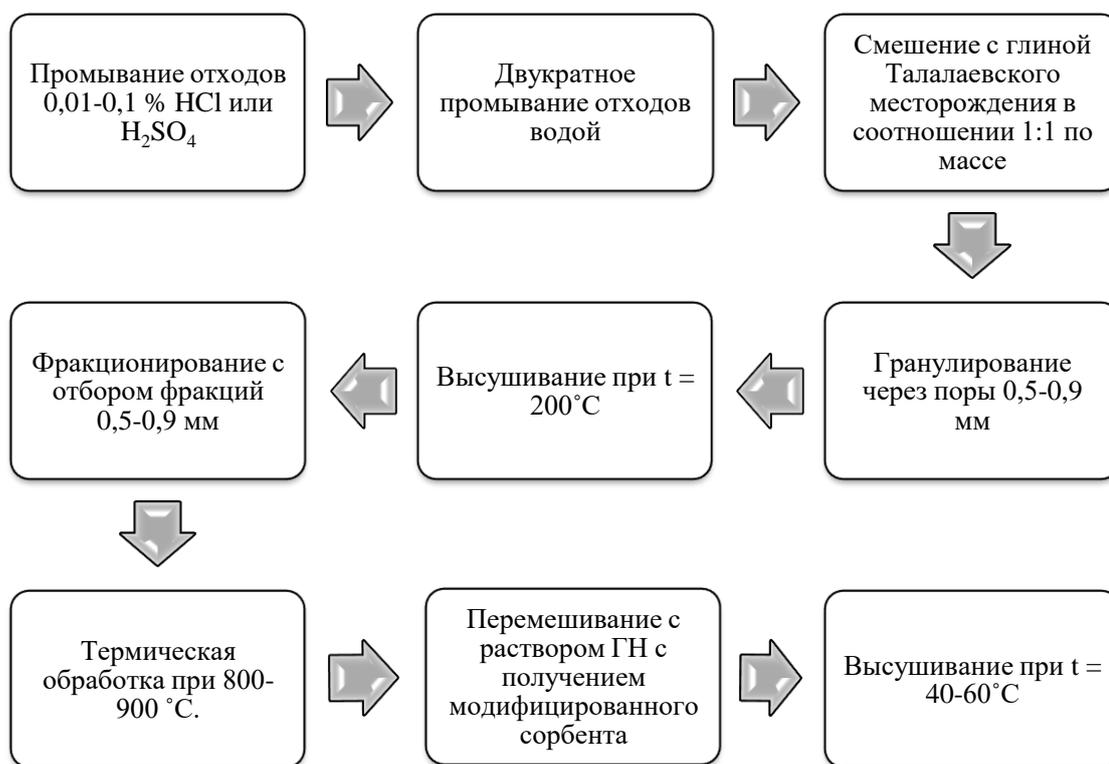


Рисунок 3.8 – Технологическая схема получения сорбентов на основе отходов ГОК

В соответствии с разработанной методикой и оптимальным составом компонентов были получены лабораторные образцы сорбентов на основе УГОК, БГОК, СГОК – образцы СУ, СБ и СС соответственно.

Эффективность сорбентов на основе ХО ГОК достаточно высока (Таблицы 3.7, 3.8) для Fe^{3+} - 98,1 %, Cd^{2+} - 98,0 %. Однако можно добиться еще большего увеличения данных значений путем модификации сорбентов гуминовыми соединениями.

Учитывая высокие адсорбционные свойства гуматов и их способность к комплексообразованию с тяжелыми металлами было предложено модифицировать поверхность сорбентов на основе ХО ГОК и глины Талалаевского месторождения (Г) раствором гуматов натрия. Поэтому для образцов, модифицированных ГН добавляются следующие этапы:

7 этап: модификация образцов сорбентов растворами гумата натрия (полученного из отходов добычи бурого угля): полученные на 6 этапе гранулы перемешивали с раствором ГН в соотношении 10 г сорбента – 10 г раствора, содержащего 0,1 г ГН (30 мин.).

8 этап: промывка 0,01 % раствором HCl (30 мин), далее водой (45 мин) с последующей декантацией.

9 этап: сушка при температуре $t = 60-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянного веса.



Рисунок 3.9 – Фото образца сорбента СУ

Выводы к главе 3

1. Разработан метод получения новых пористых сорбентов на основе отходов ГОК (Бурибаевского, Учалинского, Сибайского и глины Талалаевского месторождения Республики Башкортостан) для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов.

2. Разработан метод модификации данных сорбентов на основе отходов ГОК гуматом натрия, приводящий к повышению эффективности очистки сточных вод до 10 %.

3. Проведено исследование зависимости качества сорбентов от условий их получения. Наиболее оптимальные условия получения сорбентов по промывке раствора HCl, сушка при 200 °С, композиционный состав хвостов ГОК:глина – 1:1 фракционирование 0,5-0,9 мм, температура прокаливания при 800 °С в течение 1 часа.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ МОДЕЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Опытные образцы, приготовленные по методике, описанной в главе 3 на основе ХО ГОК: СУ, СБ и СС – были исследованы с целью определения их эффективности в процессе очистки сточных вод (модельных и реальных), от ионов тяжелых металлов (Fe^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cu^{2+}). Эффективность адсорбции была исследована как стационарным, так и динамическим методом.

4.1 Исследование эффективности очистки сточных вод от ионов железа (III), цинка (II), кадмия (II), меди (II)

Исследование эффективности очистки модельных сточных вод от ионов железа Fe^{3+} , проводили с помощью сорбентов на основе отходов УГОК, БГОК стационарным методом [120].

Были исследованы зависимости снижения концентрации ионов Fe^{3+} в модельных сточных водах при концентрациях 5, 25 и 50 мг/дм³, соответственно, сорбентом СУ и СБ, в том числе модифицированные ГН (типичные примеры кинетических кривых для очистки сточных вод от ионов Fe^{3+} представлены на Рисунках 4.1, 4.2.

Значения эффективности сорбционной очистки модельных сточных вод от ионов Fe^{3+} приведены в Таблице 4.1.

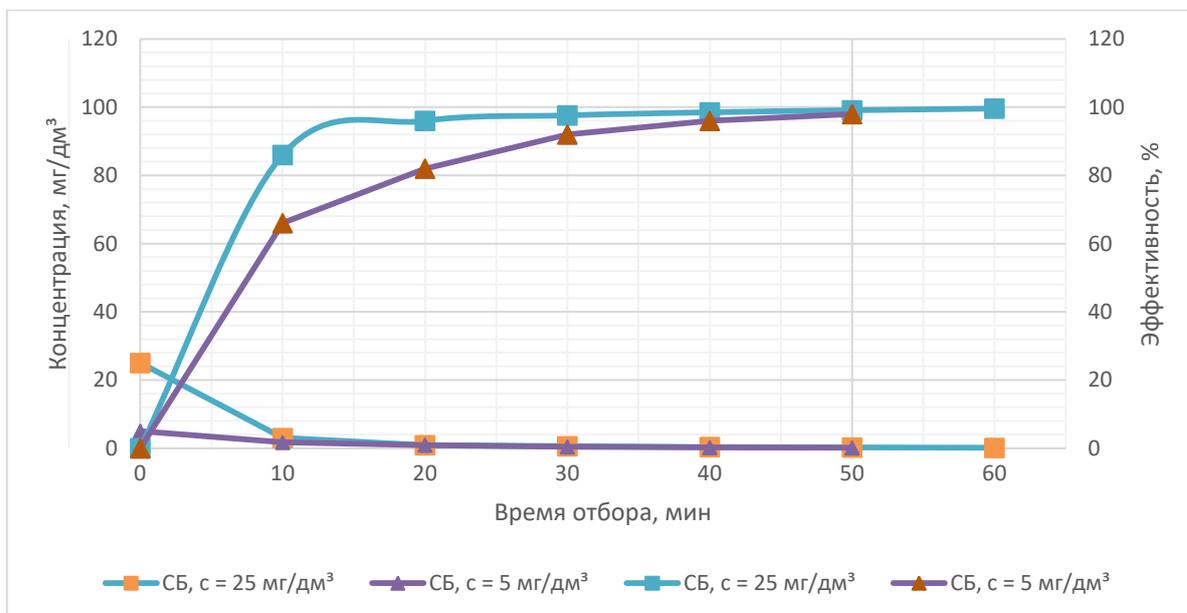


Рисунок 4.1 – Кинетическая зависимость снижения концентрации ионов железа в модельных СВ ($C_{исх} = 25 \text{ мг/дм}^3$ и $C_{исх} = 5 \text{ мг/дм}^3$). Сорбент на основе отходов СУ-ГН

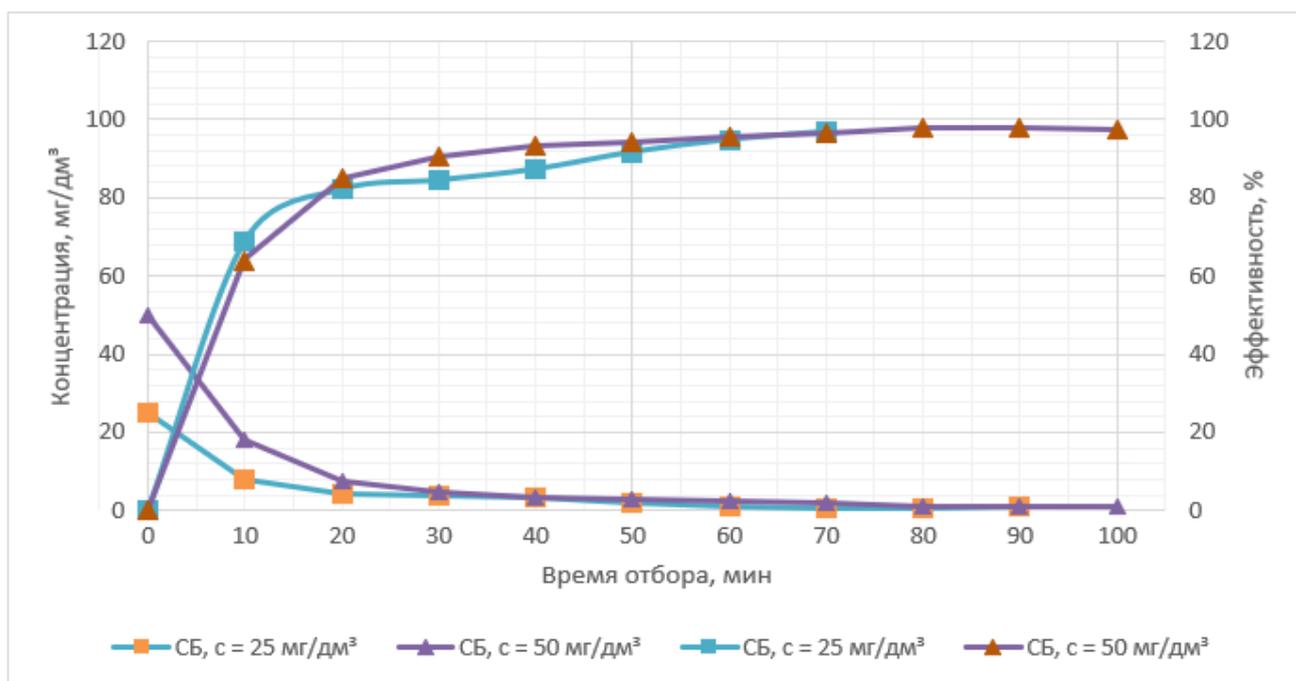


Рисунок 4.2 – Кинетическая зависимость снижения концентрации ионов железа в МСВ при $C_{исх} = 25 \text{ мг/дм}^3$ и $C_{исх} = 50 \text{ мг/дм}^3$. Сорбент СБ и зависимость эффективности очистки от времени

Таблица 4.1 – Зависимость эффективности очистки модельных сточных вод, содержащих ионы железа от времени для различных сорбентов, полученных на основе отходов ГОК

Сорбент	Исходная концентрация ионов железа, мг/дм ³								
	5,0			25,0			50,0		
	Время очистки, мин								
	30	60	90	30	60	90	30	60	90
	Эффективность очистки, %								
СУ (1:1)	40	64	81,2	80	88	97,2	90,6	95,4	98
СБ (1:1)	78	84	-	87,2	94,8	96,4	90,4	95,4	98
СУ-ГН (1:1)	92	98	-	97,6	99,6	-	98,6	99,6	-

Сорбент СБ позволяет достичь степени очистки 98 %.

Результаты экспериментов с использованием сорбента СУ показывают, что степень поглощения достигает максимума – до 97 % (что соответствует концентрации ионов железа – остаточным – до 0,7 мг/дм³, что несколько выше значения ПДК для Fe³⁺ (0,3 мг/дм³, Таблица 4.2) через 90-110 минут.

Таблица 4.2 Значения ПДК в воде для ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов

Вещество	ПДК в хоз.-питьевой воде, мг/дм ³	ПДК для рыб-хоз. водоемов, мг/дм ³	Диапазон начальных концентраций (мг/дм ³) исследуемых в работы
Fe ³⁺	0,3	0,1	0,7-200
Zn ²⁺	1,0	0,01	0,15-170
Cd ²⁺	0,005	0,01	0,1-110
Cr ₂ O ₇ ²⁻	0,05	0,02	0,04-9,8
Нефтепродукты	0,3	0,05	8,3-196
Cu ²⁺	0,1	0,001	1-20

Необходимо отметить, что при исследовании модифицированных гуматами сорбентов СУ-ГН эффективность очистки для модельного раствора Fe^{3+} ($C_0 = 25$ мг/дм³) достигает 99,6 % и остаточная концентрация 0,1 мг/дм³, что существенно ниже ПДК – 0,3 мг/дм³ для воды водных объектов хозяйственно-питьевого водопользования и соответствует ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения (значения ПДК указаны в Таблице 4.2).

Таким образом, адсорбция ионов железа возрастает при модификации сорбентов гуматами. Это может быть связано с образованием устойчивых комплексов Fe^{3+} с фенольными и карбоксильными группами ионов гумата натрия, как известно являющимся хорошими комплексообразователями ионов тяжелых металлов.

Результаты экспериментов очистки модельной сточной воды, загрязненной ионами железа, с помощью различных сорбентов показывают, что наилучшая очистка достигается сорбентами СУ-ГН и составляет 93,8-99,6 % (Таблица 4.1).

Было проведено исследование зависимости величины статической обменной емкости (СОЕ) от равновесной концентрации ионов железа (Рисунок 4.3) в пределах концентрации – 10-200 мг/дм³.

A – статическая обменная емкость (СОЕ) адсорбции, которую определяли по формуле:

$$A = \frac{m}{M_c} = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{M_c}$$

где C_0 и C_p – начальная и равновесная концентрация;

m – масса адсорбируемых ионов;

V – объем раствора (дм³ · 10³);

M_c – масса сорбента (г).

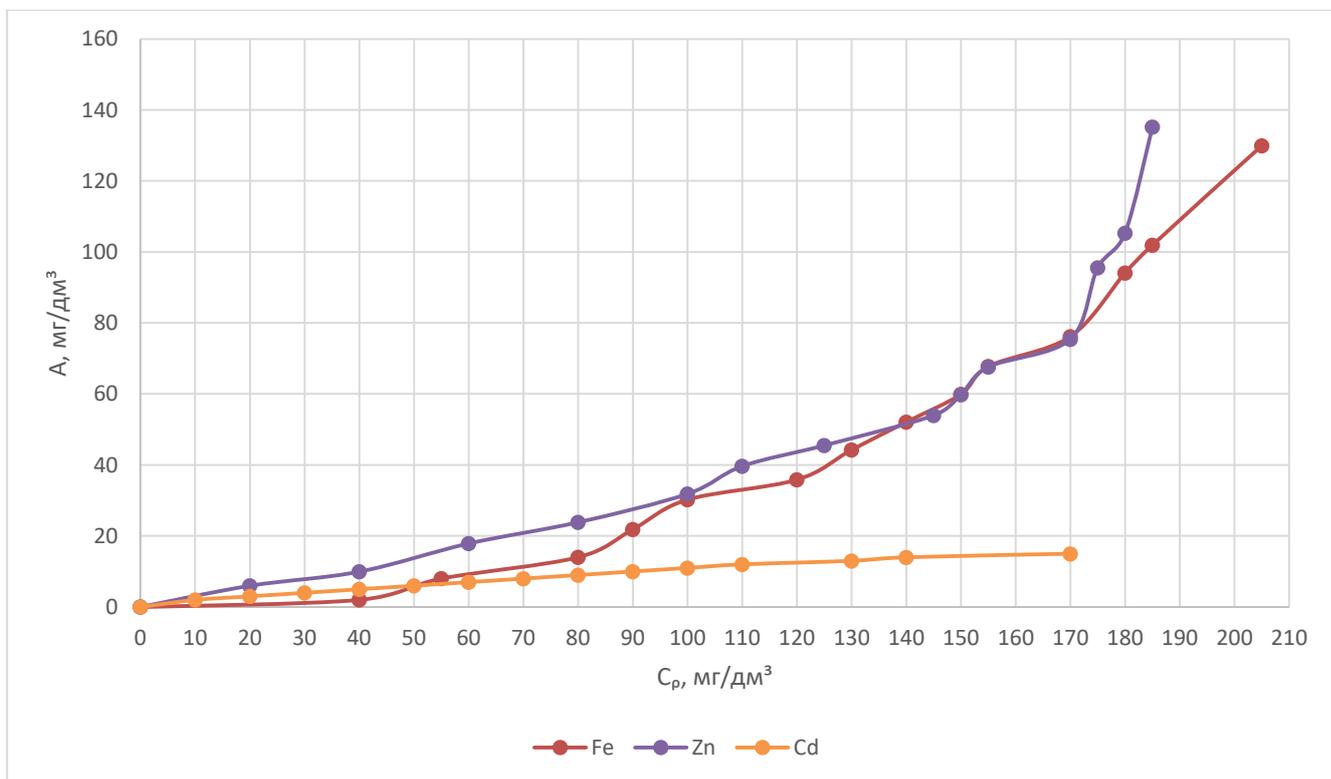


Рисунок 4.3 – Зависимость статистической обменной емкости от равновесной концентрации

Отметим, что концентрация Fe^{3+} до 170-200 мг/дм³ значение СОЕ стремится к пределу 200 мг/г.

4.1.1 Исследование эффективности очистки модельных сточных вод от ионов цинка

Эффективность очистки МСВ от ионов цинка изучена сорбентом на основе отходов УГОК стационарным методом ($C_0 = 0,15-170$ мг/дм³). Исследование зависимости величин СОЕ (A) от равновесной концентрации ионов Zn приведена на Рисунке 4.3.

Необходимо отметить, что при увеличении концентрации Zn^{2+} до значения 110-150 мг/дм³, величина СОЕ стремится к предельному значению A_{∞} – 175-180 мг/г сорбента.

Эффективность сорбционной очистки МСВ от ионов Zn^{2+} была изучена также проточным методом (Таблица 4.3).

Как следует из приведенных данных, наилучшие результаты были получены при использовании сорбента, – модифицированного гуматом натрия. В течение 6 часов сорбент проявлял степень очистки около 98,5 % (остаточная концентрация Zn^{2+} 0,0022 мг/дм³, что существенно меньше ПДК для рыбохозяйственных) (Таблица 4.2) [121].

Таблица 4.3 – Зависимость эффективности очистки МСВ от ионов Zn ($C_0 = 0,15$ мг/дм³) от времени для сорбентов на основе отходов ГОК, в том числе и модифицированных ГН.

Наименования сорбента	Эффективность адсорбции, %					
	30	60	90	120	240	300
Время, мин	30	60	90	120	240	300
СУ	88	92	97	97,2	97,2	97
СУ-ГН	95	96	98	98,3	98,6	98,5

4.1.2 Эффективность очистки модельных и реальных сточных вод, содержащих ионы кадмия (Cd^{2+}) сорбентом на основе отходов УГОК

В работе была исследована эффективность очистки модельных сточных вод от ионов кадмия сорбентами на основе отходов УГОК, полученных при разных температурах и компонентных соотношениях УГОК-Г стационарным (Рисунок 4.3) и динамическим методом (Рисунок 4.4, 4.5, Таблица 4.4).

При исследовании зависимости величин СОЕ от концентрации Cd^{2+} показано, что с ростом C_p (Cd^{2+}) до 150-170 мг/дм³, значения СОЕ – А – стремиться к 15 мг/г, что в 10-13 раз меньше величин СОЕ дм Fe^{3+} и Zn^{2+} .

Типичные зависимости эффективности очистки модельного ионов раствора кадмия от времени отбора проб приведены на Рисунках 4.4 и 4.5.

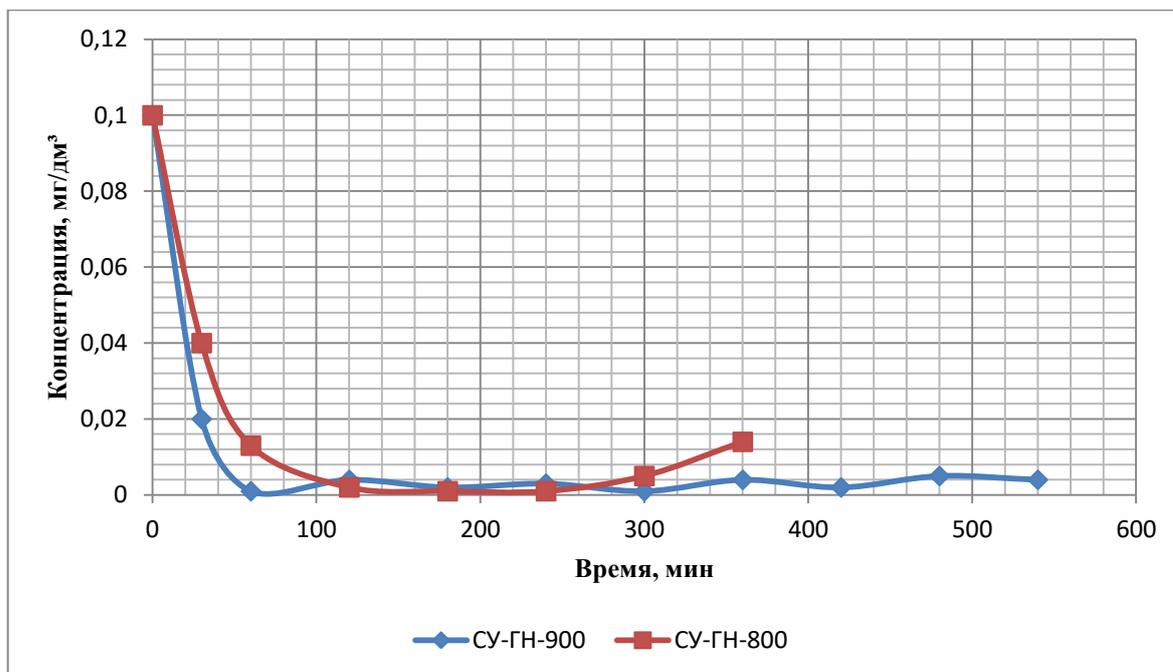


Рисунок 4.4 – Кинетическая зависимость концентрации ионов кадмия в процессе очистки модельных сточных вод, $C_0 = 0,1 \text{ мг/дм}^3$ (сорбенты СУ-ГН-800 и СУ-ГН-900, динамическим методом)

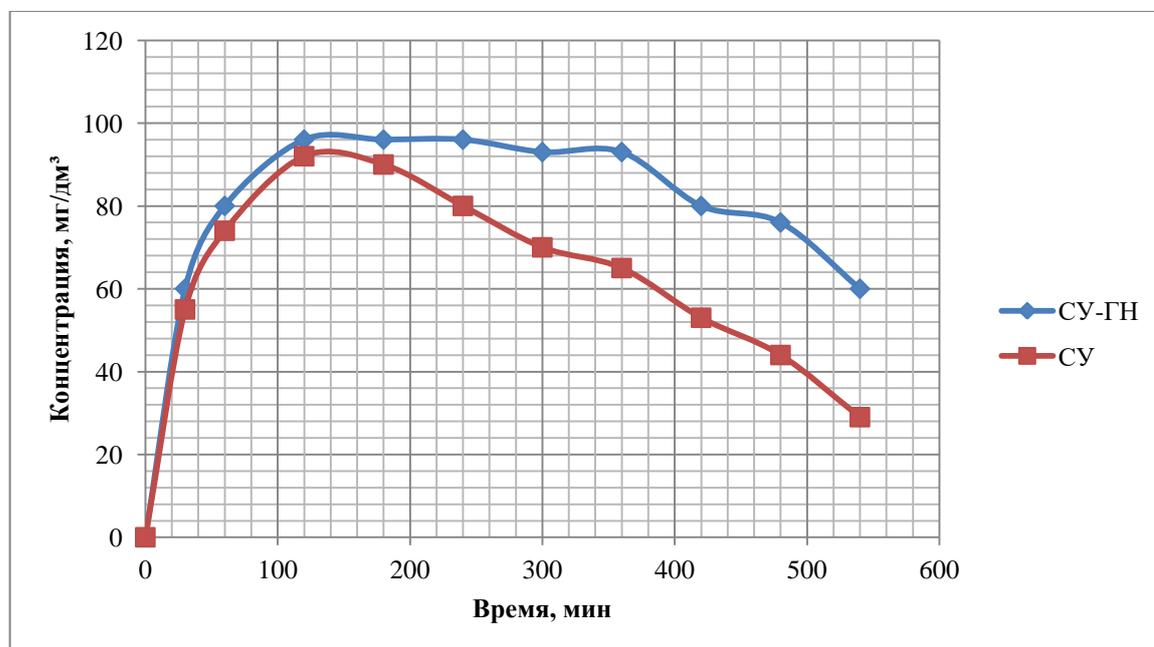


Рисунок 4.5 – Зависимость эффективности очистки модельного раствора, содержащего Cd^{2+} ($0,1 \text{ мг/дм}^3$) (сорбенты СУ (700 °C) и СУ-ГН (700 °C), динамический метод)

Отметим, что адсорбция ионов кадмия существенно увеличивается при модификации сорбентов гуматами, что очевидно связано с образованием комплексов Cd^{2+} с карбоксильными и фенольными группами гуматов.

Наилучшие результаты были получены при использовании сорбента СУ-ГН при температуре прокаливания 900 °С. Через 120 пропускания через колонку с сорбентом достигалась 98 % степень очистки (Таблица 4.4), что соответствует концентрации Cd^{2+} 0,002 мг/дм³, что существенно ниже ПДК как для хозяйственно-питьевого, так и для рыбохозяйственного для ионов кадмия (Таблица 4.2).

Таблица 4.4 - Эффективность адсорбции модельных стоков (растворов ионов тяжелых металлов) в зависимости от состава адсорбента, условий его получения (режим проточный для Fe^{3+} , Cd^{2+} , стационарный для $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Cu^{2+})

Металлы	Концентрация, мг/дм ³	Состав сорбента *	Температура прокаливания сорбента, °С	Степень очистки, %
Fe^{3+}	0,7	СУ (1:1)	400	94,3
		СУ (1:1)	600	98,6
		СУ (1:1)	800	95,7
		СУ (1:1)	900	98,0
		СУ (1:1)	1000	98,6
		СУ-ГН (1:1)	900	99,9
Cd^{2+}	0,1	Г	600	96,0
		Г	800	99,0 (240 мин)
		Г	900	88,0
		Г	800	98,0
		СУ (1:1)	600	92,0
		СУ (1:1)	800	98,0 (до 300 мин)

Продолжение таблицы 4.4

Металлы	Концентрация, мг/дм ³	Состав сорбента *	Температура прокаливания сорбента, °С	Степень очистки, %
Cd ²⁺	0,1	СУ (1:1)	900	95,0
		СУ (1:1)	700	96,0
		СУ (1,5:1)	600	95,0
		СУ (9:1)	600	95,0
		СУ (1,5:1)	800	97,0
		СУ (9:1)	800	99,0 (до 360 мин)
		СУ (1,5:1)	900	95,0
		СУ (9:1)	900	98,0 (до 60мин)
		СУ-ГН (1:1)	800	99,0
		СУ-ГН (1:1)	900	98,0
	0,5	СУ-ГН (1:1)	900	98,0
0,014	СУ-ГН (1:1)	900	98,0-96,0	
Cr ₂ O ₇ ²⁻	0,029	СУ-ГН (1:1)	900	99,9
Cu ²⁺	0,1	СУ (1:1)	900	95,0
		СУ-ГН (1:1)	900	90,0
		СУ-ГН	700	99,9

Было проведено исследование очистки реальных сточных вод АО «Уфимское приборостроительное производственное объединение» – условно называемых «цианистый поток» (АО «УППО»), содержащих ионы Cd²⁺, Cr₂O₇²⁻ и других тяжелых металлов. Исходная концентрация ионов кадмия составляла 0,014 мг/дм³ [125].

При очистке сточных вод АО «УППО» от ионов кадмия сорбентом СУ-900 эффективность очистки «цианистого потока» достаточно низка - 64,3 %. Возможно,

это связано с присутствием катионов других катионов тяжелых металлов, а также анионов и других примесей «цианистого потока» вследствие преимущественной адсорбции которых эффективность адсорбции Cd^{2+} снижается. Однако и при этих условиях остаточная концентрация Cd^{2+} $0,005 \text{ мг/дм}^3$, что ниже значений для водоемов рыбохозяйственных и соответствует значениям для хозяйственно-питьевого водопользования (Таблица 4.2).

Таким образом, анализируя данные Таблицы 4.4 можно сделать выводы о том, что эффективность адсорбции тяжелых металлов в используемом ряду сорбентов на основе природных материалов максимальна для состава 50:50 и температур прокаливания $800\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ как уже было отмечено во главе 3.

Модификация гуматом натрия поверхности сорбентов на основе глины, отходов ГОК во всех случаях приводит к существенному повышению эффективности (до $98\text{--}99,9 \%$) адсорбции тяжелых металлов из модельных сточных вод (Таблица 4.2).

Данные, полученные в настоящей работе согласуются с работой Тейлор и М. Тэнг [5], которые обнаружили, что сорбция кадмия каолинитом увеличивается с ростом концентрации гуминовых кислот в растворе и pH раствора. Показано, что при высоком pH и низкой ионной силе молекулы гуминовых кислот адсорбированы и растягиваются в плоскости на поверхности глины. Наоборот, низкий pH и высокая ионная сила приводят к большей толщине гуминового слоя, так как гуминовые вещества сворачиваются в растворе до адсорбции. Это согласуется с теорией, предложенной Марфи с коллегами [6], в соответствии с которой относительно свернутая конформация гуминовых веществ развивается при высокой ионной силе и низком pH, и конфигурация гуминовых веществ в растворе может определять их поверхностную структуру. Адсорбция и связывание в комплексы катионов металлов гуминовыми веществами и глинистыми минералами увеличивается при высоких pH.

В нашем случае адсорбция молекул гуматов происходит на этапе получения сорбентов алюмосиликатной природы при высоких $\text{pH} = 10\text{--}11$, то есть гуматы присутствуют, по-видимому, в плоской конфигурации, что в дальнейшем и приводит к повышению адсорбции ионов тяжелых металлов.

4.1.3 Исследование эффективности очистки модельных сточных вод от ионов меди сорбентами на основе отходов производств

Исследования эффективности очистки модельных растворов, содержащих ионы меди (Cu^{2+}) в концентрациях (0,98-9,8 мг/дм³), были проведены стационарным методом с использованием сорбентов на основе отходов УГОК (СУ, СУ-ГН) и БГОК (СБ).

В качестве сорбента сравнения были также использован сорбент БАУ-А (ГОСТ 6217-74, производство ООО «Пермский завод УралХимСорб»).

Кинетические кривые для очистки модельных сточных вод от ионов меди различными сорбентами на основе отходов производств при $C_{\text{исх}} = 9,8$ мг/дм³ приведены на Рисунке 4.6.

Отметим, что значение величины эффективности очистки с использованием сорбентов СУ и СБ достаточно близки для процесса очистки от ионов меди (II), а наибольшая эффективность очистки от ионов Cu^{2+} достигается с помощью сорбента СУ-ГН.

Значение эффективности очистки модельных сточных вод, содержащих ионы меди для использованных в работе сорбентов, а также сорбентов сравнения представлены в Таблице 4.5.

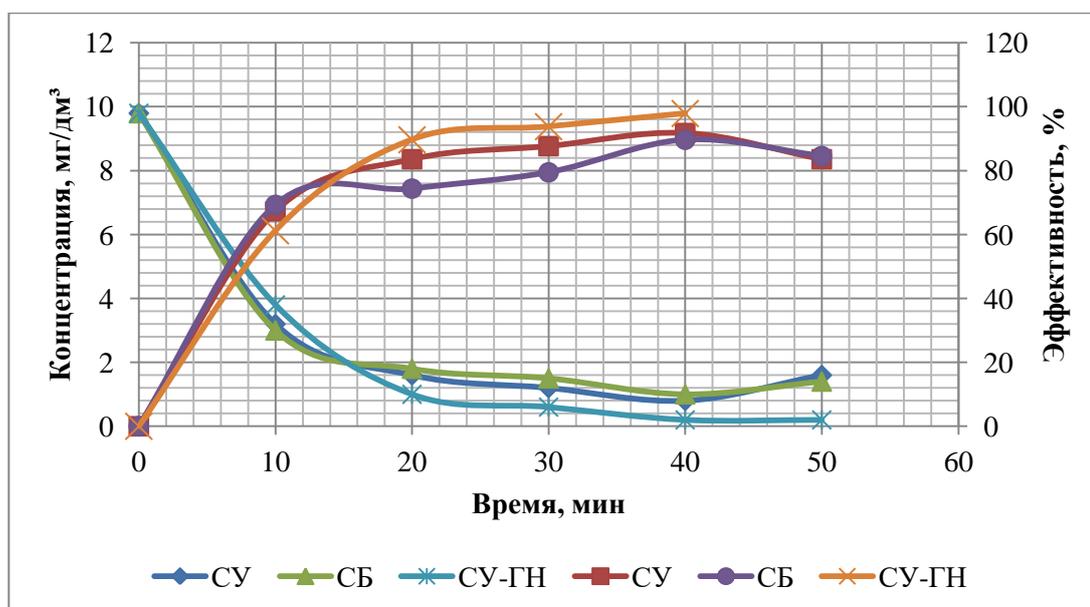


Рисунок 4.6 – Кинетическая зависимость снижения концентрации ионов меди и эффективность очистки в модельных СВ

($C_{исх}$

= 9,8 мг/дм³; сорбенты СУ, СУ-ГН, СБ)

Таблица 4.5 – Эффективность очистки модельных сточных вод, содержащих ионы Cu^{2+} с помощью сорбентов на основе отходов ГОК и сорбентов сравнения

Наименование Сорбент	Исходная концентрация ионов меди, мг/дм ³								
	0,98			9,8			19,6		
	Время, мин								
	10	30	50	10	30	50	10	30	50
	Эффективность адсорбции, %								
СУ (900 °С)	5,1	29,5	97,9	79,5	87,7	97,6	82,6	91,7	96,4
СУ-ГН (900 °С)	29,5	99,9	99,9	85,9	97,6	98,8	89,7	96,4	97,6
БАУ-А	5,1	29,5	98	85,8	98,8	90,5	89,7	95,5	90,8
СБ (900 °С)	-	-	-	69,3	79,5	84,6	-	-	-

Характеризуя эффективность очистки модельных сточных вод от ионов меди с использованием сорбентов на основе отходов ГОК, необходимо подчеркнуть, что

для сорбентов СУ-900; СУ-ГН-900 эта величина достигает 97,6-99,9 %, в то время как для БАУ-А не превышает 90,5-98 %. Для исходных концентраций 0,98 и 9,8 мг/дм³ (Таблица 4.5) значения остаточных концентраций для очистки гуматосодержащим сорбентом СУ-ГН – 0,000098 мг/дм³ и 0,11 мг/дм³ соответственно, первое значение не превышает ПДК рыбохозяйственных 0,001 мг/дм³ (Таблица 4.3). Таким образом, для модельной СВ, содержащие ионы меди сорбенты можно расположить в порядке возрастания эффективности: СВ (69-84 %) < БАУ-А (82-98,8 %) < СУ (96,4-99,9 %) < СУ-ГН-900 (97,6-99,9 %). Сорбенты СУ и СУ-ГН могут быть эффективны при концентрациях Cu^{2+} 0,98 мг/дм³ и ниже применимы в процессах доочистки сточных вод.

4.2 Эффективность очистки модельных и реальных сточных вод от анионов бихромата сорбентами на основе отходов производства

Эффективность очистки модельных и реальных растворов, содержащих ионы хрома (Cr^{6+}) в виде $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в концентрациях (2-40 мг/дм³), была изучена статическим методом с использованием сорбентов СУ (ХО:Г=1:1, температура подготовки 900 °С), в том числе модифицированных ГН-1 %.

В качестве сорбента сравнения был также использован сорбент БАУ-А.

Типичные примеры кинетических кривых очистки модельных СВ от ионов хрома сорбентами СУ-900; СУ-ГН-900 представлены на Рисунках 4.7, 4.8.

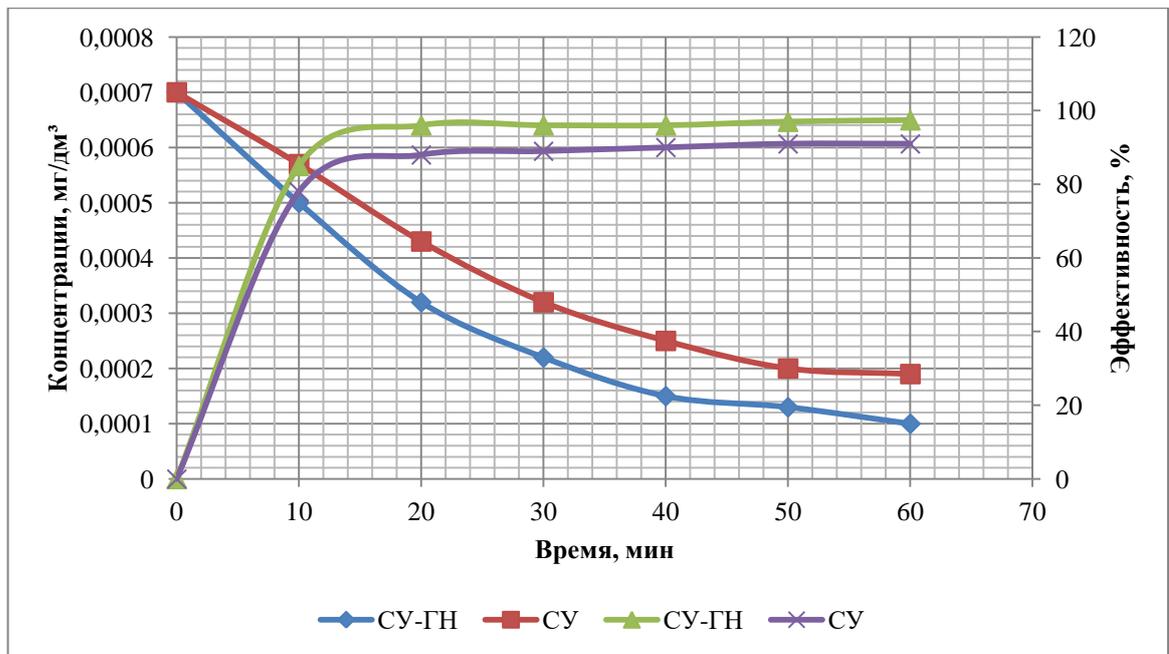


Рисунок 4.7 – Кинетическая зависимость снижения концентрации Cr(VI) и зависимость эффективности очистки модельной сточной воды ($C_{\text{исх}} = 2 \text{ мг/дм}^3$, сорбенты СУ, СУ-ГН при температуре прокаливания $900 \text{ }^\circ\text{C}$)

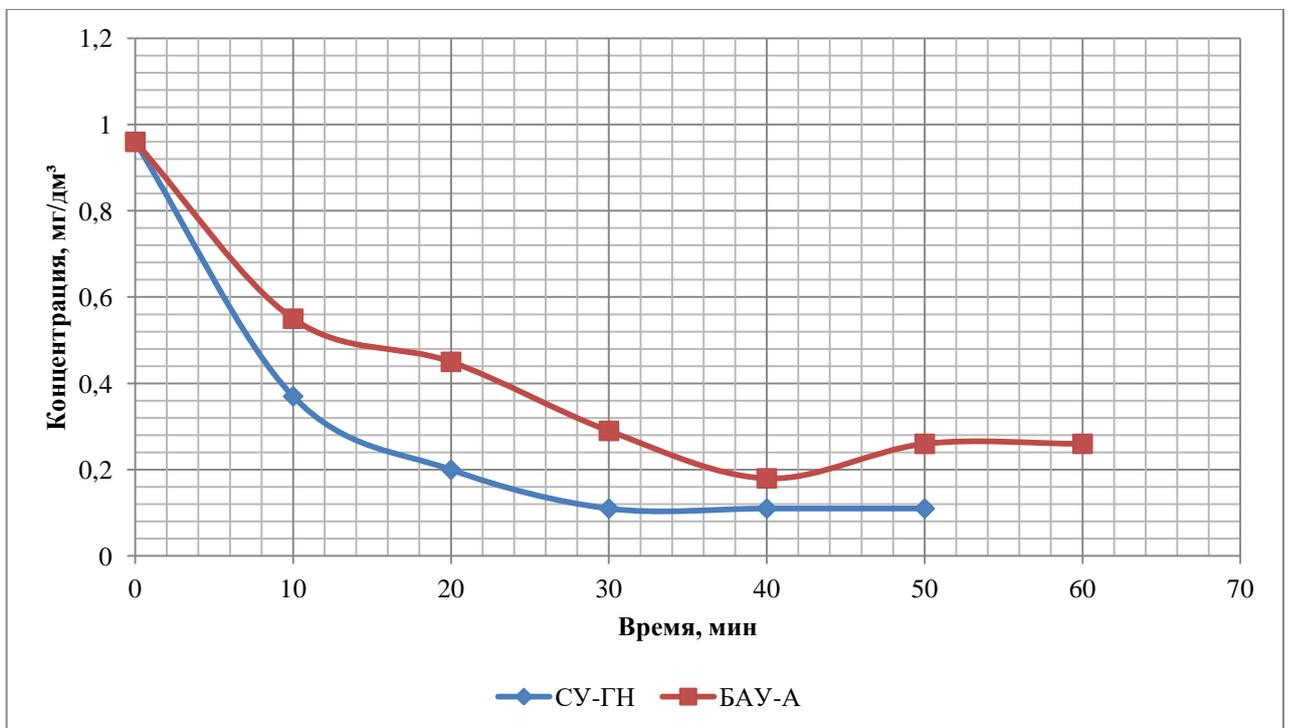


Рисунок 4.8 – Кинетическая зависимость снижения концентрации $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в модельной сточной воде ($C_{\text{исх}} = 20 \text{ мг/дм}^3$ сорбенты СУ-ГН- $900 \text{ }^\circ\text{C}$, БАУ-А)

Эффективность очистки модельных СВ от бихромат-ионов значительно увеличивается при использовании сорбентов, модифицированных гуматами натрия, и составляет 97,4-99,7 % (Таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Эффективность очистки модельных сточных вод, содержащих ионы хрома для различных сорбентов

Наименование Сорбент	Исходная концентрация ионов хрома, мг/дм ³								
	2			20			40		
	Время, мин								
	10	30	60	10	30	50	10	30	60
	Эффективность адсорбции, %								
СУ-900 °С	81,5	89,0	98,0	50,0	85,0	90,1	97,1	98,2	99,2
СУ-ГН-900 °С	97,6	98,7	99,4	95,7	97,4	97,4	98,7	99,4	99,7
БАУ-А	81,5	89,0	93,0	83,5	98,5	87,0	98,6	99,2	93,5

Если для катионов (Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) такое поведение сорбентов, модифицированных гуматами может быть объяснено образованием комплексов с функциональными группами кислотного характера (карбоксильные, фенольные, то и для бихромат-ионов возможно предложить акцентирование функциональными группами, содержащими амино- и аминокислотные, пептидные фрагменты.

Сорбент БАУ-А позволяют достичь степени поглощения 93,0-99,2 %, то есть эффективность его несколько ниже, чем у сорбентов СУ-900 и СУ-ГН-900 по отношению к ионам $Cr_2O_7^{2-}$.

Таким образом сорбенты можно расположить в порядке возрастания эффективности очистки модельных СВ от бихромат-ионов: БАУ-А (93,0-99,2 %) < СУ-900 (90,1-99,2 %) < СУ-ГН-900 (97,4-99,7 %). Для исходных концентраций бихромата 2 и 40 мг/дм³ остаточная концентрация после очистки сорбентом СУ-ГН

составляют 0,006 и 0,120 мг/дм³ соответственно при ПДК для Cr₂O₇²⁻ 0,020 мг/дм³ для вод рыбохозяйственного назначения.

Эффективность реальных и модельных сточных вод от ионов хрома исследовали с помощью сорбентов СУ-900 и СУ-ГН-900 динамическим методом.

При очистке модельных сточных вод, содержащих Cr₂O₇²⁻ ионы (C₀ = 0,5 мг/дм³) сорбент СУ-900 °С позволяет достичь степени поглощения 98 %.

Сорбент СУ-ГН-900 °С – дает 99 % (степень очистки) после 40 мин. пропускания (C₀ = 0,5 мг/дм³): остаточная концентрация для 0,005 мг/дм³ – ниже ПДК для ионов бихромата.

Эффективность очистки реальных сточных вод от ионов хрома сорбентом СУ, прокаленный при 900 °С, была показана на примере сточных вод АО «Уфимское приборостроительное производственное объединение» (АО «УППО»). Было проведена очистка хромистых стоков (C₀ = 0,03 мг/дм³) условно называемых «хромистый поток». Эффективность адсорбции составила 95 % через 100 минут, остаточная концентрация 0,15 мг/дм³

В результате при использовании сорбента СУ-ГН-900 °С при очистке хромистого потока C₀ = 0,03 мг/дм³: через 20 мин степень поглощения достигает 96,9 % (рисунок 4.9), через 60 минут – 99,9 %, конечная концентрация после очистки 0,00003 мг/дм³, что более чем в 66 раз ниже ПДК для Cr₂O₇²⁻ – 0,02 мг/дм³ (рыбохозяйственного назначения, Таблица 4.2).

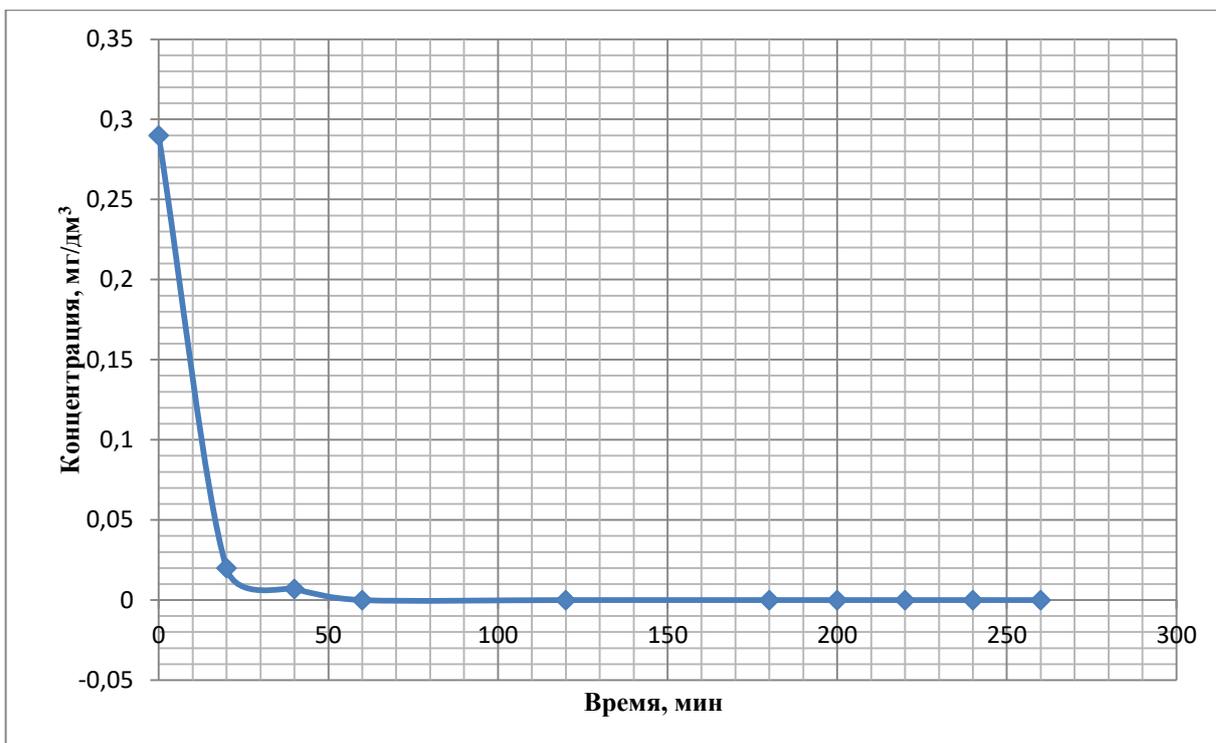


Рисунок 4.9 – Зависимость эффективности очистки сточных вод АО «УППО» от времени отбора проб. Сорбент СУ-ГН–900

Также при очистке сточных вод АО «УППО» (цианистый поток) $C_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,03 \text{ мг/дм}^3$ сорбентом СУ-ГН-900: остаточная концентрация бихромат-ионов после адсорбции $4 \cdot 10^{-5} \text{ мг/дм}^3$, что в 500 раз ниже ПДК (Таблица 4.2).

4.3 Определение эффективных констант скорости процесса адсорбции модельных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов с использованием сорбентов

Было проведено исследование кинетических закономерностей процесса адсорбции в стационарном режиме модельных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов (Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) с использованием сорбентов СУ, СБ, СУ-ГН. В соответствии с уравнением процесса адсорбции псевдо-первого порядка (C^{-1}) зависимость концентрации от времени имеет вид:

$$\ln C = C_0 - k_{\text{эфф}} \cdot t, \quad (4.1)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов, г/л;

C – текущая концентрация ионов тяжелых металлов момент времени t ;

$k_{\text{эфф}}$ – эффективная константа скорости процесса адсорбции;

t – время, сек.

Проведено спрямление зависимости $\ln C$ от t в координатах уравнения псевдопервого порядка. Результаты приведены на Рисунках 4.10, 4.11. Значения эффективных констант скорости адсорбции и коэффициентов корреляции представлены в Таблице 4.10.

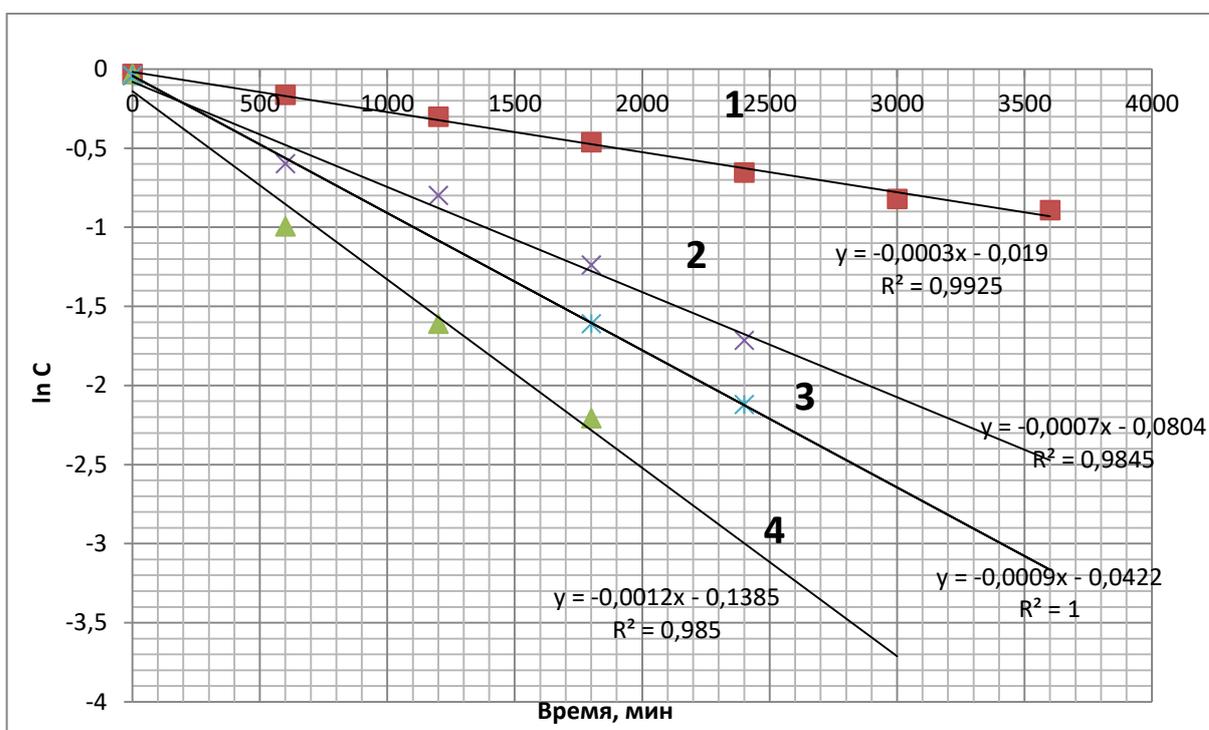


Рисунок 4.10 – Логарифмическая зависимость концентрации ионов хрома от времени для сорбентов: 1 – СУ, 2 – БАУ-А, 3 – СБ и 4 – УГОК + ГН

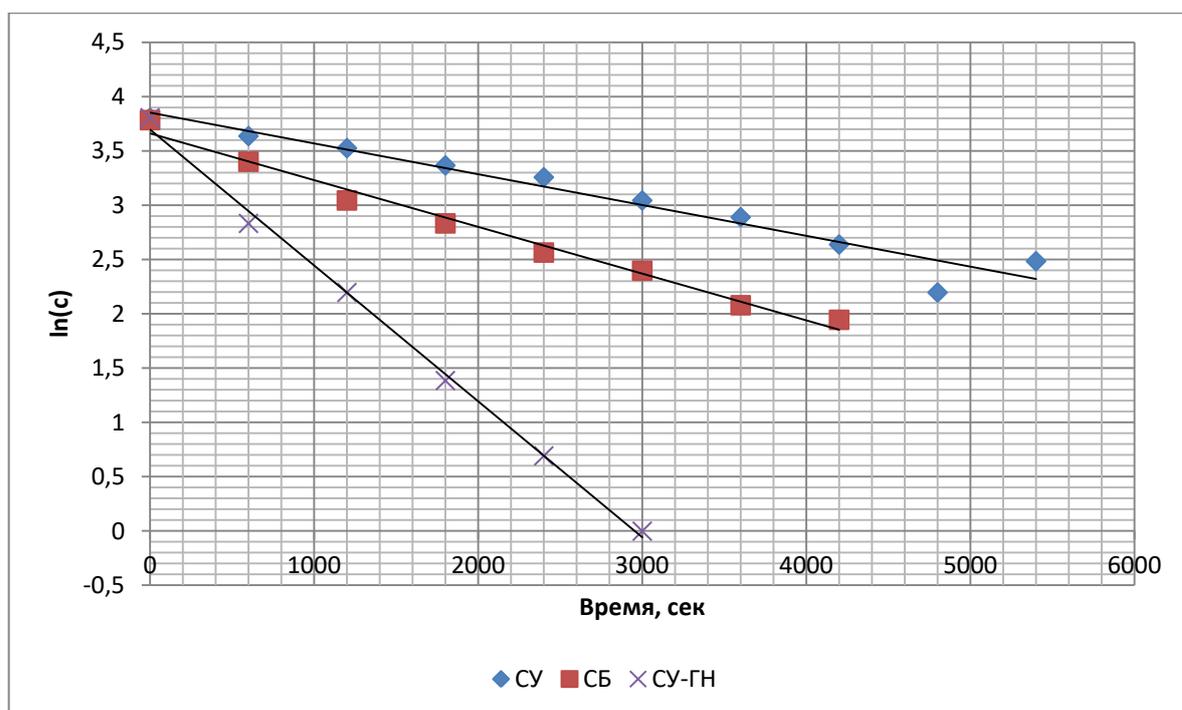


Рисунок 4.11 – Логарифмическая зависимость концентрации ионов меди от времени для сорбентов СУ, СБ, СУ-ГН

Таблица 4.7 – Зависимость эффективности адсорбции модельных стоков (растворов тяжелых металлов) и эффективность константы скорости адсорбции в зависимости от состава адсорбента (t прокалывания 800 °С проточный режим)

Металлы	Концентрация, мг/дм ³	Состав сорбента *	Степень очистки, α, %	Эффективная константа скорости, $k \cdot 10^4, c^{-1}$	Коэффициент корреляции, r
Fe (III) ^{1,2}	0,7-50	СБ (1:1)	95,0-98,0	4,0	0,9851
		СУ (1:1)	95,0-98,5	3,0	0,9075
		СУ-ГН (1:1)	98,0-99,9	13,0	0,9968
Cd (II) ²	0,014-0,5	СУ (1:1)	98,0	2,0	0,8664
		СУ-ГН (1:1)	98,0	9,0-13,0	0,9707
Cr ₂ O ₇ ²⁻¹	2-40	СУ (1:1)	98,0-99,2	3,8	0,9900
		СУ-ГН	99,0-99,7	8,5	0,9900

Продолжение таблицы 4.7

Металлы	Концентрация, мг/дм ³	Состав сорбента *	Степень очистки, α, %	Эффективная константа скорости, $k \cdot 10^4, c^{-1}$	Коэффициент корреляции, r
		СС	87,5	9,0	0,9200
		БАУ-А	94,5-99,0	5,2	0,9500
Cu (II) ¹	1-20	СБ (1:1)	79,0-84,6	7,0	0,9926
		СУ	83,6-99,0	5,0	0,9905
		СУ-ГН (1:1)	97,9-99,9	11,0	0,9976
		СС	90,5-95,3	7,0	0,9811
		БАУ-А	90,0-98	-	-
Zn (II) ²	0,15-150	СУ (1:1)	97,0-98,0	11,0	0,9903

1-стационарный режим, 2-проточный режим

Линейный угловой коэффициент (тангенс угла наклона) соответствует эффективным константам скорости адсорбции псевдопервого порядка. Они находятся в пределах величин $k = (3-5) \cdot 10^{-4} c^{-1}$ для Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} (СУ) и $k = (10-13) \cdot 10^{-4} c^{-1}$ (СУ-ГН). Необходимо подчеркнуть, что эффективная константа скорости процесса адсорбции возрастает в ряду сорбентов $СС < СУ \sim СБ \sim БАУ-А < СУ-ГН$, как для катионов железа, кадмий и меди, так и анионов $Cr_2O_7^{2-}$. Аналогичная картина наблюдается и для эффективности. Значения эффективных констант скорости адсорбции для сорбента сравнения БАУ-А по отношению к ионам Cu^{2+} и $Cr_2O_7^{2-}$ ниже максимальных значений для СУ-ГН. Наибольшие значения величин эффективности и константы процесса адсорбции ионов тяжелых металлов получены для сорбента на основе отходов УГОК, модифицированных гуматами [122].

Таким образом, сорбенты на основе отходов ГОК и их модифицированные гуматами варианты эффективны для доочистки сточных вод, содержащих ТМ, в концентрациях 1-2 мг/дм³ и ниже.

4.4 Определение статической емкости и удельной поверхности сорбентов, полученных на основе промышленных отходов по метиленовому голубому

Было проведено определение статической емкости сорбентов и удельной поверхности сорбентов по метиленовому голубому (МГ) из водного раствора. Результаты определения данных величин, полученных на основе отходов УГОК и БГОК, отходов добычи бурого угля, представлены в Таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Значения удельной поверхности и емкости сорбента по метиленовому голубому для сорбентов СУ и СБ (с разным содержанием хвостов и глины, полученных при разных температурах)

Наименование сорбента	Концентрация, г-экв/дм ³		Статическая емкость E, экв/г		Удельная поверхность S, м ² /г
	исходная	равновесная	мг/г	г-экв/дм ³	
СУ (1:1) 900	0,0560	0,0016	17,4000	$5,44 \cdot 10^{-5}$	31,3
СБ (1:1) 900	0,0920	0,0027	28,3000	$8,9 \cdot 10^{-5}$	51,2
СУ- ГН (1%) (800)	0,0130	0,0004	40,2000	$12,6 \cdot 10^{-5}$	72,5
СУ (1:1) 900	0,0100	0,0030	22,3000	$7 \cdot 10^{-5}$	40,3
СУ-ГН (1 %) (800)	0,0100	0,0030	30,1000	$9,7 \cdot 10^{-5}$	54,8
СУ (1:1) 900	0,0100	0,0010	28,4000	$8,9 \cdot 10^{-5}$	51,8
СУ (1:1) 800	0,0100	0,0032	20,7000	$6,5 \cdot 10^{-5}$	37,4
СУ (1:1) 600	0,0100	0,0035	20,7000	$6,5 \cdot 10^{-5}$	37,4
СУ (9:1) 900	0,0100	0,0070	17,9000	$5,6 \cdot 10^{-5}$	32,2
СУ (9:1) 800	0,0100	0,0080	13,7000	$4,3 \cdot 10^{-5}$	24,8
СУ (1,5:1) 900	0,0100	0,0044	9,3000	$2,9 \cdot 10^{-5}$	16,7
СУ (1,5:1) 800	0,0100	0,0057	5,1000	$1,3 \cdot 10^{-5}$	9,2

Удельная поверхность рассчитана по величине ёмкости обмена. Площадь, занимаемая одним катионом МГ-«Посадочная площадка» одного катиона МГ равна $95,6 \cdot 10^{-22} \text{ м}^2$ (по данным рентгеноструктурного анализа). Если предположить, что предельно сорбированное количество МГ соответствует мономолекулярному слою красителя, то величину удельной поверхности можно рассчитать по формуле:

$$S = E \cdot N_A \cdot W_0, (\text{м}^2/\text{г}),$$

где E – величина ёмкости сорбента относительно МГ в экв/г;

N_A – постоянная Авогадро;

W_0 – площадь, занимаемая одним катионитом МГ.

Максимальная ёмкость по МГ наблюдается (Таблица 4.8) для сорбентов СУ(1:1) 800 (900) и СБ (1:1) 900 и для модифицированных сорбентов СУ-ГН (800, 900).

Полученные результаты по адсорбции МГ согласуются данными, полученными для тяжелых металлов (Fe^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}), о том, что оптимальный состав и температура термической модификации сорбентов: 50 на 50 % - хвосты-глина и 900 °С, соответственно. Кроме того, следует отметить, что полученные значения статической ёмкости МГ (28-40 мг/г) и удельной поверхности, полученных сорбентов на основе отходов ГОК (51-72 мг/г). 5-10 раз выше значений ёмкости адсорбции по МГ таких сорбентов как активированный уголь на базе бурого угля по МКУ полиметилксилосин (энтерогель).

Однако, по отношению к таким сорбентам как активированные угли ОУ-А, ОУ-Б, УБФ, диосмектит (магний-аллюмосиликатный природного происхождения сорбционная ёмкость по МГ в 4-14 раз меньше. Т.е. можно сделать вывод, что полученные на основе отходов ГОК имеют средний уровень значений величин сорбционной ёмкости – как по МГ, так и по тяжелым металлам и нефтепродуктам [123].

4.5 Определение термодинамических параметров процесса адсорбции ионов тяжелых металлов с использованием сорбентов на основе отходов ГОК.

Было проведено исследование зависимости влияния температур на процесс адсорбции тяжелых металлов с использованием сорбентов на основе отходов УГОК и глины на примере модельных сточных вод, содержащих ионы Fe^{3+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} соответственно.

На Рисунке 4.12-4.14 приведены изотермы адсорбции – зависимости величины A – статическая обменная емкость адсорбции (моль/г) от C_p (адсорбции ионов Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} при различных температурах (293, 288, 283 К) , где

$$A = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V_p = \frac{\Gamma}{m}$$

где C_0 и C_p – исходные и равновесные концентрации ионов металлов, ммоль/дм³

V_p – объем раствора, дм³

m – масса сорбента, г

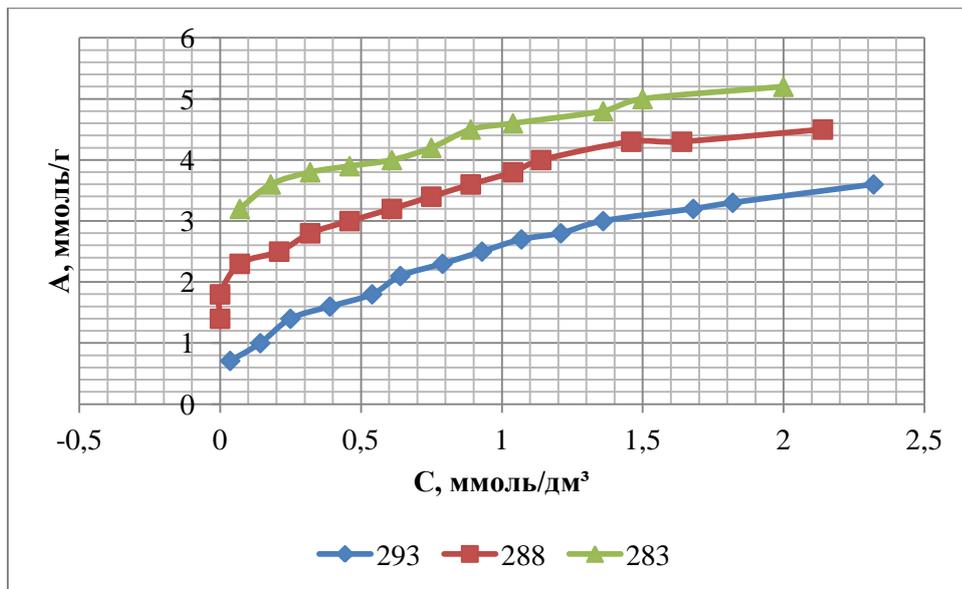


Рисунок 4.12 – Изотермы адсорбции для ионов Fe (III) с использованием сорбента СУ при температурах (К): 1 – 293 К, 2 – 288 К, 3 – 283 К соответственно

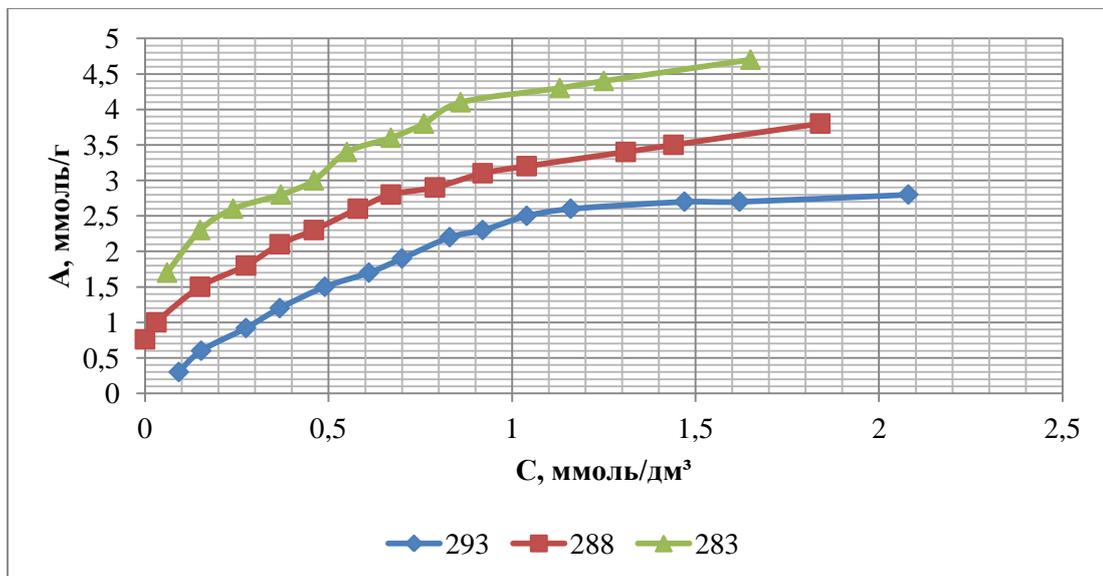


Рисунок 4.13 – Изотермы адсорбции для ионов Zn с использованием сорбента СУ при температурах (К): 1 – 293 К, 2 – 288 К, 3 – 283 К соответственно

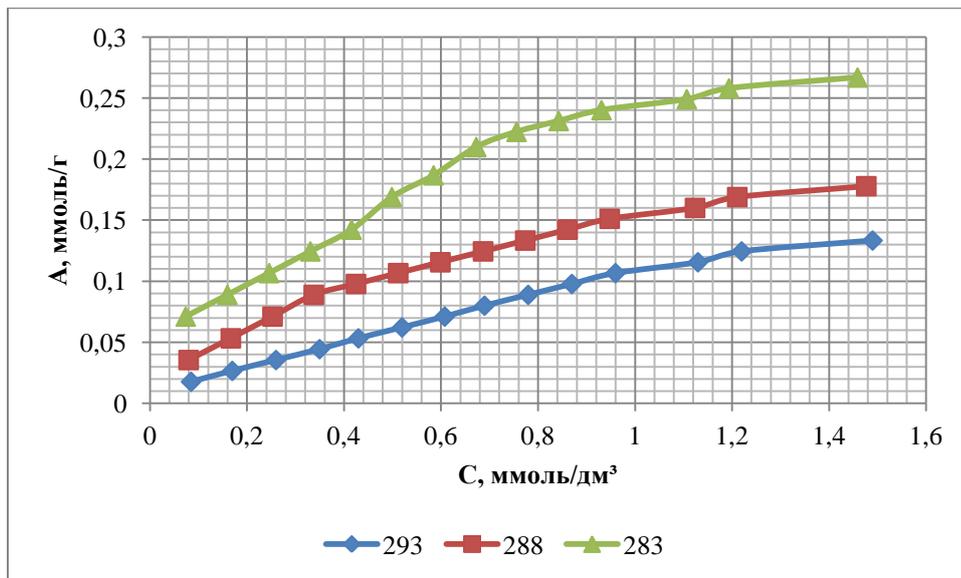


Рисунок 4.14 – Изотермы адсорбции для ионов Cd с использованием сорбента СУ при температурах (К): 1 – 293 К, 2 – 288 К, 3 – 283 К соответственно

Для описания процесса адсорбции были использованы несколько моделей: Ленгмюра (мономолекулярная адсорбция):

$$A = A_{\infty} \frac{K_p \cdot C_p}{1 + K_p \cdot C_p}$$

где K_p – константа равновесия адсорбции

A_{∞} - величина предельной емкости адсорбции (максимальная статическая обменная емкость)

или в линейной форме
$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K_p \cdot C_p}$$

где $\frac{1}{A_{\infty}}$ - отсечение

$\frac{1}{A_{\infty} \cdot K_p}$ - тангенс угла наклона

Примеры зависимости значений величин A^{-1} от C_p^{-1} для адсорбции ионов Cd^{2+} с использованием сорбента СУ (1:1) приведены на Рисунке 4.15.

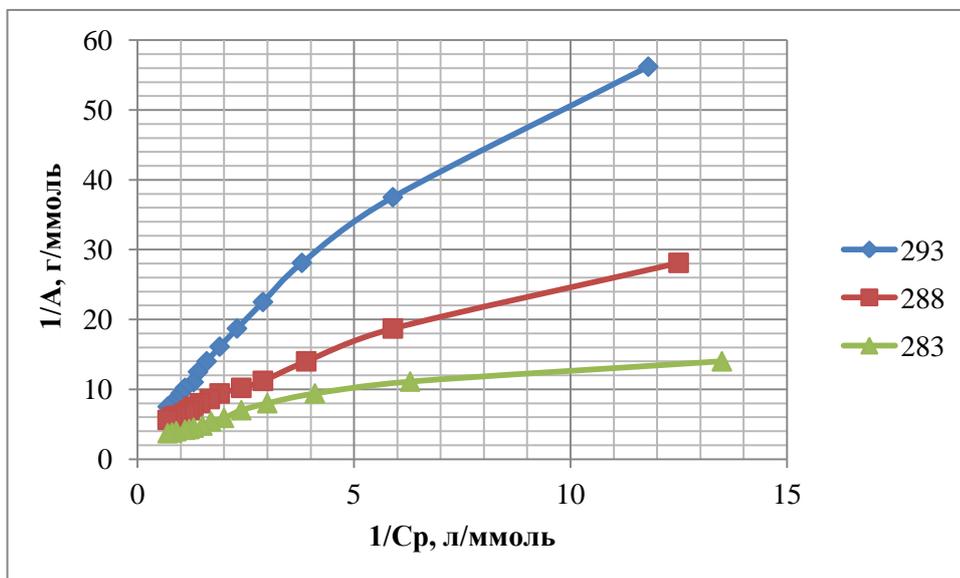


Рисунок 4.15 – Зависимости $\frac{1}{A}$ от $\frac{1}{C_p}$ для ионов Cd с использованием сорбента СУ при температурах (К): 1 – 293, 2 – 288, 3 – 283 соответственно

По величинам отсечения и тангенса угла наклона, полученных в рамках уравнения Ленгмюра и их отношению для начальных участков прямых (при небольших концентрациях ионов металлов - в пределах 0,8 ммоль/л) определены значения констант равновесия K_p и A_{max} (Таблица 4.9).

Были также использованы модели, описывающие адсорбцию на гетерогенной поверхности (полимолекулярная адсорбция) – модель Фрейндлиха

$$\lg A = \lg K_f + \frac{1}{n} \cdot \lg C_p$$

Относительную сорбционную способность в этом уравнении характеризует константа K_f , а энергию связи между сорбентом и сорбатом – величина n . А также использовали другую модель, описывающую полимолекулярную адсорбцию – уравнение Темкина:

$$A = \frac{1}{\infty} \cdot \ln K_T + \frac{1}{\infty} \cdot \ln C_p$$

где K_T и ∞ - константы Темкина.

Примеры логарифмических анаморфоз изотерм адсорбции для модельных растворов ионов Fe^{3+} (использован сорбент СУ) в рамках модели Фрейндлиха ($\lg A$ от $\lg C_p$) приведены на Рисунке 4.16.

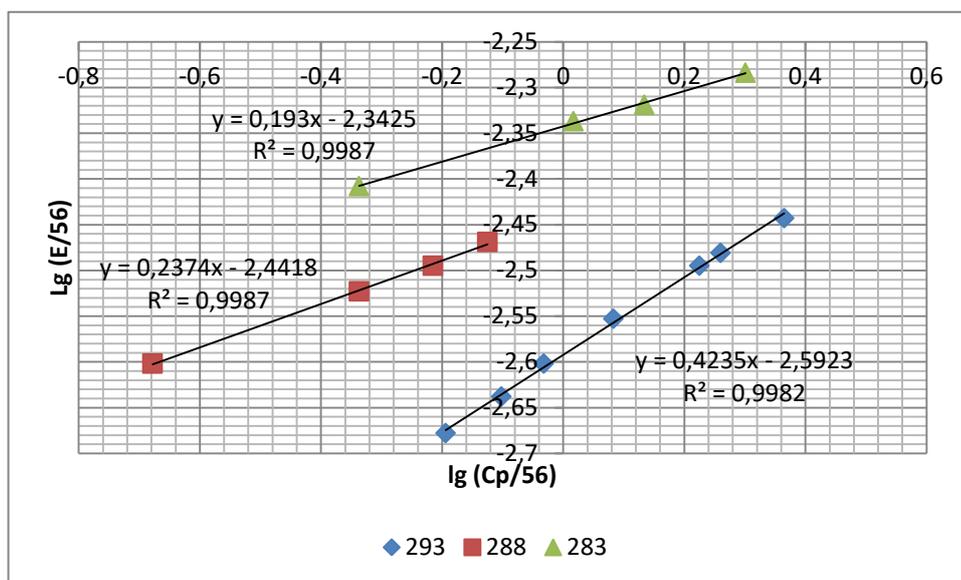


Рисунок 4.16 – Зависимость $\lg A$ от $\lg C_p$ для процесса адсорбции ионов Fe (III) с использованием сорбента СУ при температурах (К): 1 – 293, 2 – 288, 3 – 283

Полученные на основе тангенса угла наклона и отсечения величины K_f и n приведены в Таблице 4.9. Значения коэффициентов корреляции спрямления изотерм Ленгмюра выше, чем для изотерм в рамках уравнения Фрейндлиха и Темкина.

Значения $n > 1$ в уравнении Фрейндлиха свидетельствует о благоприятных условиях адсорбции ионов Fe^{3+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} по первой ступени, повышением энергии связи между сорбентом и ионами тяжелых металлов. На первой ступени сорбент не достигает ее предельного значения. На второй ступени константа K_f указывает на легкость перехода ионов ТМ на поверхность сорбента $K_f(Fe) > Zn > Cd$.

Коэффициент K_T в модели не учитывает взаимодействия между адсорбционными центрами адсорбции сорбента СУ.

Таблица 4.9 – Значения констант равновесия адсорбции K_p и максимальной величины A_{max} (статистическая обменная емкость адсорбции), полученных в рамках уравнения Ленгмюра (Темкина, Фрейндлиха) при различных температурах

Значения констант равновесия адсорбции K_p и максимальной величины A_{max} (статистическая обменная емкость адсорбции), полученных в рамках уравнения Ленгмюра при различных температурах									
Значения	Fe^{3+}			Zn^{2+}			Cd^{2+}		
	293	288	283	293	288	283	293	288	283
K_p	1,0810	2,1620	3,4800	1,3250	1,5990	2,3410	1,0520	1,1110	1,4900
A_{max}	0,0050	0,0055	0,0059	0,0038	0,0051	0,0059	0,0002	0,0003	0,0004
R	0,9994	0,9974	0,9917	0,9990	0,9931	0,8569	0,9971	0,9962	0,9796
Значения констант K_f и n , полученных в рамках уравнения Фрейндлиха при различных температурах									
K_f	2,5000	3,7000	4,5000	2,3000	4,0000	4,1000	0,1100	0,1300	0,2400
n	2,6000	4,9200	6,8400	1,6000	1,5800	3,3500	1,7200	0	0
R	0,9912	0,9987	0,9536	0,9902	0,9072	0,9757	0,9989	0,9943	0,9770
Значения констант K_T и ∞ , полученных в рамках уравнения Темкина при различных температурах									
K_T	2,3000	3,8000	4,2000	2,0000	2,8000	3,7000	1,0000	2,7000	2,5000
∞	1,8000	1,1000	1,8000	0,8300	0,9100	1,1000	20,0000	20,0000	10,0000
R	0,9978	0,9914	0,9900	0,9582	0,9940	0,9912	0,9999	0,9929	0,9727

На основании зависимости K_p , полученных в рамках уравнения Ленгмюра от T были определены термодинамические параметры ΔG (энергия Гибса), ΔH (энтальпия) и ΔS (энтропия адсорбционных процессов на примере модельных сточных вод, содержащих ионы Fe^{3+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} и сорбентов отходов СУ (1:1).

Используя уравнения:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S$$

где R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/моль·К)

Получаем:

$$\ln K_p = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

где ΔG^0 – энергия Гиббса;

ΔH – энтальпия;

ΔS – энтропия процесса адсорбции.

Зависимость $\ln K_p$ от $1/T$ приведены на рисунке 4.17.

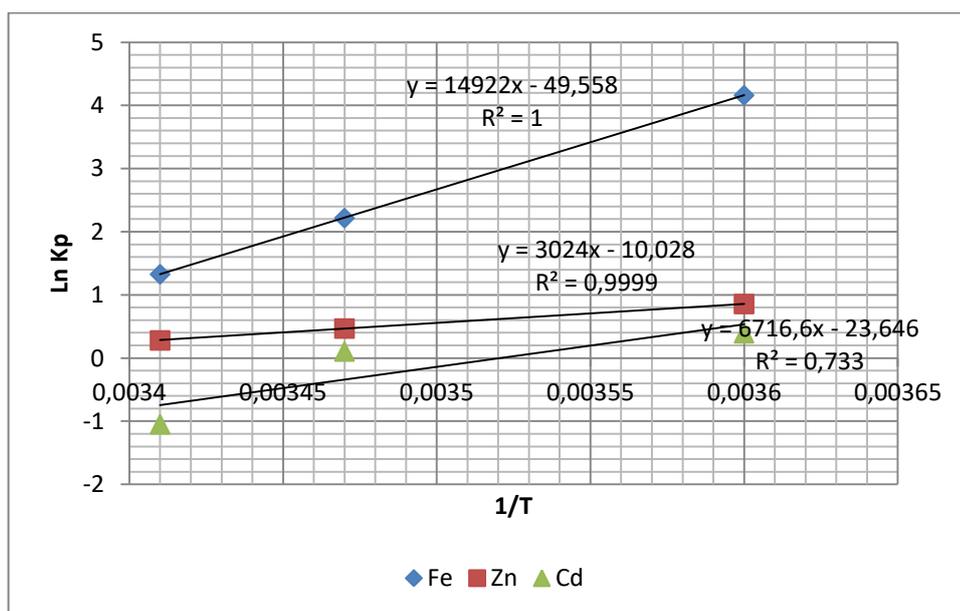


Рисунок 4.17 – Зависимость $\ln K_p$ (константы равновесия адсорбции) от обратной температуры для процесса адсорбции ионов Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} (сорбент СУ)

Из величины тангенса угла наклона (в) и отсечения (а) получаем значения

$$\Delta S = a \cdot R$$

$$\Delta H = b \cdot R$$

Значения $\Delta H = 20-40$ кДж могут свидетельствовать о физическом характере адсорбции ионов ТМ, таких как Zn^{2+} и Cd^{2+} на поверхности сорбентов. В то же время, для ионов Fe^{3+} значения ΔH от 81 кДж/м – можно предположить, что адсорбция частично или полностью протекают по механизму хемосорбции (Таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Зависимость $\ln K_p$ от обратной температуры и значения величин энтальпии ΔH , энтропии ΔS и энергии Гиббса процесса адсорбции для модельных сточных вод, содержащих Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} (сорбент СУ)

Металлы	$\ln K_p$			ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К	- ΔG (293 К), Дж/моль
$T^{-1} \cdot 10^3, K^{-1}$	3,410	3,470	3,530			
Fe^{3+}	0,078	0,771	1,247	81,000	275,000	382±85
Zn^{2+}	0,281	0,494	0,857	39,900	133,900	661±46
Cd^{2+}	0,051	0,105	0,399	24,100	82,100	84,5±40

Отрицательные значения энергии Гиббса ΔG свидетельствуют об устойчивом закреплении ионов Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} на поверхности сорбента и характеризуют самопроизвольное протекание сорбции ионов тяжелых металлов на сорбенте СУ. Отметим, что аналогичные значения ΔH и ΔS полученные для процесса адсорбции ионов Cd^{2+} на каолине [124] и для адсорбции Cd^{2+} и Pb^{2+} на композиционном сорбенте на основе кремнезема.

Выводы к главе 4

1. Разработан метод очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов с помощью новых сорбентов на основе отходов (хвостов) ГОК, гумата натрия, полученных из отходов добычи бурого угля.

2. Проведены исследования эффективности адсорбционных свойств новых, в том числе модифицированных гуматами сорбентов для очистки сточных вод и получены значения эффективности адсорбции (%): Fe^{3+} – 95-99,9 %, Zn^{2+} – 97-98 %, Cd^{2+} – 92-99,5 %, Cu^{2+} – 84,5-99,9 %, $Cr_2O_7^{2-}$ - 98-99,7 %

3. Определены кинетические и термодинамические параметры процесса адсорбции ионов тяжелых металлов на поверхности новых разработанных сорбентов, константы скорости процесса адсорбции псевдо первого порядка на примере модельных и реальных сточных вод (константы скорости адсорбции ($k_{эф} \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$) составляют: Fe^{3+} – 3,0-13,0; Zn^{2+} – 5-11; Cd^{2+} – 2-13; $Cr_2O_7^{2-}$ – 3,8-9,0; Cu^{2+} –

5,0-11,0, значения величин энтальпии процесса адсорбции (ΔH , кДж/моль) – Fe^{3+} – 81,0; Zn^{2+} – 39,9; Cd^{2+} – 24,1; энтропии (ΔS , Дж/моль·К) – Fe^{3+} – 275,2; Zn^{2+} – 133,9; Cd^{2+} – 82,1.

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

5.1 Исследования состава нефти методом хромато-масс-спектрометрического анализа

Были изучены химические составы легких Н-1 и тяжелых Н-2 образцов Возейской нефти (Республики Коми, ООО «Лукойл», Усинск Нефтегаз, ООО «Лукойл-Коми») для дальнейшего исследования с целью приготовления модельных сточных вод, загрязненных нефтью методом хромато-масс-спектрометрического анализа.

Результаты химического анализа образцов нефти, приведены в Таблице 5.1 и на Рисунке 5.1.

Таблица 5.1 – Результаты химического анализа образцов нефти (Возейское месторождение, хроматомассспектрометрия)

Компонент	Содержание компонента, масс %	Компонент	Содержание компонента, масс %
Изопентан	1,71	Толуол	1,28
н-Пентан	1,49	м,п-Ксилол	0,61
2,2-Диметилбутан	0,39	о-Ксилол	1,01
2,3-Диметилбутан	1,43	Стирол	0,42
Изогексан	2,22	Кумол	0,39
Циклопентан	0,59	н-Пропилбензол	2,04
3-Метилпентан	1,68	1-Этил-3-метилбензол	0,04
н-Гексан	1,99	1,2,4-Триметилбензол	0,29
2,2-Диметилпентан	0,23	1,2,3-Триметилбензол	0,43
2,4-Диметилпентан	0,46	1,3-Метилизопропилбензол	0,64

Продолжение таблицы 5.1

Компонент	Содержание компонента, масс %	Компонент	Содержание компонента, масс %
Метилциклопентан	2,92	1,4-Метилизопропилбензол	1,54
3,3-Диметилпентан	0,16	1,2-Метилизопропилбензол	0,63
2-Метилгексан	0,90	1,3-Диэтилбензол	0,58
Циклогексан	8,24	Бутилбензол	0,47
Гептан	1,40	1,2-Диэтилбензол	0,37
1,1-Диметилциклопентан	1,72	1-Декагидронафталин	0,45
1,3-Диметилциклопентан	3,94	1,2-Метилпропилбензол	3,38
1,2-Диметилциклопентан	1,80	1,4-Диметил-2-этилбензол	3,28
н-Гептан	1,89	1,3-Диметил-4-этилбензол	0,36
Метилциклогексан	6,04	1,2-Диметил-4-этилбензол	4,92
-	-	1,2-Диметил-2-этилбензол	3,30

Отметим, что Н-1 в своем составе содержит в основном н-алканы (до 35 %), i-алканы (6,4 %) и алициклические углеводороды (циклопентан 11,2 % и 15,1 % циклогексан), моно и дизагрязнения (бензол – до 11 %) и тризагрязнения бензол (до 14 %).

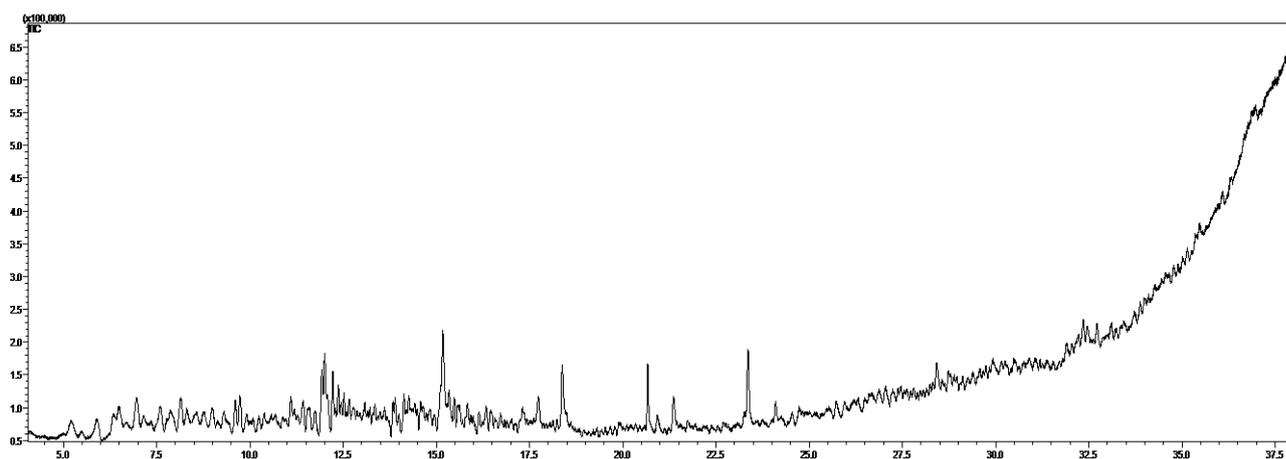


Рисунок 5.1 - Хромато-масс-спектрограмма образца нефти Н-2 (Возейское месторождение)

Исследование эффективности очистки модельных и реальных сточных вод, загрязненных нефтью и нефтепродуктами.

Для исследования эффективности очистки модельных сточных вод, загрязненных нефтью, использовали сорбенты СУ, СБ, СУ-ГН, СБ-ГН, СС, а также сорбент сравнения активированный уголь БАУ-А (ООО «УралХимСорб» Пермский завод сорбентов) [125].

Полученные результаты очистки модельных сточных вод, содержащих образцы нефти Н-1 ($8,3 = 36 \text{ мг/дм}^3$) и Н-2 (50 мг/дм^3) в стационарном режиме с помощью сорбентов на основе промышленных отходов представлены на Рисунках 5.2-5.3.

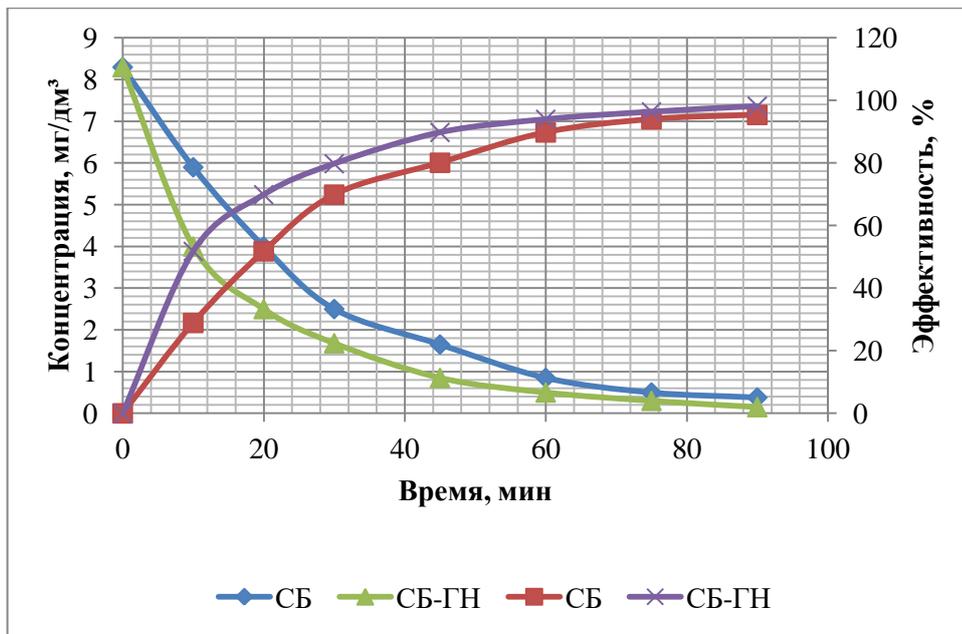


Рисунок 5.2 – Зависимость концентрации нефти (образец Н-1) от времени в процессе очистки модельных сточных вод (сорбенты СБ и СБ-ГН)

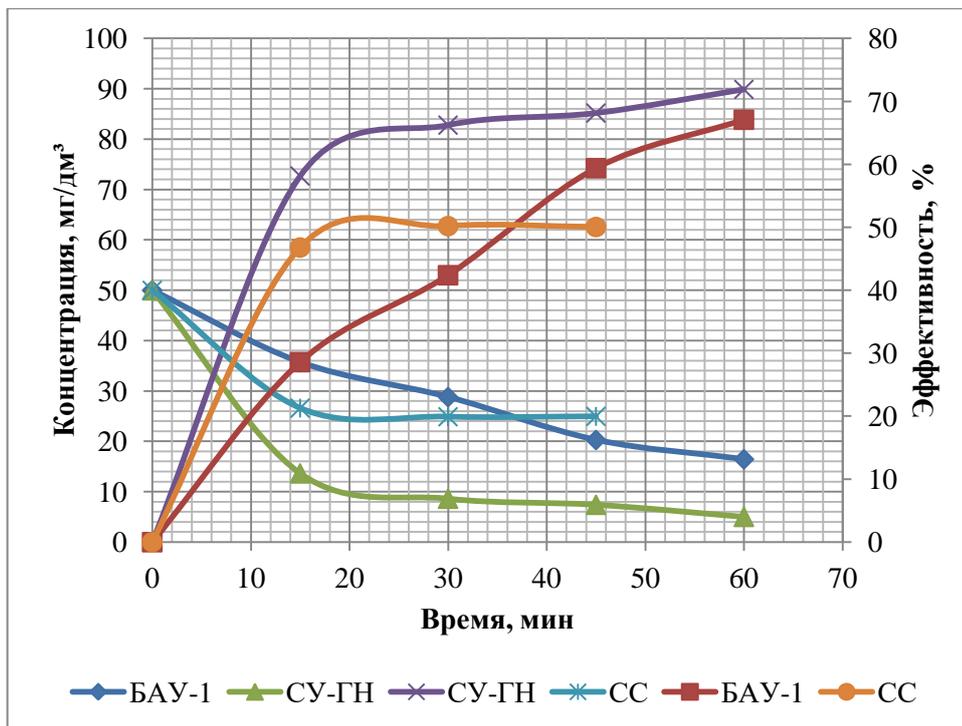


Рисунок 5.3 – Зависимость концентрации нефти (образец Н-2) от времени в процессе очистки модельных сточных вод (сорбенты БАУ-А, СУ-ГН и СС)

Результаты очистки модельной сточной воды, загрязненной нефтью Н-1 и Н-2 сорбентами на основе отходов Учалинского, Бурибаевского и Сибайского ГОК, их модифицированные гуматами варианты, а также сорбента сравнения – БАУ-А, представлены в Таблице 5.2.

Таблица 5.2 - Зависимости эффективности очистки (α) и емкости адсорбции (А) модельных сточных вод от нефтяных загрязнений (Возейского месторождения ООО «Усинск НефтеГаз» (Лукойл Коми)) и констант скорости псевдопервого порядка (k) процесса адсорбции от состава сорбентов

Сорбент, состав	Образец нефти (концентрация, мг/дм ³)											
	Н-1 (8,3)				Н-1 (36,2)				Н-2 (50)			
	α , %	А, мг/г	k·10 ⁴ , с ⁻¹	г	α , %	А, мг/г	k·10 ⁴ , с ⁻¹	г	α , %	А, мг/г	k·10 ⁴ , с ⁻¹	г
СУ	-	-	5,93	0,9934	-	-	-	-	-	-	-	-
СУ-ГН	98,4	-	7,07	-	98,2	-	5,2	0,879	89,9	0,50	5,7	0,8606
СБ	95,4	0,083	5,3	-	97,1	0,036	5,0	0,9813	-	-	-	-
СБ-ГН	98,2	-	6,5	-	98,1	-	5,9	-	-	-	-	-
СС	90,4	-	4,65	-	86,2	-	-	-	-	-	-	0,6727
БАУ-А	64	0,05	3,3	-	83,5	0,30	-	-	67,1	0,35	3,1	0,9935

Для сорбентов СУ-ГН и СБ-ГН (модифицированных гуматами) для фракции Н-1 при начальной концентрации 8,3 мг/дм³ конечная концентрация – 0,13 мг/дм³ что ниже ПДК (хозяйственно-питьевого назначения), но

Эффективность адсорбции модельных сточных вод, содержащих нефть в концентрации 8,3-36,2 мг/дм³ (более легких фракций Возейской нефти Н-1), в концентрации 50 мг/дм³ (для более тяжелых фракций Н-2) возрастает в ряду сорбентов (%): БАУ(83,5) < СС (86,2) < СБ (97,1) < СБ-ГН (98,1) < СУ-ГН (98,4) [126].

5.2 Исследование эффективности очистки реальных сточных вод, загрязненных нефтепродуктами

Исследование зависимости процессов адсорбционной очистки реальных сточных вод (Уфимского нефтеперерабатывающего завода ПАО АНК «Башнефть») от нефтепродуктов было проведено с использованием сорбентов СУ и СБ, подготовленных при температурах прокаливания 700-900 °С. Типичные кинетические кривые приведены на Рисунке 5.4, Таблице 5.3.

Как видно из Рисунка 5.4, эффективность очистки СВ от нефтепродукта сорбентом Учалинского ГОК при температуре прокаливания 900 °С составляет 96 % в течение 120 минут.

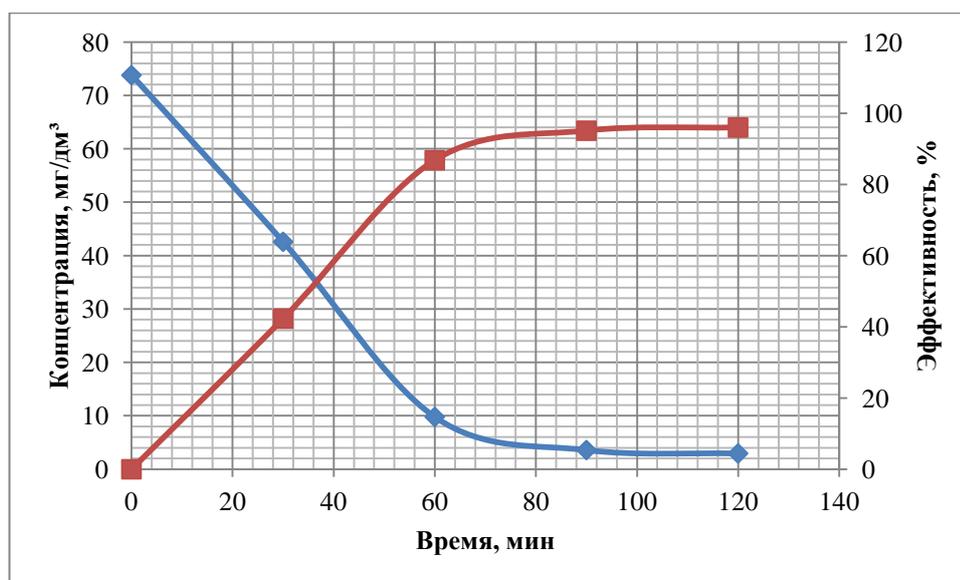


Рисунок 5.4 - Кинетическая зависимость снижения концентрации и эффективности поглощения нефтепродуктов от времени на сорбенте СУ-900

Значения эффективности очистки нефтепродуктов и емкость адсорбции приведены в таблице 5.3. Судя по значениям суммарных концентраций нефтепродуктов = 7 ± 196 мг/дм³, загрязнения в основном представляют бензиновые фракции, содержащие 40-75 % парафинов, 20-50 % нафтенов и 6-22 % аренов.

Таблица 5.3 Зависимости эффективности очистки сточных вод и эффективности адсорбции от нефтепродуктов (на примере Уфимского НПЗ) и констант скорости псевдопервого порядка процесса адсорбции от состава сорбентов

Сорбент	Концентрация, мг/дм ³		Эффективнос ть адсорбции α , %	Емкость адсорбции А, мг/г	$k \cdot 10^4$, с ⁻¹
	C_0 , мг/дм ³	C_p			
СУ-900	73,80	70,80	96,00	4,30	4,95
СУ -800	124,20	99,50	80,10	6,00	3,45
СУ -700	196,50	76,50	38,90	4,60	0,62
СБ	6,97	4,80	69,00	0,29	2,26

Наибольшая эффективность адсорбции как видно из результатов таблицы 5.3 наблюдается для сорбентов на основе УГОК 80-96 %, температура подготовки сорбентов 800-900 °С.

Кинетические закономерности адсорбции сорбентами на основе отходов ГОК сточных вод, содержащих нефть и нефтепродукты.

Исследование кинетических закономерностей адсорбции нефтяных загрязнений из модельных сточных вод были проведены с применением сорбентов на основе ГОК (Учалинского, Бурибаевского, Сибайского и их модифицированных гуматами вариациями и сорбентом сравнения БАУ). Кинетические исследования адсорбции реальных сточных вод (Уфимский НПЗ) проводили с использованием сорбентов СУ (1:1) (подготовленные при температурах 700, 800, 900 °С) и СБ (1:1) (подготовленные при $t=900$ °С). Зависимость концентрации нефтепродуктов от времени спрямляли в координатах уравнения адсорбции псевдопервого порядка:

$$C_0 = C_0 \cdot e^{-kt} \text{ или}$$

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (5.1)$$

где C_0, C – начальная и текущая концентрация нефтепродуктов в момент времени t ;

k – эффективная константа скорости процесса адсорбции (псевдопервого порядка).

Типичная зависимость $\ln C$ от времени для процесса очистки сточных вод, загрязненных нефтью Возейского месторождения с помощью сорбентов на основе отходов ГОК приведена на Рисунке 5.5 (спремлиения 1).

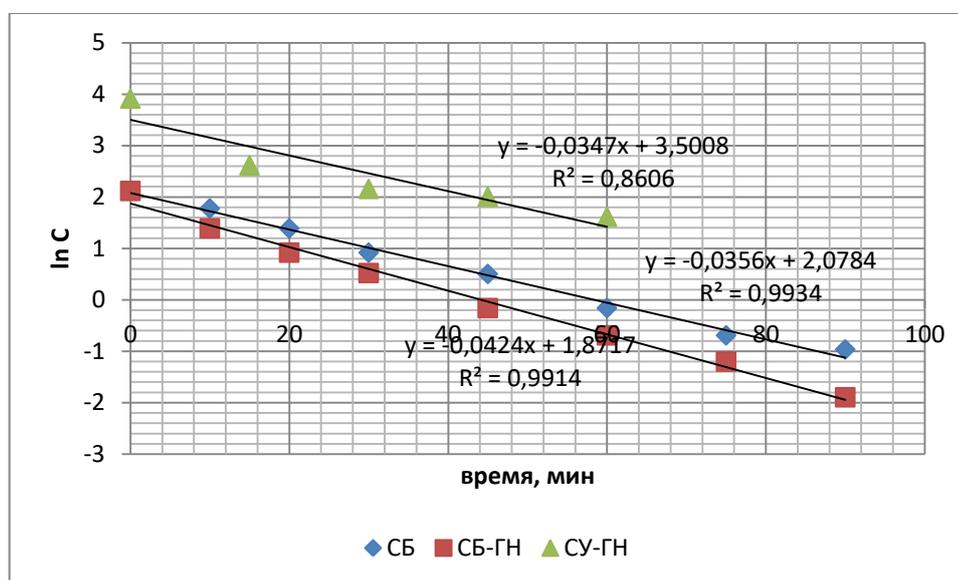


Рисунок 5.5 – Полулогарифмическая зависимость концентрации нефти от времени (сорбент СБ, СБ-ГН и СУ-ГН)

Значения эффективности константы скорости поглощения нефти и нефтепродуктов приведены в Таблицах 5.2 и 5.3 соответственно.

Необходимо подчеркнуть, что значения констант скорости адсорбции возрастает в ряду: БАУ-А < СС < СБ < СБ-ГН < СУ-ГН, т.е. наиболее эффективным является СУ-ГН – на основе отходов Учалинского ГОК, модифицированного гуматами натрия.

В соответствии с этим, сорбенты СУ-ГН и СБ-ГН имеет наибольшую эффективность и также имеет максимальную скорость адсорбции.

Анализируя данные Таблицы 5.2, можно сделать вывод, что сорбент СУ, модифицированный гуматом натрия (1 %) приводит к увеличению эффективности адсорбции по сравнению с не модифицированным сорбентом.

Для реальных сточных вод эффективность адсорбции А, также как и константы скорости процесса адсорбции возрастают в ряду СБ < СУ (900 °С), а также увеличивается с ростом температуры для СУ 700 < 800 < 900 (Рисунок 5.6 и Таблица 5.3).

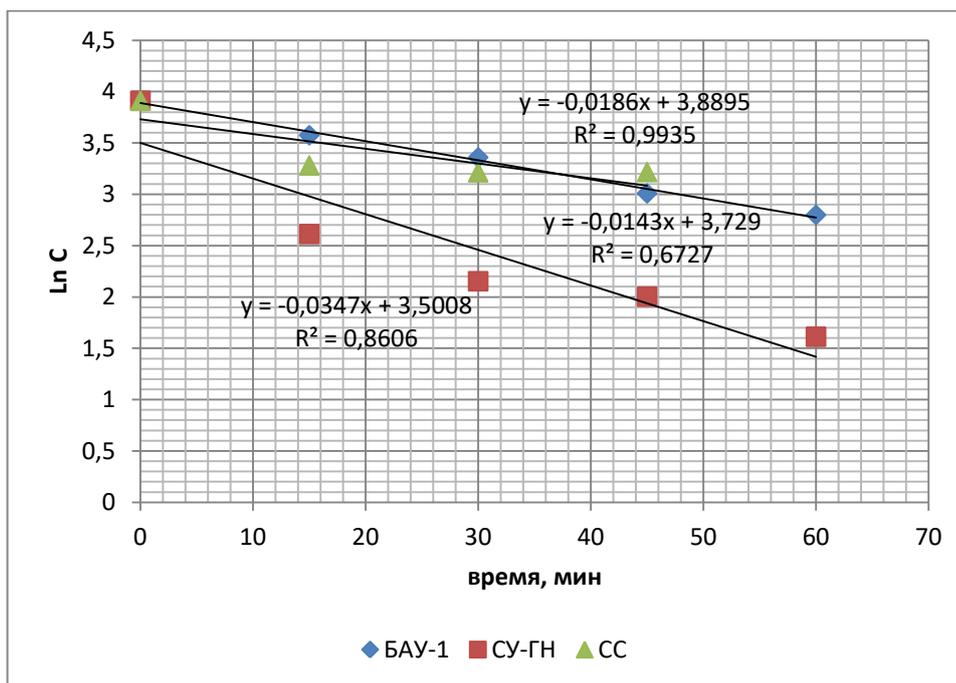


Рисунок 5.6 - Полулогарифмическая зависимость концентрации нефти от времени (сорбент СУ-ГН, СС, БАУ-А)

Таким образом, наиболее эффективные сорбенты для очистки реальных и модельных СВ, содержащих нефть и нефтепродукты – это сорбенты на основе Учалинского ГОК и его модифицированного гуматами варианта [127].

Выводы к главе 5

1. Предложен метод очистки сточных вод, содержащих нефть и нефтепродукты с помощью новых сорбентов на основе отходов (хвостов) ГОК, гумата натрия, полученных из отходов добычи бурого угля.

2. Проведены исследования эффективности адсорбционных свойств новых, в том числе модифицированных гуматами сорбентов для очистки сточных вод и получены значения эффективности адсорбции (%) для нефтепродуктов – 90-98,2 %.

3. Определены кинетические и термодинамические параметры процесса адсорбции нефти и нефтепродуктов на поверхности новых разработанных сорбентов, константы скорости процесса адсорбции псевдо первого порядка на примере модельных и реальных сточных вод (константы скорости адсорбции ($k_{\text{эф}} \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$) составляет для нефтепродуктов – 1-3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан метод получения новых пористых сорбентов на основе отходов ГОК (Бурибаевского, Учалинского, Сибайского и глины Талалаевского месторождения Республики Башкортостан) для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов.

2. Разработан метод модификации данных сорбентов на основе отходов ГОК гуматом натрия, приводящий к повышению эффективности очистки сточных вод до 99,9 %.

3. Установлены рабочие условия получения сорбентов на стадии их промывки 0,01-0,1 % раствором соляной кислоты - сушка при 200 °С, композиционный состав хвостов ГОК:глина – 1:1, фракционирование 0,5-0,9 мм, температура прокаливания при 800 °С в течение 1 часа.

4. Разработан метод очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, нефть и нефтепродукты с помощью новых сорбентов на основе отходов (хвостов) ГОК, гумата натрия, полученных из отходов добычи бурого угля.

5. Выявлена эффективность сорбентов, в том числе и модифицированных гуматами, для очистки сточных вод; значения эффективности адсорбции (%): Fe^{3+} – 95-99,9 %, Zn^{2+} – 97-98 %, Cd^{2+} – 92-99,5 %, Cu^{2+} – 84,5-99,9 %, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - 98-99,7 % и нефтепродуктов – 90-98,2 %; для начальных концентраций тяжелых металлов – 0,15-170 мг/дм³, нефтепродуктов - 8,3-196 мг/дм³.

6. Определены кинетические и термодинамические параметры процесса адсорбции ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов на поверхности новых разработанных сорбентов, константы скорости процесса адсорбции псевдо-первого порядка на примере модельных и реальных сточных вод (константы скорости адсорбции ($k_{\text{эф}} \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$) составляют: Fe^{3+} – 3,0-13,0; Zn^{2+} – 5-11; Cd^{2+} – 2-13; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – 3,8-9,0; Cu^{2+} – 5,0-11,0; нефтепродуктов – 1-3, значения величин энтальпии процесса адсорбции (ΔH , кДж/моль) – Fe^{3+} – 81,0; Zn^{2+} – 39,9; Cd^{2+} – 24,1; энтропии (ΔS , Дж/моль·К) – Fe^{3+} – 275,2; Zn^{2+} – 133,9; Cd^{2+} – 82,1; энергии Гиббса ($-\Delta G$ (293 КДж/моль) – Fe^{3+} – 382, Zn^{2+} – 661, Cd^{2+} – 84,5.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Арасланова, Л.Х. Исследование эффективности природных и модифицированных сорбентов для очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов / А.М. Назаров, Ф.М. Латыпова, Э.Р. Сальманова, И.О. Туктарова // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2018. - Т. 10. - № 5. - С. 125-143.
- 2 Государственный доклад «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2009 году». М.: НИИ-Природа, 2010.
- 3 Деньгина, Е.А. Получение и предварительная подготовка сорбентов на основе промышленных отходов и шунгита для очистки сточных вод / Л.Х. Арасланова, А.Ю. Витценко, А.М. Назаров // Международная научно-практическая конференция «Обращение с отходами: современное состояние и перспективы», Уфа, 2021. – С. 168-174.
- 4 Алекперов, В.Ю. Нефть России: прошлое, настоящее и будущее /Алекперов В.Ю. М.: Креативная экономика, 2011. – 432 с.
- 5 Найденко, В.В. Очистка и утилизация промстоков гальванического производства / В.В. Найденко, Л.Н. Губанов. – Н. Новгород: Деком, 1999 – 364 с.
- 6 Пат. 2296109 Российская Федерация, МПК C02F 1/463 Устройство для гальвано-химической очистки сточных вод / В.А. Чантурия, П.М. Соложенкин, В.Г. Литвиненко, И.П. Соложенкин, О.И. Соложенкин; заявитель и патентообладатель Институт проблем комплексного освоения недр РАН. - № 2003119503/15, заявл. 02.07.2003; опубл. 27.03.2007, Бюл. № 14.
- 7 Луценко, М.М. Совершенствование технологии очистки стоков гальванических производств от ионов меди и никеля: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.04 / Луценко Мария Михайловна. – Пб., 2004. – 20 с.
- 8 Государственный доклад «О санитарно-эпидемиологической обстановке в Российской Федерации в 2010 году».
- 9 Кирюшина, Н.Ю. Очистка стоков от ионов железа и цинка

- электросталеплавильным шлаком : монография / Н. Ю. Кирюшина. - Германия : LAP LAMBERT Acad. Publ., 2016. - 132 с. - ISBN 978-3-659-55439-1. - Текст : электронный. - URL: <https://znanium.com/catalog/product/1070294> (дата обращения: 23.08.2022). – Режим доступа: по подписке.
- 10 Гвоздяк, П.И. Очистка промышленных сточных вод / П.И. Гвоздяк Т.М. Дмитриенко, Н.И. Куликов // Химия и технология воды. - 1995. - Т. 9. - № 1. - С. 21-26.
 - 11 Смирнов, А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов. – Л.: Химия, 1982 – 168 с.
 - 12 Очистка сточных вод [Электронный ресурс]. - URL: <http://www.bibliotekar.ru/spravochnik> (дата обращения 17.05.2021).
 - 13 Кривошеин, Д.А. Системы защиты среды обитания. В 2 т. Т.2: учеб. Пособие для студ. учреждений высш. проф. образования/Д.А. Кривошеин, В.П. Дмитренко, Н.В. Федотова. – М.: Издательский центр « Академия» , 2014 – 368 с.
 - 14 Первов, А.Г. Новая технология обработки сточных вод, прошедших биологическую очистку, методом обратного осмоса: утилизация концентрата / А.Г. Первов, К.В. Тихонов // Вестник МГСУ. - 2020. - № 5. – С. 97-101.
 - 15 Климов, Е.С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод: учеб. пособие / Е.С. Климов, М.В. Бузаева. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201 с.
 - 16 Ксенофонтов, Б.С. Водоподготовка и водоотведение: учеб. пособие / Б.С. Ксенофонтов. - М. : ИНФРА-М, 2020. - 298 с.
 - 17 Первов, А.Г. Новая технология обработки сточных вод, прошедших биологическую очистку, методом обратного осмоса: утилизация концентрата / А.Г. Первов, К.В. Тихонов // Вестник МГСУ. - 2020. - № 5.- С. 15-20.
 - 18 Хенце М. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы: учеб. пособие / М. Хенце , П. Армоэс., Й. Ля-Кур-Янсен, Э. Арван. – М.: Мир, 2004. – 480 с.
 - 19 Коренсков, В.Н. Биологическая очистка сточных вод от соединений

- шестивалентного хрома: научное издание / В.Н. Коренсков, Л.Ф. Воробьева // Научно-технические достижения. – 1993. – № 4. – С. 19–21.
- 20 Грег, С. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость / С. Грег, К. Синг. – М. : Мир, 1984. – 306 с.
- 21 Vymazal, J. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment //Water 2010. - № 2, - P. 530-549.
- 22 Алыков, Н.М. Новый сорбент для очистки воды от ионов токсичных элементов / Н.М. Алыков, А.В. Павлова, К.З. Нгуен // Естественные науки. – 2009. – № 4. – С. 150–158.
- 23 Лейкин, Ю.А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов: учеб. пособие / Ю.А. Лейкин. – 3-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 416 с.
- 24 Абдуллин, И.Ш. Микроскопическое исследование структуры сорбентов, модифицированных высокочастотной емкостной плазмой пониженного давления / И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, О.В. Зайцева // Вестник Казанского технического университета. 2012. - № 15. – С 34-36.
- 25 Кирсанов, В.В. Влияние свойств адсорбента на скорость адсорбции газов / В.В. Кирсанов // VIII международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы социально-экономической и экологической безопасности», 2016. - С. 72-74.
- 26 Гаврилов, Н.Н. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В.В. Назаров. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 132 с. ISBN 978-5-7237-1305-5.
- 27 Гавронская, Ю.Ю. Коллоидная химия: учебник и практикум для среднего профессионального образования / Ю.Ю. Гавронская, В.Н. Пак. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 287 с.
- 28 Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 1. Физическая химия : учебник для вузов / В. Ю. Конюхов [и др.] ; под редакцией В. Ю. Конюхова, К. И. Попова. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 259 с.

- 29 Бочкарев, В.В. Теоретические основы технологических процессов охраны окружающей среды / В.В. Бочкарев. – Изд-во Томский политехнический университет, 2012. – 318 с.
- 30 Николаева, Л.А. Адсорбционная очистка промышленных сточных вод от нефтепродуктов модифицированным карбонатным шламом. Монография / Л.А. Николаева, М.А. Голубчиков. – Казань: КГЭУ, 2018 – 100 с.
- 31 Дытнерский, Ю.А. Процессы и аппараты химических технологий: учебник для вузов. В 2 кн. 2-е изд. Массообменные процессы и аппараты. Ч. 2. – М.: Химия, 1995. – 368 с.
- 32 Игнатович, Э. Химическая техника. Процессы и аппараты / Э. Игнатович.– М.: Техносфера, 2007. – 656 с.
- 33 Радионов, А.И. Техника защиты окружающей среды: учебник для вузов / А.И. Радионов, В.Н. Коушин, Н.С. Трочешников. – 2-е изд. – М.: Химия, 1989. - 512 с.
- 34 Ветошкин, А.Г. Техника и технология обращения с отходами жизнедеятельности: учеб. пособие / А.Г. Ветошкин. – Москва: Инфра-Инженерия, 2019. – 441 с.
- 35 Ветошкин, А.Г. Инженерная защита гидросферы от сбросов сточных вод: учеб. пособие / А.Г.Ветошкин. – 2-е изд. – Москва: Инфра-Инженерия, 2016. – 296 с. [Электронный ресурс]. URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=444179> Дата обращения (09.04.2019).
- 36 Карманов, А.П. Технология очистки сточных вод: учеб. пособие / А.П. Карманов, И.Н. Полина. – 2-е изд. – Москва: Инфра-Инженерия, 2018. – 2013 с. [Электронный ресурс]. URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=493888> Дата обращения (09.04.2019).
- 37 Кольцов, В.Б. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. В 2 ч. Часть 2 : учебник. и практикум для академического бакалавриата / В. Б. Кольцов, О. В. Кондра-тьева ; под общ. ред. В. И. Каракеяна. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.

- : Изда-тельство Юрайт, 2018. – 587 с.
- 38 Жабин, Д. В. Физико-химическая очистка / Д. В. Жабин // . – 2014. – № 13. – С. 223-236.
- 39 Поварова, Л. В. Анализ методов очистки нефтесодержащих сточных вод / Л. В. Поварова // . – 2018. – № 1. – С. 189-205.
- 40 Молодкина, Л.М. Методы очистки питьевых, природных и сточных вод: учебное пособие. – СПб.: Изд-во СПбПУ, 2010 – 275 с.
- 41 Ягодковский, В. Д. Адсорбция : учебное пособие / Ягодковский В. Д. - 2-е изд., электрон. - Москва : Лаборатория знаний, 2020. - 219 с.
- 42 Кириллов, А.Н. Физико-химические свойства сорбентов / А.Н. Кириллов // Башкирский химический журнал. – 2010. - Т. 17. - № 4. – С. 37-40.
- 43 Беленова, С.В. Сорбционная способность природных сорбентов / С.В. Беленова, В.И. Вигдорович, Н.В. Щель, Л.Е. Цыганкова // Вестник ТГУ. - Т. 20. - 2015. - С. 18-19.
- 44 Лёвкин, Н.Д. Очистка сточных вод природными сорбентами / Н.Д. Лёвкин, Н.Н. Афанасьева, А.А. Маликов, В.Л. Рыбак // Известия ТулГУ. Науки о Земле. - 2014. - № 4. - URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ochistka-stochnyh-vod-prirodnymi-sorbentami> (дата обращения: 17.12.2021).
- 45 Водоподготовка : справочник : [16+] / ред. С. Е. Беликов. – Москва : Аква-Терм, 2007. – 241 с.
- 46 Тарасевич, Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки воды: учеб. пособие / Ю.И. Тарасевич. – Киев, Наук. думка, 1981. – 208 с.
- 47 Жданов, С.П. Синтетические цеолиты: Кристаллизация, структурно-химическое модифицирование и адсорбционные свойства / С.П. Жданов, С.С. Хвощев, Н.Н. Самулевич. — М.: Химия, 1981. -С. 26.
- 48 Москвичева, Е.В. Применение опоки в качестве сорбента для очистки воды / Е.В. Москвичева, Ю.Б. Белоусова, Ю.А. Тищенко // Вестник науки. - 2018. - № 9 (9). - С. 170-173.
- 49 Кондрашова, А.В. Химическое модифицирование природной опоки / А.В. Кондрашова // Вестник СПИ. - 2013. - № 1 (6). - С. 26-29.

- 50 Падалкин, Н.В. Модифицированные сорбенты на основе опоки для очистки вод / Н.В. Падалкин, П.Н. Евшин // Труды Кольского научного центра РАН. - 2019. - № 1 (3). - С. 262-269.
- 51 Пат. 381833 Российская Федерация, МПК В01J 20/10, В01J 20/30. Способ получения сорбента из опоки или опоки с трепелом [Текст] / Захарченко Ю.С.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ОКПУР-Аква». - № 2006100424/15; заявл. 01.10.2006; опубл. 20.02.2010, Бюл. № 23. - 3 с.
- 52 Васильев, П.И. Методы ускоренного анализа силикатов / П. И. Васильев. – Москва: Государственное издательство геологической литературы, 1951. – С. 4–6.
- 53 Максатова, А.М. Физико-химические основы получения адсорбента на основе диатомита / А.М. Максатова, А.И. Везенцев и [др.] // Вестник современных исследований. - 2017. - № 7. - С. 162-169.
- 54 Кондрашова, А.В. Химическая активация дисперсного кремнезёма - опоки / А.В. Кондрашова // ИВД. - 2019. - № 1 (52). - С. 186.
- 55 Минниязова, А.А. Силикагель: свойства и области применения / А.А. Минниязова // Проблемы и перспективы развития современной науки : материалы Международной (заочной) научно-практической конференции, Кишинев, Молдавия, 20 декабря 2019 года. – Кишинев, Молдавия: Научно-издательский центр «Мир науки» (ИП Вострецов Александр Ильич), 2019. – С. 38-42.
- 56 Неймарк, И. Е. Силикагель, его получение, свойства и применение / И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. — Киев, Наукова думка, 1973.— 200 с.
- 57 Пат. 2312063 Российская Федерация, МПК С01В 39/48 Синтетический цеолит и способ его получения [Текст] / Ерофеев В.И., Коваль Л.М.; заявитель и патентообладатель ООО «Томскнефтехим». -№ 2006113868/15, заявл. 24.04.2006; опубл. 27.12.2007.
- 58 Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Кинле Х., Бадер Э. // Пер. с нем. – Л.: Химия. – 1984. – 216 с.

- 59 Колышкин, Д.А. Активные угли. Свойства и методы испытания. Справочник. / Колышкин Д.А., Михайлова К.К. // Л: Химия.– 1972. – 56 с.
- 60 Мухин, В.М. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе (Номенклатурный каталог). / Мухин В.М., Чебыкин В.В., Галкин Е.А., Васильев Н.П., Медяник В.С., Тамамьян А.Н. Под общ. ред. В.М. Мухина // М: Руда и металлы. – 2003. – 208 с.
- 61 Крайнова, О.Л. Исследование условий получения и свойств активного угля как основы катализаторов для современных средств защиты: дисс.... канд. хим. наук / Крайнова Ольга Леонтьевна / – Электросталь.– 1978.–165 с.
- 62 Тарасевич, Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. – Киев: Наукова думка, 1975 – 351 с.
- 63 Свиридов, В. В. Закономерности очистки воды от масел и нефтепродуктов с помощью сорбционно-коалесцирующих материалов: Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.23.04 / Свиридов Владислав Владиславович – Екатеринбург, 2005. – 22 с.
- 64 Каньгина, О. Н. К вопросу о сорбционной очистке воды монтмориллонит содержащей глиной / О. Н. Каньгина, А. Г. Четверикова, А. Д. Стрекаловская, О. В. К Варламова // Вестник ОГУ. - 2014. - № 9 (170). - С. 161-163.
- 65 Dahiya S., Tripathi R.M., Hegde A.G. Biosorption of heavy metals and radionuclide from aqueous solutions by pre-treated arca shell biomass // J. Hazard. Matter. – 2008. – V . 150. – P. 376–386.
- 66 Lukaszczyk J., Lekawska E., Lunkwitz K., Petzold G. Sorbents for Removal Surfactants from Aqueous Solutions. Surface Modification of Natural Solids to Enhance Sorption Ability // J. Appl. Pol. Sci. – 2004. – № 2. – P. 1510–1515.
- 67 Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A Review // Bioresource. Technol. – 2008. – V. 99. – P. 3935–3948.
- 68 Unuabonah E.I., Adebowale K.O., Olu-Owolabi B.I. Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified Kaolinite clay: Equilibrium and thermodynamic studies // Hydrometallurgy. – 2008. –V. 93. – P. 1–

- 9.
- 69 Jiang M., Wang Q., Jin X., Chen Z. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay // *J. Hazard. Matter.* – 2009. – V. 170. – P. 332–339.
- 70 Özdemir G., Yapar S. Adsorption and desorption behavior of copper ions on Na-montmorillonite: Effect of rhamnolipids and pH // *J. Hazard. Matter.* – 2009. – V. 166. – P. 1307–1313
- 71 Xu H., Yang L., Wang P., Liu Y. Kinetic research on the sorption of aqueous lead by synthetic carbonate hydroxyapatite // *J. Environ. Manage.* – 2008. – V. 86. – P. 319–328.
- 72 Nadeem M., Shabbir M., Abdullah M.A. Sorption of cadmium from aqueous solution by surfactant-modified carbon adsorbents // *Chem. Eng. J.* – 2009. – V. 148. – P. 365–370.
- 73 Di Natale F., Erto A., Lancia A., Musmarra D. Experimental and modelling analysis of As(V) ions adsorption on granular activated carbon // *Water. Res.* – 2008. – V. 42. – P. 2007–2016.
- 74 Баринова, О.В. Сорбенты для очистки сточных вод от нефтепродуктов /О.В. Баринова // *Актуальные проблемы военно-научных исследований.* - 2020. - № 8. - С. 163-165.
- 75 Скитер, Н.А. Природные модифицированные сорбенты для деманганации и обезжелезивания подземных вод: Автореф. дис... канд. техн. наук 05.23.04 /Скитер Наталья Анатольевна/ – Новосибирск, 2004. – 24 с.
- 76 Годымчук, А. Ю. Технология изготовления карбонатных сорбентов для очистки воды от катионов тяжелых металлов: Автореф. дис...канд. техн. наук 05.17.11 /Годымчук Анна Юрьевна/ – Томск, 2003. – 24 с.
- 77 Wingenfelder U., Furrer G., Schulin R. Sorption of antimonite by HDTMA-modified zeolites // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2006. – V. 95. – P. 265–271.
- 78 Wang Y., Lin F., Pang W. Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite // *J. Hazard. Matter.* – 2007. – V. 142. – P. 160–164.

- 79 Chutia P., Kato S., Kojima T., Satokawa S. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites // *J. Hazard. Matter.* – 2009. – V. 162. – P. 440–447.
- 80 Chutia P., Kato S., Kojima T., Satokawa S. Adsorption of As (V) on surfactant-modified natural zeolites // *J. Hazard. Matter.* – 2009. – V. 162. – P. 204–211.
- 81 Christidis G., Moraetis D., Keheyan E. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece // *Applied Clay Science.* – 2003. – V. 28. – P. 79–91.
- 82 Трусова В.В. Очистка оборотных и сточных вод предприятий от нефтепродуктов сорбентом на основе бурых углей : Автореф. дис... канд. техн. наук 05.23.04 /Трусова валентина Валерьевна/ – Пенза, 2014. – 19 с.
- 83 Sanhueza V., Kelm U., Cid R., López-Escobar L. Synthesis of ZSM-5 from diatomite: a case of zeolite synthesis from a natural material // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* – 2004. – V. 79. – № 7. – P. 686–690.
- 84 Луценко, М.М. Совершенствование технологии очистки стоков гальванических производств от ионов меди и никеля: Автореф. дис. ... канд. техн. наук 05.23.04 /Луценко Мария Михайловна/ – С.–Пб., 2004. – 20 с.
- 85 Каюгин, А.А. Адсорбция кадмия на каолините в присутствии гуминовых кислот / А.А. Каюгин, А.И. Распопова, Т.А. Кремлева // *Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование*, 2008. - № 3. - С. 138-146
- 86 Касим Мохаммед, Е.Г. Са-монтмориллонитовая глина и ее модификации для очистки вод и определения тяжелых металлов : дис. канд. хим. наук : 03.02.08, 02.00.02 / Есмаил Гамил Касим Мохаммед. – М., 2016. – 110 с.
- 87 Wingenfelder U., Nowack B., Furrer G., Schulin R. Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite // *Water Research.* – 2005. – V. 39. – P. 3287–3297.
- 88 Tyagi B., Chudasama C., Jasra R. Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques // *Applied Clay Science.* – 2006. – V. 31. – P. 16–28.
- 89 Jiménez de Haro M.C., Pérez-Rodríguez J.L., Poyato J. Effect of ultrasound on preparation of porous materials from vermiculite // *Applied Clay Science.* – 2005. –

V. 30. – P. 11–20.

- 90 Rao G., Lu C., Su F. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A Review // *Sep. Purif. Technol.* – 2007. – V. 58. – P. 224–231.
- 91 Zhang L., Huang T., Zhang M., Guo X. Studies on the capability and behavior of adsorption of thallium on nano-Al₂O₃ // *J. Hazard. Matter.* – 2008. – V. 157. – P. 352–357.
- 92 Debnath S., Ghosh U. Nanostructured hydrous titanium(IV) oxide: Synthesis, characterization and Ni (II) adsorption behavior // *Chem. Eng. J.* – 2009. – V. 152. – P. 480–491.
- 93 Gao Z., Badosz T., Zhao Z., Han M. Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes // *J. Hazard. Matter.* – 2009. – V. 167. – P. 357–365.
- 94 Фонарева, К.А. Сорбция нефтепродуктов полиэтилентерефталатным волокном и его регенерация центробежным способом : дис. канд.техн. наук : 05.17.08 / Ксения Александровна Фонарева. – У., 2017. – 158 с.
- 95 Лисичкин, Г.В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. – М.: Химия, 1986. – 556 с.
- 96 Лыгина, Т.З. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов: монография / Т.З. Лыгина, О.А. Михайлова, А.И. Хацринов, Т.П. Конюхова. – Казань: Казанский университет, 2009. – 120 с.
- 97 Бузаева, М.В. Снижение экологической опасности сточных вод, содержащих продукты разложения смазочно-охлаждающих жидкостей, путь использования химического модифицированного диатомита : дис. канд.хим. наук. 03.00.16 / Мария Владимировна Бузаева, С., 2006 – 117 с.
- 98 Бочкарев, Г.Р. Влияние некоторых физико-химических и технологических факторов на сорбционную емкость брусита / Г.Р. Бочкарев, Г.И. Пушкарёва, С.А. Бобылева // *Известия вузов. Строительство.* 2003. № 9. - С. 113-116.
- 99 Chutia, P. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites / P. Chutia, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa // *J. Hazard. Matter.* – 2009 – V. 162 – P. 440-447.

- 100 Chutia, P. Adsorption of As (V) on surfactant-modified natural zeolites / P. Chutia, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa // *J. Hazard. Matter.* – 2009 – V. 162 – P. 204-211.
- 101 Christidis, G. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia. Georgia and Greece / G. Christidis, D. Moraetis, E. Keheyan // *Applied Clay Science.* – 2003 – V. 28 – P. 79-91.
- 102 Wingenfelder, U. Sorption of antimonite by HDTMA-modified zeolite / U. Wingenfelder, G. Furrer, R. Schulin // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2006 – V. 95 – P. 265-271.
- 103 Чиркова, В. С. Сорбенты на основе отходов агропромышленного комплекса для очистки сточных вод / В. С. Чиркова, Н. А. Собгайда, Ф. А. Рзаде // . – 2015. – Т. 18, № 20. – С. 263-266.
- 104 Алехина, М.Б. Промышленные адсорбенты: учеб. пособие / М.Б. Алехина. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – 112 с.
- 105 Тарасевич, Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки воды: учеб. пособие / Ю.И. Тарасевич. – Киев, Наук. думка, 1981. – 208 с.
- 106 Арасланова, Л.Х. Исследование эффективности природных и модифицированных сорбентов для очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов / Л.Х. Арасланова, А.М. Назаров, Ф.М. Латыпова, Э.Р. Сальманова, И.О. Туктарова // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал.* 2018. - Т. 10. - № 5. - С. 125-143. DOI: 10.15828/2075-8545-2018-10-5-125-143.
- 107 Патент № 2068297 С1 Российская Федерация, МПК В01J 20/30, В01J 20/02. способ модифицирования сорбента на основе металлургического шлака : № 93044136/26 : заявл. 31.08.1993 : опубл. 27.10.1996 / Д. Г. Господинов, В. А. Пронин, А. В. Шкарин ; заявитель и патентообладатель Новосибирский государственный научно-инженерный центр «Экогеология» МПС РФ.
- 108 Попов, А.И. Гуминовые вещества: свойство строение, образование. / А.И. Попов. – Спб.: Изд-во С.–Петербур. Ун-та, 2004. – 248 с.
- 109 Савченко, Ирина Александровна. Химико-фармацевтическое исследование гуминовых включений сапропеля оз. Горчаково : дис.... канд. фарм. наук :

- 14.04.02 / Ирина Александровна Савченко. – О., 2015. – 209 с.
- 110 Лиштван, И.И. Физика и химия торфа: учеб. пособие / И.И. Лиштван, Е.Т. Базин, Н.И. Гамаюнов. – М.; Недра, 1989. – 303 с.
- 111 Тихова, В.Д. Анализ элементарного и фрагментарного состава гуминовых кислот почв Сибири комплексом инструментальных методов: автореф. дис. канд. д-ра хим. наук: 02.00.02 / Тихова Вера Дмитриевна. Новосибирск, 2003. – 21 с.
- 112 Будаева, А.Д. Сорбция ионов тяжёлых металлов гуматами аммония, натрия и калия / А.Д. Будаева, Е.В. Золотоев, Н.В. Бодаев, Т.А. Бальбурова // Фундаментальные, исследования. – 2005. № 9. – С. 112-115.
- 113 Потапова, И.А. Получение гидразидов гуминовых кислот и исследование их комплексообразования с ионами меди(II) / Е.В. Бутова, П.П. Пурыгин, Ю.П. Зарубин – Бутлеровские сообщения. -2017. - № 10. – С. 88-97.
- 114 ПНДФ 14.1:2.50–96. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. Введ.1996-10-10. – М.: Госстандарт России: Издательство стандартов, 2004. – 16 с.
- 115 ГОСТ 34-70-953.15-90. Воды производственные тепловых электростанций. Метод определения цинка. Введ. 1993-01-01. – М.: ВТИ им. Ф.Э. Дзержинского, 1993. – 42 с.
- 116 ПНДФ 14.1:2.45-96 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кадмия в природных и сточных водах, 2004. – 21 с.
- 117 ГОСТ 31956-2012 Вода. Методы определения содержания хрома (VI) и общего хрома, 2014. – 19 с.
- 118 ГОСТ Р 51641-2000 «Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия» – Введ. 1998-01-07. – М.: Госстандарт России: Изд. стандартов, 2001. – 35 с.
- 119 Пат. 2797375 Российская Федерация, Способ получения композитного сорбента для очистки сточных вод на основе отходов горно-обогатительных

- комбинатов / Деньгина Е.А., Арасланова Л.Х., Назаров А.М., заявитель и патентообладатель Деньгина Е.А. - № 2022116663/05(035105); заявл. 20.06.2022; опубл.05.06.2023, Бюл. № 16.
- 120 Арасланова (Мухаметдинова), Л.Х. Микроскопическое исследование структуры и минерального состава сорбента до и после воздействия загрязненной ионами железа воды / Л.Х. Арасланова (Мухаметдинова), С.Г. Ковалев, В.Ж. Бикулова, Ф.М. Латыпова // Бюллетень Оренбургского научного центра УрО РАН. 2011. - № 2. - С. 9-10.
- 121 Арасланова, Л.Х. Природные сорбенты для очистки сточных вод от ионов цинка / Л.Х. Арасланова, А.И. Адельгильдина, И.Н. Смолова // VII Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Водоснабжение, водоотведение и системы защиты окружающей среды». Уфа, 2018. - С. 102-105.
- 122 Арасланова, Л.Х. Исследование высокотемпературных процессов получения сорбентов на основе отходов горно-обогатительного комбината / Л.Х. Арасланова, М.Ю. Плаксин, Л.Н. Короткова, А.М. Назаров // Обращение с отходами: современное состояние и перспективы. Всероссийская научно-практическая конференция. Уфа, 2018. - С. 224-228.
- 123 Арасланова. Л.Х. Сорбционная очистка осадков сточных вод от тяжелых металлов / Л.Х. Арасланова, А.М. Назаров, И.О. Туктарова, А.А. Кулагин, В.А. Архипенко // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2020. - Т. 12. - № 5. - С. 285-291. DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-5-285-291
- 124 Арасланова, Л.Х. Очистка осадков сточных вод от тяжелых металлов с применением сорбентов / Л.Х. Арасланова, В.А. Архипенко, А.М. Назаров // Обращение с отходами: современное состояние и перспективы. II Международная научно-практическая конференция. Уфа, 2020. - С. 70-74.
- 125 Araslanova, L.H. New sorbents based on mining wastes: oil product contaminated wastewater treatment technology / L.H. Araslanova, I.O. Tuktarova, A.M. Nazarov // Обращение с отходами: современное состояние и перспективы. Международная научно-практическая конференция, посвященной 25-летию

кафедры «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». 2019. - С. 81-85.

- 126 Арасланова, Л.Х. Новые сорбенты на основе отходов производств для очистки сточных вод от нефтепродуктов / Л.Х. Арасланова, А.М. Назаров // Проблема сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2023. - № 3. - С. 195-204.
- 127 Araslanova, L. Development of oil product contaminated wastewater treatment technology using sorbents based on mining waste / L. Araslanova, E. Kuznetsova, I. Tuktarova, A. Nazarov // E3S Web of Conferences. International Conference on Efficient Production and Processing, ICEPP 2020. DOI: 10.1051/e3sconf/202016101030