

На правах рукописи



АРАСЛАНОВА ЛЯЙСАН ХАДИСОВНА

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

1.5.15. – Экология

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Уфа – 2023

Работа выполнена на кафедре «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель

доктор химических наук, доцент  
**Назаров Алексей Михайлович**

Официальные  
оппоненты:

**Свергузова Светлана Васильевна**  
доктор технических наук, профессор  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Белгородский государственный  
технологический университет им. В.Г. Шухова» /  
кафедра «Промышленная экология», профессор

**Глушанкова Ирина Самуиловна**  
доктор технических наук, профессор  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет» / кафедра «Охрана  
окружающей среды», профессор

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Уфимский университет науки и технологий»

Защита диссертации состоится «6» марта 2024 года в 14:30 на заседании диссертационного совета 24.2.428.02 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте [www.rusoil.net](http://www.rusoil.net).

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Бадикова Альбина Дарисовна

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **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.

### **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, металлургических и других промышленных производств – 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 – пылевизных 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**:

- разработать способ получения новых пористых сорбентов на основе отходов (хвостов) ГОК, гуматов натрия (ГН);
- исследовать основные физико-химические свойства сорбентов в зависимости от технологических параметров получения и выбрать оптимальные условия;
- исследовать эффективность, кинетические и термодинамические характеристики процесса адсорбции при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов;
- разработать способ очистки сточных вод от тяжелых металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) 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  $\text{Fe}^{3+}$  – 95-99,9 %,  $\text{Zn}^{2+}$  – 97-98 %,  $\text{Cd}^{2+}$  – 92-99,5 %,  $\text{Cu}^{2+}$  – 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 ( $k_{\text{эфф}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$ ):  $\text{Fe}^{3+}$  – 3,0-13,0;  $\text{Zn}^{2+}$  – 5-11;  $\text{Cd}^{2+}$  – 2-13;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – 3,8-9,0;  $\text{Cu}^{2+}$  – 5,0-11,0; нефтепродуктов – 1-3, значения величин энтальпии процесса адсорбции ( $\Delta H$ , кДж/моль) –  $\text{Fe}^{3+}$  – 81,0;  $\text{Zn}^{2+}$  – 39,9;  $\text{Cd}^{2+}$  – 24,1; энтропии ( $\Delta S$ , Дж/моль·К) –  $\text{Fe}^{3+}$  – 275,2;  $\text{Zn}^{2+}$  – 133,9;  $\text{Cd}^{2+}$  – 82,1.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

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 работы**

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-

обогащительного 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 таблицы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, представлена характеристика работы с точки зрения научной новизны, теоретической и практической значимости.

**В первой главе** приведены литературные данные по проблемам загрязнения и очистки промышленных сточных вод. Рассмотрены основные методы очистки СВ, наиболее подробно рассмотрены физико-химические и адсорбционные методы очистки. Проведены сведения об основных видах сорбентов, полученных на основе переработки отходов промышленности. Отдельно рассмотрены гуминовые соединения как потенциальное сырье для получения и модификации сорбентов для очистки промышленных СВ.

**Во второй главе** приведены методики получения сорбентов, методики исследования физико-химического состава отходов и сорбентов, методы аналитического контроля и исследования состава сточных вод.

**В третьей главе** изложены основы метода получения сорбентов на основе отходов ГОК и гуминовых соединений, результаты исследований физико-химических свойств сорбентов, состав и структура, изучена зависимость

сорбционной эффективности от состава и свойств сорбентов, проведен поиск оптимальных параметров сорбентов для очистки сточных вод.

**Исследование физико-химических характеристик отходов (хвостов обогащения) горно-обогатительных комбинатов (ГОК): Учалинского, Бурибаевского, Сибайского ГОК и их влияния на качество сорбентов**

В качестве сырья для получения сорбентов для очистки сточных вод были взяты следующие отходы (хвосты обогащения) ГОК: Учалинского (УГОК), Бурибаевского (БГОК), Сибайского (СГОК) и получены сорбенты СУ, СБ, СС, соответственно.

Исследован количественный состав отходов СБ, СУ, СС методом РФЭДА и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭСИП) до и после промывания раствором 0,01 % HCl, с целью определения остаточных количеств тяжелых металлов в подвижной и неподвижной форме (валовое содержание) (таблицы 1, 2).

Как следует из результатов Таблиц 1 и 2 полнота удаления подвижных форм тяжелых металлов составляет 98-99,9 %, а остаточное содержание ТМ существенно ниже значений ПДК (ОДК) для данных металлов в почве.

Необходимо отметить, что содержание тяжелых металлов в отходах СБ и СС существенно выше, чем в отходах СУ, поэтому предпочтительнее использовать в качестве сырья для получения сорбентов отходы (хвосты) Учалинского ГОК.

Таблица 1 – Содержание тяжелых металлов в отходах – ХО ГОК до и после промывания раствором кислот (подвижная форма), метод АЭСИП

Отход		Fe <sup>3+</sup>	V <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
БГОК	До промывания, %	0,128	2 · 10 <sup>-5</sup>	1,2 · 10 <sup>-4</sup>	3,6 · 10 <sup>-3</sup>	1,0 · 10 <sup>-3</sup>
	После промывания, %	0,003	2,0 · 10 <sup>-7</sup>	2,0 · 10 <sup>-6</sup>	< 1,0 · 10 <sup>-5</sup>	1,2 · 10 <sup>-5</sup>
	Полнота удаления, %	98	99	98	99,9	99
УГОК	До промывания, %	0,354	2,0 · 10 <sup>-5</sup>	-	1,5 · 10 <sup>-3</sup>	1,0 · 10 <sup>-3</sup>
	После промывания, %	0,010	2,0 · 10 <sup>-7</sup>	-	4,5 · 10 <sup>-5</sup>	2,0 · 10 <sup>-5</sup>
	Полнота удаления, %	98	99	-	97	98
СГОК	До промывания, %	0,670	1,0 · 10 <sup>-5</sup>	-	4,0 · 10 <sup>-3</sup>	7,3 · 10 <sup>-4</sup>
	После промывания, %	0,018	2,0 · 10 <sup>-7</sup>	-	1 · 10 <sup>-4</sup>	2 · 10 <sup>-5</sup>
	Полнота удаления, %	98,5	99	-	97	97

Таблица 2 – Содержание тяжелых металлов в отходах-ХО ГОК до и после промывания раствором 0,01 % HCl (подвижная форма)

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

На основании данных Таблиц 1 и 2 можно сделать вывод, что после 2-х кратного промывания 10 кратном по весу раствором 0,01 % HCl в течение 30 минут подвижная форма тяжелых металлов практически отсутствует в исследуемых образцах отходов ГОК.

### **Исследование влияния параметров температурного режима на качество сорбентов**

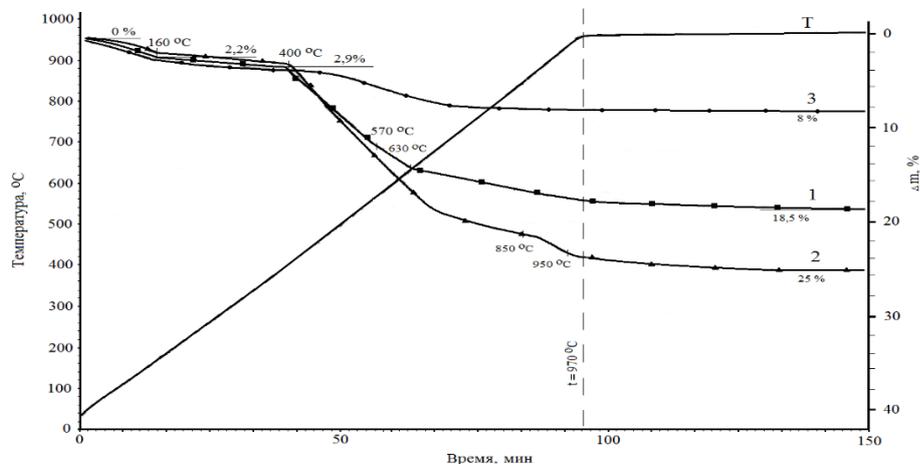
В качестве связующего компонента в состав сорбентов была введена глина (Г) Талалаевского месторождения Республики Башкортостан. Это связано с минимизацией стоимости логистических затрат, а также пластическими и адсорбционными свойствами глины.

Было проведено исследование изменения минералогического состава хвостов – отходов - Учалинского ГОК, глины и сорбентов на их основе от температуры (20, 200, 700, 800, 900 °C) методом РФА (Дифрактомерт D2 Phaser, Германия).

При более низких температурах (200 °C) в составе сорбентов наблюдается кварц, мусковит и пирит, а при 800-900 °C – кварц, гематит, пирротит, мулит, мусковит, энстатит, силиманит, ангидрит.

Из результатов, полученных методом комплексного термического анализа (КТА) на дериватографа MOM Q-1500D (Венгрия) определены температурные интервалы и величины изменений масс и тепловых эффектов протекающих превращений в образцах отхода УГОК при нагреве до 970 °C (Рисунок 1), (кривая 1), сорбентов на основе отходов УГОК (кривая 2), глина Талалаевского месторождения (кривая 3). Изменение массы образца и сорбента (кривая 1),

происходит в три этапа: 1) испарение свободной воды 20-160 °С, 2) фазовые превращения в силикатных и алюмосиликатных - удаление связанной воды 400-800 °С. 3 этап – процесс спекания с образованием конечной структуры сорбентов (800-950 °С).



1 – образец сорбента состава УГОК:Г = 50:50 %, 2 – образцы отходов Учалинского ГОК, 3 – образцы глины Талалаевского месторождения; Т – динамика изменения температуры

Рисунок 1 – Кривые КТА

Было проведено исследование зависимости размера, и количества пор в сорбенте от температуры подготовки методом растровой электронной микроскопии были получены микрофотографии поверхностей образцов при 200, 700, 900 °С (Рисунок 2). После 900 °С он имеет четко выраженную структуру с развитой удельной поверхностью пор по сравнению с образцами с низкой температурой обработки, 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 конечных температурах с формированием необходимой для сорбента структуры.

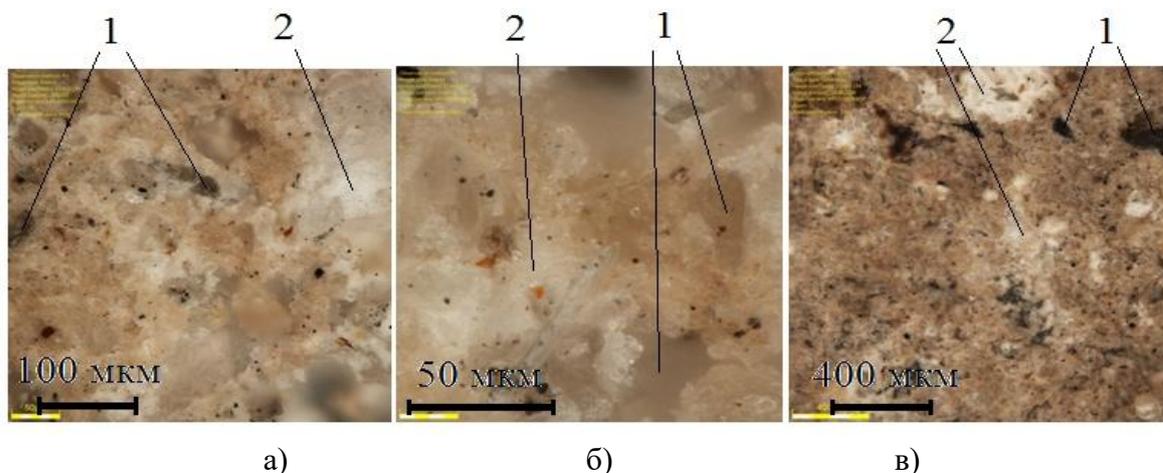


Рисунок 2 – Структура сорбента X:Г=1:1 после термообработки при температурах, °С: 200 (а), 700 (б), 900 (в). 1 – поры, 2 – агрегаты (растровый электронный микроскоп Jeol JSM661, Япония)

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

Для исследования зависимости эффективности очистки 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) в интервале температур 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/дм<sup>3</sup> и сорбент УГОК: глина 1:1 (Рисунок 3, Таблица 3).

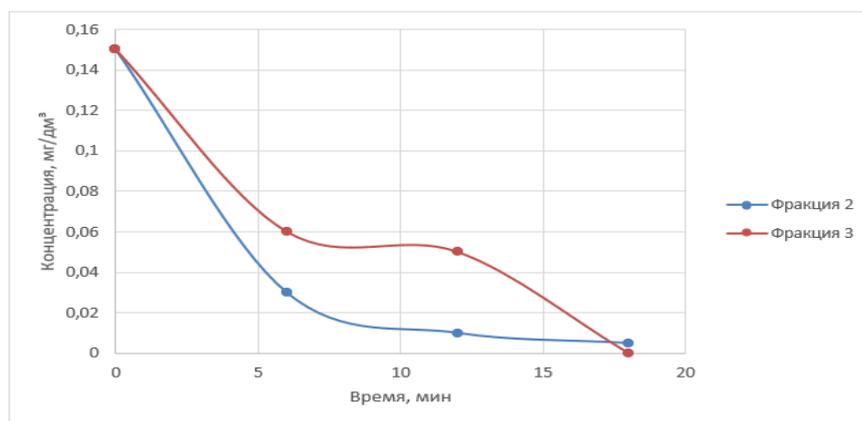


Рисунок 3 - Зависимость концентрации ионов железа (III) от времени (ХО УГОК:Г – 50:50,  $t = 400$  °С от фракционного состава)

Таблица 3 – Зависимость эффективности адсорбции ионов тяжелых металлов от фракционного состава и температуры подготовки сорбентов (УГОК), проточным методом метод

Температура, °С	400			600			800			900	
	фракция			фракция			фракция			фракция	
Ионы металлов, исходная концентрация, мг/ дм <sup>3</sup>	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
$Fe^{3+}$ ( $C_0 = 0,7$ мг/дм <sup>3</sup> )	94	99	72	95,5	83	64,3	97,7	83	60	98	98
$Zn^{2+}$ ( $C_0 = 0,15$ мг/дм <sup>3</sup> )	-	40,0	59,4	-	83,4	26,6	-	99	97,3	-	-
$Cd^{2+}$ ( $C_0 = 0,1$ мг/дм <sup>3</sup> )	92	-	-	96	75	-	98	82	-	98	95

Таким образом, эффективность сорбционной способности сорбента на основе отходов ГОК и глины достигает максимума при температурах 800-900 °С и при размерах фракций 0,5-0,9 мм, что может быть объяснено завершением химических и физико-химических процессов формирования структуры материалов с развитой удельной поверхностью, то есть с максимальной сорбционной активностью.

### **Разработка оптимального композиционного состава сорбентов.**

Для установления оптимального состава сорбентов была использована фракция 0,5-0,9 мм, температура обжига 800 °С (поскольку результаты эффективности при  $t = 800$  °С и  $t = 400$  °С близки к  $E(800) = 97,7\% \approx E(900) = 98,0\%$ ) и времени равному 1,5 часа, при которых процесс изменения массы сорбента практически заканчивается.

Исследовалась зависимость эффективности сорбции ионов тяжелых металлов на примере Fe (III) и Cd (II) от композиционного состава сорбента. Результаты приведены в Таблице 4, анализируя данные которой, можно сделать вывод, что оптимальным составом сорбентов, приводящим к максимальной эффективности адсорбции является соотношение 50 % отхода ГОК и 50 % глины Талалаевского месторождения.

Таблица 4 – 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 <sup>3</sup>	Состав сорбента (массовое соотношение компонентов)	Эффективность адсорбции (E), %
Fe (III)	0,7	30:70	92,1
		40:60	94,9
		50:50	98,1
		60:40	96,3
		70:30	94,5
Cd (II)	0,1	30:70	91,9
		40:60	95,1
		50:50	98,0
		60:40	94,2

### **Краткая методика получения сорбентов для очистки сточных вод на основе отходов горно-обогатительных комбинатов**

Предложена следующая краткая методика получения оптимального состава сорбентов на основе отходов ГОК:

1 этап: промывание отходов - 0,01 % HCl (двукратно) и однократно водой; 2 этап: получение композиционного состава 1:1 - смешения влажного отхода ГОК с глиной Талалаевского месторождения; 3 этап: гранулирование - через поры 0,5-1,0 мм; 4 этап: сушка образца (предварительная) - при 150-200 °С (1-1,5 часа); 5 этап: фракционирование - высушенные гранулы просеивали через сито и отделяли фракцию 0,5-0,9 мм; 6 этап: термообработка при 800 °С в течение 1,5 часа. В соответствии с разработанной методикой были получены образцы сорбентов на основе УГОК, БГОК, СГОК – образец СУ-1, СБ – 1, СС – 1 соответственно.

Для получения образцов, модифицированных гуматом натрия (ГН) добавляются следующие этапы: 7 этап: модификация образцов сорбентов

растворами гумата натрия – перемешивание гранул 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 (30 мин) с последующей декантацией. 9 этап: сушка при температуре  $t = 60-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  до постоянного веса.

#### Четвертая глава посвящена исследованию эффективности очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов сорбентами на основе промышленных отходов

Опытные образцы, приготовленные по методике, описанной в главе 3 на основе отходов УГОК, БГОК и СГОК (в том числе и модифицированных ГН) были исследованы с целью определения их эффективности в процессе очистки сточных вод (модельных и реальных), от ионов тяжелых металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ). Эффективность адсорбции исследована как стационарным, так и динамическим (проточным) методом.

Типичные примеры кинетических кривых для очистки сточных вод от ионов  $\text{Fe}^{3+}$  представлены на Рисунке 4.

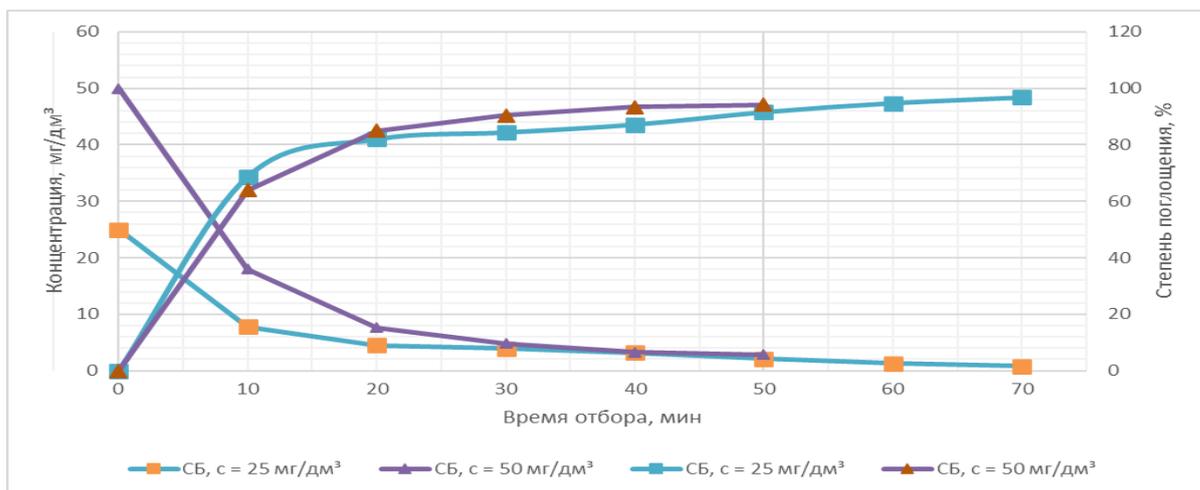


Рисунок 4 – Кинетическая зависимость снижения концентрации ионов железа в модельных СВ ( $C_{исх} = 25\text{ мг/дм}^3$  и  $C_{исх} = 50\text{ мг/дм}^3$ ). Сорбент – СБ-1

Результаты экспериментов очистки модельной сточной воды, загрязненной ионами тяжелых металлов с помощью различных сорбентов (таблица 5), показывают, что наилучшая очистка достигается сорбентами на основе Учалинского ГОК, модифицированного гуматом, и составляет 93,8-97,9 %. Значения pH находились в пределах 4-5 (ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ) и 5-6 (для ионов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Необходимо отметить, что при исследовании сорбентов СУ + 1 % ГН (модифицированных гуматом натрия) эффективность очистки достигает 99,6 % и остаточная концентрация  $0,1\text{ мг/дм}^3$ , что существенно ниже ПДК –  $0,3\text{ мг/дм}^3$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

Возрастание эффективности адсорбции ионов тяжелых металлов при модификации сорбентов гуматами может быть объяснено образованием устойчивых комплексов ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  с фенольными и карбоксильными группами молекул гумата натрия, как известно являющимся хорошими комплексообразователями ионов тяжелых металлов.

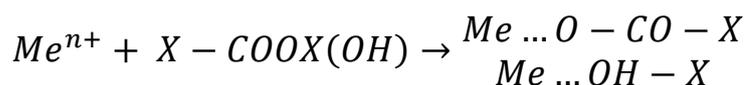


Таблица 5 – Зависимость эффективности адсорбции модельных стоков (растворов тяжелых металлов) и эффективность константы скорости адсорбции в зависимости от состава адсорбента (t прокаливания 800 °С проточный режим)

Металлы	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>	Состав сорбента *	Степень очистки, α, %	Эффективная константа скорости, $k \cdot 10^4, c^{-1}$	Коэффициент корреляции, r
Fe (III) <sup>1,2</sup>	0,7-50	СБ	95-98	4,0	0,9851
		СУ	95-98,5	3,0	0,9075
		СУ-ГН	98-99,9	13,0	0,9968
Cd (II) <sup>2</sup>	0,014-0,5	СУ	98	2	0,8664
		СУ-ГН	98	9-13	0,9707
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-1</sup>	2-40	СУ	98-99,2	3,8	0,99
		СУ-ГН	99-99,7	8,5	0,99
		СС	87,5	9,0	0,92
		БАУ-А*	94,5-99	5,2	0,95
Cu (II) <sup>1</sup>	1-20	СБ	79-84,6	7,0	0,9926
		СУ	83,6-99,0	5,0	0,9905
		СУ-ГН	97,9-99,9	11,0	0,9976
		СС	90,5-95,3	7,0	0,9811
		БАУ-А*	90-98		
Zn (II) <sup>2</sup>	0,15-150	СУ	97-98	11	0,9903

1-стационарный режим, 2-проточный режим, 3 – сорбент сравнения БАУ-А (ООО «Пермский завод УралХимСорб»)

\* здесь и ниже (если не указано иначе соотношение компонентов) состав сорбента ХО:Г=50:50.

Было проведено исследование зависимости величины статической обменной емкости от равновесной концентрации ионов тяжелых металлов, стационарный метод,  $C_0=0,15-170$  мг/дм<sup>3</sup>.

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

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

где  $C_o$  и  $C_p$  – начальная и равновесная концентрация;  
 $m$  – масса адсорбируемых ионов;  
 $V$  – Объем раствора ( $\text{дм}^3 \cdot 10^3$ );  
 $M_c$  – масса сорбента (г).

Необходимо отметить, что при увеличении концентрации  $\text{Zn}^{2+}$  до значения  $170 \text{ мг/дм}^3$ , величина СОЕ стремится к  $180 \text{ мг/г}$  сорбента, для  $\text{Fe (III)}^-$  – к  $200 \text{ мг/г}$  для  $\text{Cd (III)}$ . Для динамического метода, также для очистки наилучшие результаты были получены при использовании сорбента глина:хвосты –  $900 \text{ }^\circ\text{C}+$  гумат. В течение 16 часов сорбент проявлял большую активность примерно  $94,6 \%$ . Максимальная степень поглощения при этом  $98 \%$ . Проводилось исследование очистки реальных сточных вод АО «Уфимское приборостроительное производственное объединение» г. Уфа (АО «УППО»), содержащие кадмий, хром и другие тяжелые металлы. Исходная концентрация кадмия составляла  $0,014 \text{ мг/л}$ . При очистке сточных вод АО «УППО» от ионов кадмия сорбентом ГХ-900 эффективность очистки цианистого потока достаточно низка –  $64,3 \%$ , а от ионов хрома составляет  $99 \%$ . Возможно, снижение адсорбционной эффективности по ионам  $\text{Cd}^{2+}$  связана с преимущественно адсорбции катионов других тяжелых металлов (хром VI и других). Проведены исследования сравнительной эффективности очистки модельных растворов по отношению к коммерческим образцам, содержащих ионы тяжелых металлов меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) в концентрациях ( $0,98$ – $19,6 \text{ мг/л}$ ) Cr (VI) в концентрациях  $2$ – $40 \text{ мг/дм}^3$  (в качестве хромосодержащих ионов были использованы Cr (VI) –  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  - хромата калия) статическим методом с использованием сорбентов на основе отходов Учалинского и Бурибаевского ГОК (Рисунок 5). В качестве сорбентов сравнения были также использованы сорбенты БАУ-А (ГОСТ 6217-74, производство ООО «Пермский завод УралХимСорб»)– эффективность адсорбции возрастает в ряду: БАУ-А <БГОК <УГОК <УГОК+ГН (Таблица 5).

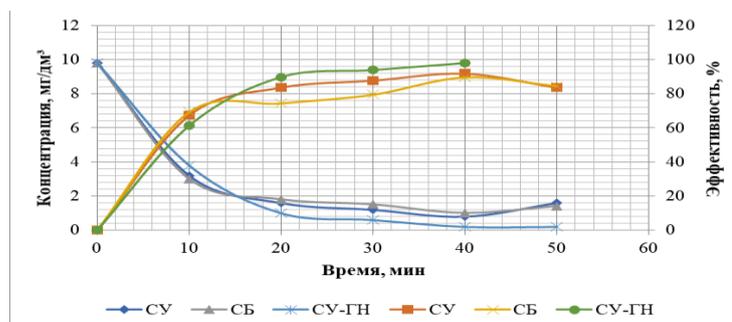


Рисунок 5 – Кинетическая зависимость снижения концентрации ионов меди и эффективность очистки в модельных СВ ( $C_{исх} = 9,8 \text{ мг/дм}^3$ ; сорбенты СВ, СВ-ГН, СБ)

## Определение эффективных констант скорости процесса адсорбции модельных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов с использованием сорбентов, полученных на основе отходов УГОК, БГОК, УГОК + ГН.

Проводилось исследование кинетических закономерностей процесса адсорбции модельных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) с использованием сорбентов, полученных на основе отходов УГОК, БГОК, УГОК + ГН. В соответствии с уравнением процесса адсорбции псевдо-первого порядка ( $\text{C}^{-1}$ )

$$\ln C = C_0 - k_{\text{эфф}} \cdot t,$$

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.

Значения эффективных констант скорости адсорбции и коэффициентов корреляции представлены в таблице 4, пример спрямления кинетических кривых на Рисунке 6.

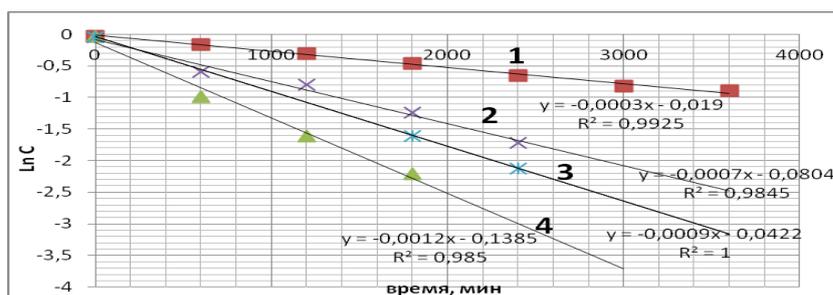


Рисунок 6 – Логарифмическая зависимость концентрации ионов хрома от времени для сорбентов: 1 – СУ, 2 – БАУ-А, 3 – СБ и 4 – УГОК + ГН

В качестве линейного углового коэффициента (тангенса угла наклона) получены эффективные константы скорости адсорбции псевдопервого порядка. Они находятся в пределах величин от  $(2-7) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  для  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$  (СУ, СБ) и  $k = (8,5-13) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  (СУ + 1 % ГН) (Таблица 5). Необходимо подчеркнуть, что эффективная константа скорости процесса адсорбции возрастает в ряду сорбентов БАУ-А < УГОК < БГОК < УГОК + ГН, как для катионов железа и меди, так и анионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Аналогичная картина наблюдается и для эффективности адсорбции, как было показано выше. Отметим, что наибольшие значения величин эффективности и константы процесса адсорбции ионов тяжелых металлов получена для сорбента на основе отходов УГОК, модифицированных гуматами натрия.

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

Для сорбентов СУ, СБ и СУ+ГН по величине емкости обмена рассчитана удельная поверхность адсорбции по метиленовому голубому. Площадь, занимаемая одной молекулой МГ (данные рентгеноструктурного анализа),  $95,6 \cdot 10^{-22} \text{ м}^2$ . Предполагается мономолекулярную адсорбцию МГ величину удельной поверхности можно рассчитать по формуле:

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

где

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

$N_A$  - постоянная Авогадро;

$W_0$  - площадь занимаемая одной молекулой МГ.

Полученные результаты по адсорбции МГ подтверждают данные, полученные для тяжелых металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), о том, что оптимальный состав и температура термической модификации сорбентов: 50 на 50 % - хвосты-глина и 900 °С, соответственно. Кроме того, следует отметить, что значения емкости адсорбции МГ (28-40 мг/г) и удельной поверхности ( $51\text{-}72 \text{ м}^2/\text{г}$ ), полученных сорбентов на основе отходов ГОК, в 5-10 раз выше емкости по МГ таких сорбентов как активированный уголь на базе бурого угля или полиметилсилоксан (энтеросгель). Однако, по отношению к таким сорбентам как активированные угли ОУ-А, ОУ-Б, УБФ, диосмектит (магний-аллюмосиликатный сорбент (природного происхождения), емкость по МГ в 4-14 раз меньше. Т.е. можно сделать вывод, что полученные на основе отходов ГОК имеют средний уровень значений величин сорбционной емкости – как по МГ, так и по тяжелым металлам и нефтепродуктам.

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

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  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  соответственно (Рисунок 7).

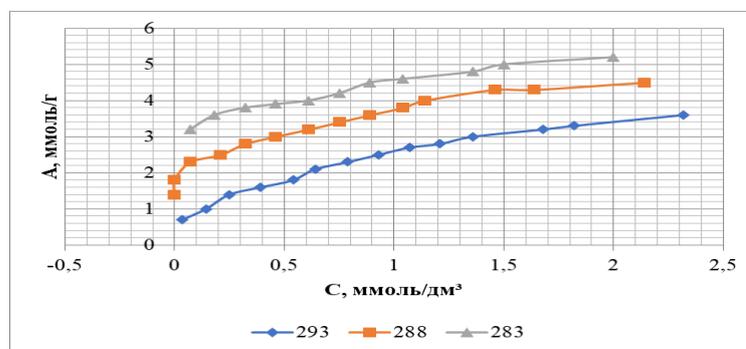


Рисунок 7 – Изотермы адсорбции для ионов Fe (III) с использованием сорбента СУ при температурах (К): 1 – 293 К, 2 – 288 К, 3 – 283 К

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

$A^{-1} = (A_{\infty})^{-1} + (A_{\infty} \cdot K_p \cdot C_p)^{-1}$ , где  $(A_{\infty})^{-1}$  – отсечение;  $(A_{\infty} \cdot K_p)^{-1}$  – тангенс угла наклона.

Зависимость  $A^{-1}$  от  $C_p^{-1}$  для ионов  $Cd^{2+}$ , сорбент Су при различных температурах приведена на рисунке 8.

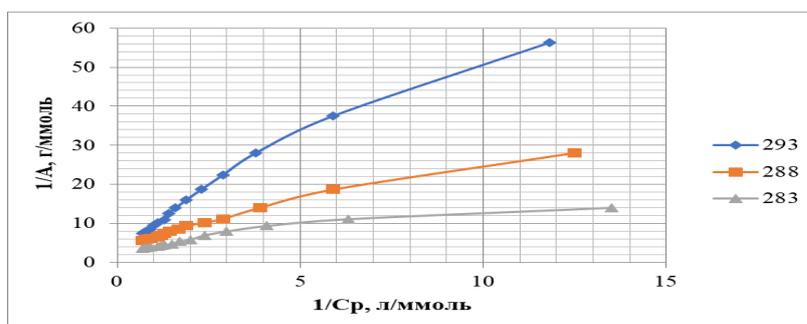


Рисунок 8 – Зависимости  $\frac{1}{A}$  от  $\frac{1}{C_p}$  для ионов  $Cd$  с использованием сорбента  $Су$  при температурах (К): 1 – 293, 2 – 288, 3 – 283

По величинам отсечения и тангенса угла наклона, полученных в рамках уравнения Ленгмюра и их отношений 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 6).

Использовались 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  $\infty$  - константы Темкина (Рисунок 9).

Данные, полученные в рамках уравнения Фрейндлиха и Темкина приведены в Таблице 6.

Значения  $n > 1$  в уравнении Фрейндлиха свидетельствует о благоприятных условиях адсорбции ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  по первой ступени и косвенно отражает энергию связи между сорбентом и ионом тяжелого металла. На первой ступени сорбент не достигает ее предельного значения. На второй константа  $K_f$  указывает на легкость перехода ионов ТМ на поверхность сорбента  $K_f(Fe) \approx Zn > Cd$ .

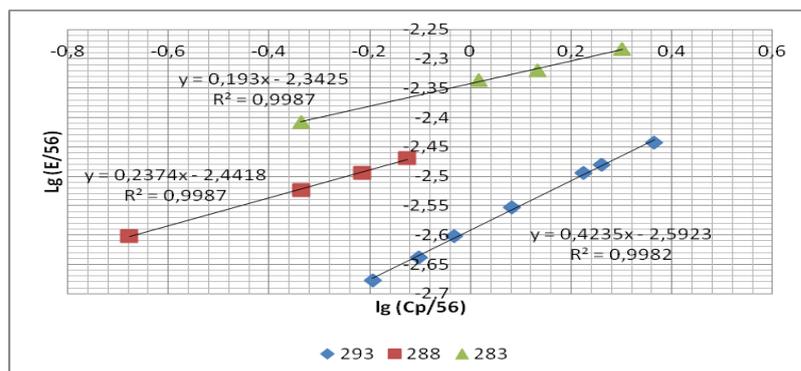


Рисунок 9 – Зависимость  $\lg A$  от  $\lg C_p$  для процесса адсорбции ионов  $Fe(III)$  с использованием сорбента СУ при температурах (К): 1 – 293, 2 – 288, 3 – 283

Таблица 6 – Значения констант равновесия адсорбции  $K_p$  и максимальной величины  $A_{max}$  (моль/г) (статическая обменная емкость адсорбции), полученных в рамках уравнения Ленгмюра (Темкина, Фрейндлиха) при различных температурах

Значения констант равновесия адсорбции $K_p$ и максимальной величины $A_{max}$ (статическая обменная емкость адсорбции), полученных в рамках уравнения Ленгмюра при различных температурах									
	$Fe^{3+}$			$Zn^{2+}$			$Cd^{2+}$		
Т, К	293	288	283	293	288	283	293	288	283
$K_p$	1,081	2,162	3,480	1,325	1,599	2,341	1,052	1,111	1,490
$A_{max}$	0,005	0,0055	0,0059	0,0038	0,0051	0,0059	0,00017	0,00029	0,00039
R	0,9994	0,9974	0,9917	0,999	0,9931	0,8569	0,9971	0,9962	0,9796
Значения констант $K_f$ и $n$ , полученных в рамках уравнения Фрейндлиха при различных температурах									
$K_f$	2,5	3,7	4,5	2,3	4,0	4,1	0,110	0,13	0,24
$n$	2,6	4,92	6,84	1,58	1,58	3,35	1,72		
R	0,9912	0,9987	0,9536	0,9902	0,9072	0,9757	0,9989	0,9943	0,9770
Значения констант $K_T$ и $\infty$ , полученных в рамках уравнения Темкина при различных температурах									
$K_T$	2,3	3,8	4,2	2,0	2,8	3,7	1,0	2,7	2,5
$\infty$	1,80	1,1	1,8	0,83	0,91	1,1	20	20	10
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 Т определены термодинамические параметры  $\Delta G$  (энергия Гиббса),  $\Delta H$  (энтальпия) и  $\Delta S$  (энтропия адсорбционных процессов на примере модельных сточных вод, содержащих ионы  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  и сорбентов отходов УГОК-МГ (1:1).

Используя уравнения

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p \text{ и } \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S$$

Получаем:

$\ln K_p = \Delta S/R - \Delta H/R \cdot T$ , где  $\Delta G^0$  – энергия Гиббса,  $\Delta H$  – энтальпия,  $\Delta S$  – энтропия процесса адсорбции

Зависимость  $\ln K_p$  от  $T^{-1}$  для адсорбции на СУ ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  приведена на Рисунке 10.

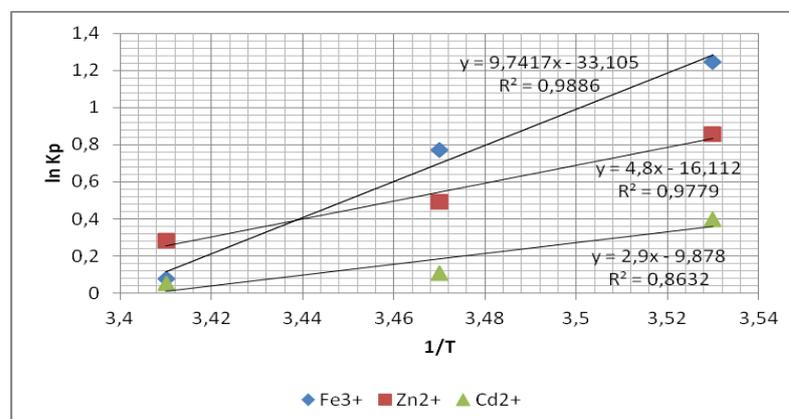


Рисунок 10 – Зависимость  $\ln K_p$  (константы равновесия адсорбции) от обратной температуры для процесса адсорбции ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  (сорбент СУ)

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  $Cd^{2+}$ , и для  $Fe^{3+}$  ( $\Delta H = 81$  кДж/моль) (Таблица 7) можно предложить частично по механизму хемосорбции:  $Fe^{3+} + (OH..X) \rightarrow [Fe^{3+}...OH...X]$ , где  $[OH...X]$  – гидроксильный фрагмент в составе алюмосиликатной структуры сорбентов на основе отхода ГОК.

Таблица 7 – Зависимость  $\ln K_p$  от обратной температуры и значения величин энтальпии  $\Delta H$ , энтропии  $\Delta S$  и энергии Гиббса процесса адсорбции для модельных сточных вод, содержащих  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  (сорбент СУ)

$\ln K_p$	$T^{-1} \cdot 10^3, K^{-1}$			$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/моль} \cdot K$	$-\Delta G (293 K), \text{Дж/моль}$
	3,41	3,47	3,53			
Ионы тяжелых металлов						
$Fe^{3+}$	0,078	0,771	1,247	81,0	275	382±85
$Zn^{2+}$	0,281	0,494	0,857	39,9	133,9	661±46
$Cd^{2+}$	0,051	0,105	0,399	24,1	82,1	84,5±40

Отрицательные значения энергии Гиббса свидетельствуют об устойчивости ионов ТМ на поверхности сорбента и самопроизвольном протекании адсорбции (Таблица 7).

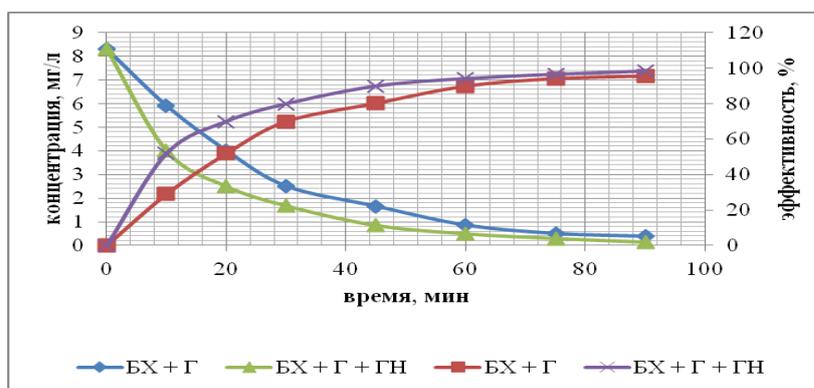
**Пятая глава посвящена исследованию эффективности очистки модельных сточных вод, загрязненных нефтью и нефтепродуктами с использованием сорбентов на основе отходов ГОК**

Для исследования эффективности очистки модельных сточных вод, загрязненных нефтью Возейское месторождение ООО «Усинск НефтеГаз», использовали сорбенты, полученные на основе ХО Учалинского, Бурибаевского ГОК, глины Талалаевского месторождения и с добавлением, и без добавления гуминовых веществ, а также сорбент сравнения БАУ-А.

Химические составы легких и тяжелых фракций нефтепродуктов Н-1 и Н-2 определены методом хромато-масс-спектрометрического анализа.

Отметим, что в Н-2 в своем составе содержит в основном н-алканы (48 %), i-алканы (6,4 %) и алициклические углеводороды (циклопентан 11,2 % и 15,1 % циклогексан) (метод хромато-масс спектрометрии).

Зависимости эффективности очистки ( $\alpha$ ) и емкости адсорбции (А) от концентрации загрязнителя от времени в процессе очистки модельных сточных вод, представлены на Рисунке 11 и Таблице 8.



*Рисунок 11 – Зависимость концентрации загрязнителя от времени в процессе очистки модельных сточных вод, загрязненных нефтью (Возейское месторождение ООО «Усинск НефтеГаз») (сорбенты СБ и СБ-ГН)*

**Таблица 8 – Зависимости эффективности очистки ( $\alpha$ ) и емкости адсорбции (А) модельных сточных вод от нефтяных загрязнений (Возейского месторождения ООО «Усинск НефтеГаз» (Лукойл Коми)) и констант скорости псевдопервого порядка (к) процесса адсорбции от состава сорбентов**

Сорбент, состав	Образец нефти (концентрация, мг/дм <sup>3</sup> )											
	Н-1 (8,3)				Н-1 (36,2)				Н-2 (50)			
	$\alpha$ , %	А, мг/Г	$k \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	r	$\alpha$ , %	А, мг/Г	$k \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	r	$\alpha$ , %	А, мг/Г	$k \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	r
СУ	-	-	5,93	0,9934	-	-	-	-	-	-	-	-
СУ-ГН	-	-	7,07	-	98,2	-	5,2	0,879	89,9	0,50	5,7	0,8606

Продолжение Таблицы 8

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	64	0,05	3,3	-	83,5	0,30	-	-	67,1	0,35	3,1	0,9935

Зависимости эффективности адсорбции от концентрации и емкости для процессов очистки реальных сточных вод от нефтепродуктов на примере Уфимского нефтеперерабатывающего завода ПАО АНК «Башнефть» с использованием сорбентов на основе отходов Учалинского, Бурибаевского ГОК в композиции с Г при температуре прокаливании 900 °С приведены в Таблице 9.

Таблица 9 – 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 <sup>3</sup>		Эффективность адсорбции α, %	Емкость адсорбции А, мг/г	k·10 <sup>4</sup> , с <sup>-1</sup>
	С <sub>0</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	С <sub>p</sub>			
СУ-900	73,8	70,8	96,0	4,3	4,95
СУ -800	124,2	99,5	80,1	6,0	3,45
СУ -700	196,5	76,5	38,9	4,6	0,62
СБ	6,97	4,8	69,0	0,29	2,26

Отметим, что эффективность адсорбции α, возрастает в ряду при переходе СБ к СУ (900 °С), а также увеличивается с ростом температуры для СУ 700 < 800 < 900.

Таким образом, наиболее эффективные сорбенты для очистки реальных СВ нефтеперерабатывающего завода в композиции с Г и СУ в композиции с Г.

**Исследование кинетической закономерности адсорбции нефти и нефтепродуктов**

Исследование кинетических закономерностей адсорбции нефтяных загрязнений из модельных сточных вод были проведены с применением сорбентов на основе ГОК, БАУ. Зависимость концентрации нефтепродуктов от времени спрямляли в координатах уравнения адсорбции псевдопервого порядка:

$$C_0 = I_0 * e^{-kt} \text{ или}$$

$$\ln C = \ln C_0 - kt ,$$

где C<sub>0</sub>, C<sub>t</sub> - начальная и текущая концентрация нефтепродуктов в момент времени t  
k - константа скорости процесса адсорбции.

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 12.

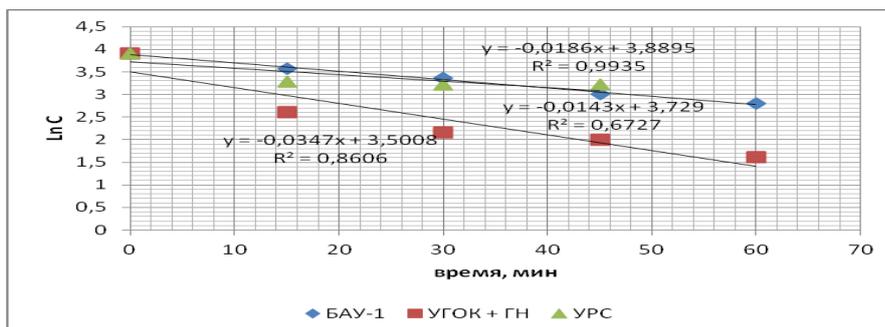


Рисунок 12 - Полулогарифмическая зависимость концентрации нефти от времени (сорбент СУ-ГН, СС, БАУ-А)

Как в ситуации с адсорбцией ионов тяжелых металлов при очистке загрязнений нефтепродуктами модификация гуматом натрия приводит к увеличению эффективности адсорбции по сравнению с не модифицированным сорбентом.

Необходимо подчеркнуть, что эффективность очистки, а также значения констант скорости адсорбции одновременно возрастают в ряду: БАУ-А < СБ < СУ < СБ+ГН < СУ+ГН (Таблицы 8, 9).

Кроме того, следует отметить, что модельные сточные воды имеют начальную концентрацию нефтепродуктов 8,3 мг/л, что 27 раз превышает ПДК на нефтепродукты для сточных вод (0,3 мг/л). После применения сорбента концентрация снижается до 0,15 мг/л, что вдвое меньше ПДК.

Таким образом, сорбенты СУ и СБ модифицированные имеет наибольшую эффективность и также имеет максимальную скорость адсорбции, т.е. может быть рекомендован для дальнейшего использования.

## ВЫВОДЫ

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 (%):  $\text{Fe}^{3+}$  – 95-99,9 %,  $\text{Zn}^{2+}$  – 97-98 %,  $\text{Cd}^{2+}$  – 92-99,5 %,  $\text{Cu}^{2+}$  – 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/дм<sup>3</sup>, нефтепродуктов – 8,3-196 мг/дм<sup>3</sup>.

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:  $\text{Fe}^{3+}$  – 3,0-13,0;  $\text{Zn}^{2+}$  – 5-11;  $\text{Cd}^{2+}$  – 2-13;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – 3,8-9,0;  $\text{Cu}^{2+}$  – 5,0-11,0; нефтепродуктов – 1-3, значения величин энтальпии процесса адсорбции ( $\Delta H$ , кДж/моль) –  $\text{Fe}^{3+}$  – 81,0;  $\text{Zn}^{2+}$  – 39,9;  $\text{Cd}^{2+}$  – 24,1; энтропии ( $\Delta S$ , Дж/моль·К) –  $\text{Fe}^{3+}$  – 275,2;  $\text{Zn}^{2+}$  – 133,9;  $\text{Cd}^{2+}$  – 82,1; энергии Гиббса ( $-\Delta G$  (293 Дж/моль) –  $\text{Fe}^{3+}$  – 382,  $\text{Zn}^{2+}$  – 661,  $\text{Cd}^{2+}$  – 84,5.

**Основные работы, опубликованные по материалам диссертации:  
статьи, индексируемые в Web of science и Scopus:**

1. 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.

2. 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. - 2020. - Т. 12. - № 5. - С. 285-291.

3. Арасланова, Л.Х. Исследование эффективности природных и модифицированных сорбентов для очистки сточных вод на основе отходов обработки слюдястых кварцитов / Л.Х. Арасланова, Э.Р. Сальманова., Е.А. Соловьева, А.А. Ларькина, И.О. Туктарова, А.М. Назаров // Нанотехнологии в строительстве. – 2019. – Т. 11. - № 1. – С. 106-116.

4. 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. - 2018. - Т. 10. - № 5. - С. 125-143.

**в журналах из перечня ВАК:**

5. 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.

6. Арасланова (Мухаметдинова), Л.Х. Адсорбционная очистка промышленных сточных вод от ионов цинка / Л.Х. Арасланова (Мухаметдинова), В.Ж. Бикулова, Ф.М. Латыпова // Вода: химия и экология. - 2013. - № 3 (57). - С. 37-39.

7. Арасланова (Мухаметдинова), Л.Х. Микроскопические исследования структуры сорбента до и после воздействия воды, загрязненной ионами железа / Л.Х. Арасланова (Мухаметдинова), С.Г. Ковалев, В.Ж. Бикулова, Ф.М. Латыпова // Вода: химия и экология. - 2011. - № 11 (41). - С. 81-84.

8. Арасланова (Мухаметдинова), Л.Х. Новые модифицированные сорбенты на основе глины для очистки сточных вод от ионов железа / Л.Х. Арасланова (Мухаметдинова), В.Ж. Бикулова, Ф.М. Латыпова // Вода: химия и экология. - 2011. - № 2 (32). - С. 66-68.

*в других журналах:*

9. **Арасланова, Л.Х.** Модифицированные сорбенты из природного сырья для очистки сточных вод / **Л.Х. Арасланова**, Ф.М. Латыпова, М.Р. Хуснутдинов // Уральский экологический вестник. 2014. - № 2. - С. 59-61.

10. Ковалев, С.Г. Микроскопическое исследование структуры и минерального состава сорбента до и после воздействия загрязненной ионами железа воды / С.Г. Ковалев, **Л.Х. Арасланова (Мухаметдинова)**, В.Ж. Бикулова, Ф.М. Латыпова // Бюллетень Оренбургского научного центра УрО РАН. 2011. - № 2. - С. 9-10.

**патенты РФ:**

11. 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.