

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА»**

На правах рукописи



ГАФАРОВ РЕШАТ РЕШАТОВИЧ

**ИОНООБМЕННО-СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД
ОТ ИОНОВ НИКЕЛЯ И МЕДИ ОТХОДОМ ОТБЕЛЬНОЙ ГЛИНЫ**

Специальность 1.4.10. Коллоидная химия

**Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Научный руководитель
д.т.н., профессор
С.В. Свергузова**

Белгород - 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И КРАСИТЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ.....	11
1.1. Проблемы коллоидной химии в контексте очистки сточных вод.....	11
1.2. Адсорбционная очистка вод.....	12
1.3. Коагуляционная очистка воды.....	19
1.4. Поступление тяжелых металлов в гидросферу и последующая трансформация.....	21
1.5. Никель – микроэлемент и экотоксикант.....	24
1.6. Очистка вод от никеля и меди.....	27
1.7. Сточные воды, содержащие красители и способы их очистки.....	29
1.8. Основные свойства и виды глин и глинистых минералов.....	30
1.9. Обменные катионы в глинах.....	32
1.10. Особенности глинистых минералов.....	34
1.11. Отбеливающие глины.....	36
1.12. Современные методы утилизации отходов отбеливающей глины.....	39
Выводы.....	41
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	43
2.1. Объекты исследования.....	43
2.2. Получение и термическая обработка отбельной глины.....	44
2.3. Методы исследований.....	46
2.4. Рентгенофазовый анализ (РФА).....	47
2.5. Ситовой анализ.....	47
2.6. Определение гранулометрии веществ.....	48
2.7. Методика проведения адсорбционного эксперимента.....	50
2.8. Электрокинетический потенциал.....	50
2.9. Термогравиметрический анализ.....	51
2.10. Определение удельной поверхности.....	51

Выводы.....	52
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА СПОСОБА МОДИФИКАЦИИ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА.....	53
3.1. Исследование основных физико-химических свойств отработанной отбелной глины.....	53
3.2. Фракционный состав глин.....	57
3.3. Определение насыпной плотности глины по фракциям.....	59
3.4. Определение истинной плотности глин.....	60
3.5. Морфологические характеристики образцов отработанной отбелной глины.....	60
3.6. Рентгенофазовый анализ глин.....	64
3.7. Определение модификации углерода на поверхности ООГ.....	66
3.8. Количественное определение содержания углерода.....	68
3.9. Расчёт параметров решётки и области когерентного рассеяния.....	71
3.10. Дифференциально-термический анализ.....	74
3.11. Определение оксидного состава глин.....	76
3.12. Определение удельной поверхности.....	79
3.13. Изменение рН среды в суспензиях отработанной отбелной глины.....	82
Выводы.....	84
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ.....	85
4.1. Влияние термообработки на эффективность очистки модельных вод....	85
4.2. Влияние размера частиц сорбционного материала на эффективность очистки.....	86
4.3. Влияние количества сорбционного материала на эффективность извлечения метиленового голубого, ионов Ni^{2+} и Cu^{2+}	87
4.4. Влияние рН среды на эффективность извлечения загрязняющих веществ.....	88
4.5. Влияние термообработки отработанной отбелной глины на процесс ионного обмена.....	89

4.6. Электроповерхностные свойства ООГ350.....	97
4.7. Изучение комплексного влияния технологических факторов на процесс извлечения ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} и красителя метиленового голубого из модельного раствора.....	101
Выводы.....	106
ГЛАВА 5. СОРБЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОТРАБОТАННОЙ ОТБЕЛЬНОЙ ГЛИНЫ.....	109
5.1. Сорбционные исследования модифицированной отработанной отбеленной глины на красителе метиленовой голубой.....	109
5.2. Сорбционные исследования модифицированной отработанной отбеленной глины на ионах Cu^{2+}	121
5.3. Сорбционные исследования модифицированной отработанной отбеленной глины на ионах Ni^{2+}	131
5.4. Предполагаемый механизм очистки.....	142
Выводы.....	143
ГЛАВА 6. ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ЛАКОКРАСОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫМ ОТХОДОМ ОТБЕЛЬНОЙ ГЛИНЫ И УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА.....	145
6.1. Исследование процесса очистки сточных вод в производственных условиях с использованием термообработанного отхода отбеленной глины.....	145
6.2. Разработка технологической схемы очистки сточных вод.....	147
6.3. Утилизация отработанного сорбционного материала.....	148
6.4. Расчёт предотвращённого эколого-экономического ущерба окружающей среде в результате утилизации отхода отбеленной глины.....	151
Выводы.....	152
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	153
СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	156
Библиографический список.....	157
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	177

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. К одним из важных вопросов, изучаемых коллоидной химией, относятся поверхностные явления, такие как процессы адсорбции. Адсорбция играет большую роль при извлечении нежелательных веществ из сточных вод и при осуществлении многих производственных процессов.

Большинство сточных вод являются многокомпонентными коллоидно-дисперсными системами, характеризующимися высокой устойчивостью и сложностью очистки. Сброс таких вод в природные водоемы наносит значительный ущерб экосистемам, что делает необходимым проведение их глубокой очистки.

В качестве сорбционных материалов, кроме общеизвестных активированных углей (эффективных, но дорогих), используют такие материалы, как глины, золу, пыль, а также различных отходы производства.

К перспективным материалам, пригодным к использованию в водоочистке, можно отнести шлам отбелной глины, образующийся в процессе отбеливания растительных масел.

Ежегодно в РФ образуется более 30 тысяч тонн отходов отбелной глины, и она на текущий момент не нашла широкого применения.

Разработка эффективного и экономически выгодного сорбционного материала на основе отхода отбелной глины представляет собой актуальную научную задачу в области коллоидной химии. Такой материал может быть применен для очистки сточных вод благодаря особым характеристикам поверхности и внутренней структуры, которые обеспечивают высокую сорбционную активность и избирательность к различным загрязнителям.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на крупные научные проекты в приоритетных областях научно-технического развития (075-15-2024-646).

Степень разработанности темы. Разработка методов получения новых экономически доступных сорбционных материалов на основе промышленных отходов, а также исследование коллоидно-химических аспектов их применения для очистки сточных вод являются ключевыми направлениями научных изысканий

многих российских исследовательских коллективов. Однако коллоидно-химические процессы, происходящие при очистке сточных вод, содержащих ионы меди, никеля и красителя метиленового голубого, с использованием нетрадиционных сорбционных материалов, остаются недостаточно изученными. Это создает предпосылки для дальнейших исследований и разработки инновационных решений в данной области.

Цель и задачи работы. Разработка высокоэффективного ионообменно-сорбционного материала на основе отработанной отбелной глины, изучение его сорбционно-химических свойств для очистки сточных вод от ионов никеля, меди и красителя метиленового голубого.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Получение термически модифицированного материала на основе отхода отработанной отбелной глины (ООГ) и изучение влияния термообработки на его структурные и адсорбционные характеристики;
- Исследование коллоидно-химических свойств ООГ и ионообменно-сорбционных особенностей процесса очистки модельных и технологических сточных вод с помощью ООГ;
- Определение термодинамических параметров извлечения ионов никеля, меди и метиленового голубого (МГ) на поверхности термообработанной при различных температурах ООГ;
- Разработка принципиальной схемы технологического процесса очистки сточных вод с помощью ООГ и способа утилизации осадка водоочистки.

Научная новизна работы. Установлены закономерности модифицирования сорбционного материала на основе отработанной отбелной глины путем его термоактивации при температурах до 350 °С, заключающиеся в контролируемом термическом разложении гидроксильных групп и частичной деструкции межатомных связей кристаллической решетки монтмориллонита. Это инициирует направленное выщелачивание катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) с образованием дополнительных дефектных участков и координационно-ненасыщенных центров, что обеспечивает

повышение сорбционной емкости до 1,7 раза для ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} и до 1,3 раза для метиленового голубого. Установлена корреляция между степенью термической деструкции решетки и селективностью образующихся центров к целевым ионам.

Установлены коллоидно-химические закономерности изменения параметров двойного электрического слоя при сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} на термически модифицированной отбеленной глине. Показано, что специфическая адсорбция катионов с образованием поверхностных комплексов типа $\equiv\text{Si}-\text{OCu}^+$ инициирует перераспределение заряда в системе «твердая фаза – раствор». Процесс включает последовательные стадии: хемосорбцию в плоскости Штерна, компенсацию объемного заряда и перезарядку поверхности, что приводит к смене знака ζ -потенциала на границе скольжения. Диапазон изменения ζ -потенциала составляет от -29,2 мВ (при pH 6,5–7,5) до +11,6 мВ в результате перезарядки поверхности при сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} .

Выявлено, что для всех исследованных сорбционных систем значения критерия Био (B_i) находятся в диапазоне 1,7–2,3, что соответствует области смешанного диффузионного контроля. При этом для Cu^{2+} ($B_i = 2,3$) вклад внутренней диффузии возрастает, тогда как для метиленового голубого ($B_i = 1,7$) и Ni^{2+} ($B_i = 1,9$) существенную роль сохраняет внешняя диффузия.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установлены коллоидно-химические закономерности и механизмы очистки сточных вод от ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} и красителя метиленового голубого с использованием термически модифицированного отхода отбеленной глины. Предложен механизм процесса адсорбции ионов меди и никеля, заключающийся в образовании при термоактивации поверхностных отрицательно заряженных функциональных групп ($\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ и $\equiv\text{Al}-\text{O}^-$), что подтверждается исходным значением дзета-потенциала -29,2 мВ при pH 6,5-7,5, и последующем образовании поверхностных комплексов типа $\equiv\text{Si}-\text{OCu}^+$ при введении в систему ионов никеля и меди. Полученные данные вносят вклад в развитие теории поверхностных явлений и сорбционных процессов в пористых дисперсных системах.

Доказана возможность использования термически модифицированного сорбционного материала ООГ350 для очистки сточных вод, содержащих ионы Cu^{+2} и Ni^{+2} и краситель метиленовой голубой.

Доказано, что термообработка отхода отбелной глины повышает адсорбционную емкость по отношению к ионам Cu^{+2} и Ni^{+2} в 1,7 раза, а для красителя метиленового голубого в 1,3 раза.

Предложен способ очистки сточных вод термически модифицированной отработанной отбелной глиной. Установлена эффективность удаления ионов никеля до 98% и меди до 97%. Проведено исследование влияния технологических факторов на процесс очистки сточных вод. Определены оптимальные условия: температура обжига сорбента – 350 °С, его дозировка – 1,5 г/дм³, температура обрабатываемой воды – 30 °С.

Разработана принципиальная технологическая схема процесса очистки сточных вод от ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} и красителя МГ. Эффективность способа водоочистки с использованием ООГ350 доказана испытаниями в промышленных условиях.

Предложен способ использования образующегося осадка водоочистки в качестве пигмента-наполнителя в производстве лакокрасочных материалов.

Предотвращённый экономический ущерб окружающей среде от внедрения разработанной технологии очистки сточных вод для условий предприятия ООО «Белрегионцентр» составляет около 1 млн рублей в год при расчётном объеме очищаемых сточных вод 80 000 м³/год.

Методология и методы исследования. В ходе выполнения работы были использованы современные методы анализа состава, структурных и сорбционно-поверхностных свойств материалов, включая рентгенофазовый анализ, инфракрасную спектроскопию, термогравиметрический анализ, адсорбционные исследования, лазерную гранулометрию и микроскопические методы. Для анализа жидких сред применялись классические аналитические методики.

Положения, выносимые на защиту:

- закономерности изменения физико-химических, сорбционных и ионообменных свойств отхода отбелной глины в ходе термообработки;

- установленные механизмы ионообменно-сорбционной очистки сточных вод от ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} и метиленового голубого термически модифицированным ООГ;

- рациональные параметры процесса очистки модельных и промышленных сточных вод, содержащих ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} и краситель МГ, при помощи ООГ350.

Степень достоверности полученных результатов подтверждена проведением комплексных экспериментальных исследований с использованием различных методов и требований нормативно-технической документации, включая международные стандарты. Работы выполнялись на современном наукоемком оборудовании, а результаты были апробированы в промышленных условиях. Полученные данные согласуются с классическими принципами материаловедения и результатами исследований других авторов, что подчеркивает их надежность и научную обоснованность.

Апробация результатов работы. Основные положения диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских (национальных) конференциях и форумах: «Обращение с отходами: современное состояние и перспективы» (Уфа, 2022 г.), «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология» (Алушта-Белгород, 2022, 2023, 2024 г.), «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования» (Белгород, 2022 г.), «Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности» (Казань, 2023 г.) «Актуальные проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, 2025 г.)

Внедрение результатов исследований. Автором совместно с сотрудниками предприятия ООО «Белрегионцентр» проведены полупромышленные испытания очистки сточных вод. Полученные данные подтвердили высокую эффективность сорбционного материала и полностью согласуются с результатами исследований, проведенных в Институте органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН. На основании этого предложена технологическая схема процесса очистки сточных вод с использованием ООГ350, которая будет принята к внедрению к 2030 г.

Параллельно, с целью оценки возможности утилизации отработанного сорбента, свойства пигментов-наполнителей, разработанных на основе отработанной отбелочной глины, были апробированы в производственной лаборатории ООО «ГЭКОР+» (г. Белгород). Результаты испытаний подтвердили соответствие материалов заявленным характеристикам. Планируется, что технология производства новых пигментов-наполнителей будет внедрена в производство в 2030 году.

Теоретические и экспериментальные результаты исследований используются в учебном процессе БГТУ им. В.Г. Шухова при подготовке обучающихся по направлениям «Техносферная безопасность», «Природообустройство и водопользование».

Публикации. Основные положения диссертационной работы изложены в 14 научных публикациях, в том числе 5 – в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованных ВАК РФ. Получено 1 свидетельство о регистрации ноу-хау.

Личный вклад автора. Автором теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность очистки сточных вод, содержащих ионы Cu^{+2} , Ni^{+2} и краситель МГ сорбционным материалом ООГ350. Проведены экспериментальные исследования и изучены коллоидно-химические особенности процесса водоочистки с использованием ООГ350, оценены его сорбционно-поверхностные характеристики. Проведены испытания сорбционного материала на реальных сточных водах. Осуществлена обработка и анализ полученных результатов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения и приложений. Изложена на 187 страницах, включает 91 рисунок, 66 таблиц, библиографический список из 163 наименований, 6 приложений.

ГЛАВА 1. КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И КРАСИТЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

1.1. Проблемы коллоидной химии в контексте очистки сточных вод

Коллоидная химия как наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях играет ключевую роль в решении многих экологических задач, включая очистку сточных вод. Одной из основных проблем, связанных с коллоидной химией, является сложность управления процессами, происходящими на границе раздела фаз, особенно в гетерогенных системах, таких как вода-твердое тело [1].

В контексте очистки сточных вод от тяжелых металлов и красителей, коллоидная химия позволяет изучать механизмы адсорбции, коагуляции, флокуляции и седиментации, которые лежат в основе эффективного удаления загрязняющих веществ. Например, взаимодействие ионов тяжелых металлов с поверхностью сорбента, такого как отход отбелной глины, может быть описано с точки зрения электростатических сил, специфической адсорбции и образования поверхностных комплексов. Эти процессы зависят от таких факторов, как pH среды, ионная сила раствора и наличие конкурирующих ионов [2-4].

Кроме того, коллоидная химия помогает понять поведение красителей в водных растворах, которые часто образуют устойчивые коллоидные системы. Управление их стабильностью и агрегацией является важным аспектом при разработке эффективных методов очистки. Например, модификация поверхности сорбента для повышения его гидрофильности или гидрофобности может значительно улучшить его способность к адсорбции органических соединений [5].

Таким образом, применение принципов коллоидной химии позволяет не только оптимизировать процессы очистки сточных вод, но и разрабатывать новые материалы с заданными свойствами, что способствует решению экологических проблем и снижению антропогенной нагрузки на окружающую среду.

1.2. Адсорбционная очистка вод

Адсорбция широко применяется для очистки сточных вод, содержащих различные загрязнители [6,7].

Важно, что сорбционные процессы присущи и природным водоемам, являясь частью естественного механизма самоочищения

На рисунке 1.1 отображены виды распространенных сорбционных взаимодействий в природных водных экосистемах [8].

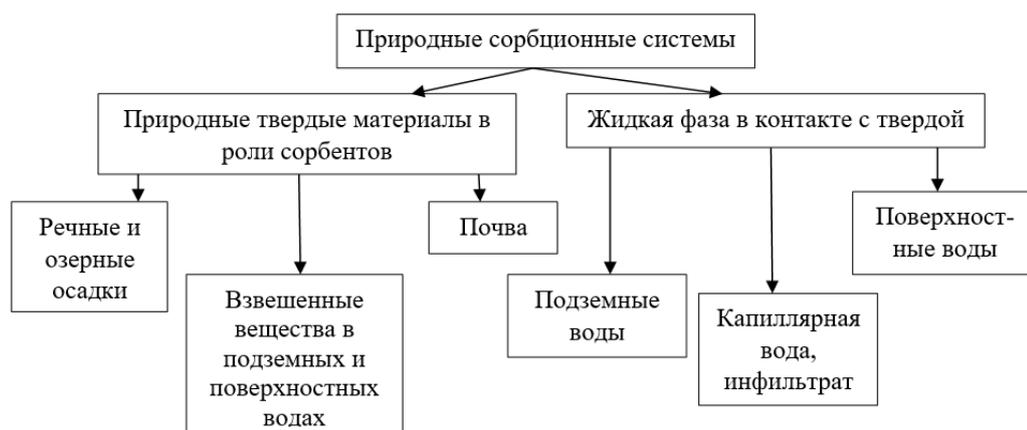


Рисунок 1.1 – Сорбционные взаимодействия в природных водных экосистемах

Явление адсорбции представляет собой процесс концентрирования веществ на поверхности сорбционного материала благодаря действию физических и/или химических сил взаимодействия. Эффективность данного процесса определяется множеством факторов, среди которых ключевыми являются: химическая природа сорбента и сорбата. Взаимодействие между адсорбентом и адсорбируемым веществом зависит от их химических свойств, таких как полярность, функциональные группы и электронная плотность. Наличие пор, их размер и распределение играют важную роль, так как они определяют доступность активных центров и площадь поверхности для адсорбции. Количество, тип и расположение активных центров на поверхности сорбента влияют на его способность удерживать молекулы сорбата. Присутствие других веществ в растворе может как усиливать, так и ослаблять адсорбцию за счет конкуренции за активные центры или изменения свойств раствора (рН, ионная сила).

На рисунке 1.2. представлена схема процесса адсорбции

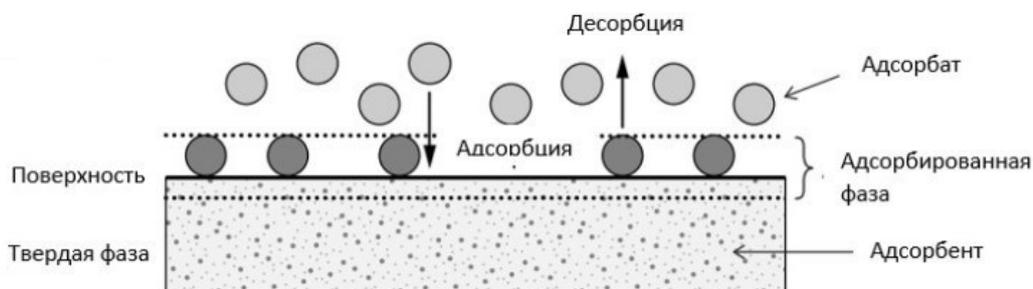


Рисунок 1.2 – Схема процесса адсорбции

Наиболее известным сорбционным материалом является активированный уголь [9]. Он обладает большим объемом пор, высокими показателями удельной поверхности и позволяет извлекать различные загрязнители, являясь особенно эффективным в отношении органических веществ [10,11].

Активированные угли сложены графитовыми кристаллами разной степени нарушенности (рисунок 1.3) [12].

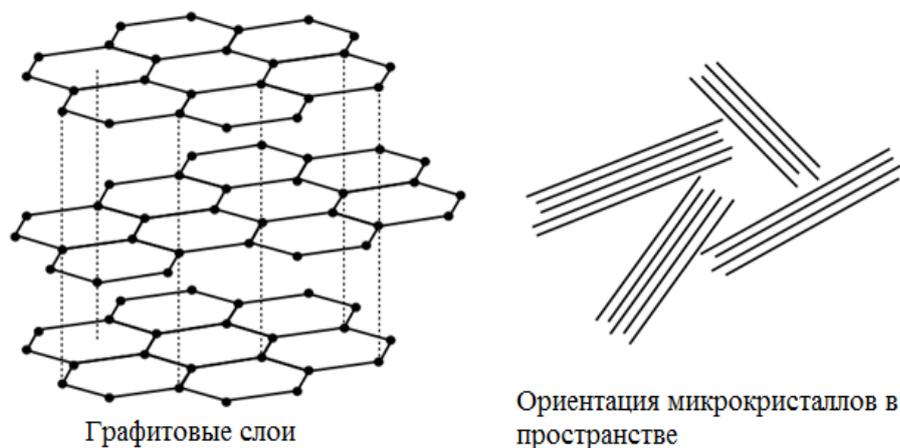


Рисунок 1.3 – Микроструктурное строение активированных углей

В связи со значительными затратами на промышленные активированные угли, зачастую более экономически оправданной альтернативой становятся сорбционные материалы, полученные из различных промышленных или сельскохозяйственных отходов [13-14].

Данному направлению посвящены многочисленные исследования, описанные в литературе. Так, для регионов с развитым агропромышленным комплексом

особую актуальность приобретает использование крупнотоннажных отходов сельского хозяйства, к которым относится, например, сатурационный осадок [15].

Отходы растениеводства, в составе которых присутствуют такие биополимеры как целлюлоза и лигнин, традиционно являются ценным сырьем для получения сорбентов, емкость которых в отношении загрязнителей может быть достаточно высокой [16-20].

Следует заметить, что, несмотря на значительное сходство в химическом строении, растительные материалы не столь однородны, как может показаться, что приводит к отличиям в сорбционных свойствах и сродстве к химическим соединениям [21,22].

Адсорбция может иметь физический или химический характер. Физическая адсорбция зависит от физической, или ван-дер-ваальсовой, силы притяжения между твердым адсорбентом и молекулами адсорбата. Физическая адсорбция, как правило, не строго селективна, одновременно могут извлекаться много веществ различной природы. При хемосорбции молекулы фиксируются на поверхности сорбента за счет химических связей. Зачастую для ее протекания требуется повышение температуры и большая продолжительность процесса [23].

На рисунке 1.4 приведены основные особенности физической и химической адсорбции [24].

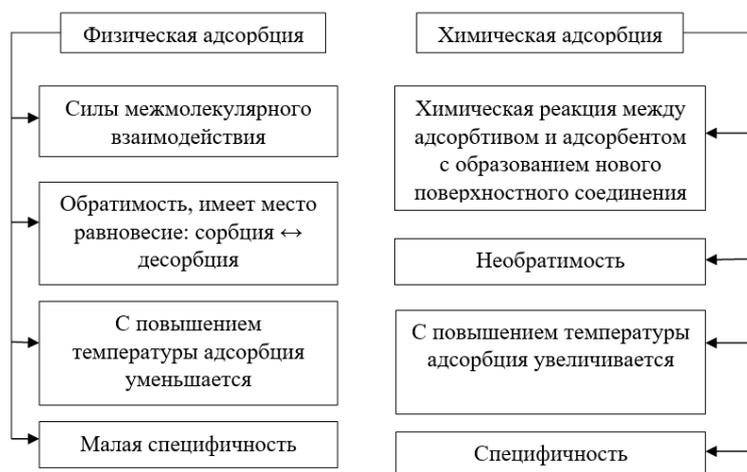


Рисунок 1.4 – Основные особенности физической и химической адсорбции

В некоторых случаях бывает затруднительно отличить один вид адсорбционного взаимодействия от другого. Тогда необходимо использовать специальные

критерии, одним из которых является теплота адсорбции. При низких значениях теплоты адсорбции, около 5-20 КДж/моль, осуществляется физическая адсорбция. Теплота химической адсорбции обычно значительно выше, хотя бывают случаи, когда эти процессы имеют значения, соответствующие физической адсорбции.

Важным критерием также является скорость протекания процесса. Поскольку физическая адсорбция не требует активации, как правило, она протекает достаточно быстро. Однако, делать выводы, исходя только из этого критерия, нельзя, поскольку существуют различные индивидуальные особенности сорбционных материалов.

Например, если скорость адсорбции лимитируется стадией диффузии адсорбата в порах сорбента, то физическая адсорбция на пористом твердом веществе, например, углеводородов на алюмосиликатном материале, может протекать крайне медленно.

В вопросах определения типа адсорбции важно также иметь информацию о скорости десорбции. Энергия активации десорбции при физическом взаимодействии редко превышает нескольких кДж/моль, а энергия активации десорбции химически сорбированных веществ обычно в диапазоне 40–200 кДж/моль (в зависимости от природы связи) [25,26].

Существует большое разнообразие типов изотерм, пять из которых обычно считаются важными в процессах адсорбции (рисунок 1.5).

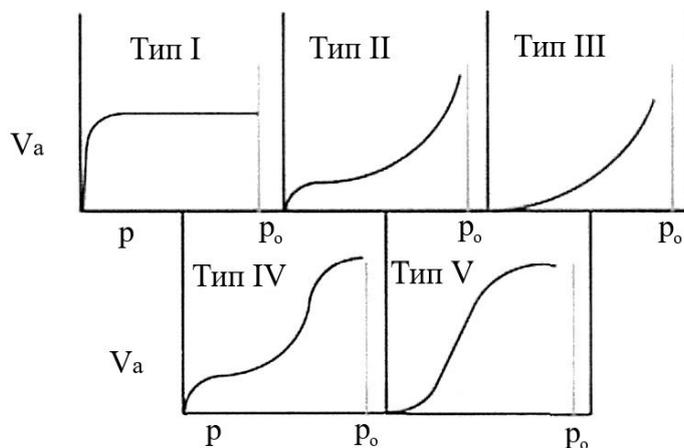


Рисунок 1.5 – Пять основных типов изотерм

Изотерма I типа называемая типом Ленгмюра, характеризуется довольно

быстрым начальным увеличением количества газа, адсорбированного с увеличением давления до достижения некоторого предельного значения. Это предельное значение обычно идентифицируется с достижением полного однослойного покрытия. Такой изотермы можно ожидать, например, при хемосорбции, когда система ограничена монослоем. Это также может быть справедливо для систем, в которых существует сильное неспецифическое привлекательное взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом, но слабое притяжение между самими молекулами адсорбата. Такие изотермы могут также встречаться в системах, в которых твердое вещество имеет очень тонкую микропористую структуру.

Изотермы типа II типичны для физической адсорбции на непористых твердых телах.

В отличие от типа I, молекулы адсорбата в этих случаях также имеют относительно сильные взаимные взаимодействия, что приводит к тенденции к многослойному образованию. Изотермы типа II иногда встречаются и для микропористых твердых веществ.

Изотермы типов III и V относительно редки и соответствуют системам, в которых взаимодействие между молекулами адсорбата является более сильным, чем взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом. В этих случаях поглощение молекул газа первоначально происходит медленно, пока покрытие поверхности не станет достаточным, чтобы взаимодействия между адсорбированными и свободными молекулами начали доминировать в процессе. Можно сказать, что процессы являются автокаталитическими с точки зрения процесса адсорбции.

Изотермы типа IV, очевидно, аналогичны типу II и обычно соответствуют системам с капиллярной конденсацией в пористых телах. В этом случае, однако, после того, как поры заполнены, дальнейшая адсорбция с образованием многослойных слоев не происходит, и в результате образуется область плато.

Существуют более сложные изотермические классификации, но они обычно представляют комбинации и расширения пяти основных типов, описанных выше [27].

На адсорбцию из водных сред значительно влияют полярность и пористость

адсорбента. Неполярные адсорбенты имеют большее сродство к неполярным сорбатам, а полярные – к полярным. Пористость сорбента должна соотноситься с размерами молекул сорбата для эффективного взаимодействия. Если размеры пор намного превышают размеры молекул, наблюдается высокая десорбция веществ вследствие легкости диффузии последних [28].

Адсорбция осуществляется в колонных аппаратах, заполненных адсорбентом. Процесс цикличен: слой адсорбента в цикле адсорбция насыщается целевым компонентом, после чего адсорбент регенерируют (или утилизируют). Адсорбция осуществляется периодически или непрерывно в одном или нескольких аппаратах [29].

Вопрос интенсивной очистки производственных стоков от растворенных в органических соединениях является одним из наиболее экологически важных. Несмотря на большое число российских и иностранных разработок, предоставленную задачу нельзя считать решенной. Адсорбция -универсальный метод, который делает возможным практически полное извлечение поллютантов из жидкой фазы. Преимущества адсорбционного метода становятся особенно очевидными при очистке растворов с низкими концентрациями веществ [30].

Несмотря на имеющееся разнообразие материалов для водоочистки, потребность в недорогих и эффективных промышленных сорбентах не уменьшается. Часто в качестве сырья для производства сорбционных материалов рассматриваются растительные отходы [31].

Целлюлозосодержащие сорбенты обладают высокой биоактивностью и химически не агрессивны, обладают хорошими сорбционными свойствами [32].

Процесс адсорбции был признан одной из лучших технологий очистки воды во всем мире, и активированный адсорбент, несомненно, считается лучшим адсорбентом для удаления различных типов загрязняющих веществ из воды. Адсорбция с использованием биологических отходов является эффективным методом удаления тяжелых металлов, и этот процесс называется биосорбцией. Эта эффективная техника зависит от таких параметров, как емкость, плотность, специфичность биосорбента и условия в сточных водах. Биосорбция может использоваться для

очистки сточных вод с низким содержанием тяжелых металлов и является недорогой, простой и эффективной альтернативой традиционным методам. Биосорбция - это способность активных участков на поверхности биоматериалов связывать и концентрировать тяжелые металлы даже из самых разбавленных водных растворов. Минимизация химического осадка, извлечение адсорбентов и возможность извлечения металлов - дополнительные преимущества этих потенциальных адсорбентов.

Активация биосорбента состоит в умножении количества пор определенного углеродистого материала для получения чрезвычайно пористой структуры. Активация может быть выполнена физическими или химическими средствами. Физическая активация включает карбонизацию углеродистых материалов при высоких температурах (500-900 °С) в инертной атмосфере с последующей активацией в присутствии активирующих агентов, таких как CO_2 или пар, с образованием активированного угля. При химической активации прекурсор пропитывают химическим активатором, таким как H_3PO_4 , KOH , H_2SO_4 и т. Д. Этот активированный материал можно использовать напрямую или пропитанный прекурсор дополнительно нагревают в инертной атмосфере для превращения его в активированный уголь.

Химическая активация предпочтительнее физической активации, так как она проводится при более низкой температуре с меньшим временем активации. Кроме того, он развивает лучшую пористую структуру, а также дает высокую адсорбционную способность. Из работы других исследователей выяснилось, что фосфорная кислота обладает способностью создавать физические и химические модификации на ботанической структуре путем проникновения, набухания частиц и частичного растворения биомассы, расщепления связей и реформирования новых полимерных структур, устойчивых к термическому разложению [33,34].

Глиносодержащие отходы обладают значительным потенциалом для биосорбции металлов. К таким материалам относятся: отходы керамического производства (бракованные изделия, глиняная пыль), отработанные буровые шламы с высоким содержанием глины, глинистые фракции строительных отходов, отходы

добычи и переработки глинистых пород.

Благодаря высокой удельной поверхности и наличию активных сорбционных центров, глиносодержащие отходы могут эффективно удалять ионы тяжелых металлов из водных растворов [35].

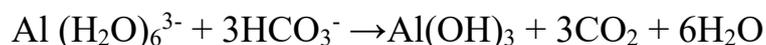
1.3. Коагуляционная очистка воды

Агрегация коллоидных частиц очень важна в ряде процессов, включая промышленные процессы и водно-химические явления.

Можно заставить электрически заряженные коллоидные частицы слипаться и оседать. Это делается путем добавления заряженных ионов, таких как ионы Na^+ и Cl^- , из хлорида натрия. Эти заряженные ионы имеют тенденцию нейтрализовать электрические заряды на коллоидных частицах и позволяют им объединяться; этот процесс называется коагуляцией. В некоторых случаях коллоидные частицы осаждаются благодаря мостиковым группам, называемым флокулянтами, которые соединяют частицы вместе. Это явление называется флокуляцией.

Наиболее важные взаимодействия между веществами, растворенными в водном растворе, и веществами в других фазах происходят с коллоидными частицами диаметром от 0,001 микрометра (1 мкм) до 1 мкм и взвешенными в воде, что обеспечивает максимальное воздействие воды и растворенных в ней растворенных веществ. Коллоиды оказывают сильное влияние на водную химию. Из-за их чрезвычайно малого размера эти частицы имеют очень высокое отношение поверхности к объему. Токсичные вещества в коллоидной форме гораздо более доступны для организмов в воде, чем в объемной форме. Специальные меры необходимы для удаления коллоидных частиц из воды [36].

Соли алюминия и железа являются коагулянтами, наиболее часто используемыми при очистке воды. Например, квасцы – это вещество представляет собой гидратированный сульфат алюминия, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Когда эту соль добавляют в воду, ион алюминия гидролизуется в результате реакций:



Образованный таким образом гидроксид захватывает взвешенный материал

вместе с ним при оседании. Безводный сульфат железа (III), добавленный к воде, образует гидроксид железа (III). Преимущество сульфата железа (III) заключается в том, что он работает в широком диапазоне pH, приблизительно 4–11. Гидратированный сульфат железа (II) в виде $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ также широко используется в качестве коагулянта. Образует гелеобразный осадок гидратированного оксида железа (III); чтобы функционировать, он должен быть окислен до железа (III) растворенным кислородом в воде при pH выше 13,5 или хлором, который может окислять железо (II) при более низких значениях pH [37].

Связывание положительных ионов с поверхностью первоначально отрицательно заряженного коллоида может привести к осаждению с последующей коллоидной стабилизацией, как показано на рисунке 1.6.

Такое поведение объясняется первоначальной нейтрализацией отрицательного поверхностного заряда на частицах путем сорбции положительных ионов, что позволяет проводить коагуляцию.

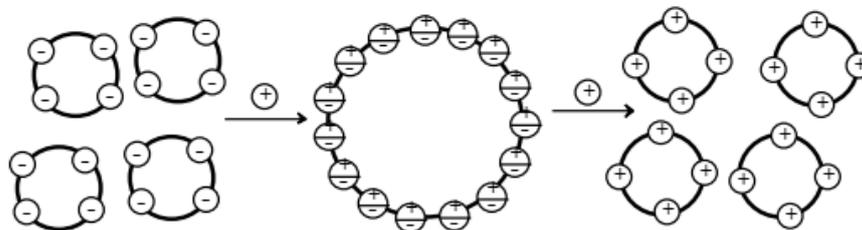


Рисунок 1.6 – Агрегация отрицательно заряженных коллоидных частиц при реакции с положительными ионами, с последующей стабилизацией в виде положительно заряженного коллоида

Коагуляционная фильтрация является гораздо более эффективной процедурой, чем одна фильтрация для удаления взвешенных веществ из воды. Как следует из этого термина, процесс состоит из добавления коагулянтов, которые агрегируют частицы в частицы большего размера, с последующей фильтрацией. Квасцы или известь, часто с добавленными полиэлектролитами, чаще всего используются для коагуляции [38].

Стадия коагуляционной фильтрации обычно выполняется на среде, такой как песок или антрацит. Часто, чтобы уменьшить засорение, используют несколько

сред с постепенно уменьшающимися интерстициальными пространствами. Одним из примеров является быстрый песочный фильтр, который состоит из слоя песка, поддерживаемого слоями частиц гравия, причем частицы увеличиваются с увеличением глубины. Вещество, которое фактически фильтрует воду, является коагулированным материалом, который накапливается в песке. Поскольку больше материала удалено, накопление коагулированного материала в конечном счете забивает фильтр и должно быть удалено обратной промывкой.

Важный класс твердых веществ, которые должны быть удалены из сточных вод, состоит из взвешенных твердых частиц во вторичных сточных водах, которые возникают главным образом из ила, который не был удален в процессе осаждения. Эти твердые вещества составляют большую часть БПК в сточных водах и могут мешать другим аспектам третичной обработки отходов, таким как засорение мембран в процессах очистки воды обратным осмосом. Количество вовлеченного материала может быть довольно высоким. Процессы, предназначенные для удаления взвешенных твердых частиц, часто удаляют 10–20 мг/л органического материала из вторичных сточных вод. Кроме того, небольшое количество неорганического материала удаляется [38].

1.4. Поступление тяжелых металлов в гидросферу и последующая трансформация

Вследствие высокой токсичности, ТМ являются одними из приоритетных загрязняющих веществ, наблюдение за которыми обязательно во всех природных средах [39, 40]. По классификации ВОЗ сточные воды, загрязненные тяжелыми металлами, отнесены к наиболее опасной для живых организмов группе. В то же время, такие элементы, как кобальт, никель, медь и цинк в малых концентрациях являются жизненно важными для организма. Они необходимы живым существам в процессах роста, развития и репродукции [41]. Природными маршрутами поступления ТМ в водоемы являются вулканические извержения, растворение минералов

и горных пород [42].

Поступление тяжелых металлов с природные системы в результате деятельности человека происходит при добыче и обработке металлосодержащих руд, в химических производствах, в ходе функционирования тепловых электростанций, других отраслей промышленности (рисунок 1.7). Соединения никеля в водоемы попадают со стоками цехов никелирования, предприятий получения синтетического каучука, при обогащении руды [43,44,45].



Рисунок 1.7 – Источники поступления ИТМ в водные объекты

Металлы, попавшие в водные системы, как в растворенном, так и в нерастворенном виде, немедленно вовлекаются в химические и биохимические циклы (рисунок 1.8) [46].

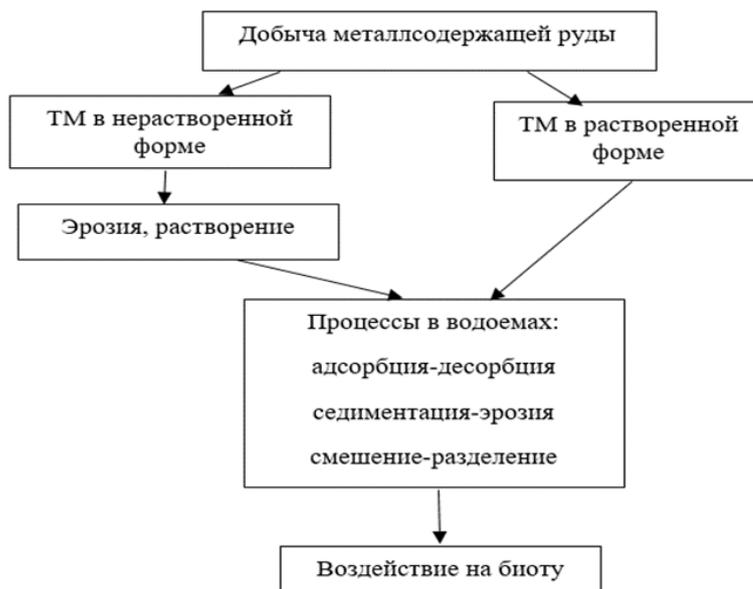


Рисунок 1.8 – Физико-химические превращения ТМ в водоемах

Трансформация металлов и металлоидов в окружающей среде происходит под влиянием комплекса физико-химических и биологических межфазных взаимо-

действий. Особенно значимо эти процессы проявляются в ризосфере и в зонах разложения растительных остатков, где из-за повышенной биологической активности свойства и концентрации веществ отличаются от фоновых значений в основной массе почвы. Такие изменения, в свою очередь, влияют на протекание физико-химических реакций.

Оксиды Al и Fe, входящие в состав наночастиц, проявляют сильную химическую активность в закисленных и нейтральных почвах. Биотическая почвенная компонента – гумусовые вещества, микроорганизмы, продукты полураспада органических веществ – оказывают большое влияние на трансформацию, перемещение и токсичность этих металлов в почвенных средах.

Алюминий по распространенности в литосфере занимает третье место после кислорода и кремния. Он способен образовывать как нерастворимые, так и растворимые соединения в почве.

Некоторые органические вещества, такие как фульвокислота и гуминовая кислота, формируют устойчивые комплексы с Al и оказывают влияние на процессы кристаллизацию гидроксидов Al. Присутствие органических кислот оказывает влияние на изменение характеристик поверхностного заряда продуктов осадков, что, в свою очередь, влияет на адсорбцию-десорбцию металлов и металлоидов в окружающей среде.

Минералы почвы вдобавок играют значительную роль в ускорении абиотической полимеризации фенольных соединений, поликонденсации фенольных соединений и аминокислот и дальнейшем образовании гуминовых веществ [47].

ТМ оказываются внутри организма при вдыхании пылевых частиц, образовавшихся в ходе техногенной деятельности. Соединения ТМ ежегодно выбрасываются в атмосферу в огромных количествах. Вдыхание металлических дисперсных частиц посредством пыли является одной из самых серьезных проблем для всех людей, работающих на промышленных предприятиях. В связи с этим отмечают трудности со здоровьем, подобные болезни "черного легкого", силикоза и лучевой болезни. Также часто регистрируются случаи заболевания раком, болезни печени

и почек, аборт, неврологические повреждения, отрицательное воздействие на иммунную систему, аллергические реакции. Другой путь проникновения ТМ в организмы - через питьевую воду, и орошение сельскохозяйственных полей. Нельзя забывать, что в настоящее время более трети населения планеты не имеет доступа к чистой воде для питья и бытовых нужд, что особенно опасно для детей.

Третий путь поступления ТМ – через продукты питания, в которые поллютанты попадают путем биоаккумуляции через цепи питания. Почвы, загрязненные ТМ, приводят к накоплению их в тканях растений. Если в дальнейшем растения используются для изготовления кормов для животных, происходит передача их на более высокие трофические уровни, и, в итоге, конечному потребителю – человеку.

Поллютанты находятся в почвах в виде твердых частиц, жидких пленок, в форме ионов, в растворе. Были выделены базовые химические формы, из которых ТМ могут проникать в трофические сети: легко растворимые соединения, обменные центры, оксиды и гидроксиды металлов, металлоорганические вещества. Кроме того, у каждого химического элемента есть уникальные свойства, влияющие на его способность и формы связывания с различными фазами [48].

1.5. Никель – микроэлемент и экотоксикант

Никель – d-элемент периодической системы, атомная масса 58,6934 а.е.м., плотность при н.у. 8,902 г/см³ [49,50].

В мире разведано более 400 месторождений никелевых руд, в том числе около 240 сульфидных и более 150 силикатных. Сейчас в мире насчитывается 38 стран с выявленными ресурсами никеля. Достоверные ресурсы никеля составляют около 160 млн т [51].

Производство никеля тесно связано с выпуском нержавеющей стали. В последнее время использование нержавеющей стали неуклонно росло на протяжении многих лет, но в 2018 году эта тенденция сменилась на 3%. За последние несколько лет спрос на нержавеющую сталь в Китае резко возрос, а цена на никель на Лондонской бирже металлов также быстро росла с исторически низкого уровня (ниже

5 000 долл. США/т) в конце 2018 года до более 9 000 долл. США/т в начале 2020 года. Производственная мощность как никелевой руды, так и никелевого металла быстро реорганизуется. Отчасти из-за очень важных изменений, происходящих в традиционно очень крупном производителе "Норильский никель", как в России, так и за ее пределами.

Никель необходим для растений, бактерий, людей и других млекопитающих, но токсичен при более высоких концентрациях для большинства растений и грибов, умеренно токсичен для млекопитающих и может вызывать аллергические эффекты у людей. Некоторые соединения Ni и, возможно, также металлический Ni являются канцерогенами человека. Скандинавские полевые исследования показывают, что как кислотность, так и гуминовые вещества влияют на его распределение в поверхностных водах сельскохозяйственных регионов. Чаще всего водный никель, по-видимому, положительно коррелирует с количеством гумусовых веществ, но отрицательно коррелирует с pH воды. Положительная корреляция, наблюдаемая между Ni и pH при обследовании озер в Швеции, может быть связана с высокими значениями pH и концентрации Ni, обнаруженными в сельскохозяйственных районах [52-55].

Согласно данным, полученным в период с 1980 по 1995 год, средняя концентрация никеля (Ni) в поверхностных водах Финляндии, Норвегии и Швеции составляла менее 0,5 мкг/л. Средняя концентрация в озерах с низким содержанием общего органического углерода в Швеции и Норвегии составила 0,21 мкг/л, в то время как в озерах с общим содержанием органического углерода в средних и высоких уровнях было установлено, что медианные значения составляют 0,41 и 0,58 мкг/л соответственно. Хотя полученные полевые данные не дали существенной корреляции между pH и Ni в этих водах, средняя концентрация Ni в озерах с низким pH (0,22 мкг/л) несколько отличалась от воды со средним и высоким pH (0,20-0,33 мкг/л).

В профиле почвы Ni имеет тенденцию следовать за железом и гумусом. Также глинистые минералы являются маркированными аккумуляторами Ni. Растворимость Ni быстро увеличивается, если pH падает до 4,0-4,5. В незагрязненных

речных отложениях концентрации Ni варьируются в основном от 1 до 150 мг/кг в сутки, но могут достигать до 1000 мг/кг в сутки в непосредственной близости от никелевых месторождений. Уровни концентрации в поверхностных озерных отложениях в незагрязненной зоне в центральной и северной Швеции находились в диапазоне от 3,6 до 21 мг/кг в сутки.

Что касается его химического видообразования, Ni встречается преимущественно в двухвалентной форме Ni(II), которая образует сильные комплексы с органическими лигандами, такими как карбоксилаты, фульваты и гуматы. Ni образует растворимые соли хлорида, сульфата и нитрата, тогда как оксид Ni растворим только в кислотных условиях, в отличие от гидроксидов, сульфидов, арсенидов, арсенатов и силикатов Ni, которые практически нерастворимы.

Большинство водных организмов менее чувствительны к воздействию никеля, чем к воздействию меди. Токсичность никеля в природных водах варьируется в широких пределах в зависимости от pH и жесткости и, в частности, концентрации растворенного органического углерода. Спенсер сообщил, что никель в концентрации от 50 до 100 мкг/л (в виде растворенного Ni) подавляют рост водорослей, хотя некоторые виды могут быть более толерантными. Было показано, что особенно зеленые водоросли чувствительны к воздействию никеля, в то время как сине-зеленые оказались менее чувствительными [56,57].

Чувствительность рыбы к никелю значительно различается у разных видов, но средние летальные концентрации за 96 ч в мягкой пресной воде обычно находятся в пределах 4–20 мг/л. Чувствительность рыбы к острым воздействиям никеля значительно ниже, чем у беспозвоночных и водорослей. Однако у рыб есть стадии жизни, которые показывают значительно более высокую чувствительность к воздействию никеля; например, когда икра и мальки радужной форели подвергались воздействию воды с жесткостью 100 мг/л CaCO₃ (от оплодотворения до 4 дней после вылупления), было установлено, что значение полуметальной дозы составляет 50 мкг/л. В этих экспериментах оказалось, что радужная форель была значительно

более чувствительна к воздействию никеля, чем любой другой из примерно 10 различных протестированных видов рыб.

В тестах с тремя морскими организмами, где были получены данные как об острой, так и о хронической токсичности, оказалось, что рыба (*Atherinopsis affinis*) имела гораздо более низкую чувствительность к никелю (острая – 27 мг/л; хроническая – 4,3 мг/л), чем моллюск (*Halotis rufescens* – красное морское ушко) с острыми и хроническими значениями в 150 мкг/л и 26 мкг/л и ракообразным (*Mysidopsis intii*), проявляющим острую токсичность, т.е. 96-часовой полумлетальной дозы, 150 мкг/л. и хроническая токсичность 22 мкг/л. Эти хронические значения, зарегистрированные у двух морских беспозвоночных, по-видимому, являются одними из самых низких наблюдаемых концентраций воздействия, о которых сообщалось ранее для никеля [58].

Содержание никеля в водных объектах регламентируется санитарно-гигиеническими нормативами [59,60].

Никель обладает канцерогенным действием, ухудшает работу сердечно-сосудистой системы, вызывает аллергические реакции, заболевания почек и др. [61,62].

Пороговая летальная доза никеля отличается у разных представителей водной фауны. Так, в течение 4-х суток гибнут следующие организмы: при $C=8,6$ мг/л комары; при $C=11,4$ мг/л моллюски, при $C=14,3$ мг/л улитки. Токсическое действие отмечается: для гольяна при $C=0,38$ мг/л, для радужной форели при $C=25,0$ мг/л, для карпа при $C=45,0$ мг/л [63].

1.6. Очистка вод от никеля и меди

Ионы никеля и меди могут быть извлечены из сточных вод следующими методами: химическим осаждением, ионным обменом, адсорбцией, мембранной фильтрацией, экстракцией, биосорбцией, а также многими электрохимическими способами [64,65].

Химическое осаждение является достаточно эффективным, но требует использования реагентов, таких как $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , Na_2S , FeSO_4 и др. [66-67]. Осаждение происходит по схеме:



В результате водоочистки образуются шламы, требующие утилизации.

Основной спектр электрохимических методов представлен на рисунке 1.9 [68].

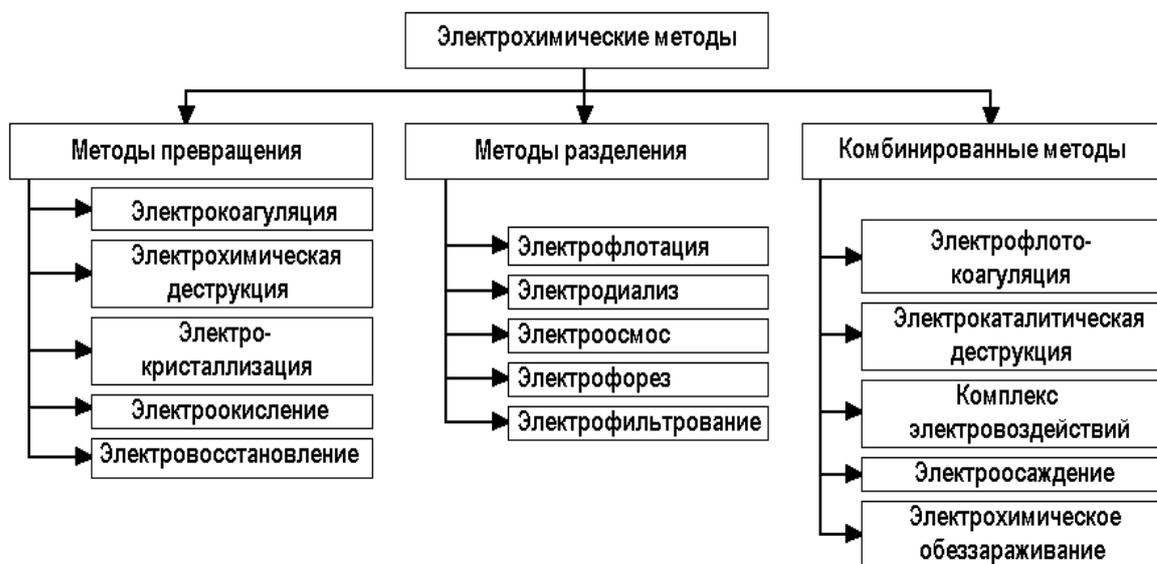


Рисунок 1.9 – Электрохимические методы очистки сточных вод

Достоинствами электрохимических методов являются высокая степень очистки, возможность получения чистых соединений, которые можно использовать в различных производствах, отсутствие вторичного загрязнения и образования шламов. Основным недостатком является высокое потребление электроэнергии, что делает процесс дорогостоящим.

При очистке водных сред от ионов ТМ используют соли алюминия, также применяются глины, алюмосодержащие отходы, травильные растворы, пасты, шлаки и др. Лучшие результаты водоочистки были отмечены при использовании высокомолекулярных веществ.

На протекание коагуляции значительное влияние оказывает химический состав воды. Анионы слабых кислот способствуют гидролизу коагулянта, а катионы

приводят к изменению заряда коллоидных частиц [75].

В некоторых случаях биологические методы очистки можно рассматривать как альтернативу использованию химических реагентов. Так, некоторые микробные организмы и водоросли могут аккумулировать металлы, необходимые им для правильной работы ферментов.

Во многих странах учеными проводятся исследования по разработке технологии биохимической очистки от ТМ сточных вод [70].

При очистке стоков от ТМ сорбционным методом наиболее популярными являются углеродные сорбенты, кремнезем, торф и продукты его переработки, золы и др. [71].

Известны исследования по очистке металлосодержащих сточных вод при помощи природных глин [72].

В работе [73] были опубликованы исследования по успешному использованию кукурузных початков для очистки вод от никеля (II).

Разработан алюмосиликатный сорбент, который обладает высокой сорбционной ёмкостью (мг/г) по отношению к катионам тяжелых металлов и радиоактивных элементов [74].

Следовательно, применение сорбционной технологии извлечения тяжёлых металлов отличается высокой эффективностью и позволяет добиться значительного снижения их концентрации. Отходы, содержащие глинистые минералы, являются перспективным сырьем для получения сорбционных материалов ввиду их низкой стоимости.

1.7. Сточные воды, содержащие красители и способы их очистки

В текстильном производстве используются большие объемы воды. Так, для производства бельевой отбеленной ткани необходимо более 85 дм³/кг продукции; для поплина более 100 дм³/кг; "шотландки" - более 75 дм³/кг [76,77]. В стоках текстильных производств обнаруживается много различных поллютантов: взвешенные вещества, сульфаты, хлориды, азотистые вещества, СПАВ, металлы, красители

и др. [78-80]. Очистка сточных вод красильных производств представляет большую проблему. После предочистки на локальных очистных сооружениях нормы сброса по цветности обычно не достигаются, поэтому предприятия часто прибегают к разбавлению стоков [81].

Промышленные красители, а также их побочные продукты являются опасными загрязнителями, которые являются канцерогенными и токсичными. Следовательно, они оказывают негативное воздействие на экосистемы. Известно вредное воздействие азокрасителей на растения (рост и прорастание). Промышленные загрязнители представляют собой одну из самых больших экологических проблем из-за их воздействия на грунтовые и поверхностные воды, а также на здоровье человека [82-84].

Несмотря на то, что существует множество опробованных и проверенных методов удаления красителей, большинство из них имеют общий недостаток, который заключается в вторичном загрязнении окружающей среды.

Процесс очистки промышленных сточных вод от красителей обычно подразделяется на несколько этапов. Предварительная обработка включает нейтрализацию и уравнивание концентраций. Первичная обработка включает осаждение, химическую коагуляцию, флокуляцию и флотацию. Вторичная обработка включает химическое/физическое воздействие или биологическое окисление и используется для удаления органических соединений [85-91].

1.8. Основные свойства и виды глин и глинистых минералов

В геологической практике существует важная терминологическая дифференциация между понятиями "глинистые породы", "глинистые минералы" и "глины", требующая четкого понимания. Особый интерес представляют образования с размером частиц менее 0,002 мм, которые проявляют характерные глинистые свойства - выраженную пластичность, адгезионную способность, низкую фильтрационную проницаемость и значительную водопоглощаемость. С инженерно-геологической

точки зрения глины определяются как осадочные образования, где содержание тонкодисперсной фракции (менее 0,002 мм) превышает 30% от общей массы. Основу их уникальных свойств составляют глинистые минералы - особая группа слоистых силикатов с характерной кристаллической структурой, отличающихся исключительной дисперсностью и устойчивостью в природных условиях [92-94].

Среди широкого спектра глинистых минералов ключевую роль играют три фундаментальных класса: каолиниты, иллиты (преобладающая разновидность гидрослюды) и монтмориллониты. Уникальность каждого минерала обусловлена особенностями кристаллохимического строения их решетки, что непосредственно влияет на физико-химические параметры и технологические свойства образуемых ими глинистых пород. В соответствии с преобладанием того или иного минерала в составе выделяют три основных типа глинистых материалов: каолинитовые, иллитовые и монтмориллонитовые, каждый из которых находит свое практическое применение [95].

Фундаментальные исследования Е.М. Сергеева и Р.И. Злочевской позволили сформулировать научное определение глинистого минерала как высокодисперсного устойчивого водного силиката со слоистой структурой, образующегося преимущественно в процессах химического выветривания. Особенностью этих минералов является их исключительная дисперсность, обусловленная спецификой базальных поверхностей микрокристаллов. Дополнительное понимание природы глинистых минералов было предложено Л.И. Кульчицким, который акцентировал внимание на их гидратационных свойствах и структурных особенностях [96].

Структурно-текстурные характеристики глинистых пород представляют собой сложную систему взаимосвязей, где структура отражает внутреннее строение и количественные соотношения компонентов, а текстура - их пространственное распределение и ориентацию. Именно это единство структурных и текстурных особенностей определяет уникальные физико-механические свойства глинистых образований, их поведение под нагрузкой и при взаимодействии с водой. Современный подход к изучению глинистых материалов предполагает комплексный анализ их минерального состава, структурных особенностей и физико-химических свойств,

что позволяет не только глубже понять их природу, но и эффективно прогнозировать поведение в различных инженерно-геологических условиях. Такой многоаспектный анализ особенно важен при решении практических задач в строительстве, мелиорации и охране окружающей среды, где точное понимание свойств глинистых материалов является залогом успешной реализации проектов [97].

1.9. Обменные катионы в глинах

Общая емкость катионного обмена глинистых пород является фундаментальной характеристикой, отражающей их способность к ионообменным процессам. Эта величина, выражаемая в миллимолях на 100 грамм абсолютно сухого материала, определяется в нейтральных условиях и характеризует суммарное количество обменных катионов, способных участвовать в реакциях замещения. Преобладание отрицательного заряда на поверхности большинства глинистых минералов предопределяет их избирательность преимущественно к катионному обмену, что подтверждается многочисленными исследованиями [98].

Физико-химическая природа катионного обмена основана на способности ионов металлов образовывать координационные связи с активными центрами на поверхности минеральных частиц. Этот процесс сопровождается частичным включением катионов в кристаллическую решетку, что обеспечивает их устойчивую фиксацию. Движущей силой данных превращений служит поверхностная энергия минеральных частиц и наличие электростатических зарядов, создающих благоприятные условия для сорбции ионов.

Особое значение катионообменные процессы приобретают при анализе технологических и природных систем, где глинистые породы выступают в качестве естественных ионообменников. Способность к избирательному поглощению ионов определяет такие важные свойства как буферность, фильтрационные характеристики и устойчивость к химическому воздействию. В практическом аспекте это находит применение в очистке сточных вод, мелиорации почв и создании геохими-

ческих барьеров. Понимание механизмов катионного обмена позволяет прогнозировать поведение глинистых систем при изменении химического состава контактирующих растворов, что имеет особое значение для решения экологических и инженерно-геологических задач. Современные исследования в этой области направлены на количественную оценку вклада различных типов обменных центров и разработку методов управления ионообменной емкостью глинистых материалов.

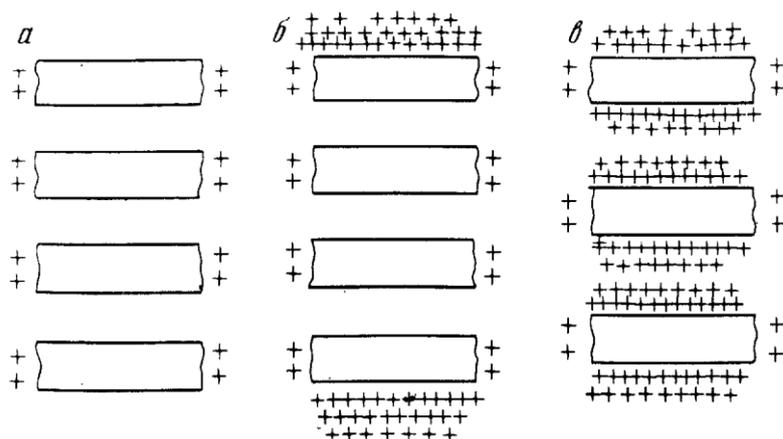


Рисунок 1.10 – Размещение обменных катионов и схема катионного обмена на частицах каолинита (а), гидрослюды (б) и монтмориллонита (в) по Е.М. Сергееву

Вследствие различия кристаллохимической структуры глинистых минералов обменные процессы в каолинитах и монтмориллонитах будут происходить по-разному (рисунок 1.10). У каолинитов обменные реакции протекают только по сколам кристаллической

решетки, емкость поглощения небольшая и составляет 3 - 15 ммоль [99].

Глинистые минералы существенно различаются по своей способности к катионному обмену, что обусловлено особенностями их кристаллической структуры. Гидрослюды, включая иллиты, демонстрируют промежуточную емкость обмена (10-40 ммоль/100 г), поскольку катионный обмен в них происходит не только по плоскостям спайности, но и по всей площади внешних базальных поверхностей. Наибольшей обменной емкостью (80-150 ммоль/100 г) обладают монтмориллониты, что объясняется уникальной "раздвижной" структурой их кристаллической решетки, позволяющей осуществлять ионообменные реакции как на внешних, так и на внутренних межпакетных поверхностях [100].

Интенсивность сорбции различных катионов глинистыми минералами подчиняется определенным закономерностям. Наибольшей энергией поглощения ха-

рактируются катионы Fe^{3+} и Al^{3+} , тогда как Li^+ демонстрирует максимальную способность к десорбции. Установлены два противоположных ряда, отражающих эти закономерности: $Fe > Al > H > Ba > Ca > Mg > NH_4 > K > Na > Li$ - по энергии поглощения, и $Li > Na > K > NH_4 > Mg > Ca > Ba > H > Al > Fe$ - по энергии выхода [98]. Эти закономерности имеют важное практическое значение при прогнозировании поведения глинистых материалов в различных условиях.

Современные исследования направлены на поиск оптимальных глинистых материалов, способных эффективно сорбировать широкий спектр загрязнителей - как неорганических, так и органических. При этом учитывается не только природная сорбционная емкость минералов, но и возможность ее увеличения за счет различных методов модификации [101]. Экономическая составляющая играет не менее важную роль, чем техническая эффективность, что делает актуальным изучение местных глинистых ресурсов и разработку недорогих способов их активации. Особый интерес представляют комплексные исследования, учитывающие как фундаментальные закономерности ионообменных процессов, так и практические аспекты применения глинистых сорбентов в конкретных технологических процессах.

1.10. Особенности глинистых минералов

Современные исследования подтверждают эффективность применения слоистых и ленточных глинистых минералов в процессах очистки сточных вод [102, 103]. Комбинация природных адсорбционных свойств этих материалов с современными методами поверхностной модификации позволяет достичь высокой степени удаления разнообразных загрязнений [104,105]. Особую ценность глинистые сорбенты представляют благодаря их уникальной способности избирательно поглощать ионы тяжелых металлов и другие токсичные вещества [106,107].

Ключевые физико-химические параметры глинистых материалов, определяющие их сорбционную активность, напрямую зависят от минерального состава [108]. Особое значение имеет гранулометрическая характеристика - содержание тонкодисперсной фракции ($<0,002$ мм) и величина удельной поверхности, которые

коррелируют с гидрофильностью, ионообменной емкостью и общей реакционной способностью материала [109]. Эти показатели отражают степень энергетической нестабильности частиц, что усиливает их взаимодействие с загрязнителями.

Важным фактором, влияющим на сорбционные процессы, является кислотно-щелочной баланс системы. В щелочной среде ($\text{pH} > 7$) наблюдается значительное усиление катионообменной способности глинистых частиц, сопровождающееся изменением их поверхностного заряда [110]. Это свойство активно используется при разработке технологий очистки сточных вод от металл-ионов.

Генезис глинистых минералов преимущественно связан с преобразованием силикатных пород [111-113]. В минералогической классификации их разделяют на рентгеноаморфные и псевдокристаллические формы, при этом большинство природных глинистых минералов обладают выраженной кристаллической структурой. Последние исследования в этой области направлены на разработку комплексных сорбентов, сочетающих преимущества природных глинистых материалов с достижениями нанотехнологий, что открывает новые перспективы в создании экономичных и эффективных систем водоочистки. Особое внимание уделяется изучению механизмов сорбции на молекулярном уровне и разработке методов прогнозирования поведения глинистых сорбентов в различных технологических условиях.

Важнейшие среди глинистых минералов представлены на рисунке 1.16.

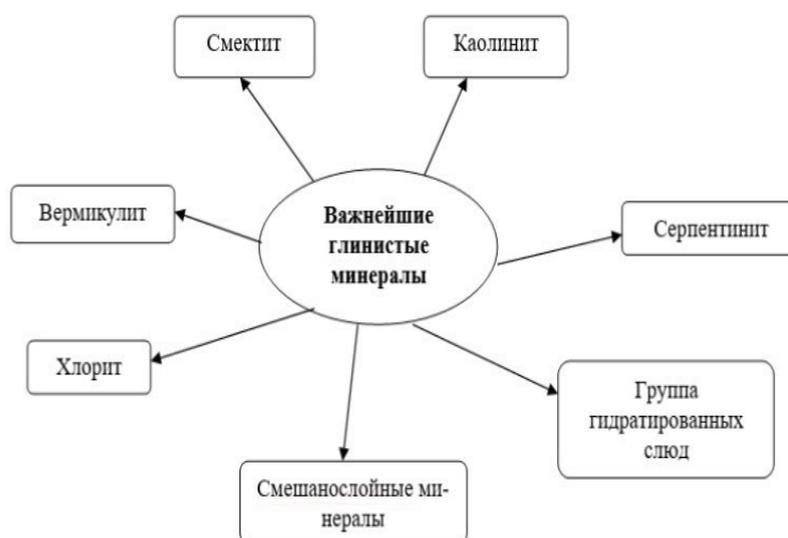


Рисунок 1.11 – Основные породообразующие глинистые минералы [114]

Особенности указанных типов микроструктур представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Особенности микроструктур

Тип микроструктуры	Морфологические особенности
Ячеистая	<ul style="list-style-type: none"> • Присутствие изометричных открытых ячеек • Коагуляционные контакты • Присутствие органических остатков и обломков микрофауны
Скелетная	<ul style="list-style-type: none"> • Сложены зернами первичных минералов (кварц, полевой шпат и др.) • Неравномерное распределение глинистого минерала • Глинистые частицы обычно скапливаются на поверхности зерен
Матричная	<ul style="list-style-type: none"> • Присутствие сплошной глинистой массы (матрицы), в которой содержатся пылеватые и песчаные зерна • Отсутствие контакта между отдельными зернами • Имеют достаточную прочность
Турбулентная и ламинарная	<ul style="list-style-type: none"> • Высокая степень ориентации вследствие глубинного уплотнения • Высокая прочность и плотность • Прочные фазовые контакты

1.11. Отбеливающие глины

Отбеливающие глины представляют собой природные материалы, состоящие преимущественно из глинистых минералов, таких как монтмориллонит, бейделлит и сапонит. Эти глины содержат примеси кварца, полевых шпатов, биотита и других минералов, а их частицы обычно имеют размер менее 0,01 мм. Они характеризуются высокой влажностью, большая часть которой испаряется при нагревании до 110 °С, а также выраженными сорбционными свойствами. Такие глины чаще всего встречаются в отложениях мелового, палеогенового и неогенового периодов, особенно в регионах с активной вулканической деятельностью. Их образование связано с гидрохимическим изменением вулканических пород, таких как туфы и пеплы [115].

Основное применение отбеливающих глин связано с очисткой и крекингом нефти. В этих процессах они выполняют двойную функцию: выступают в роли катализатора, ускоряющего расщепление тяжёлых углеводородов на более лёгкие

фракции, и адсорбента, поглощающего вредные примеси. Помимо нефтепереработки, отбеливающие глины используются для очистки растительных масел, жиров, вин, фруктовых соков и других жидкостей. В сахарной промышленности для этих целей чаще применяют диатомиты, которые, в отличие от глин, не повышают своих адсорбционных свойств после кислотной активации [116].

Исторически отбеливающие глины использовались в текстильной промышленности для обработки сукна, что дало им название «сукновальные глины» или «фуллерова земля». Разновидности таких глин часто носят местные названия, например, кил (Крым), гумбрин и асканит (Грузия), гиляби (Азербайджан), флоридин (США) и другие.

Природные масла и жиры содержат пигменты, которые придают им характерный цвет. Например, каротиноиды окрашивают масла в жёлтые и красные оттенки, а хлорофиллы - в зелёные. В хлопковом масле присутствует госсипол, который придаёт ему тёмно-коричневый или чёрный цвет. Эти пигменты устойчивы к щелочам, поэтому их удаление требует использования адсорбентов. Хлорофиллы частично разрушаются при щелочной обработке, но полностью удалить их таким способом невозможно [117].

Адсорбционная очистка масел и жиров направлена на удаление не только пигментов, но и продуктов окисления, фосфорсодержащих соединений и следов металлов. Этот процесс основан на способности адсорбентов концентрировать вещества на своей поверхности за счёт молекулярных сил [118].

Для очистки масел и жиров чаще всего используют активированные бентонитовые глины, которые состоят из монтмориллонита и бейделлита. Эти глины активируют с помощью кислотной обработки, что увеличивает их дисперсность и адсорбционную способность. В процессе активации удаляются катионы кальция, магния, натрия и калия, а также молекулы воды, что способствует увеличению удельной поверхности адсорбента [119].

Адсорбенты, используемые в масложировой промышленности, должны обладать следующими свойствами:

- высокой адсорбционной ёмкостью и активностью;

- развитой пористой структурой;
- низкой маслоёмкостью (минимальное удерживание масла);
- химической инертностью по отношению к триглицеридам;
- лёгкостью отделения от масла путём фильтрации или отстаивания.

Активированные глины, такие как асканит, имеют маслоёмкость не более 75%. Также используются смеси глин с активированным углём, который эффективно удаляет каротиноиды и хлорофиллы, но сложен в фильтрации. Современные адсорбенты, такие как Suprefast M1FF и F 160, отличаются высокой эффективностью, снижают содержание металлов и улучшают стойкость масел к окислению.

Эффективность отбеливания зависит от цветности жиров, количества адсорбента и степени очистки. Обычно расход адсорбента составляет от 0,2 до 4% от массы масла. Однако избыточное использование глины может привести к изомеризации триглицеридов и снижению качества продукта. Продолжительность контакта адсорбента с маслом не должна превышать 30 минут, чтобы избежать окисления и появления неприятного привкуса.

Важным этапом является подготовка масел к очистке. Наличие мыл, фосфатидов и других примесей увеличивает расход адсорбента и себестоимость процесса. Поэтому предварительная очистка масел от примесей является экономически целесообразной [120].

1.12. Современные методы утилизации отходов отбеливающей глины

Современные методы утилизации отходов отбеливающей глины представляют собой комплекс технологических процессов, направленных на минимизацию экологического ущерба и максимальное использование вторичных ресурсов. Отбеливающая глина, или бентонитовая глина, широко применяется в различных отраслях промышленности, включая нефтепереработку, производство растительных масел, виноделие и другие. После использования она теряет свои адсорбционные свойства и становится отходом, который требует правильной утилизации. Рассмотрим основные современные методы утилизации таких отходов. Одним из наиболее

экологически и экономически выгодных методов является регенерация отбеливающей глины. Этот процесс предполагает восстановление адсорбционных свойств глины путем удаления адсорбированных примесей. Регенерация может осуществляться с помощью термической обработки (кальцинации), химической обработки (например, промывка растворителями) или комбинированных методов. После регенерации глина может быть повторно использована в производственных процессах, что снижает потребность в добыче нового сырья и уменьшает объем отходов.

В работе [121] отходы отбеливающей глины используются в качестве добавки в строительные материалы, такие как цемент, кирпичи или керамика. Благодаря своим физико-химическим свойствам, глина может улучшать прочность и долговечность строительных материалов. Например, ее добавление в цементные смеси может повысить их устойчивость к агрессивным средам. Этот метод утилизации не только снижает объем отходов, но и способствует созданию более экологичных строительных материалов.

Отработанная отбеливающая глина может быть использована в сельском хозяйстве в качестве почвенного кондиционера. Она улучшает структуру почвы, повышает ее влагоудерживающую способность и обогащает микроэлементами. Однако перед использованием необходимо провести анализ на наличие вредных примесей, которые могут накапливаться в глине в процессе ее эксплуатации. Если глина соответствует экологическим стандартам, она может быть безопасно применена для улучшения качества почвы [122].

Термическая утилизация отходов отбеливающей глины предполагает их сжигание в специальных печах при высоких температурах. Этот метод позволяет уменьшить объем отходов и обезвредить токсичные вещества, которые могут содержаться в глине. Однако при сжигании важно учитывать выбросы вредных газов, таких как диоксины и фураны, которые могут образовываться при высоких температурах. Для минимизации экологического ущерба необходимо использовать современные системы очистки газов [123].

В случаях, когда другие методы утилизации недоступны или экономически

нецелесообразны, отходы отбеливающей глины могут быть захоронены на специализированных полигонах. Однако этот метод считается наименее предпочтительным, так как он не решает проблему накопления отходов и может привести к загрязнению почвы и грунтовых вод. Для снижения рисков необходимо использовать полигоны с современными системами гидроизоляции и мониторинга окружающей среды [124].

Отработанная отбеливающая глина может быть переработана в сорбенты для очистки воды или воздуха. После дополнительной обработки (например, активации кислотой или щелочью) глина может восстановить свои адсорбционные свойства и использоваться для удаления тяжелых металлов, органических загрязнителей и других вредных веществ из сточных вод или промышленных выбросов [125].

Инновационным методом утилизации отходов отбеливающей глины является биологическая переработка с использованием микроорганизмов. Некоторые виды бактерий и грибов способны разлагать органические примеси, накопленные в глине, что позволяет восстановить ее свойства или подготовить к дальнейшему использованию в других отраслях. Этот метод находится на стадии разработки, но имеет большой потенциал для создания экологически чистых технологий утилизации [126].

Отходы отбеливающей глины могут быть использованы в производстве керамических изделий, таких как плитка, посуда или декоративные элементы. Глина добавляется в керамические смеси, что позволяет снизить затраты на сырье и улучшить качество продукции. Этот метод особенно актуален для регионов с развитой керамической промышленностью [127].

Современные методы утилизации отходов отбеливающей глины направлены на снижение экологической нагрузки и максимальное использование вторичных ресурсов. Выбор метода зависит от состава отходов, доступных технологий и экономической целесообразности. Наиболее перспективными являются методы регенерации, использования в строительной и керамической промышленности, а также биологическая переработка. Однако для успешной реализации этих методов необ-

ходимы дальнейшие исследования, разработка нормативной базы и внедрение современных технологий переработки.

Выводы

- Коллоидная химия играет ключевую роль в процессах очистки сточных вод, таких как адсорбция, коагуляция и флокуляция. Управление этими процессами требует учета факторов рН, ионной силы раствора и наличия конкурирующих ионов. Особое внимание уделяется взаимодействию загрязняющих веществ с поверхностью сорбентов, включая образование поверхностных комплексов.

- Адсорбция является универсальным и эффективным методом удаления загрязнителей, особенно при низких концентрациях. Наиболее распространённым сорбентом является активированный уголь, однако его высокая стоимость стимулирует поиск альтернатив, таких как сельскохозяйственные отходы и другие природные материалы. Важными параметрами адсорбции являются химическая природа сорбента и сорбата, пористость и наличие активных центров.

- Коагуляция и флокуляция широко применяются для агрегации коллоидных частиц. Использование солей алюминия и железа позволяет эффективно удалять взвешенные вещества. Однако процесс требует точного контроля рН и химического состава воды для достижения высокой степени очистки.

- Никель, будучи жизненно важным микроэлементом, токсичен в повышенных концентрациях. Его соединения оказывают негативное воздействие на водные организмы и здоровье человека, включая канцерогенные эффекты. Концентрации никеля в природных водах варьируются в зависимости от геохимических условий и наличия органического вещества.

- Для удаления никеля из сточных вод применяются химическое осаждение, ионный обмен, адсорбция, мембранная фильтрация и биосорбция. Сорбционные методы, особенно с использованием природных материалов (глины, торф, углеродные сорбенты), являются перспективными благодаря их доступности и высокой эффективности.

- Промышленные красители представляют серьёзную экологическую проблему. Традиционные методы очистки включают коагуляцию, флокуляцию и адсорбцию, однако вторичное загрязнение остаётся их недостатком. Разрабатываются новые подходы, такие как биологическая очистка и комбинированные методы.

- Глинистые минералы, такие как монтмориллонит, каолинит и иллит, обладают высокой сорбционной ёмкостью и способностью к катионному обмену. Их использование в очистке сточных вод перспективно благодаря низкой стоимости и возможности модификации для повышения эффективности.

- Отбеливающие глины широко применяются в промышленности, но их отходы требуют утилизации. Современные методы включают регенерацию, использование в строительных материалах и сельском хозяйстве, а также переработку в сорбенты. Эти подходы способствуют снижению экологической нагрузки.

- Дальнейшие исследования должны быть направлены на разработку комбинированных методов очистки, модификацию природных сорбентов для повышения их эффективности, а также на изучение механизмов взаимодействия загрязнителей с сорбентами на молекулярном уровне. Особое внимание следует уделять экономической целесообразности и экологической безопасности предлагаемых технологий.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Объектами исследований являлись:

- модельные растворы, содержащие ионы никеля (Ni^{2+}) и меди (Cu^{2+});
- модельные растворы, содержащие краситель метиленовый голубой (МГ);
- сорбционный материал на основе отхода производства растительного масла – отработанная отбельная глина (ООГ).

В процессе промышленного производства пищевого масла необработанное масло необходимо подвергнуть процессу обесцвечивания для удаления пигментов и других примесей, что улучшает качество конечного продукта. Для этого используются отбеливающие глины, преимущественно бентонитового типа. После использования отработанная отбельная глина, как правило, отправляется на захоронение, что приводит не только к потере ресурсов, но и создает риски загрязнения окружающей среды.

В качестве источника сырья для исследований использовалась отработанная отбельная глина с Алексеевского маслоэкстракционного комбината (Белгородская обл.). Согласно предоставленным предприятием данным, годовой объем образования данного отхода на производстве составляет 500-700 тонн. В масштабах Российской Федерации, где функционирует более 200 маслоэкстракционных заводов, совокупный годовой объем образования отбельной глины оценивается в 30 000 – 50 000 тонн.

Потребность в эффективных и экономичных сорбентах для очистки сточных вод в РФ остается высокой. Согласно аналитическим данным, объем рынка сорбционных материалов в 2023 году оценивался в 150-200 тыс. тонн, значительная часть которого приходится на дорогостоящие импортные активированные угли и ионообменные смолы. Наибольшая потребность наблюдается в отраслях, являющихся источниками сточных вод, загрязненных ионами тяжелых металлов: гальва-

ническое производство, металлургия, машиностроение, лакокрасочная промышленность. Только от предприятий металлургического комплекса ежегодно образуется более 150 млн м³ сточных вод, требующих очистки от ионов меди, никеля, цинка и других металлов. Таким образом, разработка конкурентоспособного отечественного сорбента на основе крупнотоннажного отхода решает двудединую задачу: утилизации отхода и импортозамещения в сегменте сорбционных материалов.

Отбельные глины обладают тонкодисперсным составом и слоистой пористой структурой, что обуславливает их высокую удельную поверхность и сорбционный потенциал. Для целенаправленного повышения сорбционных свойств глинистые материалы подвергают модификации, например, обработке минеральными кислотами или термической активации при различных температурах.

2.2. Получение и термическая обработка отбельной глины

На первом этапе отходы высушивали, после чего проводили их термическую обработку в муфельной печи. Образцы помещались в керамические чаши и подвергались обжигу в течение 30 минут при температурах от 100 до 600°C с шагом 50°C, после чего осуществлялось постепенное охлаждение до комнатной температуры. В ходе термообработки наблюдалась характерная динамика изменения цвета материала: первоначальный серый оттенок сменялся интенсивной черной окраской, которая затем переходила в грязно-серую. Эта цветовая трансформация четко отражает последовательные стадии термического разложения: потемнение свидетельствует о процессе карбонизации органических компонентов, присутствующих в отходах после очистки масла, а последующее осветление - о постепенном выгорании образовавшегося углеродного слоя. В результате проведенной термоактивации был получен тонкодисперсный порошкообразный продукт с развитой поверхностью, содержащий остаточные продукты обугливания органических веществ. Особенностью полученного материала является сочетание минеральной основы с углеродсодержащими компонентами, что может существенно влиять на его сорбционные

свойства. Полученные данные температурных превращений важны для оптимизации режимов термической обработки с целью получения материалов с заданными физико-химическими характеристиками.

Модельные растворы, содержащие ионы Ni^{2+} и Cu^{2+} , готовили путем растворения навесок солей, взятых на аналитических весах с точностью до 0,0002 г в дистиллированной воде. Для приготовления раствора, содержащего ионы Ni^{2+} , использовали соль $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, квалификация “Х.Ч.”. Для приготовления раствора, содержащего ионы Cu^{2+} , использовали соль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, квалификация “Х.Ч.”. Концентрация используемых растворов составляла: $[\text{Ni}^{2+}]$ и $[\text{Cu}^{2+}] = 10, 20$ и 50 мг/дм³ [128].

Модельные воды, содержащие краситель МГ, представляют собой окрашенную жидкость от темно-синего до голубого цвета, в зависимости от концентрации вещества.

Метиленовый голубой используется в медицине как антисептик, применяется для производства чернил, карандашей, для окраски бумаги, в крашении хлопка и шелка [129].

Метиленовый голубой (метиленовая синь, основной синий 9) представляет собой гетероциклическое соединение, относящееся к классу тиазиновых красителей. Данное вещество характеризуется молярной массой 319.85 г/моль и температурой плавления около 110°C. С химической точки зрения, тиазиновые красители являются производными соединениями тиазина - гетероциклической системы, состоящей из шестичленного кольца с атомами серы и азота (рис. 2.1) [130]:

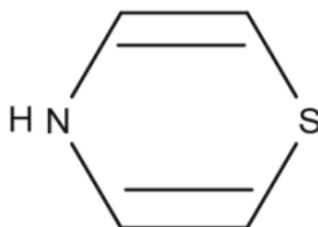


Рисунок 2.1 – Строение молекулы тиазина

Ключевыми причинами выбора этого соединения для изучения стали не-

сколько обстоятельств. Его молекулярная структура с разнообразными функциональными группами и гетероатомами серы и азота (рис. 2.2) делает метиленовый голубой характерным представителем красителей, что важно для исследования сорбционных механизмов. Кроме того, он широко применяется на практике: в медицине, текстильной отрасли, аналитической химии и синтезе красителей. [131,132];

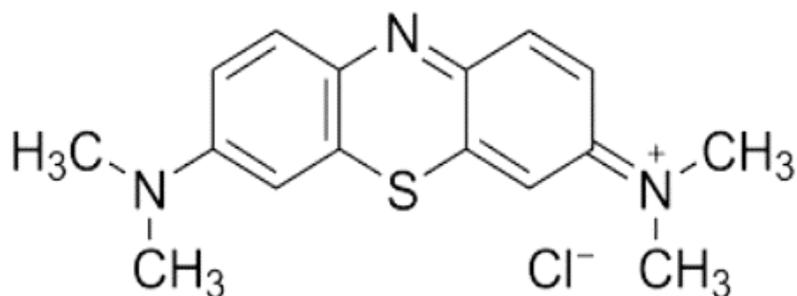


Рисунок 2.2 – Строение молекулы красителя МГ

- сорбционная емкость по метиленовому голубому является важной характеристикой промышленных сорбентов, позволяющей оценить их эффективность и сорбционные свойства.

2.3. Методы исследований

Влажность сорбционного материала—разница масс исходной и высушенной в сушильном шкафу при 105 °С до постоянного веса навески.

рН водной вытяжки— измерение проводили рН-метром после 5-минутного кипячения 1 г ИСА в 50 см³ дистиллированной воды.

Насыпная плотность – метод заключается во взвешивании цилиндра известного объема (100 см³), заполненного исследуемым материалом, на лабораторных весах (точность до 50 мг). Далее проводится расчет по формуле:

$$\rho = m/v, \quad (2.2.1)$$

где m – масса пыли, г, занявшая объем v , см³.

Истинная плотность ООГ – измерение осуществляется пикнометрическим способом с кипячением в дистиллированной воде [133].

2.4. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Рентгенофазовый анализ (РФА) - это метод исследования материалов, основанный на использовании рентгеновского излучения для определения фазового состава вещества и изучения его кристаллической структуры. Этот метод широко используется в различных областях науки и промышленных приложений, таких как материаловедение, геология, химия и фармацевтика.

Перед анализом глины измельчали до порошкообразного состояния, съемку проводили в непрерывном режиме на рентгенофлуоресцентном спектрометре серии ARL 9900 WorkStation со встроенной системой дифракции. В одном приборе методом рентгеновской флуоресценции (XRF) можно определить элементный состав проб, и методом рентгеновской дифракции (XRD) - фазовый состав проб.

2.5. Ситовой анализ

Ситовой анализ представляет собой классический метод исследования гранулометрического состава сыпучих материалов с размером частиц более 0,04 мм, широко применяемый в лабораторной практике благодаря своей простоте и наглядности. Однако следует учитывать, что данный метод дает лишь приблизительное представление о реальном распределении частиц по размерам, поскольку его результаты существенно зависят от формы зерен. В идеализированном случае сферических частиц размер зерна действительно соответствовал бы диаметру отверстий сита, но на практике через ячейки могут проходить удлиненные частицы, чья наибольшая линейная размерность значительно превышает номинальный размер отверстия. Это приводит к систематической погрешности - занижению истинной крупности материала. Дополнительным источником ошибки является возможное измельчение мягких материалов в процессе просеивания из-за механического трения частиц.

Методика проведения анализа предполагает использование набора стандарт-

ных сит с постепенно уменьшающимся размером ячеек, установленных в виде вертикальной колонны с металлическим поддоном в основании. Нумерация сит соответствует линейному размеру ячейки в миллиметрах, причем для значений менее 1 мм десятичная запятая в обозначении опускается. Подготовленная воздушно-сухая проба материала загружается на верхнее сито и подвергается механическому встряхиванию, после чего выполняется контрольное просеивание на глянцевую поверхность. Критерием завершения процесса считается скорость прохождения материала через сито не более 0,05 г/мин. Особое внимание уделяется тщательному сбору всех фракций с очисткой рабочих поверхностей сит мягкой кистью для минимизации потерь материала.

Несмотря на указанные ограничения, ситовой анализ остается востребованным методом благодаря своей оперативности и воспроизводимости результатов. Для повышения точности исследований рекомендуется комбинировать его с другими методами гранулометрии, такими как лазерная дифракция или седиментационный анализ, особенно при работе с материалами сложной формы или склонными к разрушению. В производственной практике данные ситового анализа успешно используются для контроля качества сыпучих материалов, оптимизации технологических процессов и решения различных инженерных задач [134].

Каждый из остатков взвешивали на технических весах. Содержание каждой фракции находили по формуле:

$$G = \frac{m_k}{m_0} \cdot 100, \quad (2.1)$$

где m_k – остаток на сите, г; m_0 – исходная навеска материала, г.

2.6. Определение гранулометрии веществ

Гранулометрический состав сыпучих материалов представляет собой одну из ключевых характеристик, напрямую связанную с удельной поверхностью тонкодисперсных систем. Для определения гранулометрии ООГ использовался лазерный

дифракционный анализатор размера частиц Analysette 22 NanoTec plus. Этот прибор широко применяется для универсального анализа распределения частиц по размерам в различных средах, включая суспензии, эмульсии и порошки, с использованием метода лазерной дифракции.

Метод лазерной дифракции обладает значительными преимуществами по сравнению с традиционными способами измерения, такими как ситовой анализ, седиментация или анализ изображений. Среди его достоинств можно выделить быстроту проведения измерений, высокую воспроизводимость и точность результатов, простоту калибровки, а также расширенный диапазон измеряемых размеров и гибкость в применении. Analysette 22 NanoTec plus позволяет проводить измерения в диапазоне от 0,01 до 2000 мкм, что делает его универсальным инструментом для анализа частиц различной дисперсности.

Общий диапазон измерений 0,01...1000 мкм за счет использования устройства расширения луча можно просто переключить на значения 15...2000 мкм.

Лазерный гранулометр-анализатор представлена на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2. – Лазерный гранулометр-анализатор Analysette 22 NanoTec plus

Результаты анализа, представляющие собой зависимость весовой доли частиц $P_{и}$ от их диаметра D , выводятся в форме гистограммы и таблиц.

2.7. Методика проведения адсорбционного эксперимента

100 дм³ раствора с загрязняющим веществом известной концентрации помещали в коническую колбу, добавляли навеску сорбционного материала, перемешивали требуемый по условиям эксперимента промежуток времени, отфильтровывали через бумажный фильтр. В фильтрате измеряли конечную концентрацию загрязняющего вещества по соответствующей методике. Эффективность очистки рассчитывается по формуле:

$$Y = \frac{C_{нач} - C_{кон}}{C_{нач}} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

где Y – степень очистки раствора, %; $C_{нач}$ и $C_{кон}$ – концентрации загрязняющих веществ в растворе, мг/дм³, до и после очистки.

2.8. Электрокинетический потенциал

Электрокинетический потенциал, также известный как ζ -потенциал (дзета-потенциал), представляет собой важную характеристику дисперсных систем, таких как суспензии и эмульсии. Он измеряет степень электрического заряда на поверхности частиц или капель жидкости, находящихся в коллоидном состоянии.

В коллоидных системах частицы имеют поверхность, которая может приобретать электрический заряд в результате адсорбции ионов из окружающей среды или иного рода взаимодействий.

Этот заряд приводит к образованию вокруг частиц электрического двойного слоя, состоящего из четко связанного (комплексного) слоя и подвижного слоя ионов, которые могут свободно перемещаться [135].

ζ – потенциала частиц отбелочной глины определяли с помощью лазерного анализатора Zetatrac (Microtrac, США) методом электрофореза, который использует высокочастотное переменное электрическое поле для определения подвижности частиц и их заряда.

2.9. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) - это метод количественного анализа, основанный на измерении изменений массы образца при его нагревании или охлаждении в определенной атмосфере. Этот метод позволяет изучать термостойкость материалов, их термодинамические свойства, а также процессы, такие как испарение, окисление, разложение и др.

Измерение массы: в процессе ТГА образец помещается на высокоточный аналитический вес. Процесс нагревания или охлаждения происходит с заданной температурной скоростью, а изменения массы фиксируются в режиме реального времени.

Температурный диапазон: Обычно ТГА проводится в температурном диапазоне от комнатной температуры до высоких температур (может достигать 1000°C и выше), в зависимости от исследуемого материала.

Атмосфера: Изменение масс наблюдается в контролируемой атмосфере (вакуум, инертный газ, кислород, воздух и др.), что позволяет изучать различные реакции и процессы, происходящие с образцом [136].

2.10. Определение удельной поверхности

Для анализа удельной поверхности и пористой структуры высокодисперсных материалов, таких как порошки, адсорбенты и катализаторы, а также для оценки размеров нанесенных частиц, широко применяются изотермы адсорбции. Эти изотермы представляют собой экспериментальные зависимости количества адсорбированного вещества (a) от относительного давления (p/p_0) при постоянной температуре. Одним из наиболее распространенных методов определения удельной поверхности является метод БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера), который основан на ряде допущений: поверхность адсорбента считается однородной; взаимодействие между адсорбентом и адсорбатом преобладает над взаимодействием между моле-

кулами адсорбата; учитывается только перпендикулярное к поверхности взаимодействие адсорбированных молекул, которое рассматривается как процесс конденсации. Для расчета площади поверхности определяется объем газа, соответствующий мономолекулярному слою, и площадь поперечного сечения молекулы адсорбированного газа. Метод БЭТ обеспечивает точность измерения площади поверхности в пределах 5-10% при значениях относительного давления p/p_0 в диапазоне 0,05-0,35. В данном исследовании величина удельной поверхности была определена с использованием автоматического анализатора удельной поверхности и распределения пор по размерам BELSORP-miniX.

Выводы

- В качестве объектов исследования были выбраны модельные воды, содержащие ионы никеля (Ni^{2+}), меди (Cu^{2+}) и краситель метиленовый голубой (МГ), а также отход производства растительного масла - отработанная отбельная глина (ООГ), которая обладает значительным сорбционным потенциалом благодаря своей тонкодисперсной структуре и высокой удельной поверхности.

- Для характеристики сорбционного материала использовались комплексные методы анализа, включая рентгенофазовый анализ (РФА), ситовой и лазерный гранулометрический анализ, термогравиметрию, определение удельной поверхности (метод БЭТ) и измерение ζ -потенциала. Эти методы позволили оценить физико-химические свойства материала, такие как гранулометрический состав, плотность, термическую стабильность и электрохимические характеристики.

- Метиленовый голубой был выбран в качестве модельного загрязнителя из-за его широкого применения в промышленности и сложной химической структуры, что делает его удобным индикатором для оценки сорбционной емкости материала.

3. РАЗРАБОТКА СПОСОБА МОДИФИЦИРОВАНИЯ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

3.1. Исследование основных физико-химических свойств отработанной отбельной глины

Перед проведением исследований о возможности очистки модельных вод, необходимо получить более полное представление об ООГ. Для этого, в соответствии с описанными в п. 2.2 методиками, были проведены исследования базовых физико-химических свойств этого отхода.

Результаты исследований представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Основные физико-химические свойства ООГ

Определяемый параметр	Обозначение	Размерность	Значение
Насыпная плотность	$\rho_{\text{нас}}$	кг/м ³	1320
Истинная плотность	$\rho_{\text{ист}}$	кг/м ³	2720
Влажность	W	%	1,20
pH водной вытяжки	pH	-	6,98

Из результатов экспериментов, представленных в таблице 3.1.1 видно, что ООГ – материал со средней плотностью, с нейтральной pH водной вытяжки.

Для анализа процессов трансформаций, протекающих в отработанной отбельной глине, были получены ИК-спектры образцов ООГ, термообработанных при различных температурах (рисунок 3.1).

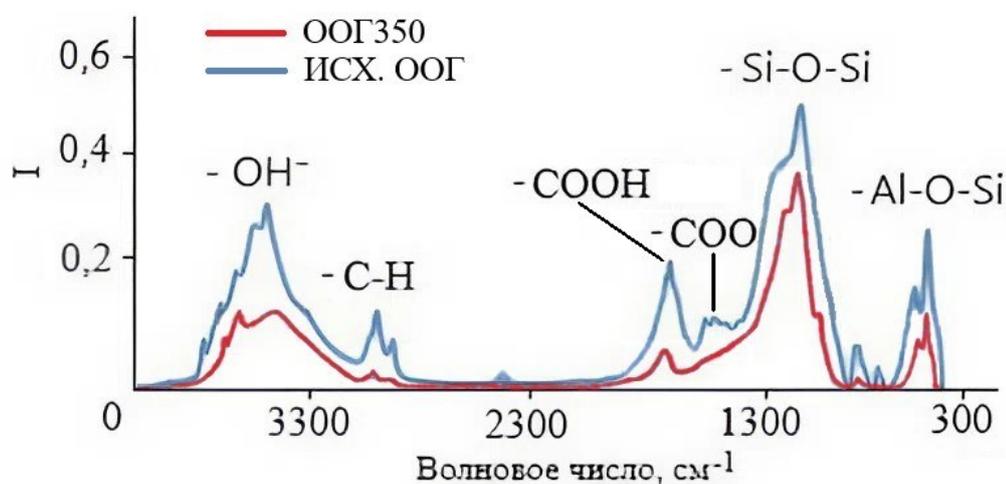


Рисунок 3.1 – ИК-спектры исходной ООГ и ООГ350

В интервале 2700–3700 см⁻¹ в спектрах образцов наблюдается широкая полоса

поглощения, связанная с валентными колебаниями ОН групп, максимум которых имеет значение около 3400 см^{-1} . Анализ спектров образцов показал, что её интенсивность существенно уменьшается при термообработке, что свидетельствует о процессах дегидратации.

Полоса в районе $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ также может быть отнесена к деформационным колебаниям молекул адсорбированной и координационно связанной воды. При повышении температуры она становится менее интенсивной.

В области $1300\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах глинистых минералов, таких как каолинит и монтмориллонит, наблюдаются характеристические полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей в минеральной решетке (Si–O–Si, Al–O–Si, O–H). Форма и положение этих полос во многом зависят от их локализации внутри кристаллической структуры слоев.

Пики $1350\text{--}1470$ также характеризуют деформационные колебания метильных и метиленовых групп; а $1700\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$ характеризуют –COOH и COO – группы жирных кислот, что свидетельствует о сорбции органических соединений в процессе отбелки. Эти функциональные группы происходят главным образом из липидных компонентов растительных масел и жиров, которые адсорбируются глиной при очистке масел. Метильные и метиленовые группы ($1350\text{--}1470 \text{ см}^{-1}$) характерны для углеводородных цепей жирных кислот, а карбоксильные/карбоксилатные группы ($1700\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$) отражают присутствие свободных жирных кислот или их солей.

При сравнении ИК-спектров исходной и термообработанной отбельной глины видно, что относительная интенсивность пика –COOH снижается, а пики метильных и метиленовых групп возрастают, что указывает на разрушение структуры жирных кислот.

Пик в области $2900\text{--}2700 \text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связей C–H в метильных ($-\text{CH}_3$) и метиленовых ($-\text{CH}_2-$) группах органических соединений, что характерно для длинноцепочечных углеводородов и жирных кислот, входящих в состав растительных масел. Эти соединения адсорбируются отбельной глиной в процессе очистки масел, сохраняясь в её порах в виде остатков триглицеридов и их

деградационных продуктов. Снижение интенсивности данного пика при термообработке объясняется комплексом физико-химических процессов: во-первых, при повышении температуры происходит термическое разложение адсорбированных органических веществ с разрывом С-С и С-Н связей и последующим выделением летучих соединений; во-вторых, окислительные процессы приводят к трансформации алифатических цепей в карбонильные и карбоксильные группы, что проявляется в смещении характеристических полос поглощения; в-третьих, возможно образование полимеризованных углеродистых структур с изменёнными спектральными характеристиками. Наблюдаемые изменения свидетельствуют о постепенном удалении органических компонентов из структуры глины при нагреве, что имеет важное значение для оценки эффективности методов её регенерации и повторного использования в технологических процессах.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают результаты рамановской спектроскопии или спектроскопии комбинационного рассеяния, которые представлены на рис 3.2.

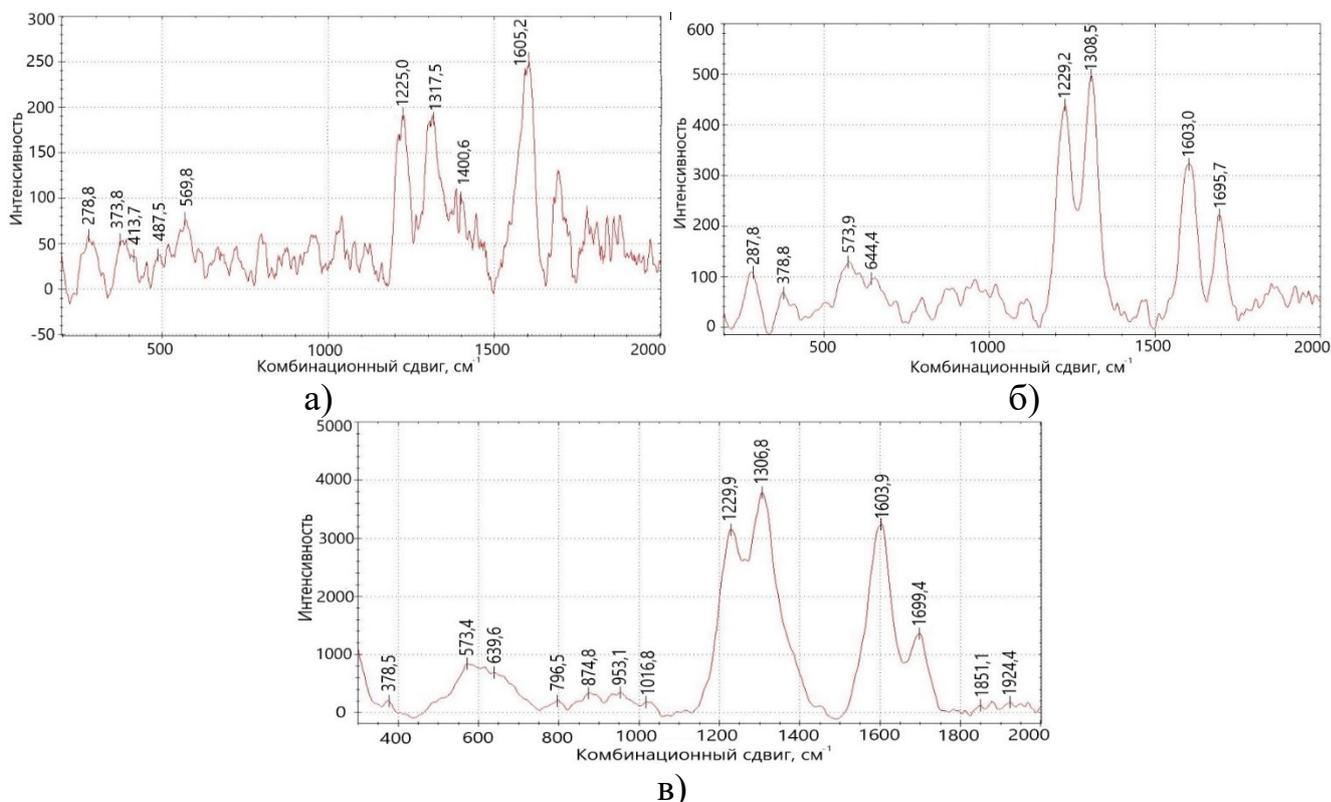


Рисунок 3.2 – Спектры комбинационного рассеяния: а) ООГ250; б) ООГ350; в) ООГ450

Анализ представленных рамановских спектров отбеленной глины, термообработанных при различных температурах, позволяет выявить некоторые закономерности в изменении пиков в зависимости от температуры обжига. Вот основные наблюдения:

1. Образец 1 (250°C):

Спектр показывает наличие пиков, характерных для органических соединений. Интенсивность пиков умеренная, что указывает на то, что при этой температуре ещё не произошло значительных изменений в структуре глины.

2. Образец 2 (350°C):

Наблюдается увеличение интенсивности некоторых пиков, что может быть связано с разложением органических веществ и началом изменения структуры глины. Появляются новые пики, которые могут указывать на образование новых соединений или фаз в результате термической обработки.

3. Образец 3 (450°C):

Интенсивность пиков продолжает изменяться, что свидетельствует о дальнейшем изменении структуры глины. Возможно, происходит дегидратация и разрушение некоторых минеральных компонентов, что приводит к появлению новых пиков или исчезновению старых.

Для более конкретного анализа изменений пиков в рамановских спектрах отбеленной глины в зависимости от температуры обжига, рассмотрим каждый образец по отдельности и сравним их между собой. Обратим внимание на ключевые области спектров, где наблюдаются изменения.

Образец 1 (250°C): Пики в области 500–1000 см^{-1} : Эти пики могут быть связаны с колебаниями Si-O-Si и Si-O-Al связей, характерных для силикатных минералов, которые присутствуют в глине. Пики в области 1000–1600 см^{-1} : Здесь могут наблюдаться пики, связанные с органическими соединениями (например, C-C, C-H колебания), которые ещё не полностью разложились при такой температуре. Пики в области 1600–2000 см^{-1} : Эти пики могут быть связаны с C=O колебаниями карбонильных групп, которые также могут присутствовать в органических остатках.

Образец 2 (350°C): Пики в области 500–1000 см^{-1} : Увеличение интенсивности

некоторых пиков может указывать на начало структурных изменений в силикатной сетке глины. Пики в области 1000–1600 см⁻¹: Уменьшение интенсивности пиков, связанных с органическими соединениями, что свидетельствует о начале их разложения. Новые пики в области 1600–2000 см⁻¹: Появление новых пиков может быть связано с образованием новых соединений в результате термического разложения органических веществ.

Образец 3 (450°С): Пики в области 500–1000 см⁻¹: Дальнейшие изменения в интенсивности и положении пиков, что указывает на продолжающиеся структурные изменения в глине. Пики в области 1000–1600 см⁻¹: Значительное уменьшение или исчезновение пиков, связанных с органическими соединениями, что указывает на их почти полное разложение. Пики в области 1600–2000 см⁻¹: Возможное появление новых пиков, связанных с образованием оксидов или других неорганических соединений.

Таким образом, с увеличением температуры обжига наблюдается уменьшение или исчезновение пиков, связанных с органическими соединениями, что свидетельствует о их разложении. Появление новых пиков и изменение интенсивности существующих пиков указывает на структурные изменения в глине, такие как дегидратация, разложение минералов и образование новых фаз. При более высоких температурах (450°С) наблюдаются значительные изменения в спектрах, что указывает на глубокие структурные изменения и возможное образование новых минеральных фаз.

3.2. Фракционный состав глин

Глина, представляющая собой высокодисперсную систему, указывает на то, что она состоит из мелких частиц, что влияет на ее физические и химические свойства. Такие материалы часто обладают высокой подвижностью и хорошими пластическими характеристиками. Значительная доля частиц размером меньше 0,315 мм (66,8%) указывает на то, что глина будет иметь высокую способность к водопоглощению и адгезии. Это делает ее подходящей для различных промышленных и строительных применений, включая производство керамики, кирпичей и других

материалов. Высокая доля мелких частиц может способствовать улучшению адсорбционных свойств глины в процессах водоочистки.

Таблица 3.2 – Результаты отсева глины

Ячейки, мм	1,5	1,0	0,63	0,315	0,25	0,1	0,08	0,063	<0,063
ООГ, %	16,2	9,0	8,0	13,5	3,0	10,4	1,8	1,6	35,0

Таблица 3.3 – Фракционный состав, %

Размер частиц, мм	Масса материала, г	Содержание, %
>2,5	10,00	2
2,5-2,0	76,67	15,4
2,0-1,4	89,08	17,8
1,4-1,0	100,83	20,2
1,0-0,25	185,83	37,1
< 0,25	37,5	7,5
Всего	500	100

Размер частиц порошковых материалов является важной характеристикой, влияющей на эффективность их использования. Поскольку ситовым анализом нельзя определить размер частиц тонкой фракции (<0,063 мм), гранулометрический состав тонкой фракции глины исследовался методом лазерной гранулометрии с помощью прибора “MicroSizer - 201” (рисунок 3.3).

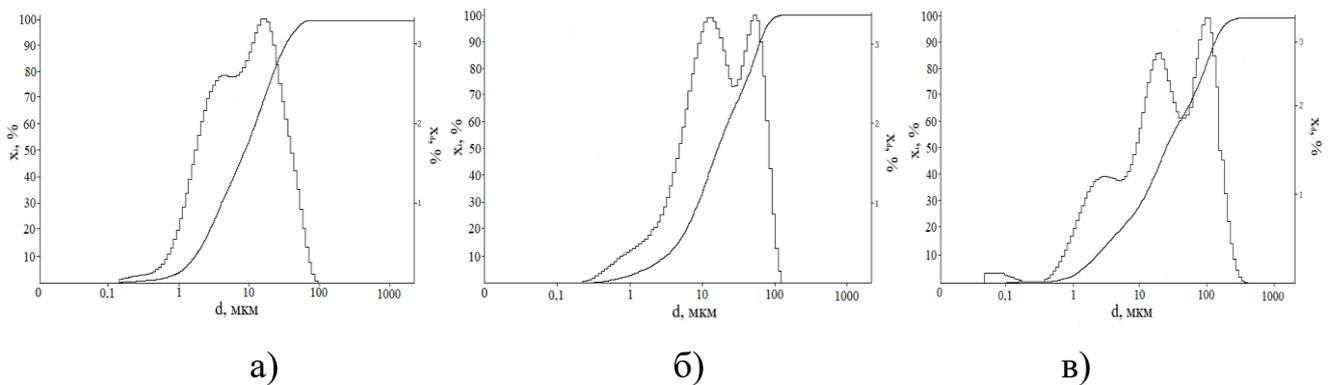


Рисунок 3.3 – Гранулометрический состав отработанной отбеленной глины. обожженные при температуре: а) исходная глина до отбеливания; б) при 350 °С; в) при 450 °С

Анализ изменения гранулометрического состава отработанной отбеленной

глины при термообработке в диапазоне 250-450°C позволяет объяснить наблюдаемое укрупнение частиц несколькими взаимосвязанными процессами. Прежде всего, при нагреве происходит термическая деструкция органических остатков (остатков масел и поверхностно-активных веществ), которые в исходном материале выполняли роль диспергирующих агентов, предотвращая агрегацию частиц. По мере выгорания органики (особенно заметного при температурах выше 350°C) устраняется этот стабилизирующий эффект, что способствует сближению и слипанию мелких частиц.

Одновременно с этим происходит активация поверхностных слоев глинистых минералов - при нагреве усиливается диффузия атомов в поверхностном слое, что приводит к образованию прочных контактов между соседними частицами (процесс спекания). Важную роль играют и фазовые превращения глинистых минералов: дегидратация каолинита и других глинистых компонентов, начинающаяся при 350-400°C, сопровождается перестройкой кристаллической структуры и изменением поверхностных свойств частиц. Эти изменения снижают гидрофильность поверхности и уменьшают электростатическое отталкивание между частицами, усиливая тенденцию к агрегации. Особенно интенсивно процессы укрупнения протекают при 450°C, когда наряду с полным удалением органических веществ начинаются структурные изменения глинистых минералов, приводящие к значительному увеличению прочности образующихся агрегатов. Таким образом, наблюдаемое уменьшение доли мелких фракций (до 10,51 мкм) и общее смещение гранулометрического состава в сторону более крупных частиц является результатом комплексного воздействия термического разложения органики, процессов спекания и структурных превращений глинистых минералов.

3.3. Определение насыпной плотности глины по фракциям

С целью определения физико-химических свойств образцов отработанной отбельной глины определяли насыпную плотность по методике, указанной в главе 2. Результаты исследований представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Значения насыпной плотности образцов глин

Размер фракции, мм	Насыпная плотность ρ_n , г/см ³
0,04< ϕ <0,05	0,78
0,05< ϕ <0,08	0,83
0,08< ϕ <0,1	0,89
0,1< ϕ <0,25	0,91

Для отработанной отбеленной глины характерно, что значение ее насыпной плотности возрастает с повышением дисперсности частиц, находясь в диапазоне от 0,65 до 0,91 г/см³. Указанная зависимость обусловлена тем, что более мелкие частицы сами по себе обладают повышенной плотностью, а также обеспечивают более плотную упаковку материала, что в совокупности и приводит к росту насыпной плотности.

3.4. Определение истинной плотности глин

Истинную плотность определяли пикнометрическим методом, согласно методике, представленной в главе 2. Значения истинной плотности образцов глин представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Значения истинной плотности образцов глин

Размер фракции, мм	Истинная плотность ρ_n , г/см ³
	ООГ
0,04< ϕ <0,05	2,60
0,05< ϕ <0,08	2,60
0,08< ϕ <0,1	2,60
0,1< ϕ <0,25	2,60

3.5. Морфологические характеристики образцов отработанной отбеленной глины

Известно, что материалы с поверхностью, содержащей углерод, обычно обладают высокой способностью к адсорбции за счет наличия тонкого углеродного слоя малых размеров, который покрывает дисперсные частицы сорбента [137].

Полное сгорание органической составляющей материала приведет к утрате этого ценного свойства сорбента, поэтому процесс термической обработки должен проводиться при определенных условиях, чтобы сохранить углеродный слой. Изменение цвета материала с серого (см. рисунок 3.4) на черный свидетельствует о процессе обугливания органических веществ, присутствующих после очистки масла; а последующее уменьшение интенсивности черного цвета указывает на выгорание углеродного слоя [138]. Таким образом, в результате термической обработки ООГ был получен порошок с высокой дисперсностью, на поверхности которого содержатся продукты различной степени обугливания органических веществ.

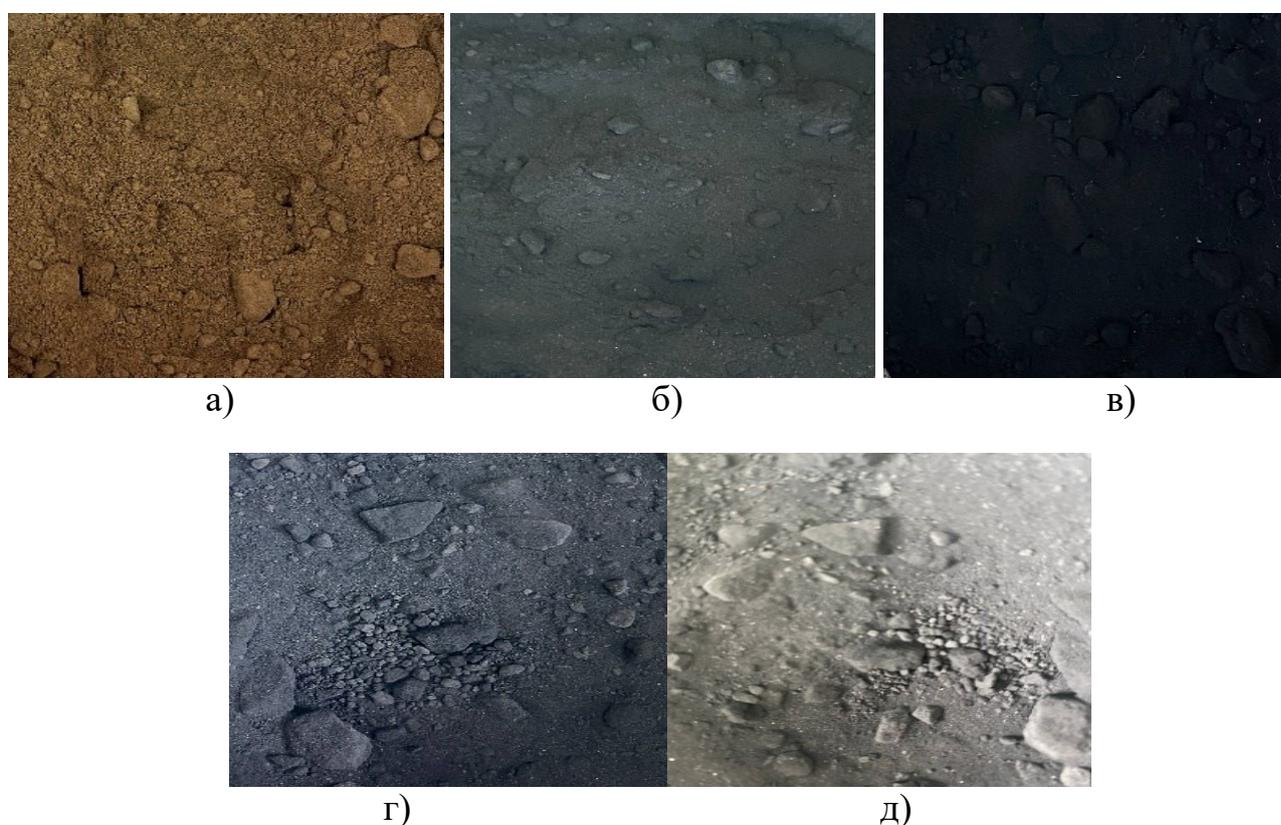


Рисунок 3.4 – Изменение окраски ООГ при термообработке

Для получения более полной текстурной характеристики отработанной отбелочной глины проводили электронно-микроскопические исследования.

При изучении полученных микрофотографий отмечается возрастание дефектности поверхности частиц при температуре модификации 350 °С по сравнению с исходным образцом. В то же время, при температуре модификации 500 °С поверхность становится более сглаженной, что, вероятно, объясняется началом выгорания органических компонентов.

Элементный состав полученных сорбционных материалов определяли методом энергодисперсионного анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения TESCANMIRA 3 LMU в Центре высоких технологий Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова (рис. 3.5).

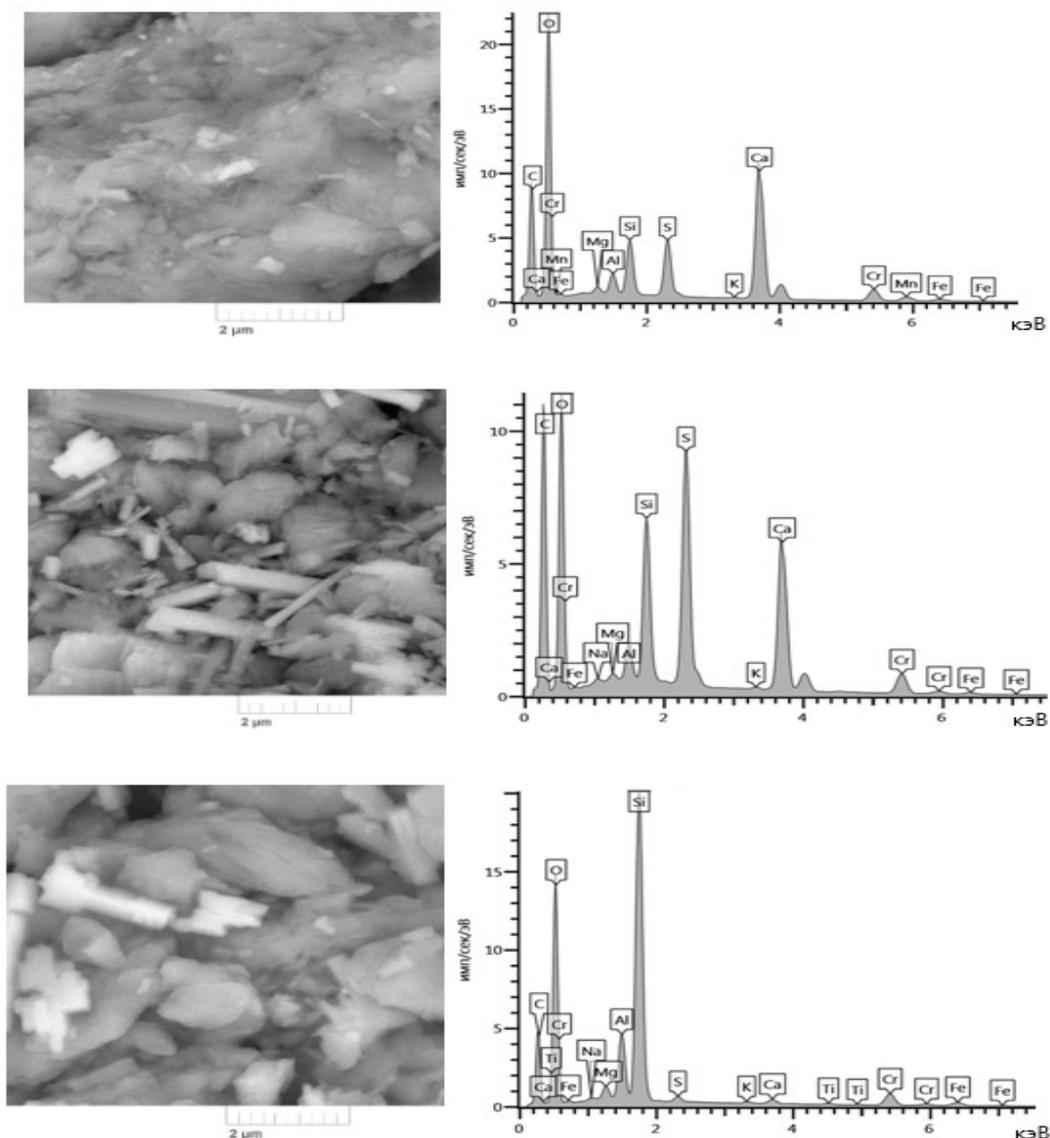


Рисунок 3.5 – Электронная фотография и энергодисперсионный спектр ООГ250 (а), ООГ350 (б) и ООГ 450 (в)

При изучении микрорельефа при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения TESCAN MIRA3 LMU (Чехия), в сочетании с энергодисперсионным определением элементного состава видно, что для иссле-

дуемой ООГ характерно содержание различных дефектов микрорельефа, что может свидетельствовать о достаточно развитой поверхности образца.

Также, по результатам электронной микроскопии высокого разрешения, на микрофотографиях отчетливо просматривается пластинчатая морфология частиц с характерными "чешуйчатыми" агрегатами и выраженными межслоевыми промежутками.

Особенно важно отметить, что проведенный энергодисперсионный анализ в сочетании с электронной микроскопией позволил установить не только морфологические особенности частиц, но и их элементный состав, подтверждающий преобладание алюмосиликатного компонента. Наблюдаемая неоднородность распределения элементов по поверхности частиц свидетельствует о сложной организации их кристаллической структуры с чередованием различных типов слоев.

Таблица 3.6 – Элементный состав образцов

Образец	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe
ООГ250	31.42	41.15	0.19	0.43	2.10	8.93	0.94		0.14	0.90	0.08		0.36
ООГ350	28.50	47.60	0.24	0.66	3.09	13.99	1.01		0.27	1.18	0.19		1.01
ООГ450	25.80	51.20	0.32	0.68	3.36	15.34	1.25		0.24	1.26	0.19		0.77

В результате анализа элементного состава образцов, подвергнутых термической обработке при различных температурах, было выявлено закономерное изменение содержания углерода в зависимости от температуры обжига. Наблюдается последовательное снижение массовой доли углерода с ростом температуры: с 31,42 % при 250 °С до 28,50 % при 350 °С и 25,80 % при 450 °С.

Данная динамика полностью соответствует теоретическим ожиданиям и механизмам термического окисления органического вещества в присутствии кислорода.

При нагревании в окислительной среде происходит постепенное выгорание органического углерода с образованием летучих оксидов (CO₂, CO). Это приводит

к уменьшению его остаточного содержания в твердом остатке. Нагрев до более высоких температур интенсифицирует процесс окисления, что объясняет последовательное снижение доли углерода от 250 °С к 450 °С.

Одновременно с уменьшением содержания углерода наблюдается рост массовой доли кислорода в образцах (с 41,15 % до 51,20 %). Это связано как с потерей углеродной составляющей (относительное увеличение O), так и, возможно, с образованием новых кислородсодержащих соединений (оксидов, гидроксидов) в результате взаимодействия компонентов образца с кислородом воздуха.

Небольшая величина снижения углерода в интервале 250–350 °С (с 31,42 % до 28,50 %) может указывать на параллельные процессы карбонизации, при которых часть органического углерода превращается в термостабильные формы (например, элементарный углерод или полиароматические структуры), менее склонные к окислению. Однако при дальнейшем повышении температуры 450 °С окислительные процессы преобладают, что ведёт к более заметному снижению содержания С.

Таким образом, трансформация элементного состава отражает последовательные процессы деструкции органики, окисления, реструктуризации минеральной фазы и образования новых химических соединений при повышении температуры.

3.6. Рентгенофазовый анализ глин

Анализ рентгеновских порошковых дифрактограмм (рис.3.6) показал, что исследуемую отбельную глину можно отнести к монтмориллонит-каолинитовым. В качестве примесей присутствуют: кварц, пирофиллит, арагонит, палыгорскит, галлуазит, известково-натрий-калиевый шпат.

1. Глинистые минералы:

- монтмориллонит $[(\text{OH})_4 \cdot \text{Si}_8 \cdot \text{Al}_4 \cdot \text{O}_{20}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d= 4,994; 4,490; 3,488; 3,002; 2,996; 2,570; 2,569; 2,562; 2,461; 2,130$), каолинит $(\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8)$ ($d=3.897; 3,789; 3,551; 3,515$).

2. Минералы – примеси

- кварц (SiO_2) ($d=4,266$; $3,353$; $3,348$; $1,981$);

- кальцит (CaCO_3) ($d=2,285$);

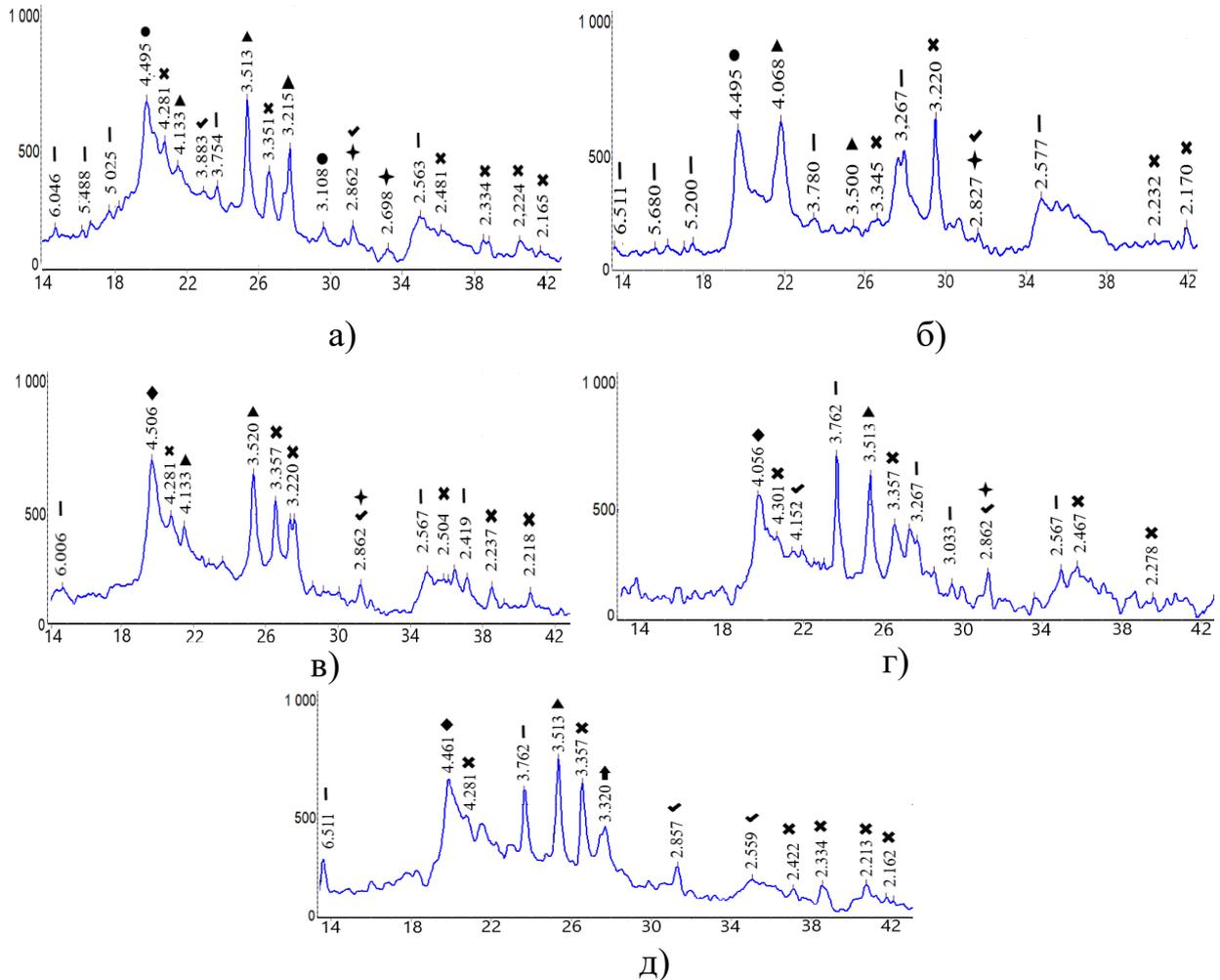


Рисунок 3.6 – Рентгеновские порошковые дифрактограммы: а) нативной (НГ), б) ОГ250, в) ОГ350, г) ОГ500, д) ОГ600. ▲ - калиевые полевые шпаты, ● – пирофиллит, ◆ - палыгорскит, I - монтмориллонит, ✕ - низкотемпературный кварц, ▽ – каолинит, ★ - арагонит

Таблица 3.7 – Химические формулы минеральных веществ и их присутствие в пробах глин

№	Химическая формула	ООГ
1	Группа монтмориллонита: Сапонит – $\text{Ca}_{0,25}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; Иллит - $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$	+
2	Группа каолинита: $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	+
3	Железосодержащие минералы; акаганеит – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	+
4	Группа карбонатов: Кальцит - CaCO_3	-
5	Кварц – SiO_2	+
6	Гипс – CaSO_4	+

Как можно заметить на рис. 3.6, после термообработки состав ООГ претерпевает некоторые изменения. Так, на рентгенограммах ООГ после термообработки немного снижается доля монтмориллонита, что можно объяснить процессами деструкции.

3.7. Определение модификации углерода на поверхности ООГ

Как известно, углерод может находиться в разных модификациях (кокс, уголь, графит, сажа, алмаз, карбен, фуллерен и др.) Представляло интерес выявления модификации углерода, образовавшегося при обжиге отработанной отбельной глины (ООГ).

Поскольку отделить углерод, осевший на частицах ООГ после обжига было невозможно, термообработке подвергли образец высушенного подсолнечного масла, так как ООГ содержит остатки масла, прошедшего фильтрацию. Полученный после обжига при температуре 350 °С порошок подвергли рентгенофазовому анализу. Полученная рентгенограмма представлена на рис. 3.7.

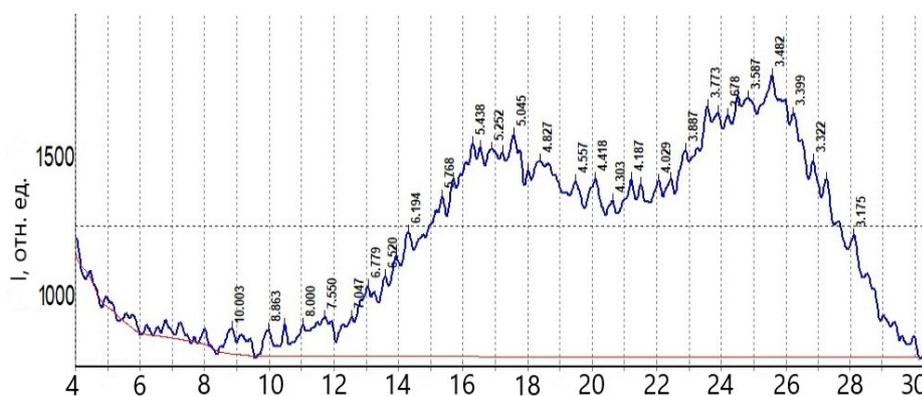


Рисунок 3.7 – Рентгеновская порошковая дифрактограмма термообработанного растительного масла, до очистки отбельной глиной

На основании представленных данных РФА можно сделать вывод, что на поверхности образца ООГ образуется аморфный углерод. Это подтверждается следующими особенностями:

1. Отсутствие четких пиков кристаллических фаз (графит, алмаз, графен) – вместо них наблюдаются широкие размытые максимумы.

2. Низкие значения интенсивности (например, 0.003, 0.008) и отсутствие выраженной периодичности в данных, что характерно для неупорядоченных структур.

3. Сходство данных при разных температурах (1 000, 2 500, 3 500), что указывает на термостабильность аморфной фазы.

При очистке растительного масла, исходная отбеленная глина адсорбирует органические соединения, которые затем подвергаются термическому или химическому разложению. Аморфный углерод образуется при неполном сгорании органических компонентов масла (триглицеридов, свободных жирных кислот) при нагревании.

Таким образом, на поверхности ООГ образуется аморфный углерод из-за термического разложения растительного масла в условиях, не способствующих кристаллизации. Эта форма отличается от графита, графена и алмаза неупорядоченной структурой и близка к саже, но с меньшим содержанием примесей. Данные РФА подтверждают отсутствие четкой кристаллической фазы, что характерно для аморфных углеродных материалов.

Механизм осаждения органических компонентов на отработанной отбеленной глине (ООГ) представляет собой многоэтапный процесс, объясняющийся сложным взаимодействием между поверхностью глины и остатками растительного масла. Иницируется он фиксацией полярных соединений — свободных жирных кислот и фосфолипидов — на активных участках глинистой матрицы. Это закрепление реализуется за счет водородных связей между карбоксильными группами кислот и гидроксильными группами на поверхности глины, а также за счет ионного взаимодействия при наличии в структуре глины катионов металлов (Al^{3+} , Ca^{2+}), которые образуют координационные связи с полярными функциональными группами органических соединений. Одновременно с этим неполярные компоненты, преимущественно триглицериды, заполняют поровое пространство глины посредством капиллярной конденсации, где их удержание обусловлено ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и гидрофобными эффектами. Пигменты (каротиноиды, хлорофилл)

сорбируются благодаря сочетанию π - π взаимодействий с ароматическими участками глинистых минералов и хелатированию ионами металлов. В процессе хранения или при нагреве происходит дополнительное упрочнение адсорбционного слоя за счет полимеризации окисленных липидов, которые образуют вязкие смолистые структуры, ковалентно связывающиеся с поверхностью глины и существенно снижающие возможность десорбции. Эта стадия особенно важна при термической обработке ООГ, когда повышение температуры интенсифицирует процессы поперечной сшивки полимерных цепей, приводя к формированию устойчивых органическо-минеральных комплексов.

При обжиге отработанной отбеленной глины, содержащей остатки растительных масел (триглицериды, свободные жирные кислоты, пигменты), происходит многостадийное термическое разложение органики с образованием аморфного углерода. Процесс начинается с дегидратации (до 150°C), при которой испаряется адсорбированная вода и легколетучие органические соединения. В интервале 150 – 300°C происходит деструкция липидов: триглицериды распадаются на глицерин и жирные кислоты (например, олеиновую $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$), которые затем подвергаются декарбоксилированию с образованием углеводородов (R-H) и CO_2 .

На стадии 300 – 350°C наблюдается ароматизация и поликонденсация углеродных остатков, что приводит к формированию аморфного углерода - основного продукта пиролиза. Параллельно образуются сажеподобные частицы и летучие соединения (CO , CH_4 , C_2H_4). Химическую трансформацию можно описать схемой: Триглицериды \rightarrow R-COOH (жирные кислоты) \rightarrow R (свободные радикалы) \rightarrow Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ, например, нафталин C_{10}H_8) \rightarrow Аморфный углерод.

3.8. Количественное определение содержания углерода

Количественное определение аморфных углеродных фаз в многокомпонентных минеральных системах представляет значительную аналитическую сложность.

Стандартные методы рентгенофлуоресцентного анализа не позволяют детектировать лёгкие элементы, включая углерод. В связи с этим для оценки содержания углеродной составляющей применён подход, основанный на анализе дифракционных данных.

На рентгенограмме (рис. 3.8) представлены образцы исходной отработанной глины до обработки, эталонный образец термически обработанного подсолнечного нерафинированного масла, термически модифицированный образец глины при температуре 350 °С показавший лучший адсорбционный эффект.

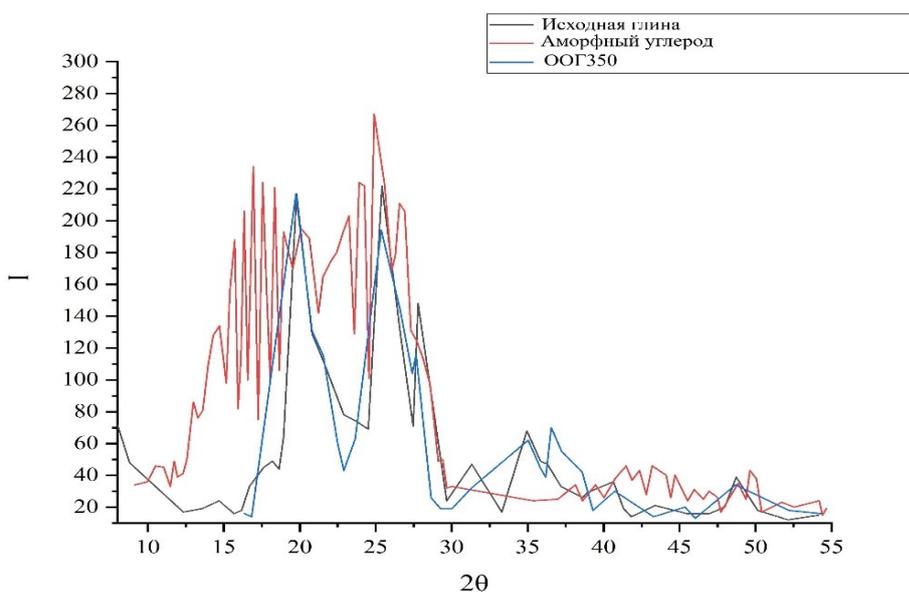


Рисунок 3.8 – Рентгеновская порошковая дифрактограмма термообработанного растительного масла, ООГ350 и исходной глины

Для расчёта использован пик кварца (100) (см. табл. 3.8), являющийся наиболее интенсивным и стабильным рефлексом в исследуемых образцах.

Таблица 3.8 – Дифракционные данные (пик кварца $\sim 26,6^\circ 2\theta$)

Образец	2θ (°)	Интенсивность (усл. ед.)	Примечание
Исходная глина	26,62	217	Нормировка (100%)
ООГ350	26,61	144	Снижение интенсивности на 34%
Сажа (эталон)	20–30	широкий максимум	Аморфный вклад

Данный метод расчета содержания углеродной матрицы в термически модифицированной глине основан на предположении о том, что снижение интенсивности пиков кристаллических фаз пропорционально содержанию аморфной добавки

в образце.

Согласно полученным данным XRD эталонного образца сажи, был выполнен оценочный расчёт содержания углеродной части по формуле:

$$C_{\text{углерод}} = \frac{I_{\text{аморф.обр.}}}{I_{\text{эталон сажа аморф.}}} * 100\%, \quad (3.1)$$

где:

$I_{\text{аморф}}$ - интегральная интенсивность аморфного фона ($20-30^\circ 2\theta$).

Если принять эталон сажи = 100% углерода, то для обожженной глины с маслом (отход) содержание углеродной части = 20-30%.

Таким образом, по содержанию углерода в эталоне составляет $I_{\text{аморф}} = 2500$ усл. ед (оценка по площади под кривой в $15-35^\circ 2\theta$), для образца ООГ350 $I_{\text{аморф}} = 1200$ усл. ед. (после вычитания фона кристаллических фаз).

$$C_{\text{углерод}} = \frac{1200}{2500} * 100\% = 48,0\% \quad (3.2)$$

Учитывая, что аморфный фон в обожженной глине формируется за счёт нескольких источников: углеродной фазы (сажа, кокс), продуктов дегидратации глинистых минералов и прочих аморфных силикатных фаз, был проведён корректирующий расчёт состава углеродной матрицы, который составил – 33,6%.

Полная дифракционная картина термически модифицированной глины с учётом углеродной матрицы представлена в табл. 3.9.

Таблица 3.9 – Полная дифракционная картина термически модифицированной глины с учётом углеродной матрицы

Фаза	Содержание, %	Характеристика
Углеродная фаза	33,6	Аморфная, продукт пиролиза масла
Кварц (SiO ₂)	30	Кристаллический
Монтмориллонит и остатки глинистых минералов	14,4	Частично дегидратирован
Кальцит (CaCO ₃)	8	Стабилен при 350°C
Ангидрит (CaSO ₄)	5	Продукт дегидратации гипса
Гематит (Fe ₂ O ₃)	2	Оксид железа
Полевые шпаты	3	Устойчивы к термообработке
Прочие аморфные фазы	4	Продукты дегидратации
Сумма	100	-

Высокое содержание углерода объясняется термическим разложением органических компонентов при температуре 350°C.

3.9. Расчёт параметров решётки и области когерентного рассеяния

Для оценки влияния термической обработки исходного материала на основные кристаллографические параметры решетки (ОКР) полученного сорбционного материала для расчёта была взята формула, основанная на законе Брэгга:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta, \quad (3.3)$$

где:

n - порядок отражения;

λ - длина рентгеновского излучения;

θ - угол Брэгга;

d_{hkl} - интерпланарная расстояние для отражения (hkl).

Данный подход позволяет определить размеры юнит-селла (параметры a , b , c и угол между ними), что необходимо для понимания связи между структурой и физико-химическими свойствами минералов. Дополнительный анализ данных по пористости и удельной поверхности позволяет оценить влияние термической обработки на микро- и мезоструктуру.

Для слоистых минералов стандартный ОКР разделяет параметры на две функциональные группы:

- параметры a и b : описывают упорядоченность атомов внутри плоскости структурного слоя

- параметр c : описывает толщину структурного слоя и межслоевое расстояние

Особенностью для глинистых минералов являются рефлексы типа (001) в рентгеновской картине и соответствуют межслоевому расстоянию. При образовании пор между слоями это расстояние увеличивается, но для метакаолинита пик (001) часто исчезает из-за потери дальнего порядка. Поэтому коррекция по данным

пористости является единственным надежным способом оценить эффективное межслоевое расстояние.

При термической обработке монтмориллонита, являющийся основой отбельной глины, происходят два ключевых процесса, трансформирующих структуру:

- разрыв водородных связей между слоями и потеря гидроксильных групп, приводящая к деформации внутреннего упорядочения слоя.

- образование порового пространства: межслоевое пространство, освобожденное после удаления воды, превращается в мезопоры.

Поровое пространство является интегральной частью реальной структуры материала, поэтому для полной характеристики необходимо учитывать его при расчете эффективных параметров решетки. В табл. 3.10 приведены исходные данные для расчёта ОКР по данным рентгеновской дифракции и экспериментальные измерения пористости и удельной поверхности методом ВЕТ.

Таблица 3.10 – Исходные данные для расчёта ОКР

Группа данных	Исходная глина (монтмориллонит)	ООГ350
Стандартные параметры ОКР	$a=9,47\text{Å}$, $b=16,40\text{Å}$, $c=7,39\text{Å}$, $\beta=104,5^\circ$, $V=1105\text{Å}^3$	$a_0=9,00\text{Å}$, $b_0=15,58\text{Å}$, $c_0=5,91\text{Å}$, $\beta\approx 90^\circ$, $V_0=830\text{Å}^3$
Данные ВЕТ и пористости	Типичные значения: $S_{уд}$ $= 20\text{--}40\text{ м}^2/\text{г}$, пористость $= 5\text{--}10\%$	$S_{уд}=229,62\text{ м}^2/\text{г}$, суммарный объем пор= $0,273\text{ см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор= $4,75\text{ нм}$, тип пор: мезопоры + микропоры
Дополнительные константы	Плотность твердой фазы $\rho=2,6\text{ г}/\text{см}^3$	Плотность твердой фазы сохраняется неизменной: $\rho=2,6\text{ г}/\text{см}^3$

В табл. 3.11 приведены сравнительные расчётные данные изменения параметров ОКР.

Таблица 3.11 – Сравнительные расчётные данные изменения параметров ОКР

Характеристика	Исходная глина	ООГ350	Изменение
Параметр a , Å	9,47	14,9	+57%
Параметр b , Å	16,40	25,9	+58%
Параметр c (эфф.), Å	7,39	8,36	+13%
Объем ячейки, Å ³	1105	3220	+191%

Характеристика	Исходная глина	ООГ350	Изменение
Удельная поверхность, м ² /г	20-40 (типично)	229,62	+470-1048%
Пористость, %	~5-10%	41,5%	+315-730%
Тип пористости	Микропоры (внутрислоевые)	Мезопоры (4,75 нм) + микропоры	-

Согласно полученным данным, представленным в таблице 3.11, говорит о том, что термическая обработка исходной отбеленной глины при температуре 350 °С, температурный подъем приводит к полной дегидратации исходного монтмориллонита, что способствует значительной деформации его решётки. В результате наблюдается существенное увеличение параметров a и b (на примерно 58 %), что связывается с изменением геометрии базальной плоскости и образованием мезопор с диаметром около 4,75 нм. Это расширение является следствием не только физического «разбухания» структуры, но и деформации слоёв минерала, вызванной утратой водных молекул и гидроксильных групп между слоями.

Параметр c , отвечающий за толщину структурного слоя и межслоевое расстояние, демонстрирует менее выраженное относительное изменение, но его трансформация носит двойственный характер. С одной стороны, сам структурный слой уплотняется: его истинная толщина уменьшается с 7,39 Å для исходного монтмориллонита до 5,91 Å - это связано с удалением гидроксильных групп и упрощением координационной среды атомов алюминия после дегидроксилирования. С другой стороны, после разрыва слабых межслоевых водородных связей между слоями формируется свободное межслоевое поровое пространство объемом около 2,45 Å, которое интегрируется в эффективную структуру материала. В результате итоговая эффективная величина параметра c увеличивается до 8,36 Å.

Изменение всех трех параметров решетки приводит к резкому увеличению объема эффективной элементарной ячейки: он увеличивается почти в 3 раза - от 1105 Å³ для исходного монтмориллонита до примерно 3220 Å³ для обработанного образца.

Основная доля этого увеличения обусловлена включением межслоевого и внутрислоевого порового пространства в состав повторяющегося структурного блока, что отражает переход от плотной упаковки слоев к пористой структуре.

3.10. Дифференциально-термический анализ

Дифференциально-термический анализ (ДТА) – это метод изучения термических свойств материалов, который позволяет определить температурные и энтальпийные изменения, происходящие в образце при его нагревании или охлаждении. В процессе ДТА одновременно измеряются температуры исследуемого образца и инертного эталона, а разность температур анализируется для выявления эндо- и экзотермических реакций, происходящих в материале. Такой анализ позволяет получить информацию о фазовых переходах, плавлении, кристаллизации и других термических процессах, протекающих в материале. Анализ осуществляли на дериватографе Q – 1500. Скорость нагрева образцов - 10°C ; $t^{\circ}_{\text{конечная}}$ - 1000°C . Эталон сравнения – Al_2O_3 ; тигель алундовый; $t^{\circ}_{\text{конечная}}$ - 20°C .

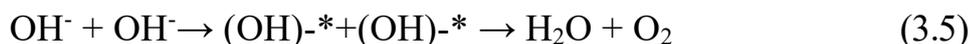


Рисунок 3.9 – Изменения свойств глин при нагревании

В ходе разложения каолинита образуется метакаолинит, который имеет неупорядоченную, близкую к аморфной структуру.



Считается, что процесс удаления воды связан с перемещением протонов H^* и образованием особых ионов гидроксила, находящихся в активном состоянии - (OH^-) . Схематично это можно представить так:



Свойства метакаолинита можно проиллюстрировать схемой на рисунке 3.10.



Рисунок 3.10 – Основные характеристики метакаолинита

Изменения, происходящие с глинистыми минералами, указаны в таблице 3.10.

Таблица 3.12 – Изменения, происходящие с глинистыми минералами в

ходе термообработки

Диапазон	Процесс	Название минерала
100-200 °C	Удаление свободной H ₂ O	Палигорскит (Аттапульгит)
200-400 °C	Выделение адсорбционной H ₂ O	Каолинит Монтмориллонит Каолинит
400-600 °C	Удаление H ₂ O, разрушение кристаллической решетки	Каолинит Монтмориллонит Каолинит
600-850 °C	Удаление конституционной H ₂ O, разрушение кристаллической решетки	Каолинит Монтмориллонит Палигорскит (Аттапульгит) Каолинит
850-1000 °C	Полное удаление H ₂ O, разрушение кристаллической решетки	(Процесс полного разрушения)

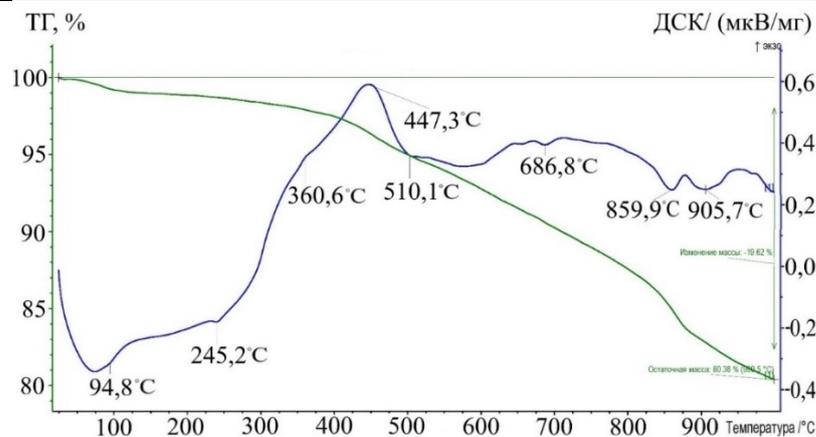


Рисунок 3.11 – Кривые ТГ и ДСК для отработанной отбеленной глины

Термогравиметрический анализ (ТГ) - метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры. Видно, что при повышении температуры до 999,5 °С остаточная масса составляет 80,38 %, то есть образец ОГ потерял 19,62 % своей массы при нагревании.

При 94,8 °С наблюдаются эндотермические эффекты от удаления свободной воды, которая не входит в состав гидратных оболочек молекул и может быть в различных агрегатных состояниях и адсорбированной воды, удерживающейся на поверхности вещества силами молекулярного взаимодействия между твёрдой фазой и жидкостью. Выделение конституционной воды, химически связанной, в которой кислород и водород участвуют в молекулярном строении минералов в виде отдельных ионов (например, гидроксильной группы (ОН-)), входящих в состав их кристаллической решетки, в интервале 200 – 400 °С характеризуется эндотермическими эффектами при 245,2 °С и 360,6 °С.

Процесс удаления следов конституционной воды в интервале 400 – 600 °С соответствует эндотермическим эффектам при 447,3 °С и 510,1 °С. В диапазоне от 600 до 850 °С наблюдается эндотермический эффект при 686,8 °С, который, вероятно, связан с удалением воды в виде координированных гидроксид-ионов и изменением координации алюминия, также происходит удаление межпакетной воды в монтмориллоните.

В интервале температур от 850 до 1000 °С происходят процессы удаления следов гидроксид-ионов и перестройки кристаллической решетки для каолинита и монтмориллонита. Соответствующие слабовыраженные эндотермические эффекты зафиксированы при температуре 859,9 и 905,7 °С. Таким образом, при помощи термического анализа установлено, что исследуемый отход глины претерпевает некоторые изменения при термообработке [139].

3.11. Определение оксидного состава глин

Оксидный состав ООГ отражает её происхождение и условия образования. Высокое содержание SiO₂ и Al₂O₃ характерно для глинистых минералов, таких как

каолинит. Оксиды железа и магния могут указывать на примеси, связанные с геологическими процессами.

Определение оксидного состава исследуемых проб глин проводили с помощью прибора Uniquant Analysis Report. Результаты, представленные на рисунках 3.12 – 3.15 показывают, что оксидный состав отработанной отбеленной глины по величине массовой доли можно разбить на 4 группы соединений:

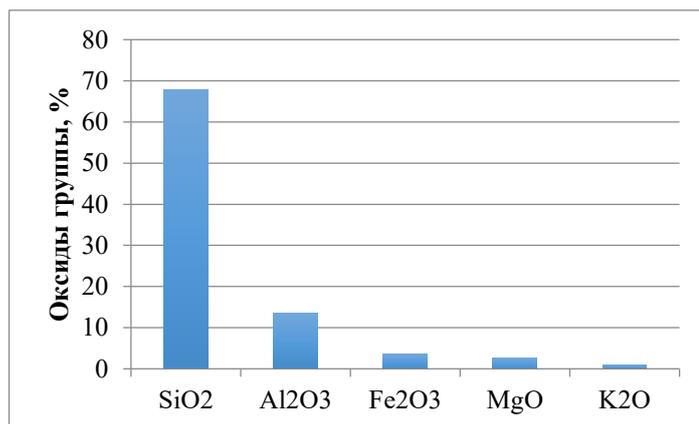


Рисунок 3.12 – Содержание оксидов I группы в ООГ

I группа – содержание оксидов в ней изменяется от 0,964 до 67,84%. Это оксиды SiO₂; Al₂O₃; Fe₂O₃; MgO; K₂O.

На рисунке представлены оксиды с наибольшей массовой долей в составе отработанной отбеленной глины. Группа включает: SiO₂ - основной компонент, массовая доля которого может достигать 67,84%. Al₂O₃ - второй по значимости компонент. Fe₂O₃, MgO, K₂O - их содержание варьируется от 0,964% до значительных величин.

Эти оксиды формируют основу глины и определяют её физико-химические свойства, такие как пластичность, термостойкость и адсорбционная способность.

Вторая группа включает оксиды с меньшей массовой долей (0,278-5,19%): Na₂O, CaO, SO₃, TiO₂, P₂O₅.

Эти соединения могут влиять на спекаемость глины при высоких температурах, а также на её химическую активность. Например, SO₃ может свидетельствовать о наличии сульфатов, которые способны разлагаться при нагревании.

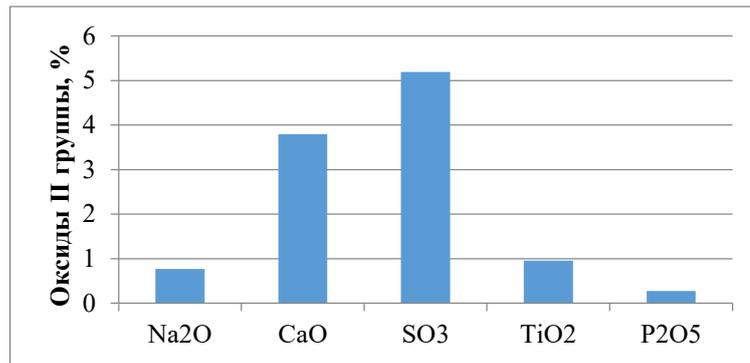


Рисунок 3.13 – Содержание оксидов II группы в ООГ

К III группе соединений относятся оксиды, массовая доля которых в глинах изменяется от 0,0212 до 0,081%. Это оксиды ZrO₂; MnO; Rh₂O₃; SrO.

Третья группа объединяет оксиды с очень низким содержанием (0,0212–0,081%): ZrO₂, MnO, Rh₂O₃, SrO.

Эти компоненты, несмотря на малые концентрации, могут играть роль катализаторов или модификаторов свойств глины, особенно при высокотемпературной обработке.

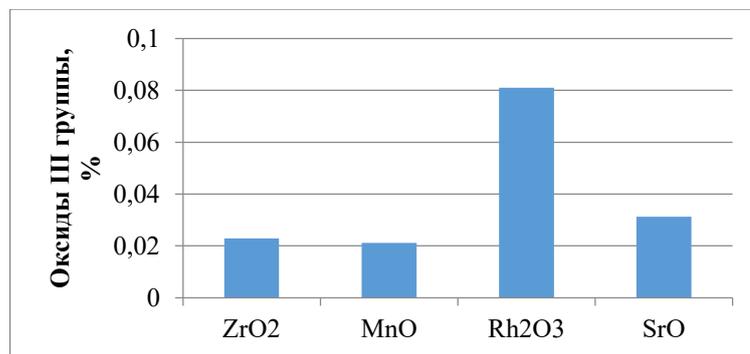


Рисунок 3.14 – Содержание оксидов III группы в ООГ

К оксидам IV группы относятся CeO₂; V₂O₅; ZnO. Содержание их в глине изменяется от 0,0058 до 0,022 мас. %.

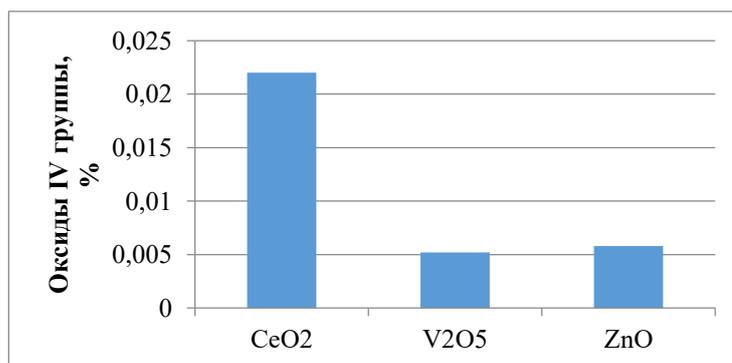


Рисунок 3.15 – Содержание оксидов IV группы в ООГ

Четвёртая группа содержит следовые количества оксидов (0,0058-0,022%): CeO_2 , V_2O_5 , ZnO .

Эти соединения, вероятно, являются примесями, но могут влиять на цвет и электрохимические свойства глины.

Оксидный состав отработанной отбеленной глины демонстрирует сложную комбинацию основных, второстепенных и следовых компонентов. Основу глины составляют SiO_2 и Al_2O_3 , что типично для глинистых материалов. Примеси (Fe_2O_3 , MgO , K_2O и др.) и следовые элементы (ZrO_2 , CeO_2 и т.д.) указывают на её природное происхождение и возможные области применения. Анализ оксидного состава позволяет прогнозировать поведение глины при дальнейшей переработке, например, при термообработке или использовании в качестве адсорбента.

3.12. Определение удельной поверхности образцов

Величина удельной поверхности является важной характеристикой сорбционных материалов, во многом определяющая их сорбционные возможности. Поэтому было важно исследовать этот параметр у образцов ООГ.

Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота были определены параметры пористости образцов, а также их удельная поверхность. Полученные изотермы адсорбции и десорбции азота на поверхности образца имеют характерную S-образную форму (рис. 3.16). При увеличении относительного давления происходит расхождение адсорбционной и десорбционной кривых, что свидетельствует о наличии капиллярного гистерезиса. Исходя из анализа формы гистерезиса, можно заключить, что кривые соответствуют классификации де Баура типа В [140]. Эта форма изотерм характерна для твёрдых материалов с пластинчатыми частицами и щелевидными порами. Такие характеристики типичны для минералов, относящихся к классу слоистых гидроалюмосиликатов, включая монтмориллонит, который является основным компонентом изучаемой глины. Изотерма низкотемпературной адсорбции – десорбции азота представлена на рис. 3.16.

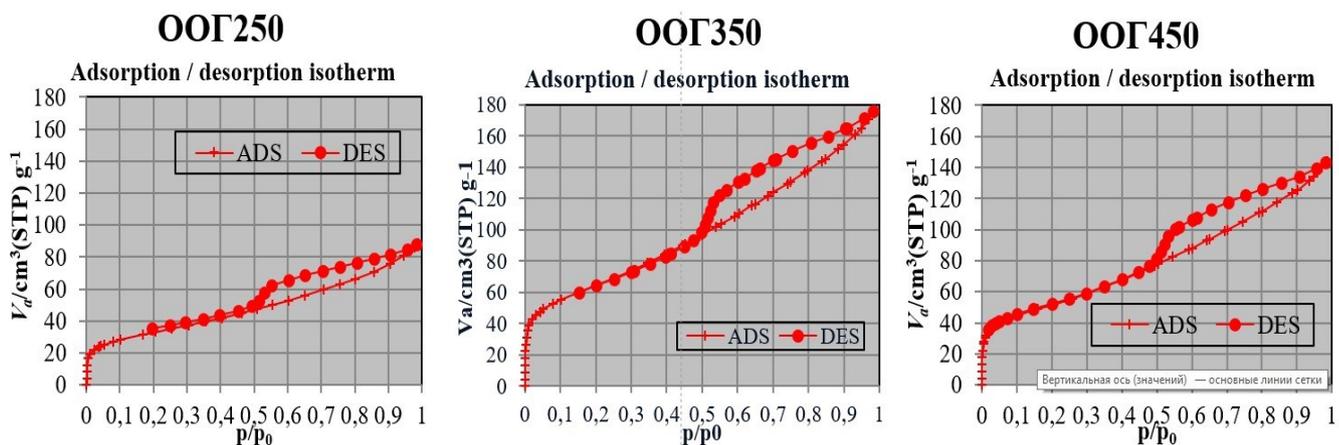


Рисунок 3.16 – Изотерма низкотемпературной адсорбции – десорбции азота для OOG350

Исходя из рис. 3.16, характерная форма изотерм демонстрирует выраженную петлю гистерезиса с параллельными ветвями адсорбции и десорбции, что свидетельствует о специфической структуре пористой системы исследуемого материала.

Подобный тип изотерм типичен для твердых материалов, обладающих пластинчатой морфологией частиц и развитой системой щелевидных (ламинарных) пор. Такая конфигурация порового пространства возникает вследствие упорядоченного расположения пластинчатых частиц, между которыми формируются узкие межслоевые промежутки. Особенностью этих пор является их неоднородность по размерам и форме, что приводит к наблюдаемому гистерезису при десорбции.

Указанные структурные характеристики особенно характерны для минералов класса слоистых гидроалюмосиликатов, к которым относится и монтмориллонит - основной компонент исследуемой отбеленной глины. Эти минералы обладают выраженной слоистой структурой, состоящей из тетраэдрических (кремнекислородных) и октаэдрических (алюмогидроксильных) слоев.

Важно отметить, что наблюдаемая форма изотермы также указывает на наличие в материале мезопористой структуры (по классификации IUPAC, поры диаметром 2-50 нм), что подтверждается расчетами удельной поверхности и объема пор. При этом гистерезис типа В особенно характерен для систем с узким распределением пор по размерам и определенной геометрией поровых каналов. В случае слоистых силикатов это связано с образованием капилляров между отдельными пластинками минерала.

Данные низкотемпературной адсорбции азота и анализ изотерм сорбции ионов металлов указывают на сложную иерархическую структуру порового пространства в модифицированном сорбенте ООГ350. Наличие развитой мезопористой системы подтверждается формой изотермы адсорбции-десорбции азота (тип IV с гистерезисом типа В по классификации де Бура), значением среднего диаметра пор 4,75 нм, попадающим в мезопористый диапазон, а также значительным суммарным объемом пор 0,273 см³/г. Эта система преимущественно связана с минеральной глинистой матрицей и образована межслоевыми промежутками и щелями между пластинчатыми частицами, где заполнение пор при сорбции может происходить по механизму капиллярной конденсации и адсорбции на протяжённой внутренней поверхности.

Одновременно наличие микропористой составляющей подтверждается высокими коэффициентами детерминации ($R^2 > 0,98$) при описании изотерм сорбции ионов Cu²⁺ и Ni²⁺ моделью Дубинина-Радушкевича (см. главу 5), что логично связывается с присутствием аморфной углеродной фазы, для которой характерна микропористая структура. Эта составляющая отвечает за процесс объемного заполнения микропор, обусловленный преимущественно силами Ван-дер-Ваальса и соответствующий низким значениям энергии активации.

Ключевое объяснение заключается в том, что обе модели не исключают, а дополняют друг друга, описывая разные компоненты композитного сорбента и различные стадии процесса. Модель Д-Р наиболее адекватно описывает начальную, быструю стадию сорбции - физическое захватывание ионов в ультрамикропорах углеродной фазы, лимитируемое внутридиффузионным переносом. В то же время развитая мезопористость, выявленная методом БЭТ, объясняет высокую общую сорбционную ёмкость материала. После начального концентрирования в углеродных микропорах ионы вовлекаются в процессы, протекающие в мезопорах минеральной составляющей: ионный обмен, хемосорбцию и образование поверхностных комплексов, которые требуют большей энергии и ответственны за прочное ковалентное закрепление сорбата.

Выявлено, что наибольшей удельной поверхностью среди изученных образцов обладает материал ООГ350. Значение удельной поверхности, определенное по методу БЭТ, для данного образца составляет 229,62 м²/г. Суммарный объем пор

достигает $0,273 \text{ см}^3/\text{г}$, а средний диаметр пор равен $4,75 \text{ нм}$, что классифицирует основную часть порового пространства как мезопористую. Одновременно с этим, анализ изотерм адсорбции-десорбции и данные, полученные методом МР (Мика-Плавена), подтверждают наличие развитой микропористой составляющей в структуре образца.

Проведенное сравнительное исследование выявило четкую зависимость текстурных параметров от условий модификации. Удельная поверхность образцов ООГ250 и ООГ450 составляет $117,20 \text{ м}^2/\text{г}$ и $185,52 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Аналогичная тенденция наблюдается и для суммарного объема пор: для образцов ООГ250 и ООГ450 этот показатель равен $0,137 \text{ см}^3/\text{г}$ и $0,213 \text{ см}^3/\text{г}$.

На основании рентгеноструктурного анализа проведён расчёт параметров решётки и оценка изменения области когерентного рассеяния в процессе термической обработки глины при $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Установлено увеличение параметров a и b на 58% , что связано с деформацией базальной плоскости и формированием мезопористой структуры (средний диаметр пор $4,75 \text{ нм}$). Эффективный параметр c возрастает до $8,36 \text{ \AA}$ за счёт образования межслоевого порового пространства, а объём элементарной ячейки увеличивается почти втрое, что отражает переход от плотной слоистой упаковки к пористой матрице.

3.13. Изменение рН среды в суспензии и фильтрате отработанной отбельной глины

В процессах очистки сточных вод определенное значение имеет рН (водородный показатель) среды, поскольку от этого зависит концентрация водородных ионов или ионов гидроксила в водной среде [141-143]. Концентрация ионов OH^- , в свою очередь, влияет на процессы образования гидроксидов металлов. Значения рН гидратообразования для ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} указаны в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – рН гидратообразования гидроксидов

Гидроксид	Значение рН		
	Начала осаждения при исходной концентрации ионов		Полного осаждения, остаточная концентрация $<10^{-5}$ М
	1 М	0,01М	
Ni(OH) ₂	6,7	7,7	9,5
Cu(OH) ₂	6.2	7.1	>13,0

Исследование изменения значения рН в присутствии ООГ проводили в соответствии с п. 2.2. Для экспериментов был взят сорбционный материал ООГ350, фракции >1 мм. Результаты исследований представлены на рисунке 3.17.

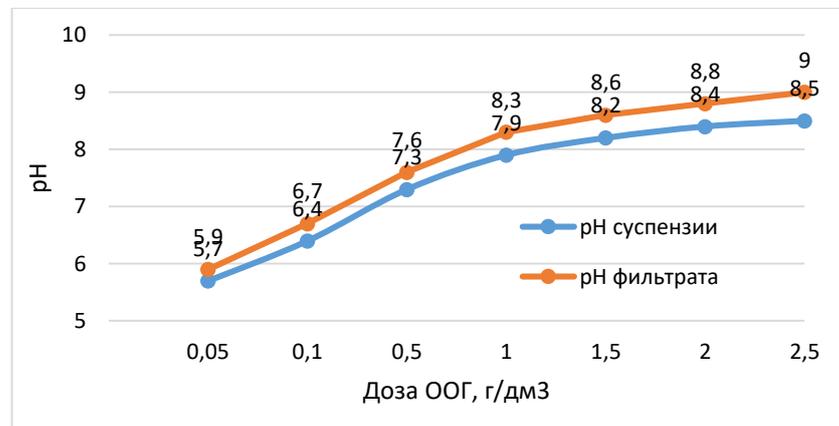


Рисунок 3.17 – Изменение рН среды суспензии и фильтрата материала ООГ350

Как видно из графика, представленного на рисунке 3.17, с увеличением массы добавки ООГ350 рН среды увеличивается, причем, наблюдается различие в значениях рН для суспензии и фильтрата, $pH_c < pH_f$. Это свидетельствует о наличии в системе суспензионного эффекта и о появлении на поверхности частиц электрического заряда. В данном случае на поверхности частиц возникает отрицательный заряд.

Можно предположить, что в зависимости от рН среды в растворе могут присутствовать ионы: Ni^{2+} ; $[NiOH]^+$; $[Ni(OH)_4]^{2-}$; $[CuOH]^+$; Cu^{2+} .

В зависимости от условий к поверхности ООГ350 могут приближаться ионы с зарядами различного знака и удерживаться около частиц.

Выводы

- Исследования показали, что ООГ обладает низкой насыпной плотностью ($0,56 \text{ г/см}^3$), высокой истинной плотностью ($2,34 \text{ г/см}^3$) и нейтральным рН водной вытяжки (5,86). Материал характеризуется высокой дисперсностью, что способствует его адсорбционной активности.

- Термообработка при температурах $250\text{-}450^\circ\text{C}$ приводит к дегидратации, деградации органических компонентов и формированию углеродного слоя, что подтверждено ИК-спектроскопией и рамановской спектроскопией. Наибольшая удельная поверхность (229,62) и мезопористая структура (4,80 нм) наблюдаются у образца ООГ350, что делает его наиболее перспективным для сорбционных применений. Одновременно с этим, анализ изотерм адсорбции-десорбции и данные, полученные методом МР (Мика-Плавена), подтверждают наличие развитой микропористой составляющей в структуре образца.

- Рентгенофазовый анализ выявил преобладание монтмориллонита и каолинита, а также наличие примесей (кварц, кальцит). Элементный состав показал высокое содержание Si, Al, Fe и углерода.

- Установлено, что термическая обработка при 350°C обеспечивает оптимальное сочетание пористости, удельной поверхности и сохранения углеродного слоя, что делает ООГ350 эффективным сорбентом для очистки водных сред от ионов тяжелых металлов и органических красителей.

4. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ

4.1. Влияние термообработки на эффективность очистки модельных вод

Термическая обработка отходов позволила получить высокодисперсный порошкообразный материал с характерными признаками частичного обугливания органических компонентов на его поверхности, что подтверждалось изменением цветовых характеристик продукта. Полученный сорбент был подвергнут комплексному исследованию для оценки его эффективности при очистке водных растворов от различных загрязнителей. В экспериментальных условиях изучалась способность материала удалять из модельных растворов краситель "метиленовый голубой" (исходная концентрация 14,5 мг/дм³), а также ионы никеля (50 мг/дм³) и меди (30 мг/дм³) при стандартном соотношении сорбент/раствор 1 г на 100 см³. Проведенные исследования выявили существенную зависимость эффективности сорбции от технологических параметров процесса, включая время контакта фаз, интенсивность перемешивания и кислотность среды. Наибольшее поглощение было отмечено для ионов меди, что объясняется спецификой их координационного взаимодействия с функциональными группами на поверхности модифицированного материала. Результаты, отраженные на рис. 4.1, подтверждают перспективы применения термоактивированных отходов в качестве эффективных сорбентов для комплексной очистки сточных вод от различных загрязняющих веществ.

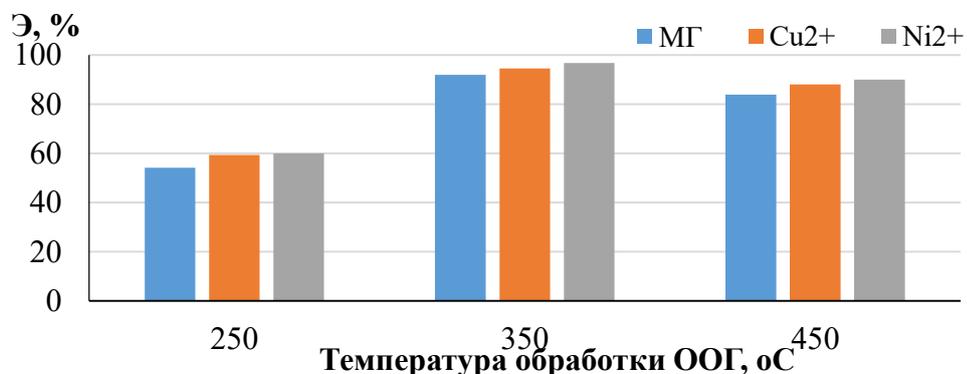


Рисунок 4.1 – Зависимости эффективности очистки модельных вод от МГ, Cu²⁺ и Ni²⁺ при помощи термообработанной ООГ от температуры термообработки

Экспериментальные данные демонстрируют высокую эффективность термоактивированного сорбента ООГ350 в процессах очистки водных растворов. Наибольшая степень извлечения загрязняющих веществ была достигнута именно для данного образца: 91,9% для метиленового голубого, 94,5% для ионов меди и рекордные 96,7% для ионов никеля. Столь значительные показатели очистки объясняются комплексом структурных изменений, происходящих в материале при термической обработке при 350°C. При этой температуре происходит оптимальная модификация поверхности сорбента - образуется развитая пористая структура с большим количеством активных центров сорбции, при этом сохраняется стабильность кристаллической решетки материала. Особенно важно отметить, что полученные результаты существенно превосходят показатели традиционно используемых сорбентов при аналогичных условиях проведения процесса. Высокая эффективность в отношении всех трех типов загрязнителей (органического красителя и тяжелых металлов) позволяет рассматривать ООГ350 как универсальный сорбент для комплексной очистки промышленных сточных вод.

4.2. Влияние размера частиц сорбционного материала на эффективность очистки

Для оценки влияния ключевых физико-химических параметров на эффективность водоочистки проведено исследование, в ходе которого анализировались такие факторы, как температура, pH среды и скорость перемешивания. Полученные результаты представлены на рисунке 4.2.

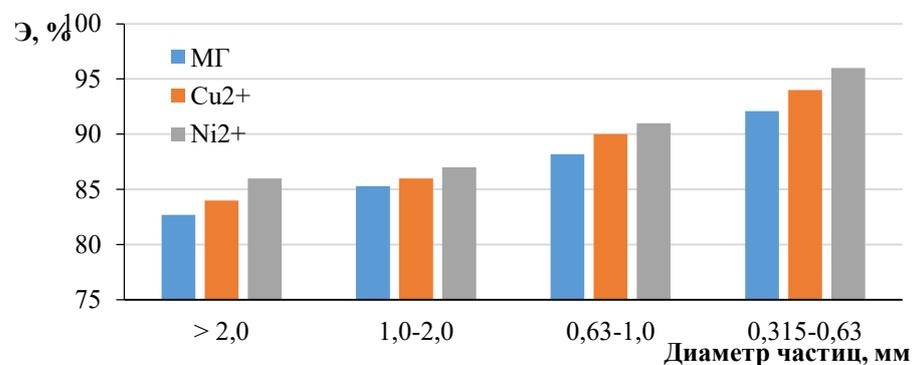


Рисунок 4.2 – Зависимость эффективности очистки модельных вод от МГ, Cu²⁺ и Ni²⁺ при помощи ООГ от размера частиц

4.4. Влияние pH среды на эффективность извлечения загрязняющих веществ

Уровень pH среды является важным параметром, который оказывает влияние на процесс водоочистки, поэтому необходимо было провести исследования для изучения эффекта, который он оказывает на извлечение загрязняющих веществ из модельных вод на примере МГ и ионов Ni^{2+} . Результаты исследований представлены на рисунке 4.4.

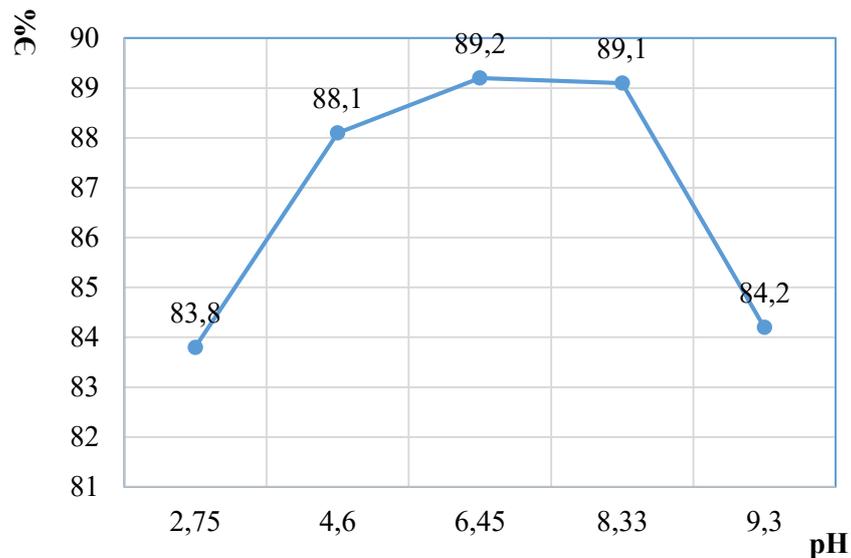


Рисунок 4.4 – Зависимость эффективности очистки модельных вод от МГ при помощи ООГ350 от pH среды

Исходная концентрация красителя составляла 25 мг/дм^3 , количество ООГ350 – 3 г/100 см^3 . Изменение pH осуществляли с использованием HCl и NaOH, величину pH среды измеряли на pH-метре.

Из полученных результатов исследований видно, что благоприятный диапазон pH для очистки модельных вод от МГ является 6,5-8,5. При других значениях pH эффективность очистки заметно снижается. Это явление, вероятно, можно объяснить тем, что при повышении pH в растворе возрастает концентрация ионов OH^- , что усиливает конкуренцию сорбируемых частиц на поверхности сорбента.

Изучение влияния pH среды на эффективность очистки от ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} проводилось аналогично предыдущему эксперименту. pH среды корректировалось

с применением HCl и NaOH, величина показателя определялась рН-метром. Исследования при значениях рН выше 8 не проводились ввиду того, что в щелочной среде наступает естественное гидратообразование ионов никеля с последующим осаждением (рис. 4.5).

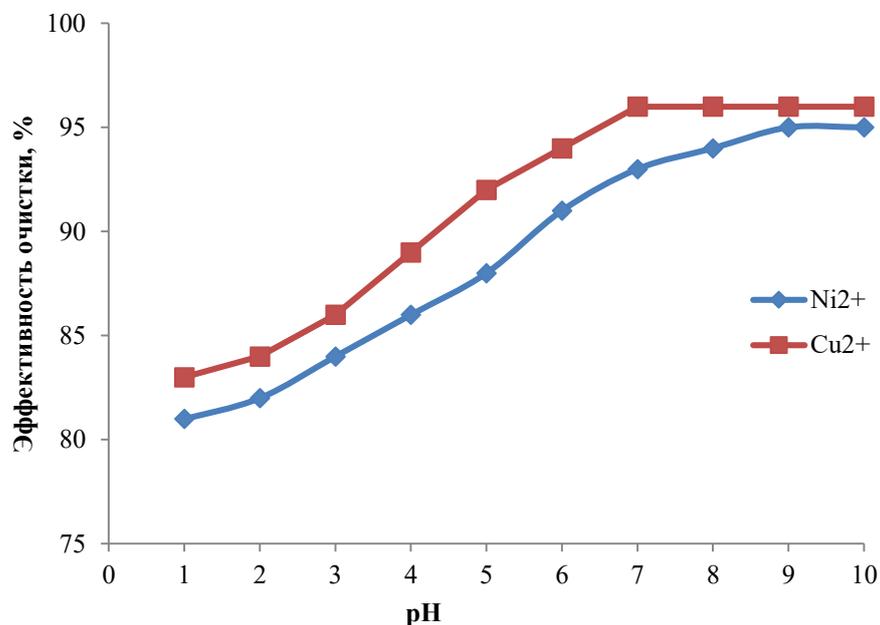


Рисунок 4.5 – Зависимость эффективности извлечения ионов Ni²⁺ и Cu²⁺ из модельных вод при помощи ООГ350 от рН среды

Результаты исследований, представленные на рисунке 4.5 позволили определить, что извлечение ионов никеля следует осуществлять при рН= 7-8.

4.5. Влияние термообработки отработанной отбельной глины на процесс ионного обмена

Глинистые минералы и промышленные отходы на их основе нашли широкое применение в качестве эффективных сорбентов для очистки сточных вод. Для повышения адсорбционной способности природных глин разработаны различные методы модификации их поверхности, включающие как химические, так и физические способы активации. Однако большинство этих технологий сопровождается образованием побочных продуктов, что создает дополнительные экологические проблемы. В этом отношении термическая обработка представляет собой более

экологически безопасный способ активации глинистых материалов. Механизм повышения сорбционной активности при термической обработке связан с ослаблением кислород-металлических связей в кристаллической решетке и увеличением ионообменной емкости материала.

Результаты рентгенофазового анализа термически модифицированной отобранной отбеленной глины свидетельствуют о присутствии в ее составе нескольких типов слоистых алюмосиликатов, включая каолинит, палыгорскит, иллит и монтмориллонит. Кристаллохимическая организация данных минералов представлена чередующимися пакетами, где два кремнекислородных тетраэдрических слоя координированы с промежуточным алюмогидроксильным октаэдрическим слоем. Особенностью такой структуры является: лабильность межслоевых связей, обусловленная слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между пакетами; выраженная анизотропия кристаллов, проявляющаяся в их способности к межпластовому скольжению; наличие активных кислородсодержащих групп на поверхностях слоев. Данная структурная организация определяет уникальные реологические и сорбционные свойства исследованного материала [138].

Особый интерес представляет каолинит ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$ или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), являющийся основным компонентом многих глинистых пород. В его кристаллической структуре кремнекислородные тетраэдры соединены тремя узлами сетки, при этом четвертая вершина кислорода входит в состав гидраргиллитового слоя. Характерной особенностью каолинита является практически полная компенсация отрицательного заряда комплексного аниона и гидроксильных групп положительным зарядом катионов алюминия. Благодаря наличию базальной спайности этот минерал легко расщепляется на тонкие пластинки, что характерно для всей группы глинистых минералов. Такая уникальная структура и свойства делают термоактивированные глины перспективными материалами для создания эффективных сорбентов. Схема кристаллической решетки каолинита представлена на рис. 4.6.

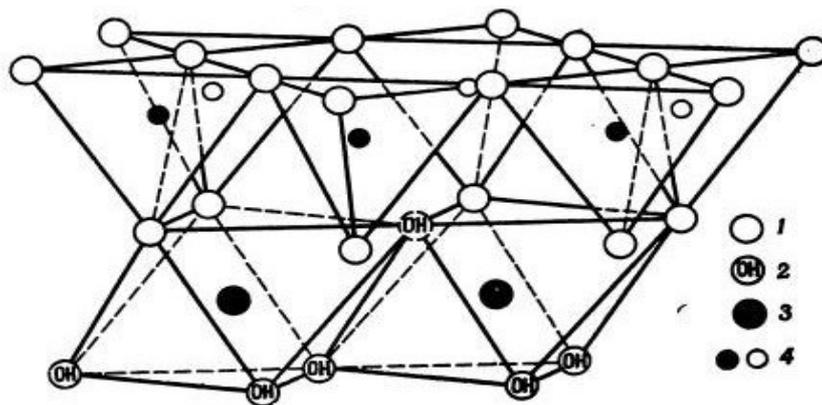


Рисунок 4.6 – Схема кристаллической решетки каолинита: 1 – кислород; 2 – гидроксиды; 3 – алюминий; 4 – кремний

Каолинит обладает уникальной двухслойной кристаллической структурой, которая отличается отсутствием изоморфных замещений. Эта особенность определяет нейтральный характер его базальных поверхностей. В алюмокислородном слое значительная часть атомов кислорода замещена гидроксильными группами, что создает систему прочных водородных связей между соседними пакетами через взаимодействие кислородных атомов с гидроксильными группами [139]. Характерной особенностью каолинита является его слабая способность к диспергированию, обусловленная ограниченной возможностью проникновения молекул воды и катионов в межпакетное пространство. Именно эта структурная особенность объясняет низкую ионообменную емкость данного минерала. Дополнительными факторами, влияющими на сорбционные свойства каолинита, выступают присутствие внешних механически разрушенных силоксановых и алюмогидроксильных групп. Удельная поверхность этого минерала обычно не превышает $20 \text{ м}^2/\text{г}$, что существенно ограничивает его адсорбционную активность по сравнению с другими глинистыми минералами. Все перечисленные структурные и физико-химические характеристики каолинита наглядно демонстрируют особенности его строения и объясняют специфику его поведения в различных технологических процессах.

К группе монтмориллонита относятся различные минералы, входящие в состав отработанной отбеленной глины:

- монтмориллонит - $(\text{Al}, \text{Mg})_2 (\text{OH})_2 [\text{Si}_2 \text{O}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- бейделлит - $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;

- нонтронит – $m[\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2] \cdot \rho[(\text{Fe},\text{Al})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

На рис. 4.6 показаны некоторые свойства каолинита.

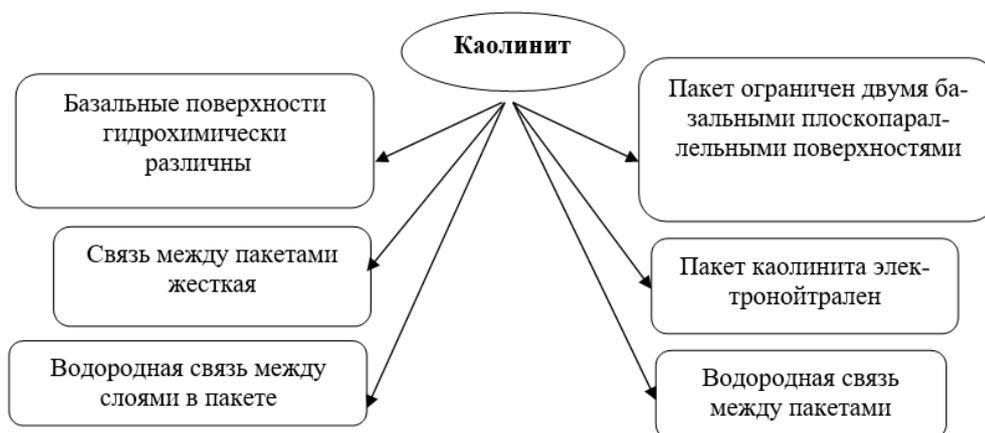


Рисунок 4.6 – Некоторые характерные особенности каолинита

Особенности строения кристаллической решетки монтмориллонита представлены на рисунке 4.7 и 4.8.



Рисунок 4.7 – Особенности строения монтмориллонита

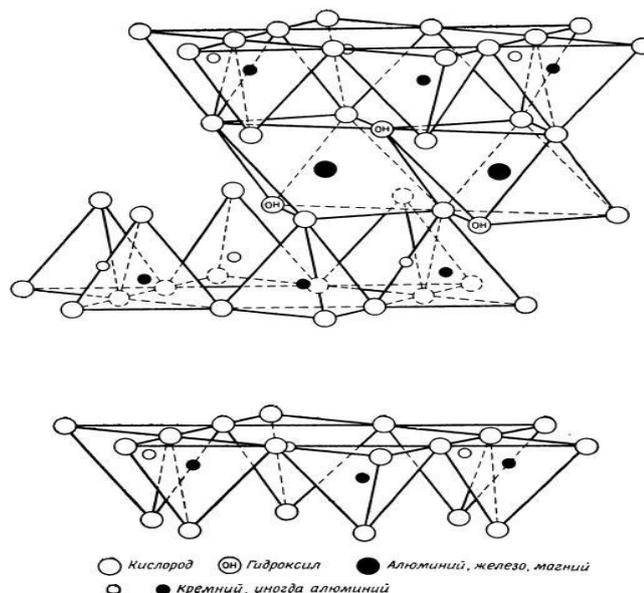


Рисунок 4.8 – Структура монтмориллонита

Как видно из рисунка 4.8 кристаллохимическая структура монтмориллонита включает в себя сложную систему связей между полимерными - Si – Si - слоями и межслоевыми OH^- прослойками.

Типы глин-сорбентов в связи с особенностями кристаллохимической структуры делятся на три вида (рисунок 4.9).

Монтмориллонит относится к слоистым силикатам с расширяющейся ячейкой.

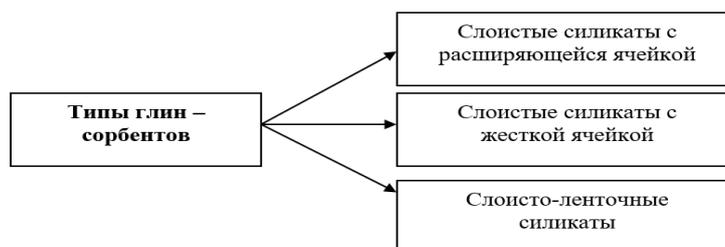


Рисунок 4.9 – Типы глин-сорбентов

Особенностью адсорбционных процессов в монтмориллоните является способность его кристаллической структуры к межслоевому внедрению полярных соединений, что приводит к образованию одного или нескольких молекулярных слоев адсорбата между структурными элементами минерала. Это свойство делает монтмориллонит уникальным микропористым сорбентом с регулируемыми размерами пор. Важно отметить, что пористость данного материала имеет двойственную

природу: первичные микропоры обусловлены особенностями кристаллической решетки, тогда как вторичные формируются в межчастичном пространстве. Минералы смектитовой группы, к которой относится монтмориллонит, демонстрируют выраженную способность к изоморфным замещениям в тетраэдрических позициях, что обеспечивает их значительную катионообменную емкость в диапазоне 50-300 ммоль-экв/кг, сохраняющуюся в широком интервале pH-значений.

Характерной чертой рассматриваемых минералов являются их исключительные поверхностные свойства - теоретически возможная удельная поверхность может достигать 800-900 м²/г благодаря развитой системе внутренних поверхностей в частицах. Особый интерес представляет группа галлуазитовых минералов (рис. 4.10), объединяющая различные коллоидные и метаколлоидные образования, формирующиеся в сходных геохимических условиях. Эти минералы содержат в своей структуре слабосвязанную молекулярную воду, потеря которой приводит к необратимым изменениям свойств - высушенные образцы приобретают повышенную твердость и характерную раковистую структуру разрушения с образованием острых фрагментов. Такие преобразования существенно влияют на технологические характеристики материала и должны учитываться при его практическом применении [140].

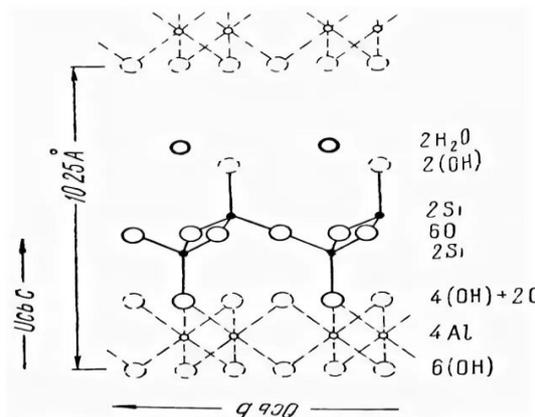


Рисунок 4.10 – Кристаллическая решетка галлуазита

Как отмечалось ранее, воздействие высоких температур на глину должно привести к ослаблению связей между кислородом и металлами в кристаллической решетке, что способствует выходу ионов металлов из решетки и их замене ионами из раствора.

Для проверки данного предположения о влиянии термообработки на свойства глины, был проведен эксперимент, включающий следующие этапы:

1. Термообработка: Исходный отход отбелной глины подвергался обжигу при температуре 350 °С.

2. Приготовление суспензий: Как исходная, так и термообработанная глины были добавлены в дистиллированную воду, а также в модельные растворы, содержащие ионы Cu^{2+} и Ni^{2+} концентрацией 50 мг/дм³ или 1,72 мг-экв/дм³ для Ni^{2+} и 1,56 мг-экв/дм³ для Cu^{2+} .

3. Перемешивание и фильтрация: Суспензии тщательно перемешивались в течение 20 минут, после чего фильтровались.

4. Анализ фильтрата: в фильтрате определяли концентрации ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , а также Cu^{2+} и Ni^{2+} методом атомно-абсорбционного анализа.

Результаты экспериментов представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Катионный состав водных вытяжек

Среда для обработки	Катион, мг-экв/дм ³											
	Na^+		K^+		Ca^{2+}		Mg^{2+}		Ni^{2+}		Cu^{2+}	
	Исх	350 С°	Исх	350 С°	Исх	350 С°	Исх	350 С°	Исх	350 С°	Исх.	350 С°
Вода	2,00	3,41	0,80	0,89	10,30	19,00	1,40	1,56	-	-	-	-
Р-р, содержащий $[\text{Ni}^{2+}] = 1,72$ мг-экв /дм ³	1,70	2,31	0,50	0,90	7,20	13,50	0,60	0,81	1,10	0,40	-	-
Р-р, содержащий $[\text{Cu}^{2+}] = 1,56$ мг-экв/дм ³	1,30	2,12	0,50	0,98	5,50	14,00	0,70	0,91	-	-	0,90	0,50

Анализ экспериментальных данных (табл. 4.1) свидетельствует о существенном повышении сорбционной активности термоактивированной глины по отношению к ионам тяжелых металлов. Наибольшая эффективность очистки от катионов

Cu^{2+} и Ni^{2+} наблюдалась при термической обработке сырья при 350°C , что подтверждается минимальными остаточными концентрациями этих металлов в фильтрах. Важно отметить, что в процессе термоактивации происходят структурные преобразования в межслоевых пространствах глинистых минералов, где традиционно локализованы катионы щелочных и щелочноземельных металлов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}).

Механизм активации связан с комплексом физико-химических изменений:

1. Разрывом межатомных связей в кристаллической решетке
2. Выходом структурных катионов в раствор
3. Образованием новых активных центров сорбции
4. Изменением энергетики поверхности

Эти преобразования приводят к значительному увеличению доступной площади контакта и созданию дополнительных координационных центров, способных к ионному обмену.

В таблице 4.2. представлены данные о вымывании и поглощении катионов ООГ350.

Таблица 4.2 – Вымывание и поглощение катионов из ООГ350

Вымывание катионов из глины		Поглощение глиной	
Катион	Особенности вымывания	Катион	Особенности поглощения
Na^+	Концентрация в фильтрате возросла с 2,0 до 3,41 и с 1,70 до 2,31 что указывает на интенсивное вымывание натрия.	Ni^{2+}	Концентрация в фильтрате снизилась с 1,1 до 0,4 мг-экв/дм ³ , что свидетельствует о поглощении ионов никеля.
K^+	Концентрация в фильтрате возросла с 0,8 до 0,89 (вода) и с 0,5 до 0,90/0,98 что указывает на вымывание калия.		
Ca^{2+}	Концентрация в фильтрате значительно возросла с 10,3 до 19,0 и с 7,2 до 13,5/14,0, что указывает на интенсивное вымывание кальция.	Cu^{2+}	Концентрация в фильтрате снизилась с 0,9 до 0,5 мг-экв/дм ³ , что свидетельствует о поглощении ионов меди.
Mg^{2+}	Концентрация в фильтрате незначительно возросла с 1,40 до 1,56 (вода) и с 0,60/0,70 до 0,81/0,91, что указывает на умеренное вымывание магния.		

Исходя из данных табл. 4.2. можно сделать вывод о механизме процесса. Термообработка при 350°C ослабила связи между кислородом и металлами в кристаллической решетке глины, что привело к выходу структурных катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) в раствор. Одновременно образовались новые активные центры сорбции, которые способствовали поглощению ионов тяжелых металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+}) из раствора.

В таблице 4.3. представлены данные о роли ионных диаметров.

Таблица 4.3 – Значение ионных диаметров [141]

Ион	Диаметр иона, А°			
	По Гольдшмидту	По Полингу	По Белову и Бокию	Среднее значение
Cu^{2+}	1,40	-	1,60	1,50
Ca^{2+}	2,12	1,98	2,08	2,06
Mg^{2+}	1,56	1,30	1,48	1,45
Na^+	1,96	1,90	1,96	1,94
Ni^{2+}	1,56	1,38	1,48	1,47
K^+	2,66	2,66	2,66	2,66
Al^{3+}	1,14	1,00	1,14	1,10

Из данных табл. 4.3 видно, что ионы с меньшими диаметрами (Cu^{2+} - 1,50 Å, Ni^{2+} - 1,47 Å) легче проникают в межслоевые пространства глины и замещают вымытые катионы (Ca^{2+} - 2,06 Å, Na^+ - 1,94 Å).

Таким образом термоактивация глины при 350°C привела к вымыванию щелочных и щелочноземельных катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) и усиленному поглощению ионов тяжелых металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+}), что подтверждает повышение сорбционной активности модифицированной глины.

4.6. Электроповерхностные свойства ООГ

При взаимодействии твердого тела с жидкой средой на их границе раздела спонтанно образуется избыточный поверхностный заряд. Этот заряд электронной-

трализуется за счет притяжения противоположно заряженных ионов из раствора, что приводит к формированию двойного электрического слоя (ДЭС). Данный процесс является термодинамически выгодным и обусловлен минимизацией поверхностной энергии, а также специфическими особенностями межфазной границы твердое тело-жидкость. Существование ДЭС на межфазной поверхности играет фундаментальную роль в возникновении электрокинетических эффектов, таких как электрофорез, электроосмос и потенциал течения (рис. 4.11).

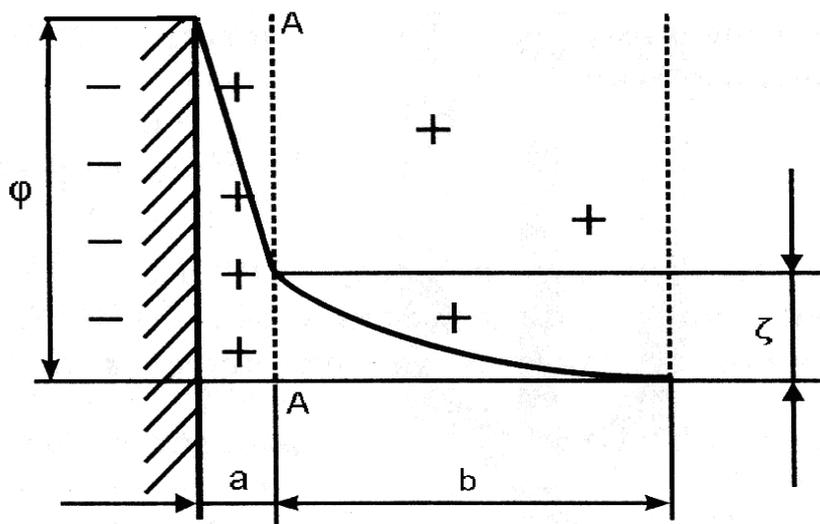


Рисунок 4.11 – Строение двойного электрического слоя

На рисунке 4.11 представлена схематичная структура двойного электрического слоя, формирующегося на границе раздела фаз. Термодинамический потенциал (ϕ) в такой системе демонстрирует резкий спад в области адсорбционного слоя и постепенно снижается до нулевых значений в диффузной части [144]. Особое значение в характеристике поверхностных явлений имеет ζ -потенциал, представляющий собой разность потенциалов между подвижной (диффузной) и неподвижной (адсорбционной) частями двойного слоя. Этот параметр является ключевым для понимания механизмов стабилизации дисперсных систем и процессов адсорбции.

Отмеченное изменение состава и структуры межслоевой дисперсионной среды (глава 4.5) должно приводить к изменению электроповерхностных свойств.

Как показали исследования электрокинетического потенциала, при термооб-

работке с возрастанием концентрации ИТМ, ξ – потенциал смещается в положительную область (рис. 4.12).

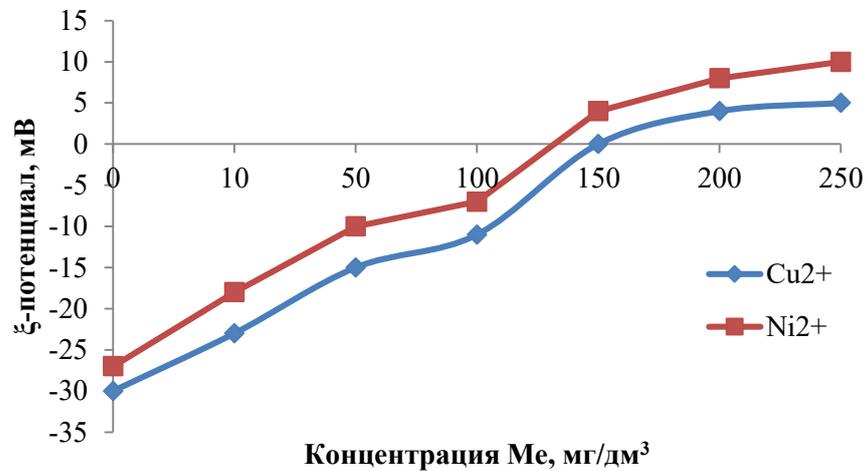


Рисунок 4.12 – Зависимость ξ – потенциала от концентрации меди и никеля

Исходное отрицательное значение ζ -потенциала ООГ350 обусловлено преобладанием на поверхности частиц отрицательно заряженных функциональных групп $\equiv\text{Si-O}^-$ и $\equiv\text{Al-O}^-$, образующихся в результате диссоциации поверхностных гидроксильных групп. При $\text{pH} = 6,5-7,5$ наблюдается максимальное по модулю значение ζ -потенциала (-29,2 мВ), что соответствует положению плоскости сдвига на границе адсорбционного и диффузного слоёв двойного электрического слоя и отражает эффективный заряд частицы в данных условиях [145].

Изменение ζ -потенциала с отрицательных значений на положительные объясняется механизмом специфической адсорбции катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} . При введении в систему этих ионов происходит их специфическая адсорбция с образованием прочных поверхностных комплексов типа $\equiv\text{Si-OCu}^+$. Адсорбированные катионы эффективно компенсируют не только заряд стенки (поверхностный заряд), но и приводят к перенасыщению диффузного слоя положительными ионами. Это вызывает инверсию знака потенциала в плоскости сдвига - теперь для компенсации избыточного положительного заряда к поверхности притягиваются анионы из раствора. Различные концентрации перезарядки для ионов меди (50 -70 мг/л) и никеля (150 -180 мг/л) связаны с различиями в механизмах их адсорбции: для Cu^{2+} харак-

терно образование поверхностных комплексов, а для Ni^{2+} - проникновение в межслоевые пространства с менее эффективной компенсацией заряда.

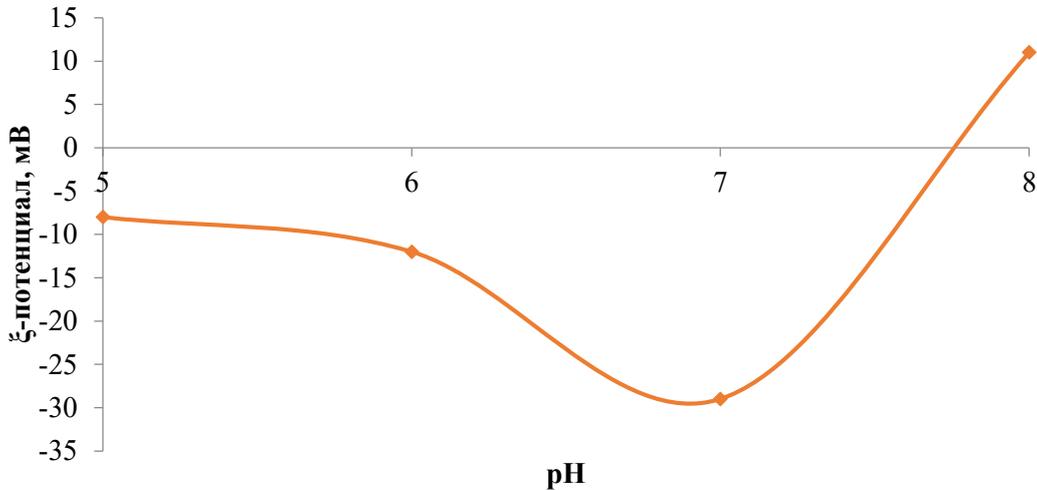


Рисунок 4.13 – Зависимость ζ-потенциала от кислотности среды

Проведённые исследования выявили чёткую зависимость ζ-потенциала от кислотно-основных условий системы. Максимальное по модулю отрицательное значение электрокинетического потенциала (-29,2 мВ) наблюдается в слабокислой и нейтральной области (pH 6,5–7,5), что свидетельствует о высокой стабильности дисперсной системы в этом диапазоне. При достижении pH = 7,8 наблюдается изоэлектрическая точка, где суммарный заряд поверхности становится нулевым. Особый интерес представляет феномен инверсии знака ζ-потенциала до положительных значений (+11,6 мВ) в процессе сорбции ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} , который объясняется перестройкой структуры двойного электрического слоя. Этот эффект обусловлен специфической адсорбцией катионов и компенсацией первоначального отрицательного заряда поверхности за счёт избыточного накопления противоионов в диффузной части ДЭС. Полученные данные важны для понимания механизмов электростатического взаимодействия между сорбентом и сорбатом, а также для оптимизации условий проведения сорбционных процессов. Наблюдаемые закономерности изменения ζ-потенциала в зависимости от pH среды и присутствия ионов тяжёлых металлов подтверждают сложный характер поверхностных явлений, включающий как электростатические, так и специфические хемосорбционные взаимодействия.

4.7. Изучение комплексного влияния технологических факторов на процесс извлечения ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} и красителя метиленового голубого из модельного раствора

Эффективность процесса очистки водных растворов определяется сложным взаимодействием нескольких ключевых технологических параметров, среди которых особое значение имеют: количество вводимого сорбционного материала (СМ), температурный режим обрабатываемого раствора, условия термической подготовки сорбента, а также продолжительность контакта между сорбентом и очищаемой жидкостью. Эти факторы находятся в сложной взаимозависимости и оказывают комбинированное влияние на конечный показатель эффективности очистки. Для всестороннего изучения данного процесса и выявления скрытых закономерностей было применено современное математическое планирование эксперимента, которое позволяет не только установить степень влияния каждого отдельного параметра, но и выявить их синергетические эффекты. В рамках проведенного исследования был реализован комплексный подход, сочетающий методологию Бокса-Бенкена для трехфакторного планирования экспериментов с последующим анализом поверхности отклика, что позволило с высокой точностью определить оптимальные условия проведения адсорбции красителя МГ на сорбенте марки ООГ350.

Такой интегральный методологический подход обеспечил возможность не только количественной оценки вклада каждого технологического параметра, но и позволил выявить нелинейные зависимости между варьируемыми факторами и эффективностью процесса очистки, что имеет принципиальное значение для оптимизации технологического процесса [146].

В качестве переменных (X_1, X_2, X_3, X_4) были выбраны следующие параметры:

X_1 – доза добавляемого сорбционного материала, г/дм³;

X_2 – температура обжига сорбционного материала, °С;

X_3 – длительность взаимодействия сорбционного материала с модельным раствором МГ, мин;

X_4 – температура реакционной среды, °С.

В качестве отклика (Y) была выбрана эффективность очистки раствора от

МГ, %.

В ходе предварительных экспериментов была проведена оценка влияния на эффективность очистки каждого фактора ($X_1 - X_4$) по отдельности (рис. 4.14).

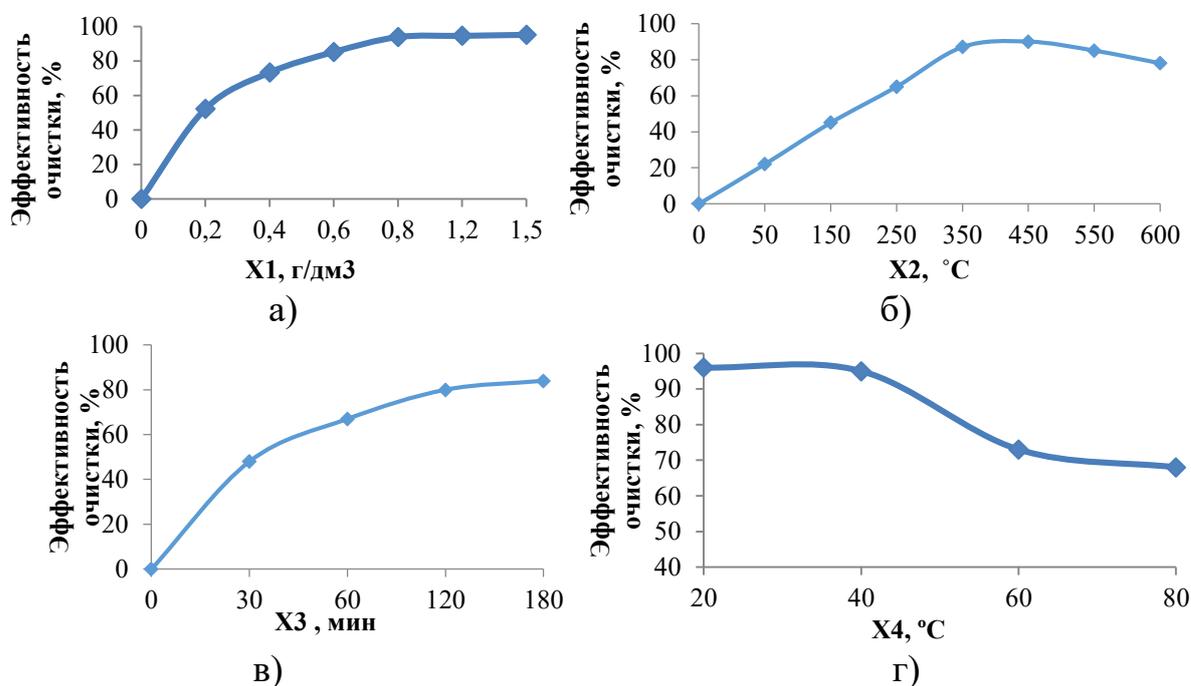


Рисунок 4.14 – Влияние технологических факторов на эффективность очистки, а) X_1 - дозы добавки СМ; б) X_2 - температуры обжига СМ; в) X_3 – длительности взаимодействия СМ с модельным раствором МГ; г) температуры реакционной среды

Для моделирования технологического процесса был использован план 3-х уровневый четырёхфакторного эксперимента [147-149].

Исходя из результатов исследования, представленных на рис. 4.8.1, были выбраны интервалы и уровни варьирования переменных (таблица 4.4):

Таблица 4.5 – Интервалы и уровни варьирования

Кодированные переменные	Переменные в натуральных величинах	Уровни варьирования				Интервалы варьирования
		-1	0	+1	Шаг варьирования	
X_1	Доза СМ, г/дм ³	0,2	0,5	0,8	0,3	0,2 – 0,8
X_2	Температура обжига, $t_{обж}$, °C	150	250	350	100	150 -350
X_3	τ^* , мин.	30	60	90	30	30 - 90
X_4	Температура водной среды, °C	20	40	60	20	20 - 60

*длительность взаимодействия сорбционного материала с модельным раствором МГ

В соответствии с планом эксперимента было проведено 30 опытов. Порядок

выполнения экспериментов был следующим. В реактор с модельным раствором и работающей мешалкой подавался порошок СМ в расчетном количестве. Число оборотов мешалки (200 об/мин) было обусловлено необходимостью поддержания всех частиц суспензии во взвешенном состоянии, не допуская их оседания. Каждый опыт проводился в течение заданного времени, после чего содержимое реакционной ёмкости фильтровали через бумажный фильтр, в фильтрате определяли остаточную концентрацию МГ.

Для построения регрессионной модели, объясняющей поведение целевой переменной Y использовалась функция вида:

$$Y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_4X_4 + A_5X_1X_2 + A_6X_1X_3 + A_7X_1X_4 + A_8X_2X_3 + A_9X_2X_4 + A_{10}X_3X_4 + A_{11}X_1^2 + A_{12}X_2^2 + A_{13}X_3^2 + A_{14}X_4^2$$

В которой:

- A_0 – независимый коэффициент;
- A_1, A_2, A_3, A_4 – коэффициенты линейного влияния исходных факторов X_1, X_2, X_3, X_4 ;
- $A_5, A_6, A_7, A_8, A_9, A_{10}$ – коэффициенты, показывающие влияние взаимосвязи между факторами X_1 и X_2, X_1 и X_3, X_1 и X_4, X_2 и X_3, X_2 и X_4, X_3 и X_4 соответственно;
- $A_{11}, A_{12}, A_{13}, A_{14}$ – коэффициенты, показывающие нелинейную квадратичную зависимость от факторов X_1, X_2, X_3, X_4 соответственно.

Обработка результатов эксперимента проводилась методом математической статистики. В качестве статистики критерия использовался уровень значимости. Методом регрессионного анализа [150 -152], получено уравнение регрессии $Y = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$:

Полученная регрессионная модель (с округленными коэффициентами):

$$y = 30,31 + 51,94X_1 + 0,24X_2 + 0,24X_3 + 0,24X_4 - 0,046X_1X_2 - 0,031X_1X_3 - 0,179X_1X_4 - 8 \cdot 10^{-4}X_2X_3 + 3 \cdot 10^{-4}X_2X_4 + 27 \cdot 10^{-4}X_3X_4 - 16,25X_1^2 - 3 \cdot 10^{-4}X_2^2 - 8 \cdot 10^{-4}X_3^2 - 45 \cdot 10^{-4}X_4^2$$

Проведён анализ полученной регрессионной модели с целью определить её адекватность и соответствие значениям эксперимента [153].

Коэффициент детерминации показывает долю объясненной дисперсии (изменчивости): $R^2 = 0,9134$

Средняя ошибка между экспериментальными и модельными значениями

$$\Delta = -0.0237$$

Остаточная стандартная ошибка $S_{\text{ост}} = 0,6252$

$$S_{\text{ост}} = \frac{1}{n-l} * \sqrt{\sum (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (4.1)$$

где y_i – измеренное значение, \bar{y}_i – вычисленное по модели значение, n – число наблюдений в модели, l – число параметров модели/ $n = 30$, $l = 14$.

Коэффициент детерминации близок к 1, а средняя и остаточная стандартные ошибки малы, что показывает, что модель с высокой точностью предсказывает значения целевой переменной.

Значения критерия t-Стьюдента = 0,01. Для уровня значимости $\alpha = 0,05$ и для 58 (60 измерений в двух выборках минус количество выборок) степеней свободы $t_{\text{крит}} = 2,00$. Т.е. $t < t_{\text{крит}}$, то принимается нулевая гипотеза о равенстве математических ожиданий.

Значение критерия Фишера $F = 1,1055$. Для уровня значимости $\alpha = 0,05$ и для 30 степеней свободы в каждой выборке $F_{\text{крит}} = 1,84$. Т.к. $F < F_{\text{крит}}$, то принимается нулевая гипотеза о равенстве дисперсий выборок.

По результатам анализа можно сказать, что построенная модель обладает высокой адекватностью.

Был исследован анализ важности каждого из факторов путём проведения стандартизации каждого из показателей и построения регрессионной модели на полученных данных [154]. Из полученных выше данных следует:

- близкие к нулю коэффициенты – незначительные факторы. Чем дальше от нуля – тем сильнее влияние фактора.

- положительные коэффициенты – прямая зависимость. При увеличении значения фактора – увеличивается выходной параметр y .

- отрицательные коэффициенты – обратная зависимость. При уменьшении значения фактора – уменьшается выходной параметр y .

Важность факторов по убыванию: X_2 , X_1 , X_3 , X_4 .

Важность взаимодействия факторов между собой по убыванию: (X_2, X_3) , (X_3, X_4) , (X_1, X_2) , (X_1, X_4) , (X_2, X_4) , (X_1, X_3) .

Важность квадратичной зависимости по убыванию: X_2^2 , X_4^2 , X_1^2 , X_3^2 .

По результатам расчётов построены поверхности отклика параметра Y для разных условий процесса (рис. 4.15)

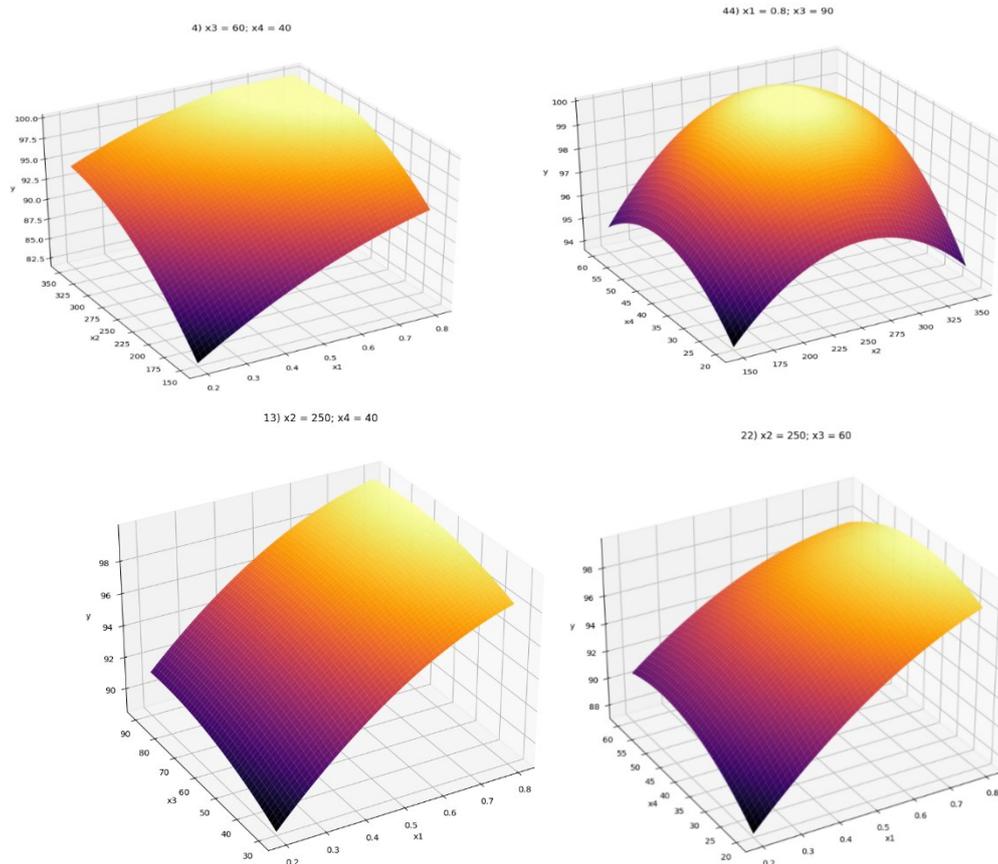


Рисунок 4.15 – Поверхности отклика при некоторых фиксированных переменных

Статистические характеристики расчётов приводятся в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Статистические характеристики

Показатели		Значения	
Среднее значение отклика в центре плана, \bar{y}		93,09	
Среднеквадратичные ошибки (СКО)	Об адекватности	F	1,10
		t - Стьюдента	0,01

После уравнения $Y = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$, приведен вектор $\hat{\alpha}_t$ уровня значимости

соответствующих коэффициентов регрессии, определенных с помощью номограмм [155];

Ошибки измерения S_{uyi} определяли следующим образом. Для каждой искомой величины S_u проводили по три направленных опыта и вычисляли среднеквадратичную ошибку.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}, \quad (4.2)$$

где, X_i – значение величины измерения в i – том опыте;

n – число опытов.

Как следует из полученного уравнения, эффективность очистки (Y), увеличивается при повышении значений X_1, X_2, X_3, X_4 , причем, рост фактора X_1 оказывает гораздо большее влияние на величину эффективности очистки по сравнению с остальными факторами. Парные взаимодействия факторов $X_1X_3; X_1X_2; X_2X_4; X_2X_3; X_3X_4$; а также квадратичные члены уравнения $X_1^2, X_2^2, X_3^2, X_4^2$ имеют очень низкие значения коэффициентов. Поэтому ими можно пренебречь и исключить из уравнения регрессии. Тогда полученное уравнение примет вид: $Y = 30,31 + 51,94X_1 + 0,24X_2 + 0,24X_3 + 0,24X_4 - 0,79X_1X_4 - 16,25X_1^2$.

В результате исследования влияния четырёх независимых факторов при одновременном их изменении получено уравнение регрессии, позволяющее предсказать эффективность очистки при разных технологических ситуациях. Уравнение адекватно описывает процесс очистки и может быть использовано в производственных условиях для оперативного управления технологическим процессом.

Также в ходе комплексного исследования влияния технологических факторов на эффективность очистки путем математического планирования эксперимента были получены уравнения регрессии, адекватно описывающие процесс очистки сточных вод от ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} :

$$Y_{(Ni)} = 195,706 + 3,4403x_1 - 1,0583x_2 - 12,9772x_3 - 0,4607x_1 x_3 + 0,1269x_2 x_3 -$$

$$11,7386x_3^2$$

$$Y_{(Cu)} = 159,415 + 3,4466x_1 - 0,8136x_2 - 8,9061x_3 - 0,4618x_1x_3 + 0,1119x_2x_3 - 8,8669x_3^2$$

Результаты анализа уравнений регрессии показывают, что эффективность очистки 99% достигается при следующих параметрах: $m = 1,5 \text{ г/дм}^3$; $t_p = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 350 \text{ }^\circ\text{C}$.

По результатам расчётов построены поверхности отклика параметра Y для разных условий процесса (рис. 4.16)

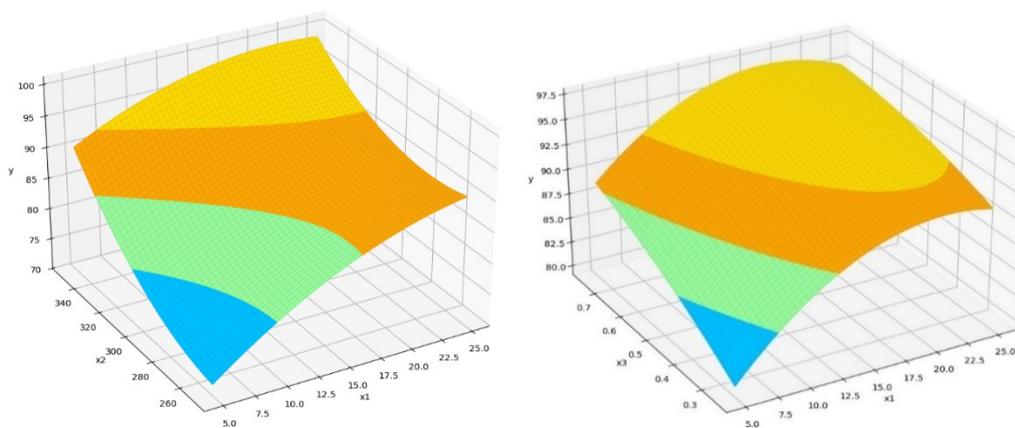


Рисунок 4.16 – Поверхности отклика при некоторых фиксированных переменных

Полученные в ходе экспериментальных исследований данные могут быть успешно использованы при оперативном руководстве технологическим процессом. Результаты экспериментов могут быть также использованы при проектировании новых и реконструкции существующих систем водоочистки.

Применение изложенного подхода исследований к экспериментальному изучению влияния различных факторов на эффективность процесса может быть использовано также при изучении различных технологий, что позволяет значительно сократить время, затрачиваемое для исследований, уменьшить расход дорогостоящих реактивов и при минимальном количестве экспериментов иметь возможность предсказать оптимальные значения искомых параметров.

Выводы

- Установлено, что термическая обработка отработанной отбелной глины при 350°C значительно повышает её сорбционную активность. Наибольшая эффективность очистки достигнута для образца ООГ350: 91,9% для метиленового голубого, 94,5% для ионов Cu^{2+} и 96,7% для ионов Ni^{2+} . Это обусловлено оптимальным сочетанием пористости, удельной поверхности и сохранением углеродного слоя.

- Наибольшая эффективность очистки от МГ наблюдается в диапазоне рН 6,5–8,5, а для ионов Ni^{2+} - при рН 7–8. Оптимальная температура раствора для сорбции Ni^{2+} составляет 30–60°C, что обеспечивает баланс между скоростью адсорбции и устойчивостью процесса.

- Термообработка при 350°C усиливает ионообменную ёмкость глины за счёт выхода катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) из кристаллической решётки и образования активных центров для сорбции Cu^{2+} и Ni^{2+} . Это подтверждается увеличением концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+} в фильтратах после термоактивации.

- Исследования ζ -потенциала продемонстрировали зависимость заряда поверхности от рН среды, с изоэлектрической точкой при рН 7,8. Отрицательный заряд поверхности в нейтральной среде (-29,2 мВ) способствует адсорбции катионных загрязнителей, таких как метиленовый голубой, что подтверждается инверсией потенциала при сорбции.

ГЛАВА 5. СОРБЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОТРАБОТАННОЙ ОТБЕЛЬНОЙ ГЛИНЫ

5.1. Сорбционные исследования модифицированной отработанной отбелной глины на красителе метиленовый голубой

Механизм адсорбции изучался на примере МГ. Исследования сорбционных характеристик проводились на следующих СМ: ООГ250, ООГ350 и ООГ450.

Изотермы адсорбции МГ на исследуемых сорбционных материалах приведены на рисунке 5.1.

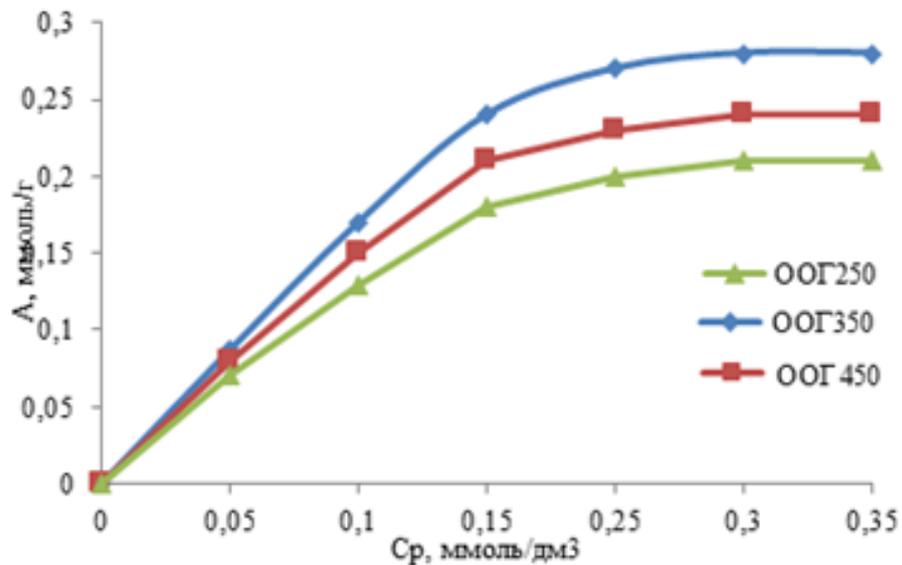


Рисунок 5.1 – Изотермы адсорбции МГ ООГ350, ООГ250 и ООГ450

Из полученных изотерм адсорбции видно, что максимальная сорбционная емкость (A_{\max}) увеличивается при повышении температуры термообработки. Так, для глины, обожженной при 450 °C A_{\max} равна 0,24 ммоль/г или 76,8 мг/г, а для глины, обожженной при 350 °C A_{\max} составляет 0,28 ммоль/г или 89,6 мг/г, что на 15 % больше. Для ООГ250 - $A_{\max} = 0,21$ ммоль/г [156].

Для определения природы процесса адсорбции полученные изотермы обрабатывались с помощью мономолекулярных моделей адсорбции Ленгмюра,

Фрейндлиха, Дубинина-Радужкевича, которые описываются линейными уравнениями.

Каждая из этих моделей описывает определенный тип взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом.

Изотермы адсорбции Ленгмюра ионов МГ на ООГ250, ООГ350 и ООГ450 представлены на рисунке 5.2.

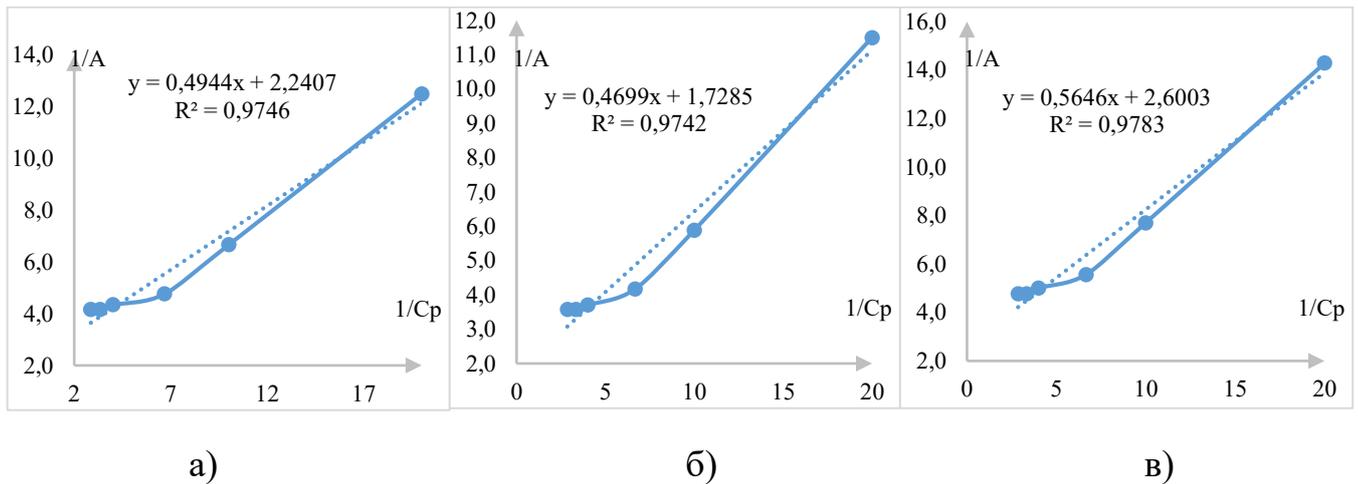


Рисунок 5.2 – Изотермы адсорбции Ленгмюра для ионов МГ на исследуемых СМ:
а) ООГ250; б) ООГ350; в) ООГ450

Графики, представленные на рис. 5.2. демонстрируют линейную зависимость, что подтверждает применимость модели Ленгмюра для описания процесса.

Таблица 5.1 – Уравнения и коэффициенты адсорбции ионов МГ для математической модели Ленгмюра

СМ	Константы Ленгмюра				
ООГ250	$1/A = 1/A_{\infty} + 1/(K_L A_{\infty} C_p)$ $y = 2,2407 + 0,4944x$				
	$1/A_{\infty} =$	2,24071	$1/(K_L A_{\infty}) =$	0,49439	Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,975$
	$A_{\infty} =$	0,44629	$K_L =$	4,53231	
ООГ350	$1/A = 1/A_{\infty} + 1/(K_L A_{\infty} C_p)$ $y = 1,7285 + 0,4699x$				
	$1/A_{\infty} =$	1,72852	$1/(K_L A_{\infty}) =$	0,46991	Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,974$
	$A_{\infty} =$	0,57853	$K_L =$	3,67840	
ООГ450	$1/A = 1/A_{\infty} + 1/(K_L A_{\infty} C_p)$ $y = 2,6003 + 0,5646x$				
	$1/A_{\infty} =$	2,60028	$1/(K_L A_{\infty}) =$	0,56460	Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,978$
	$A_{\infty} =$	0,38457	$K_L =$	4,60551	

Приведенные значения констант (табл. 5.1) (K_L), максимальной адсорбционной емкости (A_∞) и коэффициенты корреляции (R^2), которые близки к 1, указывают на хорошее соответствие модели экспериментальным данным.

Для построения модели Фрейндлиха были проведены соответствующие расчеты. Полученные уравнения и их коэффициенты - в таблице 5.2. Кривые, описываемые уравнениями, отображены на рисунке 5.3.

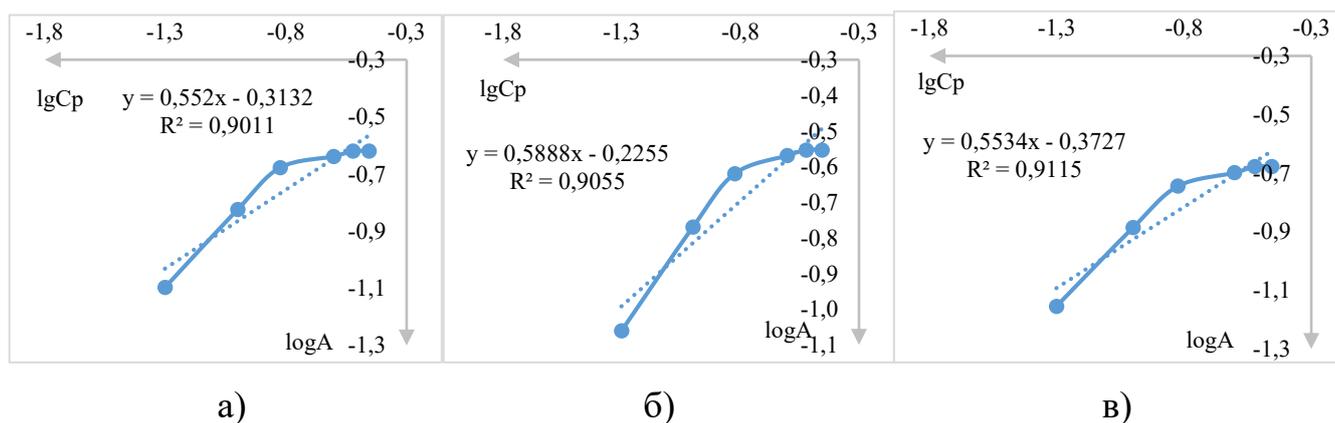


Рисунок 5.3 – Изотермы адсорбции ионов МГ, описываемые уравнением Фрейндлиха на ООГ250, ООГ350 и ООГ450

На рис. 5.3 показана зависимость $\lg A$ от $\lg C_p$, что позволяет оценить параметры модели (K_F и n).

Таблица 5.2 – Уравнения и коэффициенты адсорбции ионов МГ для математической модели Фрейндлиха

СМ	Константы Фрейндлиха				
ООГ250	$\lg A = \lg K_F + 1/n \lg C_p$ $y = -0,3132 + 0,552x$				
	$\lg K_F =$	-0,31316	$1/n =$	0,55197	Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,901$
	$K_F =$	0,48622	$n =$	1,81169	
ООГ350	$\lg A = \lg K_F + 1/n \lg C_p$ $y = -0,3132 + 0,552x$				
	$\lg K_F =$	-0,31316	$1/n =$	0,55197	Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,905$
	$K_F =$	0,48622	$n =$	1,81169	
ООГ450	$\lg A = \lg K_F + 1/n \lg C_p$ $y = -0,3727 + 0,5534x$				
	$\lg K_F =$	-0,37266	$1/n =$	0,55341	Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,911$
	$K_F =$	0,42398	$n =$	1,80696	

Исходя из данных таблицы 5.2, значения $n > 1$ указывают на уменьшение энергии связи по мере заполнения поверхности.

Изотермы адсорбции ионов МГ Дубинина-Радушкевича на ООГ250, ООГ350 и ООГ450 приведены на рисунке 5.4.

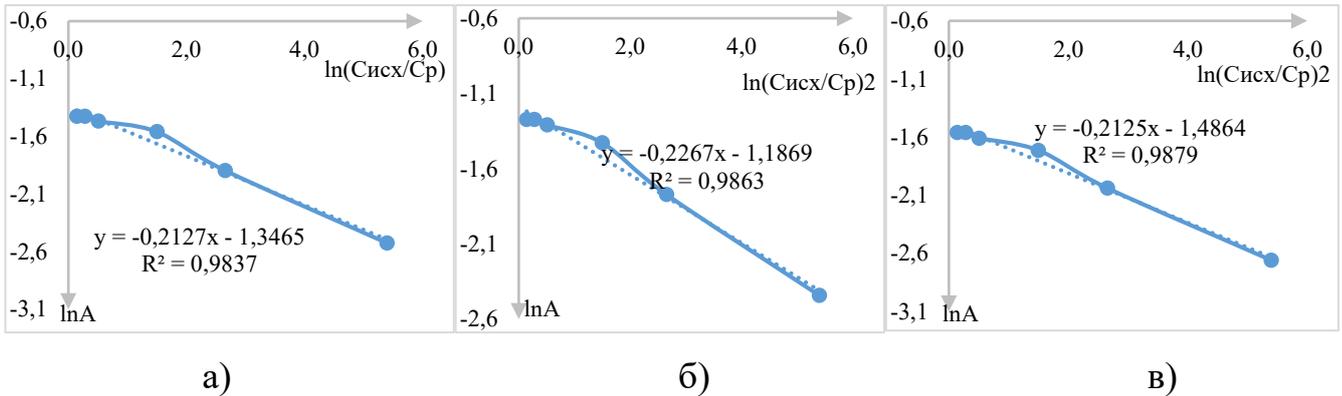


Рисунок 5. 4 – Изотермы адсорбции Дубинина-Радушкевича ионов МГ на ООГ250, ООГ350 и ООГ450

Графики, представленные на рис. 5.4, подтверждают микропористую структуру сорбентов, так как модель хорошо описывает экспериментальные данные (R^2 близок к 1).

Уравнения и коэффициенты адсорбции ионов МГ для математической модели Дубинина-Радушкевича представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Уравнения и коэффициенты адсорбции ионов МГ для математической модели Дубинина-Радушкевича

СМ	Константы Дубинина-Радушкевича			
ООГ250	$\ln A = \ln A_{\infty} - (R \cdot T / E)^2 \cdot (\ln(C_{исх} / C_p))^2$			
	$y = -1,3465 - 0,2127x$			
	$\ln A_{\infty} =$	-1,34648	$(R \cdot T / E)^2 =$	0,212
$A_{\infty} =$	0,260	$E =$	5372,307	
ООГ350	$\ln A = \ln A_{\infty} - (R \cdot T / E)^2 \cdot (\ln(C_{исх} / C_p))^2$			
	$y = -1,1869 - 0,2267x$			
	$\ln A_{\infty} =$	-1,186	$(R \cdot T / E)^2 =$	0,226
$A_{\infty} =$	0,305	$E =$	5204,354	
ООГ450	$\ln A = \ln A_{\infty} - (R \cdot T / E)^2 \cdot (\ln(C_{исх} / C_p))^2$			
	$y = -1,4864 - 0,2125x$			
	$\ln A_{\infty} =$	-1,486	$(R \cdot T / E)^2 =$	0,212
$A_{\infty} =$	0,226	$E =$	5374,870	

С помощью константы K_L по формуле 5.1, можно определить значение энергии Гиббса процесса адсорбции извлечения красителя МГ при данной температуре.

Энергия Гиббса, G° , Дж/моль, определялась с помощью константы Ленгмюра K_L по формуле:

$$\Delta G^\circ = - R \cdot T \cdot \ln K_L \quad (5.1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/моль; K_L – константа Ленгмюра.

Процессы адсорбции красителя МГ ООГ250, ООГ350 и ООГ450, достаточно хорошо описываются моделью Дубинина-Радускевича, так как R^2 близок к 1 указывает на высокую степень соответствия модели экспериментальным данным. Это свидетельствует о том, что данные материалы обладают микропористой структурой, которая эффективно взаимодействует с молекулами красителя.

По полученным уравнениям рассчитаны термодинамические параметры адсорбции красителя МГ ООГ250, ООГ 350 и ООГ450.

Анализ термодинамических параметров, представленных в таблице 5.4, позволяет сделать следующие выводы о механизме сорбционных процессов. Отрицательные значения стандартной энергии Гиббса (ΔG°) свидетельствуют о самопроизвольном характере и термодинамической устойчивости процесса сорбции ионов никеля и меди. Низкие значения кажущейся энергии активации ($E = 3-5$ кДж/моль) указывают на то, что лимитирующей стадией процесса является внутридиффузионный перенос в пористой структуре сорбента, а не элементарный акт химического взаимодействия [157].

Значения показателя n , превышающие единицу, отражают неоднородность распределения активных центров на поверхности сорбента и согласуются с предложенной двухстадийной моделью процесса, включающей быструю стадию доставки загрязнителей по системе пор с последующим их прочным закреплением на активных центрах глинистой матрицы. Полученные данные подтверждают комплексный характер сорбции, сочетающий процессы физической адсорбции в пористой структуре и последующего хемосорбционного закрепления ионов.

Полученные данные согласуются с классическими представлениями о физической адсорбции, где преобладают слабые межмолекулярные взаимодействия.

Таблица 5.4 – Энергетические параметры изотерм адсорбции красителя МГ ООГ350

Образец	Показатель	Размерность	Значение
ООГ250	K_L	б/р	4,5
	G°	кДж/моль	-3,7
	E	кДж/моль	5,3
	n	б/р	1,8
ООГ350	K_L	б/р	3,6
	G°	кДж/моль	-3,2
	E	кДж/моль	5,2
	n	б/р	1,8
ООГ450	K_L	б/р	4,6
	G°	кДж/моль	-3,7
	E	кДж/моль	5,3
	n	б/р	1,8

Исходя из полученных данных видно, что лучшим СМ по отношению к МГ является ООГ350.

Кинетику процесса адсорбции красителя МГ ООГ350 исследовали в статических условиях. По значениям начальных и конечных концентраций красителя МГ рассчитывались значения сорбционной ёмкости материалов (A , ммоль/г) и строились кинетические зависимости процессов адсорбции красителя МГ ООГ350 в координатах $A-t$ (рис. 5.5).

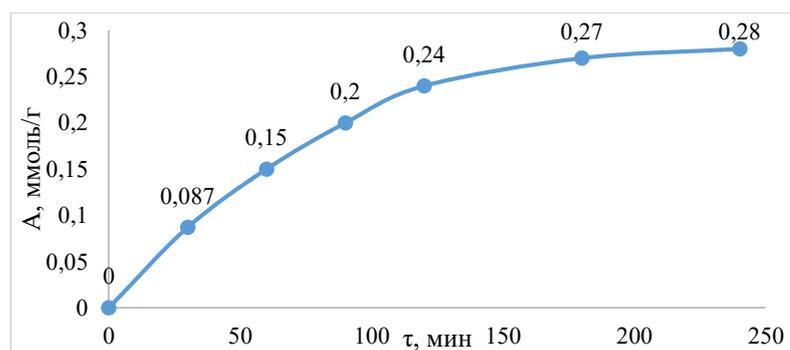


Рисунок 5.5 – Кинетическая зависимость процесса адсорбции красителя МГ ООГ350

Обработкой кинетической зависимости процесса адсорбции красителя МГ ООГ 350 в рамках диффузионной модели Бойда рассчитывались значения коэффициентов Био. В таблице 5.5 приведены начальные данные для построения кинетической кривой сорбции МГ на ООГ350.

Таблица 5.5 – Начальные данные для построения кинетической кривой сорбции МГ на ООГ350

C_p ммоль/дм ³	tau мин	A ммоль/г
0,05	30	0,087
0,091	60	0,15
0,125	90	0,2
0,15	120	0,24
0,29	180	0,27
0,35	240	0,28

Построение диффузионной модели

Таблица 5.6 – Начальные данные для построения внешнедиффузионной кинетической модели сорбции МГ на ООГ350

C_p ммоль/дм ³	tau мин	A ммоль/г	A_∞	$F = A/A_\infty$	$-\lg(1-F)$
0,05	30	0,087	0,28	0,311	0,714
0,091	60	0,15	0,28	0,536	0,886
0,125	90	0,2	0,28	0,714	1,097
0,15	120	0,24	0,28	0,857	1,398
0,29	180	0,27	0,28	0,964	2,000
0,35	240	0,28	0,28	1,000	

На рис. 5.6 приведен график зависимости $-\lg(1-F) = f(t)$, который используется для определения константы скорости внешней диффузии.

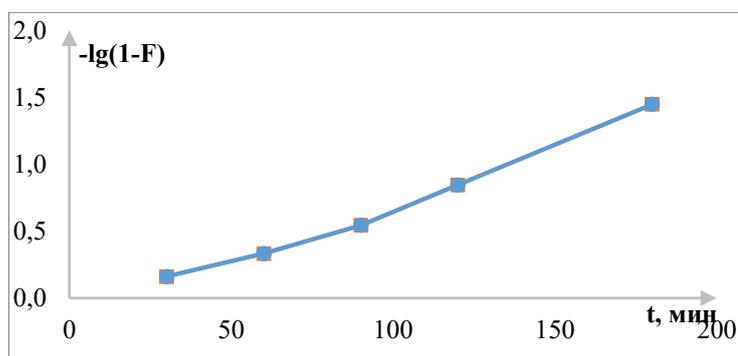


Рисунок 5.6 – График зависимости $-\lg(1-F) = f(t)$

Рисунок 5.7 показывает вклад внешней диффузии в процесс адсорбции красителя МГ на ООГ350

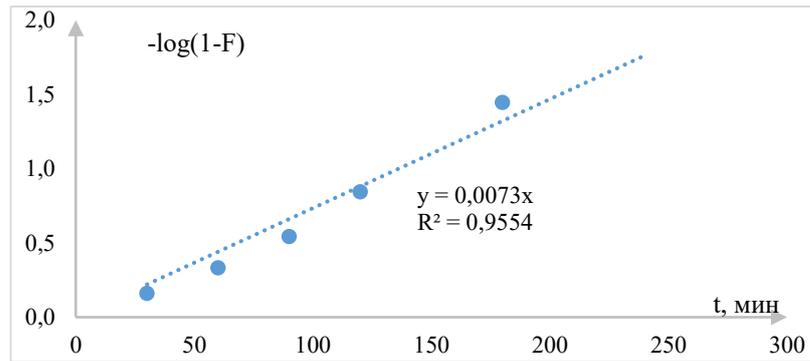


Рисунок 5.7 – Внешнедиффузионная кинетическая модель сорбции МГ на ООГ350

Таблица 5.7 – Константа внешнедиффузионной кинетической модели сорбции МГ на ООГ350

$\lg(1-F) = -Y \cdot t$	
$y = 0,0073x$	
$Y =$	0,0073

Коэффициент аппроксимации $R^2 = 0,9554$

Построение графика зависимости $A = f(t^{1/2})$

Таблица 5.8 – Начальные данные для построения внутридиффузионной кинетической модели сорбции МГ на ООГ350

Ср ммоль/дм ³	τ мин	A ммоль/Г	$t^{1/2}$
0,05	30	0,087	5,477
0,091	60	0,15	7,746
0,125	90	0,2	9,487
0,15	120	0,24	10,954
0,29	180	0,27	13,416
0,35	240	0,28	15,492

График (рис. 5.8) используется для оценки влияния внутренней диффузии

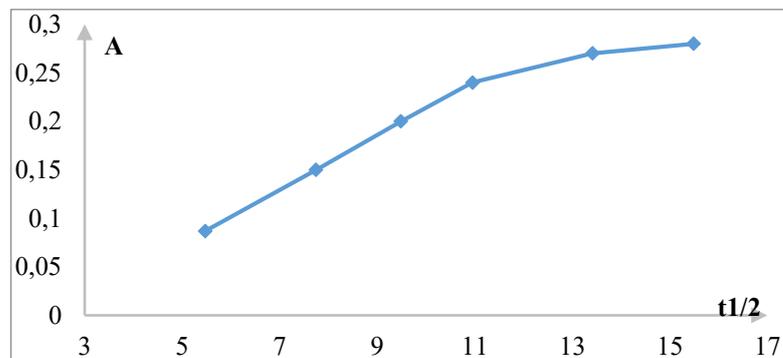


Рисунок 5.8 – График зависимости $A = f(t^{1/2})$

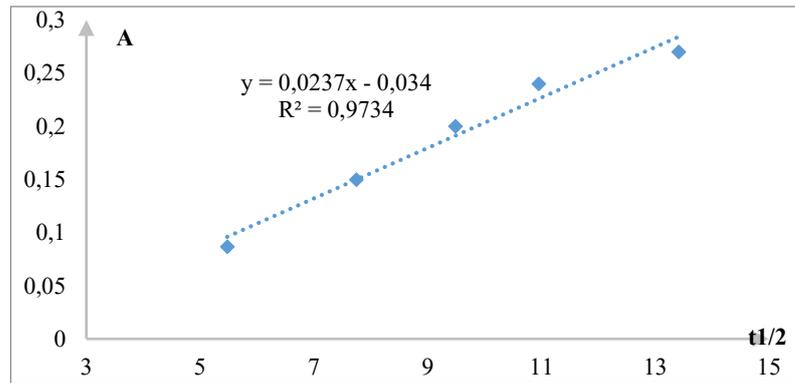


Рисунок 5.9 – Внутридиффузионная кинетическая модель сорбции МГ на ООГ350

Таблица 5.9 – Константы внутридиффузионной кинетической модели сорбции МГ на ООГ350

$A = K_d * t^{1/2} + L$			
$y = 0,0237x - 0,034$			
Kd=	0,0237	L=	-0,034

Коэффициент аппроксимации $R^2=0,9734$

Построение графика зависимости $B_t = f(t)$

Таблица 5.10 – Начальные данные для построения графика зависимости $B_t = f(t)$

Ср ммоль/дм ³	tau мин	A ммоль/г	A _∞	F = A/A _∞	B _t
0,05	30	0,087	0,28	0,311	0,1082
0,091	60	0,15	0,28	0,536	0,3667
0,125	90	0,2	0,28	0,714	0,7810
0,15	120	0,24	0,28	0,857	1,4498
0,29	180	0,27	0,28	0,964	2,8571
0,35	240	0,28	0,28	1,000	3,5000

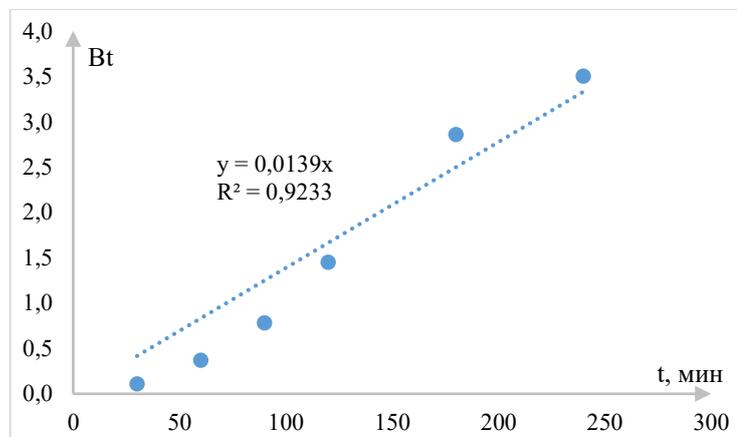


Рисунок 5.10 – График зависимости $B_t = f(t)$

Таблица 5.11 – Коэффициент внутренней диффузии

$B_t = (D_i * \pi^2/r^2)*t$	
$y = 0,0139x$	
$D_i * \pi^2/r^2 =$	0,0139

Коэффициент аппроксимации $R^2=0,9233$

Построение кинетической кривой псевдопервого порядка

Таблица 5.12 – Начальные данные для построения кинетической кривой псевдопервого порядка

Ср ммоль/дм ³	tau мин	A ммоль/г	A ∞	A ∞ - A	-log(A ∞ -A)
0,05	30	0,087	0,28	0,193	0,714
0,091	60	0,15	0,28	0,13	0,886
0,125	90	0,2	0,28	0,08	1,097
0,15	120	0,24	0,28	0,04	1,398
0,29	180	0,27	0,28	0,01	2,000
0,35	240	0,28	0,28	0	

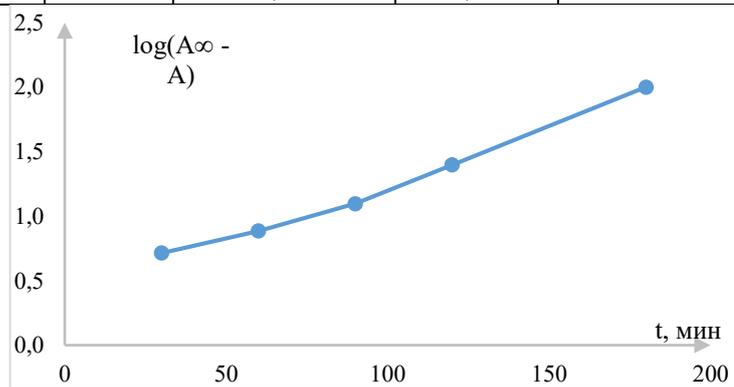
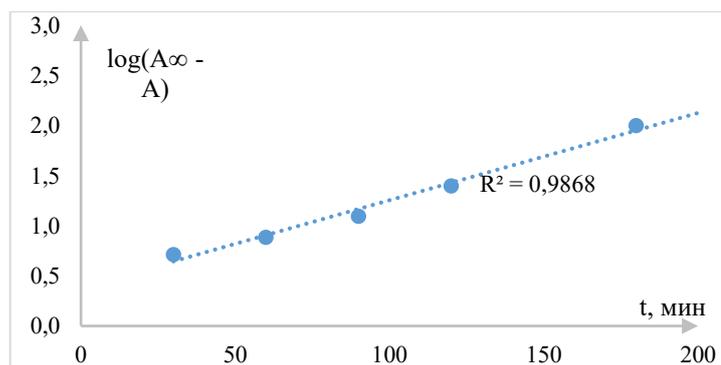
Рисунок 5.11 – График зависимости $\lg(A_{\infty}-A) = f(t)$ 

Рисунок 5.12 – Кинетическая модель сорбции псевдопервого порядка

Коэффициент аппроксимации $R^2 = 0,9868$

Построение кинетической кривой псевдвторого порядка

Таблица 5.13 – Начальные данные для построения кинетической модели псевдовторого порядка

Ср ммоль/дм ³	tau мин	А ммоль/Г	t/A
0,05	30	0,087	344,828
0,091	60	0,15	400,000
0,125	90	0,2	450,000
0,15	120	0,24	500,000
0,29	180	0,27	666,667
0,35	240	0,28	857,143

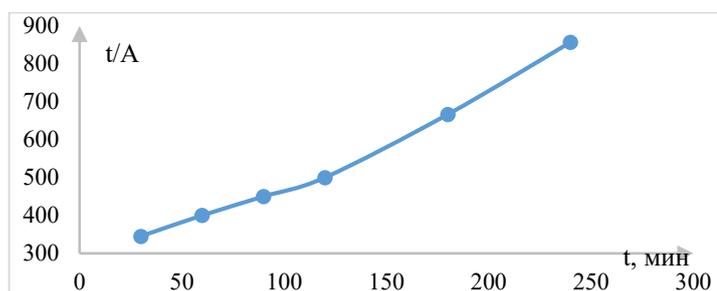


Рис. 5.13 – График зависимости $t/A = f(t)$

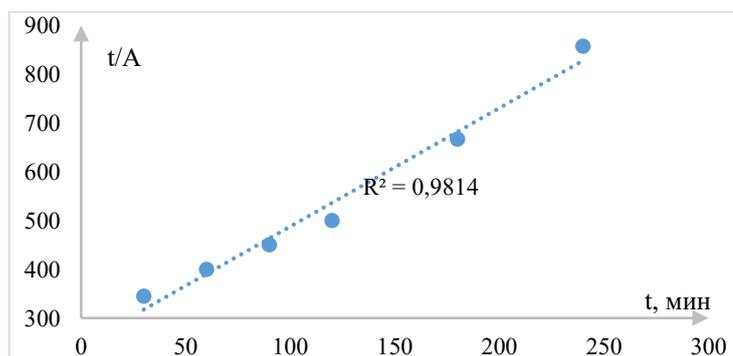


Рис. 5.13 – Кинетическая модель сорбции псевдовторого порядка

Коэффициент аппроксимации $R^2 = 0,9814$

Таблица 5.14 – Расчёт коэффициента Био (Bi)

$$Bi = \frac{D_{вн} * r}{D_i * \delta * K_p} \quad (5.2)$$

Радиус частиц сорбента r (м)	0,00008
Толщина плёнки раствора вокруг гранул сорбента δ (см)	0,005
Коэффициент распределения K_p	0,8
Коэффициент внешней диффузии $D_{вн}$	$7,78667 * 10^{-10}$
Коэффициент внутренней диффузии D_i	$9,01353 * 10^{-12}$
Коэффициент Био Bi	1,72

Поскольку $Bi = 1,727$ и близок к 1, но все же больше (табл. 5.14), можно сделать вывод, что внутренняя диффузия оказывает несколько большее сопротивление, чем внешняя. Однако разница не настолько велика, чтобы однозначно утверждать, что лимитирует только она.

Лимитирующей стадией, скорее всего, является внутренняя диффузия, но вклад внешней диффузии также может быть значительным из-за $Bi = 1,7$.

Толщина диффузионной пленки (δ) является расчетным гидродинамическим параметром, который зависит от условий перемешивания, вязкости раствора и геометрии частиц сорбента. В данной работе величина $\delta = 0,005$ см (50 мкм) оценена на основе общепринятых приближений для лабораторных условий с умеренным перемешиванием на магнитной мешалке (200–300 об/мин).

Для систем с турбулентным потоком вокруг сферических частиц толщину пленки можно оценить по соотношению, связывающему коэффициент массопередачи (k_f) и коэффициент диффузии ионов в воде ($D = 10^{-5}$ см²/с для ионов Ni^{2+} и Cu^{2+}):

$$\delta = \frac{D}{k_f}, \quad (5.3)$$

где k_f - коэффициент массопередачи;

D - коэффициент диффузии ионов в воде.

Коэффициент массопередачи k_f оценивается через критерий Шервуда (S_h) для условий перемешивания:

$$S_h = \frac{k_f \cdot d}{D} = 2 + 0.6 * Re^{\frac{1}{2}} * Sc^{1/3}, \quad (5.4)$$

где d – характерный размер частиц (80 мкм);

Re – число Рейнольдса для частицы в потоке;

Sc – число Шмидта (1000 для водных растворов солей металлов).

При умеренной интенсивности перемешивания ($Re = 1-10$) значение S_h составляет порядка 10–30, что дает оценку $k_f = (1-3) \cdot 10^{-3}$ см/с. Подстановка в формулу для δ приводит к величине порядка 30 – 100 мкм, что согласуется с принятым значением 50 мкм.

Таким образом, выбранное значение δ является оценочным, но соответствует типичным литературным данным для аналогичных условий адсорбционных экспериментов и обеспечивает корректность расчёта критерия Био.

5.2. Сорбционные исследования модифицированной отработанной отбельной глины по ионам Cu^{2+}

Изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} отработанной отбельной глины, обожженной при температуре 250, 350 и 450 °С, представлены на рисунке 5.14.

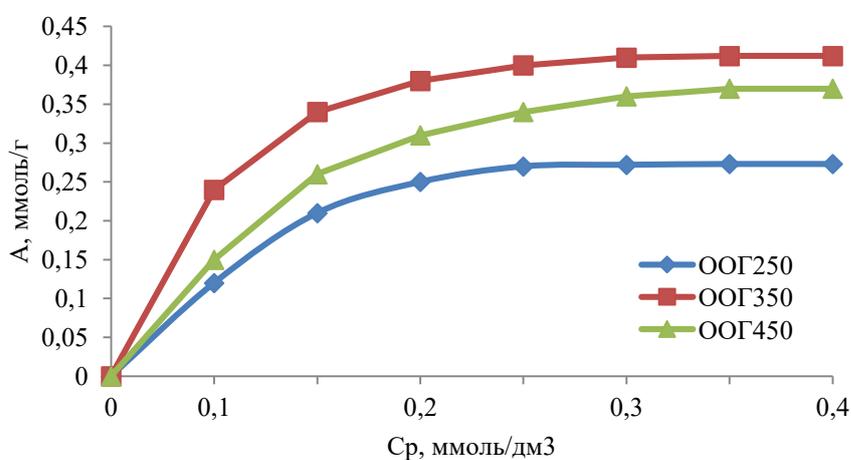


Рисунок 5.14 – Изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} отработанной отбельной глиной

Исходя из полученных изотерм адсорбции видно, что максимальная сорбционная емкость ООГ350 составляет 0,41 ммоль/г, ООГ450, $A_{\text{max}} = 0,37$ ммоль/г, а для ООГ250 – 0,27 ммоль/г.

ООГ350 демонстрирует наибольшую сорбционную емкость (0,41 ммоль/г), что указывает на его высокую эффективность в процессе очистки. Этот материал способен адсорбировать большее количество загрязняющих веществ на единицу массы по сравнению с другими исследуемыми материалами [158-160].

ООГ450 имеет несколько меньшую сорбционную емкость (0,37 ммоль/г), но всё же остается достаточно эффективным для использования в процессах очистки. Его показатели близки к ООГ350, что делает его также пригодным для применения.

ООГ250 обладает наименьшей сорбционной емкостью (0,27 ммоль/г), что свидетельствует о его относительно низкой эффективности в сравнении с ООГ350

и ООГ450. Этот материал может быть менее предпочтительным для задач, требующих высокой степени очистки.

Изотермы адсорбции Ленгмюра ионов для Cu^{2+} на ООГ250, ООГ350 и ООГ450 представлены на рисунке 5.15.

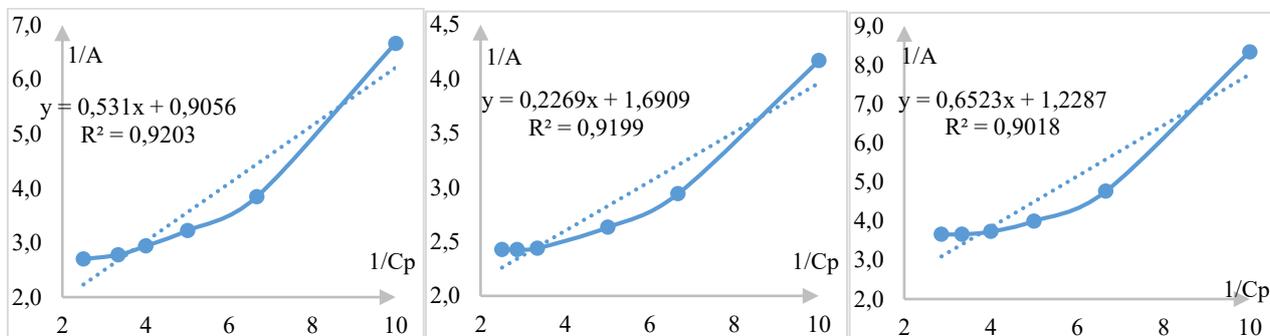


Рисунок 5.15 – Изотермы адсорбции Ленгмюра ионов Cu^{2+} на исследуемых СМ: а) ООГ250; б) ООГ350; в) ООГ450

Линейные зависимости (рис. 5.15) подтверждают применимость модели

В таблице 5.15 представлены данные адсорбции ионов Cu^{2+} для математической модели Ленгмюра

Таблица 5.15 – Уравнения и коэффициенты для математической модели Ленгмюра для ионов Cu^{2+}

СМ	Константы Ленгмюра				
ООГ250	$1/A = 1/A_{\infty} + 1/(K_L A_{\infty} C_p)$				
	$y = 0,9056 + 0,531x$				
	$1/A_{\infty} =$	0,90558	$1/(K_L A_{\infty}) =$	0,53101	Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,920$
$A_{\infty} =$	1,10426	$K_L =$	1,70		
ООГ350	$1/A = 1/A_{\infty} + 1/(K_L A_{\infty} C_p)$				
	$y = 1,6909 + 0,2269x$				
	$1/A_{\infty} =$	1,69091	$1/(K_L A_{\infty}) =$	0,22688	Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,919$
$A_{\infty} =$	0,59140	$K_L =$	7,45		
ООГ450	$1/A = 1/A_{\infty} + 1/(K_L A_{\infty} C_p)$				
	$y = 1,2287 + 0,6523x$				
	$1/A_{\infty} =$	1,22875	$1/(K_L A_{\infty}) =$	0,65	Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,902$
$A_{\infty} =$	0,81384	$K_L =$	1,88		

Изотермы адсорбции Фрейндлиха ионов Cu^{2+} ООГ250, ООГ350 и ООГ450 приведены на рисунке 5.16.

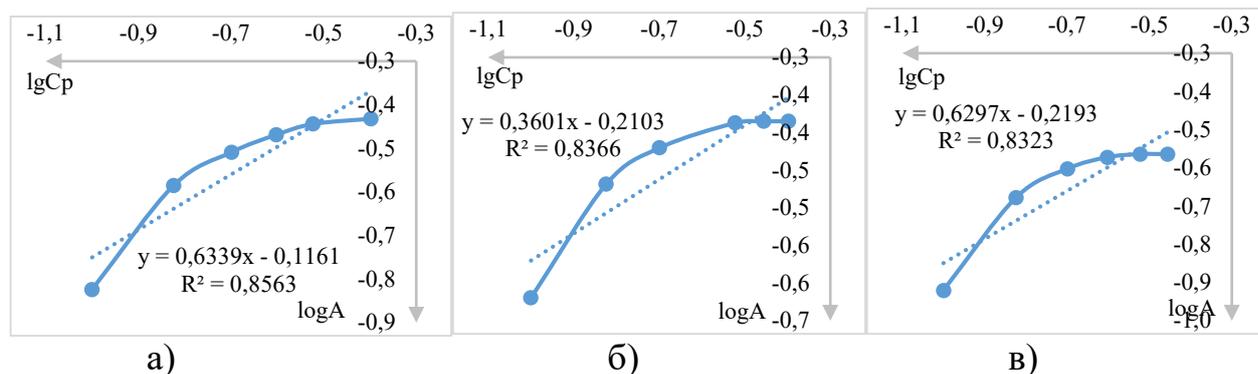


Рисунок 5.16 – Изотермы адсорбции Фрейндлиха ионов Cu^{2+} на исследуемых СМ:
а) ООГ250; б) ООГ350; в) ООГ450

Таблица 5.16 – Уравнения и коэффициенты для математической модели Фрейндлиха для ионов Cu^{2+}

СМ	Константы Фрейндлиха				
ООГ250	$\lg A = \lg K_F + 1/n \lg C_p$ $y = -0,1161 + 0,6339x$				
	$\lg K_F =$	-0,116	$1/n =$	0,63	Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,856$
	$K_F =$	0,765	$n =$	1,57	
ООГ350	$\lg A = \lg K_F + 1/n \lg C_p$ $y = -0,2103 + 0,3601x$				
	$\lg K_F =$	-0,210	$1/n =$	0,36	Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,836$
	$K_F =$	0,616	$n =$	2,77	
ООГ450	$\lg A = \lg K_F + 1/n \lg C_p$ $y = -0,2193 + 0,6297x$				
	$\lg K_F =$	-0,219	$1/n =$	0,629	Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,832$
	$K_F =$	0,603	$n =$	1,59	

Из данных, представленных в таблице 5.16 видно, что значения $n > 1$ указывают на неоднородность поверхности.

Изотермы адсорбции Дубинина-Радушкевича ионов Cu^{2+} на ООГ250, ООГ350 и ООГ450 приведены на рисунке 5.17.

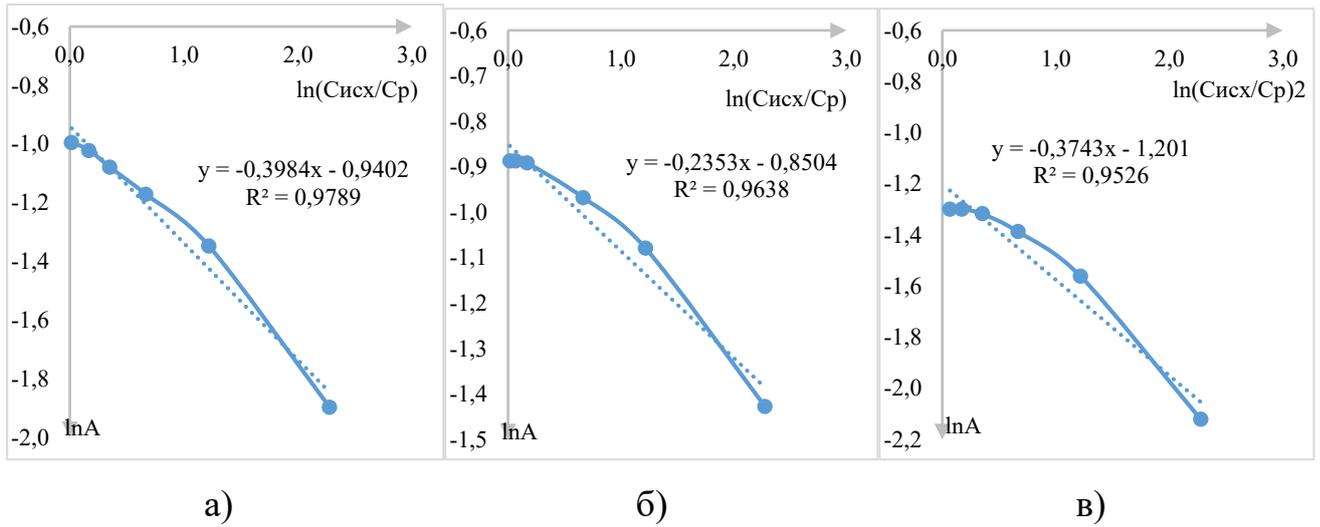


Рисунок 5.17 – Изотермы адсорбции Дубинина-Радушкевича ионов Cu^{2+} на: а) ООГ250; б) ООГ350 и в) ООГ450

Таблица 5.17 – Уравнения и коэффициенты для математической модели Дубинина-Радушкевича для ионов Cu^{2+}

СМ	Константы Дубинина-Радушкевича			
ООГ250	$\ln A = \ln A_{\infty} - (R \cdot T / E)^2 \cdot (\ln(C_{\text{исх}} / C_p))^2$ $y = -0,9402 - 0,3984x$			
	$\ln A_{\infty} =$	-0,94022	$(R \cdot T / E)^2 =$	0,39839
	$A_{\infty} =$	0,39054	$E =$	3925,53
Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,979$				
ООГ350	$\ln A = \ln A_{\infty} - (R \cdot T / E)^2 \cdot (\ln(C_{\text{исх}} / C_p))^2$ $y = -0,8504 - 0,2353x$			
	$\ln A_{\infty} =$	-0,85035	$(R \cdot T / E)^2 =$	0,23526
	$A_{\infty} =$	0,42726	$E =$	5108,28
Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,963$				
ООГ450	$\ln A = \ln A_{\infty} - (R \cdot T / E)^2 \cdot (\ln(C_{\text{исх}} / C_p))^2$ $y = -1,201 - 0,3743x$			
	$\ln A_{\infty} =$	-1,20097	$(R \cdot T / E)^2 =$	0,37431
	$A_{\infty} =$	0,30090	$E =$	4049,80
Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,953$				

Процессы адсорбции ионов Cu^{2+} лучше всего описывает модель Дубинина-Радушкевича, то есть адсорбцию в микропорах, что подтверждается высокими значениями R^2 .

По полученным уравнениям рассчитаны термодинамические параметры процессов сорбции ООГ250, ООГ350 и ООГ450 ионов меди (таблица 5.2.4)

Анализ изотерм адсорбции ионов Cu^{2+} на композитном сорбенте ООГ350 показал, что общий процесс носит двухстадийный характер, обусловленный его гетерогенной структурой. Начальная стадия, заключающаяся в быстром заполнении микропор аморфной углеродной фазы, удовлетворительно описывается моделью Дубинина-Радушкевича и характеризуется низкой энергией активации (4–5 кДж/моль), что соответствует механизму физической адсорбции. Последующая стадия, отвечающая за прочное закрепление ионов, протекает на активных центрах глинистой матрицы (гидроксильные группы, обменные катионы) и включает процессы хемосорбции и ионного обмена. Данная стадия, описываемая моделью Фрейндлиха ($n > 1$), требует более высокой энергии и обеспечивает основную долю сорбционной ёмкости. Синергетический эффект компонентов – быстрая доставка ионов углеродной фазой и их прочное химическое связывание глинистой основой – объясняет высокую эффективность материала ООГ350.

Полученные результаты подтверждают комплексный механизм сорбции, сочетающий быструю стадию доставки загрязнителей по системе пор с последующим их прочным закреплением на активных центрах глинистой матрицы через ионообмен и образование координационных связей.

Таблица 5.18 – Энергетические параметры изотерм адсорбции ионов Cu^{2+} на ООГ

Образец	Показатель	Размерность	Значение
ООГ250	K_L	б/р	1,7
	G°	кДж/моль	-1,3
	E	кДж/моль	3,9
	n	б/р	1,5
ООГ350	K_L	б/р	7,4
	G°	кДж/моль	-4,9
	E	кДж/моль	5,1
	n	б/р	2,7
ООГ450	K_L	б/р	1,8
	G°	кДж/моль	-1,5
	E	кДж/моль	4,0
	n	б/р	1,6

Исследование кинетических закономерностей сорбции ионов Cu^{2+} на термоактивированной отбеленной глине (ООГ350) проводили в статическом режиме. Для

количественной оценки процесса определяли изменение концентрации ионов меди в растворе, на основании чего рассчитывали динамику сорбционной емкости материала (A , ммоль/г). Полученные экспериментальные данные были представлены в виде кинетических кривых в координатах A - t , отражающих временную зависимость процесса адсорбции (рис. 5.18).

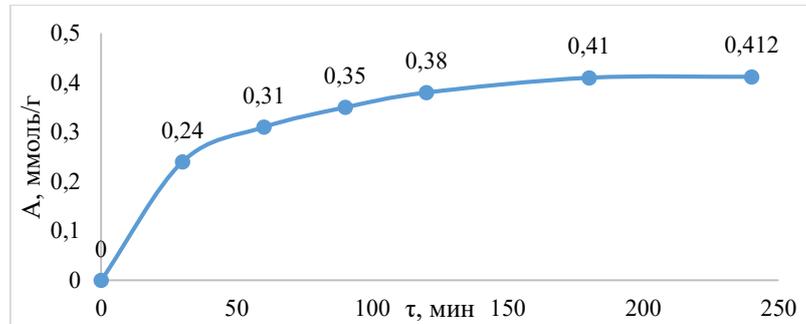


Рисунок 5.18 – Кинетическая зависимость процесса адсорбции ионов Cu^{2+} ООГ350

Обработкой кинетической зависимости процесса адсорбции ионов Cu^{2+} ООГ350 в рамках диффузионной модели Бойда рассчитывались значения коэффициентов Био.

Таблица 5.20 – Начальные данные для построения кинетической кривой сорбции Cu^{2+} на ООГ350

Ср, ммоль/дм ³	tau мин	A ммоль/г
0,109	30	0,24
0,124	60	0,31
0,153	90	0,35
0,28	120	0,38
0,31	180	0,41
0,4	240	0,412

Таблица 5.21 – Начальные данные для построения внешнедиффузионной кинетической модели сорбции ионов Cu^{2+} на ООГ350

Ср, ммоль/дм ³	tau мин	A ммоль/г	A _∞	F = A/A _∞	-log(1-F)
0,109	30	0,24	0,412	0,583	0,379
0,124	60	0,31	0,412	0,752	0,606
0,153	90	0,35	0,412	0,850	0,823
0,28	120	0,38	0,412	0,922	1,110
0,31	180	0,41	0,412	0,995	2,314
0,4	240	0,412	0,412	1,000	

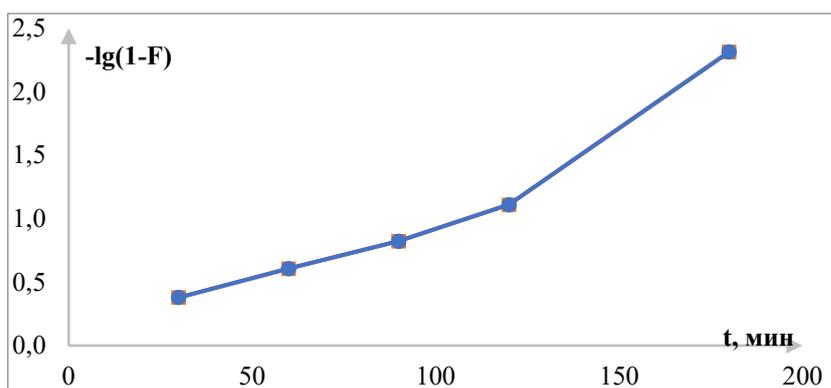
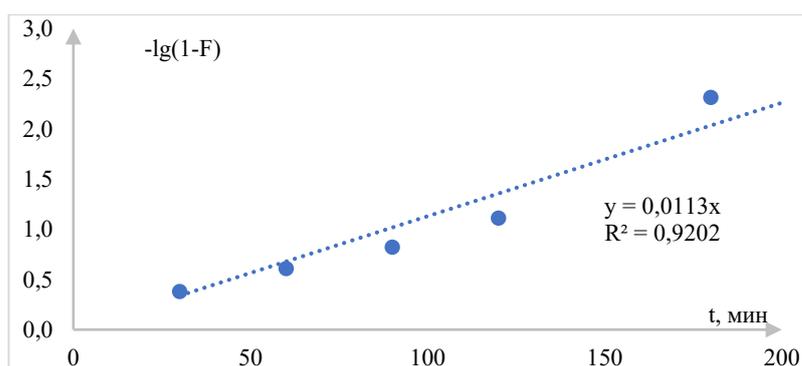
Рисунок 5.19 – График зависимости $-\lg(1-F) = f(t)$ 

Рисунок 5.20 – Внешнедиффузионная кинетическая модель сорбции

Таблица 5.22 – Константа внешнедиффузионной кинетической модели сорбции ионов Cu^{2+} на ООГ350

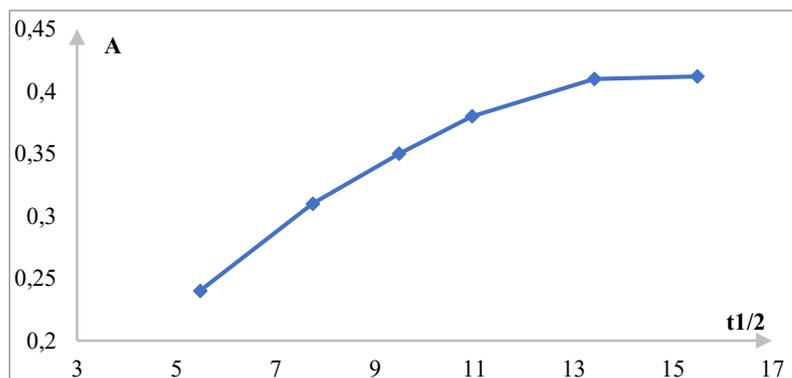
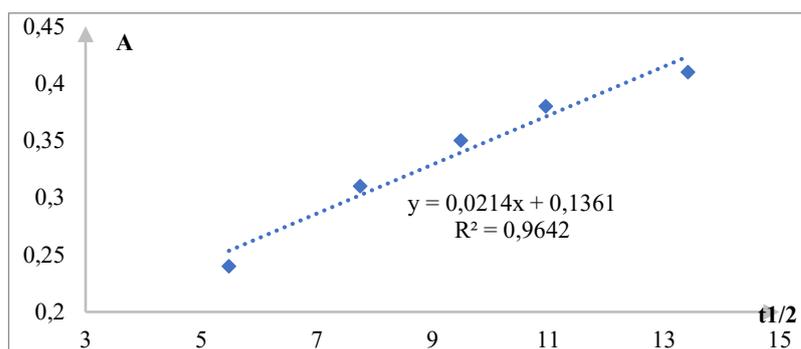
$\lg(1-F) = -\Upsilon \cdot t$	
$y = 0,0113x$	
$\Upsilon =$	0,0113

Коэффициент аппроксимации $R^2 = 0,9202$

Построение графика зависимости $A = f(t^{1/2})$

Таблица 5.23 – Начальные данные для построения внутридиффузионной кинетической модели сорбции ионов Cu^{2+} на ООГ350

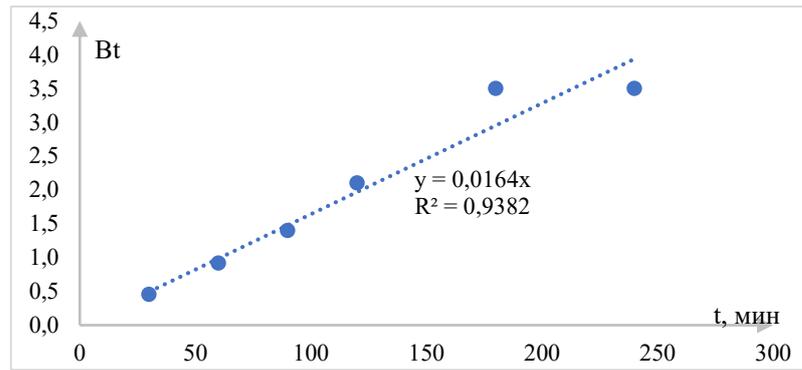
C_p , ммоль/дм ³	tau мин	A ммоль/г	$t^{1/2}$
0,109	30	0,24	5,477
0,124	60	0,31	7,746
0,153	90	0,35	9,487
0,28	120	0,38	10,954
0,31	180	0,41	13,416
0,4	240	0,412	15,492

Рисунок 5.21 – График зависимости $A = f(t^{1/2})$ Рисунок 5.22 – Внутридиффузионная кинетическая модель сорбции ионов Cu^{2+} на ООГ350Таблица 5.24 – Константы внутридиффузионной кинетической модели сорбции ионов Cu^{2+} на ООГ350

$A = K_d * t^{1/2} + L$			
$y = 0,0214x + 0,1361$			
Kd=	0,0214	L=	0,1361

Коэффициент аппроксимации $R^2=0,9642$ Построение графика зависимости $B_t = f(t)$ Таблица 5.25 – Начальные данные для построения графика зависимости $B_t = f(t)$

C_p , ммоль/дм ³	tau мин	A ммоль/г	A_∞	$F = A/A_\infty$	B_t
0,109	30	0,24	0,412	0,583	0,455
0,124	60	0,31	0,412	0,752	0,917
0,153	90	0,35	0,412	0,850	1,401
0,28	120	0,38	0,412	0,922	2,104
0,31	180	0,41	0,412	0,995	3,50
0,4	240	0,412	0,412	1,000	3,50

Рисунок 5.23 – График зависимости $B_t = f(t)$

Коэффициент внутренней диффузии

Построение кинетической кривой псевдопервого порядка

Таблица 5.26 – Начальные данные для построения кинетической кривой псевдопервого порядка

C_p , ммоль/дм ³	tau мин	A ммоль/г	A_∞	$A_\infty - A$	$-\lg(A_\infty - A)$
0,109	30	0,24	0,412	0,172	0,764
0,124	60	0,31	0,412	0,102	0,991
0,153	90	0,35	0,412	0,062	1,208
0,28	120	0,38	0,412	0,032	1,495
0,31	180	0,41	0,412	0,002	2,699
0,4	240	0,412	0,412	0	

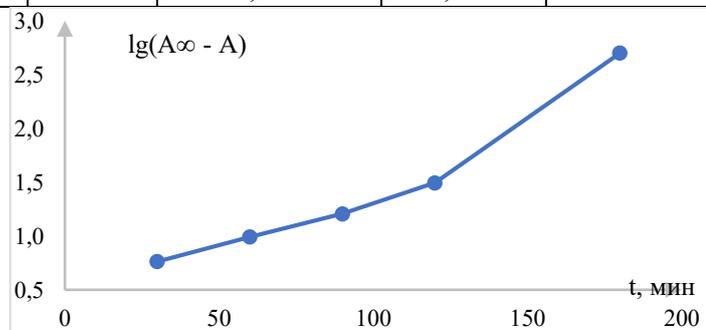
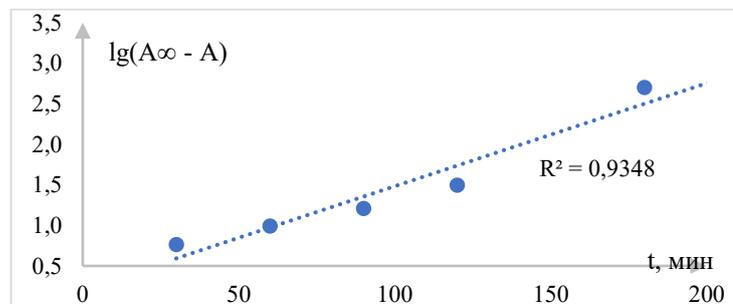
Рисунок 5.24 – График зависимости $\lg(A_\infty - A) = f(t)$ 

Рисунок 5.25 – Кинетическая модель сорбции псевдопервого порядка

Коэффициент аппроксимации $R^2 = 0,9348$

Построение кинетической кривой псевдвторого порядка

Таблица 5.27 – Начальные данные для построения кинетической модели псевдвторого порядка

Ср ммоль/дм ³	tau мин	A ммоль/г	t/A
0,109	30	0,24	125,000
0,124	60	0,31	193,548
0,153	90	0,35	257,143
0,28	120	0,38	315,789
0,31	180	0,41	439,024
0,4	240	0,412	582,524

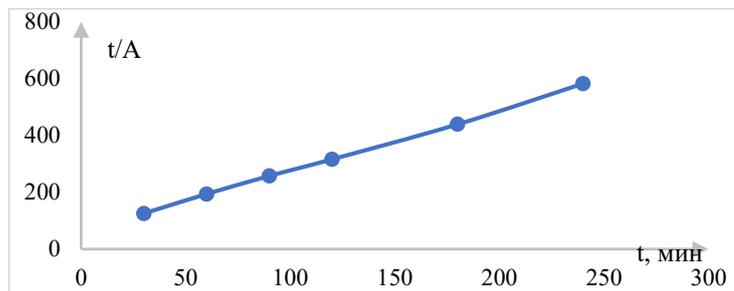


Рисунок 5.26 – График зависимости $t/A = f(t)$

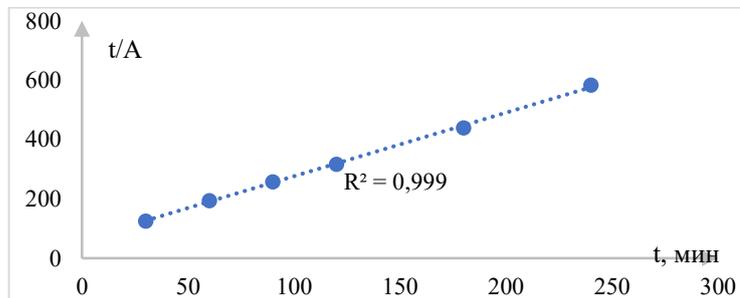


Рисунок 5.27 – Кинетическая модель сорбции псевдвторого порядка
Коэффициент аппроксимации $R^2 = 0,999$

Таблица 5.28 – Расчёт коэффициента Био (Bi)

$$Bi = \frac{D_{вн} * r}{D_i * \delta * K_p} \quad (5.5)$$

Радиус частиц сорбента r (м)	0,00008
Толщина плёнки раствора вокруг гранул сорбента δ (см)	0,005
Коэффициент распределения K_p	1,03
Коэффициент внешней диффузии $D_{вн}$	$1,551 * 10^{-9}$
Коэффициент внутренней диффузии D_i	$1,106 * 10^{-11}$
Коэффициент Био Bi	2,26

Исходя из проведенных исследований коэффициент $B_i > 1$ (в данном случае 2,26). Это указывает на то, что внутренняя диффузия является лимитирующей стадией процесса адсорбции. Сопротивление массопереносу внутри частиц сорбента значительно превышает сопротивление в жидкой пленке вокруг гранул. Малый коэффициент внутренней диффузии по сравнению с внешним подтверждает, что диффузия молекул сорбата внутри пор сорбента затруднена. Толщина пленки мала, что снижает влияние внешней диффузии.

5.3. Сорбционные исследования модифицированной отработанной отбельной глины по ионам Ni^{2+}

Изотермы адсорбции ионов Ni^{2+} ООГ250, ООГ350 и ООГ450 представлены на рисунке 5.28.

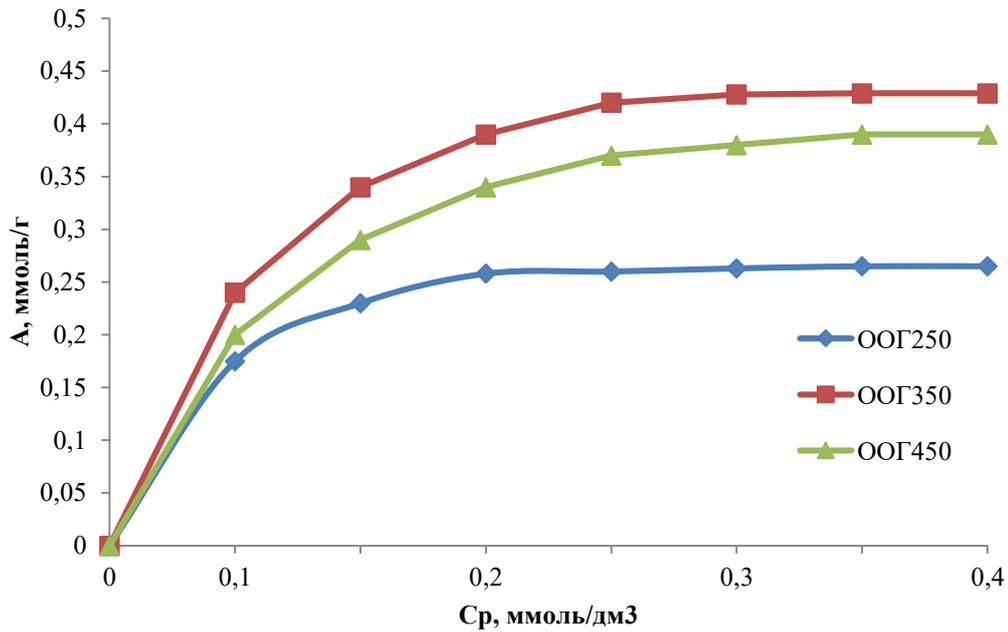


Рисунок 5.28 – Изотермы адсорбции ионов Ni^{2+} ООГ250, ООГ350 и ООГ450

Анализ изотерм адсорбции показал существенную зависимость сорбционной емкости от температуры термообработки отбельной глины. Максимальная адсорбционная способность 0,428 ммоль/г (41,11 мг/г) была достигнута для образца ООГ350, что на 9,7% выше показателя ООГ250 (0,39 ммоль/г) и на 71,2% превосходит результат ООГ450 (0,25 ммоль/г). Эти данные убедительно доказывают, что

оптимальная температура активации составляет 350°C, при которой формируется наиболее развитая поверхность с максимальным количеством активных центров для связывания ионов никеля.

Математическая обработка экспериментальных данных включала линейаризацию изотерм в координатах трех фундаментальных моделей сорбции: Ленгмюра ($1/A = f(1/C_e)$), Фрейндлиха ($\lg A = f((\ln(C_s/C_e))^2)$) и Дубинина-Радушкевича ($A = f(\ln C_e)$). Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных ($R^2 > 0,98$) наблюдалась для модели Дубинина-Радушкевича (рис. 5.29), что свидетельствует о преобладающем механизме объёмного заполнения микропор в процессе сорбции. Полученные результаты подтверждают, что процесс сорбции ионов Ni^{2+} на термоактивированной отбелной глине характеризуется определённым распределением энергии связывания по поверхности и протекает преимущественно в порах определённого размера. Установленный механизм сорбции делает ООГ350 перспективным материалом для создания эффективных систем очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, поскольку микропористая структура обеспечивает высокую ёмкость и прочное удержание загрязняющих веществ.

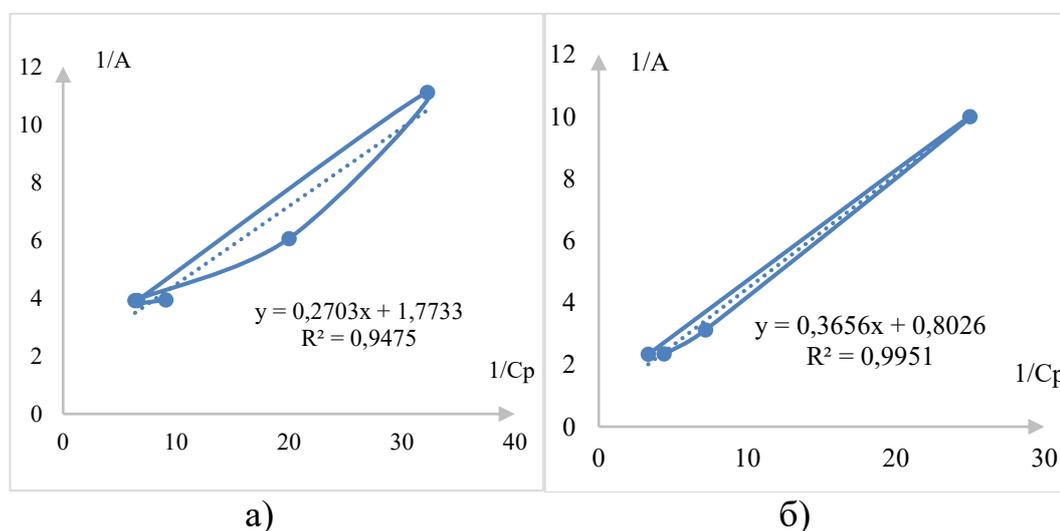


Рисунок 5.29 – Изотермы адсорбции Ленгмюра ионов Ni^{2+} на исследуемых СМ: а) ООГ250; б) ООГ350

В таблице 5.29 представлены данные адсорбции ионов Ni^{2+} для математической модели Ленгмюра

Таблица 5.29 – Уравнения и коэффициенты для математической модели Ленгмюра ионов Ni^{2+}

СМ	Константы Ленгмюра				
ООГ250	$1/A = 1/A_{\infty} + 1/(K_L A_{\infty} C_p)$ $y = 1,773342 + 0,270335x$				
	$1/A_{\infty} =$	1,77334	$1/(K_L A_{\infty}) =$	0,27	Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,947$
	$A_{\infty} =$	0,58114	$K_L =$	6,55	
ООГ350	$1/A = 1/A_{\infty} + 1/(K_L A_{\infty} C_p)$ $y = 0,802634 + 0,365572x$				
	$1/A_{\infty} =$	0,80263	$1/(K_L A_{\infty}) =$	0,36	Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,995$
	$A_{\infty} =$	0,58114	$K_L =$	2,19	

Изотермы адсорбции по модели Фрейндлиха ионов Ni^{2+} ООГ250, ООГ350 приведены на рисунке 5.30.

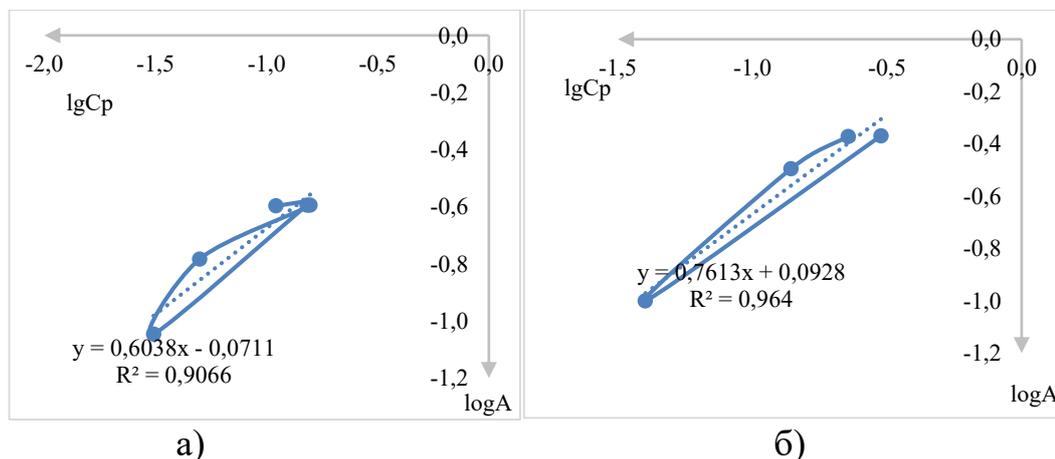


Рисунок 5.30 – Изотермы адсорбции по модели Фрейндлиха ионов Ni^{2+} ООГ250, ООГ350

Таблица 5.30 – Уравнения и коэффициенты для математической модели Фрейндлиха ионов Ni^{2+}

СМ	Константы Фрейндлиха				
ООГ250	$\lg A = \lg K_F + 1/n \lg C_p$ $y = -0,07114 + 0,603771x$				
	$\lg K_F =$	-0,07114	$1/n =$	0,60	Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,9066$
	$K_F =$	0,848902	$n =$	1,65	
ООГ350	$\lg A = \lg K_F + 1/n \lg C_p$ $y = 0,092792 + 0,761348x$				
	$\lg K_F =$	0,092792	$1/n =$	0,761348	Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,964$
	$K_F =$	1,238202	$n =$	1,31	

Изотермы адсорбции Дубинина-Радушкевича ионов Ni^{2+} на ООГ250, ООГ350 приведены на рисунке 5.31.

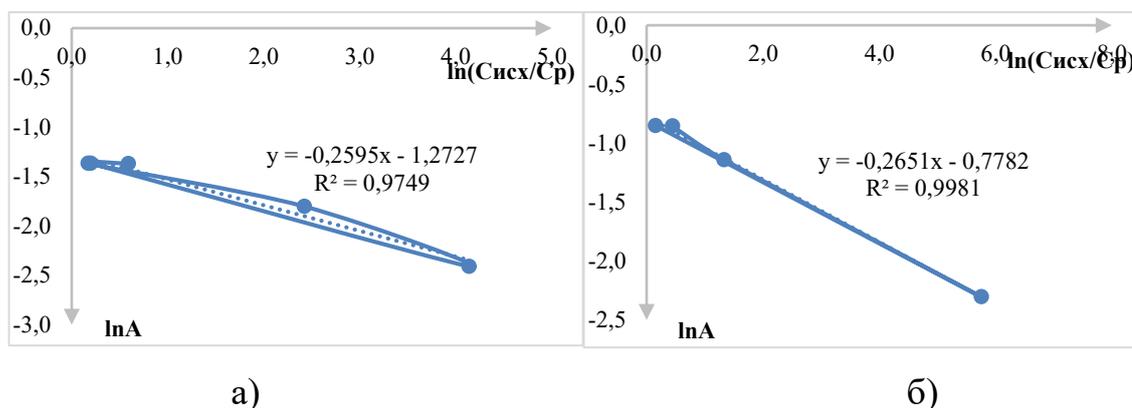


Рисунок 5.31 – Изотермы адсорбции Дубинина-Радушкевича ионов Ni^{2+} а) ООГ250; б) ООГ350

Таблица 5.31 – Уравнения и коэффициенты для математической модели Дубинина-Радушкевича ионов Ni^{2+}

СМ	Константы Дубинина-Радушкевича			
ООГ250	$\ln A = \ln A_{\infty} - (R \cdot T / E)^2 \cdot (\ln(C_{исх} / C_p))^2$ $y = -1,27267 - 0,25946x$			
	$\ln A_{\infty} =$	-1,27267	$(R \cdot T / E)^2 =$	-0,26
	$A_{\infty} =$	0,280082	$E =$	4864,21
Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,975$				
ООГ350	$\ln A = \ln A_{\infty} - (R \cdot T / E)^2 \cdot (\ln(C_{исх} / C_p))^2$ $y = -0,7782 - 0,26508x$			
	$\ln A_{\infty} =$	-0,7782	$(R \cdot T / E)^2 =$	-0,26
	$A_{\infty} =$	0,459233	$E =$	4812,36
Коэффициент корреляции: $R^2 = 0,998$				

При использовании в качестве СМ ООГ350 также более точно описываются моделью Дубинина-Радушкевича, где адсорбция происходит в микропористых материалах, где процесс адсорбции обусловлен заполнением микропор.

Термодинамический анализ процессов адсорбции ионов никеля на термоактивированных сорбентах ООГ250 и ООГ350, выполненный на основании расчетных данных (таблица 5.33), позволил установить фундаментальные характеристики взаимодействия в системе "сорбент-ион металла". Рассчитанные значения энергии Гиббса (ΔG) и энергии активации процесса сорбции указывают на сложный многостадийный характер изучаемых процессов. Близкие к нулю

отрицательные значения ΔG подтверждают самопроизвольность процесса и устойчивое закрепление ионов на поверхности сорбента, в то время как низкие значения энергии активации (3-5 кДж/моль) свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией является внутридиффузионный перенос в пористой структуре материала.

Особый интерес представляет показатель $n > 1$, полученный при математической обработке экспериментальных данных, который отражает неоднородность распределения активных центров на поверхности сорбента. Установлено, что энергия связи между сорбентом и ионами тяжелых металлов постепенно уменьшается по мере заполнения активных центров, что характерно для систем со сложной пористой структурой и различной доступностью адсорбционных участков.

Полученные термодинамические характеристики согласуются с предложенной двухстадийной моделью сорбции, включающей быструю стадию доставки загрязнителей по системе пор с последующим их прочным закреплением на активных центрах глинистой матрицы. Эти выводы имеют важное практическое значение для разработки технологий регенерации сорбентов и создания эффективных систем очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Таблица 5.33 – Энергетические параметры изотерм адсорбции ионов Ni^{2+} на ООГ

Образец	Показатель	Размерность	Значение
ООГ250	K_L	б/р	6,5
	G°	кДж/моль	-4,6
	E	кДж/моль	4,8
	n	б/р	1,3
ООГ350	K_L	б/	2,2
	G°	кДж/моль	-1,9
	E	кДж/моль	4,8
	n	б/р	1,6
ООГ450	K_L	б/р	3,5
	G°	кДж/моль	-1,0
	E	кДж/моль	4,5
	n	б/р	1,8

Экспериментальное изучение кинетических закономерностей сорбции ионов Ni^{2+} на термоактивированной отбелной глине (ООГ350) осуществляли в стационарных условиях. В ходе исследования проводили: мониторинг динамики концентрации ионов никеля в растворе; расчет удельной сорбционной емкости адсорбента (A , ммоль/г) по разности начальной и равновесной концентраций; построение кинетической кривой в координатах "сорбционная емкость - время" ($A-t$), характеризующей скорость достижения адсорбционного равновесия.

Полученные кинетические профили позволили провести количественную оценку скорости адсорбционного процесса и определить временные параметры установления равновесного состояния системы (рис. 5.32).

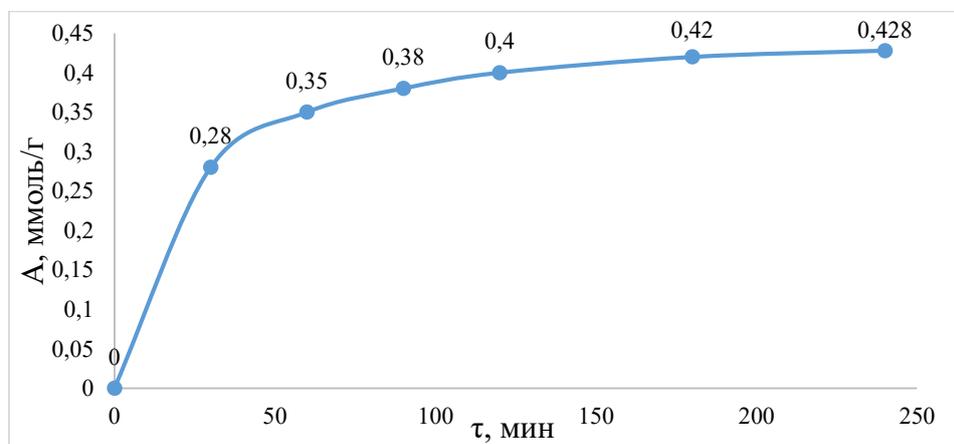


Рисунок 5.32 – Кинетическая зависимость процесса адсорбции ионов Ni^{2+} ООГ350

Обработкой кинетической зависимости процесса адсорбции ионов Ni^{2+} ООГ350 в рамках диффузионной модели Бойда рассчитывались значения коэффициента Био.

Таблица 5.34 – Начальные данные для построения кинетической кривой сорбции ионов Ni^{2+} ООГ350

C_p , ммоль/дм ³	tau мин	A ммоль/г
0,102	30	0,28
0,156	60	0,35
0,207	90	0,38
0,231	120	0,4
0,256	180	0,42
0,4	240	0,428

Построение диффузионной модели

Таблица 5.35 – Начальные данные для построения внешнедиффузионной кинетической модели сорбции ионов Ni^{2+} ООГ350

C_p , ммоль/дм ³	τ , мин	A , ммоль/г	A_∞	$F = A/A_\infty$	$-\lg(1-F)$
0,102	30	0,28	0,428	0,654	0,461
0,156	60	0,35	0,428	0,818	0,739
0,207	90	0,38	0,428	0,888	0,950
0,231	120	0,4	0,428	0,935	1,184
0,256	180	0,42	0,428	0,981	1,728
0,4	240	0,428	0,428	1,000	

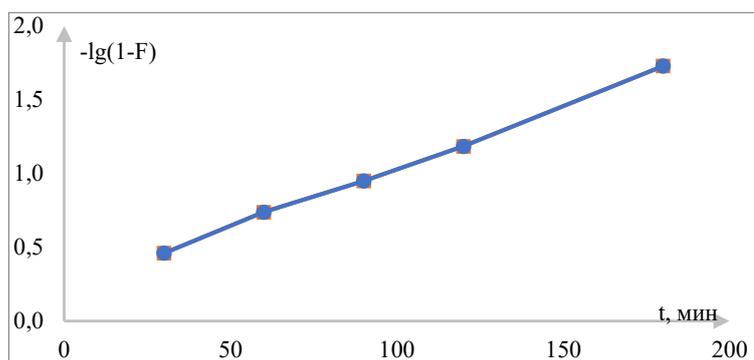


Рисунок 5.33 – График зависимости $-\log(1-F) = f(t)$

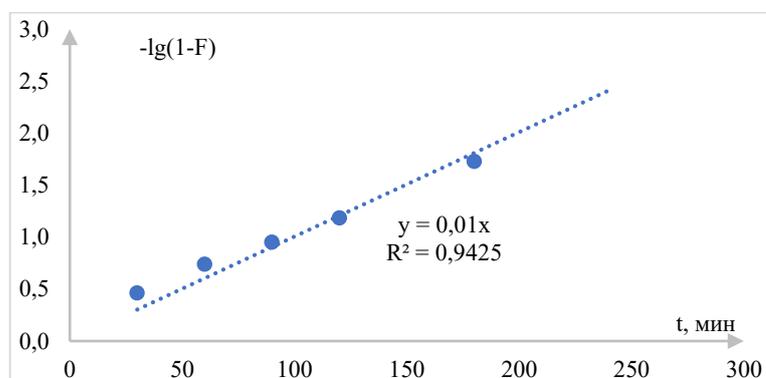


Рисунок 5.34 – Внешнедиффузионная кинетическая модель сорбции ионов Ni^{2+} ООГ350

Таблица 5.36 – Константа внешнедиффузионной кинетической модели сорбции ионов Ni^{2+} ООГ350

$\lg(1-F) = -\Upsilon \cdot t$	
$y = 0,01x$	
$\Upsilon =$	0,01

Коэффициент аппроксимации $R^2 = 0,9425$

Построение графика зависимости $A = f(t^{1/2})$

Таблица 5.37 – Начальные данные для построения внутридиффузионной кинетической модели сорбции ионов Ni^{2+} ООГ350

C_p , ммоль/дм ³	tau мин	A ммоль/г	$t^{1/2}$
0,102	30	0,28	5,477
0,156	60	0,35	7,746
0,207	90	0,38	9,487
0,231	120	0,4	10,954
0,256	180	0,42	13,416
0,4	240	0,428	15,492

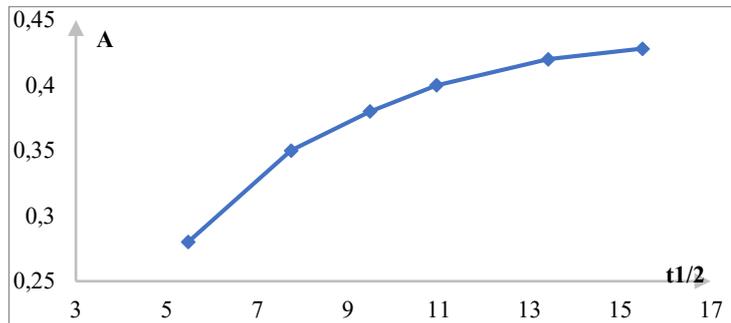


Рисунок 5.35 – График зависимости $A = f(t^{1/2})$

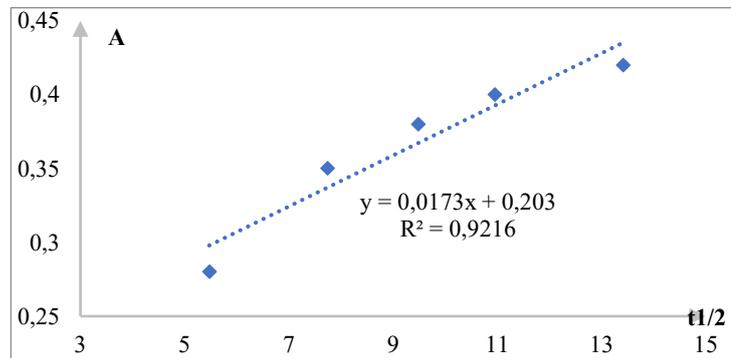


Рисунок 5.36 – Внутридиффузионная кинетическая модель сорбции ионов Ni^{2+} ООГ350

Таблица 5.38 – Константы внутридиффузионной кинетической модели сорбции ионов Ni^{2+} ООГ350

$A = K_d * t^{1/2} + L$			
$y = 0,0137x + 0,203$			
Kd=	0,0137	L=	0,203

Коэффициент аппроксимации $R^2=0,9216$

Построение графика зависимости $B_t = f(t)$

Таблица 5.39 – Начальные данные для построения графика зависимости $B_t = f(t)$

Ср, ммоль/дм ³	tau мин	A ммоль/г	A _∞	F = A/A _∞	B _t
0,102	30	0,28	0,28	0,654	0,610
0,156	60	0,35	0,28	0,818	1,198
0,207	90	0,38	0,28	0,888	1,728
0,231	120	0,4	0,28	0,935	2,279
0,256	180	0,42	0,28	0,981	3,500
0,4	240	0,428	0,28	1,000	3,500

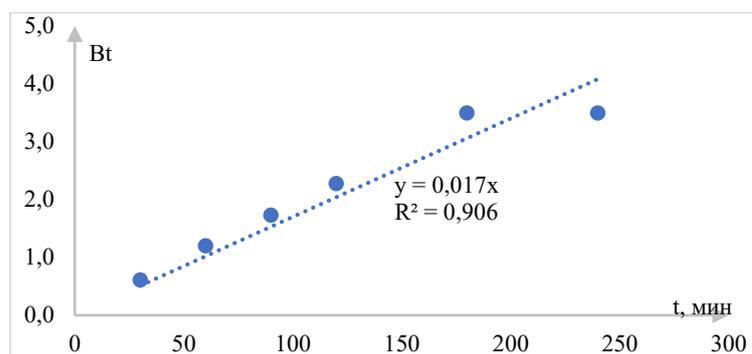


Рисунок 5.37 – График зависимости $B_t = f(t)$

Таблица 5.40 – Коэффициент внутренней диффузии

$B_t = (D_i * \pi^2/r^2) * t$	
$y = 0,017x$	
$D_i * \pi^2/r^2 =$	0,017

Коэффициент аппроксимации $R^2=0,906$

Построение кинетической кривой псевдопервого порядка

Таблица 5.41 – Начальные данные для построения кинетической кривой псевдопервого порядка

Ср, ммоль/дм ³	tau мин	A ммоль/г	A _∞	A _∞ - A	-log(A _∞ -A)
0,102	30	0,28	0,428	0,148	0,830
0,156	60	0,35	0,428	0,078	1,108
0,207	90	0,38	0,428	0,048	1,319
0,231	120	0,4	0,428	0,028	1,553
0,256	180	0,42	0,428	0,008	2,097
0,4	240	0,428	0,428	0	

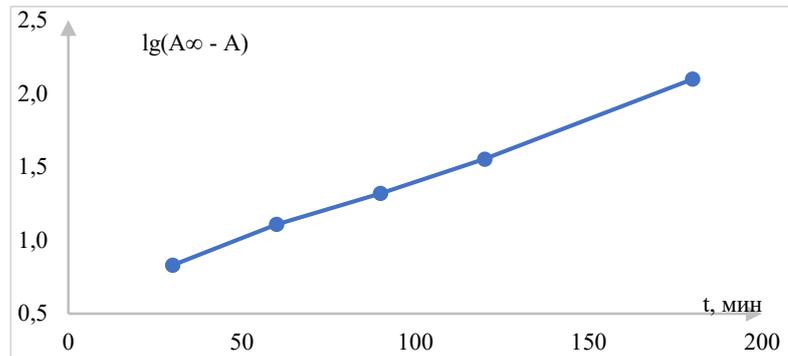
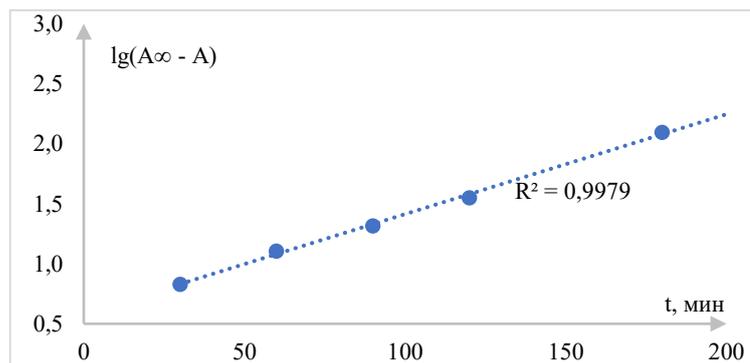
Рисунок 5.38 – График зависимости $\lg(A_{\infty} - A) = f(t)$ 

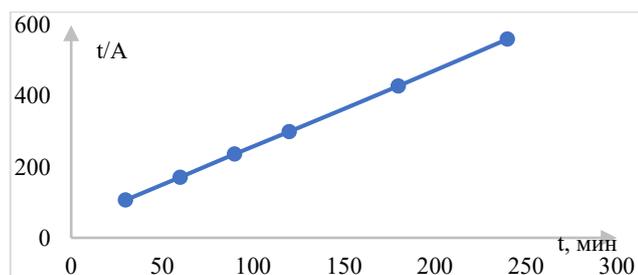
Рисунок 5.39 – Кинетическая модель сорбции псевдопервого порядка

Коэффициент аппроксимации $R^2 = 0,9979$

Построение кинетической кривой псевдовторого порядка

Таблица 5.42 – Начальные данные для построения кинетической модели псевдовторого порядка

C_p , ммоль/дм ³	τ , мин	A , ммоль/г	t/A
0,102	30	0,28	107,143
0,156	60	0,35	171,429
0,207	90	0,38	236,842
0,231	120	0,4	300,000
0,256	180	0,42	428,571
0,4	240	0,428	560,748

Рисунок 5.40 – График зависимости $t/A = f(t)$

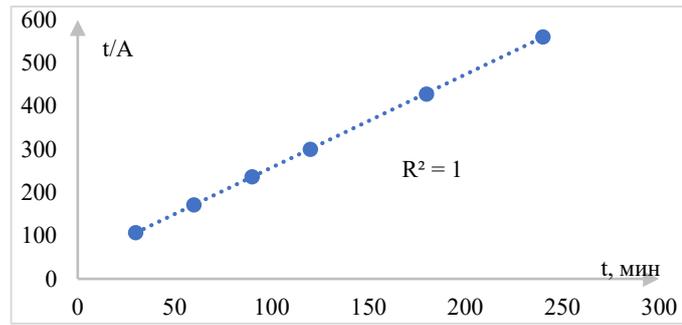


Рисунок 5.41 – Кинетическая модель сорбции псевд второго порядка
Коэффициент аппроксимации $R^2 = 0,986$

Таблица 5.43 – Расчёт коэффициента Био (Bi)

$$Bi = \frac{D_{вн} * r}{D_i * \delta * K_p} \quad (5.6)$$

Радиус частиц сорбента r (м)	0,00008
Толщина плёнки раствора вокруг гранул сорбента δ (см)	0,005
Коэффициент распределения K_p	1,07
Коэффициент внешней диффузии $D_{вн}$	$1,42667 * 10^{-9}$
Коэффициент внутренней диффузии D_i	$1,10237 * 10^{-11}$
Коэффициент Био Bi	1,93

Исходя из данных, представленных в таблице 5.43, коэффициент $Bi = 1,93$ (что больше 1, но меньше 10), это указывает на смешанный диффузионный контроль, где оба процесса (внешняя и внутренняя диффузия) оказывают сопоставимое влияние на кинетику адсорбции.

Отношение коэффициентов диффузии: $D_{вн}/D_i = 129,4 \rightarrow$ внутренняя диффузия значительно медленнее.

Внешняя диффузия: $\tau_{вн} = \delta^2/D_{вн} = (0,00005)^2/1,42667 \cdot 10^{-9} = 1,75$ с.

Внутренняя диффузия: $\tau_{внутр} = r^2/D_i = (0,00008)^2/1,10237 \cdot 10^{-11} = 580$ с.

Несмотря на то, что внутренняя диффузия в 80 раз медленнее (по времени), значение $Bi = 1,93$ показывает, что внешняя диффузия играет заметную роль из-за малой толщины пленки ($\delta = 50$ мкм).

Внутренняя диффузия остается критически важной из-за низкого D_i и относительно крупного размера частиц ($r = 80$ мкм).

В результате проведенного исследования механизма адсорбции в статических условиях были сделаны следующие выводы:

Результаты моделирования изотерм адсорбции демонстрируют, что процессы сорбции метиленового голубого, а также ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} на исследуемых сорбционных материалах наиболее адекватно описываются комбинацией моделей Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича. Это свидетельствует о следующих особенностях адсорбционного процесса: Локализованный характер сорбции: молекулы адсорбата фиксируются на дискретных активных центрах поверхности; формируется мономолекулярный слой с предельной степенью заполнения; отсутствуют значимые межмолекулярные взаимодействия в адсорбированном слое.

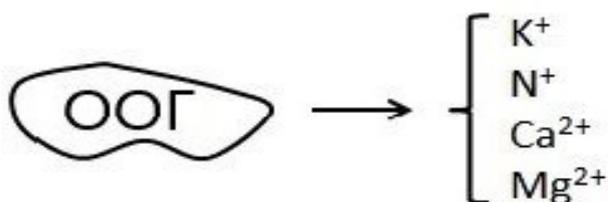
Динамическая природа процесса: наблюдается обратимость сорбции с постоянным обменом молекул между поверхностью и раствором; время удерживания адсорбата определяется энергией связи с активным центром; установлено равновесие между процессами адсорбции и десорбции.

Полученные данные подтверждают гипотезу о гетерогенности сорбционных центров и важной роли пористого строения материалов в исследуемых процессах.

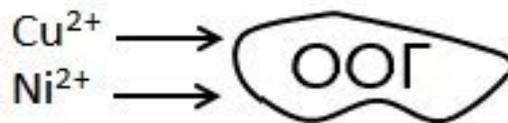
5.4. Предполагаемый механизм очистки

В результате проведенных экспериментов можно предположить, что в растворе одновременно может протекать очистка как по ионообменному, сорбционному, так и по реагентному механизму:

а) ионный обмен

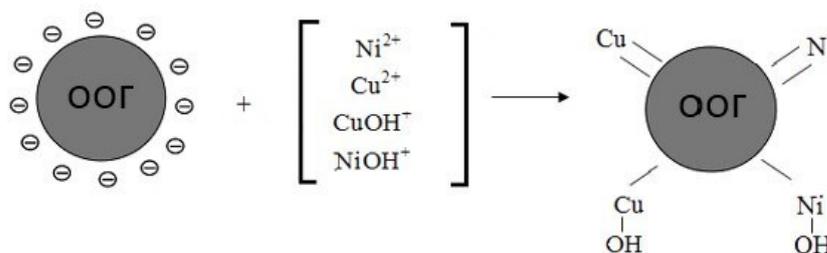


Вымывание щелочных и щелочноземельных катионов

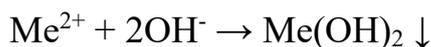


Поглощение ионов Ni^{2+} и Cu^{2+}

б) сорбционный механизм:



в) реагентный механизм:



где Me^{2+} – катионы Ni^{2+} , Cu^{2+} , A^{2-} – анионы.

Добавление ООГ, активированного при 350 °С, приводит к защелачиванию водной среды. В присутствии анионов (Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и др.) и ионов металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+}) это создает условия для соосаждения и образования новых соединений.

Вследствие повышения рН происходит гидролиз ионов металлов с образованием частиц типа MeOH^+ , $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Одновременно с этим возможно выпадение в осадок основных соединений: гидроксидов ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$) и основных солей (например, $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$, $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$).

Образующиеся гидроксидные и основные частицы металлов действуют как коагулянты, способствуя агрегации более мелких взвесей и коллоидных частиц. Этот синергетический процесс – сочетание химического осаждения, гидролиза и коагуляции – лежит в основе высокой эффективности очистки с использованием ООГ350.

Выводы

- Установлено, что наибольшая сорбционная емкость для всех исследуемых адсорбатов (метиленового голубого, ионов Cu^{2+} и Ni^{2+}) достигнута при термообработке отбеленной глины при температуре 350°С (ООГ350). Это связано с

формированием развитой пористой структуры и увеличением количества активных центров.

- Процессы адсорбции лучше всего описываются моделью Дубинина-Радушкевича, что свидетельствует о микропористой структуре сорбентов. Высокие значения коэффициентов корреляции ($R^2 > 0,9$) подтверждают соответствие моделей экспериментальным данным.

Проведенный анализ термодинамических параметров позволяет установить, что процесс сорбции характеризуется сложным многостадийным механизмом. Отрицательные значения энергии Гиббса (ΔG° в диапазоне от -5 до 0 кДж/моль) подтверждают самопроизвольный характер процесса, в то время как низкие значения энергии активации ($E < 5,5$ кДж/моль) свидетельствуют о лимитирующей роли диффузии в пористой структуре сорбента.

Значение показателя гетерогенности $n > 1$ указывает на неоднородное распределение активных центров на поверхности модифицированного материала, что согласуется с микропористой структурой, характерной для термически активированной отбеленной глины. Полученные данные хорошо описываются моделью Дубинина-Радушкевича и подтверждают перспективность использования ООГ350 в технологиях очистки сточных вод.

- Лимитирующей стадией процесса является внутренняя диффузия для ионов Cu^{2+} , что подтверждается значениями коэффициента Био ($B_i > 1$). В остальных случаях лимитирующей стадией процесса является смешанная диффузия. Кинетические данные хорошо описываются моделями псевдопервого и псевдовторого порядка, а также диффузионными моделями.

- ООГ350 демонстрирует максимальную сорбционную емкость для всех изученных загрязнителей, что делает его наиболее перспективным материалом для применения в системах очистки сточных вод от красителей и тяжелых металлов.

ГЛАВА 6. ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ЛАКОКРАСОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫМ ОТХОДОМ ОТБЕЛЬНОЙ ГЛИНЫ И УТИЛАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

6.1. Исследование процесса очистки сточных вод в производственных условиях с использованием термообработанного отхода отбелной глины

В рамках настоящего исследования была проведена апробация предложенного сорбционного метода в условиях, максимально приближенных к производственным. Объектом исследования являлись сточные воды, образующиеся после производства лакокрасочных материалов, полиграфических красок и мастик ООО «Белрегионцентр». Актуальность работы обусловлена необходимостью повышения эффективности локальных очистных сооружений предприятия, поскольку существующая технология не обеспечивает требуемой глубины очистки. Сточные воды после локальной очистки поступают на городские очистные сооружения с превышением нормативов, что негативно сказывается на их работе.

В качестве сорбционного материала использовался отход производства растительного масла – отбелная глина, подвергнутая термической обработке при температуре 350 °С. Термообработка приводит к обугливанию органических веществ, в результате чего материал приобретает свойства углеродсодержащего сорбента.

Исходные стоки, прошедшие неполную очистку, характеризовались следующими концентрациями загрязняющих веществ: ионы никеля – 0,95 мг/дм³, ионы меди – 0,82 мг/дм³, метиленовый голубой – 0,11 мг/дм³. Следует отметить, что предельно допустимые концентрации для сброса в рыбохозяйственные водоемы в Российской Федерации строго регламентированы и составляют для Cu^{2+} – 0,1 мг/л, а для Ni^{2+} – 0,01 мг/л. Метиленовый голубой также обладает токсичностью для гидробионтов даже при низких концентрациях.

Эксперимент проводился на объеме сточных вод 5 дм³. В модель сточной воды вносилась определенная навеска сорбента ООГ350 (варьировалась от 1,0 до

1,5 г/дм³). После перемешивания в течение 30 минут при температуре $24 \pm 0,5$ °С содержимое фильтровали через бумажный фильтр. Концентрации целевых загрязнений (Ni^{2+} , Cu^{2+} , МГ) в фильтрате определялись фотоколориметрическим методом.

Результаты эксперимента представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Результаты очистки модельных сточных вод сорбентом ООГ350

Ингредиент	Доза ООГ350, г/дм ³	Концентрация, мг/дм ³		Эффективность очистки, %
		До очистки	После очистки	
Ni^{2+}	1,0	0,46	0,0008	99,8
Cu^{2+}		0,54	0,009	98,3
МГ		0,20	0,029	85,5
Ni^{2+}	1,3	0,64	0,0098	98,6
Cu^{2+}		0,59	0,0011	99,8
МГ		0,20	0,012	94,0
Ni^{2+}	1,5	0,64	0,0096	98,5
Cu^{2+}		0,59	0,0012	99,7
МГ		0,20	0,008	96,0

Анализ данных показывает, что применение сорбционного материала ООГ350 позволяет достичь высокой степени очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Эффективность удаления ионов меди составила 98,3–99,8%, ионов никеля – 98,5–99,8%. Также наблюдается значительное снижение концентрации метиленового голубого на 85,5–96,0%. Наилучшие комплексные результаты по всем целевым загрязнениям демонстрирует доза СМ 1,5 г/дм³. Полученные данные подтвердили высокую эффективность сорбционного материала и полностью согласуются с результатами исследований, проведенных в Институте органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН. Акты испытаний и принятия к внедрению находятся в приложениях А, Б, В.

Таким образом, экспериментально подтверждена высокая эффективность использования термообработанного отхода отбелной глины (ООГ350) в качестве

сорбента для глубокой очистки сточных вод лакокрасочного производства от ионов тяжелых металлов и органических красителей.

Научные результаты введены в учебный процесс на кафедре промышленной экологии БГТУ им. В.Г. Шухова (приложение Г).

6.2. Разработка технологической схемы очистки сточных вод

На основании проведенных исследований разработана предполагаемая типовая блок-схема очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, сорбционным материалом, полученным из отхода отбелной глины (рисунок 6.2).

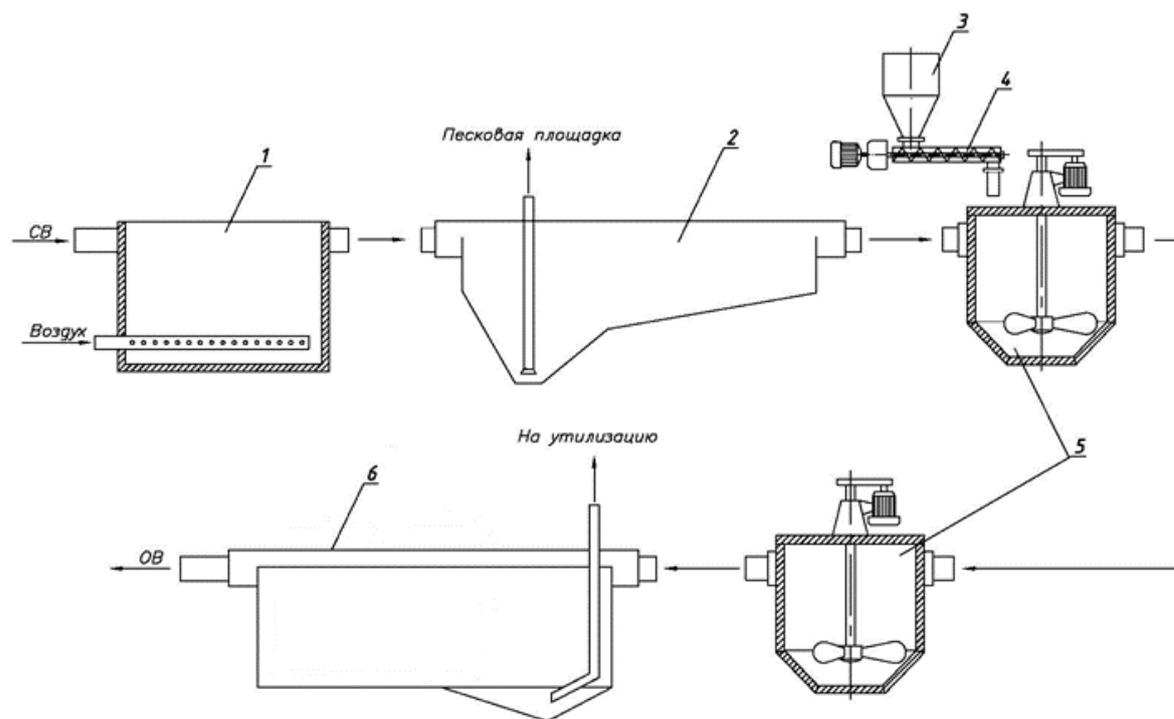


Рисунок 6.2 – Предполагаемая типовая схема очистки сточных вод:

1 – усреднитель с пневматическим перемешиванием, 2 – горизонтальная песколовка, 3 – расходный бункер сорбционного материала, 4 – устройство дозирования и подачи СМ, 5 – смесители пропеллерные, 6 – горизонтальный отстойник

На представленной схеме изображена комплексная система очистки сточных вод, включающая несколько ключевых технологических узлов. Процесс начинается с усреднителя (1), оборудованного системой пневматического перемешивания, который обеспечивает выравнивание состава и концентрации загрязнений в

поступающих сточных водах. Далее поток направляется в горизонтальную песколовку (2), где происходит удаление крупнодисперсных механических примесей и минеральных взвесей.

После механической очистки вода поступает в зону сорбционной обработки, где реализуется основной процесс удаления растворенных загрязнений. Из расходного бункера (3) через дозирующее устройство (4) в систему подается сорбционный материал. Точная дозировка адсорбента позволяет оптимизировать процесс и минимизировать расход материала.

Дозированный сорбент смешивается с водой в пропеллерных смесителях (5), обеспечивающих интенсивное взаимодействие адсорбента с загрязнениями. Конструкция смесителей способствует образованию устойчивой водно-сорбционной суспензии и максимальному контакту между фазами.

Далее смесь поступает в систему лотков (6), где происходит окончательное осаждение нагруженного сорбента и формирование осветленного потока очищенной воды. Особенностью данной схемы является рациональное сочетание механической и физико-химической очистки, обеспечивающее высокую эффективность удаления загрязнений при относительно простой конструкции аппаратов. Все технологические узлы соединены между собой в последовательную цепочку, что позволяет организовать непрерывный процесс очистки с минимальными энергозатратами.

6.3. Утилизация отработанного сорбционного материала

Осадок, образующийся после очистки сточных вод, содержащий извлеченные загрязняющие вещества, целесообразно использовать в производстве пигментов-наполнителей.

Пигменты-наполнители представляют собой порошкообразные вещества, которые могут быть как природными, так и синтетическими неорганическими соединениями. Эти вещества широко применяются в различных областях, таких как лакокрасочная промышленность, производство пластмасс, резины, ком-

паундов, а также как составляющие многих отделочных материалов в строительстве, бумажной и керамической промышленности и других отраслях.

Наполнители, применяемые в лакокрасочной промышленности, должны иметь высокую дисперсность, низкую маслосмкость, небольшую плотность, низкую твердость, дешевизну и высокую доступность, минимальное содержание водорастворимых примесей [161].

В таблице 6.1 приведены свойства некоторых материалов, используемых в настоящее время в промышленности в качестве пигментов-наполнителей.

Таблица 6.1 – Свойства некоторых наполнителей

Название	Плотность, кг/м ³	Маслосмкость	рН водной вытяжки
Барит	4500	6-10	8-9
Доломит	2850	15-19	10
Каолин	2540-2600	13-20	5-8
Мел	2710	10-14	9-10

Наполнители обычной дисперсности имеют размер частиц 5-30 мкм, а микронизированные – 1-5 мкм.

Полученный нами в ходе водоочистки отработанный СМ имеет состав близкий к указанному в таблице 6.1 и характеризуется следующими показателями: плотность - 2120 кг/м³; маслосмкость – 18 кг/кг; рН водной вытяжки – 7,5, то есть эти показатели сходны с указанными в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Состав отработанного сорбционного материала

Элемент	Содержание, %
SiO ₂	51,73
Al ₂ O ₃	18,39
TiO ₂	2,29
Fe ₂ O ₃	15,32
MgO	2,29
CaO	0,95
Na ₂ O	0,66
K ₂ O	8,31
Cu	0,06

Полученный осадок после водоочистки высушивали, растирали в фарфоровой ступке, просеивали через набор сит (ГОСТ12536-2014), отбирали фракцию менее 30 мкм и подвергали испытаниям на пригодность к использованию в качестве пигмента-наполнителя по технологии завода, производящего лакокрасочную продукцию (ООО «ГЭКОР+»), г. Белгород. Исследуемый нами осадок водоочистки испытывали по показателям, которые представлены в таблице 6.3.

Материал должен соответствовать требованиям ТУ 20.30.22-001-8640414-2024.

Таблица 6.3 – Результаты испытаний осадка водоочистки

Наименование показателей	Обозначение	Размерность	Требования по ТУ 20.30.22-001-8640414-2024	Результаты испытаний
				Краска масляная черная
Цвет	-	-	Должен быть в пределах допустимых отклонений	черный
Внешний вид покрытия	-	-	После высыхания должно образоваться ровное покрытие	соответствует
Массовая доля пленкообразующего вещества	M _п	%	21	18
Массовая доля летучего вещества	M _л	%, не более	25	24
Условная вязкость	У _в	сек., не менее	65-120	80
Массовая доля нелетучих компонентов	M _н	%, не более	58-93	76
Степень перетира	S _п	мкм, не более	70	64
Время высыхания при 105 °С	В _в	час при 20 ⁰ С, не более	24	2
Твердость	Т	у. е., не менее	0,05	2
Укрывистость невысушенной пленки	У	г/м ² , не менее для цвета	100	50
Стойкость покрытия к статическому воздействию воды	С _п	час., не менее	1	1
Условная светостойкость покрытия	У _с	час., не менее	2	2

Результаты испытаний отработанного СМ, проведенные по технологиям завода, производящего лакокрасочную продукцию (ООО «ГЭКОР+») показали, что исследуемый нами осадок имеет твердость - 2 у.е., массовую долю летучего вещества – 24 %, массовую долю пленкообразующего вещества – 18 %, что соответ-

ствуется требованиям по ТУ 2317-015-15822449-99 и его можно использовать в качестве пигмента-наполнителя в производстве лакокрасочных материалов. Акты испытаний и принятия к внедрению находятся в приложениях Д, Е.

6.4. Расчёт предотвращённого эколого-экономического ущерба окружающей среде в результате утилизации отхода отбельной глины

Расчет размера предотвращенного ущерба проводился на основании Приказа Минприроды России от 13.04.2009 г № 87 «Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства» [162,163].

В качестве примера для расчета размера предотвращенного ущерба принято предприятие ООО «Белрегионцентр» с расходом сточных вод $Q = 80000 \text{ м}^3/\text{год}$ или $219,2 \text{ м}^3/\text{сутки}$. Сброс сточных вод осуществляется в водный объект рыбохозяйственного значения. Стоки, прошедшие неполную очистку, на сбросе содержат: МГ – $0,11 \text{ мг/дм}^3$; Ni^{2+} – $0,95 \text{ мг/дм}^3$; Cu^{2+} – $0,82 \text{ мг/дм}^3$.

После внедрения предлагаемого способа очистки содержание загрязняющих веществ в воде на сбросе составит: МГ – $0,0001 \text{ мг/дм}^3$; Ni^{2+} – $0,01 \text{ мг/дм}^3$; Cu^{2+} – $0,001 \text{ мг/дм}^3$.

Расчет приведенной массы сброса и величина вреда, наносимого водному объекту до и после внедрения мероприятий представлены в таблицах 6.4, 6.5.

Таблица 6.4 – Расчет приведенной массы годового сброса загрязняющих примесей до проведения комплекса водоохраных мероприятий

№	Название вещества	$V = 91,2 \text{ м}^3/\text{час}$		Значения ПДК, мг/дм^3	$K_{\text{из}}$	H_i , руб/т	Y , руб./год
		Концентрация в сточных водах, мг/дм^3	Масса сброса M_i , т/год				
1	Никель (Ni^{2+})	0,95	0,76	0,01	1	4350	330,0
2	Медь (Cu^{2+})	0,82	0,66	0,001	5	240100	792330
4	Метиленовый голубой	0,11	0,088	0,001	5	240100	105644
							$Y = 913765 \text{ руб.}$

Таблица 6.5 – Расчет приведенной массы годового сброса загрязняющих примесей после проведения комплекса водоохраных мероприятий

№	Название вещества	$V = 91,2 \text{ м}^3/\text{час}$		Значения ПДК, мг/дм ³	$K_{из}$	H_i , руб/т	Y , руб./год
		Концентрация в сточных водах, мг/дм ³	Масса сброса M_i , т/год				
1	Никель (Ni^{2+})	< 0,01	0,008	0,01	1	4350	34,8
2	Медь (Cu^{2+})	< 0,001	0,0008	0,001	1	240100	192,08
4	Метиленовый голубой	< 0,001	0,0008	0,001	1	240100	192,08
						$Y = 459,76 \text{ руб.}$	

Предотвращенный ущерб $\Delta Y = 913765 - 459,76 = 913305,24 \text{ руб.}$

Выводы

- Использование термообработанного отхода отбелной глины в качестве сорбента доказало свою высокую эффективность в очистке сточных вод от ионов меди и никеля. Метод обеспечивает остаточные концентрации тяжелых металлов ниже ПДК и значительное сокращение объема шламовых отходов (на 30-40%) по сравнению с традиционными реагентными методами.

- Разработанная технологическая схема включает ключевые узлы (усреднитель, песколовку, систему дозирования и смесители), что позволяет организовать непрерывный и энергоэффективный процесс очистки. Комбинация механической и физико-химической очистки обеспечивает стабильное качество очищенной воды.

- Оработанный сорбционный материал после очистки сточных вод может быть успешно использован в качестве пигмента-наполнителя в лакокрасочной промышленности. Его свойства (плотность, маслосъемность, рН) соответствуют промышленным требованиям, что подтверждено испытаниями на предприятии ООО «ГЭКОР+»

- Внедрение предложенной технологии позволяет значительно снизить эколого-экономический ущерб окружающей среде. Расчеты показали, что предотвращенный ущерб для водного объекта рыбохозяйственного значения составляет около 913,3 тыс. рублей в год, что подтверждает экономическую целесообразность метода.

Заключение

Итоги выполненного исследования. Исследованы коллоидно-химические, ионообменные и сорбционные свойства материалов, полученных на основе термообработанного отхода отбелной глины. Определены оптимальные параметры получения модифицированных сорбентов. Для очистки воды рекомендуется применять материал, полученный при следующих условиях: температура термической модификации – 350 °С, длительность модифицирования – 30 мин. Доказано, что термообработка при температуре 350 °С приводит к значительному увеличению удельной поверхности по сравнению с ООГ250 и ООГ450. Исследована сорбционная способность материалов на основе термообработанной при различной температуре отхода отбелной глины. Максимальная сорбционная емкость наблюдается для термообработанного при 350 °С сорбционного материала: для ионов Ni^{2+} – 0,43 ммоль/г, для ионов Cu^{2+} – 0,41 ммоль/г, для красителя метиленового голубого – 0,28 ммоль/г.

Установлено, что исходное отрицательное значение ζ -потенциала образца ООГ350 (максимальное по модулю значение -29,2 мВ в интервале рН = 6,5–7,5) обусловлено наличием на поверхности частиц отрицательно заряженных функциональных групп $\equiv\text{Si-O}^-$ и $\equiv\text{Al-O}^-$, образующихся в результате диссоциации поверхностных гидроксильных групп. Наблюдаемое изменение ζ -потенциала с отрицательных значений на положительные при введении в систему ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} объясняется специфической адсорбцией этих катионов с образованием поверхностных комплексов типа $\equiv\text{Si-OCu}^+$. Различные концентрации перезарядки для ионов меди (50–70 мг/дм³) и никеля (150–180 мг/дм³) обусловлены различиями в механизмах их адсорбции: для Cu^{2+} характерно образование поверхностных комплексов, тогда как для Ni^{2+} значительный вклад вносит проникновение в межслоевые пространства с менее эффективной компенсацией заряда. Следует отметить, что величина ζ -потенциала определяется не только химической природой поверхностных групп, но и параметрами раствора (ионной силой, рН, концентрацией противоионов), что необходимо учитывать при интерпретации электрохимических свойств сорбента.

Установлено, что начальная стадия адсорбции наиболее точно описывается уравнением Дубинина-Радушкевича ($R^2 = 0,998$ для Ni^{2+} ; $0,963$ для Cu^{2+} и $0,986$ для МГ), что свидетельствует о ключевой роли физического объёмного заполнения микропор аморфной углеродной фазы. Низкие значения кажущейся энергии активации (3–5 кДж/моль), полученные в рамках этой модели, соответствуют лимитирующей стадии внутридиффузионного переноса в микропористой системе. Последующее прочное закрепление ионов происходит на активных центрах глинистой матрицы посредством ионообменных и хемосорбционных взаимодействий, что описывается моделью Фрейндлиха и обеспечивает высокую общую сорбционную ёмкость.

Анализ критерия Био показал, что процесс лимитируется внутренней диффузией с существенным вкладом внешнего массопереноса. Для красителя МГ ($Bi = 1,7$) и никеля ($Bi = 1,9$) наблюдается смешанный диффузионный контроль, тогда как для меди ($Bi = 2,3$) доминирует внутридиффузионный перенос. Отрицательные значения ΔG° подтверждают термодинамическую устойчивость процесса в целом. Таким образом, сорбция на композитном материале ООГ350 реализуется через двухстадийный механизм, сочетающий быстрый захват сорбата в углеродных микропорах и его прочное химическое связывание на мезопористой поверхности глинистой матрицы.

По результатам исследований разработана принципиальная технологическая схема водоочистки с использованием ООГ350.

Проведенная апробация разработанных сорбционных материалов по очистке технологической воды на ООО «Белрегионцентр», г. Старый Оскол, от ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} и МГ при исходных концентрациях $0,95$ мг/дм³, $0,82$ мг/дм³ и $0,11$ мг/дм³, соответственно, показала, что очищенная вода соответствует требованиям «Правил приема производственных сточных вод в системы канализации населенных пунктов». Полученные данные подтвердили высокую эффективность сорбционного материала и полностью согласуются с результатами исследований, проведенных в Институте органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН. На основании этого

предложена технологическая схема процесса очистки сточных вод с использованием ООГ350, которая будет принята к внедрению к 2030 г. Предложен способ использования образующегося осадка водоочистки в качестве пигмента-наполнителя в производстве лакокрасочных материалов.

Предотвращенный эколого-экономический ущерб при очистке сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов и краситель МГ, в водные объекты в расчете на 80000 м³/год составляет около 1 млн рублей в год.

Теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы **могут быть рекомендованы** для использования для очистки сточных вод на предприятиях лакокрасочной, текстильной, легкой промышленности, металлургических предприятиях РФ, а также в учебном процессе высших учебных заведений при подготовке студентов направлений «Природообустройство и водопользование», «Техносферная безопасность».

Перспективы дальнейших исследований. На основании полученных результатов перспективными направлениями дальнейших исследований являются: изучение сорбционной способности модифицированной отбеленной глины в отношении других приоритетных загрязнителей (ионы Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, мышьяк, антибиотики, пестициды, ПАУ) в многокомпонентных системах; разработка композитных материалов на основе ООГ с наночастицами и магнитными компонентами для повышения эффективности и селективности; создание методов регенерации отработанного сорбента и извлечения ценных металлов; проведение технико-экономического обоснования внедрения технологии в промышленных масштабах; а также оценка долгосрочной стабильности и экологической безопасности осадка, используемого в качестве пигмента-наполнителя.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

В работе были использованы следующие сокращения:

СМ – сорбционный материал;

МГ – краситель метиленовый голубой;

ООГ – отход отбеленной глины;

ООГ250 – отход отбеленной глины, подвергнутый термообработке при температуре 250 °С;

ООГ350 – отход отбеленной глины, подвергнутый термообработке при температуре 350 °С;

ООГ450 – отход отбеленной глины, подвергнутый термообработке при температуре 450 °С;

ТГ – термогравиметрия;

ДТА – дифференциально-термический анализ;

ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия;

РФА – рентгенофазовый анализ;

ИК-спектр – инфракрасный спектр;

ИТМ – ионы тяжелых металлов;

ПДК – предельно-допустимая концентрация;

БЭТ – Брунауэра-Эммета-Теллера;

Суд – удельная поверхность.

Библиографический список

1. *Кормош, Е. В.* Использование природных глин белгородской области для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Е. В. Кормош. – Белгород: Белгородский университет кооперации, экономики и права, 2014. – 81 с.
2. *Брославский, Л. И.* Техническое регулирование и стандартизация качества продукции и безопасности окружающей среды. Законы и реалии России, США и Евросоюза: монография / Л. И. Брославский. – Москва: Проспект, 2017.
3. *Hotamov, M.* Coagulation-flocculation properties of dispersions formed by aluminum-containing coagulants and compositions based on their based in the processes of purification of waste water of sericulture / М. Hotamov // *Universum: технические науки.* – 2023. – No. 3-5(108). – P. 32-36.
4. *Молодкина, Л. М.* Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды / Л. М. Молодкина // Санкт-Петербург: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого" - 2023. – 183 с. – ISBN 978-5-7422-8127-6.
5. *Ординарцев, Д. П.* Адсорбционное извлечение ванадия, молибдена и вольфрама из кислых растворов на модифицированном монтмориллоните / Д. П. Ординарцев, А. В. Свиридов, В. В. Свиридов // *Журнал физической химии.* – 2018. – Т. 92, № 10. – С. 1648-1652.
6. *Sapronova, Zh.* Sewage treatment in megacities by modified chestnut tree-waste / Zh. Sapronova, S. Sverguzova, K. Sulim, A. Svyatchenko, E. Chebotaeva // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* – 2018. – 022058(365) – 7 p.
7. *Sapronova, Zh.A.* Nanocomposite carbon-bearing sorption material / Zh.A. Sapronova, S.V. Svergusova, E.V. Fomina // *AdvanCps in Engineering Research.* – 2017. – Vol. 133. – P. 728-733.
8. *Eckhard Worch.* Adsorption Technology in Water Treatment Fundamentals, Processes, and Modeling/ Eckhard Worch. – 2012. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston. – 319 p.

9. Сапронова, Ж.А. Активация техногенных и природных материалов для очистки сточных вод / Ж.А. Сапронова, С.В. Свергузова. – Palmarium academicpublishing, 2017. – 288 с.
10. Pintor, A.M. Use of cork byproducts as sorbents for oil and grease removal from industrial wastewaters: PhD dissertation. Department of chemical engineering, faculty of engineering, university of Porto, 2014. – 158 p.
11. Сапронова, Ж.А. Разработка комплексной технологии очистки сточных вод нефтехимических предприятий на основе активированных отходов сахарной промышленности на примере Белгородской области. дисс... д-ра техн. наук: 03.02.08. / Ж.А. Сапронова. – Уфа, 2016. – 341 с.
12. Ebtesam, A. Adsorption of acetic acid on activated carbon prepared from coke / A. Ebtesam, A. Adel, M. Tammam // Аллея науки. – 2020. – Vol. 1, No. 7(46). – P. 10-14.
13. Домрачева, В.А. Ресурсосберегающая технология очистки сточных вод от нефтепродуктов / В.А. Домрачева, В.В. Трусова // Водоочистка. – 2015. – № 5. – С. 51-54.
14. Maebh, A.G. The potential for the use of waste products from a variety of sectors in water treatment processes / A.G. Maebh, E. Clifford, M.G. Healy // Journal of Cleaner Production. – 2016. – 137. – Pp. 788-802.
15. Фетисов, Р.О. Сорбционная очистка сточных вод от СПАВ отходом производства сахарной промышленности - сатурационным осадком. дисс...канд. техн. наук: 03.02.08. / Р.О. Фетисов. – Белгород, 2015. – 148 с.
16. Hoai, N.T. Oil Spill Cleanup using Stearic-acid-modified Natural Cotton / N.T. Hoai, N.N. Sang, T.D. Hoang, J. Mater // Environ. Sci. – 2016. – N. 7. – P. 2498-2504.
17. Сотиров, М.Ф. Способ модификации нефтеулавливающих сорбентов на основе натуральных органических материалов / М.Ф. Сотиров, А.В. Басов, В.В. Горелов, В.Н. Басов // Вестник Пермского государственного технического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2011. – № 12. – С. 198-201.
18. Suteu, D. Agricultural waste corn cob as a sorbent for removing reactive dye

orange 16: equilibrium and kinetic study / D. Suteu, T. Malutan, D. Bilba // *Cellulose Chem. Technol.* – 2011. – № 45 (5-6). – P. 413-420.

19. *Annunciado, T.R.* Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills / T.R. Annunciado, T.H.D. Sydenstricker, S.C. Amico // *Marine Pollution Bulletin.* – 2005. – № 50. – P. 1340–1346.

20. *Шайхиев, И.Г.* Исследование хвои сосновых деревьев в качестве сорбционных материалов для удаления нефти и масел с водной поверхности / И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова, К.И. Шайхиева // *Вестник технологического университета.* – 2017. – Т. 20. – № 3. – С. 183-186.

21. *Алексеева, А.А.* Применение листового опада для удаления пленки нефти с поверхности воды / А.А. Алексеева, С.В. Степанова // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2014. – № 22. – С. 304-306.

22. *Алексеева, А.А.* Применение листового опада в качестве основы сорбционного материала при ликвидации аварийных разливов нефти с поверхности воды: дис..канд. техн. наук: 03.02.08. / А.А. Алексеева. – Казань, 2017. – 159 с.

23. *Eyyubova, E. J.* Adsorption of Fe (III) ions on modified adsorbent: adsorption isotherms / E. J. Eyyubova, Kh. J. Nagiyev, S. E. Mammadov [et al.] // *Azerbaijan Chemical Journal.* – 2022. – No. 4. – P. 33-42.

24. Сүт өндүрүүдө агып чыккан сууларды тазалоодо адсорбция методун колдонуу // *Vestnik of the Kyrgyz National Agrarian University K.I. Scriabin.* – 2017. – No. 1(42). – P. 130-135.

25. *Брусницына, Л.А.* Извлечение тяжелых цветных металлов из промышленных стоков и их утилизация из технологических растворов / Л.А. Брусницына, С.М. Мурзин // *Техносферная безопасность.* – 2016. – № 3 (12) – 5 с.

26. *Al-Shahrani S.S.* Treatment of Wastewater Contaminated with Nickel Using Khulays Activated Bentonite / S.S. Al-Shahrani // *International Journal of Engineering & Technology.* – 2012. – Vol. 12. – No.04. – Pp. 14-18.

27. *Dexkanova, N.* Isotherm, differential heat, entropy and thermal equilibrium of adsorption of carbon disulfide on zeolite Lix / N. Dexkanova, M. Bakhtiyorova // *Universum: chemistry and biology.* – 2024. – No. 5-2(119). – P. 54-59.

28. *Stanley, E. Manahan. Environmental chemistry. 7th ed / Stanley E. Manahan // Lewis Publishers, 2000. – 876 p.*
29. *Толмачев, А. М. Адсорбция газов, паров и растворов. I. Термодинамика адсорбции / А. М. Толмачев // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 136-150.*
30. *Ле, Д. Т. Использование нескольких моделей адсорбции для анализа изотермы адсорбции L-пролина однослойными углеродными нанотрубками / Д. Т. Ле, А. В. Чу, Т. А. Кхук // A Posteriori. – 2025. – № 2. – С. 5-8.*
31. *Bradl, H.B. Heavy Metals in the Environment / H.B. Bradl // Elsevier Ltd., 2005 – 263 p.*
32. *Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Высш. школа, 1981. – 679 с.*
33. *Wieser Michael E. Atomic weights of the elements 2011(IUPAC Technical Report)/ Michael E. Wieser, Norman Holden, Tyler B. Coplen, John K. Böhlke, Michael Berglund, Willi A. Brand et al. // Pure Appl. Chem. – 2013. – Vol. 85. – №. 5. – pp. 1047–1078.*
34. *Колмачихина, О.Б. Комбинированная технология переработки окисленных никелевых руд (на примере Серовского месторождения): дисс...канд. техн. наук.: 05.16.02 / О.Б. Колмачихина. – Екатеринбург, 2018. – 132 с.*
35. *Khankhasaeva, S. Ts. Adsorption of methanyl Yellow dye on Fe-modified bentonite clay / S. Ts. Khankhasaeva, S. V. Badmaeva // ChemChemTech. – 2022. – Vol. 65, No. 5. – P. 23-29.*
36. *Куликов, Н.И. Теоретические основы очистки воды / Н.И. Куликов, А.Я. Найманов, Н.П. Омельченко, В.Н. Чернышев. – Донецк: Ноулидж, 2009. – 298 с.*
37. *Романова, В. В. Массообмен в двухфазном потоке в системе жидкость-жидкость в микрореакторе при снарядном режиме течения / В. В. Романова, Р. Ш. Абиев // Актуальные проблемы недропользования: Тезисы докладов XX Всероссийской конференции-конкурса студентов выпускного курса и аспирантов, Санкт-*

Петербург, 02–06 декабря 2024 года. Том 1. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, 2025. – С. 169-171. – EDN FSEINR.

38. Куралесин, А. В. Исследование методов очистки производственных стоков от ионов тяжелых металлов / А. В. Куралесин, Н. Н. Злобина // E-Scio. – 2020. – № 3(42). – С. 546-553. – EDN UPWDJC.

39. Машкова, Л. П. Загрязнение пресноводных экосистем металлами и некоторыми другими элементами. О монографии Т.И. Моисеенко, Л.П. Кудрявцевой и Н.А. ГАШКИНОЙ "Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология" / Л. П. Машкова, С. А. Остроумов, А. И. Щеглов // Вода: химия и экология. – 2009. – № 9(15). – С. 32-36. – EDN LSRBCZ.

40. Förstner, U. Metal Pollution in the Aquatic Environment / U. Förstner, G. T. W. Wittmann. - 2nd ed. - Berlin: Springer-Verlag, 2012. - 486 p.

41. Водяницкий, Ю. Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах / Ю. Н. Водяницкий; Почвенный институт имени В.В. Докучаева. – Москва: Почвенный институт имени В.В. Докучаева, 2008. – 164 с. – ISBN 978-5-85941-267-9.

42. Tchounwou, P.B. et al. Heavy Metal Toxicity and the Environment // Molecular, Clinical and Environmental Toxicology. 2012. Vol. 101. P. 133-164.

43. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации». - М.: Минприроды России, 2022. - 500 с.

44. Salomons, W. Environmental Impact of Metals Derived from Mining Activities // Journal of Geochemical Exploration. 1995. Vol. 52, Issues 1-2. P. 5-23.

45. Водный кодекс Российской Федерации от 3 июня 2006 г. № 74-ФЗ (ред. от 14.07.2022) // Официальный интернет-портал правовой информации (pravo.gov.ru). – URL: <https://public.pravo.gov.ru> (дата обращения: 21.03.2025). – Ст. 56. – Текст: электронный.

46. Методические указания по оценке степени загрязнения водных объектов тяжелыми металлами: утв. Росгидрометом 15.03.2010 № 34. - [Б. м.: б. и.], 2010. - 48 с.

47. *Alloway, B.J.* Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. 3rd ed. - Dordrecht: Springer, 2013. - 614 p.

48. *Патин, С.А.* Загрязнение морских экосистем тяжелыми металлами. - М.: ВНИРО, 2015. - 212 с.

49. *Свергузова, С. В.* Использование пыли электросталеплавильных печей для очистки сточных вод от ионов никеля и меди / С. В. Свергузова, О. Д. Лашина // Экология и промышленность России. – 2008. – № 4. – С. 46-47.

50. *Халилова, А. А.* Биологический мониторинг процессов очистки никель- и хромсодержащих сточных вод: специальность 03.02.08 "Экология (по отраслям)": диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Халилова Альбина Айратовна. – Казань, 2013. – 117 с.

51. *Давыдова, С.Л.* Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века / С.Л. Давыдова, В.И. Тарасов. – М.: РУДН, 2002. – 141 с.

52. *Курляндский, Б. А.* Общая токсикология /В. А. Филов, В. С. Безель [и др.]; Под редакцией Б.А. Курляндского, В.А. Филова. – Москва: Издательство "Медицина", 2002. – 608 с. – ISBN 5-225-04609-6. – EDN UCPJXP.

53. *Khankhasaeva, S. Ts.* Adsorption of methanyl Yellow dye on Fe-modified bentonite clay / S. Ts. Khankhasaeva, S. V. Badmaeva // ChemChemTech. – 2022. – Vol. 65, No. 5. – P. 23-29.

54. *Терек, С. В.* Модификация сорбентов для эффективного извлечения никеля из сточных вод / В. А. Грабельных, Е. П. Леванова [и др.] // Безопасность регионов - основа устойчивого развития. – 2012. – Т. 1-2. – С. 128-131.

55. *Пимнева, Л. А.* Сорбционная очистка промышленных сточных вод от ионов марганца и никеля / Л. А. Пимнева, М. Н. Королева // Международный журнал экспериментального образования. – 2015. – № 3-1. – С. 83-84.

56. *Лазарев, С. И.* Извлечение цинка, меди, никеля и кобальта из сточных вод гальванических производств методом электронанофильтрации / И. В. Хорохорина, К. В. Шестаков, Д. С. Лазарев // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94, № 8. – С. 1059-1064.

57. Курдюмов, В. Р. Извлечение ионов никеля из сточных вод и промышленных растворов (обзор) / В. Р. Курдюмов, Г. И. Мальцев, К. Л. Тимофеев // Химия в интересах устойчивого развития. – 2022. – Т. 30, № 2. – С. 123-143.

58. Энхтур, Д. Извлечение ионов цинка, меди, никеля из сточных вод / Д. Энхтур, О. И. Бахирева // Химия. Экология. Урбанистика. – 2024. – Т. 1. – С. 367-370.

59. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования»: утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 27.04.2003. - Москва: Минздрав России, 2003. - Текст: электронный.

60. СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы содержания вредных веществ в воде водных объектов" (утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 № 2).

61. Багян, А.Н. Основы общей и экологической токсикологии / А.Н. Батян, Г.Т. Фруммин, В.Н. Базылев. – СПб.: Спец. лист, 2009. – 352 с.

62. Fernández-Luqueño, Fabián. Heavy metal pollution in drinking water - a global risk for human health: A review / Fabián Fernández-Luqueño, Fernando López-Valdez, Prócoro Gamero-Melo, Silvia LunaSuárez, Elsa Nadia Aguilera-González et al. // African Journal of Environmental Science and Technology. – 2013. – Vol. 7(7). – pp. 567-584.

63. WHO. Nickel in Drinking-water // Guidelines for Drinking-water Quality. 4th ed. – Geneva, 2011. – P. 315–318.

64. Djaenudin, Widyarani. Removal of nickel ion from electroplating wastewater using double chamber electrodeposition Cpl (DCPC) reactor partitioned with water hyacinth (*Eichhorniacrassipes*) leaves / Djaenudin, Widyarani, H. R. Hariyadi, D. R. Wulan, S. Cahyaningsih / IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2017. – 60. – 7 p.

65. Sonali, R. Dhokpande. Research for Removal of Nickel from Waste Water - A Review / Sonali R. Dhokpande, Dr. Jayant P. Kaware, Sunil J. Kulkarni // International

Journal of ScienCp, Engineering and Technology Research (IJSETR). – 2013. – Vol. 2. – Is. 12. – pp. 2162-2166.

66. *Яковлев, С.В.* Водоотведение и очистка сточных вод / С.В. Яковлев, Ю.В. Воронов. – М.: АСВ, 2004. – 704 с.

67. *Коган, Б.И.* Современные способы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Б.И. Коган. – М.: Цветинформация, 1975. – 38 с.

68. *Меркушев, Ю. Н.* Технологии извлечения меди, никеля, цинка из отработанных концентрированных растворов / Ю. Н. Меркушев, В. Г. Маклецов, В. Г. Петров // Гальванотехника, обработка поверхности и экология: тезисы докладов Всесоюзной научно-практической конф., 2002. – Москва: Издательский центр РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2002. – С. 74.

69. *Филатова, Е.Г.* Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах / Е.Г. Филатова // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2015. – № 2 (13). – С. 907-109.

70. *Никифорова, Л.О.* Влияние тяжелых металлов на процессы биохимического окисления органических веществ: теория и практика / Л.О. Никифорова, Л.М. Белопольский. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 78 с.

71. *Русова, Н. В.* Углеродные сорбенты как перспективные материалы для удаления тяжелых металлов из водных сред / Н. В. Русова, О. В. Асташкина, А. А. Лысенко // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. – 2013. – № 4. – С. 7-11.

72. *Пимнева, Л. А.* Применение глинистых минералов для очистки природных и промышленных сточных вод / Л. А. Пимнева // Успехи современного естествознания. – 2023. – № 11. – С. 186-191.

73. *Muthusamy, P.* Removal of Nickel ion from Industrial Waste Water using Maize Cob / Muthusamy P., Murugan S., Manothi Smitha // ISCA Journal of Biological ScienCps. – 2012. – 1(2). – pp. 7-11.

74. *Шилина, А.С.* Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного

алюмосиликатного адсорбента / Шилина А.С., Милинчук В.К. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. –Т. 10. – Вып. 2. – С. 237-245.

75. *Грицак, Ю.П.* Промышленность стран мира: уровни развития и типы структур / Грицак Ю.П. // Регіон: стратегія та пріоритети. – 2007. – № 5. – С. 34-43.

76. *Евлантьев, С.С.* Исследование методов очистки сточных вод текстильного производства от красителей / С.С. Евлантьев, А.А. Войтюк, Н.А. Сахарова // Научный потенциал регионов на службу модернизации. Астрахань: АИСИ. – 2012. – № 2 (3). – С. 111-113.

77. *Калинников, Ю.А.* Природные красители и вспомогательные вещества в химико-текстильных технологиях - реальный путь повышения экологической чистоты и эффективности производства текстильных материалов / Ю. А. Калинин, И. Ю. Вашурина // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI. – № 1. – С.77-87.

78. *Суша, О.В.* Экологические аспекты текстильных предприятий / О.В. Суша, Л.Н. Цуприк // Сборник материалов 72-й студенческой научно-технической конференции (20-28 апреля 2016 г., Минск). – С. 93-96.

79. *Рокотянская, В.В.* Анализ влияния антропогенных факторов промышленного производства на окружающую среду (на материалах легкой промышленности) / В.В. Рокотянская, М.В. Россинская // Вестник Адыгейского государственного университета. Серия 5: Экономика. – 2011. – №2. – С. 253-260.

80. *Мамедова, О.О.* Разработка технологии очистки сточных вод текстильного производства / О.О. Мамедова, А.В. Шестопапов // X Міжнародна науково-практична студентська конференція магістрантів Матеріали конференції. – 2016. – Ч. 3. – С. 43-44.

81. *Черенович, Н.А.* Анализ методов очистки сточных вод от красителей/ Н.А. Черенович, М.В. Пилипенко, В.И. Романовский // Актуальные проблемы экономики строительства: материалы 72-й студенческой научно-технической конференции (Минск, 17-20 мая 2016 г.). Минск: БНТУ. –2017. – С. 77-80.

82. *Ельников, Д.А.* Очистка сточных вод от синтетических и органических

красителей отходом производства дисахаридов: автореф. дисс...канд. техн. наук: 03.02.08 / Д.А. Ельников. – Пенза, 2013. – 19 с.

83. *Рамазанова, Г.Р.* Сорбционно-спектроскопическое определение синтетических анионных пищевых красителей: автореф. дисс...канд. хим. наук: 02.00.02 / Г.Р. Рамазанова. – Москва, 2016. – 22 с.

84. *Свергузова, С. В.* Комплексное влияние технологических факторов на процесс извлечения красителя метиленового голубого из модельного раствора / С. В. Свергузова, **Р. Р. Гафаров**, И. Г. Шайхиев [и др.] // Российский химический журнал. – 2024. – Т. 68, № 2. – С. 60-66. (CA(pt), Springer, WoS(SCIE), Scopus Q4).

85. *Карпов, В.В.* Современное состояние производства и потребления красителей / В.В. Карпов, А.Е. Белов // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI. – № 1. – С. 67-71.

86. *Nabi, Bidhendi G.R.* Evaluation of industrial dyeing wastewater treatment with coagulants and polyelectrolyte as a coagulant aid / G.R. Nabi Bidhendi, A. Torabian, H. Ehsani, N. Razmkhah // J. Environ. Health. Sci. – 2007. – Vol. 4. – Is. 1. – P. 29-36.

87. *Кручинина, Н.Е.* Исследование процессов обесцвечивания и деструкции красителей / Н.А. Кручинина, Н.А. Тимашева, Н.А. Иванцова, М.В. Габленко // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград, 2011. – Т. 3. – 470 с.

88. *Gonawala, H. Kartik.* Removal of Color from Different Dye Wastewater by Using Ferric Oxide as an Adsorbent / Kartik H. Gonawala, Mehali J. Mehta // Int. Journal of Engineering Research and Applications, 2014. – Vol. 4. – Is. 5 (Version 6). – P. 102-109.

89. *Balcioglu, I.A.* Partial oxidation of reactive dyestuffs and synthetic textile dye-bath the 03 and 03/H₂O₂ processes / I.A. Balcioglu, I. Arslan // Water Science and Technology. – 2001. – Vol. 43. – Is. 2. – P. 221-228.

90. *Meric, S.* Removal of color and COD from a mixture of four reactive azo dyes using fenton oxidation process / S. Meriç, D. Kaptan, O. Tünay. // J. Environ. Sci. and Health. – 2003. – Vol. 38. – Is. 10. – P. 2241-2250.

91. *Hussein, Falan H.* Photocatalytic treatment of textile industrial wastewater /

- Falan H. Hussein, Thekra A. Abass // *Ind. J. Chem. Sci.* – 2010. – № 8 (3). – P. 135-1364.
92. Ушницкая, Н. Н. Исследование свойств глинистого сырья методами физико-химического анализа / Н. Н. Ушницкая, А. Е. Местников // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова.* – 2024. – № 4. – С. 16-25.
93. Ушницкая, Н. Н. Физико-химический анализ глинистого сырья Якутии / Н. Н. Ушницкая, А. Е. Местников // *Успехи современного естествознания.* – 2022. – № 10. – С. 124-129.
94. Середин, В. В. Изменение масс связанной воды в глинах при сжатии / В. В. Середин, Т. Ю. Паршина // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело.* – 2017. – Т. 16, № 1. – С. 23-32.
95. Крайнов, А. В. Основные типы и условия формирования каолинитов из глин осадочного чехла Воронежской антеклизы / А. В. Крайнов, А. Д. Савко // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология.* – 2023. – № 4. – С. 18-27.
96. Королев, В. А. История изучения электроповерхностных явлений на кафедре инженерной и экологической геологии МГУ имени М.В. Ломоносова / В. А. Королев // *Инженерная геология.* – 2022. – Т. 17, № 1. – С. 6-17.
97. Котляр, А. В. Характеристика камнеподобных глинистых пород как сырья для производства строительной керамики / А. В. Котляр // *Строительные материалы.* – 2022. – № 4. – С. 31-37.
98. Герасин, В. А. Структура формирующихся на Na⁺-монтмориллоните слоев поверхностно-активных веществ и совместимость модифицированной глины с полиолефинами / В. А. Герасин, Ф. Н. Бахов, Н. Д. Мерекалова [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* – 2005. – Т. 47, № 9. – С. 1635-1651.
99. Горбунова, Н. М. Модифицирование химического состава бентонитоподобных глин / Н. М. Горбунова, А. И. Везенцев, М. С. Чепчуров // *Вестник Технологического университета.* – 2020. – Т. 23, № 5. – С. 36-41.
100. Рахимова, Н.Р. Исследование влияния добавок термоактивированных

глин со средним содержанием глинистых минералов на коррозионную стойкость портландцементного камня / Н. Р. Рахимова, Р. Р. Сагдиев, А. Ф. Ахметгараева, А. Н. Хизбуллина // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2021. – № 10(754). – С. 25-33.

101. *Пимнева, Л. А.* Кинетика сорбции ионов марганца на каолините / Л. А. Пимнева, И. Н. Полешук, А. А. Решетова, Е. Л. Усова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2024. – Т. 24, № 4. – С. 500-511.

102. *Чантурия, В. А.* Сорбция редкоземельных элементов на модифицированном сапоните / В. А. Чантурия, В. Г. Миненко, А. Л. Самусев [и др.] // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2024. – № 3. – С. 145-154.

103. *Бочкарев, Г. Р.* природный сорбент для Удаления стронция из воды / Г. Р. Бочкарев, Г. И. Пушкарева // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2012. – № 3(51). – С. 36-40.

104. *Ульрих, Д. В.* Природные сорбенты технологиях ремедиации / Д. В. Ульрих, М. Н. Брюхов, Г. О. Жбанков [и др.] // Вода: химия и экология. – 2014. – № 3(69). – С. 96-100.

105. *Войтко, И. И.* Сорбция никеля из углеводородных растворов на глинистых минералах / И. И. Войтко, Н. М. Манчук, Е. В. Баглей [и др.] // Вестник Национального Авиационного Университета. – 2012. – Т. 4, № 53. – С. 143-145.

106. *Фоменко, А. И.* Использование природных сорбентов для очистки питьевой воды / А. И. Фоменко // Безопасность жизнедеятельности. – 2021. – № 11(251). – С. 16-21.

107. *Кузнецова, Н. С.* Модификация природного цеолита для улучшения сорбционных свойств по бенз(а)пирену / Н. С. Кузнецова, Ю. О. Риккер, М. В. Кобылкин, З. Г. Дарбинян // Международный научно-исследовательский журнал. – 2024. – № 6(144).

108. *Лазурина, М. А.* Современные сорбенты на основе вермикулита. Физико-химические и сорбционные свойства / М. А. Лазурина // Инновации и инвестиции. – 2025. – № 2. – С. 654-657.

109. Сапронова, Ж. А. особенности глинистых минералов / Ж. А. Сапронова, М. Ж. Гомес // Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов: Сборник докладов III Международной молодежной научной конференции, Белгород, 10–11 ноября 2015 года. Том Часть 3. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2015. – С. 14-17. – EDN VRUEVL.

110. Krysanova, T. A. Equilibrium in the System of Glaucosite - Aqueous Solution of Cefepime Hydrochloride / T. A. Krysanova, D. L. Kotova, B. T. Mohammed // Condensed Matter and Interphases. – 2019. – Vol. 21, No. 4. – P. 528-533.

111. Савко, А. Д. Распределение и генезис глинистых минералов в визейских отложениях Воронежской антеклизы / А. Д. Савко, Н. П. Хожаинов, В. А. Устиновский // Литогенез в докембрии и фанерозое Воронежской антеклизы: сборник статей. – Воронеж: Издательство Воронежского университета, 1977. – С. 63-100.

112. Гафаров, Р. Р. Определение пуццолановой активности термически модифицированного отхода отбелной глины ускоренным методом / Р. Р. Гафаров, С. В. Свергузова // Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием молодых ученых и специалистов, Казань, 21–22 марта 2023 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2023. – С. 602-605.

113. Yunusov, M. P. Synthesis and industrial application of protective layer catalysts based on kaolin for hydroclean installations / M. P. Yunusov, Sh. B. Djalalova, Kh. A. Nasullaev [et al.] // Kimya Problemleri. – 2020. – Vol. 18, No. 3. – P. 325-335. – DOI 10.32737/2221-8688-2020-3-325-335.

114. Саидов, Б. Ю. Вопрос о перспективности применения бентонитовой глины в качестве сорбента для очистки различных видов растворов. Краткий обзор / Б. Ю. Саидов, У. К. Алимов, А. Н. у. Ахмаджонов [и др.] // International Journal of Advanced Technology and Natural Sciences. – 2020. – Т. 1, № 1. – С. 23-30.

115. Хамракулова, М. Х. Процесс отбели и нейтрализованного соевого масла с применением местных отбелных глин / М. Х. Хамракулова, Н. Мирзахужаева //

Universum: технические науки. – 2020. – № 12-2(81). – С. 104-105.

116. *Сатторов, М. О.* Изучение метода очистки масел адсорбентами / М. О. Сатторов, Ж. Ж. Ортиков // Наука и образование сегодня. – 2016. – № 2(3). – С. 45-46.

117. *Горбов, В. С.* Обеспечение экологической безопасности при производстве растительных масел / В. С. Горбов, Л. В. Куртукова, И. С. Горелова // Химия. Экология. Урбанистика. – 2020. – Т. 1. – С. 67-69.

118. *Горелова, О. М.* Поиск путей утилизации отходов в производстве растительных масел / О. М. Горелова, Л. В. Куртукова // Известия Кыргызского государственного технического университета им. И. Раззакова. – 2019. – № 2-2(50). – С. 232-237.

119. *Шайхиев, И.Г.* Рациональное использование отхода маслоэкстракционного производства - отработанной отбелочной глины / И. Г. Шайхиев, С. В. Свергузова, **Р. Р. Гафаров**, Ж. А. Сапронова // Экология и промышленность России. – 2024. – Т. 28, № 7. – С. 14-19. (GeoRef, Scopus Q4).

120. *Сахибов, Н. Б.* Сорбционные свойства бентонита месторождения Истымтау / Н. Б. Сахибов // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. – 2021. – № 4(56). – С. 38-41.

121. *Хисамова, А.* Использование отбелочной глины для получения строительного материала / Хисамова А., Л. И. Салимова, А. Х. Сафаров Аспирант // 2017. № 4(30). – С. 18-21.

122. *Lupandina, N. S.* Modified Bleaching Clay as a Sorption Material / N. S. Lupandina, Zh. A. Sapronova // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. - 2020. - Vol. 459. - Art. 042063. - 5 p

123. *Акмальханов, А. Т.* Использование бентонита и жирной глины в рационах дойных коров и молодняка крупного рогатого скота / А. Т. Акмальханов // Сборник научных трудов Северо - Кавказского научно-исследовательского института животноводства. 2013. Т. 2. № 2. С. 102-106.

124. *Горелова, О. М.* Поиск путей утилизации отходов в производстве расти-

тельных масел / О. М Горелова, Л. В. Куртукова // Известия Кыргызского государственного технического университета им. И. Раззакова. 2019. № 2-2(50). С. 232-237.

125. *Лупандина, Н. С.* Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов отходами производства дисахаридов: специальность 03.02.08 "Экология (по отраслям)": диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Лупандина Наталья Сергеевна. – Белгород, 2012. – 156 с. – EDN QFUJRR.

126. *Мустафаев, С. К.* Комплексная переработка отходов масложирового производства / Мустафаев, С. К. Мустафаев, Е. О. Смычагин, О. В. Смычагин С. К. Электронный сетевой политематический журнал "Научные труды КубГТУ". 2019. № 1. С. 378-382.

127. *Benkhoud, Ik.* Removal of textile dye from aqueous solution by adsorption on Regenerated bleaching earth / Ik. Benkhoud, M. L. Ben // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Vol. 38, No. 3(282). – P. 13-15.

128. *Сапронова, Ж. А.* Ультрафиолетовая активация природных глин ангольских месторождений для повышения их сорбционной активности в процессах водоочистки: Монография / Ж. А. Сапронова, М. Ж. Гомес, С. В. Свергузова. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ЭБС АСВ, 2015. – 159 с. – EDN ZUYPCD.

129. *Коган, И.М.* Химия красителей / И.М. Коган - М.: Госхимиздат, 1956. – 696 с.

130. *Фримантл, М.* Химия в действии. В 2-х ч. Ч. 2: Пер. с англ / М. Фримантл - М.: Мир, 1998 – 620 с.

131. *Каррер, П.* Курс органической химии / П. Каррер - Л.: Изд-во "Химическая литература", 1960. – 1241 с.

132. *Гончаров, А.И.* Справочник по химии / А.И. Гончаров, М.Ю. Корнилов. – Киев: "Вища школа", 1978. – 308 с.

133. ГОСТ 21216-2014. Глины сырьевые. Методы испытаний. – М.: Стандартинформ, 2014. – 35 с.

134. ГОСТ 5180-2015. Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. – Введ. 2016-07-01. – М.: Стандартинформ, 2015. – 52 с.

135. *Проскурина, В. Е.* Флокуляция бентонитовой глины наночастицами магнетита и поверхностно-активными веществами различной природы / В. Е. Проскурина, А. А. Алексеева, С. С. Туганов [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2024. – Т. 27, № 8. – С. 34-38.

136. *Свергузова, С. В.* Изучение физико-химических превращений в отходе отбеленной глины с помощью термогравиметрического анализа / С. В. Свергузова, **Р. Р. Гафаров** // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология: Сборник докладов международной научной конференции, Алушта, 05–09 июня 2024 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2024. – С. 193-196.

137. *Гафаров, Р. Р.* Влияние температурной обработки на физико-химические свойства отбеленной глины / **Р. Р. Гафаров**, С. В. Свергузова, Н. С. Лупандина // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология: Сборник докладов Международной научной конференции, Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2023. – С. 338-342.

138. *Гафаров, Р. Р.* Влияние термообработки отработанной отбеленной глины на процесс ионного обмена / **Р. Р. Гафаров** // Актуальные проблемы недропользования: Тезисы докладов XX Всероссийской конференции-конкурса студентов выпускного курса и аспирантов, Санкт-Петербург, 02–06 декабря 2024 года. Том 1. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, 2025. – С. 144-147.

139. *Сапронова Ж. А.* Пути декарбонизации производства с использованием отхода отбеленной глины / Ж. А. Сапронова, С. В. Свергузова, **Р. Р. Гафаров**, Н. С. Лупандина // Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле. – 2024. – № 2. – С. 51-60. (WoS(ESCI)).

140. *Везенцев, А. И.* Определение пригодности глины месторождения "Подгоренское" для очистки воды / А. И. Везенцев, К. Д. Али, М. С. Тилинин,

Д. А. Труфанов // Вестник Технологического университета. – 2022. – Т. 25, № 9. – С. 95-100.

141. *Лупандина, Н. С.* Суспензионный эффект как способ определения знака заряда поверхности сорбционного материала / Н. С. Лупандина, **Р. Р. Гафаров**, Л. В. Игнатенко // Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования: Сборник докладов Всероссийской научной конференции, Белгород, 04–08 октября 2022 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2022. – С. 71-74.

142. *Тотурбиев, Б. Д.* Использование аргиллитовых глин для производства керамзита / Б. Д. Тотурбиев, А. Б. Тотурбиев, М. Ш. Абдуллаев, Т. И. Абдулганиева. // Горный журнал. – 2018. – № 3. – С. 58-62.

143. *Гафаров, Р. Р.* Определение точки нулевого заряда отбелной глины / **Р. Р. Гафаров**, С. В. Свергузова, Н. С. Лупандина // Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием молодых ученых и специалистов, Казань, 21–22 марта 2023 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2023. – С. 83-86.

144. *Гришин, И. А.* Улучшение качества огнеупорных глин Кумакского месторождения / И. А. Гришин, К. В. Бурмистров, А. В. Соколовский // Горный журнал. – 2017. – № 12. – С. 63-67. – DOI 10.17580/gzh.2017.12.12.

145. *Свергузова, С. В.* Изменения физико-химических и сорбционных свойств отбелной глины в ходе термообработки / С. В. Свергузова, **Р. Р. Гафаров**, О. С. Зубкова [и др.] // Коллоидный журнал. – 2024. – Т. 86, № 4. – С. 496-505. (CA(core - a), GeoRef, Springer, WoS(SCIE), Scopus Q4).

146. *Лидин, Р.А.* Справочник по общей и неорганической химии / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева // КолосС - 2008. – 512 с.

147. *Бокс, Дж.* Анализ откликов: Основы и стратегии планирования экспериментов / Дж. Бокс, У. Хантер, Дж. Хантер // Диалектика - 2023. – 688 с.

148. *Box, G.E.P.* Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative

Variables / G.E.P. Box, D.W. Behnken // *Technometrics*. – 1960. – Vol. 2, No. 4. – P. 455–475.

149. *Данченко, Е. О.* Планирование и обработка эксперимента в биохимии (Химико-лабораторный мониторинг в экологии): учебно-методический комплекс для студентов биологического факультета / Е. О. Данченко, А. А. Чиркина // Витебск : Витебский государственный университет им. П.М. Машерова - 2006. – 130 с. – ISBN 985-425-606-5.

150. *Монтгомери, Д.* Планирование эксперимента и анализ данных / Д. Монтгомери. - Санкт-Петербург: Питер, 2020. - 640 с.

151. *Носков, С. И.* Вычислительные эксперименты с непрерывной формой метода максимальной согласованности в регрессионном анализе / С. И Носков, Ю. А. Бычков // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2022. Т. 18, № 2. С. 7-12.

152. *Родионова, Т. Е.* Описание технического процесса методами регрессионного анализа. Сб. тр. Современные проблемы проектирования, производства и эксплуатации радиотехнических систем: Сборник научных трудов, Ульяновск, 10–11 октября 2019 года. – Ульяновск: Ульяновский государственный технический университет, 2019. – С. 145-149.

153. *Хан, П. В.* Технология многофакторного регрессионного анализа данных физического и математического моделирования на основе программы GNUPLOT / П. В. Хан, Э. А. Таиров // Информационные и математические технологии в науке и управлении. 2017. № 4(8). С. 109-119.

154. *Кривенко, М. П.* Сравнительный анализ процедур регрессионного анализа / М. П. Кривенко // Информатика и ее применения. – 2014. – Т. 8, № 3. – С. 70-78. – DOI 10.14357/19922264140308.

155. *Хнаев, О. А.* Методы планирования эксперимента в аппроксимации функций многих переменных / О. А. Хнаев, А. М. Данилов // Молодой ученый. 2014. № 4. С. 295-297.

156. *Гафаров, Р. Р.* Использование монтмориллонитсодержащего отхода для

очистки воды / **Р. Р. Гафаров**, С. В. Свергузова // Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности: Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием, Казань, 16–17 апреля 2024 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2024. – С. 420-424.

157. *Шайхиева, К. И.* Разработка технологии переработки оболочек стручков гороха в сорбционные материалы: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Шайхиева Карина Ильдаровна, 2024. – 160 с. – EDN RIVKJI.

158. *Свергузова, С. В.* Сравнение адсорбционных свойств отхода отбелочной глины исходной и термообработанной / С. В. Свергузова, **Р. Р. Гафаров**, Л. В. Игнатенко // Обращение с отходами: современное состояние и перспективы: сборник статей Всероссийской научно-практической конференции, Уфа, 21 декабря 2022 года. – Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2022. – С. 126-129.

159. *Свергузова, С. В.* Физико-химические свойства отбелочной глины / С. В. Свергузова, И. Г. Шайхиев, Ж. А. Сапронова, **Р.Р. Гафаров** [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66, № 6. – С. 76-84. (CA(core), WoS(ESCI), Scopus Q3).

160. *Гафаров, Р. Р.* Использование отбелочной глины для удаления ионов меди / **Р. Р. Гафаров**, С. В. Свергузова, Н. С. Лупандина // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология: Сборник докладов Международной научной конференции, Алушта-Белгород, 05–09 июня 2023 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2023. – С. 188-193.

161. *Ольшанская, Л. Н.* Гальваношламы - источник вторичных материальных ресурсов при получении пигментов-наполнителей для лакокрасочных изделий / Л. Н. Ольшанская, Е. Н. Лазарева, Е. А. Татаринцева [и др.] // Теоретическая и прикладная экология. – 2023. – № 2. – С. 89-95.

162. Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства: Приказ Минприроды России от 28.09.2023 № 1144 (ред. от 29.12.2023). - Режим доступа: <https://public.pravo.gov.ru>, свободный. - (Зарегистрирован в Минюсте России 15.11.2023 № 75607). - Текст: электронный.

163. Методические рекомендации по применению Приказа Минприроды России от 13.04.2009 № 87 «Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства» / Министерство природных ресурсов и экологии РФ. - Москва: [б. и.], 2010. - 45 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ



УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по научной работе
ФГБН «Институт органической
химии им. Н.Д. Зелинского РАН»Елисеев О.Л.
«02» октября 2025 г.

АКТ

лабораторных испытаний процесса очистки модельных сточных вод термически модифицированной отбеленной глины (ООГ350) в лаборатории экологических исследований и разработок ИОХ РАН.

В ходе лабораторных испытаний были проведены исследования возможности использования термически модифицированной отбеленной глины (ООГ350) для очистки водных сред от ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+}) и органического красителя (метиленового голубого, МГ).

ООГ350 была получена путем термообработки отхода отбеленной глины при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 минут. Материал характеризуется развитой пористой структурой с удельной поверхностью $230\text{ м}^2/\text{г}$, что подтверждено методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Преобладание мезопор (средний размер пор $4,80\text{ нм}$) обеспечивает высокую доступность активных центров для сорбции.

Для получения сведений об адсорбционных свойствах исследуемого материала были построены изотермы адсорбции для термически модифицированной глины. В исследованиях использовались модельные растворы, содержащие катионы меди и никеля, которые готовились путем растворения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$ квалификации ч.д.а. в дистиллированной воде. Очистку модельных растворов проводили в статическом режиме. Для этого в колбу вместимостью 250 см^3 наливали 100 см^3 модельной воды, к которой добавляли заданную навеску ООГ. После добавления сорбционного материала суспензию в колбе перемешивали в течении 6 часов, затем фильтровали через бумажный фильтр. Концентрация меди, никеля и МГ в растворах определялась фотоколориметрическим методом на фотоколориметре марки «КФК-3» (Россия).

Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Испытания процесса очистки модельных сточных вод термически модифицированной отбеленной глины

№	Ингредиент	Доза ООГ350, г/дм ³	Концентрация, мг/дм ³		Эффективность очистки
			До очистки	После очистки	
1	Ni ²⁺	0,5	50	3,4	93,2
2	Cu ²⁺		50	4,0	92,0
3	МГ		20	2,9	85,5
4	Ni ²⁺	1,0	50	2,0	96,0
5	Cu ²⁺		50	2,4	94,2
6	МГ		20	1,2	94,0
7	Ni ²⁺	1,5	50	1,5	97,0
8	Cu ²⁺		50	1,9	96,2
9	МГ		20	0,8	96,0

Испытания показали, что ООГ350 обладает высокой сорбционной емкостью:

- Для ионов Cu²⁺ — 0,41 ммоль/г,
- Для ионов Ni²⁺ — 0,43 ммоль/г,
- Для красителя МГ — 0,28 ммоль/г.

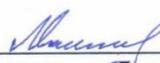
Полученные результаты позволяют рекомендовать ООГ350 для применения в системах очистки сточных вод промышленных предприятий, особенно в случаях загрязнения тяжелыми металлами и органическими красителями. Таким образом, ООГ350 подтверждает свой потенциал в качестве экологически безопасного и экономически выгодного решения для водоочистки.

От БГТУ им. В.Г. Шухова
Аспирант

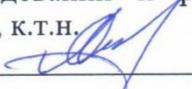


Р.Р. Гафаров

От ИОХ РАН
Лаборант лаборатории экологических исследований и разработок ИОХ РАН


А.М. Маслеева
Лаборант лаборатории экологических исследований и разработок ИОХ РАН


Л.В. Должилова
Заведующий лабораторией экологических исследований и разработок ИОХ РАН,
с.н.с., к.т.н.


П.В. Соколовский



Директор

ООО «Белрегионцентр»

С.Н. Масальтин

«6» апреля 2025 г.

АКТ

Принятия к внедрению способа очистки сточных вод производства ЛКМ сорбционным материалом ООГ350

Комиссия в составе: директора ООО «Белрегионцентр» С.Н. Масальтина., заместителя директора по производству ООО «Белрегионцентр» Любиной С.Г., главного технолога производства ООО «Белрегионцентр» Гирченко Т.О. и представителей Белгородского государственного технологического университета им В.Г. Шухова: зав. кафедрой «Промышленной экологии» Сапроновой Ж.А., ассистента Гафарова Р.Р. составили настоящий акт о том, что разработанный ассистентом кафедры «Промышленной экологии» Белгородского государственного технологического университета способ очистки сточных вод производства ЛКМ с помощью термически модифицированного твердого отхода производства растительного масла – отработанной отбелочной глины (ООГ350) будет принят к реализации на ООО «Белрегионцентр» в 2030 году.

От БГТУ им В.Г. Ш

Зав. каф. ПЭ

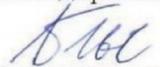
 Сапронова Ж.А.

Ассистент каф. ПЭ

 Гафаров Р.Р.

От ООО «Белрегионцентр»

Зам. директора по производству

 С.Г. Любина

Главный технолог

 Т.О. Гирченко



Директор

ООО «Белрегионцентр»

С.Н. Масалытин

«6» апреля 2025 г.

**Протокол
испытаний способа очистки сточных вод от ионов никеля и меди
сорбционным материалом ООГ350 в условиях лаборатории**

Комиссия в составе: директора ООО «Белрегионцентр» С.Н. Масалытина, заместителя директора по производству ООО «Белрегионцентр» Любиной С.Г., главного технолога производства ООО «Белрегионцентр» Гирченко Т.О. и представителей Белгородского государственного технологического университета им В.Г. Шухова: зав. кафедрой «Промышленной экологии» Сапроновой Ж.А., ассистента Гафарова Р.Р. провели в полупромышленных условиях ООО «Белрегионцентр» исследования по определению эффективности очистки сточных вод. Для исследований отбиралась сточная вода, поступающая на ЛОС после производства красок, лаков и аналогичных материалов для нанесения покрытий, полиграфических красок и мастик с целью повышения эффективности очистки, так как сточная вода после локальной очистки поступает на городские очистные сооружения недостаточно очищенной, что негативно сказывается на работе городских очистных сооружений.

Предлагаемый для очистки сорбционный материал - ООГ350 – твердый отход производства растительного масла, обожженный при температуре 350 °С. При термообработке органические вещества обугливаются, что придаёт ООГ350 свойства углеродсодержащего сорбента.

Стоки, прошедшие неполную очистку, на сбросе содержат: МГ – 0,11 мг/дм³; Ni²⁺ – 0,95 мг/дм³; Cu²⁺ – 0,82 мг/дм³.

ПДК для Cu²⁺ и Ni²⁺ в сточных водах строго регламентированы в РФ: Cu²⁺ — до 0.1 мг/л, Ni²⁺ — до 0.01 мг/л для водоемов.

Метиленовый голубой токсичен для водных организмов даже в низких концентрациях (ПДК ~ 0.1 мг/л).

Для установления эффективности очистки сточных вод предлагаемым методом с использованием ООГ350 к сточным водам добавляли определенную навеску СМ (указано в таблице 1), после перемешивания содержимое реакционной емкости фильтровали через бумажный фильтр, в фильтрате определяли концентрацию красителя МГ, Ni²⁺ и Cu²⁺ - фотоколориметрическим методом.

Объем сточных вод, используемых в работе – 5 дм³; длительность перемешивания – 30 мин; температура водной среды 24 ± 0,5 °С. Результаты исследований показали (таблица 1), что при использовании сорбционного материала ООГ350 достигается высокая эффективность очистки сточных вод после производства ЛКМ.

Результаты исследований

Таблица 1

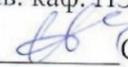
№	Ингредиент	Доза ООГ350, г/дм ³	Концентрация, мг/дм ³		Эффективность очистки
			До очистки	После очистки	
1	Ni ²⁺	1,0	0,46	0,0008	99,8
2	Cu ²⁺		0,54	0,009	98,3
3	MГ		0,20	0,029	85,5
4	Ni ²⁺	1,3	0,64	0,0098	98,6
5	Cu ²⁺		0,59	0,0011	99,8
6	MГ		0,20	0,012	94,0
7	Ni ²⁺	1,5	0,64	0,0096	98,5
8	Cu ²⁺		0,59	0,0012	99,7
9	MГ		0,20	0,008	96,0

Таким образом показана возможность использования ООГ350 в качестве сорбционного материала для удаления различных ионов тяжёлых металлов и доочистки сточных вод лакокрасочного производства от последних до норм ПДК.

Метод очистки сточных вод с использованием ООГ350, предлагаемый Гафаровым Р.Р., планируется к внедрению в ООО «Белрегионцентр» в 2030 г.

От БГТУ им В.Г. Шухова

Зав. каф. ПЭ

 Сапронова Ж.А.

Ассистент каф. ПЭ

 Гафаров Р.Р.

От ООО «Белрегионцентр»

Зам. директора по производству

 Любина С.Г.

Главный технолог

 Гирченко Т.О.

«УТВЕРЖДАЮ»

директор химико-технологического
института БГТУ им. В.Г. Шухова
д-р техн. наук, профессор

Р.И. Ястребинский

«26» сентября 20 25 г.



Акт

внедрения результатов исследований по очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов и красителей отходом отбельной глины в учебный процесс

Комиссия в составе:

- заведующий кафедрой промышленной экологии – д-р техн. наук, доц. Сапронова Ж.А.
- профессор кафедры промышленной экологии – д-р техн. наук, проф. Свергузова С.В
- доцент кафедры промышленной экологии – канд. техн. наук, доц. Токач Ю.Е.

составили настоящий акт о том, что результаты научных исследований по очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов и красителей отходом отбельной глины, полученные ассистентом кафедры промышленной экологии Гафаровым Решатом Решатовичем внедрены в учебный процесс кафедры промышленной экологии при изучении таких дисциплин как, «Промышленная экология», «Научно-исследовательская работа в семестре», при подготовке дипломных работ по направлениям 20.03.01, 20.03.02, 20.04.02, 08.03.01.

Заведующий кафедрой
промышленной экологии

Ж.А. Сапронова

Профессор кафедры
промышленной экологии

С.В. Свергузова

Доцент кафедры
промышленной экологии

Ю.Е. Токач



УТВЕРЖДАЮ
 Главный технолог ООО «ГЭКОР+»
 И.А. Порядин
 «20» октября 2025 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ № 31
 от «20» октября 2025 г.

Наименование испытуемого образца: Пигмент-наполнитель на основе отходов отбельной глины (ООГ).

Заявитель: ООО «ГЭКОР+»

Основание для проведения испытаний: План лабораторных исследований.

Дата проведения испытаний: 20.10.2025 г.

Место проведения испытаний: Лаборатория ООО «ГЭКОР+»

1. Цель испытаний:

Определение физико-химических и малярно-технических свойств опытного образца пигмента-наполнителя и масляной краски на его основе на соответствие требованиям нормативной документации (ГОСТ 10503-71, ГОСТ 10506-71).

2. Методика испытаний:

Испытания проведены в соответствии с требованиями следующих стандартов:

- ГОСТ 10503-71 «Краски масляные. Общие технические условия».
- ГОСТ 10506-71 «Наполнители для лакокрасочных материалов. Методы испытаний».
- Внутренние методики лаборатории ООО «ГЭКОР+».

3. Описание образца:

Образец пигмента-наполнителя получен путем термообработки ООГ. Цвет полученного пигмента – черный.

4. Результаты испытаний пигмента-наполнителя:

Наименование показателя	Результат испытаний	Нормативный документ / Примечание
1. Внешний вид	Порошок черного цвета	Визуальная оценка
2. pH водной суспензии	8,1	-
3. Насыпная плотность, г/см ³	1,457	-
4. Насыпной объем, см ³ /г	1,03	-
5. Объем после ручного встряхивания, см ³ /г	0,88	-
6. Маслосмкость, г/100 г	15,1	ГОСТ 10506-71
7. Степень перетира (остаток на сите №02), %	Соответствует 2-му сорту (≤20%)	ГОСТ 10506-71

5. Результаты испытаний масляной краски на основе опытного пигмента:

Масляная краска изготовлена по рецептуре завода ООО «ГЭКОР+»

Наименование показателя	Результат испытаний	Требования по ГОСТ 10503-71
1. Цвет плёнки	Соответствует образцу-эталону	Соответствует образцу-эталону
2. Содержание летучих веществ, %	16,57	Не более 20
3. Содержание нелетучих веществ, %	83,43	-
4. Содержание плёнкообразующих веществ, %	21,62	Не менее 20
5. Содержание твёрдых веществ, %	61,81	Не менее 60
6. Условная вязкость по вискозиметру, с	67,67	65 – 140
7. Степень перетира, мкм	32,67	Не более 70
8. Укрывистость, г/м ²	99,99	Не более 170
9. Время высыхания до ст. 3, часов	19,75	24
10. Твёрдость покрытия (отн. ед.)	0,0589	Не менее 0,05

6. Заключение:

Пигмент-наполнитель на основе ООГ, а также масляная краска на его основе, соответствуют всем проверенным требованиям ГОСТ 10503-71 и ГОСТ 10506-71.

Результаты испытаний подтверждают высокое качество и возможность эффективного применения полученного пигмента-наполнителя в производстве лакокрасочных материалов.

Исполнитель: Зав. лабораторией ООО «ГЭКОР+»

(подпись)

/ Рыбина С.Ю.

Председатель комиссии: Главный технолог

(подпись)

/ Порядин И.А.



УТВЕРЖДАЮ
 Главный технолог ООО «ГЭКОР+»
 И.А. Порядин
 «25» октября 2025 г.

АКТ № 24

о принятии к внедрению технологии производства пигмента-
 наполнителя на основе отходов отбеленной глины (ООГ)

г. Белгород
 «25» октября 2025 г.

Комиссия в составе:

Представитель технического отдела: Грибинюка Д.Е.

Представитель лаборатории ООО «ГЭКОР+»: Рыбиной С.Ю.

Составила настоящий акт о нижеследующем:

Основание для внедрения:

Приказ по ООО «ГЭКОР» от «25» октября 2025 г. № 11 «Принятия к внедрению новой технологии производства пигмента-наполнителя».

Наименование внедряемого продукта:

Пигмент-наполнитель для масляных красок на основе отходов отбеленной глины (ООГ).

На предприятии ООО «ГЭКОР+» планируется внедрение к 2030 году технология получения пигмента-наполнителя из крупнотоннажных отходов горно-обогажительного производства.

Результаты проведенных испытаний и заключения:

Лабораторией ООО «ГЭКОР+» проведены испытания опытных образцов пигмента и масляной краски на его основе. Установлено, что все физико-химические и малярно-технические показатели полностью соответствуют требованиям ГОСТ 10503-71 и ГОСТ 10506-71, а именно:

Маслоемкость пигмента: 15,1 г/100 г.

Содержание пленкообразующих веществ в краске: 21,62% (при норме не менее 20%).

Содержание нелетучих веществ: 83,43%.

Содержание летучих веществ: 16,57% (при норме не более 20%).

Вязкость краски: 67,67 с (при норме 65-140 с).

Степень перетира: 32,67 мкм (при норме не более 70 мкм).

Укрывистость: 99,99 г/м² (при норме не более 170 г/м²).

Время высыхания до степени 3: 19,75 часа (при норме 24 часа).

Твердость покрытия: 0,0589 отн. ед. (при норме не менее 0,05 отн. ед.).

Настоящим актом зафиксирован значительный экономический и экологический эффект от внедрения новой технологии. Ключевым экономическим преимуществом является существенное снижение

себестоимости производства пигмента-наполнителя. Это достигнуто за счет перехода на использование бесплатного или низкокзатратного сырья – крупнотоннажных отходов собственного или стороннего производства, что позволяет минимизировать расходы на первичные материальные ресурсы. Параллельно достигается экологический эффект, заключающийся в решении серьезной природоохранной проблемы. Технология обеспечивает эффективную утилизацию отходов мокрой магнитной сепарации и отбелочной глины, что ведет к кардинальному сокращению объемов их захоронения, снижению нагрузки на полигоны и улучшению общей экологической обстановки в регионе.

По результатам проведенных испытаний и анализа всех представленных данных комиссия пришла к единогласному заключению. Пигмент-наполнитель, произведенный на основе отходов ООГ, а также сама технология его получения планируется внедрить в производственный процесс на ООО «ГЭКОР+» к 2030 г.

ПОДПИСИ ЧЛЕНОВ КОМИССИИ:

От ООО «ГЭКОР+»

Представитель технического отдела:

 / Грибинюк Д.Е.

От БГТУ им. В.Г. Шухова

Зав. кафедрой ПЭ:

 / Сапронова Ж.А.

Представитель лаборатории ООО «ГЭКОР+»

 / Рыбина С.Ю.

Ассистент каф. ПЭ

 / Гафаров Р.Р.