

На правах рукописи



ГАФАРОВ РЕШАТ РЕШАТОВИЧ

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

Специальность 1.4.10. Коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Белгород – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова»

Научный руководитель

Свергузова Светлана Васильевна

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», профессор кафедры промышленной экологии

Официальные оппоненты:

Политаева Наталья Анатольевна

доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», профессор Высшей школы гидротехнического и энергетического строительства

Рябков Егор Данилович

кандидат технических наук, ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», ИТХТ им. М.В. Ломоносова, доцент кафедры наноразмерных систем и поверхностных явлений имени С. С. Воюцкого

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ»

Защита состоится 21 мая 2026 года в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.276.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. 242 ГУК.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БГТУ им. В.Г. Шухова и на сайте: https://gos_att.bstu.ru/dis/Gafarov

Автореферат диссертации разослан «24» марта 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



В.А. Полуэктова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 различные 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 отбелочной 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 отбелочной 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 отбелочной 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 рН 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 отбелочной глины. Предложен механизм процесса

адсорбции ионов меди и никеля, заключающийся в образовании при термоактивации поверхностных отрицательно заряженных функциональных групп ($\equiv\text{Si-O}^-$ и $\equiv\text{Al-O}^-$), что подтверждается исходным значением дзета-потенциала $-29,2$ мВ при рН 6,5-7,5, и последующем образовании поверхностных комплексов типа $\equiv\text{Si-OCu}^+$ 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 отбельной 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 отбельной 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.

Предотвращенный 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, 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 отбельной 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Научной гипотезой исследования явилось предположение, что отработанная отбеленная глина после термического модифицирования при 350°C будет трансформирована в высокоэффективный сорбент за счет синергетического эффекта, а предполагаемый эффект будет заключаться в одновременном развитии пористой структуры с высокой удельной поверхностью, сохранении и активации углеродной матрицы, а также формировании новых ионообменных центров на силикатном каркасе, что в совокупности обеспечивает высокую сорбционную емкость и селективность в отношении ионов тяжелых металлов и органических красителей в многокомпонентных сточных водах.

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель, задачи работы и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор существующих методов очистки сточных вод от различных загрязнителей. Показано, что адсорбция является одним из эффективных методов очистки.

Во второй главе описаны объекты и используемые методы исследований. В качестве объектов исследований были выбраны модельные растворы, содержащие ионы Ni^{2+} и Cu^{2+} и краситель метиленовый голубой; сорбционный материал ООГ, полученный ранее из отбеливающей глины месторождения Кыштымское, после её использования на Алексеевском маслоэкстракционном комбинате (Белгородская область).

В третьей главе представлена детальная информация о химическом, минеральном составе ООГ исходной и термически модифицированной.

Известно, что материалы с поверхностью, покрытой углеродным слоем, обычно обладают высокой способностью к адсорбции. 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 (рисунок 1).

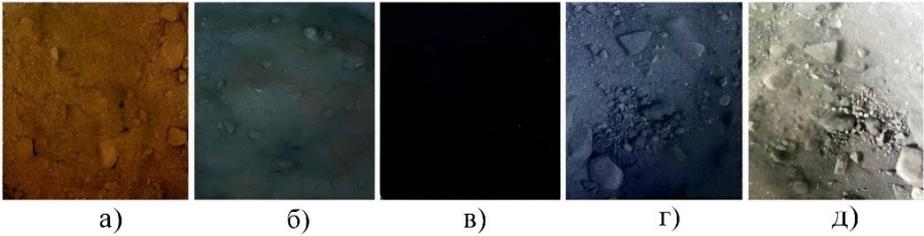
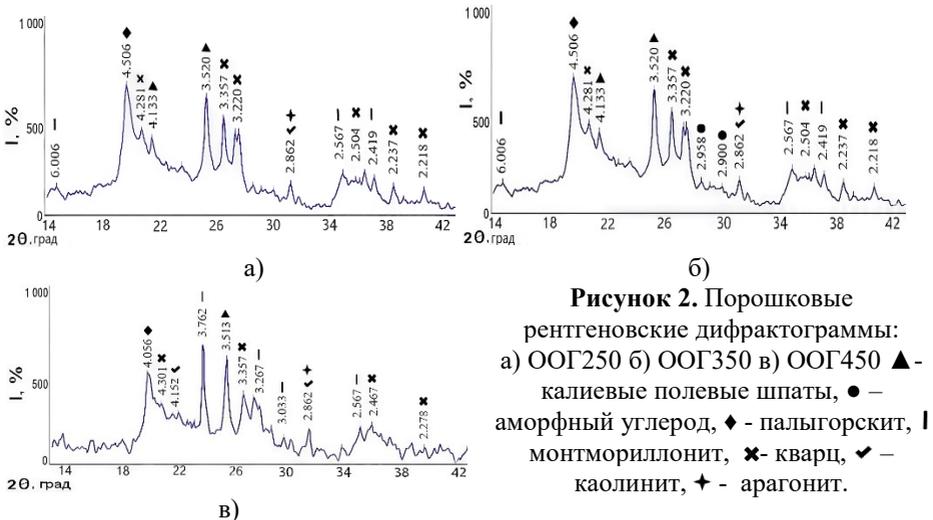


Рисунок 1. Изменение окраски ООГ при термообработке

Как видно из рисунка 1, при термообработке отхода отбеленной глины его цвет изменяется от исходного грязно-жёлтого (а) до серого (б, 250 °С), затем до чёрного (в, 350 °С) и далее до грязно-белого (д, 550 °С), что отражает процессы карбонизации и последующего выгорания органических веществ. Максимальная степень карбонизации, обеспечивающая высокое содержание адсорбционно-активных углеродистых соединений, достигается при 350 °С.

Анализ порошковых рентгеновских дифрактограмм (рисунок 2) показал, что после термообработки состав ООГ претерпевает некоторые изменения. Так, что при термообработке снижается доля монтмориллонита вследствие деструкции, а в образце ООГ350 появляется аморфный углерод, улучшающий сорбционные свойства.



Модификацию углерода на поверхности ООГ350 исследовали с использованием эталонного образца - термообработанного растительного масла. Рентгенофазовый анализ показал наличие только широкого размытого максимума, что свидетельствует об образовании аморфного углерода, а не его кристаллических форм.

Методом рентгенофазового анализа с использованием эталонного образца термообработанного масла определено содержание углеродной фазы в ООГ350, составившее 33,6 %, что соответствует продукту термического разложения органических остатков.

На основании рентгеноструктурного анализа рассчитаны параметры решётки ООГ350 и оценено изменение области когерентного рассеяния. Установлено увеличение параметров a и b на 58 %, рост эффективного параметра c до 8,36 Å и почти трёхкратное увеличение объёма элементарной ячейки, что свидетельствует о переходе от плотной слоистой упаковки к пористой матрице.

При изучении микрорельефа при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения TESCAN MIRA3 LMU (Чехия), в сочетании с энергодисперсионным определением элементного состава, отмечается возрастание дефектности поверхности частиц при температуре модификации 350 °С (б) по сравнению с 250 °С (а). В то же время, при температуре модификации 450 °С (в) поверхность становится более сглаженной, что объясняется началом выгорания углеродного слоя.

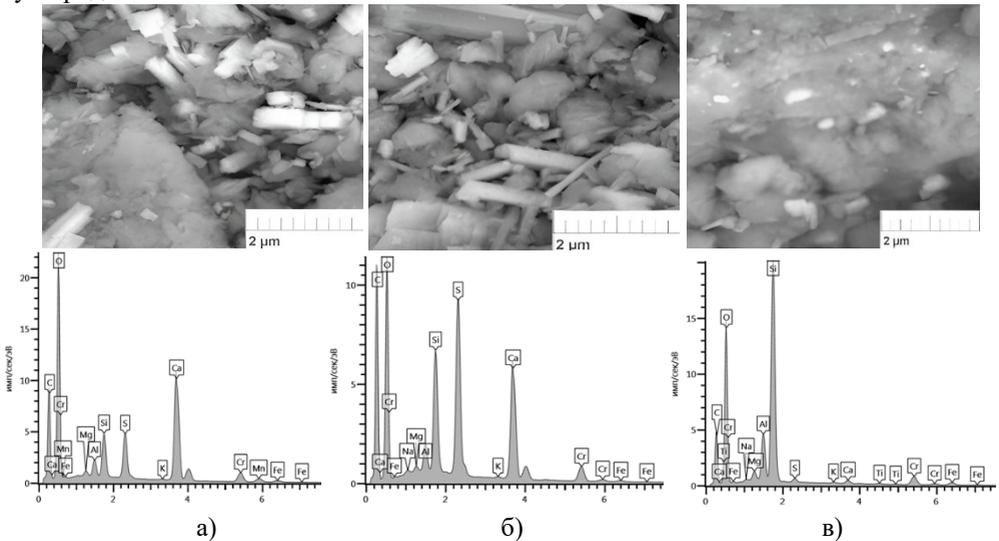


Рисунок 3. Электронная фотография и энергодисперсионный спектр ООГ250 (а), ООГ350 (б) и ООГ450 (в)

Основу элементного состава модифицированной отбеленной глины (ООГ350), составляют углерод и кислород. Далее в порядке убывания массовой доли следуют кремний, алюминий, кальций, сера, железо, магний, калий, натрий и титан.

Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота были определены параметры пористости образцов, а также их удельная поверхность (рисунок 4).

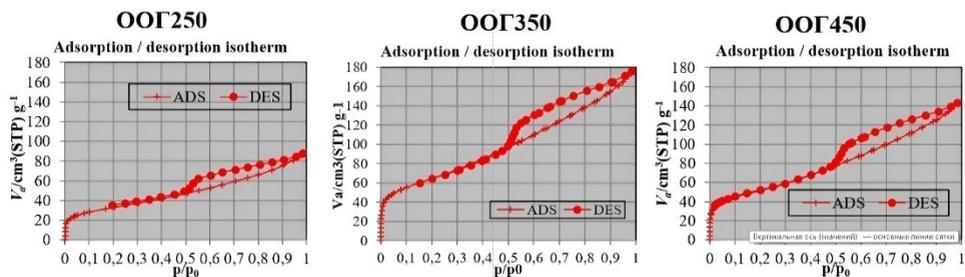


Рисунок 4. Изотерма низкотемпературной адсорбции – десорбции азота для OOG250, OOG350, OOG450

Исходя из анализа формы гистерезиса, можно заключить, что кривые соответствуют классификации де Баура типа В. Эта форма изотерм указывает на наличие щелевидных пор между пластинчатыми частицами, что характерно для слоистых гидроалюмосиликатов, в частности монтмориллонита — основы изучаемой глины.

Оптимальные параметры пористости установлены для материала OOG350: удельная поверхность по БЭТ составляет 229,62 м²/г, суммарный объём пор – 0,273 см³/г при среднем диаметре 4,75 нм, что соответствует мезопористой структуре дегидратированной глинистой матрицы. Одновременно подтверждается наличие микропористой составляющей, связанной с аморфной углеродной фазой.

Текстульные параметры зависят от температуры модификации: для OOG250 и OOG450 удельная поверхность равна 117,20 и 185,52 м²/г, а объём пор – 0,137 и 0,213 см³/г соответственно. Оптимальные свойства OOG350 обусловлены сочетанием мезопористого каркаса глины и микропористой углеродной фазы, обеспечивающим синергетический эффект в сорбционных процессах.

Для анализа процессов преобразования, протекающих в отработанной отбелной глине в ходе термообработки, были получены ИК-спектры (рисунок 5).

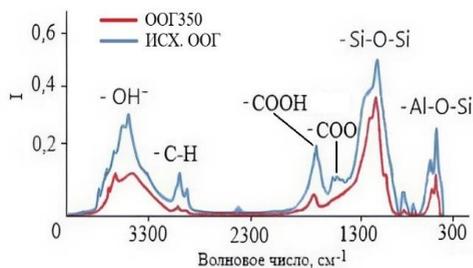


Рисунок 5. ИК-спектры: а) исходной OOG; б) OOG350

В ИК-спектрах образцов наблюдается широкая полоса валентных колебаний OH-групп (около 3400 см⁻¹) и полоса деформационных колебаний воды (1600 см⁻¹), интенсивность которых снижается при термообработке вследствие дегидратации. В области 1300–400 см⁻¹ проявляются характеристические полосы колебаний решётки глинистых минералов (Si–O–Si, Al–O–Si и др.). Также присутствуют пики, относящиеся к органическим компонентам, извлечённым из масла: деформационные колебания CH₃ и CH₂ (1350–1470 см⁻¹),

колебания C–H (2900–2700 см⁻¹), а также полосы COOH и COO⁻ групп (1700–1600 см⁻¹); их интенсивность снижается с температурой, что указывает на частичную деструкцию органических веществ.

В четвертой и пятой главе приведены результаты исследований сорбционных процессов в модельных растворах и влияние физических и химических факторов на эффективность очистки.

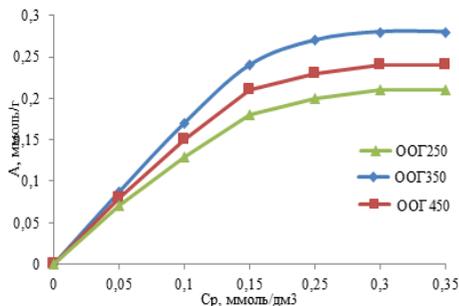


Рисунок 6. Изотермы адсорбции МГ ООГ350, ООГ250 и ООГ450

Для предварительной оценки сорбционной емкости глинистых образцов использовали раствор индикатора метиленового голубого (МГ), стандартно используемого при изучении сорбционных свойств материалов (рисунок 6).

Исходя из полученных изотерм адсорбции видно, что максимальная сорбционная емкость ООГ350 составляет 0,28 ммоль/г, ООГ450 – $A_{\max} = 0,24$ ммоль/г, а для ООГ250 – 0,21 ммоль/г. Таким

образом, можно сделать вывод, что отход отбелочной глины, обожженный при температуре 350 °С, обладает лучшими сорбционными свойствами.

В процессах очистки сточных вод определенное значение имеет рН среды, поскольку от этого зависит концентрация водородных ионов или гидроксид-ионов. Значения рН гидратообразования для ионов Ni²⁺ и Cu²⁺ указаны в таблице 1.

Таблица 1 – рН гидратообразования гидроксидов

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

Из таблицы 1 видно, что для одновременного осаждения гидроксидов меди и никеля необходимо создание рН > 6,2

Исследование изменения значения рН в присутствии ООГ проводили в статических условиях. Для экспериментов был взят сорбционный материал ООГ350, фракции <1 мм. Результаты исследований представлены на рисунке 7.

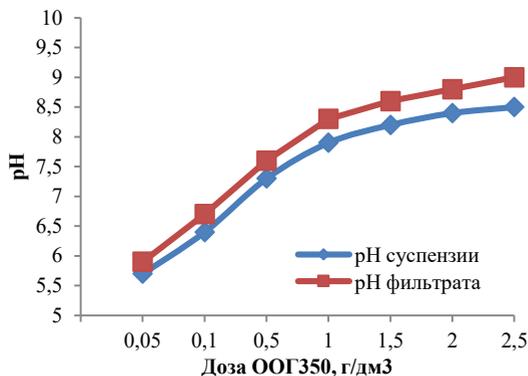


Рисунок 7. Изменение pH среды суспензии и фильтрата материала ООГ350

различного знака и удерживаться около частиц. Для получения дополнительных данных о процессе адсорбции нами исследована зависимость ζ -потенциала от pH среды (рисунок 8).

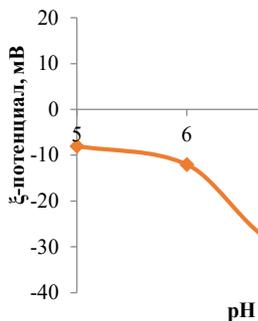


Рисунок 8. Зависимость ζ -потенциала ООГ350, от величины pH

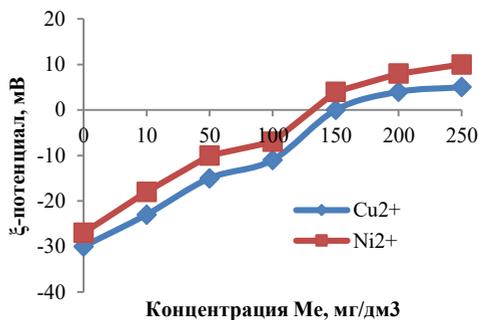


Рисунок 9. Зависимость ζ -потенциала ООГ350 от концентрации ионов Ni²⁺ и Cu²⁺

Исходное отрицательное значение ζ -потенциала ООГ350 обусловлено преобладанием на поверхности частиц отрицательно заряженных функциональных групп $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ и $\equiv\text{Al}-\text{O}^-$, образующихся в результате диссоциации поверхностных гидроксильных групп. При pH = 6,5–7,5 наблюдается исходное значение ζ -потенциала (–29,2 мВ), которое соответствует потенциалу на границе скольжения, разделяющей адсорбционный и диффузный слои, и отражает эффективный заряд частицы в данных условиях.

Изменение ζ -потенциала с отрицательных значений на положительные (рисунок

Как видно из графиков, представленных на рисунке 7 с увеличением массы добавки ООГ350 pH среды увеличивается, причем, наблюдается различие в значениях pH для суспензии и фильтрата, $\text{pH}_c < \text{pH}_f$. 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.

В зависимости от условий к поверхности ООГ350 могут приближаться ионы с зарядами

9) 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 $\equiv\text{Si}-\text{OCu}^+$. Адсорбированные катионы эффективно компенсируют не только заряд стенки, но и приводят к накоплению положительных ионов в плоскости Штерна, вызывая перезарядку поверхности.

Установлено, что термообработка приводит к значительному увеличению сорбционной емкости глинистых минералов. На рисунке 10 представлены изотермы адсорбции ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} отработанной отбельной глиной.

Анализируя изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} установлено, что максимальная сорбционная емкость ООГ350 по ионам Cu^{2+} составляет 0,41 ммоль/г, по ионам Ni^{2+} 0,43 ммоль/г; A_{max} для ООГ450 по ионам Cu^{2+} = 0,37 ммоль/г, по Ni^{2+} составляет 0,39 ммоль/г; сорбционная емкость для ООГ250 по ионам Cu^{2+} – 0,27 ммоль/г, а по ионам Ni^{2+} = 0,25 ммоль/г.

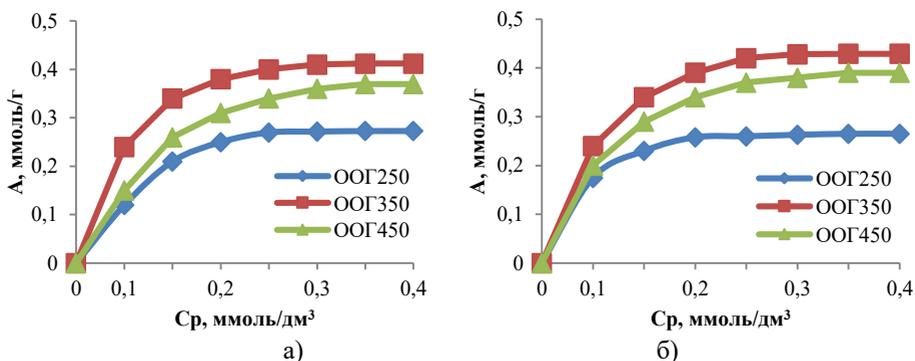


Рисунок 10. Изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) отработанной отбельной глиной

Таким образом, на основании проведенных адсорбционных исследований можно сделать вывод, что отход отбельной глины, обожженный при температуре 350 °С, обладает лучшими сорбционными свойствами.

Для установления механизма сорбционных процессов на композитных материалах ООГ экспериментальные изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и МГ были проанализированы в рамках трёх моделей. Высокие коэффициенты соответствия модели Дубинина–Радущкевича ($R^2 > 0,98$) указывают на значительную роль процесса физической сорбции в микропорах, что согласуется с данными низкотемпературной адсорбции азота. Одновременно описание изотерм моделью Фрейндлиха ($n > 1$) отражает неоднородность поверхности и наличие активных центров на глинистой матрице.

Анализ экспериментальных данных и термодинамических параметров (ΔG° и E_a) (таблица 2) позволил установить двухстадийный механизм сорбции ионов Ni^{2+} и Cu^{2+}

на композитном материале ООГ350. Отрицательные значения ΔG° подтверждают термодинамическую устойчивость процесса в целом. Низкие значения кажущейся энергии активации ($E_a = 3\text{--}5$ кДж/моль), рассчитанные по модели Дубинина-Радушкевича, соответствуют первой стадии – быстрой физической сорбции и внутридиффузионному переносу ионов в системе микропор аморфной углеродной фазы. Вторая стадия включает прочное закрепление ионов на активных центрах глинистой матрицы посредством ионообменного взаимодействия и образования поверхностных комплексов, что описывается моделью Фрейндлиха и характеризуется более высокой энергией связи.

Таблица 2 - Термодинамические параметры процессов адсорбции ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и красителя МГ

Образец	Показатель	Размерность	Ni^{2+}	Cu^{2+}	МГ
ООГ250	K_L	б/р	6,55	1,70	4,53
	ΔG°	кДж/моль	-4,65	-1,32	-3,74
	E	кДж/моль	4,86	3,92	5,37
	n	б/р	1,30	1,60	1,80
ООГ350	K_L	б/р	2,19	7,45	3,67
	ΔG°	кДж/моль	-1,94	-4,97	-3,22
	E	кДж/моль	4,81	5,10	5,20
	n	б/р	1,60	2,80	1,80
ООГ450	K_L	б/р	3,56	1,88	4,60
	ΔG°	кДж/моль	-1,00	-1,56	-3,78
	E	кДж/моль	4,51	4,04	5,37
	n	б/р	1,80	1,60	1,80

Исходя из результатов исследования кинетических закономерностей установлено, что процесс адсорбции лимитируется преимущественно внутренней диффузией, но при $V_i < 2$ (МГ – 1,7, Ni^{2+} – 1,9) заметно влияние внешней диффузии. Для ионов Cu^{2+} ($V_i = 2,3$) лимитирующей стадией процесса является внутридиффузионный перенос. Таким образом, кинетика процесса определяется смешанным диффузионным контролем с преобладанием внутренней диффузии.

Термоактивация отхода отбелной глины при 350°C привела к дегидратации, увеличению числа поверхностных ОН-групп и формированию новых активных центров, что повышает ионообменную емкость материала по отношению к ионам тяжелых металлов. Это может повысить ионообменную емкость материала по отношению к ионам тяжелых металлов.

Результаты исследований (таблица 3) показали значительное увеличение концентрации ионов Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} в фильтрате после термообработки ООГ. Это указывает на селективное высвобождение катионов из структуры глины в результате термоактивации и потенциальное увеличение доступности других активных центров для сорбции ионов тяжелых металлов.

Таблица 3 - Катионный состав водных вытяжек

Среда для обработки	Катион, мг-экв/дм ³											
	Na ⁺		K ⁺		Ca ²⁺		Mg ²⁺		Ni ²⁺		Cu ²⁺	
	Исх	350 C°	Исх	350 C°	Исх	350 C°	Исх	350 C°	Исх	350 C°	Исх	350 C°
Вода	2,0	3,41	0,8	0,89	10,3	19,0	1,40	1,56	-	-	-	
Р-р, содержащий [Ni ²⁺] = 1,72 мг-экв /дм ³	1,70	2,31	0,5	0,90	7,2	13,5	0,60	0,81	1,1	0,4		
Р-р, содержащий [Cu ²⁺] = 1,56 мг-экв/дм ³	1,30	2,12	0,5	0,98	5,5	14	0,7	0,91			0,9	0,5

Таким образом, доказано что термообработка увеличивает подвижность межслоевых катионов, что приводит к разрыву химических связей типа Me-O с переходом металлов в раствор. Выход катионов из межслоевого пространства в раствор приводит к увеличению количества активных центров, обменной ёмкости глин и повышению их сорбционных свойств по отношению к ионам Cu^{2+} и Ni^{2+} .

Путём статистической компьютерной обработки экспериментальных данных получены уравнения регрессии, описывающие зависимость эффективности сорбционной очистки от температуры обжига, температуры среды и массовой дозы добавки.

Полученные уравнения имеют вид:

$$Y_{(\text{Ni})} = 195,706 + 3,4403x_1 - 1,0583x_2 - 12,9772x_3 - 0,4607x_1 x_3 + 0,1269x_2 x_3 - 11,7386x_3^2;$$

$$Y_{(\text{Cu})} = 159,415 + 3,4466x_1 - 0,8136x_2 - 8,9061x_3 - 0,005x_1x_2 - 0,4618x_1x_3 + 0,1119x_2x_3 - 8,8669x_3^2;$$

$$Y_{(\text{Mg})} = 30,31 + 51,94X + 0,24X_2 + 0,24X_3 - 0,79X_1X_3 - 16,25X_1^2.$$

Исходя из результатов исследования, представленных на рисунке 11, были выбраны интервалы и уровни варьирования переменных.

В качестве статистики критерия использовался уровень значимости. В качестве оптимальных приняты технологические параметры: температура обжига СМ – 350 °С, доза СМ – 0,5 г/дм³, температура водной среды – 30 °С.

Результаты испытаний осадка водоочистки показали, что исследуемый осадок соответствует требованиям по ТУ 20.30.22-001-8640414-2024 и его можно использовать в качестве пигмента-наполнителя в производстве лакокрасочных материалов.

Шестая глава диссертации посвящена практическому внедрению сорбционного материала ООГ350 для очистки сточных вод на предприятии ООО «Белрегионцентр». В рамках главы представлены результаты испытаний ООГ350 в реальных условиях, подтверждающие его высокую эффективность в удалении загрязняющих веществ из сточных вод.

Предложена и будет принята к внедрению к 2030 г. технологическая схема процесса очистки сточных вод с использованием ООГ350 (рисунок 12).

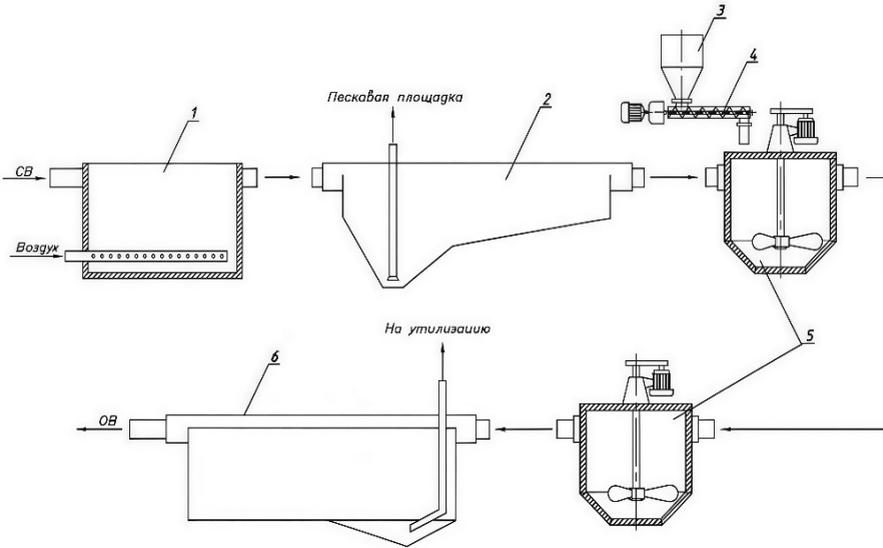


Рисунок 12. Технологическая схема процесса очистки сточных вод с использованием ООГ350: 1 – усреднитель с пневматическим перемешиванием, 2 – горизонтальная песколовка, 3 – расходный бункер сорбционного материала, 4 – устройство дозирования и подачи адсорбента, 5 – смесители пропеллерные, 6 – горизонтальный отстойник.

Предотвращённый эколого-экономический ущерб от внедрения разработанных рекомендаций составляет около 1 млн рублей в год при расчётном объеме очищаемых сточных вод 80 000 м³/год. Указанная сумма складывается из снижения платежей за сброс загрязняющих веществ в водные объекты, экономии на приобретении коммерческих сорбентов за счёт использования малозатратного отхода производства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Исследованы коллоидно-химические, ионообменные и сорбционные свойства материалов, полученных на основе термообработанного отхода отбелочной 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 способности материалов на основе термообработанной при различной температуре отхода отбелочной 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 $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ и $\equiv\text{Al}-\text{O}^-$, 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 $\equiv\text{Si}-\text{OCu}^+$. 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 ($B_i = 1,7$) и

никеля ($B_i = 1,9$) наблюдается смешанный диффузионный контроль, тогда как для меди ($B_i = 2,3$) 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 отбелной глины в отношении других приоритетных загрязнителей (ионы Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , 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 НАУЧНЫХ ТРУДОВ, В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ

В изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованных ВАК РФ

1. *Свергузова, С. В.* Изменения физико-химических и сорбционных свойств отбеленной 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*).

2. *Свергузова, С. В.* Физико-химические свойства отбеленной глины / *С. В. Свергузова, И. Г. Шайхиев, Ж. А. Сапронова, Р. Р. Гафаров [и др.]* // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66, № 6. – С. 76-84. (*CA(core), WoS(ESCI), Scopus Q3*).

3. *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*).

4. *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)*).

5. *Шайхиев, И. Г.* Рациональное использование отхода маслоэкстракционного производства - отработанной отбеленной 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*).

В сборниках трудов конференций

6. *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.

7. *Свергузова, С. В.* Сравнение адсорбционных свойств отхода отбеленной 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.

8. *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.

9. **Гафаров, Р. Р.** Использование отбеленной 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.

10. **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.

11. **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.

12. **Гафаров, Р. Р.** Определение точки нулевого заряда отбеленной 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.

13. **Гафаров, Р. Р.** Влияние термообработки отработанной отбеленной глины на процесс ионного обмена / **Р.Р. Гафаров** // 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.

14. **Гафаров, Р. Р.** Определение пуццолановой активности термически модифицированного отхода отбеленной 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.

Объекты интеллектуальной собственности

15. Ноу-хау № 20240025. Способ очистки сточных вод модифицированной глиной от тяжёлых металлов // **Е.А. Пендюрин, Ю.Е. Токач, Р.Р. Гафаров, Ю.К. Рубанов, С.Ю. Рыбина.** Заявитель и правообладатель: БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2024. - 6 с.

ГАФАРОВ РЕШАТ РЕШАТОВИЧ

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

Специальность 1.4.10. Коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 12.03.2026 г. Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 1,28.

Тираж 90 экз. Заказ № 29

Отпечатано в Белгородском государственном
технологическом университете им. В. Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46