

**ФГБОУ ВПО «АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. И.И. ПОЛЗУНОВА»**

На правах рукописи

СОМИН ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЕ ВОДОПОЛЬЗОВАНИЕ С
ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ НА ОСНОВЕ
НОВЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
(НА ПРИМЕРЕ АЛТАЙСКОГО КРАЯ)**

25.00.27 – Гидрология суши, водные ресурсы, гидрохимия

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

**Научный консультант–
доктор технических наук,
профессор Л.Ф. Комарова**

БАРНАУЛ 2015

	с.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ АЛТАЙСКОГО КРАЯ	11
1.1 Поверхностные водные объекты Алтайского края	11
1.1.1 Классификация поверхностных водных объектов Алтайского края	11
1.1.2 Антропогенное воздействие на водоемы Алтайского края	14
1.1.2.1 Водопотребление и водоотведение	14
1.1.2.2 Источники загрязнения и экологическое состояние водных объектов	17
1.2 Подземные воды Алтайского края	24
1.2.1 Региональные особенности подземных вод Алтайского края	25
1.2.2 Использование подземных вод в экономике региона	27
1.2.3 Загрязнение подземных вод	29
1.3 Типизация выявленных проблем водоснабжения и водоотведения в Алтайском крае	36
ГЛАВА 2 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ	42
2.1 Теоретические аспекты удаления загрязнений из воды	42
2.1.1 Классификация изотерм сорбции	47
2.1.2 Структура адсорбентов	49
2.2 Способы получения сорбентов для очистки воды	52
2.2.1 Сорбенты на основе минерального сырья	52
2.2.2 Сорбенты на основе органического сырья	62
2.3 Методы защиты водных ресурсов от загрязнения соединениями металлов и нефтепродуктами	70
2.3.1 Очистка воды от соединений тяжелых металлов	70
2.3.2 Удаление нефтепродуктов из воды	83
2.3.3 Снижение жесткости воды	90
ГЛАВА 3 МЕТОДИКИ АНАЛИЗА И ЭКСПЕРИМЕНТОВ	100
3.1 Методики анализа загрязнений в воде	100
3.2 Методики определения физико-механических свойств сорбентов	101
3.3 Методика получения сорбционных материалов	104

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОЧИСТКЕ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ	108
4.1 Физико-механические свойства и структура сорбентов	108
4.1.1 Физико-механические свойства материалов	109
4.1.2 Рентгеноспектральный анализ материалов	118
4.1.3 Функциональный состав материалов	120
4.1.4 Структура и химический состав материалов	130
4.2 Очистка воды от соединений тяжелых металлов	139
4.2.1 Сорбенты на основе древесных опилок	139
4.2.2 Сорбенты на основе лузги подсолнечника	166
4.2.3 Сорбенты на основе лузги гречихи	173
4.3 Очистка воды нефтепродуктов	178
4.4 Исследования по умягчению воды	185
4.5 Изучение механизмов сорбции и ионного обмена	197
ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ОЧИСТКИ ВОДЫ ДЛЯ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ АЛТАЙСКОГО КРАЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ	205
5.1 Схема очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов	205
5.2 Схема очистки подземных вод от солей жесткости	208
5.3 Реализация технологических схем очистки воды на территории Алтайского края	213
5.4 Оценка экономической эффективности предлагаемых схем очистки	218
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	222
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	224
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	226
ПРИЛОЖЕНИЯ	258

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Рациональное использование водных ресурсов является одним из приоритетных направлений в области охраны окружающей среды. Стремительно растущая потребность в воде и ограниченность ее запасов наряду с удорожанием процессов водоподготовки приводят к необходимости создания новых технологий обработки воды.

Существенные ограничения для водопользования возникают в связи с природными и антропогенными изменениями химического состава вод. Основной вклад в загрязнение реки Оби и ее притоков вносят сточные воды промышленных предприятий, содержащие различные соединения, в том числе нефтепродукты и тяжелые металлы. Последние при взаимодействии с другими веществами могут образовывать весьма токсичные соединения и способны накапливаться в организмах в количествах, многократно превышающих их содержание в водных объектах. Это может вызывать повреждение нервной системы, раковые заболевания и ряд других заболеваний. В Алтайском крае основными источниками поступления таких соединений в водные объекты являются гальванические, нефтехимические и ряд других производств. Попадая в водные объекты, загрязненные воды ухудшают их качество, уменьшая возможности предоставления населению и многим отраслям хозяйства различных ресурсов. Одновременно с этим часть районов Алтайского края не имеет подземных вод с оптимальным солевым составом, что является одной из причин высокой заболеваемости жителей этих районов мочекаменной и желчекаменной болезнью. При этом высокое содержание солей жесткости обуславливает необходимость умягчения природных вод для хозяйственно-питьевых и технических нужд.

Снижение стоимости процессов очистки воды и водоподготовки возможно путем создания новых технологий обработки воды, основанных на использовании современных высокоэффективных сорбционно-ионообменных материалов, которые должны удовлетворять следующим требованиям: быть доступными, иметь высокую механическую прочность, способность к многократной регенерации, устойчивость к агрессивным средам. Такие сорбенты можно

изготавливать из вторичного сырья, например, из отходов деревообрабатывающей промышленности, сельского хозяйства, что позволит решить одновременно две задачи: очистку воды и утилизацию отходов. Создание таких материалов является наиболее перспективным направлением совершенствования систем водоподготовки и очистки стоков, содержащих разнообразные загрязнения.

К настоящему времени достаточно глубоко проработаны теоретические вопросы очистки воды с использованием сорбционных технологий. В разные годы значительный вклад в развитие моделей адсорбции внесли Дубинин М.М., Радушкевич Л.В., Кульский Л.А., Смирнов А.Д., Когановский А.М., Фрумкин А.Н., Марутовский Н.В., Кельцев Н.В., Г. Парфит, К. Рочестер и др. Вопросам удаления загрязнений из воды с использованием пористых материалов посвящено достаточно много работ, анализ которых позволяет выделить исследования, связанные с получением как органических, так и минеральных сорбентов. Методологией получения органических сорбционных и ионообменных материалов занимались Лысенко А.А., Карнаухов А.П., Земнухова Л.А., Комаров В.С., Ратько А.И., Чалов Т.К., Белевцев А.Н., Кокотов Ю.А., Клушин В.Н., Шевелева И.В., Ольшанская Л.Н., Свергузова С.В., Макарова Ю.А., Собгайда Н.А., Никифорова Т.Е., Никитина Т.В., Кирсанов М.П., Жукова И.Л., Юстратов В.П., Шайхиев И.Г., Щипко М.Л., Уткина Е.Е., Одинцова М.В., Дейнеко И.П., Долгих О.Г., Gupta V., Chen H., Garg, U., Grimm A., Gurgel L., Malkos E., Dahlan I. и др. Получению минеральных сорбентов посвящены работы Тарасевича Ю.И., Овчаренко Ф.Д., Шкориной Е.Д., Годымчук А.Ю., Кормош Е.В., Ермакова Д.В., Воловичевой Н.А., Брызгаловой Л.В., Карповой А.М., Ч. Амфлета, M. Dinu, S. Gupta, A. Liu, M. Vieira, B. Dou и др. Вместе с тем, можно отметить неполноту данных по исследованиям в области получения органоминеральных сорбентов для водоочистки и водоподготовки, позволяющих комплексно использовать вторичное сырье, в частности, отходы деревообработки и растениеводства. Публикации по имеющимся органоминеральным сорбентам для указанных целей немногочисленны, среди них можно выделить работы Ергожина Е.Е., Акимбаева А.М. Тиньгаевой Е.А., Кузнецова И.О., S. Andini, H. Shawky, M.-Y. Chang.

Работа выполнена в рамках тематики проблемной научно-исследовательской лаборатории АлтГТУ им. И.И. Ползунова «Технология рекуперации вторичных материалов промышленности» и по проектам в рамках госзадания Минобрнауки РФ №5.7595.2013, № 261 ««Разработка ресурсосберегающей технологии получения полифункциональных материалов»» и госзадания в сфере научной деятельности Минобрнауки РФ на 2014-2016 гг. №13.773.2014/К «Разработка инновационных технологий водоподготовки, водоочистки, минимизации жидких токсичных отходов».

Цель работы: разработка инновационных технологий очистки природных и сточных вод с использованием новых сорбционных материалов на основе минерального и органического сырья для обеспечения экологически безопасного водопользования.

Для реализации цели были поставлены следующие **задачи:**

- проанализировать состояния водных ресурсов Алтайского края по степени загрязненности соединениями тяжелых металлов, нефтепродуктами; выявить региональные особенности и проблемы при использовании подземных вод; типизировать выявленные проблемы водоснабжения и водоотведения;
- разработать технологии получения сорбционных материалов на основе бентонитовых глин и растительных отходов для очистки воды от соединений тяжелых металлов, нефтепродуктов, солей жесткости, изучить их физико-механические свойства и структуру;
- определить параметры очистки воды от указанных соединений: сорбционную емкость исходного сырья и полученных материалов, изучить возможность и подобрать способы регенерации созданных материалов, установить механизм сорбции загрязнений на полученных сорбентах;
- разработать технологические схемы очистки сточных вод, содержащих соединения металлов, нефтепродукты для защиты водных объектов от загрязнения, а также схему умягчения подземных вод Алтайского края с использованием полученных материалов и определить основные технико-экономические показатели..

Объект исследования: подземные воды Алтайского края и сточные воды с различным содержанием соединений тяжелых металлов, нефтепродуктов.

Предмет исследования: способы очистки воды, содержащей соли тяжелых металлов, нефтепродукты, соединения жесткости с использованием сорбционно-ионообменных технологий.

Научная новизна:

- разработаны способы снижения нагрузки на водные объекты, основанные на использовании новых сорбционно-ионообменных материалов на основе модифицированных растительных отходов и минерального сырья для очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов и нефтепродуктов;
- предложены технологические решения по умягчению подземных вод с использованием сорбционно-ионообменных материалов на основе бентонитовых глин и парафина;
- получены новые данные по активации бентонитовых глин различных месторождений, модификации древесных опилок, лузги подсолнечника и гречихи; изучены физико-механические свойства и структура сорбентов на их основе;
- исследована сорбционная емкость полученных материалов по нефтепродуктам, ионам меди и никеля, солям жесткости в статических и динамических условиях; определены кинетические параметры сорбции данных соединений на полученных сорбентах, предложены способы регенерации;
- разработаны ресурсосберегающие технологии очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, нефтепродуктов и жесткости с использованием полученных материалов, позволяющие обеспечить экономически эффективное и экологически безопасное водопользование и защиту водных ресурсов от загрязнения.

Достоверность полученных результатов подтверждается достаточным объемом и воспроизводимостью экспериментальных данных, результатами экспериментальных исследований, выполненных с применением современных методов анализа, использованием стандартных и гостированных методик, а также современного аттестованного измерительного оборудования и методов учета погрешностей измерений.

Практическая значимость:

– предложено технологическое решение для очистки воды от ионов тяжелых металлов, нефтепродуктов с использованием сорбционно-ионообменных материалов на основе минерального и органического сырья, что позволит защитить водные объекты Алтайского края от загрязнения, сохранить качество окружающей среды;

– разработанные технологические решения по умягчению подземных вод позволят проводить подготовку воды как для питьевых, так и для производственных целей, что обеспечит экономически эффективное и экологически безопасное водопотребление в районах с повышенной жесткостью подземных вод;

– экспериментальные данные могут быть использованы для расчета основных параметров оборудования технологических схем водоочистки и водоподготовки;

– результаты исследований приняты к внедрению на предприятиях ОАО «Барнаултрансмаш», ООО «Барнаул РТИ», ОАО «Алттранс», ООО «НПО Акватех»; материалы диссертационной работы использованы в учебном процессе кафедры «Химическая техника и инженерная экология» АлтГТУ им. И.И. Ползунова для студентов, обучающихся по специальности «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» и направления «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Основные положения, выносимые на защиту:

– способы получения сорбционно-ионообменных материалов на основе модифицированных растительных отходов и минерального сырья для очистки воды от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов, а также для умягчения подземных вод;

– результаты исследований по очистке воды в статических и динамических условиях от указанных соединений, кинетические параметры очистки воды;

– технологические решения для очистки воды от ионов тяжелых металлов, нефтепродуктов и умягчению подземных вод с использованием сорбционно-ионообменных материалов на основе минерального и органического сырья;

– реализация технологических схем очистки воды с использованием сорбционно-ионообменных материалов на основе минерального и органического сырья на территории Алтайского края.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях, семинарах и симпозиумах: всерос. НТК «Наука и молодежь» (Барнаул, 2006-2014), всерос. студ. НПК «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2006-2013), межд. экологической конф. «Экология России и сопредельных территорий» (Новосибирск, 2006-2014), межд. научном симпозиуме им. академика М.А. Усова студ. и молодых ученых (г. Томск, 2007), всерос. научной конф. аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука – третье тысячелетие» (Красноярск, 2007), межд. конф. «Water resources and water use problems in Central Asia and Caucasus» (Барнаул), всерос. НПК «Молодежь XXI века – будущее российской науки» (Ростов-на-Дону, 2008, 2009), межд. НПК «Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность» (Кемерово, 2008,2010,2011,2012,2013), межд. конф. с элементами научной школы для молодежи «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (Кемерово, 2010), межд. молодежной научной школы «Экология крупных водоемов и их бассейнов» (Кемерово, 2012), межд. молодежной конф. «Экология России и сопредельных территорий» (Кемерово, 2012), всерос. НПК с международным участием «Безопасность» (Иркутск, 2010-2014), всерос. НПК студ., аспирантов и молодых ученых «Экология и научно-технический прогресс. Урбанистика» (Пермь, 2013), межрегиональной НПК «Региональные экологические проблемы» (Белокуриха, 2012-2014), межд. молодежной научной конф. «Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов» (Белгород, 2013, 2014), межд. конф. «Теоретические и практические основы сорбционных процессов» (Кемерово, 2014).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 155 работ, в том числе 1 монография, 19 статей в журналах, рекомендованных ВАК, получено 3 патента на изобретения РФ.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследования, теоретическом и методическом обосновании путей их решения, проведении экспериментальных исследований, обработки и обобщении полученных результатов. Основные положения работы разработаны лично автором. Соавторы не возражают против использования результатов исследований в материалах диссертации.

ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ АЛТАЙСКОГО КРАЯ

Водные ресурсы Алтайского края представлены поверхностными и подземными водами. По территории о края протекает более 17000 рек общей протяженностью более 51000 км. На территории края имеются значительные запасы подземных вод: потенциальные эксплуатационные ресурсы в пределах равнинной части края оцениваются в пределах $270 \text{ м}^3/\text{с}$ [1].

1.1 Поверхностные водные объекты Алтайского края

Поверхностные водные объекты служат источниками водоснабжения для хозяйственно-питьевых, производственных целей, для нужд энергетики, орошения, а также в них осуществляется сброс сточных вод ряда промышленных и коммунальных предприятий Алтайского края.

Поверхностный сток формируется на территории двух крупных бассейнов – бассейна р.Оби и Обь-Иртышском междуречья. В бассейне реки Оби, занимающем 70 % территории края, формируется 99 % стока (33 км^3), а в Обь-Иртышском междуречья (30 % территории) – только 1 % ($0,5 \text{ км}^3$). В бессточной области Обь-Иртышского междуречья (30 % территории) формируется только $0,5 \text{ км}^3$ стока [2].

1.1.1 Классификация поверхностных водных объектов Алтайского края

Большинство рек края относятся к системе р. Обь, бассейн которой занимает около 70% территории, а среднегодовой поверхностный сток этих рек составляет около $54 \text{ км}^3/\text{год}$. Наиболее крупные реки: Катунь, Бия, Обь, Ануй, Алей, Чумыш, Кулунда, Кучук, Бурла.

Главная водная артерия края – река Обь, длиной в пределах края 493 км, является основным водотоком Западной Сибири, протекает по территории обширного региона в направлении с юга на север и представляет собой сложную бассейновую систему. Ее крупнейшие притоки в Алтайском крае (длиной более 500 км) – реки Алей, Чарыш и Чумыш. Среднегодовой расход воды у г. Барнаула составляет $1460 \text{ м}^3/\text{с}$ [3]. Территория бассейна вследствие особенностей рельефа, климата представляет собой своеобразное в гидрологическом отношении

образование. Основным ее свойством следует считать предопределенность большинства природных процессов характером дренирования или аккумуляции, особенностями речной сети. Обской бассейн неоднороден по химическому составу воды, что обусловлено большой протяженностью реки, пересекающей различные природные зоны. Эта особенность характерна для рек, текущих в меридиональном направлении. Кроме того, экосистема Оби испытывает множественное воздействие антропогенных факторов от истоков к устью. По значению жесткости вода Оби изменяется в течение года от мягкой (2,0 - 3,1 мг-экв/л) с мая по декабрь до умеренно жесткой в последние месяцы ледостава и достигает минимальных значений на спаде половодья (1,4 мг -экв/л) [4].

Характерными показателями речной воды края являются: относительно большая мутность (особенно в период паводков), высокое содержание органических веществ, бактерий, часто значительная цветность. Наряду с этим, речная вода характеризуется обычно относительно малым содержанием минеральных солей небольшой жесткостью. Сезонные колебания качества речной воды нередко бывают весьма резкими. В период паводка, как указывалось, сильно возрастает мутность и бактериальная загрязненность воды, но обычно снижается ее жесткость [5].

Для аккумуляции речного стока используется 73 водохранилища с объемом более 1 млн. м³, в т.ч. Гилевское – объемом 471 млн. м³. Для подачи воды в степные районы построены Кулундинский магистральный канал протяженностью 180 км и магистральный канал Алейской оросительной системы протяженностью 90 км [1].

Озера по территории Алтайского края расположены крайне неравномерно. В горных районах распространены мелкие пресные озера. На равнине различные по размеру пресные и соленые озера расположены одиночно и группами или вытянуты цепочками вдоль современных и древних речных долин Барнаулки, Касмалы, Кулунды. На территории края более 11 тыс. озер, из них свыше 230 – площадью более 1 км². Наиболее крупные озера находятся в степной зоне Алтайского края: Кулундинское – 728 км², Кучукское – 181 км², Горькое

(Романовского района) – 140 км², Большое Топольное – 76,6 км², Большое Яровое – 66,7 км² [1].

Минерализация и химический состав озер края разнообразны. Вода озер правобережья Оби слабо минерализована и имеет резко выраженный гидрокарбонатный характер с преобладанием кальция. В озерах Приобского плато минерализация не превышает 3 г/л, воды их гидрокарбонатные с преобладанием ионов натрия. Минерализация озер Кулундинской впадины изменяется от 0,5 г/л до 300 г/л, встречаются преимущественно содовые, хлоридные ионы. Воды горных озер пресные и ультрапресные. Выделяются важные в промышленном отношении бессточные самосадочные соленые озера Кулунды: хлоридные (Бурлинское), сульфатные (Кучукское), содовые (Петуховское, Михайловские), а также Большое и Малое Яровые. Наиболее интенсивно используются ресурсы оз. Яровое и оз. Кучук.

Для воды озер характерно весьма малое содержание взвешенных веществ, при этом степень минерализации озерной воды может варьироваться в широких пределах. Жесткость колеблется от 4 - 6 мг-экв/л в содовых озерах до 426 - 458 мг-экв/л в воде хлоридного Кулундинского озера. Основные показатели химического состава вод в наиболее крупных озерах Алтайского края приведены в таблице 1 [6].

Таблица 1 – Химические показатели состава вод основных озер Алтайского края

Показатель	Озера						
	Ледорезное	Мельничное	Большое Островное	Угловое	Пресное	Кулундинское	Горькое
pH	7,80-9,20	8,70-9,45	8,65-9,20	8,15-9,25	10,10-10,20	8,30-8,83	8,25-9,35
$^{\circ}\text{Ж}$, мг-экв/л	1,65-1,74	3,61-4,08	5,00-5,34	4,94-5,46	5,67-5,77	426-458	17,6-18,7
Ca^{12} , мг/дм ³	10,6-16,50	16,2-19,1	15,2-17,0	5,05-17,0	102,0	81,3-102,0	9,09-10,30
Mg^{2-} , мг/дм ³	10,0-14,40	33,8-39,9	51,0-55,8	55,4-60,1	7,2-8,5	5125-5518	209-221
CO_3^{2-} , мг/дм ³	7,1	6,8-20,8	6,84-20,8	77,2-83,2	2970-3085	186-198	14,3-238
HCO_3^{-} , мг/дм ³	250-268	445-469	485-512	1582-1747	11720-11980	1302-1432	3123-3389
Cl^{-} , мг/дм ³	2,5-3,0	13,5-21,3	54,0-70,9	219-291	1241-1396	51801-63278	2588-2978
SO_4^{2-} , мг/дм ³	5,8-19,0	34,0-63,0	117-146	126-274	320-640	20200-24400	2120-4240

Регулирование стока рек Алтайского края осуществлялось в целях создания условий для развития орошаемого земледелия. Интенсивное строительство водохранилищ и прудов велось в 70-е и 80-е годы XX века. На территории края построено свыше 60 водохранилищ и прудов емкостью более 1 млн.м³. Наиболее крупное – Гилевское водохранилище емкостью 471 млн.м³, оно входит в систему регулирования стока р.Алей и предназначено для обеспечения промышленности и коммунально-бытового хозяйства Рубцовского промрайона, производственного водоснабжения городов и населенных пунктов, тяготеющих к р.Алей, орошения сельскохозяйственных земель Алейской оросительной системы и обводнения поймы.

В целях орошения и обводнения степных районов края в 80-е годы был построен Кулундинский канал. Канал предназначен для подачи воды на Новотроицкий и Златополинский массивы орошения и попутного орошения, трасса проходит по территории Каменского, Тюменцевского, Баевского, Благовещенского и Родинского районов. Протяженность канала 182 км, головной водозабор осуществляется из р. Обь, самотечная подача по всей длине обеспечивается двумя насосными станциями. В настоящее время канал работает с неполной нагрузкой из-за снижения площадей орошаемых земель [2].

1.1.2 Антропогенное воздействие на водоемы Алтайского края

Антропогенная нагрузка на водные объекты заключается в изъятии воды (водопотреблении), а также сбросе сточных вод и привнесении с ними различных загрязнений.

1.1.2.1 Водопотребление и водоотведение

Водопотребление и водоотведение являются важнейшими показателями, характеризующими уровень развития водохозяйственного комплекса и его структуру в крае. Однако неравномерное распределение водных ресурсов по территории и их интенсивное использование создают проблемы водообеспечения, что усугубляется загрязнением и нерациональным использованием водных источников, что особенно характерно для некоторых степных районов.

Водоснабжение Алтайского края построено на использовании подземных и поверхностных вод. Водоснабжение городов Барнаул, Камень-на-Оби, Рубцовск осуществляется из поверхностных водных источников (реки Обь и Алей), остальной части Алтайского края – подземными водами.

В крае насчитывается около 1860 водопользователей, которые осуществляют отбор подземных вод для хозяйственно-питьевого, производственного водоснабжения и орошения земель [7]. Промышленные и иные предприятия края имеют 43 водозабора из поверхностных водных объектов, наиболее крупные – у городов Барнаула, Рубцовска, Камня-на-Оби с годовым объемом забора воды соответственно 99,95 млн. м³, 31,88 млн. м³ и 3,46 млн. м³. За период с 1995 г. по 2007 г. доля оборотного и повторно-последовательного водоснабжения на производственные нужды в крае несколько снизилась и составляет 80-85 % [8]. Динамика забора воды из поверхностных источников за последние 5 лет также несколько снизилась (рисунок 1), среднемноголетний забор воды из поверхностных источников составляет порядка 340 млн. м³ в год, что составляет примерно 78% от забора всей воды потребителями Алтайского края.

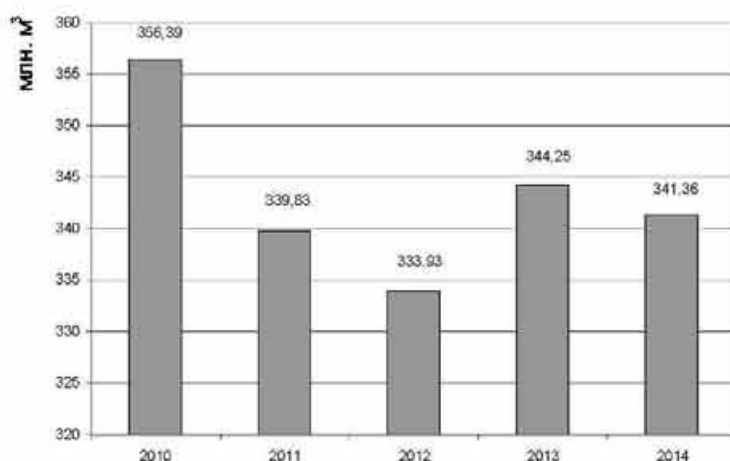


Рисунок 1 – Динамика забора воды из поверхностных источников Алтайского края за период с 2010 по 2014 гг.

Наиболее водоемкими отраслями экономики региона являются промышленность, сельское хозяйство, энергетика и жилищно-коммунальное хозяйство (рисунок 2) [2].

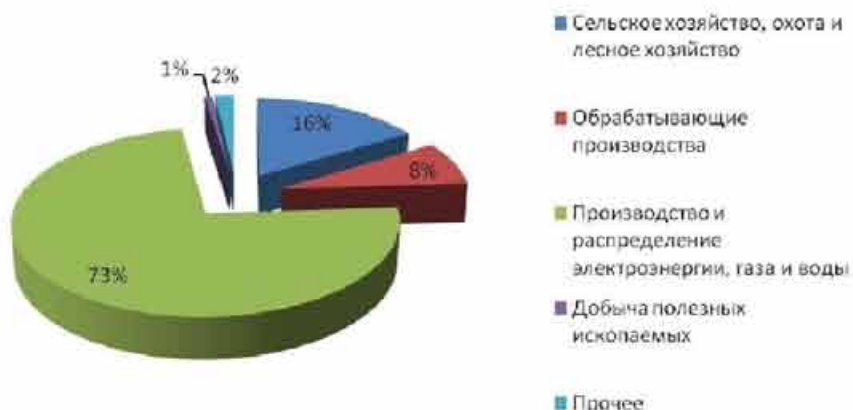


Рисунок 2 – Структура забора воды из водных объектов Алтайского края по видам экономической деятельности (в % от общего количества)

Объем водопроводной воды, потребляемой 1 человеком в сутки, в последние 5 лет остается неизменным и составляет: в городах от 250 до 350 литров; в районных центрах от 180 до 200 литров; в сельских населенных пунктах от 20 до 100 литров.

Из 1660 населенных пунктов края, в которых проживает более 2,5 млн. человек хозяйственно-питьевые городские и общепоселковые водопроводы имеются в 920, т.е. около 70% населения края обеспечено централизованным водоснабжением, около 30% – нецентрализованным: водой шахтных, трубчатых колодцев.

Сброс сточных вод в целом по краю составляет около 300 млн. м³, из них более половины требуют очистки, при этом 3-4 % от общего количества стоков, сбрасывается недостаточно очищенными или вообще без очистки (рисунок 3) [7]. В период 2010-2014 гг. отмечена динамика снижения сброса загрязненных стоков. Собственные выпуски промливневых стоков в поверхностные водные объекты имеют 44 предприятия. Наибольшие количества стоков сбрасывают ООО «Барнаульский водоканал», МУП г. Бийска «Водоканал», ОАО «Барнаульская ТЭЦ-3», ОАО «Барнаульская генерация» (Барнаульская ТЭЦ-2), ООО «Бийскэнерго».

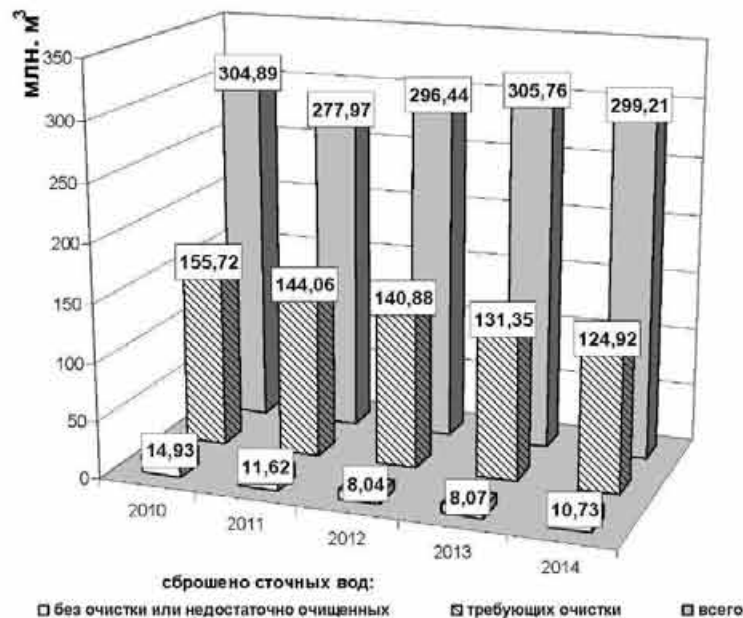


Рисунок 3 – Динамика сброса сточных вод в поверхностные водные объекты в Алтайском крае за период 2010-2014 гг.

Структура сброса загрязненных сточных вод в поверхностные водные объекты Алтайского края по видам экономической деятельности представлена на рисунке 4. Доминирующими в образовании сточных вод являются предприятия теплоэнергетики, промышленность и строительная отрасль.

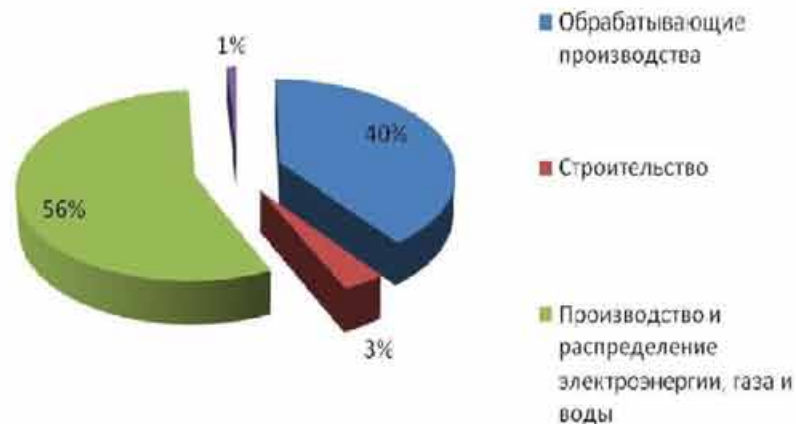


Рисунок 4 – Структура сброса загрязненных сточных вод в поверхностные водные объекты по видам экономической деятельности (в % от общего количества сточных вод, требующих очистки)

1.1.2.2 Источники загрязнения и экологическое состояние водных объектов

Из источников загрязнения водоемов по образованию можно выделить первичные и вторичные. Источниками *первичного* загрязнения являются те, которые напрямую поставляют загрязняющие вещества в водоемы. *Вторичное* загрязнение формируется в результате физических, биохимических и др.

природных процессов в водоемах после поступления в них веществ с различными стоками. Источники вторичного загрязнения существенно влияют на качество воды и до настоящего времени практически не могут быть учтены из-за многообразия процессов, протекающих в водоемах.

Кроме того, выделяют *рассеянные* (площадные) источники загрязнения, охватывающие значительные территории, с которых осуществляется, как правило, рассредоточенный сброс ливневых и талых вод, и *точечные* (локальные), представляющие места организованного сброса сточных вод. Перечень веществ, сбрасываемых в водоемы с определенной территории, является отражением видов хозяйственной деятельности на территории водосбора.

Одним из наиболее значимых загрязнений водных объектов является *химическое*, связанное со сбросом соединений различных классов – металлов, углеводов, минеральных солей и т.п. Степень загрязнения водоемов Алтайского края именно по этому признаку рассматривается в настоящем разделе.

Автор при анализе ситуации опирался на результаты, предоставленные ФГБУ «Алтайский ЦГМС» по гидрологическим и гидрохимическим наблюдениям существующей сети мониторинга, управлением Роспотребнадзора по Алтайскому краю и Республике Алтай, отделом водных ресурсов по Алтайскому краю Верхне-Обского БВУ и данных ИВЭП СО РАН.

Качество поверхностных вод формируется под влиянием комплекса факторов природного и антропогенного происхождения. Источниками природного загрязнения являются естественные процессы выноса аллохтонного органического вещества с поверхности водосборов; выщелачивание горных пород; почвенная эрозия; питание рек почвенно-грунтовыми водами, содержащими различные химические элементы и соединения, в том числе углеводороды, близкие по составу к нефтепродуктам. К основным внутрисистемным факторам относятся: окислительно-восстановительные процессы; процессы трансформации и аккумуляции веществ в воде.

Природными факторами обусловлено повышенное содержание отдельных элементов, прежде всего соединений железа, в поверхностных и подземных

водах, что является следствием высокого содержания этих элементов в комплексах водовмещающих пород и почв.

Основными факторами, обуславливающими антропогенное загрязнение водных объектов Алтайского края, являются:

- отведение коммунально-бытовых и производственных сточных вод;
- вынос загрязняющих веществ с поверхностным стоком с урбанизированных и сельскохозяйственных территорий;
- поступление загрязняющих веществ от рассредоточенных по водосборной площади бассейнов рек животноводческих комплексов, полигонов захоронения отходов, складов минеральных удобрений, нефтепродуктов и других экологически опасных объектов;
- трансграничный перенос загрязняющих веществ водным и воздушным путем;
- разгрузка загрязненных подземных вод в речную сеть.

В настоящее время поступление загрязняющих веществ с поверхностным стоком с территорий составляет более 50 % от общего загрязнения, при этом основная масса загрязняющих веществ поступает в поверхностные воды от рассредоточенных источников и транспорта [2].

Загрязнение органо-минеральными компонентами (пестицидами, соединениями азота, фосфора, калия и др.) происходит при смыве дождевыми и талыми водами с сельскохозяйственных территорий, в том числе с площадей, занимаемых животноводческими комплексами. В большинстве случаев они попадают в водоемы и в водотоки без какой-либо очистки, поэтому имеют высокую концентрацию биогенных элементов.

Сброс загрязняющих веществ в поверхностные водные объекты в 2014 году составил 59754,88 т. Учетный сброс загрязнений в водоемы Алтайского края по данным за 2013 и 2014 года представлен в таблице 2, из которой видно, что в целом в 2014 году предприятиями края было сброшено на 5014,49 т меньше, чем в 2013 году.

Таблица 2 – Сброс загрязняющих веществ в водоемы Алтайского края

Наименование показателей	Ед. измерения	2013 г.	2014 г.	Изменение по сбросу: увеличение/снижение + / -
БПК полный	тонн	439,26	421,21	-18,05
Нефтепродукты	тонн	10,49	8,23	-2,26
Взвешенные вещества	тонн	965,37	850,09	-115,28
Сухой остаток	тонн	25981,90	25260,33	-721,57
Сульфаты	тонн	22708,58	19850,21	-2858,37
Хлориды	тонн	7000,89	6331,85	-669,04
Фосфаты (по фосфору)	тонн	174,58	162,83	-11,75
Азот аммонийный	тонн	218,12	215,82	-2,3
Фенолы	кг	7,67	7,18	-0,49
Нитраты	кг	3979205,43	3663332,58	-315872,85
СПАВ	кг	6702,09	7436,98	+734,89
Жиры, масла	кг	10545,92	10295,10	-250,82
Железо	кг	5202,21	3487,37	-1714,84
Медь	кг	219,43	317,77	+98,34
Цинк	кг	2283,08	1550,34	-732,74
Алюминий	кг	190,13	192,62	+2,49
Магний	кг	8165,0	6051,0	-2114
Марганец	кг	50,40	12,7	-37,7
Нитриты	кг	51449,94	45934,83	-5515,11
Фтор	кг	-	-	-
Цианиды	кг	-	-	-
Калий	кг	85897,0	124068,0	+38171
Натрий	кг	320059,0	320401,0	+342
Толуол	кг	-	-	-
ХПК	кг	2636575,59	2348022,64	-288552,95
Хром 6+	кг	0,46	-	-
Кальций	кг	163600,8	123107,42	-40493,38
Никель	кг	-	-	-
Свинец	кг	24,84	94,30	+69,46
Бор	кг	-	-	-
Итого	т	64769,37	59754,88	-5014,49

Со сточными водами в водные объекты края в высоких количествах попадают нитраты, нитриты, сульфаты, кальций, натрий, жиры и масла. Их вклад в общее загрязнение водоемов можно проследить по результатам анализа проб воды в рамках мониторинга водных объектов края. Выполненный анализ этих данных показал, что основными веществами, обуславливающими загрязнение поверхностных вод, на протяжении последних лет остаются нефтепродукты, железо общее, фенолы летучие [7]. Учитывая, что за период с 2009 по 2014 гг. сброс загрязненных сточных вод в поверхностные водные объекты Алтайского края снизился на 30 %, можно сделать вывод о недостаточности применяемых в настоящее время мероприятий по очистке сточных вод. Также выявлено, что наибольший вклад в загрязнение водоемов вносят вещества, сброс которых относительно невелик, что подтверждает высокую роль рассеянных источников загрязнения водоемов края.

Качество воды в поверхностных водоемах, используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения, в том числе и в р. Обь, остается достаточно низким из-за интенсивного хозяйственного освоения (рисунок 5). Доля проб воды, не соответствующих гигиеническим нормативам, за последние годы остается значительной и составляет от 3,7 % по санитарно-химическим показателям до 12,9 % по микробиологическим показателям [7, 9].

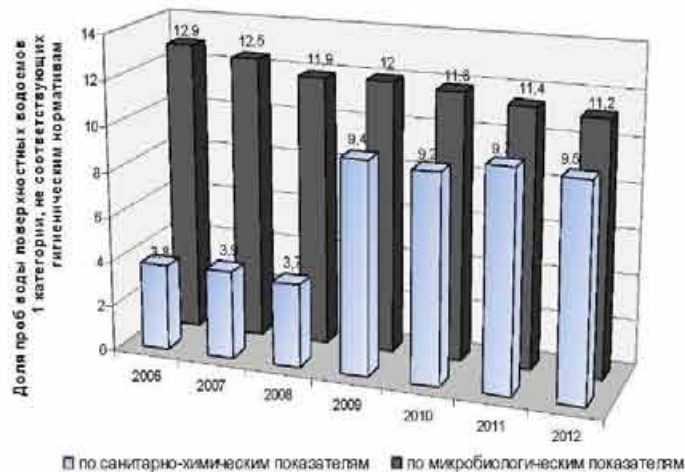


Рисунок 5 – Удельный вес проб воды поверхностных водоемов Алтайского края, не соответствующих гигиеническим нормативам

Основными источниками загрязнения на всем протяжении реки и ее притоков являются сточные воды химических, металлургических и машиностроительных производств, обрабатывающей и пищевой промышленности, а также стоки с сельскохозяйственных полей и животноводческих комплексов. Помимо этого, на качество поверхностных вод оказывают влияние заболоченные территории, которые приносят органические вещества.

Поступление в водоемы производственных и хозяйственно-бытовых сточных вод является одной из причин их загрязнения минеральными, биогенными и органическими веществами, многие из которых токсичны. Современный уровень очистки сточных вод недостаточен, зачастую в стоках, прошедших биологическую очистку, содержится значительное количество нитратов и фосфатов, что вызывает эвтрофикацию отдельных водных объектов, в первую очередь водохранилищ.

Сточные воды промышленных предприятий Алтайского края существенно загрязнены нефтепродуктами, фенолами, взвешенными веществами, ионами

тяжелых и цветных металлов, наносящими большой ущерб здоровью людей и экосистемам региона в целом. Попадая в водные объекты, стоки понижают качество природной воды местами до 4 -го класса.

Приоритетным загрязнителем в водоемах Алтайского края являются нефтепродукты. К сожалению, до настоящего времени сетью мониторинга охвачена только небольшая часть из водных объектов Алтайского края. Тем не менее, для тех, по которым ведутся регулярные наблюдения, отмечается ежегодное превышение допустимых концентраций нефтепродуктов. В семи водных объектах отмечено среднегодовое превышение ПДК в 10 раз по нефтепродуктам за 2010 г. (рисунок 6) [2, 7]. Некоторое снижение загрязненности нефтепродуктами в 2011 и 2012 годах, вероятно, обусловлено природными факторами (маловодность, и как следствие, низкие уровни воды в реках и более высокая степень загрязненности), однако и в эти годы содержание нефтепродуктов во всех пунктах наблюдения превышало допустимые концентрации.

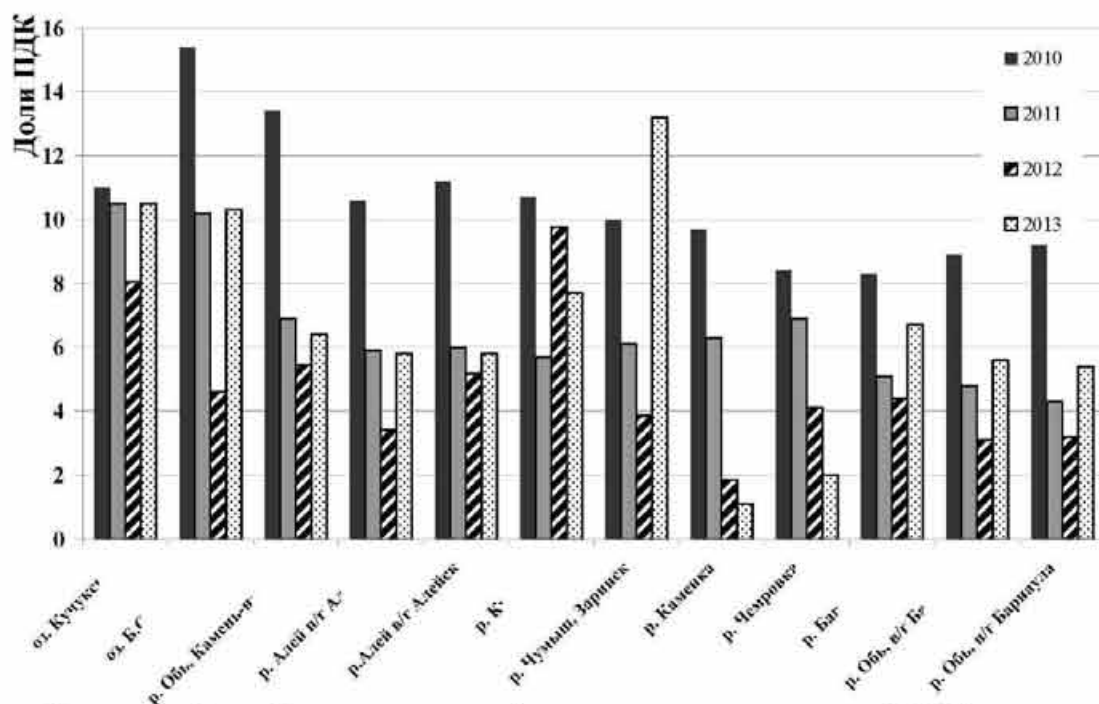


Рисунок 6 – Содержание нефтепродуктов (в долях ПДК) по рекам Алтайского края за период с 2010 по 2013 гг.

Содержание нефтепродуктов в водных объектах г. Барнаула (р. Обь и р. Барнаулка) за период с 2008 по 2013 гг. колеблется в пределах от 0,16 до 2,8 мг/л, превышая ПДК от 3 до 9 раз (максимально до 10 раз) [10]. Следует отметить, что

в 2013 г. содержание нефтепродуктов увеличилось по сравнению с 2011 и 2012 годом во всех створах города (рисунок 7).

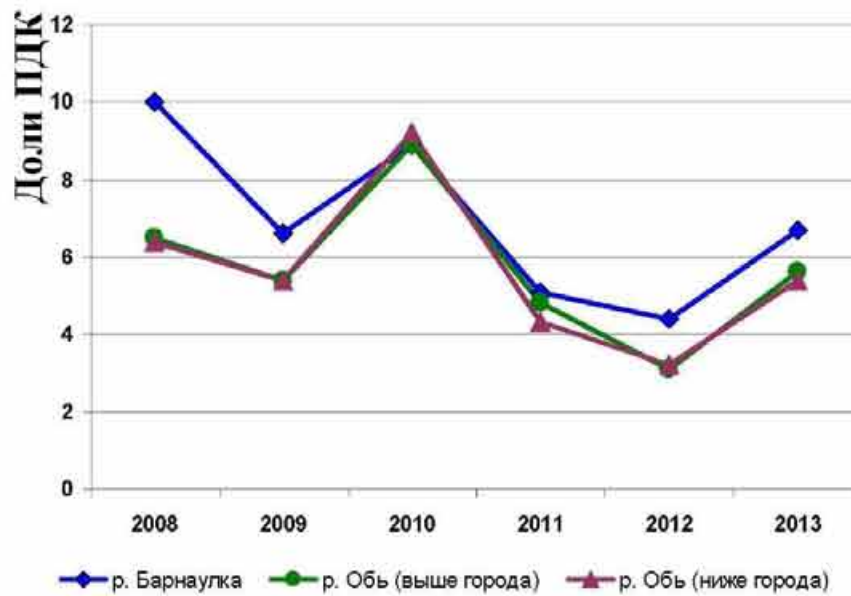


Рисунок 7 – Содержание нефтепродуктов (в долях ПДК) в реках г. Барнаула за период с 2008 по 2013 гг.

Загрязнение водоемов нефтью и нефтепродуктами затрудняет все виды водопользования. Влияние нефти, керосина, бензина, мазута, смазочных масел на водоем проявляется в ухудшении физических свойств воды (замутнение, изменение цвета, вкуса, запаха), растворении в воде токсических веществ, образовании поверхностной пленки, понижающей содержание в воде кислорода, а также осадка нефти на дне водоема.

Из тяжелых металлов наиболее часто отмечается превышение ПДК в поверхностных водных объектах по соединениям меди. Ее концентрация определяется в 4 реках, и во всех из них в 2010 г. зафиксированы концентрации выше ПДК от 1,2 до 4,6 раз (рисунок 8) [2, 11]. В 2011 г. превышение (от 1,3 до 3,3 раз) отмечено только на 3 реках (г. Камень-на-Оби; р. Чумыш г. Заринск; р. Бия), что позволяет говорить о небольшом снижении антропогенной нагрузки [11].

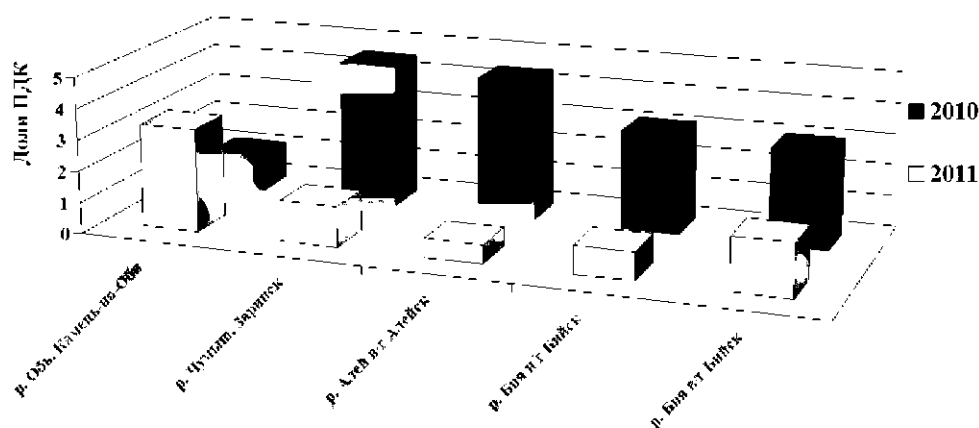


Рисунок 8 – Содержание соединений меди (в долях ПДК) по рекам Алтайского края за период 2010-2011 гг.

Таким образом, на основании проведенного анализа можно сделать вывод о том, что поверхностные водные объекты края в значительной степени продолжают оставаться загрязненными, по некоторым прослеживается тенденция незначительного ухудшения качества воды. Согласно принятой классификации, вода практически всех водных объектов края относится к категории «грязная» и «очень загрязненная». Это отмечается на фоне уменьшающихся объемов сброса сточных вод в последние годы, что требует совершенствования существующих систем очистки воды.

1.2 Подземные воды Алтайского края

В Алтайском крае подземные воды используются для хозяйственно-питьевого, производственного, сельскохозяйственного водоснабжения и орошения земель. Основная часть территории региона представлена Западно-Сибирским сложным артезианским бассейном, где производится эксплуатация пластовых вод мезозой-кайнозойских отложений. Количество используемых для хозяйственного-питьевого водоснабжения населения водоносных горизонтов колеблется от 1 до 7 и зависит от конкретных гидрогеологических условий, сложившихся в том или ином районе, и в первую очередь от качества подземных вод и водообильности отложений [2].

Анализ данных о потенциальных ресурсах пресных подземных вод Западно-Сибирского экономического района показывает, что Алтайский край относится к наиболее обеспеченным апробированными запасами пресных подземных вод

районам Западной Сибири. Тем не менее, проблема обеспечения населения качественной водой стоит очень остро.

Распределение наблюдательной сети за состоянием подземных вод по административным районам края, несмотря на достаточно большое их число (90 скважин), весьма неравномерное. Регулярные наблюдения охватывают только 41 % территории края. Отсутствие государственной опорной наблюдательной сети в крупных городах – Бийск, Славгород, Яровое не дает возможности правильно оценить гидродинамическую обстановку городов и территории края в целом.

1.2.1 Региональные особенности подземных вод Алтайского края

Подземные воды, как правило, не содержат взвешенных веществ и обычно бесцветны. Артезианские воды, перекрытые сверху водонепроницаемыми породами, защищены от поступления проникающих с поверхности земли загрязненных стоков и обладают достаточно высокими показателями качества. На большей части месторождения подземных вод в основном удовлетворяют нормативам. Особенностью равнинных районов центральной и западной частей края является распространение солоноватых вод практически во всех водоносных горизонтах и комплексах, подземные воды характеризуются повышенной минерализацией и жесткостью [12].

В общем случае для всех водоносных горизонтов Западно-Сибирского бассейна характерно увеличение содержания солей по направлению с юго-востока на северо-запад (рисунок 9, данные ИВЭП СО РАН).

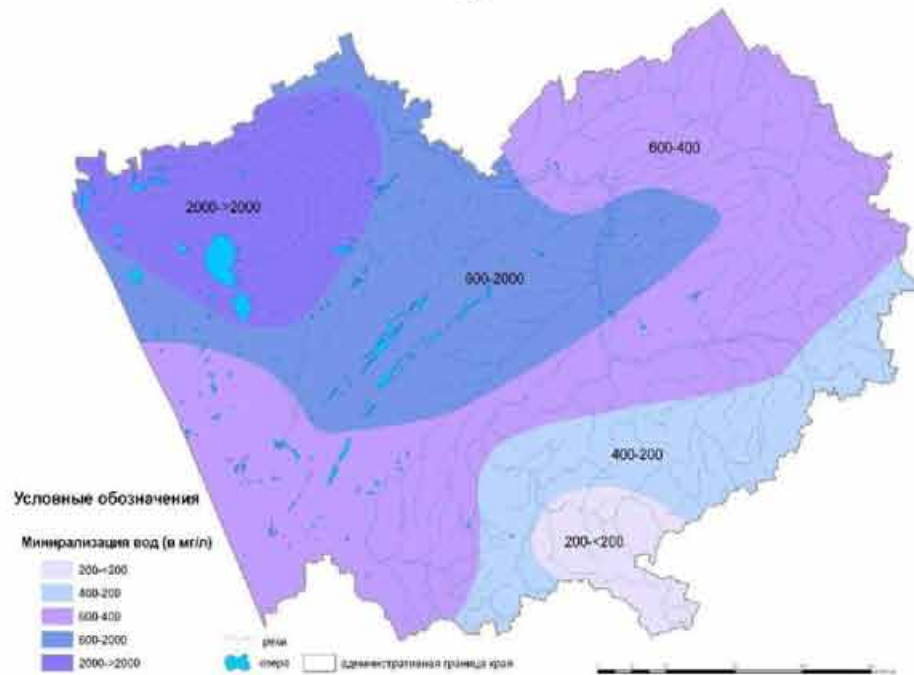


Рисунок 9 – Характеристика подземных вод Алтайского края по степени минерализации

Распределение подземных вод различного химического состава и минерализации по территории Алтайского края имеет сложную структуру, зависящую от разнообразных факторов. Можно выделить следующие общие закономерности: хлоридные воды в основном приурочены к центральной части Кулундинской равнины, их обычно окружают зоны сульфатных вод, пресные воды преимущественно находятся в зонах повышенного водообмена, а именно в восточной и западной границах водоносных горизонтов [13]. Также можно отметить, что кальциевые воды тяготеют к восточной части края, натриевые (с примесью калия) распространены преимущественно в периферийной западной и центральной частях данной территории, магниевые воды приурочены к северо-западной и центральной частям края [14].

Водоснабжение населенных пунктов, расположенных в предгорьях Алтая и Салаира, базируется в основном на использовании пластово-трещинных и трещинно-жильных подземных вод. Особенностью данных вод является их низкая минерализация. Кроме того, для целей водоснабжения здесь используются в основном подземные воды неглубокого залегания, которые в значительной мере подвержены поверхностному загрязнению [12].

В природных подземных водах ряда территорий края на протяжении последних 40 лет регистрируется повышенное содержание железа 0,7-2,0 мг/л (г. Бийск, Бийский, Советский, Зональный, Первомайский, Тальменский и др. районы). В 20 % территорий края в подземных и поверхностных водах содержание фтора ниже оптимальной концентрации (0,5-1,5 мг/л) и составляет менее 0,3 мг/л [15].

1.2.2 Использование подземных вод

Общая сумма запасов пресных подземных вод на территории края в 2014 г. оценивалась в количестве 1907,69 тыс. м³/сут, их изъятие составляет порядка 94-110 млн. м³ за год. Динамика забора за период с 2010 по 2014 гг. (рисунок 10) показывает, что с 2013 г. наметилась тенденция снижения забора подземных вод до уровня 98,24 млн. м³ в 2014 году. Среднегодовая структура водопотребления складывается следующим образом: более половины добываемых подземных вод расходуется на хозяйственное водоснабжение, около трети – на орошение, порядка 17 % потребляется промышленностью (рисунок 11). В среднем суммарный водоотбор подземных вод составляет около 500 тыс. м³/сут. [16].

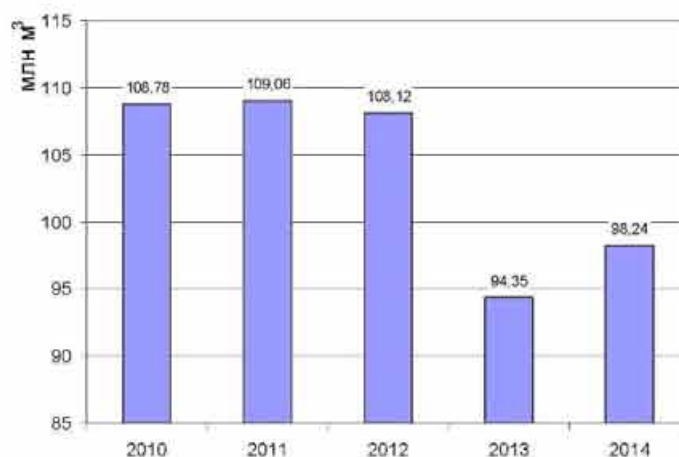


Рисунок 10 – Динамика забора подземных вод в Алтайском крае за период 2010-2014 гг.

На территории края в настоящее время насчитывается 119 месторождений пресных подземных вод, наиболее крупными водозаборами являются Омутновское и Камышенское (Заринский район), Яровское (Славгородский район), Бийское (Зональный район), Сычевское (Сомленкий район), Георгиевское (Локтевский район), Чарышское (Шипуновский район). В целях водоснабжения

используются воды четвертичных, неогеновых, палеогеновых, меловых и палеозойский отложений [12].

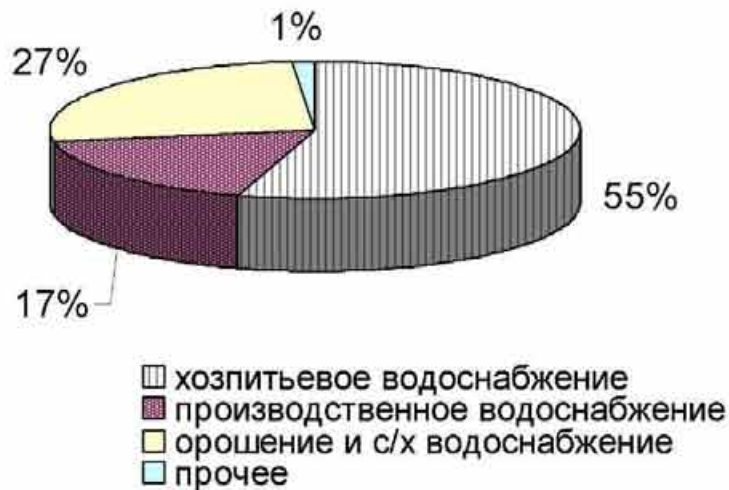


Рисунок 11 – Структура потребления подземных вод в Алтайском крае

Наиболее крупными потребителями подземных вод (более 23 %) являются города с суммарным водоотбором в 2014 г.: Барнаул (63,39 тыс. м³/сут), Бийск (46,03 тыс. м³/сут), Новоалтайск (23,00 тыс. м³/сут), Славгород и Яровое (15,70 тыс. м³/сут.)

Из районов Алтайского края наиболее крупными потребителями являются: Первомайский район – 16,56 тыс. м³/сут, Заринский (с г. Заринск) – 15,93 тыс. м³/сут, Локтевский (с г. Горняк) – 9,41 тыс. м³/сут, Павловский – 13,15 тыс. м³/сут, Смоленский (с г. Белокуриха) – 8,96 тыс. м³/сут, Ключевской – 33,27 тыс. м³/сут и Немецкий национальный – 38,52 тыс. м³/сут, большая часть которой (93%) идет на орошение сельскохозяйственных земель [16].

В районы с высокой минерализацией подземных вод предусмотрен переброс пресных подземных вод с помощью 6 групповых межрайонных и межхозяйственных водопроводов (Чарышский, Родинский, Каменский, Волчихинский, Локтевский, Рубцовский). Мощность Чарышского группового водопровода составляет более 50 тыс.м³/сут., по магистральным водопроводам протяженностью более 1200 км подается пресная подземная вода в 142 населенных пункта Шипуновского, Новичихинского, Поспелихинского, Егорьевского, Алейского, Мамонтовского, Романовского районов. С 2005 г. ведется восстановление подключения населенных пунктов к Чарышскому групповому водопроводу. В связи с ограничениями подачи электроэнергии в

летнее время вода по нему поступает в недостаточном количестве и с перебоями, что иногда приводит к значительному ухудшению ее качества по микробиологическим показателям и мутности [15].

По материалам разведочных работ и многолетних режимных наблюдений на территории края установлено преимущественное влияние отбора подземных вод на уровенный режим последних. В результате интенсивной эксплуатации водоносных горизонтов водозаборами, расположенными в пределах крупных городов, образовались единые воронки депрессии с радиусами от 10 до 50 км и максимальным понижением уровня в центре 5-37 м, объединяющие по два города. Города Барнаул и Новоалтайск создали Барнаульскую воронку депрессии, города Славгород и Яровое – Славгородскую воронку депрессии. Локальные воронки депрессии зарегистрированы в городах Бийск и Заринск. К сожалению, наблюдательная сеть, позволяющая проследить динамику развития воронок депрессий, есть только на Барнаульском и частично Заринском гидрогеологических полигонах. На остальных территориях наблюдательная сеть либо крайне не представительная, либо отсутствует совсем [16].

При переоценке запасов Барнаульского месторождения подземных вод, произведенной ОАО «Алтайская гидрогеологическая экспедиция» и ЗАО «ГИДЭК», выявлено, что в результате длительной эксплуатации подземных вод с водоотбором, в отдельные годы до 140-200 тыс. м³/сут, сформировалась обширная депрессионная воронка радиусом до 40-50 км и сработкой напора в 20-50 м. В результате проведенного моделирования определено, что при увеличении водоотбора до 472 тыс. м³/сут. радиус депрессионной воронки достигнет 80 км, а сработка напора – до 90 м [17].

1.2.3 Загрязнение подземных вод

На территории края потенциальными источниками загрязнения подземных вод являются неочищенные стоки промпредприятий; свалки и места захоронения отходов, загрязненный поверхностный сток с сельхозугодий.

Структура загрязнения подземных вод на территории Сибирского Федерального округа, в том числе и в Алтайском крае, в течение последних лет

практически не меняется. Загрязняющими являются азотистые вещества (нитраты, нитриты, аммиак, соединения аммония), нефтепродукты, сульфаты и хлориды, тяжелые металлы (медь, цинк, свинец, кадмий, кобальт, никель, ртуть или сурьма), фенолы [18]. Как правило, присутствие тяжелых металлов в подземных водах связано с выносом солей из осадочных пород, выщелачиванием продуктов выветривания горных пород и антропогенными факторами.

Основными причинами низкого качества воды, поступающей населению, являются природные факторы, высокий износ водопроводных сетей и сооружений (в среднем 60-75%) [12], что приводит к снижению надежности и качества водоснабжения. Необходимо отметить, что подавляющее число водозаборов края, эксплуатирующих подземные воды, работают на участках с неутвержденными запасами и представляют собой одиночные скважины.

В Алтайском крае отмечается повышенное по сравнению с фоном содержание таких микроэлементов как хром, свинец, кадмий, ртуть, что также свидетельствует о процессе загрязнения подземных вод. При этом грунтовые воды, приуроченные к первым водоносным горизонтам в большей степени подвержены загрязнению различными стоками, но, тем не менее, широко используются сельским населением для хозяйственно-питьевых нужд.

Исследования подземных вод в крае проводятся специалистами Алтайского государственного аграрного университета, Института водных и экологических проблем (ИВЭП) СО РАН, ОАО «Алтайская гидрогеологическая экспедиция». Анализ этих исследований показал, что в подземных водах ряда районов (Зонального, Краснощековского, Кытмановского, Рубцовского, Смоленского, Советского, Тогульского) отмечено повышенное содержание соединений железа (от 3 до 7 ПДК). Во многих пробах питьевых вод содержится значительное количество соединений марганца (Третьяковский, Рубцовский, Локтевский, Змеиногорский и др. районы).

Присутствие тяжелых металлов в подземных водах связано, как правило, с выносом солей из осадочных пород и выщелачиванием продуктов выветривания горных пород. Повышенные количества марганца, меди, цинка и железа в

пресных подземных водах наблюдаются вблизи рудопроявлений и обусловлены естественными условиями формирования их химического состава. В частности, в подземных водах на территории Благовещенского района содержание ртути близко к ПДК [19].

Другим источником поступления микроэлементов в водоносные горизонты являются сельскохозяйственные и бытовые сточные воды. Тяжелые металлы, соединения азота обладают высокой биохимической активностью и поэтому, несмотря на их малое содержание, существенно влияют на качество подземных вод [12]. Так, часто отмечается повышенное количество в подземных водах аммония, нитритов и нитратов.

Проблема использования подземных вод с повышенным содержанием железа характерна для всей территории Алтайского края, особенно остро она стоит в Зональном, Краснощековском, Кытмановском, Рубцовском, Смоленском, Советском и Тогульском районах. Одновременно во многих пробах питьевых вод содержится значительное количество соединений марганца (Третьяковский, Рубцовский, Локтевский, Змеиногорский районы), высокие концентрации которого характерны для подземных вод коры выветривания палеозоя.

Ситуацию усугубляет то, что на территории края находится около 2 000 бездействующих бесхозных скважин, являющихся потенциальными коммуникациями для загрязнения подземных вод с поверхности земли. Часть из них – самоизливные, учёт которых в настоящее время не ведётся. Самопроизвольный излив воды приводит к заболачиванию близ расположенной местности, к размыванию почвы и загрязнению подземных вод.

Негативное воздействие на природно-геологические среды региона оказывает разведка и добыча полезных ископаемых. Так в Рудном Алтае в результате добычи колчеданно-полиметаллических руд подземным и открытым способом в отложениях хвостохранилищ концентрация мышьяка в почвах достигла от 300 до 1000 мг/кг, что представляет угрозу для подземных вод данной территории. Установлено, что в крае достаточно много геохимических аномалий опасных химических элементов в почвах, донных отложениях, подземных и

поверхностных водах. Все они связаны с месторождениями полезных ископаемых, среди которых ведущее значение принадлежит золоту, полиметаллам, ртути и вольфраму. Опасный набор элементов содержат полиметаллические месторождения (Рубцовское, Золотушинское), где концентрации меди, свинца, цинка в почвах достигают 300-1500 ПДК. Индикатором трансграничных переносов с разработок Восточного Казахстана является таллий, высокий региональный фон которого в почвах (16,1 г/т) и концентрации в коренных породах (2,2 г/т) свидетельствуют о его техногенном накоплении [16].

В целом качество питьевых подземных вод остается достаточно низким, что обусловлено как природными, так и техногенными факторами. Для решения проблем обеспечения населения края качественной питьевой водой необходимо применение современных технологий водоподготовки с учетом специфики региона и экономических возможностей.

Некондиционность пресным подземным водам и водам с повышенной минерализацией (1-3 г/дм³) придают отдельные компоненты (фтор, марганец, железо, барий) и некоторые другие. Из нормируемых элементов в подземных водах отмечается повсеместное пониженное содержание фтора при преобладании значений 0,2-0,5 мг/дм³.

Повышенные концентрации жесткости в подземных водах края приводят к необходимости ее умягчения. Выбор технологии умягчения определяется видами жесткости, среди которых выделяют общую, карбонатную и некарбонатную. *Карбонатная* (временная) жесткость обусловлена наличием в воде гидрокарбонатов и карбонатов (при pH>8,3) кальция и магния. Устранить такую жесткость можно при кипячении воды: гидрокарбонаты при этом распадаются с образованием угольной кислоты и выпадением в осадок карбоната кальция и гидроксида магния. *Некарбонатная* жесткость (постоянная) обусловлена присутствием кальциевых и магниевых солей сильных кислот (серной, азотной, соляной) и при кипячении не устраняется. *Общая* жесткость определяется

суммарной концентрацией ионов металлов и представляет собой сумму карбонатной и некарбонатной жесткости [20].

Ионы кальция (Ca^{2+}), магния (Mg^{2+}) и некоторых других щелочноземельных металлов присутствуют во всех минерализованных водах. Их источником являются природные залежи известняков, гипса и доломитов, они поступают в воду в результате взаимодействия растворенного диоксида углерода с минералами и при других процессах растворения и химического выветривания горных пород. Источником этих ионов могут служить также микробиологические процессы, протекающие в почвах на площади водосбора, в донных отложениях, а также сточные воды различных предприятий.

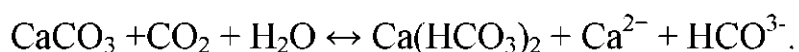
Обычно в поверхностных водоемах преобладает жесткость, обусловленная ионами кальция (до 70 % от некарбонатной жесткости), однако в отдельных случаях магниевая может достигать 60 %. [21].

При использовании воды для питьевых нужд порог вкуса для иона кальция находится в диапазоне от 2 до 6 мг-экв/л, в зависимости от соответствующего аниона, для ионов магния порог вкуса значительно ниже. Высокое значение жесткости (более 10 мг-экв/л) ухудшает органолептические свойства воды, придавая ей горьковатый вкус и оказывая отрицательное действие на органы пищеварения. Мягкая вода (менее 2 мг-экв/л) имеет низкую буферную емкость (щелочность) и может, в зависимости от уровня pH и ряда других факторов, оказывать повышенное коррозионное воздействие на водопроводные трубы. Поэтому в некоторых случаях (например, в теплотехнике) проводят специальную обработку с целью достижения оптимального соотношения между жесткостью воды и ее коррозионной активностью [22].

Международные своды нормативов качества воды не устанавливают требования по содержанию общей жесткости, нормируется только количество ионов кальция и магния [23].

Главными источниками поступления кальция в поверхностные воды являются процессы химического выветривания и растворения минералов, прежде

всего известняков, доломитов, гипса, кальцийсодержащих силикатов и других осадочных и метаморфических пород:



Растворению способствуют микробиологические процессы разложения органических веществ, сопровождающиеся понижением pH.

Большие количества кальция выносятся со сточными водами силикатной, металлургической, стекольной, химической промышленности и со стоками сельскохозяйственных угодий, особенно при использовании кальцийсодержащих минеральных удобрений.

Характерной особенностью кальция является склонность образовывать в поверхностных водах довольно устойчивые пересыщенные растворы CaCO_3 . Ионная форма (Ca^{2+}) характерна только для маломинерализованных природных вод. Известны довольно устойчивые комплексные соединения кальция с органическими веществами, содержащимися в воде. В некоторых маломинерализованных окрашенных водах от 90 % до 100 % ионов кальция могут быть связаны гумусовыми кислотами. В речных водах содержание кальция редко превышает 1000 мг/л, обычно же его концентрации значительно ниже. Предельно допустимая концентрация ионов кальция составляет 180 мг/л для водоемов рыбохозяйственного значения [24]. Данные о содержании кальция в воде необходимы при решении вопросов, связанных с формированием химического состава природных вод, их происхождением, а также при исследовании карбонатно-кальциевого равновесия. Концентрация кальция в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям. В период понижения минерализации (весной) ионам кальция принадлежит преобладающая роль, что связано с легкостью выщелачивания растворимых солей кальция из поверхностного слоя почв и пород [21].

Магний в поверхностные воды поступает в основном при химическом выветривании и растворении доломитов, мергелей и других минералов. Значительные количества магния могут поступать в водные объекты со сточными

водами металлургических, силикатных, текстильных и других предприятий. ПДК ионов магния для водоемов рыбохозяйственного значения составляет 40 мг/л [24].

В соответствии с требованиями СанПиН 2.1.4.1074-01 значение общей жесткости в питьевой воде не должно превышать 7 мг-экв/л [25]. Вместе с тем отдельные виды производств предъявляют к технологической воде требования глубокого ее умягчения. Например, питательная вода паровых электрических котлов с абсолютным давлением до 0,17 МПа не должна содержать более 0,01 мг- экв/л ионов жесткости [20], что предполагает необходимость применения специальных методов умягчения воды.

Таким образом, в результате проведенного анализа выявлены основные проблемы, связанные с некачественным водоснабжением населения и промышленности Алтайского края, которые во многом определяются следующими факторами:

- нерациональным водопользованием, в т.ч. использованием воды питьевого качества для производственных и технических нужд;
- большими потерями воды вследствие низкого качества установленной арматуры и уровня ее эксплуатации;
- неудовлетворительным состоянием водопроводных сетей в результате их износа;
- загрязнением природных источников водоснабжения;
- неэффективным использованием подземных вод из-за недостаточной изученности гидрогеологических условий и сложившейся практики проектирования, направленной на применение типовых решений и проектов, не учитывающих всех природных и экономических факторов;
- отсутствием эффективного учета и контроля над использованием воды;
- недостаточностью ресурсов, выделяемых для развития системы питьевого водоснабжения.

В целом в подземных водах края наиболее часто отмечается превышение ПДК по содержанию железа, марганца, жёсткости, мутности, минерализации,

бора, что связано в основном с природными условиями формирования подземных вод на территории края.

Обеспечения населения и промышленности региона качественной водой связано с реализацией следующих мероприятий:

- организации эффективной очистки сточных вод, сбрасываемых в водные объекты;
- заменой изношенных водопроводных сетей;
- внедрением эффективных способов водоподготовки, учитывающих природные и экономические возможности региона;
- повышением степени использования воды на предприятиях.

1.3 Типизация выявленных проблем водоснабжения и водоотведения в Алтайском крае

Как указывалось в п. 1.1.2.2, загрязнение поверхностных водных объектов в Алтайском крае связано с попаданием в них ливневых стоков и недостаточно очищенных или неочищенных производственных. При этом необходимо отметить, что наиболее токсичные примеси (соединения тяжелых металлов, фенолы, СПАВ, формальдегид) попадают в водоемы со сточными водами различных предприятий, достаточно рассредоточенных по территории края. Анализ расположения производств и характер их воздействия на поверхностные водные объекты Алтайского края позволил выделить ряд проблемных зон.

Из достаточно большого количества точек организованного сброса сточных вод (рисунок 12) можно выделить две категории:

- осуществляющие сброс преимущественно биогенных элементов (хозяйственно-бытовые стоки);
- осуществляющие сброс, помимо биогенных элементов, соединений металлов, нефтепродуктов, минеральных примесей. Данная категория стоков образуется в основном в результате деятельности промышленных предприятий (производственные стоки), в которые могут попадать неочищенные хозбытовые.

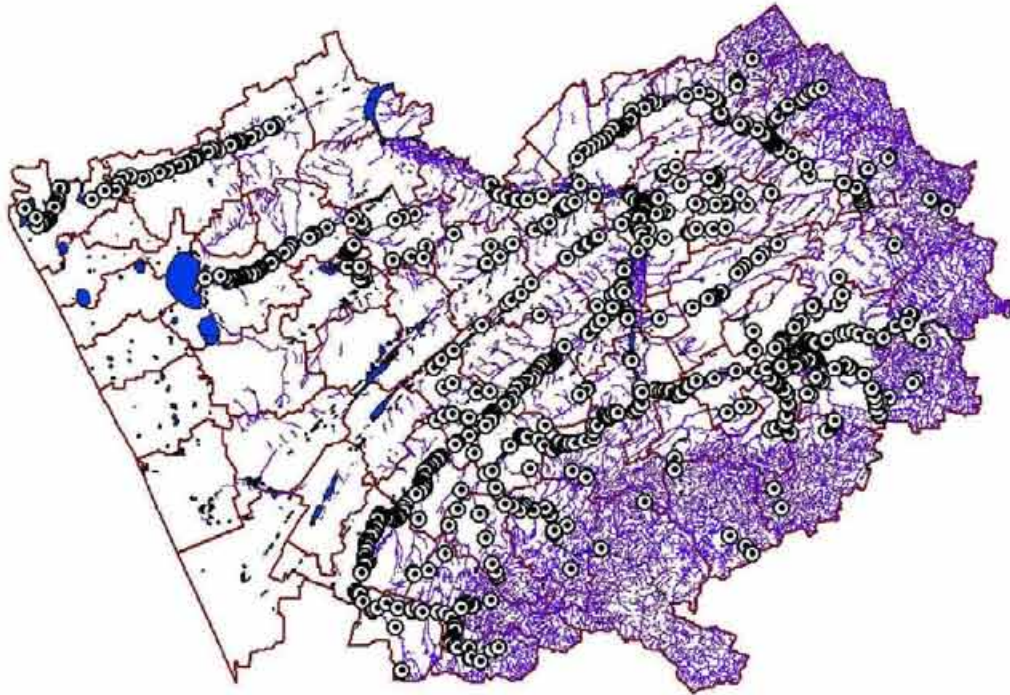


Рисунок 12 – Точки организованного сброса сточных вод в Алтайском крае [26]

Организованный выпуск производственных сточных вод осуществляется в реки Алей, Бия, Чумыш, Барнаулка, Обь, Чарыш, Катунь, при этом около трети промышленно-ливневых сточных вод предприятий края сбрасывается в водоемы без достаточной очистки.

Около трети промышленно-ливневых сточных вод предприятий края сбрасываются в водоёмы без достаточной очистки, что приводит к загрязнению водоемов в местах выпуска и транспортированию загрязнений в пределах края. Такая ситуация наблюдается в следующих населенных пунктах:

г. Барнаул – крупнейший промышленный центр края, в его пределах осуществляется сброс с предприятий: ОАО ПО «Алтайский моторный завод», ОАО ХК «Барнаулский станкостроительный завод» ОАО «Барнаултрансмаш», ООО «Алтайский завод прецизионных изделий», ОАО ПО «Алтайский шинный комбинат», Барнаулский завод металлоконструкций, Барнаулский котельный завод, Барнаулский аппаратурно-механический завод, Барнаулский вагоноремонтный завод, Барнаулский станкостроительный завод, Барнаулский литейно-механический завод, Алтайский трансформаторный завод, Алтайский завод сварочных электродов.

– г. Бийск – в нем сосредоточены химические и энергомашиностроительные предприятия, вносящие большой спектр загрязнений: Бийский лакокрасочный, олеумный, литейно-механический, котельный заводы, Сибприбормаш.

На юге края основным промышленным центром является город Рубцовск, на территории которого расположены Алтайский тракторный завод, Рубцовский машиностроительный завод, Рубцовский агрегатный завод, МУП «Водоканал».

В северо-западной части края располагаются крупные химические предприятия: ОАО «Кучуксульфат», Алтайхимпром.

Основными загрязняющими веществами в стоках вышеперечисленных предприятий являются: нефтепродукты, фенолы, СПАВ, тяжелые металлы, формальдегид, соединения серы и азота.

Содержание нефтепродуктов, фенолов, тяжёлых металлов, формальдегида, СПАВ на выпусках сточных вод промышленных предприятий регистрируется с превышением предельно допустимых сбросов (ПДС) до 5 раз, а в воде водоёмов ниже городов: Барнаула, Бийска, Рубцовска превышает в 2-4 раза [7]. Без очистки сбрасываются хозяйственно-бытовые воды в г. Барнауле в реки Пивоварку и Барнаулку (промышленно-ливневые выпуски заводов «Трансмаш», «Шинный»), в г. Бийске – «Полиэкс».

Уменьшение количества загрязнений от локальных источников, при общем снижении объемов сбрасываемых стоков возможно при создании локальных систем очистки, базирующихся на современных технологиях и учитывающих экономические возможности региона.

В структуре потребления *подземных вод* в Алтайском крае основные трудности связаны с тем, что ряд районов практически не имеет вод с оптимальным солевым составом (до 1000 мг/л). Из 119 месторождений пресных подземных вод авторы выделили 40, для которых содержание общей жесткости превышает СанПиН 2.1.4.1074-01 (7 мг-экв/л, рисунок 13) Данные месторождения затрагивают следующие административные районы: Мамонтовский, Рубцовский, Новичихинский, Егорьевский, Романовский, Хабарский, Благовещенский, Усть-Пристанский, Кытмановский, Завьяловский, Баевский, Панкрушихинский,

Каменский, Михайловский, Пospелихинский, Волчихинский, Ключевской, Родинский, Кулундинский, Табунский, Тюменцевский, Суетский, Немецкий национальный, Бурлинский, Крутихинский, Хабаровский районы (рисунок 14).

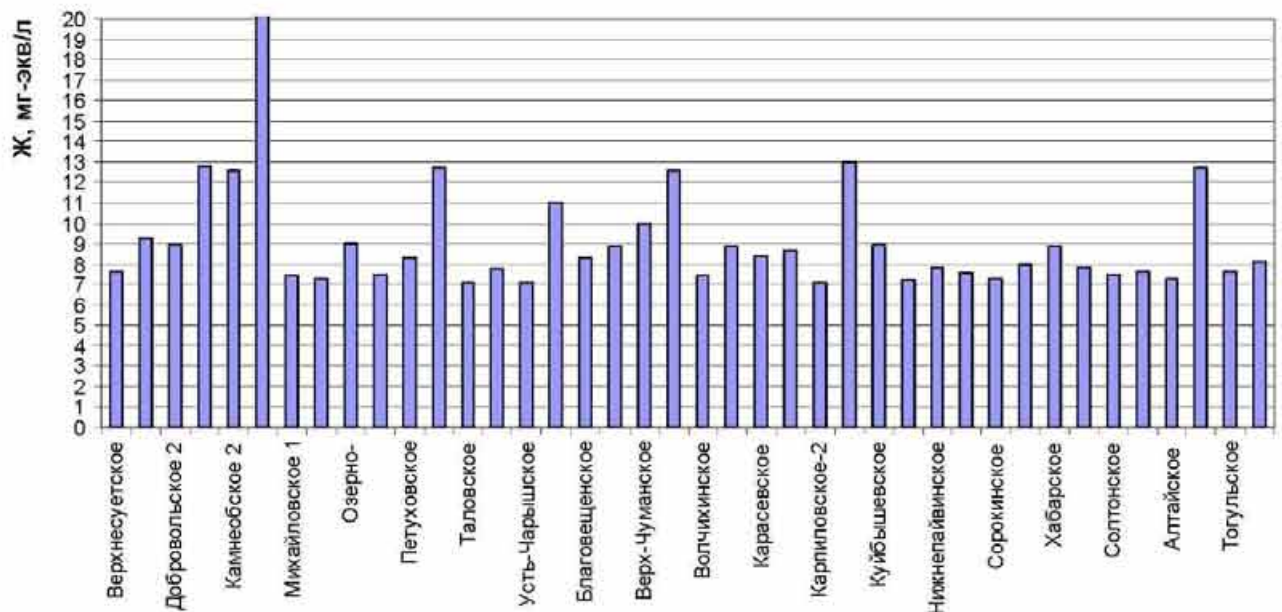


Рисунок 13 – Месторождения подземных вод Алтайского края, в которых наблюдается превышение содержания жесткости

В восьми месторождениях, находящихся в основном в равнинной западной части края, жесткость превышает значение 10 мг-экв/л.

Природный солевой состав подземных вод в этих районах характеризуется также высокой минерализацией (сухой остаток 1100 -1800 мг/л, хлориды 300-400 мг/л, сульфаты 400- 700 мг/л). В связи с этим, в данных районах отмечается повышенная заболеваемость населения мочекаменной болезнью с превышением аналогичных краевых показателей в 1,5-3 раза.



Рисунок 14 – Содержание жесткости в подземных водах Алтайского края

Поскольку население и промышленность указанных районов потребляют преимущественно подземную воду, необходимость ее умягчения очевидна. При этом степень умягчения должна соответствовать нуждам потребителей, в частности, для питьевых целей жесткость не должна превышать 7 мг-экв/л. Для предприятий требования по содержанию жесткости, как правило, выше, что требует более сложной организации схемы водоподготовки.

При проектировании схем водоснабжения необходимо учитывать, что помимо жесткости, подземные воды края часто содержат железо, марганец, растворенные газы и другие компоненты в количествах, значительно превышающих допустимые пределы. Это создает определенные сложности в процессах водоподготовки, что требует разработки дополнительных узлов в технологических схемах. К таким изменениям менее всего чувствительны схемы сорбционно-ионообменной очистки, по отношению, например, к мембранным технологиям.

Таким образом, в районах Алтайского края можно выделить два направления обработки подземных вод, имеющих высокие значения жесткости:

- для питьевых нужд – подготовка воды с использованием технологий умягчения на ионообменных материалах (либо обратноосмотическая обработка);

– для производственных целей – умягчение методом ионного обмена, включающего стадии доочистки с использованием высокоэффективных материалов.

Реализация ионообменных технологий обработки воды должна основываться на использовании современных материалов, обладающих высокой селективностью к загрязнениям, способностью к многократной регенерации и низкой стоимостью. Получение таких материалов является одним из инструментов решения проблем обеспечения населения и промышленности качественной питьевой водой, создания экологически безопасных технологий водоподготовки.

ГЛАВА 2 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

2.1 Теоретические аспекты удаления загрязнений из воды

Вопрос удаления растворенных примесей, которые могут выступать в качестве загрязнений воды, достаточно хорошо решен при использовании сорбционных технологий, основанных на адсорбции веществ из растворов на поверхности твердых тел. Явление адсорбции из растворов включает взаимодействия сорбента с сорбируемым веществом и растворителем. Поэтому, несмотря на то, что сорбция из водных растворов используется уже достаточно давно, изучена она в значительной степени меньше, чем из газовых смесей. В основном механизм сорбции из растворов в том или ином виде объясняют представлениями, выведенными для газовой фазы, лишь дополняя их или ограничивая условиями, специфическими для жидкости [27].

Адсорбция протекает в реальных сложных системах, имеющих неоднородную в геометрическом и энергетическом смысле поверхность. Попадающие на поверхность молекулы подвержены воздействию определенных сил, различных для разных систем. Кроме того, необходимо учитывать наличие межмолекулярного взаимодействия, которое зависит от внешних условий. По мере увеличения концентрации молекул на поверхности или в порах это взаимодействие также становится различным. Наличие адсорбированных молекул изменяет механические, электрические и химические свойства самого твердого тела [28].

Движущей силой адсорбции является разность химических потенциалов растворенных веществ в жидкой фазе и на поверхности адсорбента. Процесс адсорбции включает стадии внешней и внутренней диффузии и собственно адсорбцию. Последняя стадия происходит практически мгновенно, поэтому кинетика процесса определяется скоростью внешней и внутренней диффузии. Внешняя диффузия в основном обуславливается интенсивностью турбулентности потока, которая, в первую очередь, зависит от скорости жидкости. Скорость

внутренней диффузии определяется интенсивностью массопереноса и зависит от вида и размеров пор адсорбента, формы его зерен, а также молекул адсорбирующихся веществ [27].

Исследованиям механизма адсорбции посвящено большое количество работ, обобщая которые можно отметить, что вклад в этот процесс вносят не только природа растворенного вещества, но и растворителя, а также температура, характер поверхности сорбента и др. При адсорбции возможно протекание и других процессов: изменение состава функциональных поверхностных групп в результате гидролиза, перезарядка поверхности, эффекты, связанные с растворением и расслаиванием жидкостей в порах адсорбента.

Взаимодействие между поверхностью и адсорбированными веществами может быть физическим или химическим. В настоящее время выделяют основные виды связи адсорбентов с адсорбатом [29]:

1. Химическая адсорбция (хемосорбция) – протекает в результате химической реакции на поверхности сорбата.
2. Водородная связь – характерна для углеводов с электроотрицательными атомами (спирты, кетоны).
3. Гидрофобное связывание – ассоциация углеводородных цепей, «вытесненных» из водной среды.
4. Силы межмолекулярного взаимодействия (Ван-дер-Ваальсовы).

Для описания адсорбции предложено несколько моделей, которые объясняют процессы мономолекулярной и многослойной адсорбции, а также хемосорбции. Однако среди них до сих пор нет ни одной, которая могла бы объяснить все многообразие явлений сорбции. Применимость той или иной теории зависит от характера поглощаемого вещества, поглотителя, условий проведения процесса.

Одной из первых теорий, описывающих процесс адсорбции, является *теория Лэнгмюра*. Согласно ей, процесс адсорбции заключается в том, что у поверхностных атомов или молекул адсорбента имеются ненасыщенные валентности. Каждая молекула адсорбируемого вещества, сталкиваясь со свободной поверхностью адсорбента, удерживается на ней в течение некоторого

времени. Чем больше это время, тем большая часть поверхности адсорбента будет покрыта адсорбированным веществом. Лэнгмюр рассматривал поверхность твердого тела как множество адсорбционных центров, каждый из которых способен сорбировать только одну молекулу. Такими центрами могут быть возвышения, ребра, углы кристаллов. Взаимодействие адсорбированных молекул друг с другом теория исключает, поэтому она предполагает ограничение адсорбционного объема или поверхности адсорбента, из чего следует, что увеличение концентрации распределяемого вещества ведет к адсорбционному насыщению поверхности адсорбента [30]. В соответствии с этой теорией процесс адсорбции для растворов определяется уравнением:

$$a = \frac{a_m b C}{1 + b C},$$

где a_m – предельная адсорбционная способность (емкость монослоя),
 b – константа;
 C – концентрация вещества в растворе.

Согласно данной зависимости, адсорбция возрастает пропорционально увеличению концентрации адсорбтива, затем рост замедляется и прекращается, когда наступает предел насыщения. Насыщение определяется покрытием поверхности адсорбента плотным монослоем.

Уравнение Ленгмюра может быть применено к системам, в которых процесс не осложняется полимолекулярной адсорбцией, адсорбцией в микропорах и капиллярной конденсацией. Кроме того, константа адсорбционного взаимодействия, определенная по данной теории, имеет размерность и ее величина зависит от способа выражения концентрации компонента в растворе и в адсорбционной фазе.

Для описания адсорбции из растворов в области малых концентраций используется теория *Фрейндлиха*, которая основывается на предположении, что поверхность энергетически неоднородна и адсорбция на каждом центре подчиняется уравнению Лэнгмюра [29]. Согласно теории Фрейндлиха, количество адсорбированного вещества неограниченно возрастает с увеличением концентрации:

$$a = K C^n,$$

где C_p – равновесная концентрация растворенного вещества в растворе,

K и n – константы, зависящие от природы растворенного вещества и температуры.

Константы уравнения Фрейндлиха легко находятся графически при его логарифмировании:

$$\lg a = \lg K + n \lg C_p$$

Согласно уравнению Фрейндлиха, количество адсорбированного вещества неограниченно возрастает с увеличением его концентрации.

Данное выражение в соответствующих случаях позволяет хорошо описать экспериментальные данные, однако оно обычно не применяется ко всей области используемых концентраций, и может оказаться справедливым только для части изотермы.

Теория *Редлиха-Петерсона* объединяет модели Ленгмюра и Френдлиха и предполагает наличие определенного числа активных центров с одним и тем же сорбционным потенциалом. В этом случае сорбция описывается уравнением

$$Q = K_r C_p \frac{K_r C_p}{(1 + a_r C_p^\beta)}$$

где a_r ((дм³) ^{β} /ммоль ^{β}), K_r (дм³/г) и β – константы, β [0 < β < 1] [31].

Представления о многослойной адсорбции развили в своей *теории Брунауэр, Эммет и Теллер (БЭТ)*, которая позволяет описать все известные виды изотерм адсорбции, как мономолекулярной, так и к многослойной, включая хемосорбцию. При этом предполагается, что образуется несколько слоев сорбированных молекул, а поведение каждого адсорбированного слоя в отдельности соответствует концепции Ленгмюра. Поверхность рассматривается как совокупность одинаковых адсорбционных мест, которые служат основанием для вертикальных групп адсорбированных молекул, являющихся центрами дальнейшей адсорбции. Каждая группа рассматривается как отдельная система, т.е. процессы адсорбции-десорбции в соседних группах происходят независимо, что соответствует пренебрежению боковыми взаимодействиями. Предполагается, что любое место в i -том слое может быть занято только в том случае, если все нижележащие места заняты [32].

На основании данных предположений было выведено уравнение, которое устанавливает связь между сорбционной емкостью и равновесной концентрацией:

$$a = a_m \frac{K}{\left(1 - \frac{C_p}{C_s}\right) \left(1 + (K-1) \frac{C_p}{C_s}\right)} \cdot \frac{C_p}{C_s}$$

где a_m – предельная адсорбционная способность (емкость монослоя), K – константа уравнения полимолекулярной адсорбции,

C_p и C_s – концентрации равновесного и насыщенного растворов адсорбтива соответственно.

Авторы теории показали, что зона образования монослоя на ленгмюровской изотерме охватывает участок кривой от начала изотермы до первого перегиба прямой, второй подъем кривой объясняется полимолекулярной адсорбцией и капиллярной конденсацией.

Уравнение БЭТ обычно применяют для макро- и мезопористых адсорбентов, а также их смешанных типов.

Одним из современных общепризнанных подходов к описанию адсорбции является *теория объемного заполнения микропор*, развитая М.М. Дубининым, Л.В. Радushкевичем, В.А. Астаховым и др. [30]. В ее основе лежат термодинамические закономерности, поэтому при описании адсорбционного процесса используются термодинамические функции, основной из которых является максимальная мольная работа адсорбции A , равная изменению энергии Гиббса ΔG со знаком минус: $A = -\Delta G$. Сорбция согласно данной теории определяется следующим уравнением, которое используется для описания адсорбции на гетерогенной поверхности:

$$a = a_m \exp \left[- \left(\left(RT \ln \frac{p_s}{p} \right) / E \right)^n \right],$$

где n , E и a_m – постоянные для каждого сорбента ($a_m = a$ при $p = p_s$).

Так как адсорбционные центры по этой модели обладают различными величинами энергии, то в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных центров с максимальной энергией.

Термодинамический подход к решению проблемы сорбции является наиболее общим и позволяет оценивать сорбцию молекул по значению максимальной работы переноса вещества из раствора на поверхность сорбента.

Рассматривая микропоры как области пространства в твердом теле, авторы предположили, что в них проявляется адсорбционное поле, создаваемое твердым телом. Ограниченность адсорбционного пространства микропор предопределяет тот факт, что последовательно адсорбирующиеся в микропорах молекулы не

образуют адсорбционных слоев. Таким образом, адсорбция в микропорах характеризуется объемным заполнением пространства [30].

2.1.1 Классификация изотерм сорбции

Наиболее распространенным подходом к изучению механизма адсорбции является исследование изотерм, которые описываются зависимостью сорбционной способности a от концентрации C сорбируемого компонента. Наиболее характерные формы изотерм адсорбции были впервые классифицированы Гильсом (рисунок 15), позднее под эту классификацию была подведена теоретическая база [29]. Гильс выделил четыре класса изотерм, деление на отдельные типы внутри каждого класса связано с изменениями их форм при более высоких концентрациях. Класс L является наиболее общим; на начальном этапе изотермы выгнуты относительно оси концентраций. Изотермы типа L2 достигают насыщения, адсорбция выше этого уровня приводит к изотерме типа L3. Если при последующей адсорбции достигается второе плато, это соответствует изотерме типа L4. Для изотерм типа L5 характерно наличие максимума, такого рода зависимости получают при изучении адсорбции ПАВ и красителей.

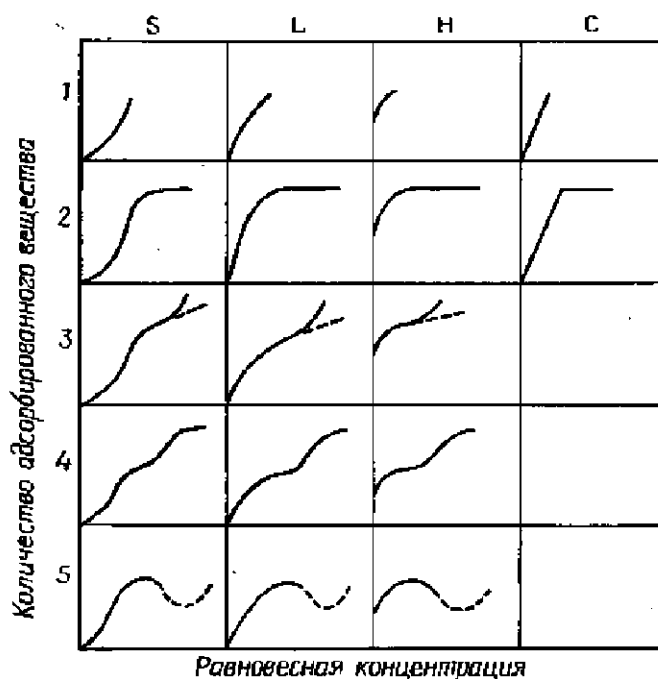


Рисунок 15 – Классификация изотерм адсорбции по Гильсу

Начальный участок изотерм S класса вогнут относительно оси концентраций, но в дальнейшем следует точка перегиба.

Изотермы класса Н наблюдаются при чрезвычайно сильной адсорбции и очень низких концентрациях, они пересекаются с осью ординат.

Изотермы класса С имеют начальный линейный участок, что указывает на постоянное распределение растворенного вещества между раствором и адсорбентом, такая зависимость характерна для микропористых сорбентов.

Анализ изотерм позволяет получить информацию о механизме адсорбции. В случае, если взаимодействие между адсорбированными молекулами пренебрежительно мало, энергия активации не зависит от степени заполнения поверхности, что приводит к изотермам типа L или Н. Для зависимостей L-типа характерна параллельная ориентация молекул растворенного вещества.

Если сила взаимодействия между адсорбированными молекулами больше силы взаимодействия между растворенным веществом и адсорбентом, энергия активации возрастает и адсорбция описывается изотермой типа S. При этом молекулы адсорбата стремятся расположиться на поверхности в виде цепей или кластеров.

Изотермы Н-типа наблюдаются в случаях, когда адсорбция сопровождается образованием химических соединений (хемосорбция).

Изотерма типа С характеризует адсорбцию на микропористых адсорбентах в условиях, когда число адсорбционных центров остается постоянным в широкой области концентраций. По мере заполнения одних центров появляются новые и доступная для адсорбции поверхность увеличивается пропорционально количеству адсорбируемого вещества [29].

Форма изотерм адсорбции дает качественную информацию о природе взаимодействия адсорбата и адсорбируемого вещества. Точный характер типа связи растворенного вещества с поверхностью сорбента может быть установлен только на молекулярном уровне при изучении адсорбционного слоя с использованием ИК-спектроскопии.

2.1.2 Структура адсорбентов

Многообразие адсорбентов как по химическому составу, так и по структурным особенностям позволяет классифицировать их по отдельным группам, что облегчает отбор и применение пористых материалов для решения практических задач.

Важнейшими характеристиками сорбентов являются дисперсность и пористость структуры, от которых зависит удельная поверхность. Для пористых тел удельная поверхность складывается из внешней и внутренней поверхности. Исследованию пористой структуры сорбентов посвящено много работ, в том числе С. Брунауэра, М.М. Дубинина, В.Т. Быкова и др. [29].

Классифицировать адсорбенты по структурным типам, основываясь как на адсорбционных процессах, так и на процессах капиллярной конденсации, предложил А.В. Киселев [33]. В результате анализа последовательного уменьшения размеров пор и изменения характера распределения их объема по радиусам он выделил четыре основных типа адсорбентов: непористые, однородно-крупнопористые, однородно-тонкопористые, смешанные.

Удельная поверхность непористых адсорбентов колеблется от сотых долей до сотен квадратных метров на грамм. В однородно-крупнопористых материалах поверхность сорбционной пленки и поверхность адсорбента совпадают. В однородно-тонкопористых сорбентах поры объемно заполняются адсорбатом с небольшим размером молекул. В адсорбентах со смешанной структурой наряду с мелкими порами присутствуют в большом количестве мезо- и макропоры.

Впоследствии И.Е. Неймарк на основании анализа большого опытного материала по изучению структуры силикагелей внес ряд дополнений и уточнений в классификацию Киселева. Так, в пределах однородно-тонкопористой группы он выделил подгруппу однородно-пористых сорбентов, характеризующихся отсутствием петли гистерезиса на изотермах. Адсорбенты, кривые которых обладают резким максимумом в области 20-30 Å, выделены в отдельный структурный тип – однородно-среднепористые [34].

Брунауэр, Деминг и Теллер выделили 5 типов сорбентов по их изотермам сорбции газов (рисунок 16). Изотерма I типа соответствует адсорбенту без пор или имеющему только микропоры (диаметром менее 25 Å). Изотерма II типа (S-образная) предполагает наличие в материале макропор (диаметром более 200 Å). Для кривых III, IV и V типов характерны поры промежуточного размера между макро- и микропорами (от 25 до 200 Å) [35].

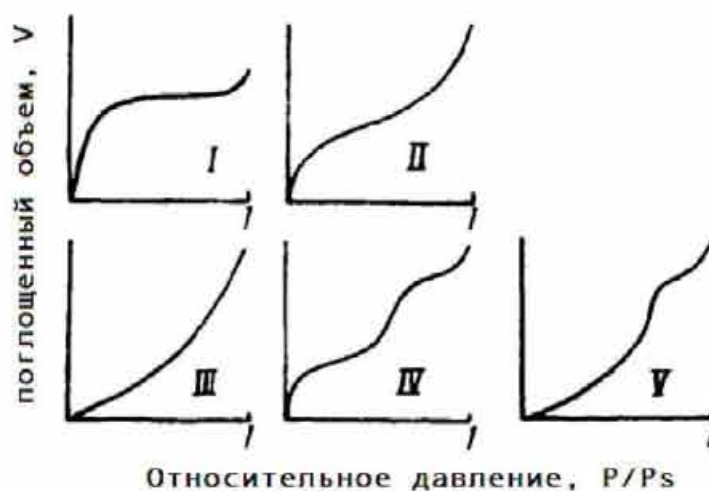


Рисунок 16 – Типы изотерм сорбции по Брунауэру, Демингу, Теллеру

М.М. Дубинин предложил разделять сорбенты, основываясь на физико-химической сущности механизмов, а также на протекающих в материалах адсорбционных и капиллярных явлениях [36]. Исходя из этого, он выделил микро-, переходные и макропоры. Такая классификация до настоящего времени наиболее широко используется.

Микропоры имеют размеры, соизмеримые с размерами адсорбируемых молекул – от 0,5 до 1,0 нм. Характерной особенностью процессов в микропорах является существенное повышение энергии адсорбции по сравнению с энергией адсорбции в более крупных порах. В промышленных сорбентах размеры микропор соизмеримы с размерами промежутков между смежными порами. Это приводит к тому, что все атомы и молекулы вещества адсорбента находятся во взаимодействии с молекулами адсорбата в микропорах. То есть, во всем пространстве микропор существует поле адсорбционных сил, что является отличительной чертой адсорбции в микропорах. Понятие «удельная поверхность»

для микропор не имеет геометрического смысла, и ее определение по известным уравнениям сводится к нахождению формальной константы этих уравнений.

Иногда наиболее крупные микропоры (диаметром от 0,7 нм до 1,5 нм) выделяют в отдельную категорию *супермикропор*, в которых при малых степенях заполнения адсорбционного объема адсорбция может протекать по механизму покрытия поверхности одним или несколькими слоями молекул адсорбата.

Суммарный объем микропор промышленных адсорбентов обычно не превышает $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$. Типичным представителем микропористых сорбентов являются дегидратированные кристаллические алюмосиликаты – цеолиты и некоторые типы активных углей.

Эффективные радиусы *переходных* или *мезопор* значительно больше размеров адсорбируемых молекул: от 1,5 до 200 нм. Стенки таких пор образованы большим числом молекул адсорбента, поэтому приобретает физический смысл понятие удельной поверхности. Для мезопор действие адсорбционных сил проявляется не во всем их объеме, а практически только на небольшом расстоянии от стенок. Поэтому на поверхности пор могут образовываться несколько адсорбционных слоев.

В зависимости от количества пор и преобладающих их диаметров удельные поверхности мезопор могут заключаться в интервале от 10 до $400 \text{ м}^2/\text{г}$. Мезопоры являются основными транспортными артериями, по которым осуществляется подвод вещества к микропорам.

К мезопористым сорбентам принадлежит большое число силикагелей, алюмогелей и алюмосиликатных катализаторов, а также многие виды природных глин.

Макропоры имеют эффективные диаметры более 200 нм, их удельная поверхность очень мала (от $0,5$ до $2 \text{ м}^2/\text{г}$), вследствие чего адсорбцией на поверхности пор этого типа практически можно пренебречь. Объем макропор у активных углей составляет от $0,2$ до $0,8 \text{ см}^3/\text{г}$. Такие поры играют роль крупных транспортных артерий в зернах сорбентов. Многие макропористые сорбенты применяются в хроматографии [30].

Подавляющее большинство промышленных адсорбентов содержит широкую гамму пор различного размера и относится к смешанным структурным типам.

Резкой границы между рассмотренными структурными типами сорбентов нет, поэтому в пределах каждого по мере усовершенствования методов исследования и накопления экспериментальных данных могут быть выделены новые структурные типы, конкретизирующие данные классификации.

2.2 Способы получения сорбентов для очистки воды

При создании современных сорбционных материалов для водоочистки и водоподготовки необходимо обеспечивать как требования технологического характера, так и характер извлекаемых из воды загрязнений. Выбор конкретного сорбента определяется исходя из его физико-механических свойств и способности к адсорбции конкретных загрязнений. Во многом эти свойства зависят от свойств исходных материалов, поэтому важно рассмотреть способы получения сорбентов на основе как минерального, так и органического сырья.

2.2.1 Сорбенты на основе минерального сырья

Для очистки сточных вод все большее применение находят неуглеродные сорбенты естественного и искусственного происхождения, которые обладают достаточно высокой сорбционной емкостью, избирательностью, катионообменными свойствами, сравнительно низкой стоимостью и доступностью.

Одним из распространенных природных сорбентов является *диатомит*, который представляет собой осадочную горную породу, состоящую на 68 %-99 % из аморфного оксида кремния. Он обладает высокой способностью к адсорбции и кислотостойкостью [37].

Исследователями из Института горного дела СО РАН обнаружены высокие сорбционные свойства *брусита*, который может использоваться в статических и динамических условиях для нейтрализации кислых сточных вод, удаления из них ионов тяжелых металлов, а также некоторых органических веществ. Брусит способен регенерироваться растворами минеральных кислот, улучшение его

сорбционных свойств возможно путем модифицирования. Однако недостатком является то, что при использовании часть его растворяется [38].

Другими природными минералами, обладающими сорбционными свойствами являются: *глауконит*, *шунгит*, *трепел* и *опока*, которые находят разнообразное применение в виде фильтровальных и адсорбционных материалов [39]. Глаукониты могут использоваться в качестве адсорбентов тяжелых металлов, нефтешламов, нефтепродуктов, их сорбционная способность по отношению к тяжелым металлам достигает 80 % [40]. Шунгит применяется в качестве фильтрующего материала для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих заводов, АЭС, ТЭЦ, гальванических цехов [41].

В практике очистки воды широкое распространение нашли *цеолиты* – алюмосиликаты щелочных или щелочноземельных металлов. Чаще всего в их состав входят кальций и натрий, реже – барий, стронций, калий и очень редко – магний и марганец, которые обмениваются катионами с окружающим раствором.

Известно свыше 30 природных цеолитов, но только небольшая их часть может иметь промышленное значение. Среди наиболее распространенных можно выделить шабазит, морденит, натролит, гейландит, десмин (стильбит), клиноптилолит [30, 42]. Данные минералы характеризуются высокой обменной селективностью к радиоактивным элементам, сорбционной способностью к тяжелым металлам, фенолу, аммонийному азоту [43]. Цеолиты также возможно применять для разделения молекул разного размера.

Для удаления ионов тяжелых металлов из воды используется природный материал *клиноптилолит*. В природе он содержится в вулканических туфах в количестве от 60 % до 70 % от общей массы [44]. Исследована возможность использования кварца, волластонита, доломита, тремолита и мрамора для удаления соединений металлов из воды [45].

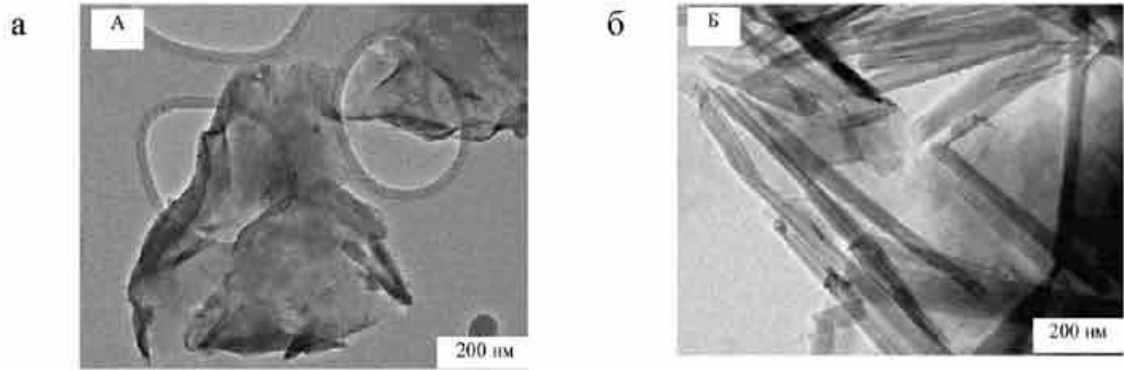
Глинистые породы – наиболее распространенные неорганические сорбенты для очистки воды. Они обладают развитой структурой с микропорами, имеющими различные размеры в зависимости от вида минерала. Такие сорбенты содержат монтмориллонит, вермикулит, бейделлит, гидрослюда, хлорит и каолинит, которые обладают значительной гидрофильностью.

Вермикулит представляет собой минерал из группы гидрослюд, отличающийся термической и биологической стойкостью, химической инертностью, способностью к избирательному ионному обмену [46].

Монтмориллонит является преобладающим минеральным компонентом *бентонитовых глин*, определяя их основные свойства – дисперсность, адсорбционную и связующую способность, набухаемость, способность к катионному обмену и образованию суспензий. Достаточно большое количество работ посвящено использованию бентонитов в практике очистки воды [47 – 48].

Кристаллическая решетка бентонитов состоит из слоев, которые образуют трехслойный пакет. Крайние верхний и нижний слои пакета состоят из тетраэдров алюминия и оксида кремния. Между тетраэдрическими слоями расположен слой, состоящий из октаэдров алюминия и железа. Благодаря отрицательному заряду, на поверхности пакета располагаются катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} . В результате взаимодействия с водой вокруг этих катионов могут образовываться гидратные оболочки и агрегат пакетов при этом набухает. Наибольшей гидратирующей способностью обладают ионы щелочных металлов, в первую очередь, натрия, существенно меньшей – ионы щелочноземельных металлов – кальция и магния. Эти бентониты получили название соответственно щелочных и кальциевых или кальциево-магнезиальных (щелочно-земельные разновидности). Кальциевые и кальциево-магнезиальные бентониты можно перевести в разряд натриевых путем их обработки растворами натриевых солей [49].

Исследование морфологии монтмориллонитов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показало, что кальциевая форма представляет собой скопление агрегатов и равноразмерных тонкодисперсных чешуйчатых частиц (рисунок 16 а), а натриевая форма – более редкую удлинённую брусковидную, желобкообразную форму (рисунок 17 б). Различие морфологических форм связано со строением октаэдрического слоя монтмориллонитов и с содержанием в них катионов Fe^{3+} , Mg^{2+} , изоморфно замещающих ионы алюминия.



а – кальцевая форма; б – натриевая форма

Рисунок 17 – Электронно-микроскопические снимки монтмориллонитов

Теоретическая формула монтмориллонита имеет вид $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а типовой химический состав бентонитовых глин приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Типовой химический состав бентонитов

Компонент	Массовое содержание, %	Компонент	Массовое содержание, %
SiO_2	52,3	S	0,4
MgO	3,0	K_2O	0,9
Al_2O_3	16,6	TiO_2	0,9
P_2O_5	0,1	Na_2O	1,9
Fe_2O_3	5,2	CaO	5,5

Однако реальный состав монтмориллонита всегда отличается от теоретического вследствие замещения в решетке кремния алюминием и, возможно, фосфором, магнием, железом, цинком, литием, никелем и т.д. Например, кальцевые монтмориллониты Таганского месторождения имеют следующий химический состав: SiO_2 - 65,0 %, Al_2O_3 - 23,2 %, Fe_2O_3 - 3,4 %, Na_2O - 0,4 %, MgO - 4,1 %, CaO - 2,6 % [50].

Для сравнительно чистых бентонитов содержание оксидов кремния и алюминия, и их молекулярное соотношение являются характеризующим признаком. Исходя из теоретической формулы монтмориллонита, молекулярное соотношение оксидов кремния и алюминия не должно быть ниже 1/4; для минералов гидрослюдистой группы это соотношение близко к 1/3, каолиновой – 1/2. Поэтому повышенное содержание Al_2O_3 (более 25 %) в природных бентонитах и потери при прокаливании указывают на возможное присутствие в глинах минералов каолиновой группы, а содержание K_2O – гидрослюд. Если в

глинах обнаруживается более 3 % MgO , то проба должна быть подвергнута минералогическому контролю на палыгорскит (бентонитовые глины, применяемые для приготовления растворов при бурении соленосных отложений). Глины, содержащие оксид кальция, а также оксиды железа (II и III) (более 7 %), в ряде случаев могут оказаться низкокачественными [51].

В России отсутствуют месторождения высококачественных бентонитов (с содержанием монтмориллонита 80-90 %) и она вынуждена ввозить сырье и бентопродукты из республик Закавказья, Украины, Греции, Индии. Доля России в мировом производстве бентопродуктов составляет около 1,5 %, в потреблении – 5 % [52]. Тем не менее, на территории РФ выделяются несколько крупных регионов, в которых находятся месторождения бентонитовых глин с содержанием монтмориллонита 40-60%: Восточно-Европейская платформа, Урал, Западно-Сибирская платформа, Дальний восток. Самыми известными месторождениями России являются: Десятый хутор в Хакасии, Тары-Варское в Татарстане, Зыряновское на Урале, Ново-Ивановское в Башкортостане, Нальчикское и Герпегежское в Кабардино-Балкарии, «Поляна», «Маслова Пристань», «Яблонево», «Сергиевка» в Белгородской области [52,53, 54].

Как правило, глубина залегания бентонитовых глин достаточно небольшая, поэтому возможна их добыча открытым способом, благодаря чему они характеризуются невысокой стоимостью [55].

Увеличение емкости природных минеральных сорбентов (ПМС) осуществляют путем применения физико-химических методов обработки, с помощью которых можно изменить химическую природу поверхности и пористую структуру минералов. Как правило, при активации происходит увеличение содержания катионов натрия (или калия) в составе сорбентов и снижение оксидов кремния и алюминия [56]. Часть природных адсорбентов обладает высокой активностью в естественном виде и их подготовка к использованию в промышленности заключается лишь в термической обработке. Другая часть приобретает высокие адсорбционные свойства после активации.

Активацию и модифицирование проводят физическими или химическими методами. К первым относятся термообработка, обработка образцов в коллоидной мельнице в условиях вакуума и температуры, высокого давления и температуры, а также воздействия ультразвуковых колебаний и тока высокой частоты, микроволнового излучения и периодических мощных ударных волн. Химические способы заключаются в модификации минералов химическими реагентами [42].

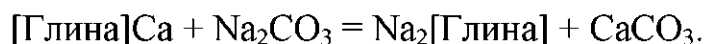
Термическая активация ПМС обеспечивает стерильность глинистых сорбентов, устраняет посторонние запахи и освобождает занятую поверхность от газов, паров, делая их более доступными для адсорбата. Лучшие результаты дает активация при температуре от 180 °С до 200 °С.

При *кислотной активации* ПМС (растворами H_2SO_4 и HCl) наблюдается растворение значительной части оксидов (CaO , MgO , Na_2O , FeO , Fe_2O_3 и др.), увеличение размера пор, изменение химической природы поверхности, появление Н-формы сорбентов. Кроме того, частично разрушается кристаллическая решетка монтмориллонита, разлагаются примеси и высвобождается силикагель, который увеличивает площадь активной поверхности, создается более благоприятное для взаимодействия реагирующих веществ расположение активных центров [49]. В качестве кислотных модификаторов предложено использовать целлюлозгликолевую кислоту, при обработке которой сорбционная емкость по ионам меди достигает 78 мг/г [57].

Известна технология кислотной активации глин, обеспечивающая значительное повышение их сорбционной емкости за счет вытеснения щелочных металлов, железа и алюминия. Лучшие результаты достигаются при обработке глин монтмориллонитового состава серной или соляной кислотами при нагревании, добавлении фосфорной кислоты, обработке пульпы раствором аммиака, промывке и сушке. Однако этот способ отличается рядом технологических сложностей, а также большим расходом дорогостоящих химических реагентов (в частности, H_3PO_4) [58].

Общим недостатком данного метода является большая потеря глинистого вещества (от 25 % до 30 %), что значительно снижает экономичность процесса и механическую прочность [59].

Содовая активация ПМС осуществляется раствором соды (Na_2CO_3), *солевая* – раствором NaCl . Глинистый сорбент вносится непосредственно в раствор воды, содержимое емкости перемешивается и оставляется на сутки для набухания и протекания обменных реакций:



Избыток соли и соды, перешедший в раствор, удаляется при промывке суспензии водой, контроль осуществляется по ионам Fe^{3+} и Cl^- . Промытая суспензия отделяется сепарацией, подсушивается, подвергается термической активации, после чего измельчается.

Глинистые сорбенты содовой и солевой активации обладают более высокой степенью дисперсности и пористости.

Весьма перспективным для получения высокоактивных адсорбентов на основе природных алюмосиликатов является метод *щелочной активации*, заключающийся в использовании гидроксидов щелочных металлов или смеси гидроксида кальция с солями минеральных кислот (NaCl , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , Na_2CO_3 и др.).

Авторами [35] проводилась активация глин 10 %-й и 20 %-й щелочью. Адсорбционно-структурные исследования показали, что полученные образцы обладают достаточно высокой сорбционной емкостью и удельной поверхностью, причем емкость поглощения в зависимости от продолжительности активации увеличивается. Предложен способ активации бентонитов гидроксидом лития, что позволяет увеличить емкость материала по железу и ионам меди [60].

Преимущество щелочной активации перед кислотной заключается в том, что в щелочной раствор переходит не только оксид алюминия и оксиды других металлов, но и диоксид кремния, что может приводить к образованию алюмосиликатного компонента, обладающего развитой пористой структурой и кислой природой поверхности. Щелочной метод активации распространяется

практически на все природные алюмосиликаты независимо от их состава и присутствия посторонних примесей.

Также одной из перспективных является активация *ультразвуком*, предложенная институтом проблем переработки углеводородов СО РАН. Выявлено, что обработка суспензий монтмориллонита приводит к уменьшению среднего размера его частиц. При этом происходит снижение общего объема пор и увеличение прочности гранул прокаленного монтмориллонита [61].

Увеличение анионообменной емкости монтмориллонита возможно при модифицировании растворами солей алюминия и железа и их полигидроксокомплексами. Такая обработка глин дает возможность получить материал с двойной функцией: сорбента и катализатора [62].

В работах [63– 65] рассмотрена модификация монтмориллонита и каолинита путем внедрения в структуру слоев катионов Zr^{4+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} или Ga^{3+} , а также соединений аммония. Полученные сорбенты обладают высокой термической устойчивостью, площадью поверхности и каталитической активностью, а также эффективно адсорбируют из водной среды ионы тяжелых металлов.

Значительные перспективы для сорбции и концентрирования ионов различных металлов имеют минерально-органические материалы на основе природных алюмосиликатов. Так получен катионит на основе бентонита с привитыми группами полиакриловой кислоты, используемый для извлечения ионов меди. Данный материал в сопоставимых условиях значительно лучше извлекает ионы меди по сравнению с природным минералом, а при селективном извлечении позволяет проводить сорбцию из растворов, содержащих примесные ионы цветных металлов. Кроме того, в работе были изучены методы синтеза органоминеральных сорбентов путем модификации бентонита в присутствии ортофосфорной кислоты эпоксидными соединениями, а также органическим полимером с последующим сшиванием эпихлоргидрином и глицидиловым эфиром метакриловой кислоты [42].

Авторами [66] для многократной сорбции 2-хлорфенола и ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} использовался органоминеральный сорбент, полученный ионным обменом бентонита с хлоридом бензилдиметилотдадециламмонiuма. При этом эффективность извлечения ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} составила 22 и 2,8 мг/г соответственно.

В Египте был предложен полимерный сорбент на основе бентонитовых глин и альгината натрия. В качестве связующего использовался хлорид кальция. Результаты показали высокую степень извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод [67].

В работе [35] рассмотрен метод получения минерально-органических адсорбентов на основе природного алюмосиликатного сырья и отходов бумажного производства – лигнина и ряда других органических соединений. Данные материалы по своим структурным характеристикам и гидрофобным свойствам поверхности весьма близки к углеродным адсорбентам.

В ИрГУ исследователями была изучена возможность извлечения ионов меди на сорбенте из алюмосиликата с дробленной модифицированной опокой. Проведенные опыты показывают, что сорбция меди наблюдается в присутствии белка – желатина пищевого, выступающего в качестве связующего агента, степень очистки достигает 92 % [68].

Авторами [69] получены методом гранулирования сорбенты на основе неорганических материалов (ферроцианидов и гидратированных оксидов) с различными полимерными связующими. Материалы обладают достаточно высокой сорбционной емкостью по отношению к тяжелым металлам и радиоактивным элементам.

В работе [70] предложен способ получения сорбента из диоксида титана и монтмориллонита. Данный материал показал высокие каталитические и адсорбционные свойства по отношению к ионам ртути.

Материалы на основе бентонитовой глины могут быть использованы также для целей умягчения воды. Так, группой ученых Дагестанского политехнического университета был запатентован метод умягчения воды с помощью

активированного бентонита [71]. Очищенная от солей кальция, магния, органических примесей, без неприятных запахов и привкусов вода применяется в ликероводочном производстве.

Сложность при использовании бентонитовых глин заключается в том, что их необходимо предварительно нанести в виде тонкого слоя на подготовленный каркас, что предотвращает унос частиц бентонита при фильтровании. При нанесении бентонита необходимо учитывать: пористость материала, на который намывается бентонит, возможность его регенерации, доступность и стоимость. Каркас должен обеспечивать высокую порозность слоя. В качестве материала каркаса используют пористую керамику, синтетическую ткань, войлок, армированное волокно.

В качестве каркаса для бентонитовой глины и торфа было предложено использовать углеродный волокнистый материал. Перед нанесением на волокно бентонит переводится в Ag-форму, а торф подвергается термообработке. Водную суспензию сорбентов фильтруют под разряжением через сформированный волокнистый материал. При этом в верхней части материала преимущественно оседают частицы бентонита, в нижней части – частицы торфа [72].

Синтезированные на кафедре ХТИЭ АлтГТУ им. И.И. Ползунова сорбенты на основе минеральных волокон и бентонитовых глин способны эффективно извлекать загрязнения из подземных вод с большим содержанием ионов железа и марганца. Для удаления из воды соединений железа коллективом исследователей был получен каталитически активный фильтрующий материал «Бентосорб». Данный материал обладает как ионообменными, так и сорбционными свойствами, включает в себя комбинацию базальтовых волокон и активированных бентонитовых глин [73].

Другим направлением создания волокнистых сорбентов является нанесение каталитических пленок из оксидов марганца. Полученные материалы на основе базальтовой матрицы имеют следующие преимущества: большую удельную поверхность, малый размер поровых каналов загрузки (0,5-3 мкм), возможность регенерации обратной промывкой (без взрыхления). Как показали проведенные

исследования гидродинамики волокнистых сорбентов, наиболее эффективным устройством для их применения является патронный фильтр с радиальным способом фильтрации [74].

Для очистки воды от соединений жесткости в качестве основы сорбционно-ионообменных материалов также использовалось базальтовое волокно с предварительным выщелачиванием раствором соляной кислоты [75]. Кроме того, был получен сорбент для умягчения воды из парафина и бентонитовой глины [76]. В качестве связующего компонента к бентониту также возможно применение технического парафина и выщелоченного базальтового волокна. Полученные материалы обладают высокой емкостью по отношению к соединениям жесткости [77].

2.2.2 Сорбенты на основе органического сырья

В настоящее время большое число исследований посвящено получению сорбентов для очистки воды на основе различного органического сырья, в том числе отходов.

Перспективно использование *торфа* для очистки воды ионов тяжелых и цветных металлов. В работе [78] показано, что степень извлечения ионов меди травяным торфом может достигать 97 %.

Особое внимание в настоящее время уделяется исследованию сорбционных свойств продуктов растительного происхождения, которые являются отходами агропромышленного сектора, таких как *солома сои* [79] и *пшеницы* [80], *шелуха риса и гречихи* [81– 83], *семена люцерны, клевера, фасоли* [84], *лузга подсолнечника, пшеницы, проса* [85], *багасса (отходы переработки сахарного тростника)* [86, 87], *початки кукурузы, жмых* [88, 89], *отходы овощеводства* [90], *апельсиновая корка* [91], *мякоть сахарной свеклы* [92, 93] *древовидный папоротник* [94], *шелуха семян клецевины* [95], *волокно скорлупы кокосового ореха* [96], *стебли хлопка и маиса* [97].

Многие биополимерные материалы растительного происхождения: мох, водоросли, пектин, древесная кора, крахмал – способны извлекать ионы тяжелых

металлов из растворов, однако их использование возможно лишь при условиях небольших производств, приближенных к источникам сырья [98].

Непосредственное применение природных материалов в качестве сорбентов ограничивается в силу их невысоких сорбционных характеристик. В этой связи возникает задача повышения их сорбционной способности путем применения различных способов модификации (механической, физической, химической и физико-химической, в т.ч. термической обработки) с использованием доступных реагентов и простых технологических операций.

На основе вышеуказанных способов обработки в АлтГТУ им. И.И. Ползунова был получен ряд материалов, способных очищать воду от соединений железа, марганца, тяжелых металлов, солей жесткости, нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ, которые не уступают традиционно применяемым дорогостоящим маркам активных углей и ионитов [99–102].

Перспективным является использование *древесных опилок*, которые в сочетании с бентонитом могут обеспечить достаточную эффективность очистки при сравнительно невысоком рабочем давлении в фильтре [103].

В настоящее время создают высокоэффективные сорбенты на основе *целлюлозы и целлюлозосодержащих материалов*. Их преимуществом является, прежде всего, распространенность, доступность, низкая цена и относительная легкость химической модификации, которую осуществляют прививанием подходящих полимерных цепей путем добавления амина, амида, карбоксила, гидроксидов, имидазола и др. [104]. В работе [105] рассматривается подготовка материала для очистки воды от ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , и Pb^{2+} на основе мерсеризированной целлюлозы путем ее модификации ангидридом янтарной кислоты. Авторами [106] создан сорбент на основе целлюлозы апельсиновой корки, химически модифицированной различными щелочами (NaOH , NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) и кислотами (органическими и минеральными). Полученный материал использовался для извлечения из водных растворов ионов Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} .

Известен способ очистки сточных вод, содержащих ионы Ag^- , Cu^{2+} , Zn^{2+} с использованием древесных опилок, обладающих лигноцеллюлозной композицией. В структуре целлюлозы и лигнина присутствуют гидроксильные, карбоксильные и фенольные группы, связывающие катионы металла [107].

В работе [108] в качестве сорбента рассматривался модифицированный *белково-целлюлозный комплекс барды*, представляющей собой отход при производстве этилового спирта из смеси пшеницы и ржи. Модифицирование проводили путем обработки монохлорацетатом натрия, полученный сорбент способен извлекать до 97 % ионов Cu^{2+} из водного раствора.

Эффективное удаление из водных растворов ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} в присутствии высокой концентрации K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} может быть достигнуто сорбцией на *биомассе хлебопекарных дрожжей*, модифицированных диангидридом этилендиаминтетрауксусной кислоты. Восстановленная биомасса может снова использоваться лишь с небольшой потерей адсорбционной способности [109].

Для извлечения ионов металлов из водных растворов может быть использован *отход производства чая*. При этом сорбционная емкость по ионам никеля составляет порядка 15,3 мг/г, по ионам меди 48 мг/г [110, 111].

Для удаления солей тяжелых металлов из водных растворов предложены такие материалы растительного происхождения, как *бамбуковая масса, джутовое волокно и хлопок* [112–114]. Однако применение этих материалов в качестве сорбентов экономически оправдано в местах их произрастания. Автором [115] показана эффективность использования хлопкосодержащих волокон для извлечения из сточных вод нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов.

Для очистки кислых сточных вод, содержащих медь, может быть использована *яичная скорлупа*, в оптимальных условиях эффективность очистки достигает от 99,70 % до 99,94 % [116].

Сравнительно недавно была выявлена способность *хитозана* сорбировать красители из сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов. Для увеличения сорбционных свойств хитозан предложено смешивать с монтмориллонитом, полиуретаном, бентонитом и перлитом [117. – 119].

Большое число исследований в настоящее время посвящено модификации активных углей с целью получения высокоэффективных сорбентов для использования в различных отраслях промышленности. Так, автором [120] путем обработки углей растворами соляной кислоты, пероксида водорода, кислородом воздуха, озоном получены материалы, способные извлекать фенол, хлороформ, анилин, формальдегид, хлорфенол, пиридин из водных растворов. В Кемеровском технологическом институте пищевой промышленности также ведутся работы по получению сорбентов из отработанных в производстве капролактама активных углей, которые могут очищать воду от ионов тяжелых металлов [121].

В этом же институте изучаются способы повышения сорбционной емкости активных углей для очистки жидких малоконцентрированных органо-минеральных отходов химических производств. В результате различных обработок (растворами соляной кислоты, пероксида водорода, термического прогрева) было выявлено, что при модифицировании углей практически не изменяются их структурные характеристики, но уменьшается суммарная площадь поверхности за счет перераспределения площади мезо- и микропор. Таким образом, определено, что повышение адсорбционной емкости связано лишь с изменением химического состояния поверхности адсорбента [122].

Отходы деревообрабатывающей промышленности и растениеводства можно использовать в производстве углеродных сорбентов для очистки воды. При этом решается одновременно две задачи: утилизация отходов и очистка воды. Такие сорбенты могут быть использованы как без предварительной подготовки, так и после модификации. Так, в работах [123–126] в качестве сорбентов предложено применять древесные опилки без их предварительной обработки. При этом возможно использовать различные породы древесины. Авторы [127, 128] предлагают использовать опилки тополя для удаления таких металлов как медь, цинк, кадмий, хром и свинец. Достаточно высокую эффективность по отношению к ионам тяжелых металлов показали модифицированные и немодифицированные опилки таких пород деревьев, как дуб, клен, манго [129–131]. Авторами [132] было предложено в качестве адсорбента использовать древесину папайи, среди

преимуществ которой достаточно высокая сорбционная емкость по отношению к ионам тяжелых металлов и возможность многократного использования.

В ряде работ изложен способ получения сорбента путем обработки древесных опилок ортофосфорной кислотой в сочетании с диметилформамидом и мочевиной [133], карбамидом [134] с последующей сушкой, отмывкой и термообработкой. Разработанные материалы обладают высокими сорбционными характеристиками по отношению к ионам Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} . В качестве модификаторов возможно применение раствора трехзамещенного фосфорнокислого натрия, ализаринового красного и эриохрома черного, а также диангидридэтилендиаминтетрауксусной кислоты [135–137]. Данные сорбенты показали достаточно высокую эффективность и селективность соответственно по ионам Cu^{2+} , Zn^{2+} . Эффективным при извлечении ионов Cd^{2+} оказался сорбент, полученный из древесных опилок, модифицированных полианилиновым покрытием [138].

В институте химии растворов РАН изучен процесс сорбции ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} на древесных сосновых опилках, подвергнутых различным способам модифицирования (выдержкой при высоких и низких температурах, обработкой растворами гидроксида натрия различной концентрации). Результаты испытаний модифицированных опилок при очистке промышленных сточных вод показали эффективность их использования для извлечения ионов тяжелых металлов, нефтепродуктов и поверхностно-активных веществ [139].

В работе [85] в качестве связующих при изготовлении материала из древесных опилок использовали: эпоксидную смолу, парафин, дибутилфталат и полимерную матрицу, обладающую хемосорбционными свойствами. Установлено, что добавление связующих компонентов в сорбционные материалы приводит к увеличению их механической прочности, но снижает эффективность очистки стоков от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов.

В Индии разработан способ получения материала для извлечения ионов тяжелых металлов путем обработки опилок с целью удаления лигнина, который,

как показали исследования приводил к снижению сорбционной емкости и окраске воды [140].

Авторами [141] в качестве сорбента ионов тяжелых металлов использовалась химически модифицированная кора различных пород деревьев. Отработанная кора сжигалась, образующийся пепел содержал более 70 % соответствующего металлического оксида, который может быть повторно использован в соответствующем производстве. Подобный сорбционный материал на основе сосновых шишек, обработанных гидроксидом кальция, рассмотрен в работе [142].

Интерес представляют сорбенты на основе фосфорилированных природных материалов, содержащих целлюлозу. Основой для их получения служат древесные опилки, льнотреста и целлюлоза, пропитанные фосфорилирующим раствором (карбамид, минеральная кислота, вода). Полученные материалы эффективно поглощают формальдегид, аммиак и имеют высокую сорбционную емкость по некоторым катионам металлов [143].

Обработка отходов переработки шерсти и льна физико-химическим (плазменной обработкой) и химической модификациями позволила авторам [144, 145] добиться степени извлечения ионов тяжелых металлов до 55-300 мг/г в нейтральной и 47-212 мг/г в кислой средах, нефтеемкость составила 13-15 г/г.

Для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод предложено использовать фильтр, изготовленный из пуха и целлюлозосодержащих отходов сельхозпереработки – шелухи пшеницы. Для формирования пористой структуры отходы подвергали предварительной термообработке в муфельной печи без доступа кислорода при температуре 300°C в течение 30 минут [146]. На поверхности термообработанных отходов формировался карбонизованный слой с высокими сорбционными свойствами. В дальнейшем из них изготавливали трехслойный фильтр, для чего послойно укладывали сорбенты таким образом, чтобы внешние слои содержали хлопкосодержащие отходы, а внутренний – целлюлозосодержащие. Внешние слои обеспечивали прочный каркас и при фильтрации сточных вод они не уносились с жидкостью. Фильтр обеспечивает

извлечение ионов цинка и кадмия на 92 % при первоначальной концентрации 10 мг/л [147].

В институте химии и химической технологии СО РАН получен сорбент автогидролизом древесных отходов для ликвидации нефтяных загрязнений. В процессе взрывного автогидролиза происходит разрыв слабых связей в лигнотуголеродном комплексе древесины и механическая деформация структуры обрабатываемого материала в момент взрыва [148].

Проводятся исследования с целью получения сорбентов для очистки воды из соломы однолетних растений: овса, ржи, пшеницы, растительная ткань которых содержит значительное количество лигнина (до 22 %) и целлюлозы (до 50 %), что сопоставимо с древесиной лиственных пород. Однако характерной особенностью недревесных видов растительного сырья является высокое содержание в них золы – до 5,0 % в соломе овса, что может затруднять утилизацию полученных сорбентов [149].

Сорбенты для извлечения нефтепродуктов получают из биомассы сухого *тростника*, который измельчается и подвергается пиролизу в интервале температур от 250°C до 500°C [150].

В Омском государственном университете проводились исследования по получению сорбентов из *скорлупы кедровых орехов* при термообработке, которые показали высокую эффективность очистки сточных вод от нефтепродуктов, АПАВ и ионов Cu^{2+} [151]. Аналогичные исследования по модификации скорлупы кедрового ореха проводились в Байкальском институте природопользования СО РАН [152].

В Институте химии Дальневосточного отделения РАН предложен сорбционный материал на основе *гречневой лузги*, модифицированной раствором оксалата аммония либо минеральной кислоты, в качестве которой преимущественно используют соляную, серную или азотную. Полученный сорбент способен эффективно извлекать нефтепродукты из воды. Изобретение обеспечивает комплексное использование сырья и повышение выхода сорбента [153].

Известны катионообменные сорбенты, полученные активацией еловых и березовых опилок серной кислотой. В результате такой обработки происходит частичная карбонизация (обугливание) материала и введение в продукт сульфоновокислых групп. Установлено, что сульфокатионит, получающийся при обработке березовой стружки 75%-ным раствором серной кислоты, по своим свойствам не уступает промышленно выпускаемым катионитам. Недостатком этого способа является относительно высокий расход серной кислоты (2,7 т на 1 т продукта), удаление которой из продукта требует большого расхода воды, вследствие чего возникают проблемы последующей утилизации значительных объемов сернокислотных растворов [154].

В Кубанском государственном технологическом университете получен сорбент из стержней кукурузных початков. Данный материал имеет губчатую структуру, поэтому обладает высокой гидрофобностью и селективно впитывает жир при контакте с жирной пленкой на поверхности воды. Среди преимуществ сорбента можно выделить отсутствие затрат на регенерацию, так как отработанный материал может быть использован в качестве ценного корма для животноводства [155].

Нашли применение для получения сорбентов отходы процесса переработки подсолнечника и гречихи – лузга, шрот и др. Так, известен способ изготовления сорбционного материала из шрота подсолнечника, который предварительно обрабатывают раствором NaCl концентрацией 8-10 г/л при температуре от 30°C до 35°C [156].

Известен способ получения сорбентов из плодовых оболочек семян подсолнечника, которые экстрагируют при температуре от 45°C до 55°C органическим растворителем с последующим отделением оболочки от раствора балластных веществ. Выход сорбента достигает 96 %, а развитая поверхность позволяет эффективно извлекать нефтепродукты из воды [157]. Авторами [158] изучен процесс карбонизации обработанной гидроксидом кальция лузги подсолнечника при температурах от 300°C до 400°C, в результате получен эффективный сорбент для нефтепродуктов.

В Казанском национальном исследовательском технологическом университете в качестве основы для сорбента предложена лузга риса с распределенной в ней кремнеоксидной составляющей. Материал получают термообработкой в высокочастотной плазме при давлении ниже атмосферного, в результате получается пористая матрица, на поверхности которой находится порошок оксида кремния [159].

Для сорбции ионов никеля предложено в качестве сорбентов использовать золу рисовой шелухи, отходы пальмового масла и угольную золу в различных соотношениях. Выявлено, что максимальная эффективность очистки достигает свыше 90 % при контакте с сорбентом не менее 30 минут [160]. Использование золы с нефтяным коксом и отходами производства целлюлозы предлагается авторами [161]. Сорбционная емкость полученного материала составляет 8,1 мг/г и 28,3 мг/г по меди и свинцу соответственно.

2.3 Методы защиты водных ресурсов от загрязнения соединениями металлов и нефтепродуктами

Эффективное использование разработанных технологий очистки воды возможно только при правильной организации процесса водоочистки или водоподготовки. В этой связи важно обеспечить требования по предварительной обработке воды, позволяющей отправить ее на финишную стадию очистки, как правило, методами сорбции или ионного обмена.

2.3.1 Очистка воды от соединений тяжелых металлов

Существующие методы предочистки воды весьма различны как по достижимой эффективности, так по капитальным и эксплуатационным затратам, необходимым для их осуществления. Выбор наиболее рационального способа очистки должен осуществляться с учетом этих факторов при непосредственной привязке к конкретному производству.

На современном этапе для большинства промышленных предприятий существующие станции очистки могут стать основой создания замкнутых водооборотных циклов без их серьезной перестройки и реконструкции. Это

обеспечит экономию ресурсов и исключит загрязнение гидросферы. Решение такой задачи на централизованных очистных станциях предприятий осложняется многокомпонентностью загрязняющих веществ, утилизация которых затруднительна, а иногда невозможна технически. Более перспективным в этом плане является создание локальных установок, предназначенных для выделения конкретных компонентов непосредственно у источника образования сточных вод.

Для выделения из сточных вод солей тяжелых металлов в сочетании с механическими применяют химические, физико-химические, термические, биохимические и электрохимические методы.

2.3.1.1 Химические методы

Наибольшее распространение в производственной практике получили методы очистки с использованием реагентов, позволяющих перевести токсичные соединения в менее токсичные или практически полностью выделить их из сточной воды в виде гидроксидов, карбонатов, сульфидов и других малорастворимых соединений [162].

На первой стадии очистки воды от ионов тяжелых металлов химическими методами происходит образование труднорастворимых соединений, на второй – отделение этих соединений в виде осадка [163]. Осаждение металлов производится, как правило, одновременно с *нейтрализацией* сточных вод. При этом применяют различные способы нейтрализации [162].

Взаимная нейтрализация кислых и щелочных сточных вод – наиболее простой и дешевый способ.

Нейтрализация реагентами широко используется для кислых сточных вод, выбор реагента зависит от вида кислот и их концентрации, а также растворимости солей, образующихся в результате реакций. Для минеральных кислот можно использовать любой щелочной реагент, но чаще всего применяют известь в виде пушонки или известкового молока.

Достоинством метода является простота эксплуатации и широкий интервал начальных концентраций ионов тяжелых металлов. Существенным недостатком нейтрализации известью является образование пересыщенного раствора гипса

(CaSO_4), что приводит к забиванию трубопроводов и аппаратуры. Стоимость гидроксида натрия и карбоната натрия весьма велика, и использование их целесообразно лишь в случае одновременного получения ценных продуктов.

Для нейтрализации кислых сточных вод возможно применение *фильтрования через нейтрализующие материалы* (известняк, доломит и др.).

Химическое осаждение заключается в связывании ионов, подлежащих удалению, в малорастворимые и слаборастворимые соединения. В качестве реагентов для удаления из сточных вод ионов тяжелых металлов используют гидроксиды кальция и натрия, карбонат натрия, сульфиды натрия, а также различные отходы. Для ускорения процесса седиментации солей применяют коагуляцию или флокуляцию.

В настоящее время разработаны новые эффективные методы реагентной очистки промышленных стоков от ионов тяжелых металлов. В частности, известен способ совместного удаления меди и кадмия при контактировании их с диоксидом серы или сульфитами и порошкообразным металлом, например цинком или железом [164]. Высокую эффективность очистки воды авторы [165, 166] обеспечили при использовании пыли электросталеплавильного производства в качестве коагулянта.

Разработан метод очистки сточных вод от меди обработкой растворов суспензией известняка и цементного клинкера, преимуществами которого является проведение процесса в одну стадию без предварительного подщелачивания и возможность длительного хранения образовавшегося цементного камня в естественных условиях. Недостатки – применение достаточно дорогого реагента, необходимость сгущения тонкодисперсных осадков и невозможность вторичного использования осажденных металлов [167].

В Японии разработан метод химической обработки сточных вод, основанный на введении в водный раствор в качестве осадителя дипропилдитиофосфата [168]. Эффективность удаления свинца, кадмия, меди и ртути в кислой среде составляет более 99,9 %, а образующийся при этом хелатный комплекс достаточно стабилен, что уменьшает риски загрязнения окружающей среды. Использование данного

вещества позволяет уменьшить расход нейтрализующих реагентов и может сократить время реакции и стоимость очистки.

Процесс *восстановления* примесей при очистке сточных вод применяется в тех случаях, когда эти соединения являются легко восстанавливаемыми веществами. Данным способом удаляются соединения ртути, хрома, мышьяка [162].

Очистка хромосодержащих сточных вод основана на восстановлении шестивалентного хрома до трехвалентного с последующим осаждением в виде гидроксида в щелочной среде [169]. Для восстановления могут быть использованы активный уголь, диоксид серы, серная кислота, бисульфит или сульфит натрия, железосодержащие реагенты, водород, оксид (гидроксид) магния, зольная жидкость, лигнин и др. [162, 170].

Одновременное восстановление Cr (VI) до Cr (III) и осаждение последнего возможно при использовании гумата аммония, который полностью расходуется в реакции и вторично не загрязняет воду. Образующийся шлам после прокаливания дает практически чистый оксид хрома (III), идущий на изготовление абразивного материала [171].

Таким образом, к достоинствам реагентных методов водоочистки можно отнести широкий интервал начальных концентраций загрязняющих веществ, высокую эффективность и технологичность. Среди недостатков можно выделить сравнительно высокую стоимость и значительный расход используемых реагентов, безвозвратную потерю ценных веществ с осадками, которые нередко отличаются высокой степенью токсичности, что требует специальных мер утилизации и дополнительных затрат.

2.3.1.2 Физико-химические методы

Физико-химические методы используют для удаления из сточных вод как органических растворенных веществ, так и минеральных диссоциированных в воде примесей, в том числе соединений металлов. Использование этих методов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов имеет ряд преимуществ: достижение глубокой и стабильной степени очистки, возможность рекуперации

извлекаемых веществ, полная автоматизация и др. [172]. Однако применение физико-химических методов затруднено необходимостью тщательной предварительной подготовки воды, в результате которой практически полностью должны быть удалены взвешенные вещества и соединения, способные дезактивировать используемые материалы.

В практике водоочистки для удаления ионов металлов применяются мембранные процессы, адсорбция, ионный обмен, флотация и флокуляция.

Методы коагуляции и флокуляции позволяют увеличить эффективность отделения соединения металлов в виде осадков, образующихся при реагентной очистке. В качестве флокулянтов часто используют полиакриламид и соли алюминия и железа, а выделенный шлам подвергают уплотнению и обезвоживанию [173].

Флотационная обработка воды заключается в насыщении ее пузырьками воздуха, последующем их слипании с частицами загрязнений и всплывании образующихся комплексов на поверхность воды с образованием пены. Интенсификация процесса флотации достигается гидрофобизацией поверхности примесей реагентами, которые понижают их смачиваемость. В качестве таких реагентов используют коагулянты, флокулянты, для создания оптимальной pH среды применяют известь, кислоты, едкий натр. Достоинствами флотации является непрерывность процесса, широкий диапазон применения, небольшие капитальные и эксплуатационные затраты, высокая степень очистки, большая скорость процесса по сравнению с отстаиванием, возможность рекуперации удаляемых веществ.

Сорбционный метод имеет ряд существенных преимуществ перед другими физико-химическими методами и может быть технически целесообразен и экономически выгоден при создании замкнутых систем водопользования промышленных предприятий.

Выбор сорбента должен основываться на результатах лабораторных испытаний и технико-экономическом анализе. Сорбентами могут являться искусственные и природные пористые материалы, прежде всего активные угли

различных марок, силикагели, алюмогели, глины, золы, шлак, торф, древесные опилки и др. [174, 175].

В последнее время для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов часто практикуется использование шлаков, так как они характеризуются высокоразвитой поверхностью, наличием большого числа микротрещин, пор и активных центров, обуславливающих их сорбционные свойства. Известен способ очистки воды от ионов меди путем их извлечения сорбентом на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии, эффективность очистки составляет от 65 % до 75 % [176].

Одним из перспективных методов концентрирования тяжелых металлов является их хемосорбция в виде устойчивых хелатов на пористых носителях. Поскольку ионы Cu^{2+} обладают большим сродством к серосодержащим органическим реагентам, предложен метод получения сорбентов из природного цеолита с иммобилизованными на нем висмутолом I или дитиокарбаминатом [177].

В Уральском научно-исследовательском институте региональных экологических проблем предложен метод очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов путем их сорбции на органоминеральном сорбенте, состоящем из гальваношлама, гранулированного полимерным связующим [178].

Известно, что волокнистые сорбционные материалы нашли широкое применение в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Использование полимерных сорбентов волокнистой структуры позволяет добиться высокой эффективности (от 79 % до 99 %) [179]. В частности, разработан сорбционный материал, содержащий композицию из гранулированного активированного угля и активированных углеродных волокон, который показывает значительно меньшее сопротивление потоку и улучшенные адсорбционные свойства по отношению к ионам металлов [180].

Преимуществом сорбционного метода является возможность рекуперации извлеченных веществ и высокая степень очистки, а недостатком – значительная стоимость сорбентов и необходимость их регенерации.

Метод *ионного обмена* используется для извлечения металлов из разбавленных растворов и позволяет их регенерировать, а сточные воды использовать в оборотном цикле. Ионный обмен представляет собой процесс взаимодействия раствора с твердым веществом – ионитом, обладающим способностью обменивать ионы, содержащиеся в нем, на ионы, присутствующие в растворе. Метод ионного обмена основан на применении катионитов и анионитов, сорбирующих из обрабатываемых сточных вод катионы и анионы растворенных солей [162]. Иониты подразделяются на минеральные и органические, искусственные (синтетические) и природные. К неорганическим природным ионитам относятся цеолиты, глинистые минералы, полевые шпаты; к неорганическим синтетическим – силикагели, пермутиты. Органические природные иониты получают химической обработкой угля, целлюлозы и лигнина. В настоящее время ведущая роль принадлежит органическим искусственным ионитам – ионообменным смолам, которые производятся из нерастворимых в воде углеродных матриц с зафиксированными активными ионогенными группами, заряд которых нейтрализуется расположенными внутри полимера ионами противоположного знака – противоионами, вступающими в реакцию обмена с ионами того же знака, присутствующими в растворе [181].

К достоинствам ионного обмена относятся: достижение любой глубины очистки, возможность утилизации компонентов, от которых проводится очистка, в ряде случаев их ценность компенсирует расходы на очистку. Недостатками метода ионного обмена являются: необходимость предварительной очистки сточных вод от масел, ПАВ, растворителей, органических и взвешенных веществ; использование реагентов при регенерации ионитов, громоздкость оборудования, высокая стоимость смол, большой расход воды на собственные нужды установки. Основной недостаток технологии ионного обмена состоит в образовании вторичных элюатов, требующих утилизации.

В настоящее время исследования в области ионного обмена посвящены поиску новых эффективных и недорогих ионитов. Разработан способ очистки сточных вод от ионов металлов путем сорбции катионитом на основе

модифицированной резиновой крошки [182]. Учеными из Беларуси получен волокнистый хелатный ионит, основой которого является полиакрилонитрильное волокно. Данный ионит можно эффективно использовать для удаления ионов Pb^{2-} , Cu^{2-} , Ni^{2-} , Co^{2-} , Cd^{2-} , Zn^{2-} . Он стоек к действию концентрированных неорганических кислот, органических растворителей [183].

Из методов мембранного разделения для выделения тяжелых металлов из сточных вод применяется *обратный осмос*, сущность которого заключается в фильтровании раствора под давлением, превышающем осмотическое, через полупроницаемые мембраны, пропускающие растворитель и полностью или частично задерживающие молекулы либо ионы растворенных веществ [184]. Качество очистки при использовании мембранных методов достигает 99 %. В настоящее время синтезированы полимерные мембраны с широким диапазоном размеров пор и высокой механической прочностью. Так, комплектация мембранного аппарата набором мембран с уменьшающимся по ходу движения жидкости размером пор обеспечивает получение из многокомпонентного раствора из органических и неорганических соединений особо чистую воду [20].

Основными достоинствами обратного осмоса являются: отсутствие фазовых переходов при отделении примесей, что позволяет вести процесс при небольшом расходе энергии; простота конструкции аппаратуры, возможность выделения ценных продуктов; одновременная очистка воды от органических, неорганических и бактериальных загрязнений. Недостатки: повышенное давление в системе, явление концентрационной поляризации, чувствительность мембран к изменению параметров очищаемых стоков, дороговизна мембран [162].

Современные мембраны имеют, как правило, композитную структуру на основе полисульфона. Распространение получили также неорганические мембраны на основе углерода, керамики, металлических порошков (вольфрама и молибдена), оксида кремния [185, 186]. Так в статье [187] рассматривается способ получения мембраны методом химической модификации поверхности композицией $Mg(OH)_2/Al_2O_3$, что позволяет с высокой эффективностью использовать ее для удаления ионов никеля из воды.

Большое внимание уделяется разработке *ультрафильтрационных мембран* для очистки воды от ионов тяжелых металлов. Авторы [188] предложили способ синтеза мембраны на основе полисульфобензила и тиомочевины. Полученная химически активная мембрана обладает высокой селективностью по отношению к Cd^{2-} и Zn^{2-} и может быть легко регенерирована раствором HCl . Недостатками данного способа является чувствительность материала к исходной концентрации ионов металлов, значению pH и температуре.

При очистке воды от соединений металлов методом *диализа* в качестве мембран применяют пленки из желатина, альбумина, пергамента, целлюлозы и ее эфиров, а также продуктов ее полимеризации. Из неорганических веществ используют плитки из некоторых сортов обожженной глины, прессованное мелкопористое стекло, керамику и др.

Все большее распространение в практике водоочистки находит сочетание мембранных и биологических методов. Так, разработан новый метод очистки воды от ионов мышьяка и ртути ионообменным мембранным биореактором (IEMB), который включает транспорт загрязнителя через ионообменную мембрану диализом с последующим его биологическим удалением. Как выяснили авторы, процесс IEMB имеет высокий потенциал для использования в системах очистки питьевой воды [189].

2.3.1.3 Электрохимические методы

К электрохимическим методам относятся процессы анодного окисления и катодного восстановления, электрокоагуляции, электрофлотации и электродиализа. Они протекают на электродах и в объеме обрабатываемой жидкости при пропускании через раствор постоянного электрического тока. Установки для реализации этих методов компактны, высокопроизводительны, сравнительно просто автоматизируются. Основным недостатком является большой расход электроэнергии [190].

Процесс *восстановления* металлов на катоде можно описать следующей схемой: миграция ионов металла из объема электролита к поверхности катода; диффузия ионов металла на границе фаз к катоду с частичной гидратацией ионов;

подход ионов к поверхности катода к местам роста кристаллов; присоединение электронов и построение кристаллической решетки [172]. В результате этого образуется пленка металла на поверхности электродов.

Установлено, что эффективность процесса катодного восстановления металлов зависит от материала катода, обработки его поверхности, значения pH среды, состава электролита, конструкции электролизера.

В университете Аквила (Италия) был предложен процесс восстановления ионов меди и никеля из сточных вод на катоде с предварительным концентрированием металлов выщелачиванием серной кислотой. В результате удалось восстановить (94-99) % меди и никеля. Применение данной технологии позволяет уменьшить объем сточных вод гальванических производств и возвращать ценные металлы в производство [191].

Очистка сточных вод методом *электрокоагуляции* основана на электролизе с использованием металлических анодов, подвергающихся электролитическому растворению, вследствие чего вода обогащается соответствующими ионами, образующими затем в нейтральной и слабощелочной среде гидроксид железа (II) (или алюминия). В результате осуществляется процесс коагуляции, аналогичный обработке воды соответствующими солями алюминия или железа. Однако в отличие от применения солевых коагулянтов, при электрокоагуляции вода не загрязняется сульфатами или хлоридами, содержание которых в очищенной воде лимитируется как при сбросе ее в открытые водоемы, так и при повторном использовании в системах промышленного водоснабжения. К достоинствам метода также можно отнести высокую производительность, компактность установки, относительную простоту ее эксплуатации и небольшое реагентное хозяйство [20].

Применение электрокоагуляции предпочтительно при обработке сточных вод, расход которых не превышает 50-80 м³/ч, в условиях нехватки производственных площадей, на предприятиях, расположенных в отдаленных районах, когда нет других путей очистки сточных вод или имеются неоспоримые технико-экономические преимущества [192].

Одновременно с электрокоагуляцией протекает процесс *электрофлотации*, в результате которого частицы загрязняющих веществ из жидкости переносятся на ее поверхность пузырьками газа, образующимися при электролизе воды. К достоинствам метода относятся: малое время обработки, высокая степень извлечения ионов металлов (до 99 % и более), простота эксплуатации, отсутствие вторичного загрязнения.

Процесс очистки сточных вод *электродиализом* основан на разделении ионизированных веществ под действием электродвижущей силы, создаваемой в растворе по обе стороны мембраны. Сущность метода заключается в использовании направленного движения ионов под действием электрического поля. Процесс электродиализа осуществляется в многокамерных электродиализаторах под действием постоянного электрического тока, направленного перпендикулярно плоскости мембран. Под воздействием постоянного тока катионы, двигаясь к катоду, проникают через катионитовые мембраны, но задерживаются анионитовыми, а анионы, двигаясь в направлении анода, проходят через анионитовые мембраны, но задерживаются катионитовыми. При этом на аноде выделяется кислород и образуется кислота, на катоде – водород и щелочь. По мере прохождения тока концентрация солей в средней камере уменьшается до тех пор, пока не станет близкой к нулю. В случае использования инертных мембран за счет диффузии в среднюю камеру поступают ионы H^+ и OH^- , образуя воду и замедляя процесс переноса ионов соли к соответствующим электродам. Мембраны для электролиза изготавливают в виде гибких листов прямоугольной формы или рулонов из термопластичного полимерного связующего или порошка ионообменных смол. Недостаток метода – необходимость предварительной очистки вод от взвешенных и коллоидных частиц [162].

Есть разные подходы к определению места *гальванокоагуляции* в классификации методов очистки сточных вод. Ее можно отнести к физико-химическим методам, так как процесс происходит без наложения электрического тока. Вместе с тем, поскольку гальванокоагуляция сопровождается характерными электрохимическими процессами, она может быть отнесена и к электрохимическим методам. Суть очистки заключается в электрохимической

обработке сточных вод в электрическом поле короткозамкнутой гальванопары, состоящей из электродов, имеющих в водных растворах различные стандартные потенциалы. Наиболее перспективными из них являются алюминий, железо и кокс. При этом электрохимическое растворение анода происходит без внешнего источника тока, а в качестве анодного материала можно применять железную или алюминиевую стружку, высечку или другие отходы металлообработки [193], в частности, предложено использовать для этого смесь из железной и медной стружки [194].

Достоинствами метода гальванокоагуляции являются малая энергоемкость, высокая скорость процесса, возможность снижения содержания токсичных примесей до норм, позволяющих осуществлять сброс в канализацию или повторное использование в технологических целях, и возможность использования в качестве реагента отходов железа. Процесс гальванохимической обработки универсален, но приводит к образованию вторичных загрязнителей [195]. Основной недостаток электрохимических методов – высокие затраты электроэнергии и металла. Их применение зачастую связано с необходимостью предварительной очистки вод от грубодисперсных примесей или доочистки различными химическими и физико-химическими методами.

2.3.1.5 Термические методы

Данная группа методов используется в основном для концентрирования минерализованных сточных вод и связана с переводом воды в пар (нагревание, перегонка) или в кристаллы льда (вымораживание). Суть очистки заключается в том, что концентрация солей в парах или кристаллах льда значительно меньше, чем в растворе. Процесс *выпаривания* осуществляют в выпарных аппаратах различных типов. *Вымораживание* происходит в установках под вакуумом либо при помощи специальных холодильных агентов, наиболее распространенными из которых являются аммиак, диоксид углерода, бутан, пропан, изобутан, хладоны (CCl_2F_2 , CCl_3F , CClF_3). *Кристаллизация* осуществляется с удалением части растворителя, с охлаждением или нагреванием раствора [196]. Выбор конкретного метода зависит от объема сточных вод, их состава, теплотворной способности, коррозионной активности, экономичности процесса, и требований,

предъявляемых к очищенным водам. К существенным недостаткам данной группы методов относится высокий расход энергии.

2.3.1.4 Биохимические методы

Биохимические методы основаны на способности микроорганизмов использовать в процессах своей жизнедеятельности загрязняющие вещества. В практике водоочистки существующие методы делятся на аэробные и анаэробные. *Аэробные* основаны на использовании аэробных групп организмов, культивирующихся в активном иле или биопленке, для жизнедеятельности которых необходим кислород. Процесс очистки протекает в открытых сооружениях – аэротенках или биофильтрах.

Очистка в *анаэробных* условиях происходит без доступа кислорода, процесс осуществляется в метантенках. По сравнению с аэробным, данный метод имеет преимущества, заключающиеся в меньших эксплуатационных расходах, и небольшом количестве избыточной биомассы [197]. Однако процесс сопровождается выделением большого количества газов.

Перспективно использование *биосорбционных* процессов для очистки сточных вод от соединений металлов, в основе которых лежит способность микроорганизмов аккумулировать катионы металлов из растворов. В частности, изучена возможность очистки воды от соединений меди, никеля и цинка с использованием культуры пивоваренных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* [198].

Для очистки сточных вод биосорбционным способом возможно использовать бурые водоросли, обладающие большой емкостью по сравнению с минеральными сорбентами, но уступающие последним по фильтрационным характеристикам. Например, авторы [199] предлагают применять высушенные ткани водорослей *L. bongardiana*, в исходном, модифицированном и комбинированном видах для очистки сточных вод от тяжелых металлов. В качестве модификаторов часто используют природные цеолиты.

Для очистки от тяжелых металлов применяют биомассу грибов, например, вида *Aspergillus niger* [200]. Высокая эффективность очистки от соединений меди и железа достигается при использовании биомодифицированной опоки [201].

Эффективным типом биомассы для обработки сточных вод, содержащих соединения меди, никеля и цинка, являются клетки дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*[202].

Проводятся исследования по использованию различных водных макрофитов (*Eichhornia crassipes*, *Pistia stratiotes*, *Lemna major*, *Ipomoea aquatica*, *H. verticillata*, *Nymphaeae spp.*, *Nelumbo nucifera*, *Nymphoides indica*) для удаления Fe^{2+} , Cd^{2+} , и Cu^{2+} из водных растворов, при этом достигается высокая степень очистки сточных вод. К преимуществам их применения можно отнести широкое распространение, достаточно большие скорость роста и продуктивность, толерантность к колебаниям температуры [203]. Подобные исследования проводились для извлечения ионов тяжелых металлов с использованием эйхорнии, криптокарины, лимнофилы и ряски, предварительно подвергая их различным физическим воздействиям [204].

К достоинствам биохимических методов относится высокая эффективность очистки сточных вод, возможность удаления разнообразных веществ, находящихся в растворенном, коллоидном и нерастворимом состоянии, простота аппаратного оформления, высокая буферность к подаваемым на очистку загрязнениям относительно небольшой расход электроэнергии, невысокие эксплуатационные затраты. Вместе с тем данные методы имеют ряд недостатков: невысокая скорость очистки, высокая чувствительность анаэробных процессов к температуре и концентрации веществ, взрывоопасность образующихся при брожении газов, значительные капитальные затраты.

2.3.2 Удаление нефтепродуктов из воды

Нефтепродукты являются одними из наиболее распространенных загрязнений поверхностных водных объектов Алтайского края и могут находиться в воде в трех состояниях: нерастворенном, эмульгированном и растворенном. Поэтому выбор метода очистки определяется в первую очередь характером находящихся примесей, а также расходом стоков, возможностями и экономической целесообразностью извлечения загрязнений, требованиями к

качеству очищенной воды при ее использовании для повторного и оборотного водоснабжения или при сбросе в водоем [205].

В настоящее время очистка сточных вод от нефти и нефтепродуктов может достигаться различными методами, которые объединены в несколько групп: механические, физико-химические, химические, биологические, электрохимические, термические.

2.3.2.1 Механические методы

Механические методы очистки сточных вод применяются для выделения из воды частиц нефтепродуктов размерами, как правило, от 10 мкм и более и являются методами предварительной очистки.

Отстаивание осуществляется на первоначальном этапе очистки и сопровождается выделением нерастворенных фракций при их всплывании. Процесс протекает в нефтеловушках или отстойниках, которые могут быть горизонтальными, многоярусными (тонкослойными) или радиальными [162].

Для интенсификации механического выделения дисперсных примесей из нефтесодержащих вод применяют *центрифугирование*. В его основе лежит процесс разделения суспензий и эмульсий в поле центробежных сил. Центрифугирование может быть осуществлено в центрифугах, напорных и безнапорных гидроциклонах.

Эмульгированные и тонкодиспергированные нефтепродукты, оставшиеся в воде после отстаивания и центрифугирования, можно выделить *фильтрованием* путем пропускания воды через пористые материалы, в которых частицы нефтепродуктов прилипают к их поверхности и задерживаются на ней [206]. В качестве фильтровального материала предложено использовать измельченный апатит, что позволяет увеличить эффективность очистки до значений ПДК [207].

В АлтГТУ им. И.И. Ползунова получен фильтрующий материал на основе минеральных базальтовых волокон для удаления нефтепродуктов из воды. Материал может быть подвергнут многократной регенерации без изменения его структурных свойств [208].

2.3.2.2 Физико-химические методы

Для удаления из сточных вод мелкодисперсных и коллоидных примесей, а также растворенных нефтепродуктов применяются физико-химические методы – коагуляция, флокуляция, флотация и сорбция. Коагуляция и флокуляция позволяет увеличить эффективность отделения нефтепродуктов из воды.

Флотационная обработка воды применяется для извлечения нефтепродуктов при их высоких концентрациях. Процесс очистки заключается в образовании комплекса «частица-пузырек», его всплывании и удалении образовавшегося пенного слоя. Наиболее эффективное извлечение загрязнений достигается при соизмеримых размерах пузырьков воздуха и частиц загрязнений [162]. Очистка нефтесодержащих сточных вод флотацией достаточно хорошо известна и ее использование не вызывает больших проблем как с точки зрения аппаратного оформления, так и энергетических затрат.

Для глубокой очистки воды от нефтепродуктов, находящихся в эмульгированном и растворенном состояниях, применяется *сорбционный метод*. Более подробно данный вопрос рассмотрен ранее. Качество сорбентов определяется емкостью по отношению к нефти, степенью гидрофобности, плавучестью, возможностью десорбции, регенерации или утилизации сорбента.

Неорганическими сорбентами являются глины различных видов, диатомитовые породы, песок, цеолиты, туфы, пемза и т.п., обладающие низкой стоимостью и доступностью. Среди перспективных материалов выделяют фосфогипс, кремнегелевую пыль [209], минеральные базальтовые волокна [210]. Известен сорбент, полученный смешением сухого магнетитового концентрата и самораспадающегося электросталеплавильного шлака с последующей обработкой в магнитном поле [211]. Однако неорганические сорбенты имеют очень низкую нефтеемкость (от 70 % до 150 % по нефти от массы сорбента), не удерживают легкие фракции бензина, керосина, дизельного топлива, а практически единственными методами их утилизации являются промывка экстрагентами или водой с ПАВ и выжигание.

Синтетические сорбенты производят из полипропиленовых волокон, полиуретана, полиэтилена с полимерными наполнителями и др.

Природные органические и органоминеральные сорбенты являются одними из наиболее перспективных для ликвидации нефтяных загрязнений. Чаще всего применяют модифицированный торф, сапропель, шерсть, макулатуру, а также такие целлюлозосодержащие материалы, как древесные опилки, отходы переработки риса, хлопка, льна, подсолнечника. Разрабатываются сорбенты на основе древесных отходов, коры березы [212], и хвойных пород [213], щепы, ваты, хлопчатобумажной ветоши [214]. Авторами [215] предложен материал для извлечения растворенных и эмульгированных нефтепродуктов на основе модифицированной и немодифицированной шелухи риса и гречихи.

Извлечение нефти из таких сорбентов может быть произведено компрессионными (отжим на фильтрпрессах, в центрифугах) или термическими методами (отгонка летучих фракций путем нагрева без доступа воздуха до 250-300°C). Отработанный материал вывозят на свалки, формируют в топливные брикеты или используют в качестве смолистых добавок в асфальтовые смеси или кровельные материалы [209].

Известны сорбенты, полученные нанесением органической пленки на минеральную основу, сочетающие достоинства неорганических и органических сорбентов: низкую стоимость, высокое качество очистки от нефти и нефтепродуктов, широкий диапазон применения в различных температурных режимах [216]. Так, предложен материал на основе смеси торфа, цеолита и пенографита, модифицированной анионными и неионогенными поверхностно-активными веществами [217]. Авторами [218] разработан способ получения сорбционного материала на основе шлифпыли фанерного производства, которую гидрофобизируют нерастворимыми смолами.

В качестве сорбционных материалов используются также шламы осветлителей тепловых электрических станций, обработанные сульфатом железа и известковым молоком [219] или раствором полиметилгидридсилоксана с последующей термообработкой [220].

Повысить степень извлечения нефтепродуктов из воды позволяет гидрофобизация сорбентов. В частности, известны сорбенты из каолинита или монтмориллонита, модифицированные толуолом и органосилоксановыми жидкостями [221].

2.3.2.3 Химические методы

Химическая очистка воды от нефтепродуктов является одним из распространенных методов финишной обработки воды и основывается на процессах химического окисления, в основном, с помощью озона и хлора.

При *озонировании* достигается высокая окислительная способность, что приводит к разрушению органических веществ, степень очистки может колебаться в пределах от 50 % до 75 % и зависит от сложности строения веществ, входящих в состав нефтепродуктов. В этом процессе возможно одновременное окисление примесей, обесцвечивание, дезодорация, обеззараживание сточной воды и насыщение ее кислородом. Преимуществом этого метода является отсутствие других химических реагентов. Однако в озонируемой воде могут оставаться промежуточные продукты окисления углеводородов (эпоксиды, пероксиды), не поддающиеся дальнейшему разрушению и являющиеся более опасными, чем исходные вещества [222]. Одним из существенных недостатков озонирования является низкий коэффициент полезного действия озонаторов, поэтому этот процесс является энергоемким и, как следствие, дорогим [206].

2.3.2.4 Биохимические методы

Для очистки и доочистки нефтесодержащих сточных вод эффективно использование сооружений биохимической очистки – биофильтров и аэротенков. В биофильтрах функционируют биоценозы почвенного типа, в аэротенках – близкие к биоценозам водоемов [206]. Разрабатываются новые конструкции биофильтров с пластмассовой загрузкой, вращающимися биодисками, а также с применением различного рода биотенков. Загрязнения сорбируются биопленкой, покрывающей поверхность загрузочного материала биофильтра. Микроорганизмы, образующие биопленку, окисляют органические вещества, используя их как источник питания и энергии. Омертвевшая и отработавшая

биопленка смывается протекающей сточной водой и выносится из биофильтра [223].

При больших объемах сточных вод используются аэротенки – аэрируемые сооружения со свободно плавающим в объеме воды активным илом, микроорганизмы которого используют загрязнения сточных вод для своей жизнедеятельности.

Существуют различные микробные препараты, позволяющие очищать водную поверхность от нефти и нефтепродуктов. В качестве основы для таких биопрепаратов используют бактерии, выделенные из активного ила станций биологической очистки сточных вод нефтеперерабатывающих заводов [224]; аэробные нефтеокисляющие микроорганизмы, а именно ассоциации *Bacillus cereus*, *B. subtilis*, *Actinomyces griseus*, *Act. glaucus*, *Pseudomonas fluorescens*, *Ps. mesentericus*, *Ps. denitrificans*, *Arthrobacter globiformis* [225], *Ps. putida* [226], а также сообщества микроорганизмов, обитающих на морских бурых водорослях [227] и биопрепараты на основе нефтеокисляющих микроорганизмов [228].

2.3.2.5 Термические методы

Термическое обезвреживание осуществляется путем окисления нефтесодержащих сточных вод кислородом воздуха при высоких температурах до нетоксичных соединений. Используют парофазное и жидкофазное окисление.

Парофазное окисление заключается в испарении сточной воды в горизонтальных и вертикальных циклонных печах при избытке воздуха (в 1,3 раза) и температуре от 800 °С до 1000 °С (или, применяя катализатор, при температуре от 350 °С до 450 °С). Степень окисления составляет от 96 % до 100 % [229].

Жидкофазное окисление состоит в окислении кислородом воздуха органических примесей при температуре от 100 °С до 350 °С и давлении до 28 МПа, примеси при этом окисляются на 80%–100 %. Диапазон концентраций веществ, подаваемых на окисление, может быть достаточно высоким – от сотен миллиграммов до нескольких граммов на литр [229].

Термические методы пригодны только для очистки малых количеств воды со значительным содержанием органических загрязнений, т.к. очень энергозатратны.

2.3.2.6 Электрохимические методы

Основными способами электрохимической очистки нефтесодержащих вод являются *электрокоагуляция, электрофлотация и электрохимическое окисление*.

Электрофлотокоагуляционный метод позволяет достичь значения концентраций нефтепродуктов в пределах от 0,01 до 0,5 мг/л. Очищенные таким образом сточные воды могут повторно использоваться на нефтеперерабатывающих заводах, что приводит к сокращению потребления свежей воды. Достоинством этих методов также можно считать возможность выделения ценных примесей, в частности нефти и различных масел, для дальнейшего их использования в различных отраслях промышленности [216].

В процессах *электрохимического окисления* загрязнители, находящиеся в сточных водах, полностью распадаются с образованием CO_2 , NH_3 и воды или образуют более простые и нетоксичные вещества, которые можно удалять другими методами [190]. Применяемые электроды могут быть как нерастворимыми (графитовые), так и растворимыми (из металлов). Процессы, протекающие в электрокоагуляторах, определяются природой материала электродов, pH, температурой раствора и примесей, а также расстоянием между электродами, скоростью движения воды между ними и плотностью тока.

Известен способ очистки промышленных сточных вод от взвешенных частиц и нефтепродуктов, включающий электрофлотокоагуляцию с использованием растворимых анодов из алюминия и отстаивание, перед которым очищаемую воду обрабатывают водным раствором полиакриламида. Метод позволяет увеличить степень очистки, упростить технологию и аппаратное оформление [230].

Для очистки от нефтепродуктов также возможно применять *гальванокоагуляцию*. Так в работе [231] предложено проводить ее в присутствии инертной массы с диэлектрическими свойствами при использовании гальванопары железо-углерод.

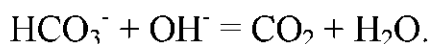
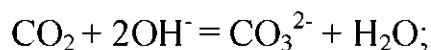
2.3.3 Снижение жесткости воды

В районах Алтайского края, где наблюдается повышенная жесткость подземных вод, необходимо умягчение воды для питьевого и технологического водоснабжения. Метод умягчения определяется исходными параметрами воды, требованиями к качеству очищенной и технико-экономическими соображениями. При умягчении на хозяйственно-питьевые нужды следует применять реагентные методы и метод частичного катионирования [232].

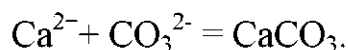
2.3.3.1 Химические методы

Умягчение воды химическими методами основано на ее обработке реагентами, образующими с кальцием и магнием малорастворимые соединения: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$, CaSO_4 и др. с последующим их отделением в сооружениях механической очистки. В качестве реагентов используют известь, кальцинированную соду, гидроксиды натрия и бария и другие вещества [233].

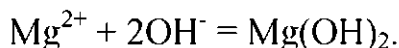
Умягчение воды *известкованием* применяют при ее высокой карбонатной и низкой некарбонатной жесткости. В качестве реагента используют известь, которую вводят в виде раствора или суспензии (молока) в обрабатываемую воду. При этом известь обогащает воду ионами OH^- и Ca^{2+} , что приводит к связыванию растворенного в воде свободного оксида углерода (IV) с образованием карбонатных ионов и переходу гидрокарбонатных ионов в карбонатные:



Повышение в обрабатываемой воде концентрации CO_3^{2-} и присутствие в ней ионов Ca^{2+} , с учетом введенных с известью, приводит к увеличению произведения растворимости и осаждению малорастворимого карбоната кальция:



При избытке извести в осадок выпадает и гидроксид магния:

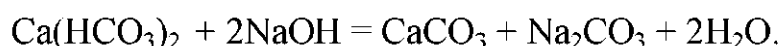
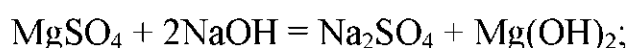
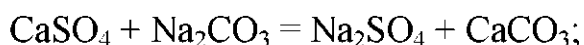


Для ускорения удаления примесей и одновременного снижения щелочности воды применяют коагуляцию сульфатом железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Доза извести

определяется соотношением концентрации в воде ионов кальция и карбонатной жесткости [234].

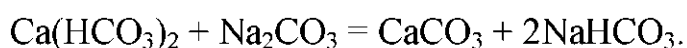
При известково-содовом методе умягчения образующиеся карбонат кальция и гидроксид магния могут пересыщать растворы и долго оставаться в коллоидно-дисперсном состоянии. Их переход в грубодисперсный шлам длителен, особенно при низких температурах и наличии в воде органических примесей. В подобных случаях перед или в процессе умягчения из воды удаляют органические примеси окислителями и коагулянтами. Часто процесс проводят в две стадии: первоначально из воды удаляют органические примеси и значительную часть карбонатной жесткости, используя соли алюминия или железа с известью, после чего вводят соду и остальную часть извести. Более глубокое умягчение воды может быть достигнуто ее подогревом, добавлением избытка реагента-осадителя и созданием контакта умягчаемой воды с ранее образовавшимися осадками. При подогреве воды уменьшается растворимость CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и более полно протекают реакции умягчения.

При содово-натриевом методе умягчения воды ее обрабатывают содой и гидроксидом натрия:

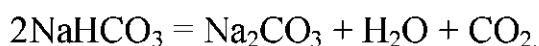


Ввиду того, что сода образуется при реакции гидроксида натрия с гидрокарбонатом, ее доза для добавки может быть значительно уменьшена. Содово-натриевый метод применяют для умягчения воды, карбонатная жесткость которой немного больше некарбонатной. Доза кальцинированной соды увеличивается по мере повышения некарбонатной жесткости воды.

Содово-регенеративный метод, основанный на регенерации соды в процессе умягчения, применяют при подготовке воды для питания паровых котлов низкого давления:



Гидрокарбонат натрия, попадая в котел с умягченной водой, разлагается под влиянием высокой температуры:



Образующаяся при этом сода вместе с избыточной гидролизуется в котле с образованием гидроксида натрия и оксида углерода (IV), который с продувочной водой поступает в водоумягчитель, где используется для удаления из воды гидрокарбонатов жесткости. Недостаток метода состоит в том, что образование значительного количества CO_2 в процессе вызывает коррозию металла и повышение сухого остатка в котловой воде.

Бариевый метод умягчения воды применяют в сочетании с другими. Для этого сначала вводят барийсодержащие реагенты, чаще всего $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в воду для устранения сульфатной жесткости, затем после осветления воды ее обрабатывают известью и содой для доумягчения. Из-за высокой стоимости реагентов указанный метод применяют очень редко. Для подготовки питьевой воды он непригоден из-за токсичности бариевых реагентов [235].

Оксалатный метод умягчения воды основан на применении оксалата натрия и образовании малорастворимого оксалата кальция. Метод отличается простотой технологического и аппаратного оформления, однако, из-за высокой стоимости реагента его используют только для обработки небольших количеств воды.

Фосфатирование применяют для доумягчения воды. После реагентного умягчения известково-содовым методом неизбежно наличие остаточной жесткости (около 2 мг-экв/л), которую фосфатированием можно снизить до 0,03 мг-экв/л. Такая глубокая доочистка позволяет в некоторых случаях не прибегать к последующей катионной обработке.

Фосфатированием достигается также большая стабильность воды, снижение ее коррозионного действия на металлические трубопроводы и предупреждаются отложения карбонатов на внутренних поверхностях труб. В качестве фосфатных реагентов используют гексаметафосфат, триполифосфат натрия и др. Сущность метода заключается в образовании кальциевых и магниевых солей фосфорной кислоты, которые обладают малой растворимостью в воде. Фосфатный метод

является наиболее эффективным при использовании тринатрийфосфата [236]. Предложен способ умягчения, заключающийся в обработке воды трикалийфосфатом, который вводят при кипячении и постоянном перемешивании. Полученный осадок отстаивают в два этапа и отделяют осветленную воду. Способ позволяет обрабатывать воду с общей жесткостью до 30 мг-экв/л и более, без последующего загрязнения воды [237].

Известен способ умягчения воды, заключающийся в ее обработке гидроксидом и карбонатом калия с последующим отстаиванием, далее воду нейтрализуют с помощью пищевой фосфорной кислоты. Карбонат и гидроксид калия используют в весовом соотношении (0,1-1):(0,9-1). Количество вводимых добавок зависит от требуемой остаточной жесткости воды. Умягчаемую воду доводят до кипения и кипятят не более 3 мин [238].

2.3.3.2 Термические методы

Химическая стойкость солей жесткости уменьшается при повышении температуры жидкости, поэтому при нагревании воды от 120°C до 200°C они выпадают в осадок при их концентрации более 15 мг-экв/л. Таким образом можно достигнуть снижения карбонатной и общей жесткости воды [239].

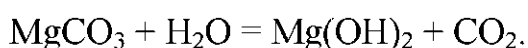
Нагревание избавляет от временной жесткости. При кипячении воды гидрокарбонаты разлагаются с образованием осадка и выделением оксида углерода:



Однако полностью устранить карбонатную жесткость нагреванием невозможно, поскольку карбонат кальция незначительно растворим в воде. При наличии в воде гидрокарбоната магния сначала образуется хорошо растворимый карбонат магния:



который при продолжительном кипячении гидролизуетея и выпадает осадок малорастворимого гидроксида магния:



Для борьбы с постоянной жесткостью используют метод *вымораживания*. При постепенном замораживании воды оставляют незамерзшую жидкость в количестве 10 % от начального объема, в котором остаются соли жесткости. При таянии льда получают воду, не содержащую соединения кальция и магния.

Перегонка (дистилляция) с последующей её конденсацией позволяет удалить постоянную жесткость. В кубе при этом остаются нелетучие соединения (соли).

Как разновидности термического метода известны термохимический и известково-доломитовый методы умягчения воды.

Термохимический метод применяют исключительно при подготовке воды для паровых котлов, так как в этом случае наиболее рационально используется теплота, затраченная на подогрев воды. Используют известь и соду с добавкой фосфатов либо гидроксид натрия и соду при температуре воды выше 100 °С. Подогрев способствует образованию тяжелых и крупных хлопьев осадка, который легко отделяется. При этом сокращается расход извести, так как свободный оксид углерода (IV) удаляется при подогреве. Применение гидроксида натрия вместо извести несколько упрощает технологию приготовления и дозирования реагента, однако экономически такая замена не оправдана в связи с высокой стоимостью первого.

Известково-доломитовый метод используют для одновременного умягчения и обескремнивания воды при температуре 120 °С. Исходная вода обрабатывается известково-доломитовым молоком и осветляется в напорном осветлителе. Содержание органических веществ в исходной воде тормозит процесс кристаллизации и выпадения шлама, что также значительно снижает эффект данного метода [233].

Термические методы обработки применяют в случаях, когда не требуется глубокого умягчения, а в исходной воде содержится в основном карбонат кальция, так как образование и выпадение в осадок гидроксида магния происходит очень медленно. К недостаткам этих методов относятся высокие энергетические затраты, что ограничивает область их применения [240].

2.3.3.3 Электрохимические методы

Для обессоливания воды и других жидкостей применяется *электродиализ*, особенно эффективен он при использовании ионитовых мембран, избирательно пропускающих катионы либо анионы.

Известен способ умягчения воды, заключающийся в создании электрохимического источника тока в фильтре за счет пространственного разделения электроотрицательных и электроположительных гранулированных материалов, при этом вода движется перпендикулярно силовым линиям электрического поля. Умягчение воды происходит при фильтровании в контактной массе, расположенной в электрическом поле электрохимического элемента. Непрореагировавшие ионы кальция и магния под действием электрического поля перемещаются в область максимальной напряженности электрического поля, откуда отводятся дополнительным электролитом с высокой электропроводностью, например раствором хлорида натрия. Для увеличения интенсивности электрохимических реакций электроды замыкают накоротко. Недостатком данного способа является сложность организации поперечного электрического поля, необходимость применения дополнительного электролита, использование дорогостоящих гранулированных материалов – алюминия и активированного угля [241].

В работе [242] рассмотрена комплексная технология удаления ионов жесткости с использованием аэрационных и электрохимических методов обработки. Предварительно подогретая вода подается в декарбонизатор, после чего поступает в аппарат электрохимической обработки, работающий по принципу коротко замкнутой гальванопары, при этом в катодную камеру аппарата осуществляется дополнительная подача воздуха. Далее вода последовательно проходит тонкослойный отстойник и фильтр обезжелезивания. Данная технология может выступать в качестве самостоятельного метода водоподготовки и как предварительная стадия при обработке природных вод на ионообменных установках.

2.3.3.4 Физико-химические методы

Для умягчения воды могут использоваться следующие физико-химические методы: магнитная обработка, мембранные и сорбционные технологии, ионный обмен.

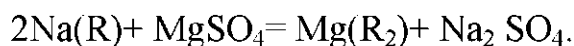
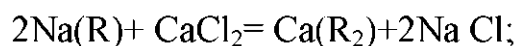
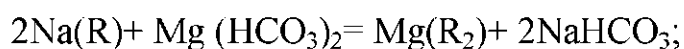
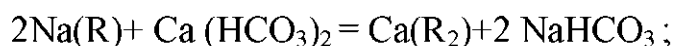
Сущность *магнитной обработки* состоит в том, что при пересечении водой магнитных силовых линий накипеобразователи выделяются не на поверхности нагрева, а в массе воды. Образующиеся рыхлые осадки (шлам) удаляют при продувке. Указанный метод не умягчает воду и не снижает ее жесткость, а предотвращает выделение накипи и карбонатных отложений. Способ нашел ограниченное применение и используется только при водоподготовке технической воды, в частности, для борьбы с накипеобразованием в конденсаторах паровых турбин, в парогенераторах, в тепловых сетях, различных теплообменных аппаратах, где применение других методов обработки воды экономически нецелесообразно. В сравнении с умягчением воды основными преимуществами магнитной обработки являются простота, дешевизна, безопасность и почти полное отсутствие эксплуатационных расходов [162].

Противонакипный эффект зависит от состава воды, напряженности магнитного поля, скорости движения воды, продолжительности ее пребывания в магнитном поле и от других факторов. На практике применяют магнитные аппараты с постоянными стальными или феррито-бариевыми магнитами и электромагнитами. Аппараты с постоянными магнитами конструктивно проще и не требуют питания от электросети [233].

Среди *мембранных методов* умягчения наиболее широко распространен обратный осмос [243]. Авторами [244] предложен способ утилизации концентрата, состоящий в осаждении избыточных солей жесткости, содержащихся в концентрате, на «затравке» и дальнейшем смешении полученной воды с фильтратом. При этом жесткость уменьшается на величину, эквивалентную количеству выпавшего на «затравке» карбоната кальция.

Процесс умягчения воды методом *ионного обмена*, в результате которого происходит обмен катионов, называется катионированием [245].

При прохождении жесткой воды через катионообменную смолу происходит обмен катионов Ca^{+2} и Mg^{-2} на катионы Na^+ , (H^+) , которые переходят в умягчаемую воду:



Процесс обмена идет до тех пор, пока все катионы Na^+ катионообменной смолы не заменят катионы жесткости, в этом случае смолу необходимо регенерировать. Регенерация чаще проводится раствором поваренной соли, в результате чего происходит процесс, обратный умягчению: катионы натрия переходят в состав смолы, вытесняя при этом катионы жесткости в промывную воду. После этого регенерированная смола вновь способна к умягчению [246].

Зачастую процессы ионного обмена и *адсорбции* протекают одновременно, в частности при использовании природных материалов: глауконитов, цеолитов, бентонитовых глин и т.д.

В качестве сорбентов для умягчения воды могут выступать вещества, обладающие развитой поверхностью – активные угли, бентонитовые глины, базальтовое волокно, цеолиты, вермикулит, перлит и различные отходы производств: древесные опилки, зола ТЭЦ, гранулированный шлак, резиновая крошка, кокс и др. [247].

В работе [248] показана возможность умягчения природных вод с использованием цеолита Сахаптинского месторождения Красноярского края. При этом эффективность очистки от ионов кальция составляет от 62 % до 100 % в зависимости от начальной концентрации.

Для целей умягчения воды широко используется сульфуголь – полифункциональный сильнокислотный катионит, содержащий в качестве ионогенных групп сульфогруппы, способные к обмену ионами с электролитами. Применение данного материала позволяет не только умягчать воду, но и снижать щелочность и обессоливать воду для подпитки котлов на энергетических

объектах. Сульфоуголь применяют также для извлечения катионов из химически загрязненных промышленных вод и растворов.

Особую группу представляют новые для нашего рынка импортные активные угли, изготовленные из скорлупы кокосового ореха, например, тип 207 С фирмы Sutcliffe Carbons (Великобритания). В них сочетаются высокая прочность, стабильный оптимальный гранулометрический состав и высокая обменная емкость [249].

Активированный углеродный материал получают карбонизацией и активацией вискозных волокон с последующим «вспушиванием» при помощи иглопробивного оборудования. Характеризуется развитой поверхностью и низким гидравлическим сопротивлением, что обеспечивает эффективную фильтрацию. Определенное количество кислотных и основных групп на поверхности материала приводит к способности активированных углеродных волокон поглощать заметные количества ионов металлов, что также выгодно отличает их от активированных углей и делает похожими на другой класс сорбентов – ионообменные смолы [250].

Окисленный уголь – это форма твердого углерода на поверхности которого находятся кислородсодержащие функциональные группы. Для производства окисленных углей в промышленных масштабах возможно использование в качестве сырья как ископаемых (бурых или каменных), так растительных углей. Древесные угли имеют несомненное преимущество перед минеральными – развитую пористую структуру, что облегчает процессы активации и окисления углей и позволяет получать продукт с более высокой сорбционной емкостью.

При взаимодействии окисленных углей с отдельными катионами металлов предположительно происходит не только обмен ионов водорода на соответствующие катионы, но и образование более прочных поверхностных комплексов, в которых функциональные группы выступают в качестве лигандов. Эти обстоятельства обуславливают ряд особенностей, отличающих обмен катионов на окисленном угле от обмена на других ионитах [251]. В работе [252]

показана возможность эффективного извлечения ионов кальция и магния с использованием окисленных древесных углей.

Группа ученых [253] Института водных проблем, гидроэнергетики и экологии АН Республики Таджикистан предлагает для умягчения природных вод использовать бентонит Шаршарского месторождения после предварительной термической обработки и сернокислотной активации.

Достаточно эффективно использование глауконитов для сорбции ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и некоторых других. Изучена сорбционная способность глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области относительно катионов. Максимальный эффект очистки от солей жесткости в статических условиях составил порядка 40 % [254].

ГЛАВА 3 МЕТОДИКИ АНАЛИЗА И ЭКСПЕРИМЕНТОВ

3.1 Методики анализа загрязнений в воде

От качественной и грамотно разработанной методики определения загрязняющих веществ в воде зависит достоверность полученных экспериментальных данных. Поэтому при выборе метода анализа учитывались: концентрации определяемого компонента, требуемая точность, экспрессность и приемлемая стоимость анализа.

Для анализа *ионов меди* в воде использовалась методика ГОСТ 4388-72 [255]. Метод заключается в измерении интенсивности окраски раствора ионов двухвалентной меди в зависимости от их концентрации при взаимодействии с диэтилдитиокарбаматом натрия в слабоаммиачном растворе. Образующийся диэтилдитиокарбамат меди окрашен в желто-коричневый цвет, интенсивность которого определяли фотоколориметрически на фотоколориметре типа КФК-3. Для большей устойчивости раствора диэтилдитиокарбамата меди добавляли раствор крахмала, а для устранения мешающего влияния железа и жесткости воды раствор сегнетовой соли. Концентрацию ионов меди определяли по предварительно построенному градуировочному графику. Метод позволяет определять массовые концентрации ионов меди от 0,02 до 0,5 мг/дм³, более высокие концентрации ионов меди определялись при соответствующем разбавлении проб.

Определение *ионов никеля* осуществлялось по методике [256], основанной на реакции никеля с диметилглиоксимом в слабоаммиачной среде в присутствии сильного окислителя (брома) с образованием комплексного соединения никеля $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2)_3^{2-}$ красного цвета. Концентрацию ионов никеля определяли фотоколориметрически по интенсивности окраски полученных растворов с помощью предварительно построенного градуировочного графика. Данным методом можно определять содержание ионов никеля в пробе в диапазоне концентраций от 0,2 до 5 мг/л, при больших концентрациях пробу предварительно разбавляли.

Концентрации *железа общего* определялись по методике [257] фотометрически с сульфосалициловой кислотой. Определение основано на реакции сульфосалициловой кислоты с солями железа в щелочной среде с образованием желтого комплекса железа. Этим способом можно определять в воде от 0,1 до 10 мг/л железа. Оптическую плотность раствора определяли на фотоколориметре, концентрацию железа общего рассчитывали по калибровочному графику.

Указанные методы позволяют определять содержание металлов в воде в диапазоне данных, используемых при проведении экспериментов. Концентрации, большие чем в представленных диапазонах, анализировались при соответствующем разбавлении проб.

Для анализа *нефтепродуктов* использовался метод инфракрасной спектromетрии, который основан на извлечении нефтепродуктов из проб воды экстрагентом, очистке экстракта от полярных соединений, регистрации интенсивности спектра поглощения С-Н связей в инфракрасной области спектра в диапазоне волновых чисел от 2700 до 3150 см⁻¹ и определении концентрации нефтепродуктов по оптической плотности [258].

Для определения *общей жесткости* воды, а так же содержания ионов кальция и магния по отдельности использовался метод комплексонометрического титрования с трилоном Б, основанный на образовании комплексного соединения трилона Б с ионами кальция и магния в присутствии индикаторов (хромоген черный и мурексид) [259], [260].

3.2 Методики определения физико-механических свойств сорбентов

Исследования в области сорбционной очистки воды требуют постоянного контроля физико-механических характеристик сорбента.

Для исходных компонентов и сорбционных материалов на их основе были получены *спектры поглощения инфракрасного излучения*. Исследования проводились на лабораторном инфракрасном фурье-спектрометре ФСМ 1201, предназначенном для регистрации и исследования оптических спектров в ИК-области от 400 до 5000 см⁻¹ с применением технологии пеллет КВг. Подготовка

пеллет KBr осуществлялась путем смешения 1 мг исследуемых образцов и 150 мг KBr, тщательно измельченных в агатовой ступке до порошкообразного состояния. Пеллеты диаметром 13 мм приготавливались по стандартной методике под давлением 75 кНсм^{-2} . Для оценки использовался средний спектр трех измерений. Контроль возможного загрязнения и избыточного содержания влаги в каждой серии опытов проводили измерением контрольной холостой пеллеты KBr.

Для определения *насыпной плотности* сорбент, высушенный при 110°C , высыпали порциями по 20 см^3 в цилиндр объемом 100 см^3 (высотой 240 мм). Цилиндр постукивали дном о деревянный диск в течение 0,5 мин в наклонном ($70\text{--}80^\circ$) положении; затем цилиндр взвешивали.

Фракционный состав сорбента определялась рассевом в течение 1 мин на механическом лабораторном сите для навески 50 г [261].

Механическая прочность определялась путем измельчения образца сорбента с массой 10 г и размером от 5 до 15 мм в горизонтальной шаровой мельнице в течение 20 минут с керамическими шарами диаметром 10 мм в количестве 10 штук. После истирания образец рассеивался на мелком сите для отделения пылевидной фракции [27].

Влажность сорбента находилась по разнице масс исходного образца весом 1 г и высушенного при температуре 150°C в течение 1 часа [262].

Зольность определяет целесообразность утилизации сорбента методом сжигания. Зольность находили для навесок материала весом по 1 г, прокаливая их в течение 2 часов при температуре 800°C [263].

Для фиксации *суммарного объема макропор* навески сорбента массой 1,5 г в течение 15 мин кипятили в 40 мл дистиллированной воды. Затем полученную суспензию фильтровали на воронке Бюхнера до сыпучего состояния. После этого влажный сорбент взвешивали и находили его массу. Количество сорбированной воды определяет величину суммарного объема макропор [264].

Суммарную пористость и параметры пористой структуры 50 мг сорбента находили методом ртутной порометрии согласно стандартной методике с

использованием ртутных порозиметров Pascal 140 (в интервале давлений от 10 Па до 0,4 МПа) и Pascal 240 (до 200 МПа).

Рентгеноспектральный анализ был осуществлен на рентгеновском дифрактометре согласно стандартной методике. Для анализа материал подвергали измельчению до размера частиц порядка десятков нанометров. Съемку осуществляли в непрерывном режиме. Дифрактограмму образцов снимали в интервале значений 2θ , достаточном для обнаружения всех значимых для исследования пиков.

Структура и состав материалов были изучены при помощи сканирующего электронного микроскопа Scanning Electron Microscope (SEM) фирмы «Brüker». Подготовка образцов осуществлялась путем нанесения малого количества на проводящий углеродный скотч.

Изучение *сорбционной емкости в статических условиях* проводилось на модельных растворах с различным содержанием компонентов. Для этого в колбы емкостью 250 мл добавлялось по 100 мл водного раствора соответствующего загрязнителя определенной концентрации, и высыпалась заранее подготовленная навеска сорбента массой 1 г. Содержимое колб непрерывно перемешивалось в течение нескольких часов. Процесс перемешивания, необходимый для выравнивания концентраций раствора в объеме и вблизи поверхности сорбента, осуществлялся на шейкере THYS2 с последующим отстаиванием и отфильтровыванием через бумажный фильтр «Синяя лента» или мембранный фильтр Millipore, и анализом осветленного раствора на содержание соответствующего компонента указанными выше методами.

Для изучения *динамической емкости* использовались лабораторные сорбционно-ионообменные установки, в которых в качестве загрузки применялись различные материалы.

Эффективность очистки в динамических условиях определялась путем фильтрования растворов через модуль, загруженный исследуемым сорбентом. Фильтрование осуществлялось под действием гидростатического столба жидкости или насоса при изучении очистки воды от соединений металлов и

нефтепродуктов. Метод «сухой» фильтрации, заключающийся в равномерном распределении воды в виде пленки по поверхности загрузки, использовали при изучении динамической емкости материалов на основе бентонита и парафина. Загрузка сорбента при этом производилась послойно с применением распределительных сеток между слоями. Разряжение под слоем загрузки в этом случае создавалось с помощью вакуум-насоса.

На протяжении экспериментов отбирались пробы фильтрата для анализа, контролировался расход фильтрата, измерялось время фильтрования.

Определение полной динамической емкости сорбентов проводили *по методике ГОСТ [265] и графическим методом*. Графический метод заключается в построении графика зависимости $V_{\phi}=f(C_{\Pi}-C_{\kappa})$,

где V_{ϕ} – общий объем фильтрата, пропущенный через материал до уравнивания концентраций фильтрата и рабочего раствора, л;

C_{Π} – концентрация определяемого компонента в рабочем растворе, мг/л;

C_{κ} – концентрация определяемого компонента в порции фильтрата, мг/л.

Далее построенным зависимостям подбирали уравнения, достоверно их описывающие. Интегрирование данных уравнений по оси $(C_{\Pi}-C_{\kappa})$ в заданных пределах определяет полную динамическую обменную емкость исследуемого материала.

3.3 Методика получения сорбционных материалов

Исследования по получению новых материалов на основе растительного и минерального сырья были проведены с использованием древесных опилок (сосновых, березовых и сосновых), бентонитовых глин различных месторождений, безальтового волокна, лузги гречихи и подсолнечника.

Для создания новых материалов на основе *древесных опилок* нами сначала была проведена их обработка модификаторами, в качестве которых использовались растворы ортофосфорной, соляной, серной кислот и гидроксида натрия. Модификация заключалась в пропитке древесных опилок растворами в течении 24 часов при комнатной температуре, отмывке от избытка

модифицирующих веществ дистиллированной водой до нейтральной реакции и последующей сушке.

В структуру модифицированных опилок с целью увеличения их сорбционной емкости вводилась бентонитовая глина. Использовалась глина Таганского месторождения с преобладающим катионом натрия (натриевая) и кальция (кальциевая) и Хакасского, марок 5.1, 6.1 и 6.9. Бентониты, обладающие наибольшей сорбционной емкостью, подвергались активации: таганский кальциевый – содовой и солевой, хакасский марки 6.9 – содовой. Также были проведены исследования на бентоните Милосского месторождения (Греция).

Активация глин с целью замещения ионов кальция и магния в структуре кристаллической решетки на более подвижные ионы (натрий и водород) осуществлялась выдерживанием в 5%-ом растворе карбоната натрия (содовая), хлорида натрия (солевая) и соляной кислоты (кислотная) в течение суток. Избыток соды из бентонита удалялся при промывке его водой. После декантации активированный бентонит отделялся от воды и высушивался.

Процесс нанесения бентонитовой глины на опилки представляет собой последовательно проводимые операции смешения компонентов с водой, высушивания для удаления излишков воды и измельчения массы до фракции размером от 3 до 15 мм. Смешение глины и опилок осуществлялось в пропорции (1:1), (1:2), (1:3) и (1:5). Для придания необходимых механических свойств материал подвергался термической обработке. В результате были получен новый тип сорбционно-ионообменного материала, названный Беном-М.

При обработке опилок растворами модификаторов (соляной, ортофосфорной кислот, гидроксида натрия) с последующей отмывкой и сушкой была выделена группа сорбентов, названных МО (модифицированные опилки). Обработка растительного сырья щелочью позволяет не только увеличить площадь поверхности, средний диаметр пор, но и удалить из их структуры щелочерастворимые составляющие, что улучшает условия для сорбции металлов. Внедрение катионов натрия в структуру древесного сырья улучшает его способность к ионному обмену.

Кислотная обработка опилок приводит к росту удельной поверхности за счет превращения микропор в макропоры, а также увеличения их общего количества. При этом в случае преобладания макропор модификация может приводить и к снижению сорбционной емкости. При использовании кислотной модификации из сырья также удаляются смолы, сахара и пигменты.

Исследования по нанесению бентонитовых глин на базальтовые волокна (нативное и обработанное растворами соляной и серной кислот) показали, что в процессе взаимодействия материала с водой происходит увеличение конечной концентрации солей жесткости. Это явление может быть объяснено вымыванием этих ионов непосредственно из самого волокна, так как содержание оксида магния в волокне составляет от 5,3 % до 5,4 %, а оксидов кальция от 7 % до 11 %. Поэтому в дальнейшем волокно подвергали выщелачиванию в растворе сильной кислоты, при котором происходит селективное растворение входящих в его структуру оксидов металлов при сохранении каркаса диоксида кремния. В процессе обработки волокна кислотами в нем развивается микропористая структура, что позволяет использовать выщелоченное базальтовое волокно в качестве сорбента. При проведении эксперимента руководствовались данными, полученными учеными Московского университета под руководством И.Н. Бекмана. Авторами приведен ряд методик по выщелачиванию базальтового волокна, определены оптимальные параметры проведения процесса [266].

Нами были выделены две наиболее подходящие к нашим условиям методики: выщелачивание проводили соляной и серной кислотами. При этом волокно выдерживали в течение 30 минут при температуре 65 °С в 4 н кислоте, затем в течение 4 часов в 1,5 н кислоте при той же температуре. Далее волокно промывали горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид- и сульфат-ионы и сушили. В результате, при выщелачивании в соляной кислоте выход волокна составил 35 % от исходной массы, в серной – 20 %, в связи с чем было решено остановиться на выщелачивании базальтового волокна в соляной кислоте.

Нанесение бентонита на поверхность полученных волокон осуществляли непосредственным его перемешиванием с волокном в водной среде. При этом соотношение компонентов составляло 1 часть глины к 3 частям волокна. Такой состав обеспечивает достаточно высокую эффективность умягчения воды при значительной порозности материала. Следующим этапом получения материала было закрепления бентонита с помощью связующего, в качестве которого использовался технический парафин. В результате был получен новый композиционный материал, обладающий развитой поверхностью и достаточной механической прочностью. Были исследованы соотношения компонентов 1:10, 2:10 и 4:10 (МБП). Сорбент получали путем перемешивания на водяной бане измельченного до порошкообразного состояния бентонита и парафина. В процессе перемешивания материал окатывался в гранулы диаметром 3-7 мм.

Получение сорбентов на основе лузги гречихи и подсолнечника осуществлялось путем выдерживания соответствующей лузги в растворах модификаторов в течение 24 часов при комнатной температуре, последующей отмывке от избытка модифицирующих веществ до нейтральной величины pH и сушке при температуре от 100°C до 110°C.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОЧИСТКЕ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Решение вопросов экологически безопасного водопользования и водопотребления в Алтайском крае решается в двух аспектах: путем создания эффективных технологий очистки сточных вод, содержащих наиболее типичные загрязнители и обеспечением надежности очистки подземных вод, которая основана на использовании современных сорбционно-ионообменных материалов. Такие материалы должны обеспечивать выполнение требований как технологического, так и экологического характера: быть доступными, иметь высокую сорбционную способность по извлекаемым компонентам, способность к регенерации, высокую механическую прочность и др. Поэтому при создании таких сорбционно-ионообменных материалов необходимо провести всесторонний анализ их свойств, чему и посвящена настоящая глава.

Очистка воды от различных загрязнений производилась с применением полученных материалов на основе отходов растениеводства и минерального сырья. Для этого использовались различные виды опилок, лузга подсолнечника и гречихи. Опыты проводились как на модельных растворах с различными концентрациями ионов металлов (меди, никеля, жесткости), нефтепродуктов, а также на сточных водах предприятий машиностроения и подземных водах Алтайского края различных месторождений.

4.1 Физико-механические свойства и структура сорбентов

У полученных сорбционных материалов были изучены следующие механические характеристики: механическая прочность, влажность, зольность, суммарный объем пор, фракционный состав, а также получены ИК-спектры образцов сорбентов и входящих в них компонентов; осуществлен рентгеноспектральный анализ материалов; изучен их состав, морфологические свойства и параметры пористой структуры. Данные свойства позволяют определить возможность проведения процессов сорбции и регенерации материала, зависящих от степени истирания сорбента, его сорбционной емкости и

сопротивления фильтрующего слоя. Исследования проводились в АлтГТУ им. И.И. Ползунова на кафедре химической техники и инженерной экологии и в университете Саленто (Италия) на базе его химической лаборатории.

4.1.1 Физико-механические свойства материалов

Для определения *насыпной плотности* сорбент, высушенный при 110°C, высыпали порциями по 20 см³ в цилиндр объемом 100 см³ (высотой 240 мм). Цилиндр постукивали дном о деревянный диск в течение 0,5 мин в наклонном (70°–80°) положении; затем цилиндр взвешивали.

Фракционный состав сорбента определялся рассевом в течение 1 мин на механическом лабораторном сите для навески 50 г.

Механическая прочность определялась путем измельчения образца сорбента с массой 10 г и размером от 5 до 15 мм в горизонтальной шаровой мельнице в течение 20 минут с керамическими шарами диаметром 10 мм в количестве 10 штук. После истирания образец рассеивался на мелком сите для отделения пылевидной фракции [27].

Влажность сорбента находилась по разнице масс исходного образца весом 1 г и высушенного при температуре 150° С в течение 1 часа [267].

Зольность определяет целесообразность утилизации сорбента методом сжигания. Зольность находили для навесок материала весом по 1 г, прокаливая их в течение 2 часов при температуре 800 °С [268].

Для фиксирования *суммарного объема пор по воде* навески сорбента массой 1,5 г в течение 15 мин кипятили в 40 мл дистиллированной воды. Затем полученную суспензию фильтровали на воронке Бюхнера до сыпучего состояния. После этого влажный сорбент взвешивали и находили его массу. Количество сорбированной воды определяет величину суммарного объема пор [269].

Материалы на основе опилок и бентонитов

Результаты экспериментов для материалов с натриевым бентонитом Таганского месторождения и различными видами опилок, модифицированных ортофосфорной кислотой (Беном-МО), при изменении соотношения бентонит:опилки от 1:2 до 1:5 приведены в таблице 4. Проведенные исследования показали, что увеличение доли опилок в составе сорбентов приводит к

уменьшению механической прочности и зольности сорбента, но при этом возрастает влажность материала и суммарный объем пор.

Таблица 4 – Механические свойства Бенома-МО с Таганским натриевым бентонитом и опилками различных видов

Параметр		Насыпная плотность, кг/м ³	Механическая прочность, %	Влажность, %	Зольность, %	Суммарный объем макропор, см ³ /г
вид опилок	соотношение бентонит: опилки					
сосновые	1:1	135	30,4	3,1	56,6	2,06
	1:2	132	26,5	4,3	35,3	2,16
	1:3	107	21,7	4,9	35,3	3,40
	1:5	95	15,0	5,4	30,5	3,50
березовые	1:1	163	59,1	4,9	42,9	1,85
	1:2	141	44,1	6,2	34,3	1,92
	1:3	136	42,1	6,7	33,6	2,01
	1:5	130	9,5	11,7	28,5	2,04
осиновые	1:1	217	79,5	4,3	55,4	1,91
	1:2	142	62,5	5,0	36,4	2,12
	1:3	106	37,4	5,3	29,6	2,27
	1:5	94	11,0	7,5	26,4	3,14

Аналогичная зависимость наблюдается и при использовании в составе материалов кальцевого бентонита содовой активации. Полученные данные представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Механические свойства Бенома-МО с Таганским кальцевым бентонитом содовой активации и опилками различных видов

Параметр		Насыпная плотность, кг/м ³	Механическая прочность, %	Влажность, %	Зольность, %	Суммарный объем пор, см ³ /г
вид опилок	Соотношение бентонит: опилки					
сосновые	1:1	138	41,4	2,6	55,0	1,87
	1:2	117	40,9	4,3	33,1	2,06
	1:3	113	21,7	5,5	29,4	3,34
	1:5	105	16,7	5,9	27,4	3,44
березовые	1:1	144	76,7	3,4	46,8	2,37
	1:2	103	51,1	3,6	35,9	2,83
	1:3	98	42,1	5,3	28,8	3,34
	1:5	90	16,7	5,4	26,5	3,91
осиновые	1:1	136	80,4	2,8	55,1	1,89
	1:2	94	76,3	2,9	34,7	1,91
	1:3	86	50,4	4,1	29,4	2,06
	1:5	78	21,0	5,3	21,9	2,33

Исходя из результатов исследований, для выбора оптимального соотношения компонентов сорбента сопоставим следующие свойства полученных материалов – прочность и суммарный объем пор, являющиеся наиболее значимыми показателями при его использовании. Данные характеристики представлены на рисунках 18 и 19.

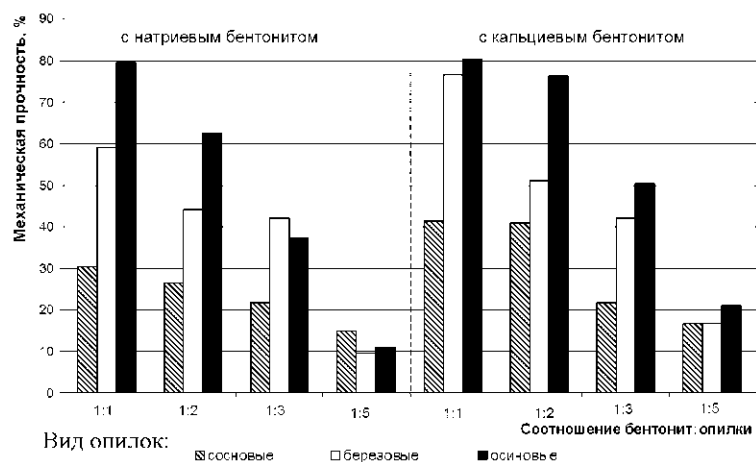


Рисунок 18 – Механическая прочность Беном-МО

Из рисунка 18 видно, что материалы с соотношениями бентонит : опилки 1:1 и 1:2 обладают большей прочностью, чем сорбенты с соотношениями компонентов 1:3 и 1:5. При этом наибольшая прочность (80 %) зафиксирована у сорбентов с долей модифицированных осиновых опилок 50 %. Отмечено, что в целом материал с кальциевым бентонитом имеет большую прочность, чем с натриевым.

Проведенный анализ показал, что максимальным суммарным объёмом пор обладает материал на основе сосновых опилок при соотношениях компонентов 1:3 и 1:5 (рисунок 19). Сорбенты из других типов древесины незначительно отличаются по этому показателю при доле опилок в составе материалов от 1:1 до 1:3. Выявлено, что вид бентонита практически не влияет на величину суммарного объема макропор.

Таким образом, сопоставив полученные результаты исследований материалов, было предложено применять Беном-МО на основе осиновых опилок Беном-МО(о) с соотношением бентонит : опилки 1:2, поскольку его механические свойства выше, чем у материалов с соотношениями 1:3, 1:5 и сопоставимы с характеристиками сорбента с соотношением 1:1. Также при его использовании не

наблюдалось значительного вымывания бентонита и не создавалось высокое гидравлическое сопротивление. При этом целесообразно использовать для очистки воды Беном-МО на основе кальциевого бентонита и сосновых опилок, так как он обладает высоким суммарным объемом пор и сорбционной емкостью.

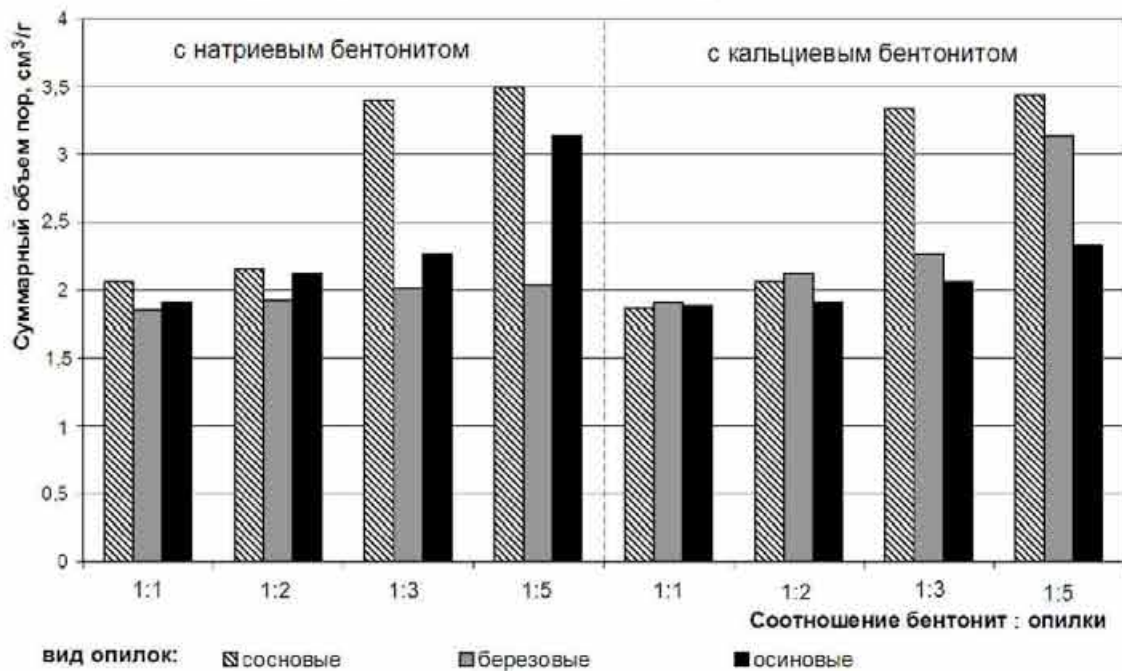


Рисунок 19 – Суммарный объем пор Беномов-МО

Результаты исследований для Бенома-М с активированным бентонитом марки 6.9 Хакасского месторождения и модифицированными опилками различных видов приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Механические свойства Бенома-М с активированным Хакасским бентонитом и модифицированными опилками различных видов

Вид модификатора	Вид опилок	Насыпная плотность, кг/м³	Механическая прочность, %	Влажность, %	Зольность, %	Суммарный объем пор, см³/г
раствор HCl (0,5 н)	сосновые	110	40,1	3,1	26,2	3,34
	осиновые	119	31,6	1,4	73,1	3,23
	березовые	128	51,3	3,4	69,6	3,39
раствор HCl (1,0 н)	сосновые	127	45,4	5,5	26,2	2,35
раствор NaOH (500 мг/л)	сосновые	102	26,5	3,7	35,1	4,68
раствор H ₃ PO ₄ (0,5 н)	сосновые	105	49,3	6,9	34,9	2,27
	осиновые	99	25,3	1,9	68,2	3,65
	березовые	143	49,3	4,6	69,7	2,76

Наибольшей механической прочностью и насыпной плотностью обладают материалы на основе березовых опилок, модифицированных растворами соляной и ортофосфорной кислот, и сосновых, обработанных растворами соляной кислоты. Наименьшими значениями – сорбенты на основе осиновых опилок. Кроме того, суммарный объем пор практически не зависит от вида древесины, а изменяется в зависимости от типа используемого модификатора. Наибольшее значение характерно для Бенома-М с сосновыми опилками, модифицированными гидроксидом натрия.

Наибольшая механическая прочность наблюдается у материала с опилками, модифицированными 0,5 н раствором ортофосфорной кислоты (49 %). Высокими значениями механической прочности обладают сорбенты с использованием в качестве модификатора 0,5 н и 1 н растворов соляной кислоты (40 % и 45 % соответственно). Наименьшая механическая прочность наблюдается у материала при обработке опилок гидроксидом натрия.

Наибольшим суммарным объемом пор (до 4,68 см³/г) обладает материал с опилками, модифицированными раствором гидроксида натрия, что может свидетельствовать о его высокой сорбционной способности. Также большой объем пор имеет сорбент с опилками, обработанными 0,5 н раствором соляной кислотой (3,34 см³/г). Сорбенты с использованием в качестве модификатора растворов 1 н соляной и 5 % ортофосфорной кислот имеют схожий суммарный объем пор, но меньший по сравнению с другими материалами.

Таким образом, на основании анализа полученных данных, было предложено для дальнейших исследований использовать Беном-М на основе древесных опилок, модифицированных 0,5 н и 5 % растворами соляной и ортофосфорной кислот соответственно, так как они обладают высокой механической прочностью и большим суммарным объемом пор.

С целью изучения степени вымывания бентонита из полученных сорбционно-ионообменных материалов были проведены соответствующие исследования. Для этого навеска сорбента массой 1 г в течение 40 минут выдерживалась в 10 мл дистиллированной воды при периодическом

встряхивании. Далее полученная суспензия отфильтровывалась от избытка воды и высушивалась при температуре 90°C до постоянной массы, после этого сорбент взвешивали. Полученные данные представлены в таблице 7.

Наибольшей удерживающей способностью бентонита в Беномах-М обладают материалы на основе опилок, обработанных растворами ортофосфорной и 0,5 н соляной кислот, наименьшей – гидроксида натрия.

Таблица 7 – Потеря массы различных сорбционных материалов

Модификатор	Масса высушенного материала, г	Потери материала, г	Изменение массы материала, %
Раствор H_3PO_4 (0,5 н)	0,9037	0,0963	10
Раствор HCl (0,5 н)	0,9014	0,0901	10
Раствор HCl (1 н)	0,8734	0,1272	13
Раствор NaOH (500 мг/л)	0,6405	0,3656	36

В ходе дальнейших экспериментов был изучен *фракционный состав* Бенома-М с соотношением компонентов 1:2, представленный на рисунке 20. Он определялся путем разделения пробы сорбента на фракции по размеру частиц просеиванием на вибрационном сите. Каждую полученную фракцию взвешивали и выражали в процентах по отношению к общей навеске сорбента [270].

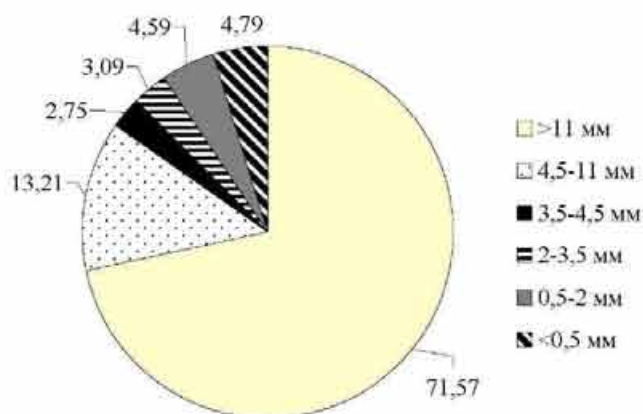


Рисунок 20 – Усредненный фракционный состав материалов с соотношением бентонит:опилки 1:2

Исследования фракционного состава показали, что из массы сорбента около 87% (фракции с размером частиц свыше 3,5 мм) пригодно для дальнейшего использования при фильтровании. Остальные 13% после отделения могут быть возвращены для приготовления новых партий материала.

Модифицированные опилки

Также были определены физико-механические свойства для модифицированных гидроксидом натрия сосновых опилок (МО(с)), результаты представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Физико-механические свойства материалов типа МО(с)

Параметр	Опилки		
	сосновые	березовые	осиновые
Насыпная плотность, кг/м ³	64	94	85
Механическая прочность, %	98,5	97,2	98,1
Влажность, %	3,7	4,6	4,2
Зольность, %	3,0	2,6	2,5
Суммарный объем пор, см ³ /г	2,7	2,1	2,0

Отмечено, что механическая прочность модифицированных опилок примерно в два раза выше прочности Бенома-М, и более чем на 20% выше, чем у активированного угля (75 %). Массовая доля золы опилок составляет 2,5 – 3,0 % (у активированного угля 10 %). Максимальный суммарный объем пор наблюдается у сосновых опилок – 2,7 см³/г, что более чем в 3 раза выше, чем у активированного угля (0,8 см³/г).

Материалы на основе лузги подсолнечника

Результаты изучения физико-механических свойств лузги подсолнечника в нативной форме и после модификации представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Физико-механические свойства лузги подсолнечника

Модификатор	Насыпная плотность, кг/м ³	Механическая прочность, %	Влажность, %	Зольность, %	Суммарный объем пор, см ³ /г	рН водной вытяжки золы
-	117	98,2	6,6	2,8	4,6	12
HCl	111	96,0	4,4	0,5	1,9	5
H ₃ PO ₄	119	95,2	7,0	0,4	2,5	5
NaOH	112	96,4	7,7	1,6	2,0	12

Проведенные исследования показали, что сорбенты на основе лузги подсолнечника имеют высокие значения механической прочности (более 98 %),

что значительно выше прочности Беномов-М. Максимальный суммарный объем пор наблюдается у необработанной лузги – 4,6 г/г. Зольность нативной лузги несколько выше по сравнению с модифицированными материалами и составляет 2,8 %.

Основываясь на результатах проведенных исследований, для выбора лучшего сорбента сопоставим следующие свойства полученных материалов – прочность и суммарный объем пор, являющиеся наиболее значимыми показателями при практическом использовании. Данные характеристики материалов представлены на рисунках 21 и 22.

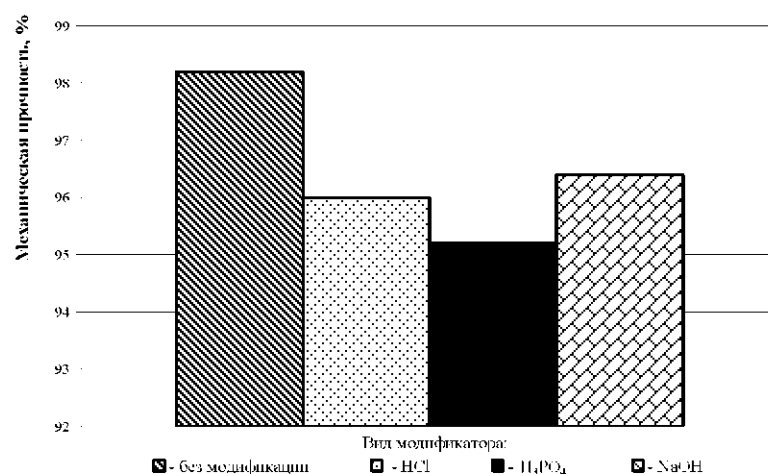


Рисунок 21 – Механическая прочность сорбентов на основе лузги подсолнечника

Максимальной прочностью обладает нативная лузга. Из модифицированных наибольшей прочностью обладает лузга, обработанная гидроксидом натрия, наименьшей – ортофосфорной кислотой.

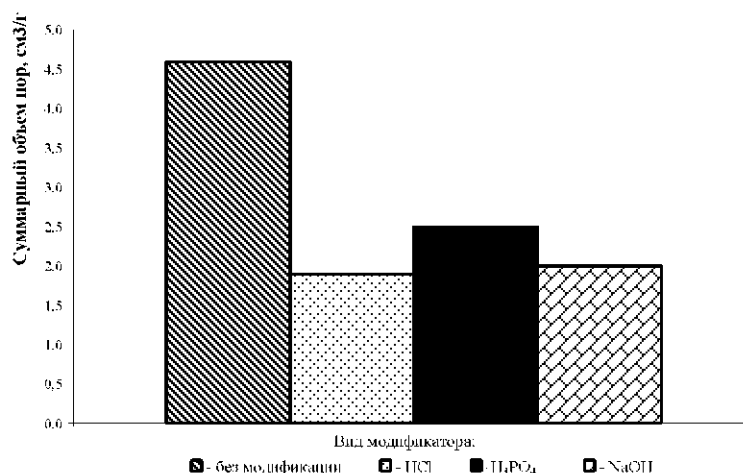


Рисунок 22 – Суммарный объем пор сорбентов на основе лузги подсолнечника

Наибольший суммарный объем пор из модифицированных имеет лузга

подсолнечника, обработанная раствором ортофосфорной кислоты, что подтверждается результатами исследований статической сорбционной емкости данного материала.

Материалы на основе лузги гречихи

Результаты изучения физико-механических свойств лузги гречихи в нативной форме и после модификации представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Физико-механические свойства лузги гречихи

Модификатор	Насыпная плотность, кг/м ³	Механическая прочность, %	Влажность, %	Зольность, %	Суммарный объем пор, см ³ /г	рН водной вытяжки зола
-	104	99,6	6,1	1,6	2,5	12
NaOH	98	97,9	3,9	1,2	8,9	12
H ₃ PO ₄	95	96,4	2,0	0,5	8,1	5
HCl	94	99,8	2,0	0,4	8,5	5

Аналогично предыдущим материалам, прочность и суммарный объем пор, являющиеся наиболее значимыми показателями в практическом использовании, были сопоставлены отдельно по каждому материалу. Данные характеристики материалов представлены на рисунках 23 и 24.

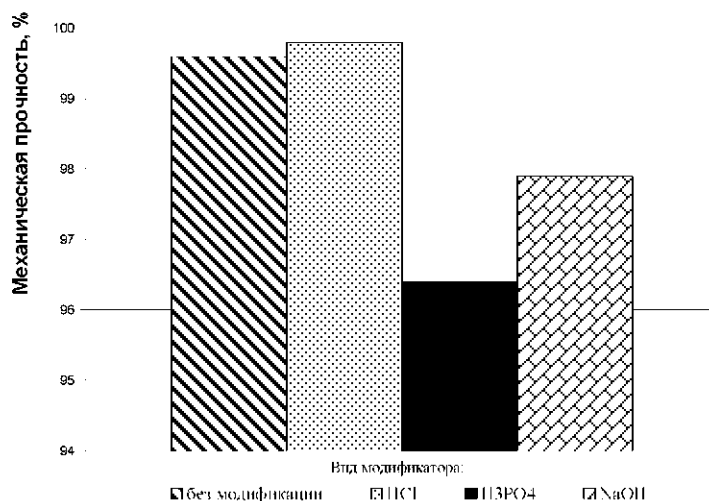


Рисунок 23 – Механическая прочность сорбентов на основе лузги гречихи

Из рисунка 23 видно, что обработка лузги гречихи гидроксидом натрия и ортофосфорной кислотой несколько снижают механическую прочность материала. Модификация раствором соляной кислоты практически не оказывает влияния на ее прочность. В целом значения механической прочности всех исследуемых материалов отличаются незначительно и колеблются от 96,4 % до 99,8 %.

Несколько иное влияние оказывает модификация на суммарный объем пор материалов. Как видно из рисунка 24, обработка гречневой лузги модификаторами более чем в 3 раза увеличивает суммарный объем пор.

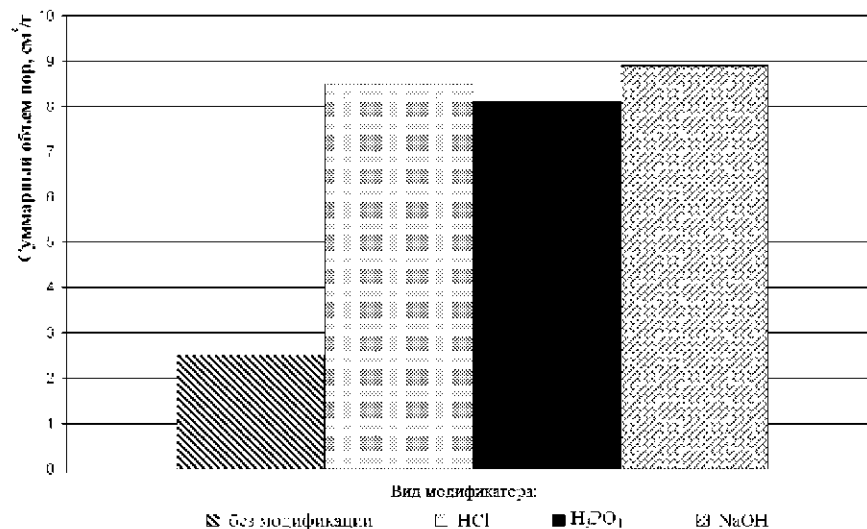


Рисунок 24 – Суммарный объем пор сорбентов на основе лузги гречихи

Данные исследования подтверждают, что сорбционная емкость модифицированной лузги выше, чем емкость лузги в нативной форме.

4.1.2 Рентгеноспектральный анализ материалов

Рентгеноспектральный анализ был осуществлен на рентгеновском дифрактометре согласно стандартной методике. Для анализа материал подвергали измельчению до размера частиц порядка десятков нанометров. Съемку осуществляли в непрерывном режиме. Дифрактограмму образцов снимали в интервале значений 2θ , достаточном для обнаружения всех значимых для исследования пиков.

Бентонитовая глина (кальциевая и натриевая Таганского и марки 6.9 Хакасского месторождений), модифицированные древесные опилки трех видов (сосновые, осиновые, березовые), а также материалы на их основе были проанализированы методом рентгеноспектрального анализа. В качестве примера на рисунке 25 представлены результаты исследований для активированных бентонитовых глин кальциевого Таганского и марки 6.9 Хакасского месторождений, обработанных ортофосфорной и соляной кислотами сосновых опилок и сорбентов на их основе.

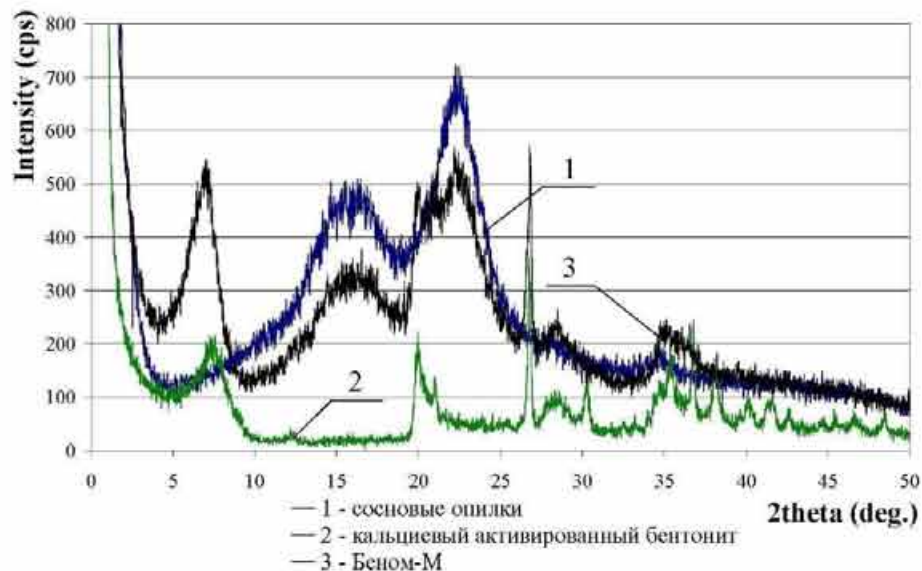


Рисунок 25 – Дифракционные кривые образцов модифицированной H_3PO_4 древесины сосны, бентонитовой глины Таганского месторождения и Бенома-МО(с) на их основе

Для всех типов бентонитов можно выделить пики, характерные для монтмориллонита и кварца, отличающиеся лишь интенсивностью. Так, углы $2\theta=6,8-7,5^\circ$ и $19,9-20,0^\circ$ соответствуют пикам монтмориллонита, углы $2\theta=20,9-21,1^\circ$ и $26,8-27,2^\circ$ – кварцу. Необходимо заметить, что проанализированные образцы глины характеризуются невысокой кристаллической структурой [48].

Были рассмотрены изменения в положении и интенсивности пиков сорбентов по отношению к исходным материалам. Так, для сорбционного материала характерны пики, типичные для древесины и глины, но меньшим количеством и интенсивностью. Уменьшение интенсивности пиков по сравнению с исходным бентонитом является следствием формирования расслаивающейся структуры в соединениях. Это подразумевает изменения в регулярной глинистой структуре наряду с частичным ее разрушением. Для Бенома-МО(с) также можно выделить пик, характеризующий целлюлозу, входящую в состав древесины. Подобные изменения наблюдаются и для других образцов материалов.

В соответствии с полученными результатами можно сделать вывод, что образование сорбционного материала связано с частичным разрушением кристаллической структуры бентонитовой глины. Кроме того, увеличение или уменьшение интенсивности, положения и числа пиков связаны с изменением структурных физических свойств компонентов материала.

4.1.3 Функциональный состав материалов

Для исходных компонентов и сорбционных материалов на их основе были получены *спектры поглощения инфракрасного излучения*. Исследования проводились на лабораторном инфракрасном фурье-спектрометре ФСМ 1201, предназначенном для регистрации и исследования оптических спектров в ИК-области от 400 до 5000 см^{-1} с применением технологии пеллет KBr. Подготовка пеллет KBr осуществлялась путем смешения 1 мг исследуемых образцов и 150 мг KBr, тщательно измельченных в агатовой ступке до порошкообразного состояния. Пеллеты диаметром 13 мм приготавливались по стандартной методике под давлением 75 кНсм^{-2} . Для оценки использовался средний спектр трех измерений. Контроль возможного загрязнения и избыточного содержания влаги в каждой серии опытов проводили измерением контрольной холостой пеллеты KBr.

ИК-спектры бентонитов

Физико-химические свойства бентонита до и после содовой активации, модифицированных и немодифицированных древесных опилок и лузги подсолнечника, а также материалов на их основе были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии.

Применение инфракрасной ИК-спектроскопии при изучении бентонитовых глин позволяет регистрировать полосы адсорбированной воды, основных элементов структуры бентонита и обменных катионов. В таблице 11 представлено распределение групп инфракрасного спектра для бентонитов Таганского и Хакасского месторождений.

По форме контура спектра можно прийти к выводу, что основным минералом в пробах является монтмориллонит. Действительно, для всех образцов в области 3100 - 3500 см^{-1} наблюдается широкая полоса поглощения ОН адсорбированной воды и структурных гидроксильных групп Al–ОН и Si–ОН минерала, в интервале 3600 - 1640 см^{-1} – полосы поглощения -ОН молекул H_2O и внутренних Al–ОН и Si–ОН – групп пакета. Интенсивная широкая полоса с максимумом при 1030 - 1045 см^{-1} обязана валентным колебаниям Si–О связям, при 915 см^{-1} колебаниям Al–ОН [271–273]. Однако, положение и относительная интенсивность пиков отличаются в различных типах бентонитовых глин. Как видно ИК-спектры

бентонитов различных месторождений отличаются наличием или отсутствием полос в области $890 - 840 \text{ см}^{-1}$. Так, для Таганского бентонита наблюдается полоса в диапазоне $840 - 850 \text{ см}^{-1}$, характеризующая AlMgOH деформационные колебания, для хакасского – полоса поглощения с максимумом 885 см^{-1} , описывающая AlFeOH деформационные колебания. Кроме того, интенсивность группы полос при 1640 см^{-1} , 915 см^{-1} и 695 см^{-1} больше, чем для хакасского бентонита. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что данные типы глины различны по содержанию алюминия и кремния.

Таблица 11 – Распределение групп инфракрасного спектра для различных видов бентонитовых глин

Длина волны (см ⁻¹)				Основная группа и вид колебаний
вид бентонита				
Таганский		Хакасский		
кальций-евый, актив. Na ₂ CO ₃	натри-евый без активации	марки 6.9 без активации	марки 6.9 актив. Na ₂ CO ₃	
3625	3625	3637	3630	-ОН, валентные колебания структурных гидроксильных групп
3460	3435	3435	3440	-ОН, валентные колебания воды
1640	1640	1640	1640	-ОН, деформационные колебания воды и свободных гидроксильных групп минерала
1456	-	-	1440	-CO ₃ , валентные колебания кальцита
1030	1030	1045	1045	Si-O, валентные колебания
915	915	915	915	AlAlOH, деформационные колебания
882	-	-	-	-CO ₃ , валентные колебания кальцита
-	-	885	885	AlFeOH, деформационные колебания
850	840	-	-	AlMgOH, деформационные колебания
798	798	798	798	Si-O, валентные колебания кварца и кремнезема
778	778	778	778	Si-O, валентные колебания кварца
695	695	695	695	двойные колебания Al-O и Si-O, боковые

Обработка бентонитов раствором карбоната натрия приводит к незначительному смещению и уменьшению интенсивности характерных полос поглощения ОН групп (область $3600 - 1640 \text{ см}^{-1}$). В средней области ИК-спектра наблюдается появление новых полос, отвечающих адсорбированной карбонатной группе CO_3^{2-} [274]. Это указывает на происходящее в результате содовой активации взаимодействие ионов Na^+ с поверхностью материала, в том числе с

теми поверхностными группами, чьи ИК частоты показывают максимальное изменение. Причем, для бентонитовой глины Таганского месторождения полоса в области $1440 - 1460 \text{ см}^{-1}$ отличается большей интенсивностью, что может быть объяснено высоким содержанием кварца и карбонатов в глине Хакасского месторождения, следовательно, и меньшим эффектом модифицирования.

ИК-спектры опилок и материалов на их основе

На рисунках 26 и 27 представлены ИК-спектры древесных опилок (сосновых, осиновых, березовых), соответственно немодифицированных и модифицированных раствором ортофосфорной кислоты.

Инфракрасный спектр древесины включает в себя полосы, характеризующие связи, существующие между макромолекулами целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз. Так, полосы в области $1317\text{-}1510/1507 \text{ см}^{-1}$ описывают изгибные или валентные колебания различных групп лигнина и целлюлозы (рисунок 26). Основные пики, описывающие валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{C}$ в ароматическом кольце и деформационные колебания $\text{C}-\text{O}$ связей первичных спиртов, характеризуются полосами с максимумами 1640 см^{-1} , $1510/1507 \text{ см}^{-1}$ и 1040 см^{-1} [275.– 277]. Однако для различных типов древесины положение и относительная интенсивность пиков отличаются, исходя из которых можно прийти к заключению, что исследуемая древесина может быть охарактеризована как твердая (береза и осина) и мягкая (сосна).

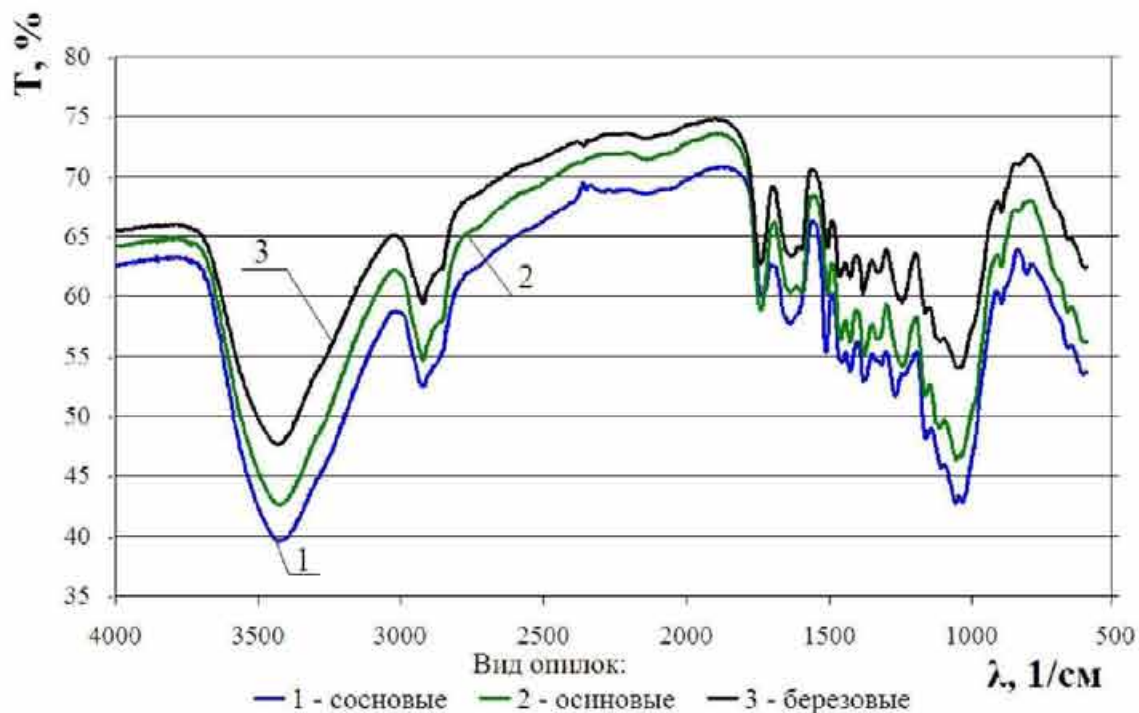


Рисунок 26 – ИК-спектры различных видов древесных опилок

ИК-спектры различных видов древесных опилок, модифицированных ортофосфорной кислотой, отличаются отношением интенсивности полос поглощения (рисунок 26). Для них также характерны полосы с максимумами при 1739 см^{-1} , 1640 см^{-1} , $1510/1507\text{ см}^{-1}$, 1376 см^{-1} , $1250/1270\text{ см}^{-1}$ и 1040 см^{-1} . Для опилок, обработанных соляной кислотой и щелочью, различия наблюдаются только в интенсивности полос. Следовательно, можно сделать вывод, что вид модификатора не влияет в значительной степени на изменение спектра древесины.

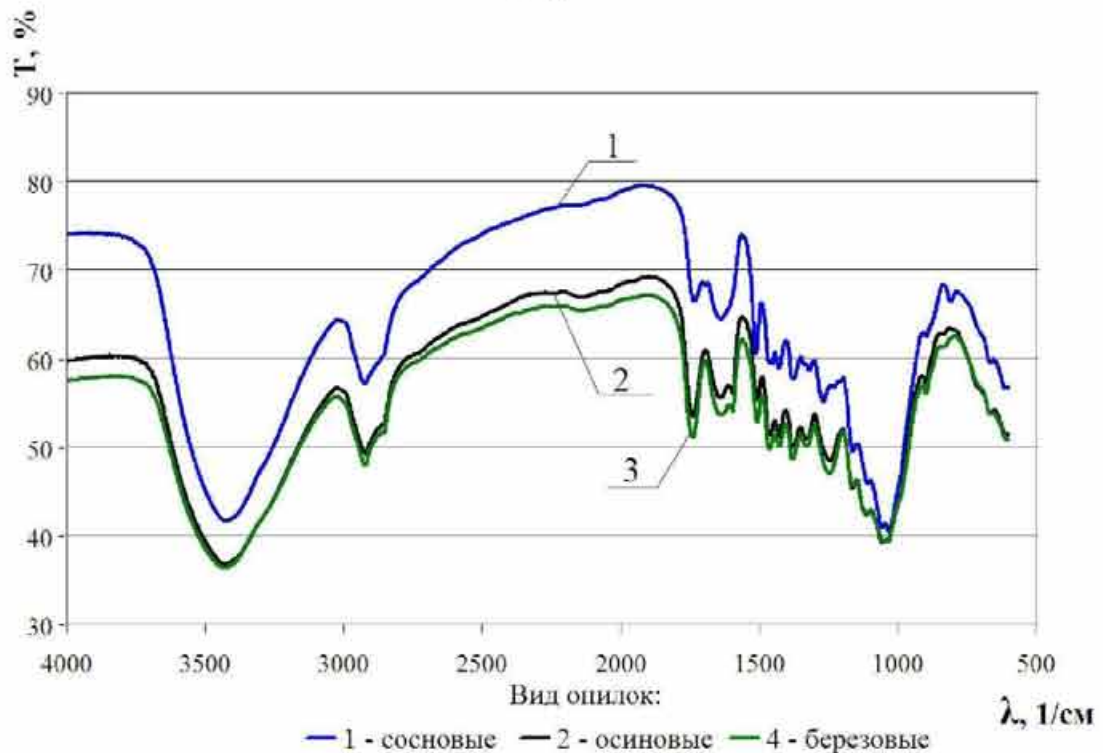


Рисунок 27 – ИК-спектры различных видов древесных опилок, модифицированных ортофосфорной кислотой

На рисунке 28 показан ИК-спектр сорбента на основе активированной бентонитовой глины Хакасского месторождения и модифицированных соляной кислотой сосновых опилок. В качестве сравнения представлены также спектры бентонита и древесины.

В спектре Бенома-М можно отметить основные полосы поглощения, характерные для древесных опилок и бентонитовой глины. Так, полосы в области при $1050\text{--}1595\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям разных групп лигнина и целлюлозы. Позиции и относительная интенсивность пиков в области $900\text{--}600\text{ см}^{-1}$ подтверждают наличие в составе материала бентонитовых глин. Для этой области спектра характерны Si-O и Al-O деформации. Аналогичные спектры наблюдаются и для других сорбентов.

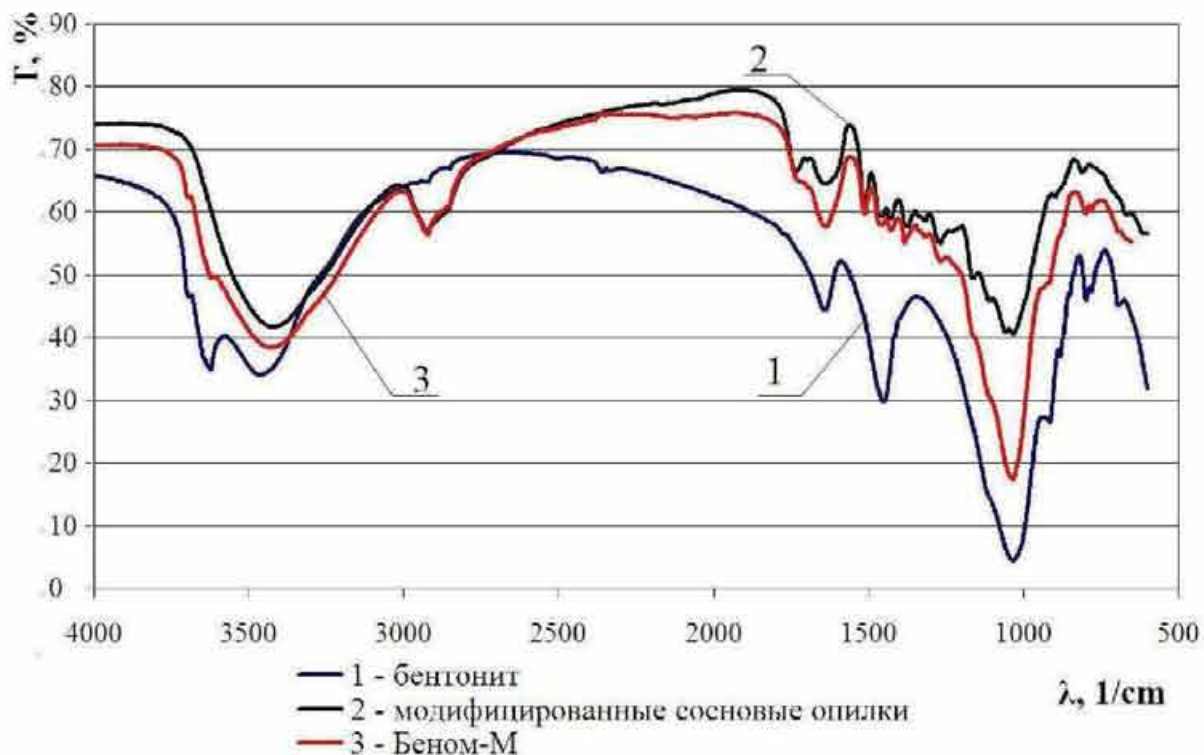


Рисунок 28 – ИК-спектр активированного бентонита марки 6.9 Хакасского месторождения, сосновых опилок, модифицированных соляной кислотой, и материала на их основе

Для материалов на основе опилок, подвергнутых обработке другими типами модификаторов, различия видны только в интенсивности полос, в отличие от материалов, в состав которых входит древесина различных видов. Кроме того, применение различных типов бентонитов не оказывает существенного влияния на изменение ИК-спектра сорбентов. Таким образом, можно сделать вывод о том, что существенный вклад в изменение спектра Бенома-М оказывает тип опилок, что может свидетельствовать о преобладании свойств древесины. Также из характеристик спектра видно, что закрепление бентонитовой глины на поверхности материала происходит лишь механически.

ИК-спектры сорбентов из лузги подсолнечника

Подсолнечная лузга представляет собой одревеневшую растительную ткань, однородную по физической структуре, с большим постоянством химического состава и физико-механических свойств. Она содержит значительное количество пентозанов – (23,6-28,0) %, клетчатки – (52,0-66,0) %, лигнина – (24,8-29,6) %, целлюлозы – (31,0-42,4) %. Лузга является ценным сырьем для получения кормовых дрожжей, гидролизного спирта, фурфурола [278].

Физико-химические свойства нативной и модифицированной лузги подсолнечника были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. На рисунке 29 показаны спектры поглощения исследуемых материалов.

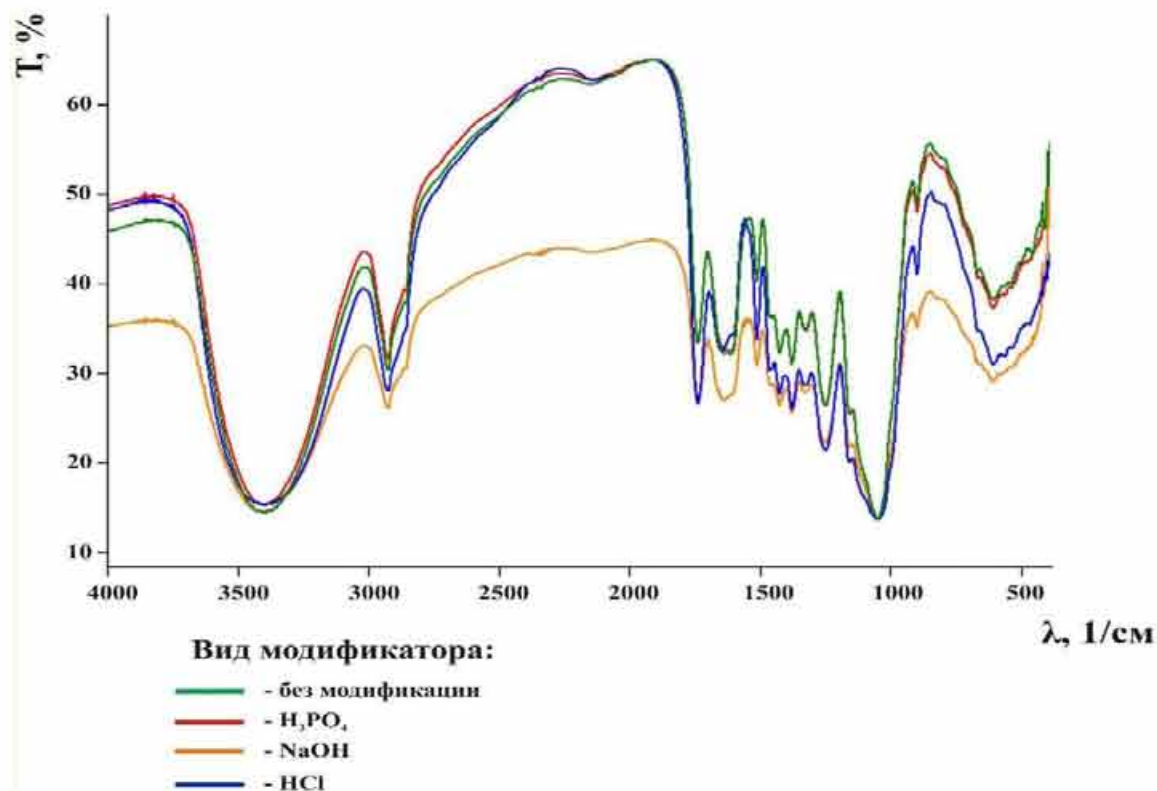


Рисунок 29 – ИК-спектры нативной и модифицированной лузги подсолнечника

Наиболее важные и надежно интерпретируемые характеристические полосы поглощения располагаются в коротковолновой (высокочастотной) области частот основных колебаний молекул от 4000 до 1500 см^{-1} (от $2,5$ до 7 мкм). Эта область имеет первостепенное значение для структурного анализа.

Валентные колебания связи $C-H$ алкильных фрагментов обнаруживаются в области $3000-2840\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания $O-H$ проявляются в широком интервале частот ($3600-2500\text{ см}^{-1}$), что связано со способностью гидроксильной группы образовывать водородные связи. Скелетные колебания, включая колебания $C-C$ -цикла, поглощают в областях $1600-1585\text{ см}^{-1}$ и $1500-1400\text{ см}^{-1}$. Полосы скелетных колебаний часто проявляются в виде дублетов в зависимости от природы заместителей в кольце. Валентные колебания связи $C=O$ альдегидов и кетонов характеризуются интенсивным поглощением в области $1870-1540\text{ см}^{-1}$. Наиболее характерными типами колебаний алкенов являются внеплоскостные деформационные колебания $C-H$ в области $1000-650\text{ см}^{-1}$. Внеплоскостные

деформационные колебания связей С–Н в кольце проявляются в виде интенсивных полос поглощения в области $900\text{--}675\text{ см}^{-1}$. Это наиболее информативные полосы поглощения в ИК-спектре ароматических соединений [279].

Распределение групп ИК-спектра лузги подсолнечника представлено в таблице 12.

Таблица 12 – Распределение групп инфракрасного спектра лузги подсолнечника

Длина волны, см ⁻¹	Основная группа и вид колебаний
3403,6	Валентные колебания О–Н
3018,9	Валентные колебания =С–Р и =СРК групп
2922,7	Валентные колебания связи С–Р алкильных фрагментов
1734,8	Валентные колебания С=О группы в алифатических альдегидах
1695,2	Валентные колебания С=О группы в ароматических альдегидах α , β -ненасыщенных
1508,5 и 1488,7	Скелетные колебания, включая колебания С–С цикла
1191,7 и 1050,3	Валентные колебания С–О группы, характерные для спиртов
911,7	Внеплоскостные деформационные колебания С–Н
897,6	Внеплоскостные деформационные колебания связей С–Н в кольце

Область ИК-спектра $1870\text{--}1540\text{ см}^{-1}$ характеризует валентные колебания связи С=О альдегидов и кетонов [279]. Снижение интенсивности поглощения наблюдается для лузги подсолнечника, модифицированной гидроксидом натрия при волновом числе $1633,0\text{ см}^{-1}$. а при $1737,6\text{ см}^{-1}$ снижение также наблюдается и у нативной лузги. Диапазон значений $1500\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, характеризует скелетные колебания С–С цикла, а интенсивность полос этих колебаний определяется природой заместителя в кольце. Заметное увеличение интенсивности поглощения при волновом числе $1491,6\text{ см}^{-1}$ наблюдается у нативной и модифицированной ортофосфорной кислотой лузги подсолнечника. Также, для этих видов материалов наблюдается увеличение валентных колебаний С–О группы, характерное для спиртов и проявляющееся в диапазоне $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$.

Практически во всех описанных диапазонах для всех видов изучаемых материалов инфракрасные спектры имеют одинаковый характер и изменяются незначительно. Исключение составляет лузга, модифицированная гидроксидом

натрия, спектр которой располагается значительно ниже остальных. Можно предположить, что исследуемые материалы характеризуются одинаковым химическим составом, за исключением некоторых областей колебаний молекулярного скелета и функциональных групп.

ИК-спектры сорбентов из лузги гречихи

Лузга гречихи составляет от 16 % до 22 % массы зерна, окрашена в темно-коричневый цвет и состоит из грубых толстостенных клеток, частично заполненных коричневым пигментом – фагопирином [280]. Химический состав лузги может колебаться в широких пределах и зависит как от сорта гречихи, условий ее выращивания, так и от характеристики технологического процесса переработки зерна [281]. Оболочки зерна гречихи как представителя семейства гречишных, по количественному составу занимают промежуточное положение между пленками хлебных и просовидных злаков. Их отличительная особенность – низкая зольность и повышенное содержание лигнина.

Как следует из работы [282], лузга гречихи содержит до 50 % клетчатки, 3-4 % сырого протеина, 4-5 % жира, 0,2-0,3 % сахаров, 9-10 % золы, в том числе 0,036 % фосфора, 0,015 % натрия, 0,06 % калия.

Методом ИК-спектроскопии были охарактеризованы физико-химические свойства шелухи гречихи в нативной форме и модифицированной.

Валентные колебания связи C–H алкильных фрагментов обнаруживаются в области 3000–2840 см^{-1} . Валентные колебания O–H проявляются в широком интервале частот (3600–2500 см^{-1}), что связано со способностью гидроксильной группы образовывать водородные связи. Скелетные колебания, включая колебания C–C цикла, поглощают в областях 1600–1585 и 1500–1400 см^{-1} . Полосы скелетных колебаний часто проявляются в виде дублетов в зависимости от природы заместителей в кольце. Валентные колебания связи C=O альдегидов и кетонов характеризуются интенсивным поглощением в области 1870–1540 см^{-1} . Наиболее характерными типами колебаний алкенов являются внеплоскостные деформационные колебания C–H в области 1000–650 см^{-1} . Внеплоскостные деформационные колебания связей C–H в кольце проявляются в виде

интенсивных полос поглощения в области $900\text{--}675\text{ см}^{-1}$. Это наиболее информативные полосы поглощения в ИК-спектре ароматических соединений [279].

Распределение групп ИК-спектра для лузги гречихи представлено в таблице 24.

Таблица 13 – Распределение групп инфракрасного спектра для лузги гречихи

Длина волны, см^{-1}	Основная группа и вид колебаний
2920	Валентные колебания С-Н связей в метильных и метиленовых группах
2852	
1735	Валентные колебания С=О в карбонильных соединениях
1630	Валентные колебания С=С в алкенах
1514	Валентные колебания С-С в аренах
1465	Ножничные деформационные колебания связи С-Н в метиленовой группе
1375	Симметричные деформационные колебания связи С-Н в метильной группе
1248	Колебания С-N
1160	Валентные колебания С-О в спиртах
1050	
890	Внеплоскостные деформационные колебания связи С-Н бензола

На рисунке 30 показаны спектры поглощения лузги гречихи в нативной форме и модифицированной.

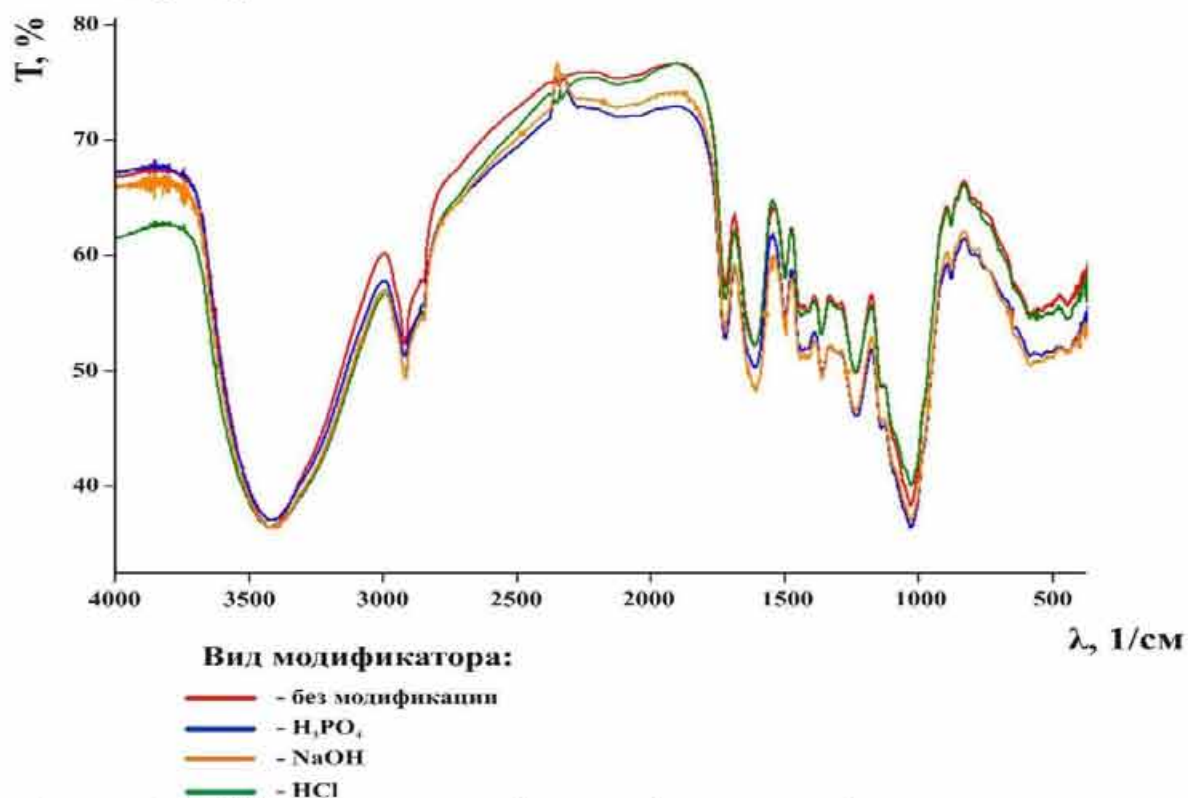


Рисунок 30 – ИК-спектры нативной и модифицированной лузги гречихи

По форме контуров спектров можно прийти к выводу, что обработка лузги гречихи модификаторами не оказывает влияние на ее функциональный состав – об этом свидетельствует схожий характер спектральных линий.

Так, например, спектры необработанной лузги и модифицированной раствором соляной кислоты практически совпадают и по расположению характеристических полос поглощения, и по их интенсивности. Наблюдается следующее отличие – появление на спектре модифицированной соляной кислотой лузги пиков небольшой интенсивности при частотах 2360 см^{-1} и 2340 см^{-1} . Наличие этих полос поглощения характеризует присутствие в анализируемом образце диоксида углерода. На двух других спектрах также отмечаются изменения интенсивности в этой области. Диоксид углерода может присутствовать в материалах как примесь из атмосферы. Поэтому в связи с очень малым изменением относительной интенсивности указанными изменениями можно пренебречь.

При регистрации ИК-спектров органических и природных соединений часто наблюдаются линии поглощения примесей в образцах. Кроме колебаний диоксида углерода, это может быть сигнал воды при частоте около 3450 см^{-1} . На рисунке видно, что все спектры имеют широкую полосу поглощения одинаковой интенсивности на этой частоте.

Спектральные линии 2 и 4, характеризующие лузгу гречихи, обработанную ортофосфорной кислотой и гидроксидом натрия соответственно, также практически совпадают друг с другом. От предыдущих спектров они отличаются несколько меньшими значениями относительной интенсивности поглощения.

4.1.4 Структура и химический состав материалов

Поверхность бентонитовых глин, модифицированных древесных опилок и материалов на их основе была исследована при помощи сканирующего электронного микроскопа Scanning Electron Microscope (SEM) фирмы «Brüker». Подготовка образцов осуществлялась путем нанесения малого количества на проводящий углеродный скотч.

На рисунке 31 представлены изображения поверхности активированной бентонитовой глины Таганского и Хакасского месторождений. Видно, что бентонитовые глины обладают достаточно развитой пористой поверхностью. Необходимо заметить, что активация глины практически не влияет на изменение ее поверхности.

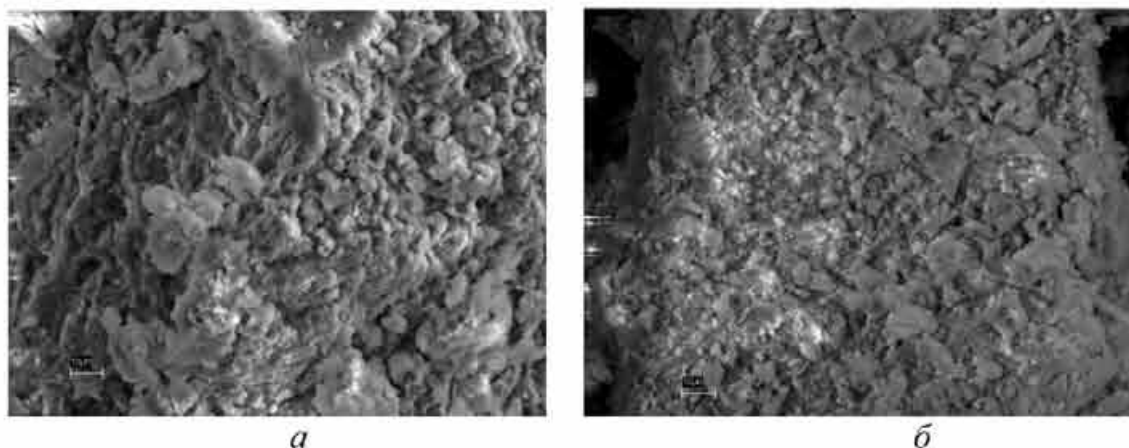


Рисунок 31 – Поверхность активированной бентонитовой глины:
а – кальциевой Таганского; *б* – марки 6.9 Хакасского месторождений
 (увеличение в 2000 раз)

С помощью сканирующего электронного микроскопа также был изучен химический состав бентонитов. Преобладающими материалами неактивированной глины Хакасского месторождения является кремний и алюминий (рисунок 32). Также можно отметить присутствие таких элементов как магний, натрий, калий, кальций, способных обмениваться на ионы тяжелых металлов в процессе сорбции, и титан. Причем натрий содержится в количестве 0,19 масс. %.

Результаты ИК-спектроскопии и рентгеноспектроскопии так же, как и данные химического анализа указывают на разрушение и изменение химического состава бентонитовой глины при активации (рисунок 32 а). Так, уменьшается количество кремния, алюминия, железа и магния, щелочных и щелочно-земельных металлов, из чего можно судить о частичном разрушении кристаллической решетки минерала. Активированный бентонит характеризуется более высоким содержанием натрия, что свидетельствует о замещении части ионов в материале на более активные ионы натрия и об увеличении количества активных центров, что в свою очередь позволяет говорить о возрастании

сорбционных свойств обработанного раствором карбоната натрия бентонита по сравнению с неактивированным.

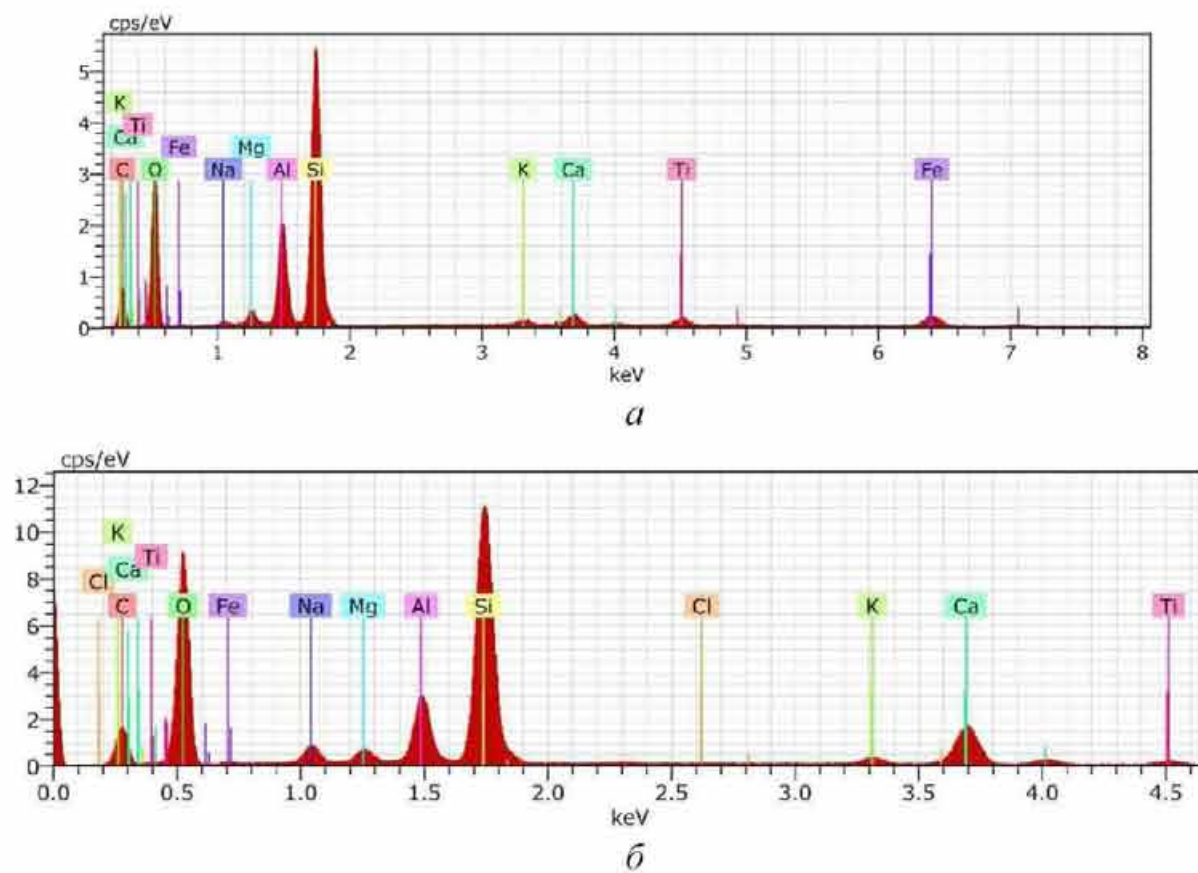


Рисунок 32 – Химический состав бентонита марки 6.9 Хакасского месторождения: *а* – активированного; *б* – не активированного

Преобладающими материалами натриевого бентонита Таганского месторождения также является кремний и алюминий, причем содержание кремния в нем ниже, чем у бентонитов Таганского месторождения (рисунок 33, а). Для этого типа глины характерно большее содержание натрия, кальция и магния и отсутствие калия. Химический состав активированного бентонита несколько отличается (рисунок 33, б). Так, значительно уменьшается количество кремния, алюминия, железа, магния и кальция, отсутствует титан и увеличивается содержание натрия (до 5,30 масс. %). Необходимо отметить, что глинистые минералы с высоким содержанием натрия обладают высокой обменной способностью.

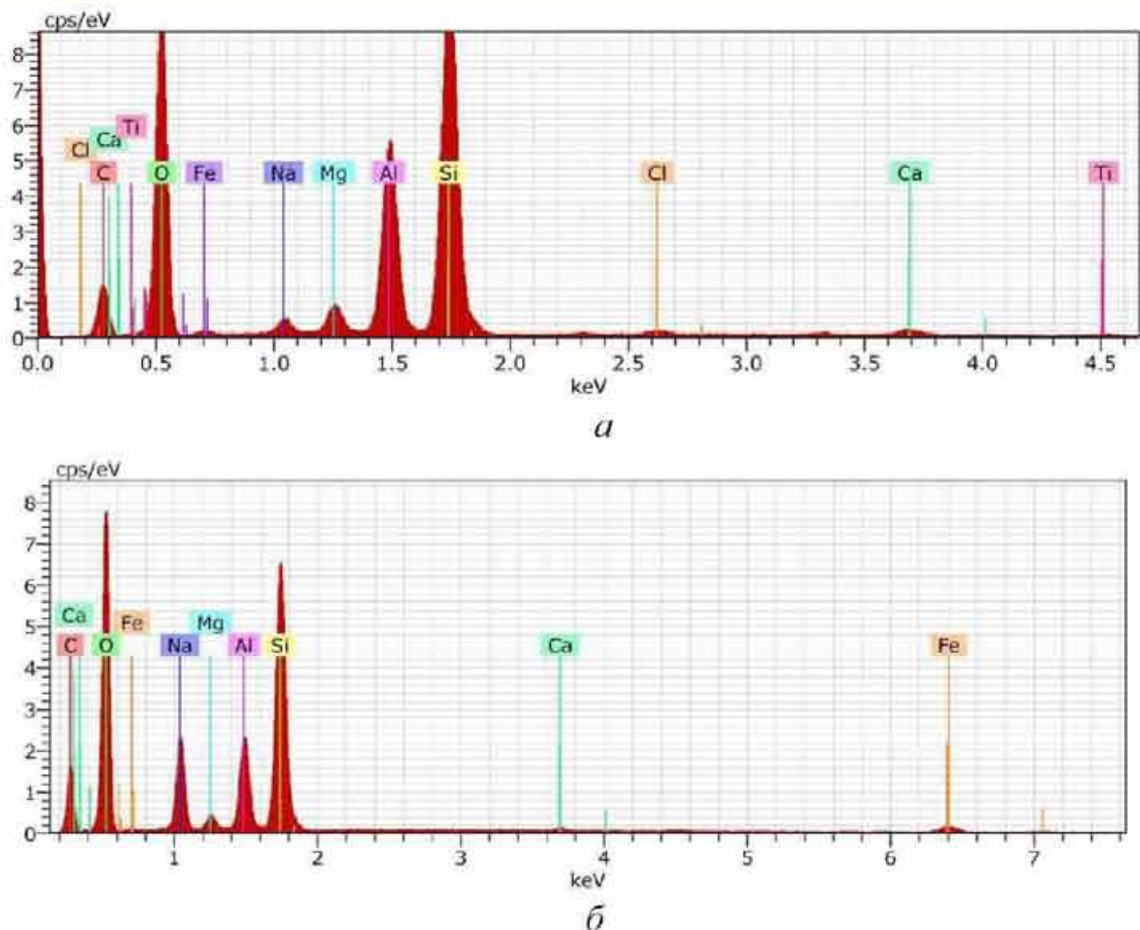


Рисунок 33 – Химический состав кальциевого бентонита Таганского месторождения: *a* – неактивированного; *б* – активированного

Адсорбенты на основе модифицированных опилок и активированных бентонитовых глин обладают нерегулярной и пористой поверхностью (рисунок 33). Микрофотографии материалов показали наличие асимметричных пор и открытой пористой структуры, которые могут обуславливать эффективную адсорбцию ионов металла за счет развитой внутренней поверхности. Можно заметить, что распределение бентонитовых глин по всей поверхности материалов в виде тонкой пленки не является однородным.

При помощи сканирующего электронного микроскопа был проведен химический анализ материалов, который осуществлялся в двух случайных точках, выбранных на поверхности. Эксперименты показали, что химический состав изменяется по поверхности сорбентов. Места с повышенным содержанием бентонита характеризуются высоким содержанием кремния и алюминия. Эти химические элементы являются основными в составе глинистых пород.

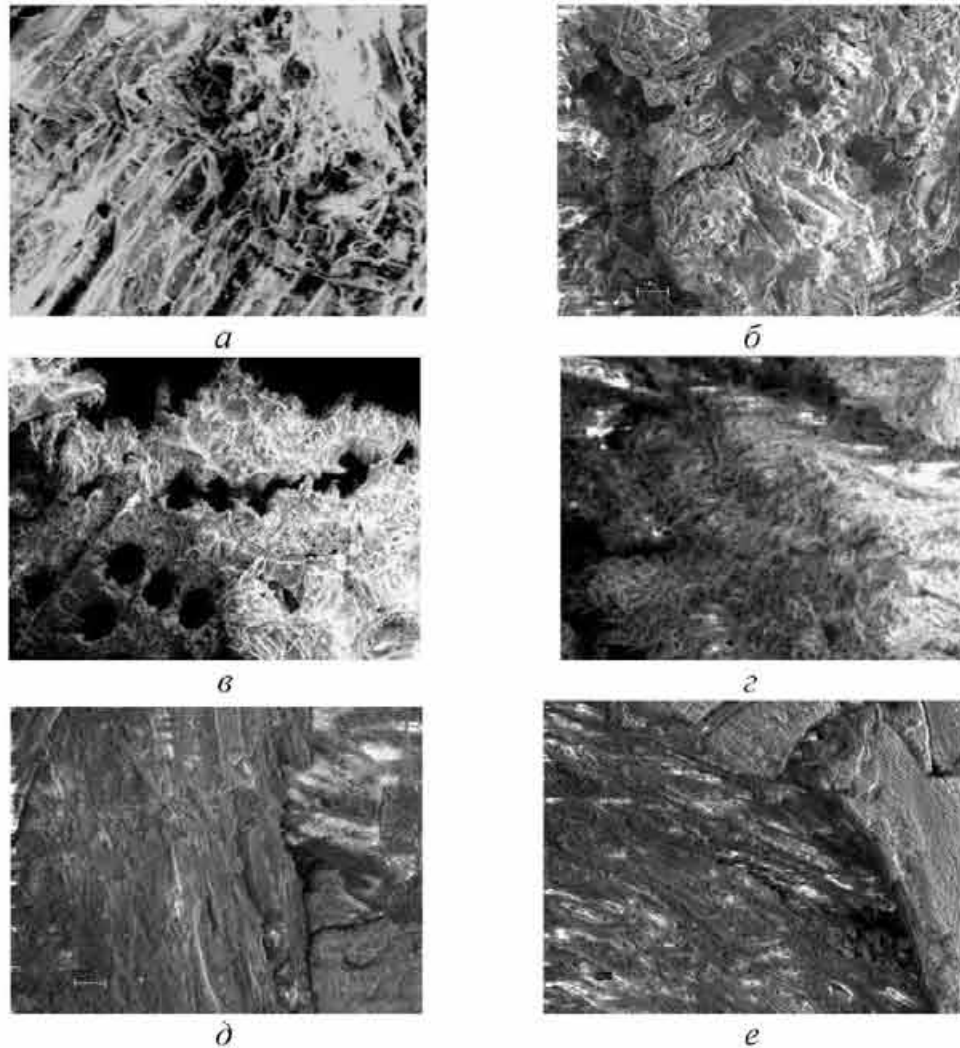


Рисунок 34 – Поверхность материалов: *a* – БеномаМО(с) из Таганского бентонита; *б* – Бенома-МО(о) из Таганского бентонита; *в* – Бенома-МО(б) из Таганского бентонита; *г* – Бенома-МО(с) из натриевого Таганского бентонита; *д* – Бенома-МО(с) из Хакасского бентонита; *е* – Бенома-МС(с) из Хакасского бентонита (увеличение в 500 раз)

В качестве примеров на рисунках 35 и 36 показан химический состав сорбентов на основе активированного кальциевого бентонита Таганского месторождения и сосновых опилок, модифицированных H_3PO_4 и активированного бентонита марки 6.9 Хакасского месторождения и сосновых опилок, модифицированных HCl . Н.

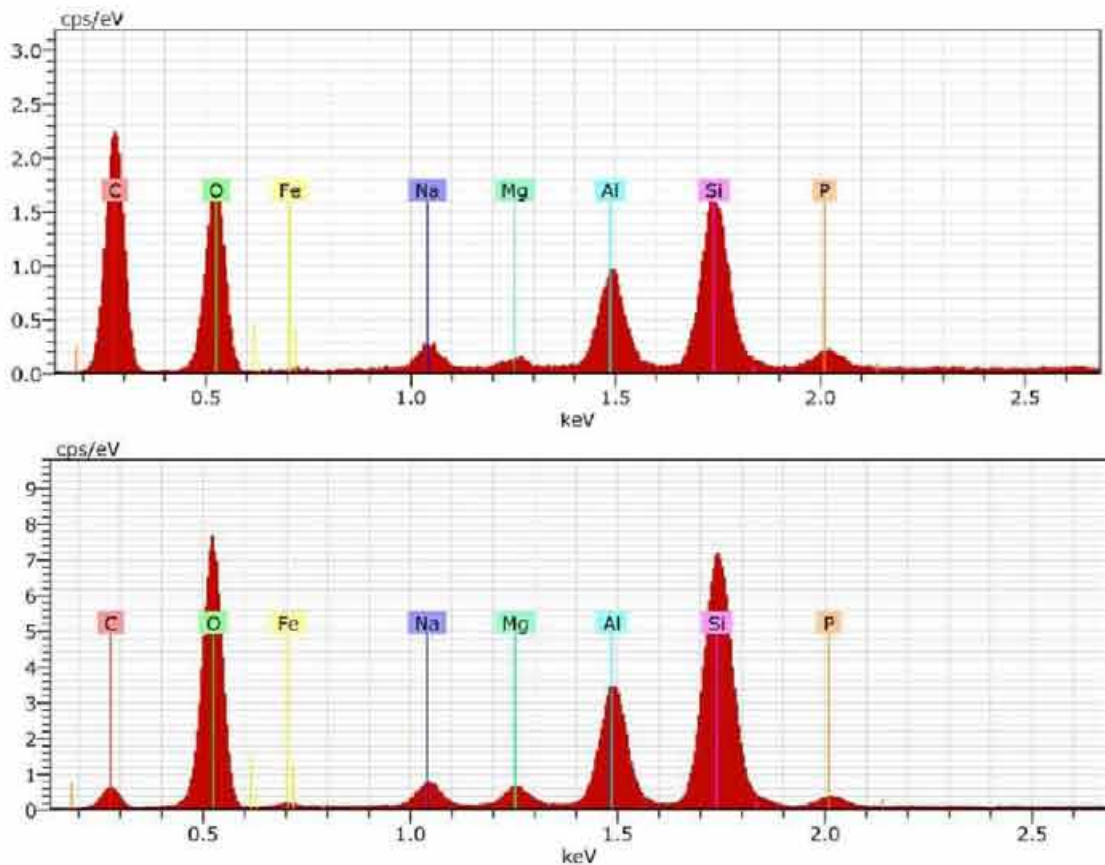


Рисунок 35 – Химический состав Бенума-М на основе активированного кальцевого бентонита Таганского месторождения и сосновых опилок, модифицированных ортофосфорной кислотой

Необходимо отметить, что для материала с опилками, обработанными соляной кислотой и Хакасским бентонитом распределение глины по поверхности материала более однородно, о чем свидетельствует практически одинаковое содержание кремния и алюминия в обеих проанализированных точках поверхности.

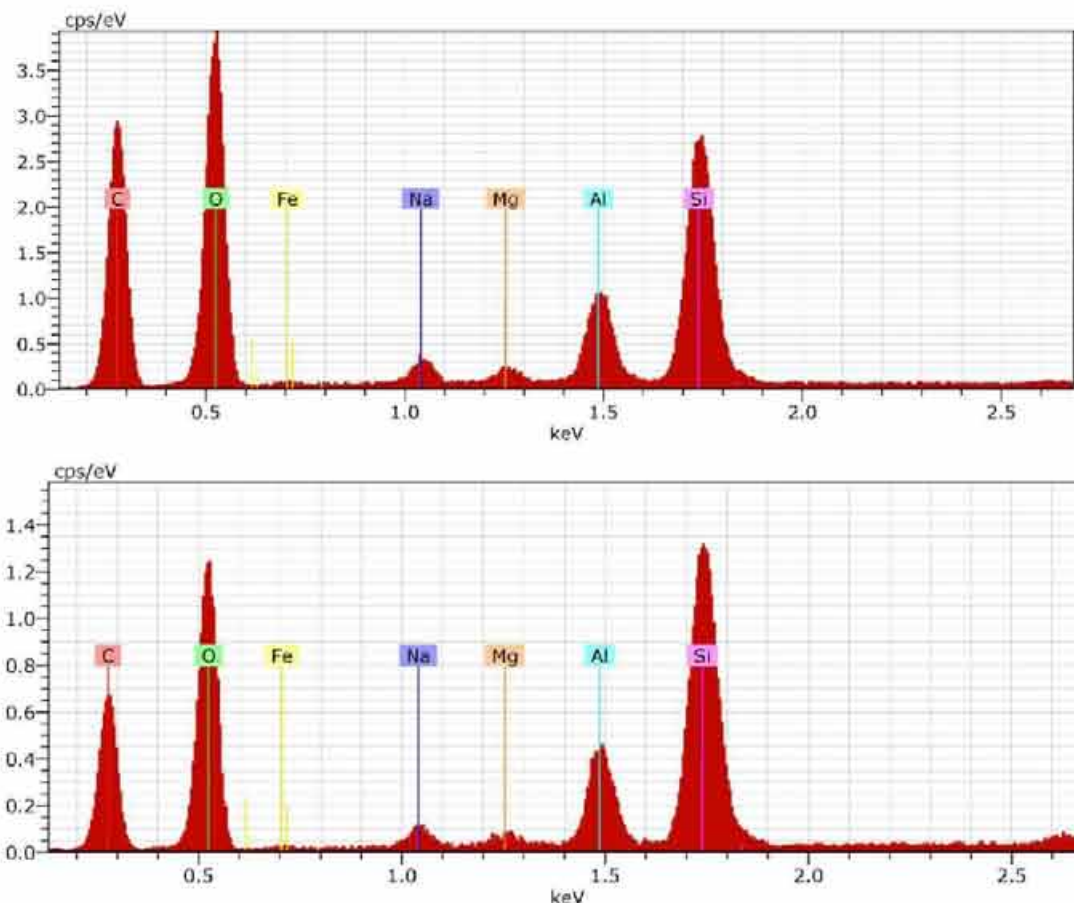


Рисунок 36 – Химический состав Бенума-М на основе активированного бентонита марки 6.9 Хакасского месторождения и сосновых опилок, модифицированных соляной кислотой

Суммарную пористость и параметры пористой структуры сорбента находили методом ртутной порометрии согласно стандартной методике с использованием ртутных порозиметров Pascal 140 (в интервале давлений от 10 Па до 0,4 МПа) и Pascal 240 (до 200 МПа).

Суммарная пористость и параметры пористой структуры были определены для бентонитовой глины, модифицированных сосновых опилок и материалов на их основе методом ртутной порометрии с использованием порозиметров Pascal 140 и Pascal 240.

На рисунке 37 представлены результаты исследований параметров пористой структуры активированной кальциевой бентонитовой глины Таганского месторождения. Для бентонита характерно наличие большого числа мезо- и макропор. Средний радиус пор составляет 36,3 мк.

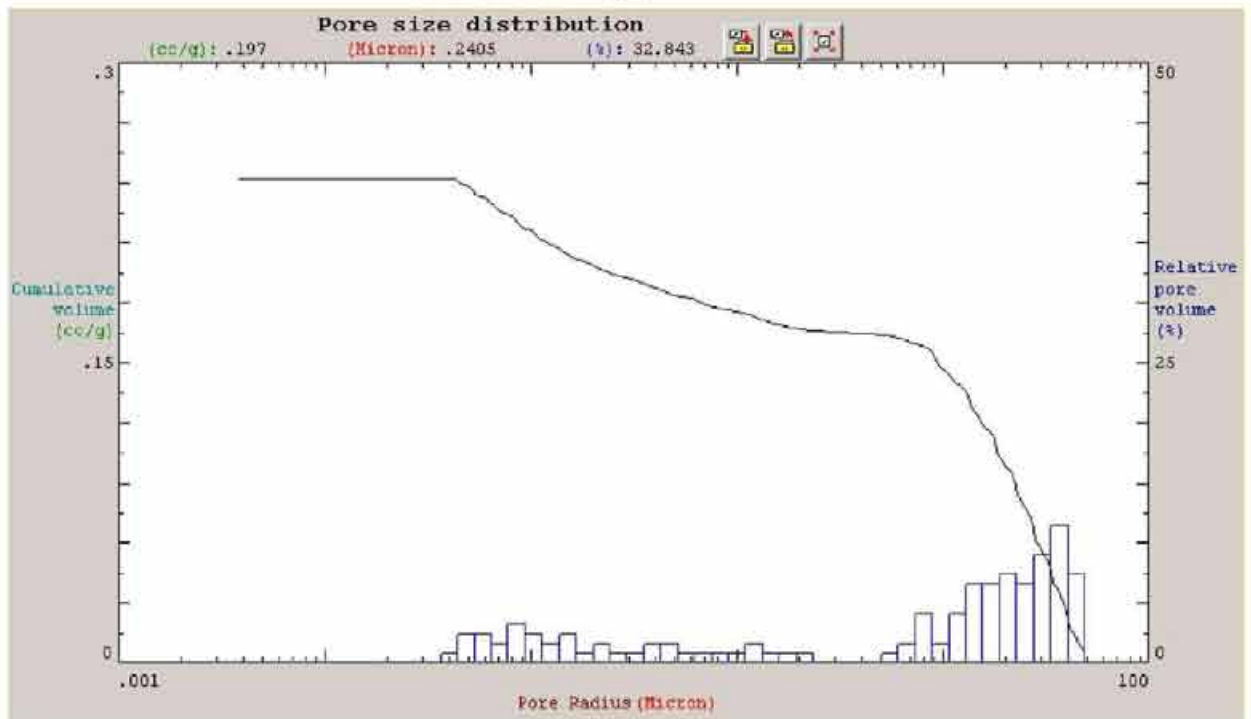


Рисунок 37 – Диаграмма распределения по размерам пор активированного кальцевого бентонита Таганского месторождения

Как видно из рисунка 38, модифицированные сосновые опилки обладают высокой порозностью с преобладанием макропор. Средний диаметр пор составляет 12,3 мк, общая порозность 72,8 %, что выше, чем у бентонитовых глин (26,1 %).

В Беноме-МС(с) на основе бентонитовой глины Хакасского месторождения преобладают макропоры и практически отсутствуют мезопоры (рисунок 39). Данный сорбент обладает максимальным общим объемом пор ($1,35 \text{ см}^3/\text{г}$). Минимальный объем пор отмечен у бентонитовой глины ($0,24 \text{ см}^3/\text{г}$, что в 4 раза меньше, чем у опилок), что может быть объяснено ее минеральной структурой. Беном-МС с Таганским бентонитом на основе сосновых и осиновых опилок характеризуются схожей величиной удельной поверхности ($1,75 \text{ м}^2/\text{г}$ и $1,74 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно), для Бенома-МС с березовыми опилками эта величина составляет $1,32 \text{ м}^2/\text{г}$.

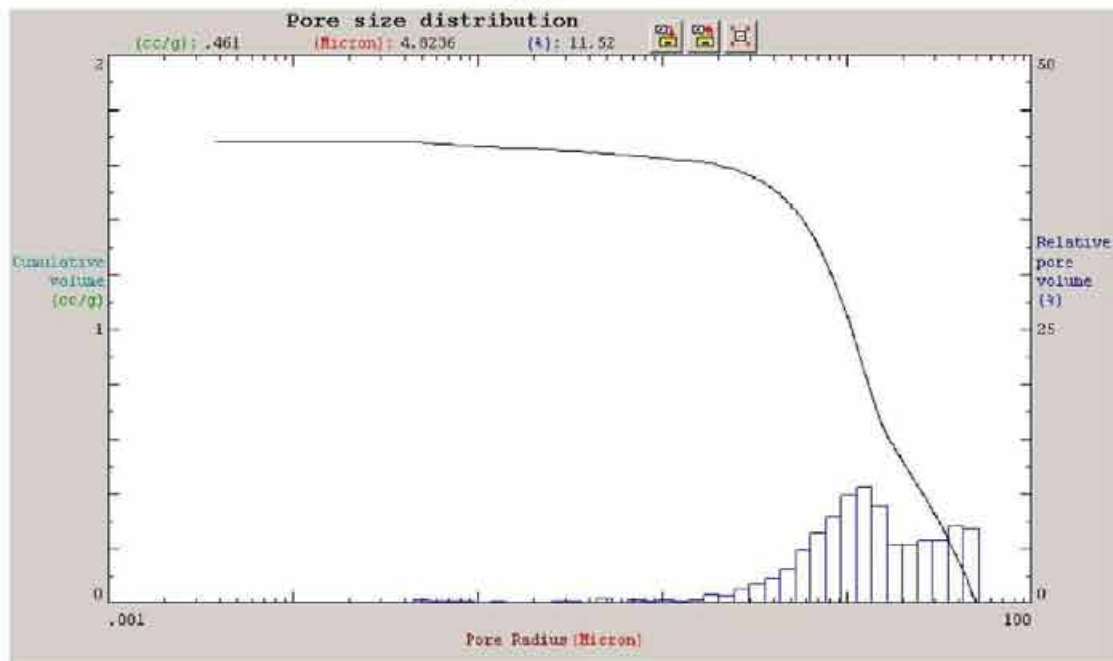


Рисунок 38 – Диаграмма распределения по размерам пор сосновых опилок, модифицированных ортофосфорной кислотой

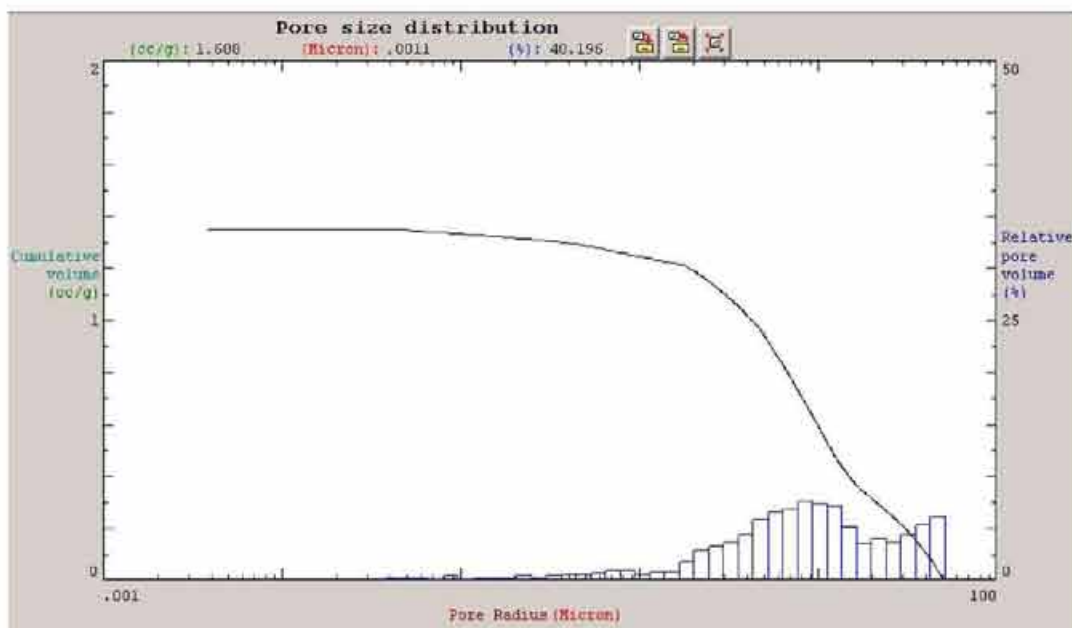


Рисунок 39 – Диаграмма распределения по размерам пор Бенума-МС(с) на основе активированного бентонита Хакасского месторождения

Необходимо отметить, что наименьшей суммарной порозностью обладает бентонитовая глина, наибольшей – модифицированные сосновые опилки и сорбент на основе березовых опилок. Для Бенума-МС на основе сосновых и осиновых опилок порозность достаточно близка и составляет 64,8 % и 64,6 % соответственно.

4.2 Очистка воды от соединений тяжелых металлов

Результаты, представленные в данном разделе, были получены на кафедре химической техники и инженерной экологии в 2004 – 2015 гг., основные из них отражены в публикациях 283 –... 289.

4.2.1 Сорбенты на основе древесных опилок

Кинетика сорбции

Для удаления из воды соединений тяжелых металлов (ионов меди и никеля) использовались материалы на основе древесных опилок, обработанные 0,5 н и 1 н растворами соляной кислот, 5% раствором ортофосфорной кислоты и гидроксидом натрия концентрацией 100, 200, 500 мг/л.

С целью определения времени достижения сорбционного равновесия были проведены исследования по изучению кинетики сорбции на древесных опилках и материалах, приготовленных из бетонитов содовой активации Таганского и Хакасского (марки 6.9) месторождений и сосновых опилок, модифицированных растворами 0,5 н соляной (Беном-МС(с)) и 5 % ортофосфорной кислот (Беном-МО(с)).

Для получения кинетических кривых сорбции в колбы емкостью 25 мл добавлялось по 100 мл водного раствора соли соответствующего металла определенной концентрации и туда же помещались навески материалов массой 1 г. Через определенные промежутки времени раствор отделяли фильтрованием и анализировали конечную концентрацию ионов меди (никеля). Величина pH составляла от 6,5 до 7.

На рисунке 40 представлены кинетические зависимости на различных видах опилок в нативной форме из раствора с концентрацией ионов меди 100 мг/л. Как видно, равновесие во всех случаях устанавливается примерно через 9-10 минут после начала сорбции. Отмечено, что наибольшей емкостью по отношению к ионам меди обладают березовые опилки (3,5 мг/г), наименьшей – осиновые (2,4 мг/г). Процесс десорбции на протяжении 47 минут не наблюдается.

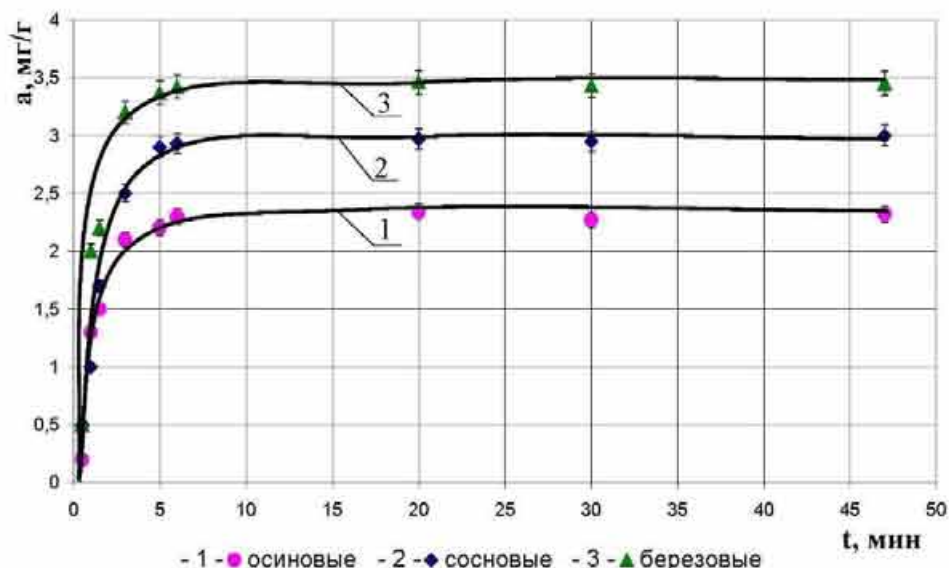


Рисунок 40 – Кинетические кривые сорбции ионов меди на древесных опилках в нативной форме

Аналогичные исследования были проведены на Беноме-МО(с) из Таганского бентонита содовой активации при различной начальной концентрации ионов меди и никеля в растворе. На рисунке 41 показаны зависимости сорбционной емкости по ионам меди и никеля от времени.

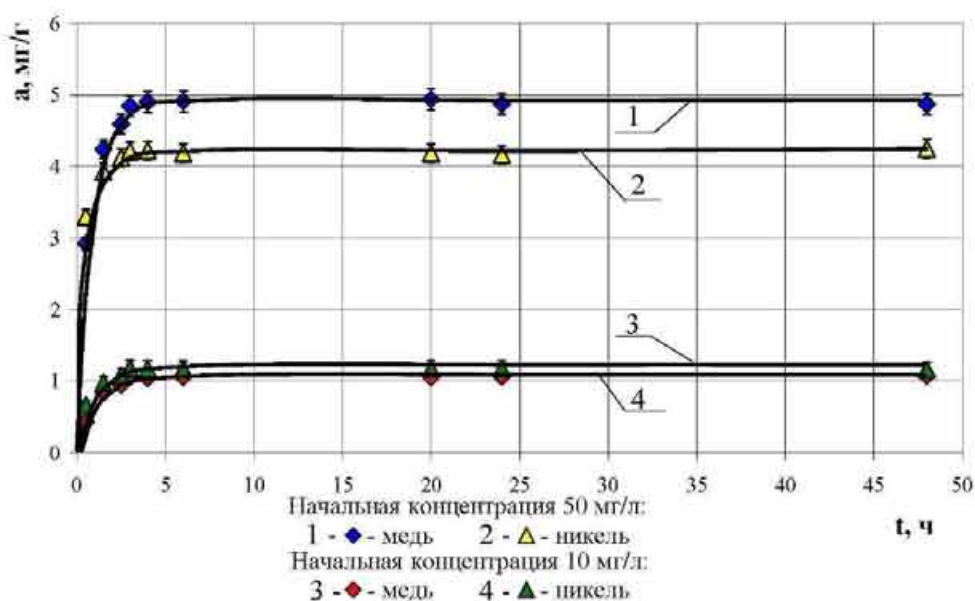


Рисунок 41 – Кинетические кривые сорбции ионов меди и никеля на Беноме-МО(с) из Таганского бентонита содовой активации

Видно, что сорбционное равновесие в распределении ионов меди и никеля между раствором и сорбентом устанавливается примерно через 4-5 минут после начала сорбции для обеих концентраций. Процесс десорбции не наблюдается.

Зависимости, полученные для Бенома-МС(с) из активированного бентонита Хакасского месторождения и сосновых опилок, представлены на рисунке 42. Время достижения сорбционного равновесия также составляет от 4 до 5 минут, процесс десорбции не наблюдается.

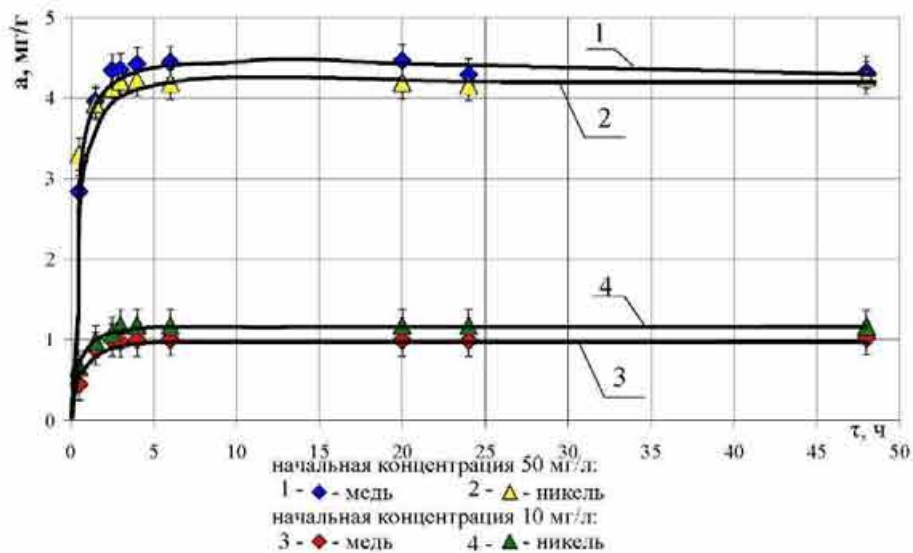


Рисунок 42 – Кинетические кривые сорбции ионов меди и никеля на Беноме-МС(с) из активированного Хакасского бентонита

Результаты исследований кинетических характеристик при использовании других модификаторов показали, что сорбционное равновесие наступает через аналогичный промежуток времени.

Статические характеристики сорбции

Изучение сорбционной емкости в статических условиях проводилось на модельных растворах с различным содержанием компонентов. Для этого в колбы емкостью 250 мл добавлялось по 100 мл водного раствора соответствующего иона определенной концентрации, и высыпалась заранее подготовленная навеска сорбента массой 1 г. Содержимое колб непрерывно перемешивалось в течение нескольких часов для выравнивания концентраций раствора в объеме и вблизи поверхности сорбента. Процесс осуществлялся на шейкере THYS2 с последующим отстаиванием и отфильтровыванием через бумажный фильтр «Синяя лента» или мембранный фильтр Millipore, с анализом осветленного раствора на содержание соответствующего компонента указанными выше методами.

Для анализа ионов меди и никеля в воде использовался метод фотоколориметрии, основанный на изменении интенсивности окраски в зависимости от концентрации иона металла. Анализ оптической плотности растворов осуществлялся на фотоколориметре типа КФК-3. Определение содержания ионов металлов осуществлялось по стандартным методикам [290, 291].

Изучение сорбции металлов на нативных и модифицированных опилках

Извлечение ионов меди и никеля производилось на нативных (немодифицированных) осиновых, березовых и сосновых опилках, а также подвергнутых модификации раствором гидроксида натрия.

Очистка воды от ионов меди

Как видно из рисунка 43, сорбция на опилках протекает согласно теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра в микропорах и изотермы относятся к типу L2 по классификации Гильса [29]. Максимальная емкость (а) отмечена для осиновых опилок (13 мг/г), наименьшая – для сосновых (3 мг/г).

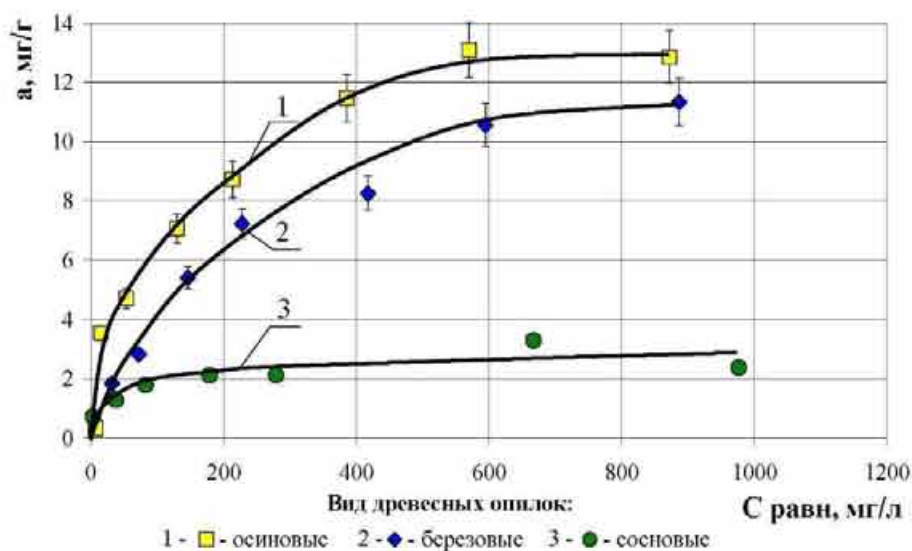


Рисунок 43 – Изотермы сорбции ионов меди древесными опилками в нативной форме

Все виды указанных опилок в дальнейшем подвергались модификации различными растворами, что приводило к изменению их физико-механических и сорбционных свойств. Эксперименты проводились также для всех трех видов опилок, полученным материалам были присвоены названия МО. На рисунке 44 в качестве примера приведены изотермы сорбции ионов меди на

модифицированных сосновых опилках (МО(с)). Аналогичные зависимости были получены при модификации березовых (МО(б)) и осиновых опилок (МО(о)).

Как видно, для материалов (1-2) характерны изотермы сорбции ионов меди типа L2 по классификации Гильса, имеющие резко возрастающий характер при низких равновесных концентрациях, что предполагает сильное межмолекулярное взаимодействие в веществе сорбата. Изотерма сорбции на образце (3) относится к типу L4, что свидетельствует о наличии в материале наряду с микропорами мезо- и макропор и, следовательно, проявлении полимолекулярной адсорбции. Исключение составляют опилки, модифицированные ортофосфорной кислотой (4), изотермы адсорбции ионов меди на которых могут быть отнесены к типу L2 и описываются теорией мономолекулярной адсорбции в микропорах. Максимальная степень извлечения ионов меди отмечена для опилок, обработанных раствором гидроксида натрия (1 г/л), и достигает 24 мг/г. Для опилок, модифицированных 1,0 н раствором соляной кислоты, сорбционная обменная емкость (СОЕ) составляет 21 мг/г. Опилки, модифицированные 5 % раствором ортофосфорной и 0,5 н раствором соляной кислот, имеют сопоставимую сорбционную емкость в широком интервале концентраций, но более низкую по сравнению с указанными выше.

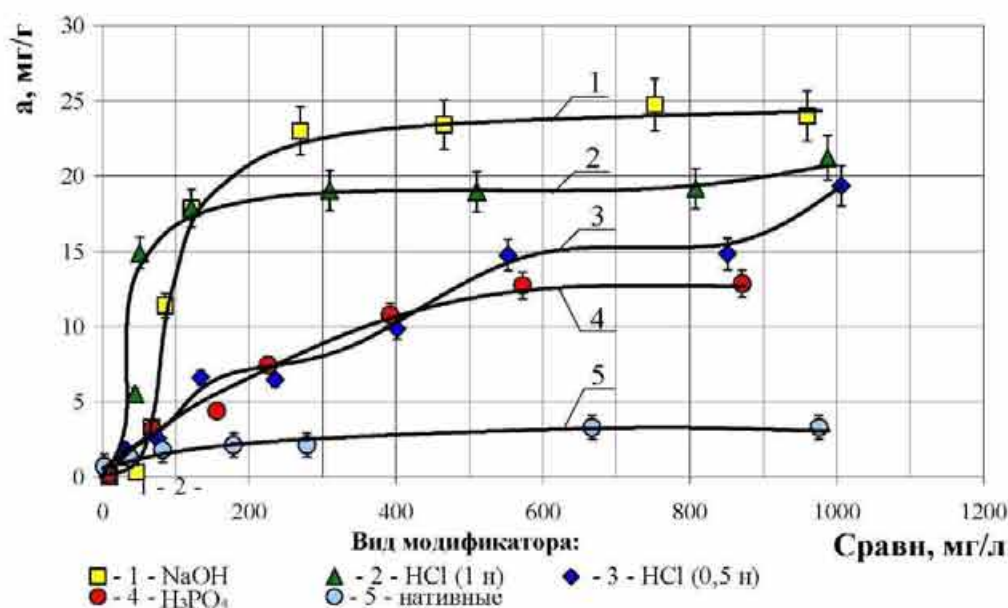


Рисунок 44 — Изотермы сорбции ионов меди модифицированными сосновыми опилками

Сравнительный анализ влияния различных способов обработки древесных опилок на их сорбционные свойства показал, что модификация увеличивает СОЕ по ионам меди в 1,5-7 раз, что можно объяснить тем, что в процессе обработки реагентами увеличивается удельная поверхность опилок, возрастает количество активных функциональных групп и их доступность для ионов металла.

Как показали исследования, обработка опилок раствором гидроксида натрия способна максимально повысить сорбционную емкость. Однако, как указывалось ранее, модификация раствором концентрацией 1 г/л приводит к разрушению материала. Поэтому наши дальнейшие исследования были направлены на поиск оптимальной концентрации данного модификатора.

Очистка воды от ионов никеля

Результаты изучения сорбционной емкости по отношению к ионам никеля представлены на рисунке 45. Максимальная степень извлечения наблюдается у материала на основе сосновых опилок МО(с), модифицированных раствором гидроксида натрия концентрацией 500 мг/л и составляет 52 мг/л. Наименьшая сорбционная емкость характерна для осиновых опилок МО(о) с концентрацией NaOH 500 мг/г (23 мг/г).

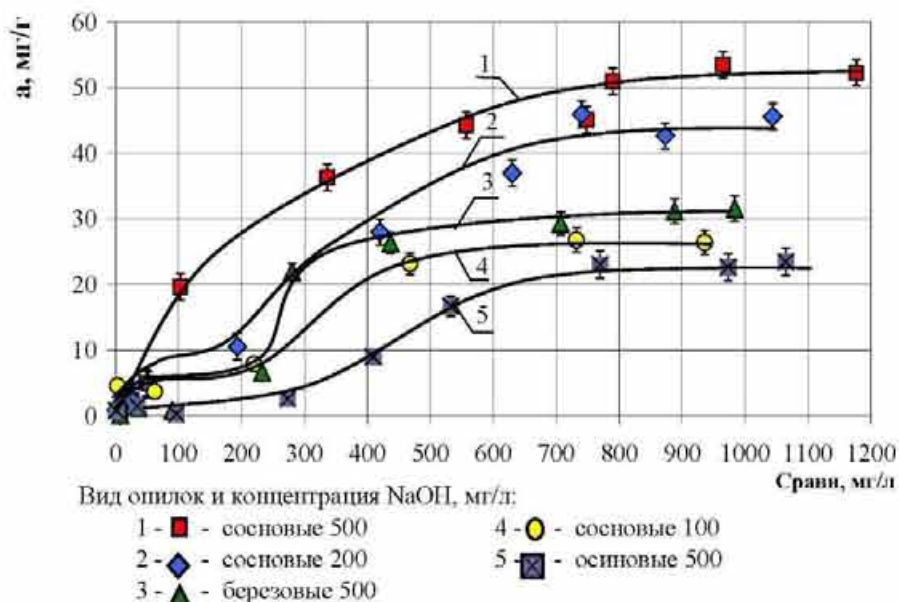


Рисунок 45 – Изотермы сорбции ионов никеля на материалах МО

Свойства полученных материалов типа МО, а также традиционно применяемых сорбентов представлены в таблице 14. По общему объему пор

полученные материалы значительно превосходят известные марки углей АГ-2 и БАУ, однако удельная площадь поверхности у них несколько меньше, чем у активированных углей. Значение сорбционной емкости по ионам никеля выше у полученных сорбентов, по ионам меди сопоставимо с активированными углями.

Таблица 14 – Свойства полученных материалов и традиционно применяемых сорбентов

Вид материала	Общий объем пор, см ³ /г	Удельная площадь поверхности (по макро- и мезопорам), м ² /г	Максимальная сорбционная емкость по ионам меди	Максимальная сорбционная емкость по ионам никеля
МО(с) (модификатор Н ₃ РО ₄ , 0,5н)	1,69	1,28	13	47
МО(с), (модификатор NaOH, 500 мг/л)	2,70	1,35	25	53
Уголь марки АГ-2	0,6	2,00	18	28
Уголь марки БАУ	1,5	1,95	30	31

Очистка воды от металлов на материалах на основе опилок и бентонитов

Изучение сорбционных характеристик полученных сорбентов по отношению к ионам металлов осуществлялось на Беноме-МО из различных опилок и бентонитовой глины Таганского и Хакасского месторождений: кальциевая содовой активации и натриевой без активации. Соотношение бентонита и опилок варьировалось: от 1:1 до 1:5.

Очистка воды от ионов меди

Результаты исследований для Бенома-МО из *сосновых* опилок (Беном-МО(с)) представлены на рисунках 45 и 46. Выявлено, что при равновесной концентрации очищаемого раствора до 200 мг/л увеличение количества натриевого бентонита в составе материала приводит к росту сорбционной емкости (рисунок 46). Однако выше данной концентрации максимальная эффективность извлечения меди характерна для Бенома-М с соотношением бентонит:опилки 1:2 (до 40 мг/г). Для сорбента с наибольшим содержанием бентонита максимальная емкость меньше и достигает 33 мг/г, что, вероятно, свидетельствует о частичном экранировании активных центров материала смолообразными продуктами. Сорбенты с содержанием опилок 3 и 5 частей соответственно показали максимальную емкость 30 мг/г и 22 мг/г.

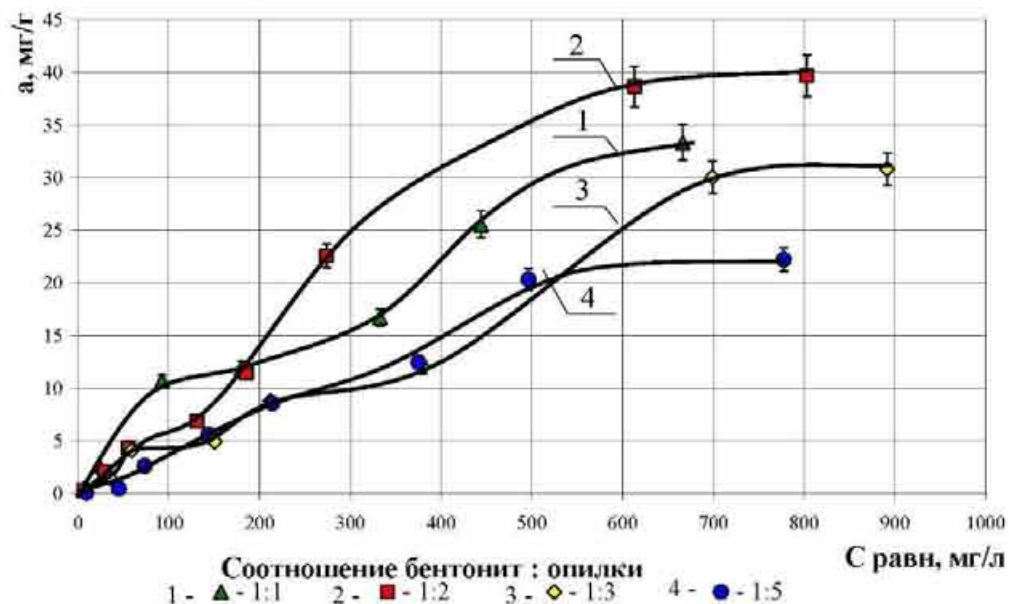


Рисунок 46 – Изотермы сорбции ионов меди на Беноме-МО(с) из натриевого бентонита

Изотермы сорбции на Беноме-МО(с) с кальциевым бентонитом содовой активации (рисунок 47) показали, что эффективность извлечения ионов меди растет пропорционально доле бентонита в составе опилок до равновесной концентрации 250 мг/л. При увеличении концентрации максимальная степень извлечения ионов меди наблюдается для сорбентов с соотношением компонентов 1:2 и 1:3, достигая 45 мг/г. Как и в предыдущем случае, при высоких равновесных концентрациях ионов меди в растворах, Беном-МО с максимальным содержанием бентонита (1:1) не показывает удовлетворительных результатов.

Сравнение полученных изотерм говорит о сопоставимой эффективности очистки воды от ионов меди на сорбенте с содоактивированным кальциевым и натриевым бентонитами.

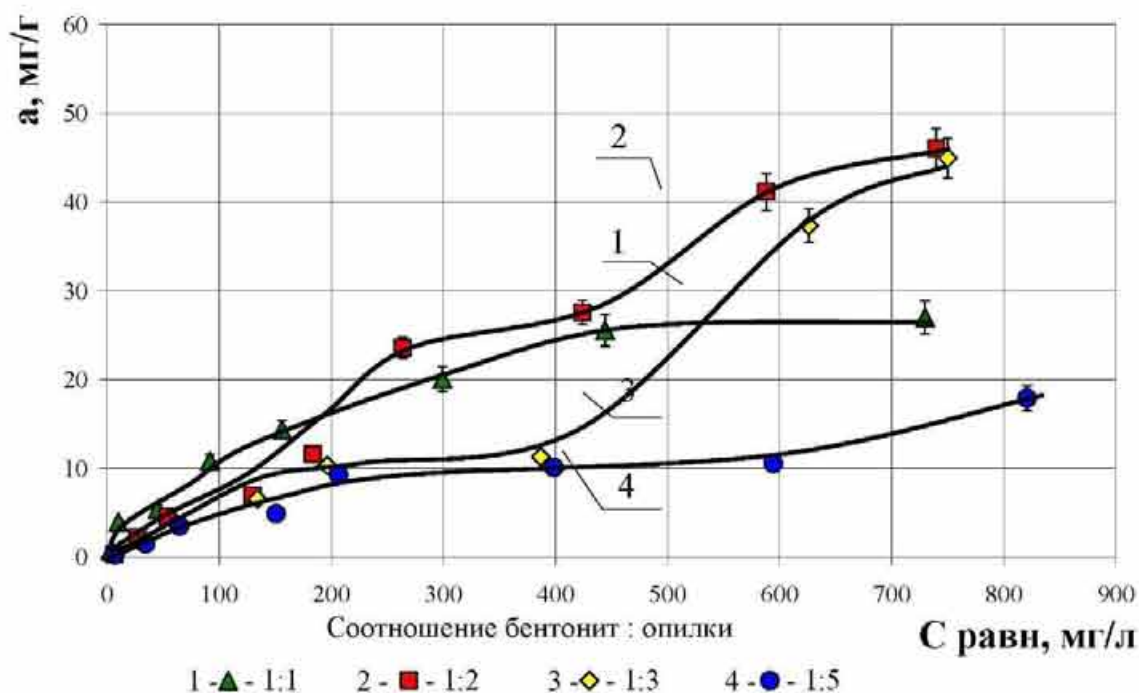


Рисунок 47 – Изотермы сорбции ионов меди на Беноме-МО(с) из кальциевого бентонита содовой активации

Для наглядности были построены зависимости максимальной сорбционной емкости Бенома-МО(с) с кальциевым и натриевым бентонитами от доли опилок в его составе (рисунок 48), на основании которых можно сделать вывод о том, что наилучшие сорбционные характеристики соответствуют содержанию бентонита в составе материалов от 25 до 35 %.

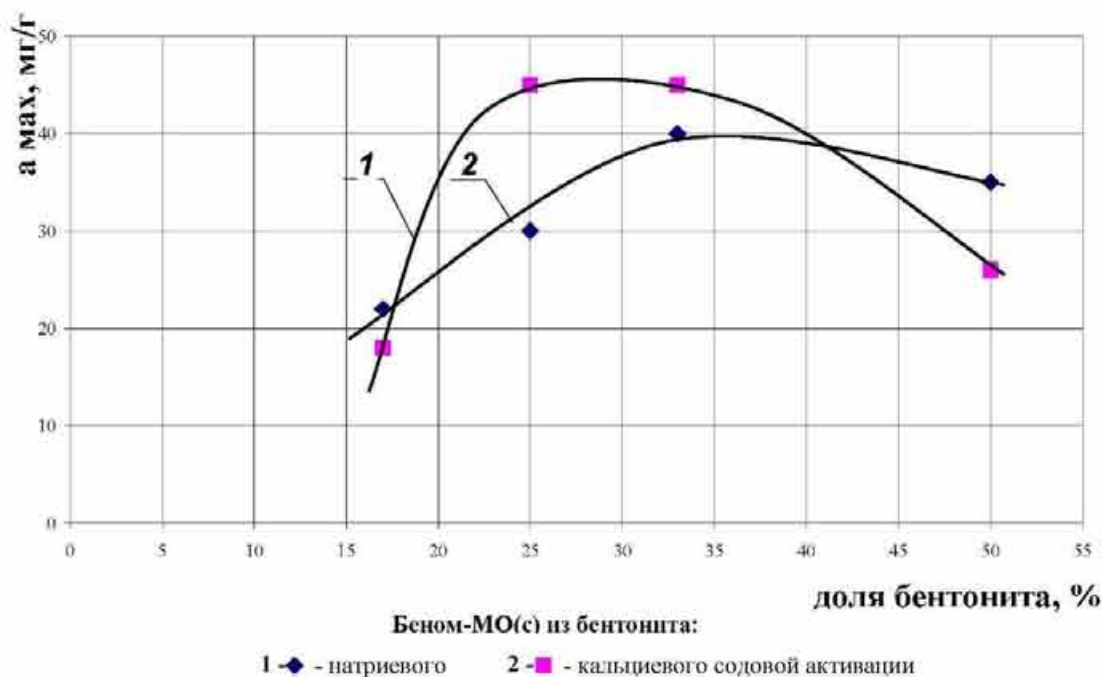


Рисунок 48 – Зависимость максимальной сорбционной емкости Бенома-МО(с) от доли бентонита в его составе

Аналогичные исследования были проведены на сорбенте из *березовых* опилок с натриевым и кальциевым бентонитом (Беном-МО(б)). Изотермы сорбции (рисунок 49) имеют L-образный характер, что определяет мономолекулярный характер сорбции.

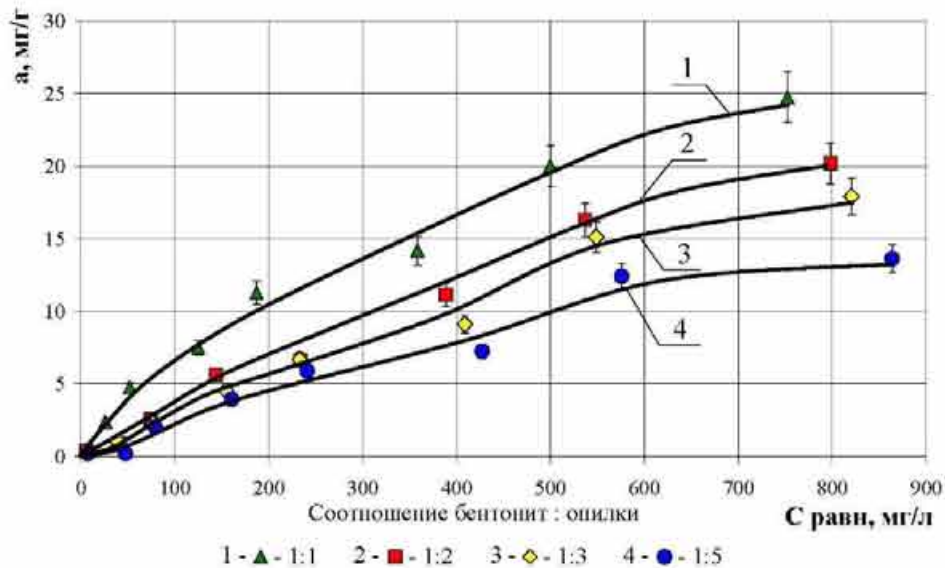


Рисунок 49 – Изотермы сорбции ионов меди на Беноме-МО(б) из натриевого бентонита

Как видно из рисунка 49, с уменьшением доли бентонитовой глины степень поглощения ионов меди снижается. Максимальная эффективность извлечения (25 мг/г), характерна для сорбента с соотношением натриевого бентонита и опилок 1:1.

Данные, полученные при использовании кальциевого бентонита содовой активации и березовых опилок при соотношении бентонит:опилки 1:2, 1:3 и 1:5 выявили схожий характер изотерм сорбции ионов меди (рисунок 50), которые можно отнести к типу L2 по классификации Гильса. При использовании соотношения 1:1 зависимость имеет другой характер и лучше описывается теорией мономолекулярной сорбции Лэнгмюра. Максимальная эффективность извлечения характерна для сорбента с соотношением бентонита и опилок 1:1 (40 мг/г).

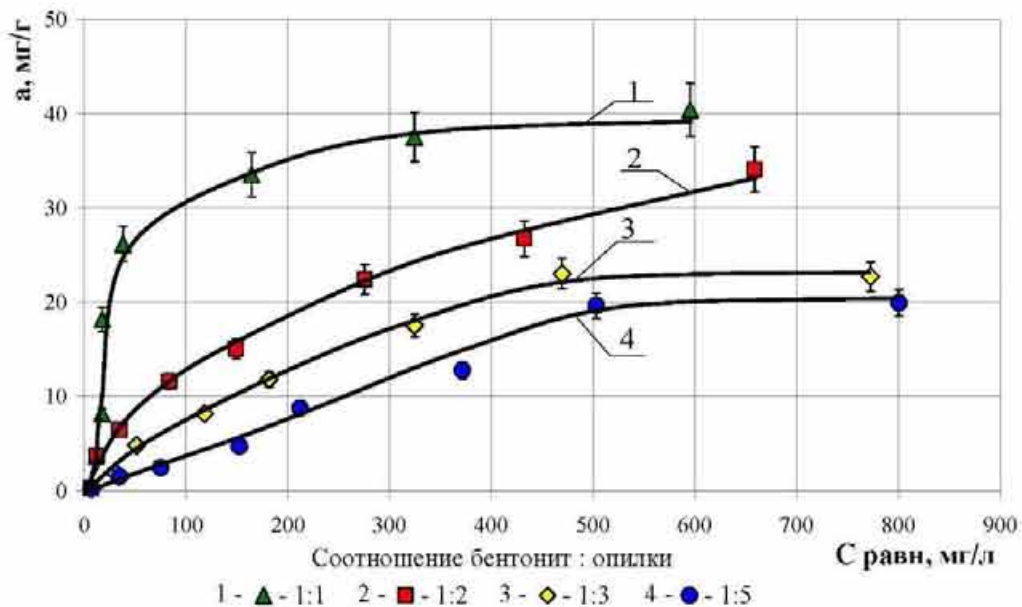


Рисунок 50 – Изотермы сорбции ионов меди на Беноме-МО(б) из кальциевого бентонита содовой активации

Из рисунка 51 видно, что для Бенома-МО(б) из березовых опилок максимальная емкость увеличивается пропорционально содержанию бентонита, что, в отличие от сосновых, предполагает отсутствие экранирования активных пор в материале.

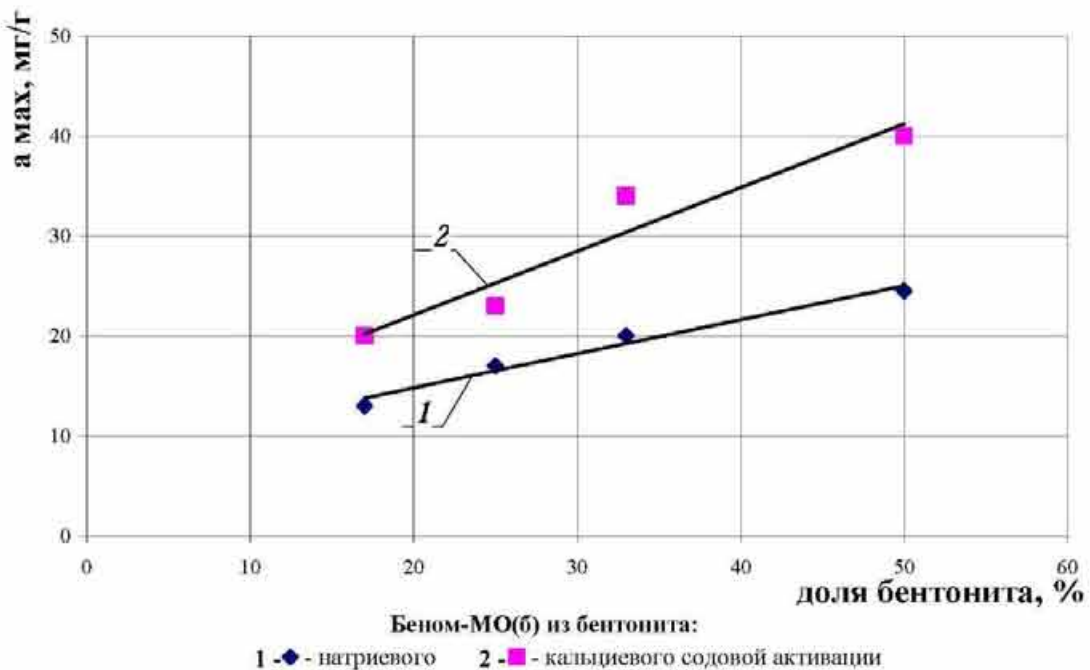


Рисунок 51 – Зависимость максимальной сорбционной емкости Бенома-МО(б) от доли бентонита в его составе

Для Бенома-МО(о) на основе *осиновых* опилок также были построены кривые сорбции ионов меди (рисунки 52-54). Как видно из рисунка 52, все

зависимости на материале из натриевого бентонита имеют L-образный характер. Максимальная степень извлечения достигает 25 мг/г для Бенома-МО(о) с содержанием бентонита 50 %, для аналогичного материала с кальциевым бентонитом содовой активации – несколько больше и равна 38 мг/г.

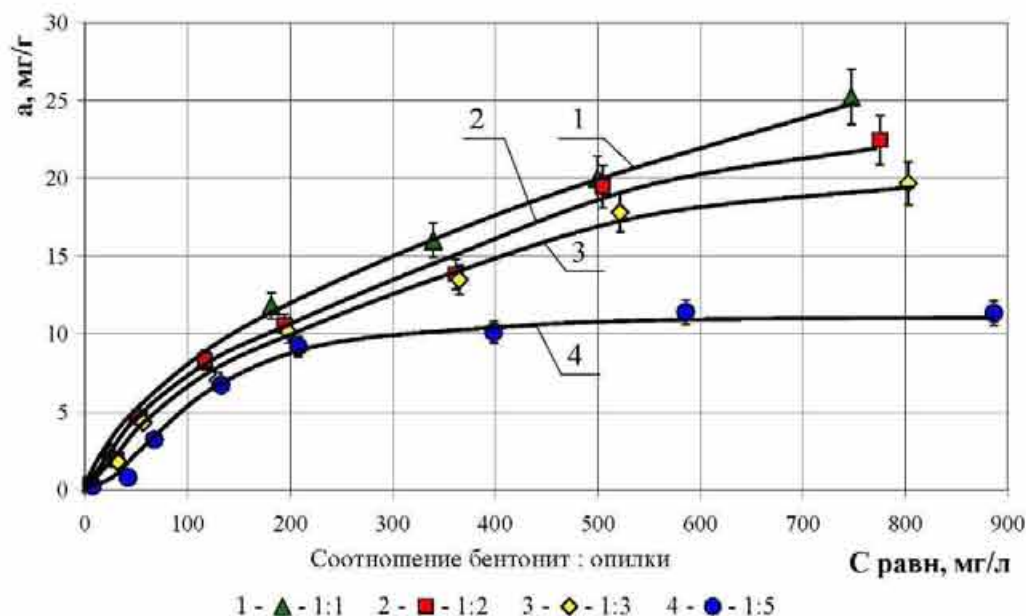


Рисунок 52 – Изотермы сорбции ионов меди на Беноме-МО(о) из натриевого бентонита

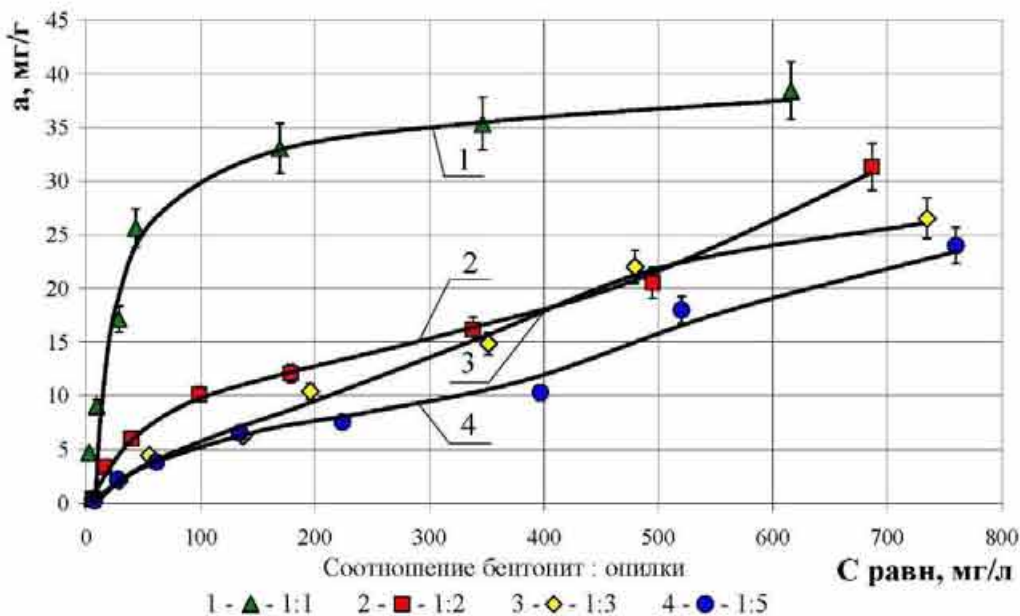


Рисунок 53 – Изотермы сорбции ионов меди на Беноме-МО(о) из кальциевого бентонита содовой активации

Таким образом, при уменьшении соотношения бентонит : опилки наблюдается незначительное снижение сорбционной емкости. Исключением является Беном-МО(о) на основе сосновых опилок, где наибольшая

эффективность сорбции ионов меди наблюдается при соотношении компонентов 1:2. Сорбционная емкость материалов, изготовленных на основе березовых и осиновых опилок, отличается незначительно.

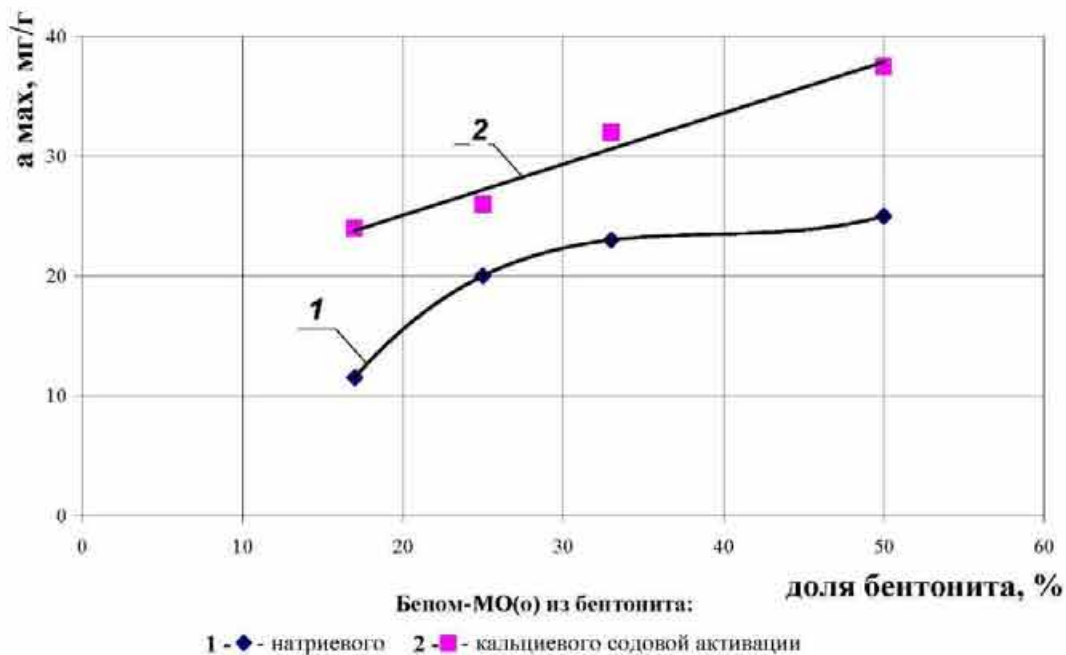


Рисунок 54 – Зависимость максимальной сорбционной емкости Бенома-МО(о) от доли бентонита в его составе

Для группы материалов Беном-М, полученных на основе различных опилок и Хакасского бентонита, были получены зависимости, представленные на рисунках 55 – 57.

На рисунке 55 приведены изотермы сорбции ионов меди на материалах из сосновых опилок, модифицированных растворами 1,0 н, 0,5 н соляной, 5 %-й ортофосфорной кислоты и 0,5% раствором гидроксида натрия. Как видно, наибольшей сорбционной емкостью по отношению к ионам меди обладает Беном-МН(с) на основе модифицированных раствором гидроксида натрия опилок, его максимальная емкость достигает 40 мг/г. Однако указанный сорбент быстро разрушается в водной среде, что затрудняет его практическое использование. Для материалов с обработкой 0,5 н и 1 н растворами соляной кислоты сорбционная емкость оказалась близкой и достигает значения 36 мг/г. Поэтому для меньшего расхода реагентов более целесообразно использовать в качестве модификатора 0,5 н раствор соляной кислоты. Минимальным значением сорбционной емкости (33 мг/л) обладает материал с опилками, модифицированными ортофосфорной кислотой (Беном-МО(с)).

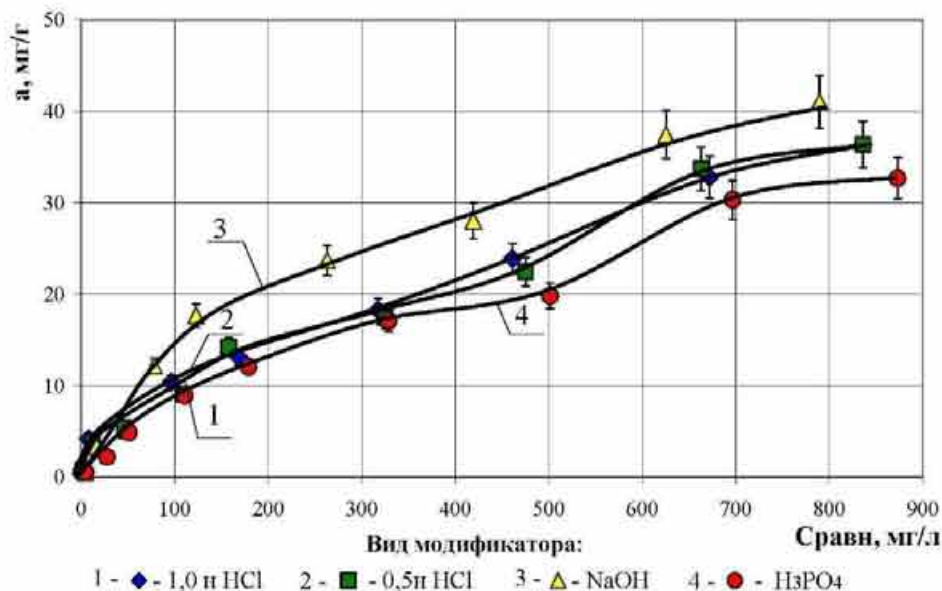


Рисунок 55 – Изотермы сорбции ионов меди на Беноме-М(с) из Хакасского активированного бентонита

Также была изучена сорбция ионов меди Беномом-М на основе других опилок (осиновых и березовых) с Хакасским бентонитом. Модификаторами в этом случае также были выбраны 0,5 н и 5 % растворы соляной и ортофосфорной кислот (рисунок 56).

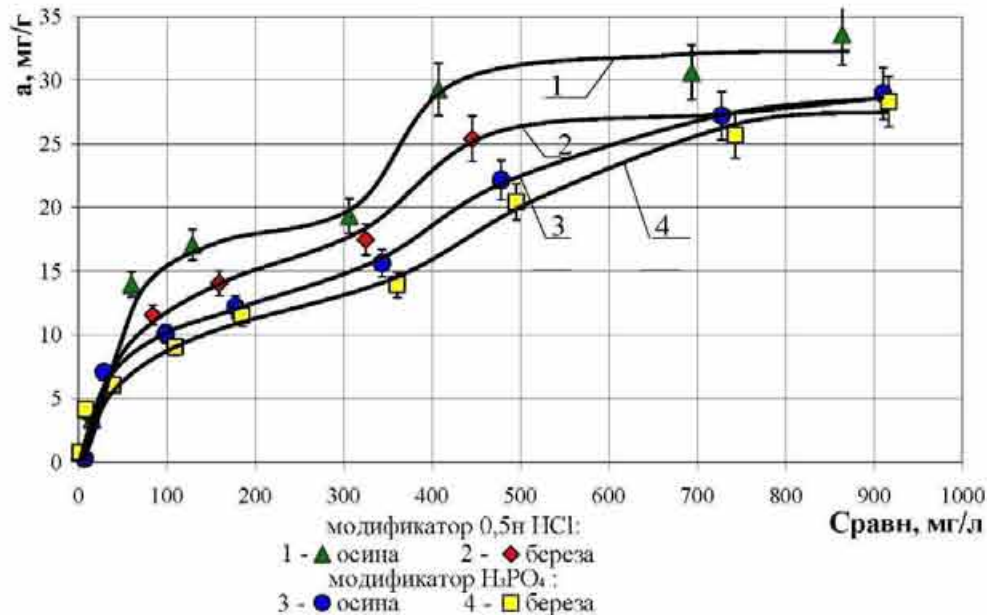


Рисунок 56 – Изотермы сорбции ионов меди на Беноме-МО(о) и Беноме-МО(б) из Хакасского активированного бентонита

Как видно из рисунка 56, наибольшей емкостью (33 мг/г) обладает Беном-М на основе осиновых опилок, модифицированных 0,5 н раствором соляной кислоты, для остальных максимальная емкость примерно одинакова и составляет 28 мг/г. Для всех материалов характерны изотермы сорбции типа L4 по

классификации Гильса, что свидетельствует о смешанной структуре и наличии микро- и макропор.

Очистка воды от ионов никеля

На следующем этапе была изучена сорбция *ионов никеля* на Беноме-М из активированного бентонита Хакасского и Таганского марки 6.9 месторождений и сосновых опилок, модифицированных раствором ортофосфорной кислоты. Как видно из рисунка 57, изотермы 2 и 3 имеют схожий характер, их можно отнести к типу L2, описываемому теорией мономолекулярной сорбции Лэнгмюра. Кривая сорбции для материала на основе опилок, обработанных раствором соляной кислоты, несколько отличается, она имеет резко возрастающий участок при равновесной концентрации очищаемого раствора свыше 400 мг/л, что свидетельствует о неограниченной адсорбции в диапазоне начальных концентраций до 1000 мг/л. Максимальной емкостью в изученном диапазоне концентраций по отношению к ионам никеля обладает Беном-МС(с), его емкость достигает 45 мг/г.

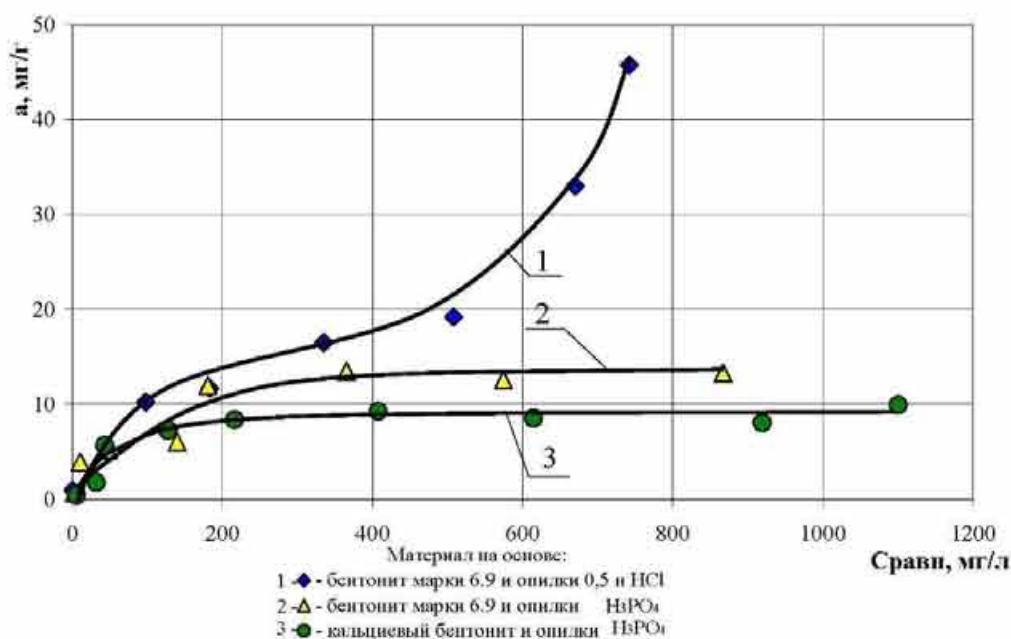


Рисунок 57 – Изотермы сорбции ионов никеля на Беноме-М(с) из бентонита различных месторождений

По кривым 2 и 3 можно сделать вывод о том, что вид бентонита практически не влияет на сорбционную емкость: для Бенома-МО с Таганским и Хакасским бентонитами и сосновыми опилками она оказалась достаточно близкой (9 и 13 мг/г соответственно).

На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что для приготовления сорбента Беном-МО лучше использовать сосновые опилки, а в качестве модификатора – 0,5 н раствор соляной кислоты. При этом вид бентонита практически не оказывает влияния на степень извлечения ионов тяжелых металлов. Эффективной альтернативой для удаления ионов меди и никеля из воды является сорбент типа МО, полученный при обработке древесных опилок гидроксидом натрия.

Динамические характеристики сорбции

Для изучения очистки воды в динамических условиях использовались лабораторные сорбционно-ионообменные установки, в которых в качестве загрузки применялись исследуемые материалы. Фильтрация растворов осуществлялась под действием гидростатического столба жидкости или создания вакуума под фильтрующей загрузкой. В каждом случае масса загружаемого материала составляла 20 г., а высота слоя – от 25 до 30 см.

На протяжении экспериментов отбирались пробы фильтрата для анализа, контролировался его расход, измерялось время фильтрования.

Определение полной динамической емкости сорбентов проводили *по методике* [292] и *графическим* методом, который заключается в построении зависимости

$$Q=f(C_n-C_k),$$

где Q – общий объем фильтрата, пропущенный через материал до уравнивания концентраций фильтрата и рабочего раствора, л;

C_n , C_k – концентрации соответственно определяемого компонента в рабочем растворе и в фильтрате, мг/л.

Интегрирование полученных математических зависимостей по оси (C_n-C_k) в заданных пределах определяет полную динамическую обменную емкость исследуемого материала.

Изучение сорбционной емкости в динамических условиях на Беноме-МО(с) проводилось с использованием бентонитовых глин Таганского месторождения и Беноме-МС(с) с Хакасским бентонитом марки 6.9, поскольку они имеют достаточно высокие прочностные характеристики и объем пор при сопоставимой сорбционной емкости по отношению к ионам тяжелых металлов.

Очистка воды от ионов меди

На рисунке 58 представлены результаты изучения динамической обменной емкости при начальной концентрации ионов меди 50 мг/л и 10 мг/л для сорбента из Таганского бентонита. Степень извлечения ионов меди больше при использовании материала с активированным кальциевым бентонитом, (максимальное значение 70 %) для исходной концентрации ионов меди в растворе 10 мг/л. Материал с натриевым неактивированным бентонитом для аналогичной начальной концентрации имеет более низкую степень извлечения – порядка 50 %, которая снижается до 20 % уже при удельном объеме 0,75 л/г. При увеличении начальной концентрации раствора до 50 мг/л наибольшая эффективность составляет 55 % для Бенома-М с кальциевым бентонитом, и 50 % – для материала с натриевым. При этом для сорбента с натриевой бентонитовой глиной эффективность очистки воды снижается более резко.

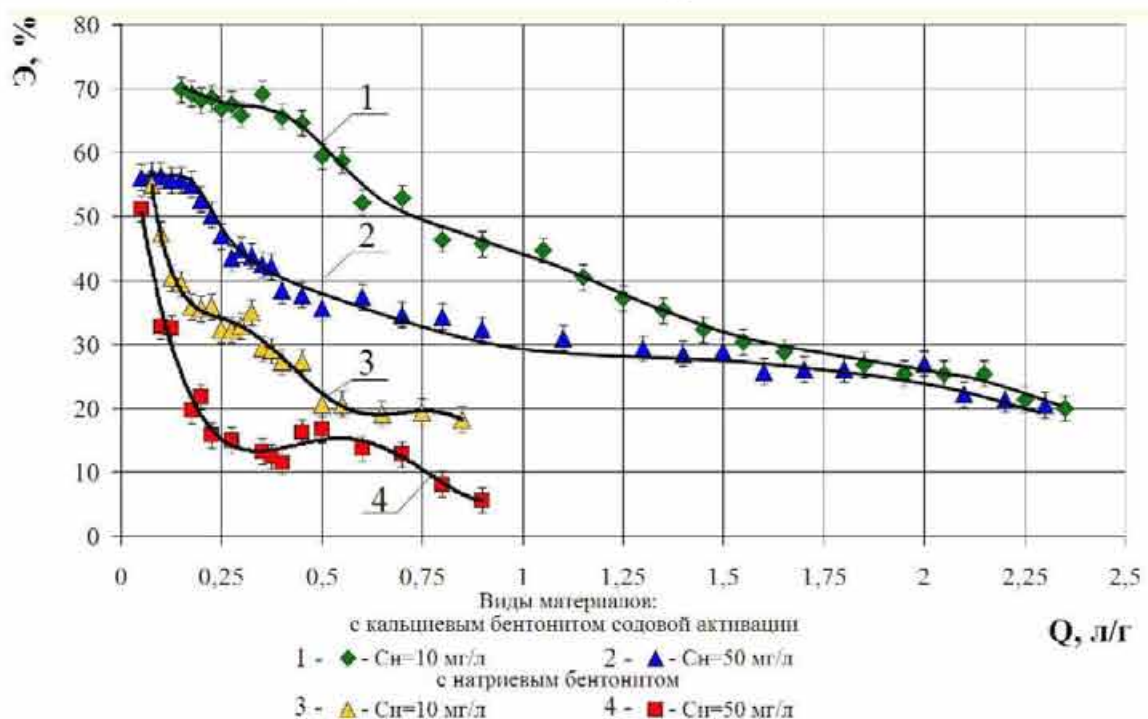


Рисунок 58 – Зависимость эффективности удаления (Э) ионов меди из воды от удельного объема (Q) раствора на Беноме-МО(с) из Таганских бентонитов

Аналогичные исследования были проведены при начальной концентрации ионов меди 10 мг/л для Бенома-МС(с) с активированным бентонитом Хакасского месторождения. Зависимость эффективности извлечения ионов меди от удельного объема раствора на данном материале представлена на рисунке 59. При

пропускании первых порций раствора через материал эффективность извлечения ионов меди достигает 95 %, что выше, чем при использовании в составе материала Таганского бентонита и опилок, модифицированных ортофосфорной кислотой. Затем она начинает плавно снижаться и при удельном объеме 1,5 л/г достигает значения 5 %. Таким образом, в данном случае при увеличении степени извлечения ионов меди, происходит некоторое уменьшение пропущенного удельного объема раствора, а следовательно и продолжительности фильтроцикла по сравнению с материалом из Таганского бентонита.

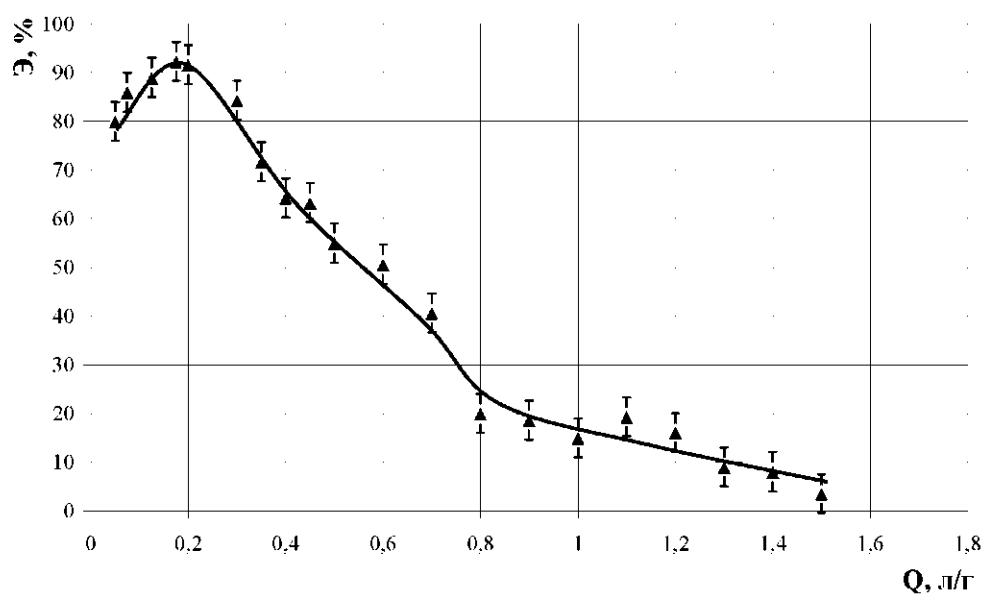


Рисунок 59 – Зависимость эффективности удаления (Э) ионов меди из воды ($C_{\text{и}}=10$ мг/л) от удельного объема (Q) раствора на Беноме-МС(с) из активированного Хакасского бентонита

Для восстановления сорбционной способности Бенома-МО на основе кальциевого Таганского бентонита содовой активации и сосновых опилок, а также для Бенома-МС из активированного Хакасского бентонита и сосновых опилок после пропускания раствора с концентрацией ионов меди 10 мг/л была проведена регенерация раствором гидрокарбоната натрия концентрацией 100 мг/л.

В дальнейшем при сорбции на регенерированных сорбентах была изучена эффективность извлечения ионов тяжелых металлов в зависимости от удельного объема раствора, определено время защитного действия, принятое за достижение 50%-го эффекта очистки и достижения полной динамической емкости по ионам меди и никеля.

На рисунке 60 показана продолжительность времени защитного действия (время достижения 50 %-го эффекта очистки) Беномов-М по ионам меди с регенерацией и без нее.

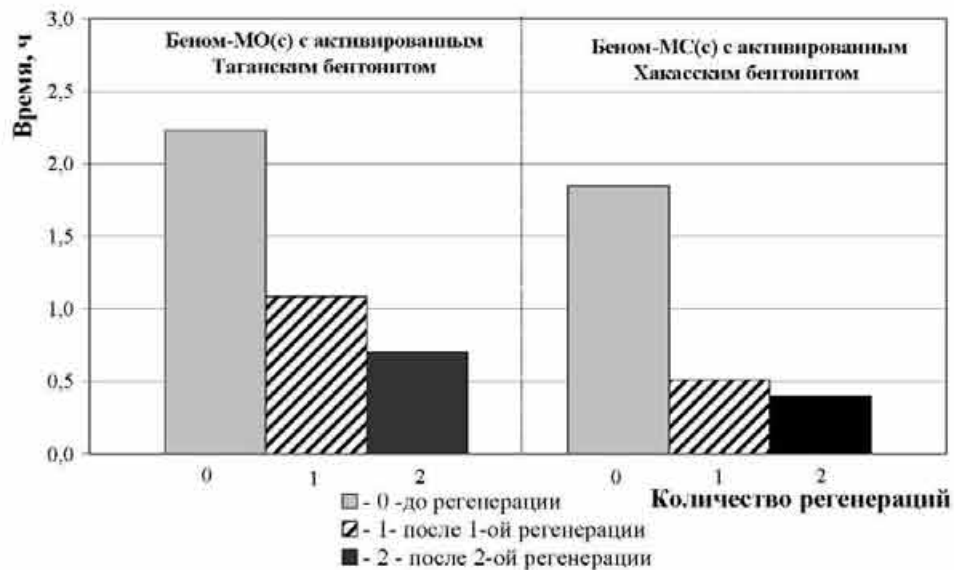


Рисунок 60 – Зависимость времени защитного действия от количества регенераций Бенома-М по ионам меди

Время защитного действия фильтра до регенерации для Бенома-МО(с) составляет 2,33 ч, что несколько превышает аналогичное значение (1,85 ч) для Бенома-МС(с). После двух регенераций время снижается значительно (более чем в 2 раза для обоих материалов).

Как видно из рисунка 61, время достижения полной динамической емкости больше также у Бенома-МО(с) (9,55 ч). После проведения первой регенерации отмечено резкое снижение времени фильтроцикла с 9,55 ч до 3,95 ч. После проведения первой и второй регенерации время достижения полной динамической емкости стабилизируется, что позволяет предположить возможность дальнейших регенераций. Для Бенома-МС(с) с Хакасским бентонитом и сосновыми опилками продолжительность фильтроцикла меньше и составляет 5,1 ч. После проведения регенераций время достижения полной динамической емкости также снижается.

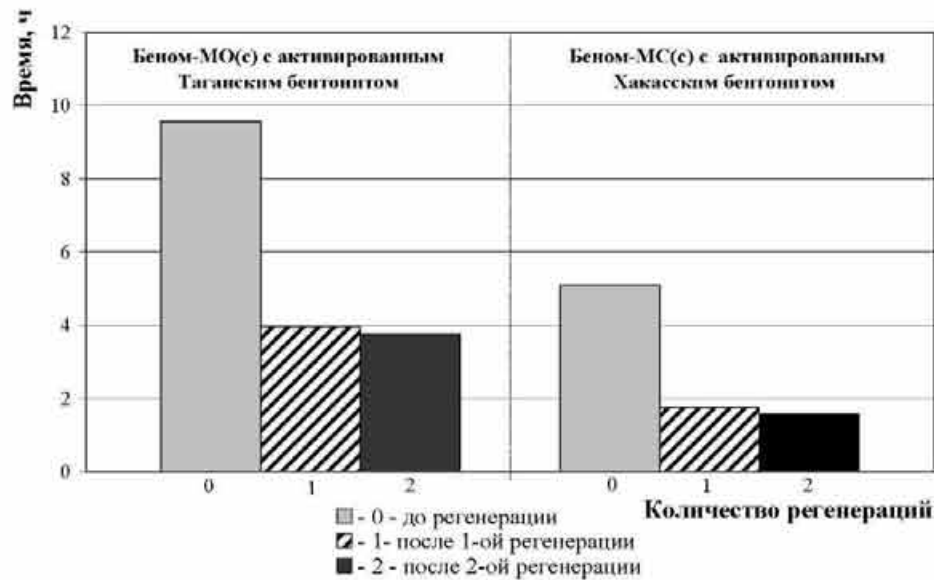


Рисунок 61 – Зависимость времени достижения полной динамической емкости от количества регенераций Беноста-М по ионам меди

Также была изучена эффективность извлечения ионов меди на древесных опилках, модифицированных ортофосфорной, соляной кислотами, гидроксидом натрия; и опилках в нативной форме (рисунок 62). Из рисунка видно, что опилки без нанесения бентонитовой глины обладают меньшим значением пропущенного удельного объема и эффективности, чем у Беноста-М, у материала МО степень извлечения ионов меди достигает 75 % и 64 % соответственно при использовании в качестве модификатора соляной и ортофосфорной кислот, для опилок в нативной форме – 65 %.

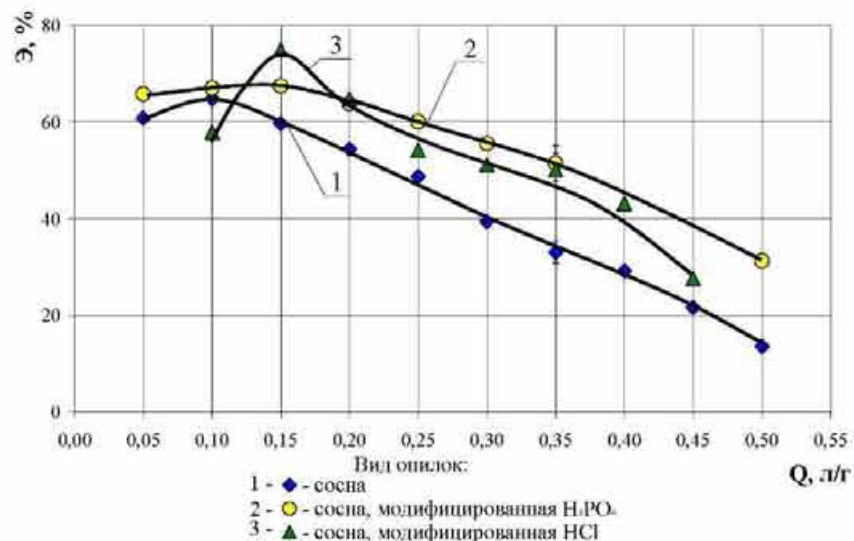


Рисунок 62 – Зависимость эффективности извлечения (Э) ионов меди ($C_H=10$ мг/л) от удельного объема (Q) раствора на модифицированных сосновых опилках и в нативной форме

Можно сделать вывод о том, что модифицированные сосновые опилки (МО(с)) можно применять для очистки сточных вод, однако фильтроцикл будет непродолжителен.

Очистка воды от ионов никеля

Время защитного действия фильтра для Бенома-МО(с) с Таганским бентонитом при очистке от ионов никеля составляет 0,8 ч (рисунок 63). После проведения регенераций оно снижается до 0,57 ч.

Для Бенома-МС(с) с Хакасским бентонитом время защитного действия составило 1,27 ч, что ниже аналогичного значения по ионам меди. После первой регенерации время не изменяется, а после второй отмечено его увеличение до 1,53 ч. Отмечено, что при этом эффективность извлечения ионов никеля до регенерации достаточно близка степени извлечения как после первой, так и после второй регенераций.

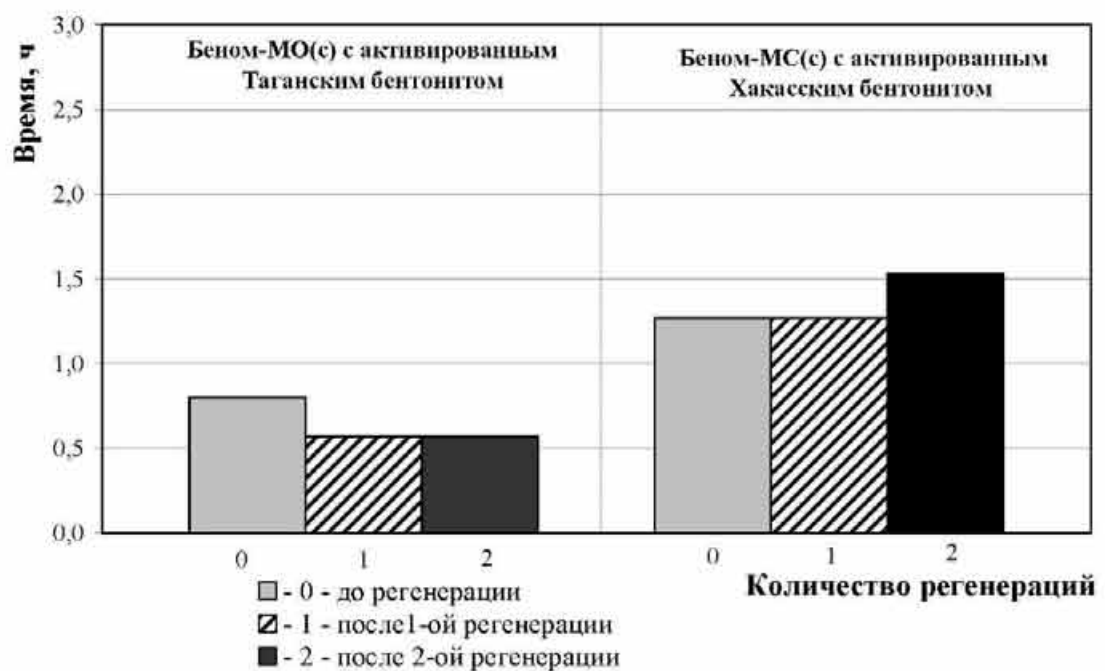


Рисунок 63 — Зависимость времени защитного действия от количества регенераций Бенома-М по ионам никеля

Полная емкость Бенома-МО(с) с Таганским бентонитом при очистке от ионов никеля достигается за 4,46 ч до проведения регенераций, после первой регенерации оно снижается до 3,76 ч, после второй – до 2,55 ч (рисунок 64).

Свежеприготовленный Беном-МС(с) с Хакасским бентонитом исчерпывает свою емкость также за 4,46 ч, при этом проведение регенераций не приводит к

изменению времени достижения полной емкости – оно составляет в обоих случаях 3,98 ч, что позволяет проводить дальнейшие регенерации материала.

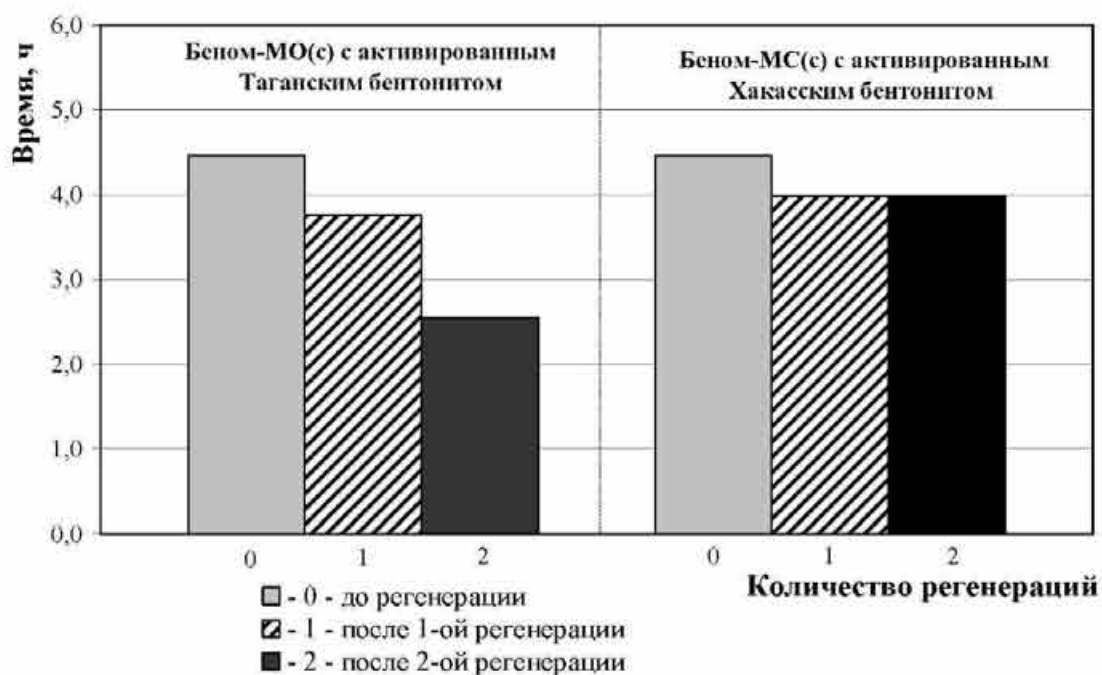


Рисунок 64 – Зависимость времени достижения полной динамической емкости от количества регенераций Бенот-М по ионам никеля

Проведенные исследования показали возможность использования гидрокарбоната натрия в качестве регенерационного раствора с сохранением сорбционных свойств Бенот-М. Однако после регенераций для ионов меди отмечено снижение продолжительности фильтроцикла в среднем в 2 раза, что может быть учтено в технологической схеме при использовании ряда последовательно расположенных колонн.

Эффективность извлечения ионов никеля при начальной концентрации 10 мг/л Бенотом-МС(с) на основе Хакасского бентонита достигает 98 % при пропускании первых порций раствора (рисунок 65), что несколько выше, чем для ионов меди. Затем она резко снижается и при удельном объеме 1,3 л/г достигает значения 10 %. В данном случае, как и для ионов меди, при использовании Хакасского бентонита, степень извлечения ионов никеля увеличивается, однако уменьшается пропущенный удельный объем раствора. Для сорбента на основе Таганского бентонита и модифицированных ортофосфорной кислотой сосновых опилок эффективность извлечения ионов никеля ниже и в максимуме достигает 68 %.

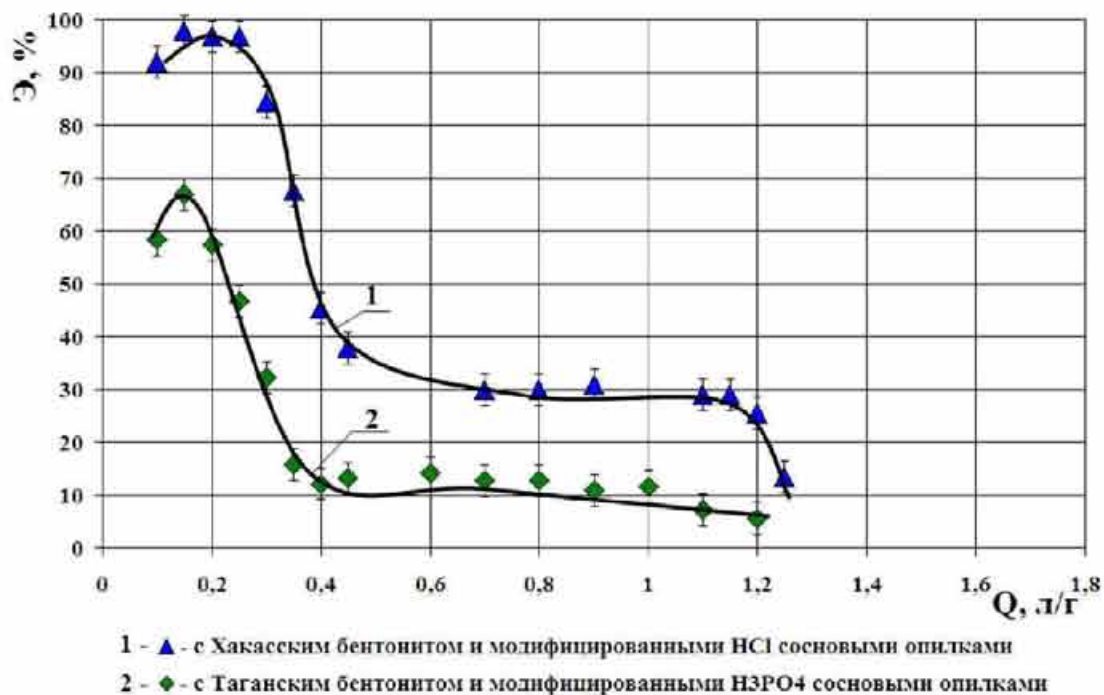


Рисунок 65 – Зависимость эффективности извлечения ($\mathcal{E}$) ионов никеля ($C_{\text{н}}=10$ мг/л) от удельного объема (Q) раствора на Беноме-МС(с)

Аналогичные эксперименты по очистке воды от ионов никеля были проведены на сосновых опилках, модифицированных раствором гидроксида натрия концентрацией 500 мг/л (сорбент МО(с)).

Для восстановления сорбционных свойств материала были проведены регенерации: раствором гидрокарбоната натрия и гидроксида натрия. На регенерированном сорбенте также была изучена эффективность извлечения ионов никеля в зависимости от удельного объема пропущенного раствора. Результаты экспериментов приведены на рисунках 66 и 67.

Из рисунка 66 видно, что наибольшая степень извлечения (75%) соответствует пропусканию первых порций раствора, после чего плавно снижается до 5 % при значении удельного объема фильтрата 1,2 л/г. После проведения первой регенерации раствором гидрокарбоната натрия начальная эффективность снизилась на 20 %, после второй – на 15 %.

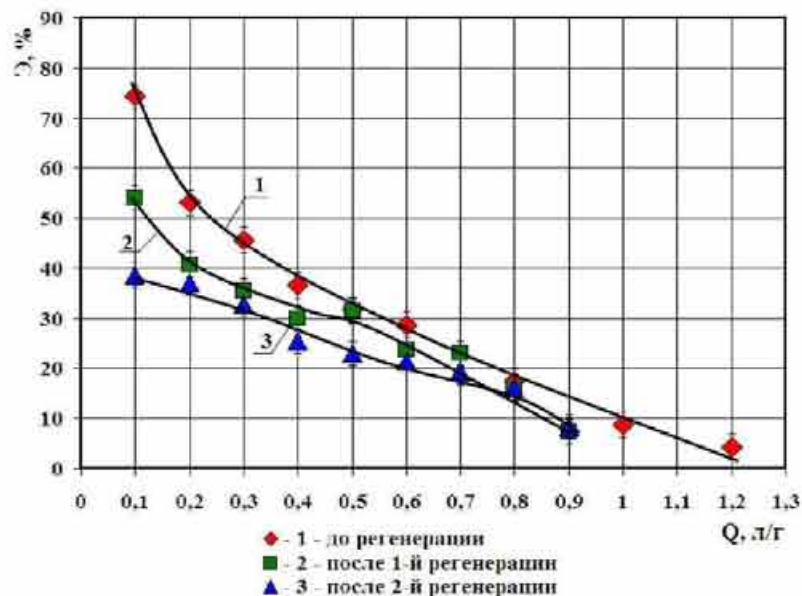


Рисунок 66 – Зависимость эффективности извлечения (Э) ионов никеля из воды от удельного объема фильтрата (Q) для материала МО(с) при регенерации раствором гидрокарбоната натрия

При регенерации раствором гидроксида натрия максимальная эффективность очистки изменяется незначительно и составляет около 70 % после первой и второй регенерации. Зависимости, как и в предыдущем случае, имеют убывающий характер.

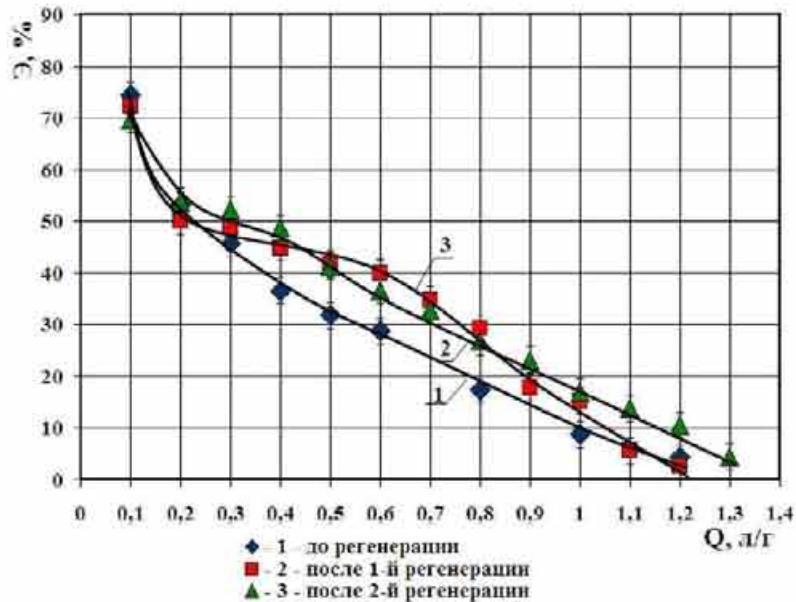


Рисунок 67 – Зависимость эффективности извлечения (Э) ионов никеля из воды от удельного объема фильтрата (Q) для материала МО(с) при регенерации раствором гидроксида натрия

Для материалов МО(с) с модификатором гидроксидом натрия (500 мг/л) были построены зависимости эффективности извлечения ионов никеля от времени, из которых определено, что для свежеприготовленного сорбента через

13 мин эффективность очистки составила менее 50 %, через 65 мин – 4%. Полная динамическая емкость свежеприготовленного сорбента достигается примерно через 70 минут, а после первой и второй регенерации – через 53 минуты.

При использовании в качестве регенерационного раствора гидроксида натрия концентрацией 100 мг/л эффективность очистки в первые 10 мин снижается резко, затем – более плавно. Отмечено, что регенерация незначительно влияет на время достижения полной динамической емкости: для свежеприготовленного сорбента она составляет около 80 минут, для регенерированных – около 70.

Таким образом, после двух циклов регенерации гидрокарбонатом натрия очистка от ионов никеля протекает с максимальной эффективностью 38%, а при регенерации гидроксидом натрия аналогичное значение составляет около 55 %, при этом эффективность не снижается от количества циклов. Поэтому восстановление сорбционных свойств материалов МО(с), модифицированных гидроксидом натрия, целесообразнее проводить раствором гидроксида натрия концентрацией 100 мг/л.

По полученным зависимостям были определены основные параметры очистки в динамических условиях.

На рисунке 68 показана продолжительность времени защитного действия фильтра в зависимости от числа регенераций на материале МО(с) с модификатором гидроксидом натрия при очистке от ионов никеля с начальной концентрацией 1 мг/л. Время достижения эффекта очистки, равного 50 %, как и в предыдущих случаях, было принято как время защитного действия фильтра.

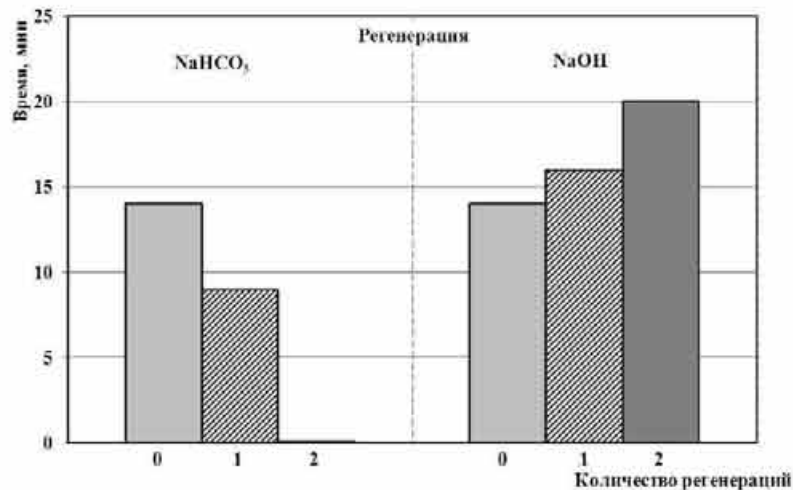


Рисунок 68 – Зависимость времени защитного действия фильтра от количества регенераций материала МО(с) по ионам никеля

Как видно из рисунка 68, после проведения двух регенераций раствором гидрокарбоната натрия требуемой эффективности (50 %) не достигается, что говорит о нецелесообразности использования данного регенерационного раствора.

При регенерации раствором гидроксида натрия время защитного действия свежеприготовленного сорбента составило 14 мин, после проведения двух регенераций раствором гидроксида натрия – увеличилось до 20 мин.

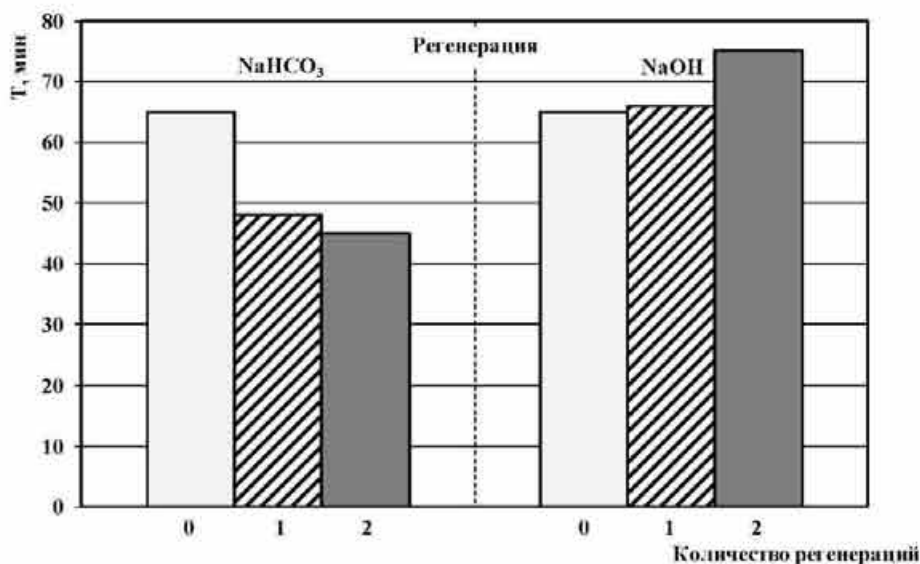


Рисунок 69 – Зависимость времени достижения полной динамической емкости сорбента МО(с) от количества регенераций

Аналогично было определено время достижения полной динамической емкости сорбентов МО(с), которое до регенерации составило 65 мин в обоих вариантах (рисунок 69). После проведения двух регенераций время достижения полной динамической емкости в первом варианте снизилось до 45 мин, во втором

– увеличилось до 75 мин, что могло быть вызвано дополнительной модификацией опилок в результате проведения процесса регенерации.

Таким образом, для извлечения ионов меди и никеля из воды могут быть использованы материалы на основе активированного карбонатом натрия Хакасского бентонита (Беном-МС(с)), имеющие максимальную эффективность очистки (до 90 %), а также сорбент из активированных гидроксидом натрия сосновых опилок (МО(с)) с эффектом очистки до 75 %.

Удаление металлов из сточных вод гальванического производства

Для определения эффективности извлечения металлов из сточных вод машиностроительных предприятий города Барнаула были проведены соответствующие исследования. Вода, отобранная из колодцев системы канализования производственных стоков после предварительной механической очистки, пропусклась через фильтр с загрузкой из Бенома-МО(с), периодически отбирались пробы фильтрата и производился анализ на железо общее, ионы меди и никеля, нефтепродукты. Полученные результаты представлены в таблице 15

Таблица 15 – Эффективность очистки сточной воды гальванического производства

Загрязнитель	Концентрация, мг/л		Эффективность очистки, %
	начальная	конечная	
Нефтепродукты	14,25	0,24	96
Железо общее	1,8	0,29	84
Cu^{2+}	0,092	0,014	79
Ni^{2+}	0,033	0,012	64

Определено, что очистка гальванических стоков от данных загрязнений при их совместном присутствии протекает с максимальной эффективностью от 64 % (по ионам никеля) до 96 % (по нефтепродуктам). Таким образом, использование полученного сорбента в схемах очистки гальваностоков позволит организовать на предприятиях замкнутый водооборот, обеспечить экономически эффективное и экологически безопасное водопользование и защитить водные объекты Алтайского края от загрязнения.

4.2.2 Сорбенты на основе лузги подсолнечника

В качестве альтернативы древесным опилкам нами также рассматривалась возможность использования лузги подсолнечника и гречихи для извлечения из воды соединений тяжелых металлов. Учитывая, что в Алтайском крае в большом количестве образуются данные отходы, проблема их безопасной утилизации является весьма актуальной. Основные результаты данного блока исследований отражены в публикациях [293, 294, 295].

Кинетика сорбции

Первоначально были изучены кинетические параметры сорбции ионов меди и никеля на лузге подсолнечника в нативной форме. Результаты представлены на рисунке 70.

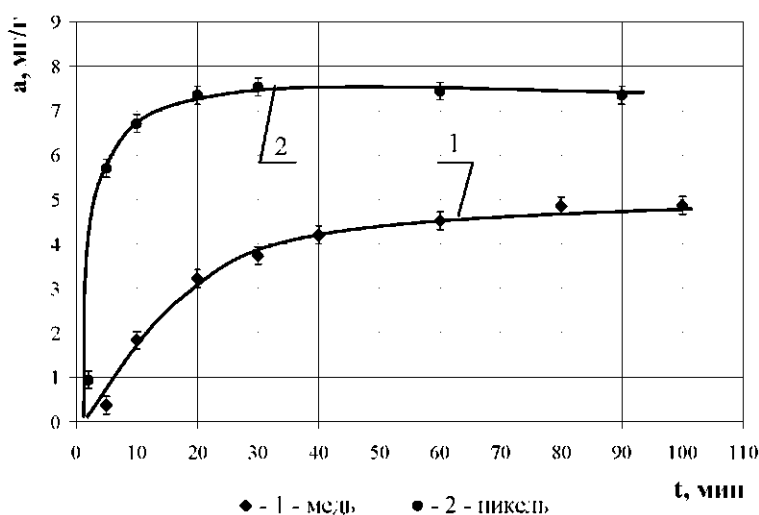


Рисунок 70 – Кинетические кривые сорбции ионов меди и никеля на нативной лузге подсолнечника

Из рисунка 70 видно, что равновесие между сорбентом и сорбатом по ионам меди устанавливается через 30 минут после начала эксперимента, при этом емкость достигает 7,5 мг/г, а по ионам никеля – через 1,5 часа после начала эксперимента, при этом емкость составляет 4,9 мг/г. Процесс десорбции в данном временном интервале не наблюдается.

Статические характеристики сорбции

Для изучения сорбционной емкости в статических условиях были проведены эксперименты на лузге подсолнечника в нативной форме, а так же на лузге модифицированной растворами соляной и ортофосфорной кислот (0,5 н) и

раствором гидроксида натрия (500 мг/л). Изотермы сорбции ионов никеля приведены на рисунке 71.

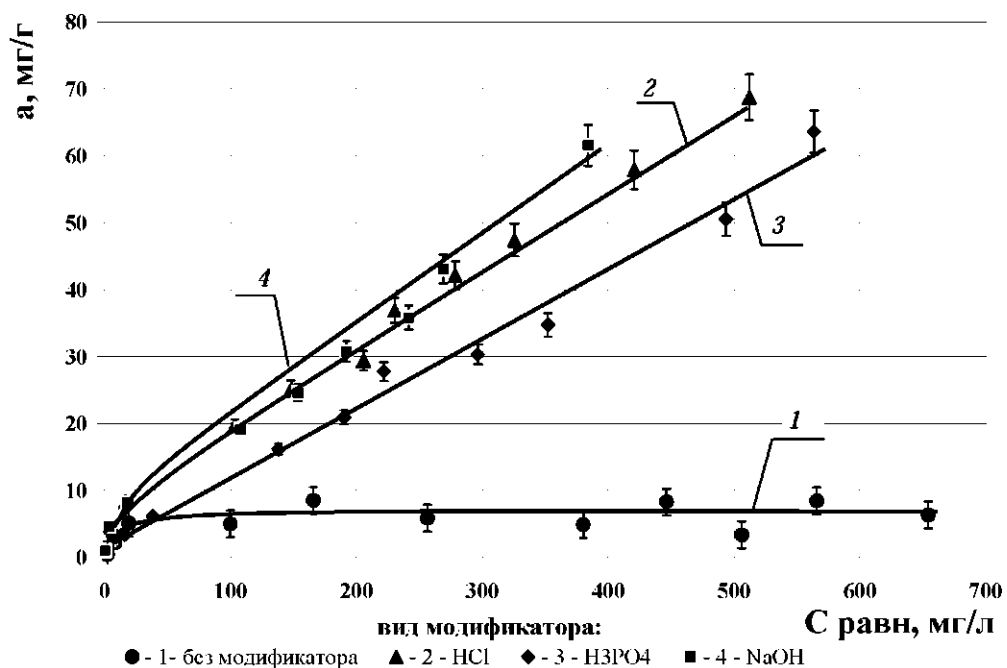


Рисунок 71 – Изотермы сорбции ионов никеля на лузге подсолнечника

Как видно из рисунка 71, изотерма сорбции не модифицированной лузги подсолнечника хорошо согласуется с теорией мономолекулярной сорбции Ленгмюра, о чем свидетельствует L-образный характер кривой, для которой характерно насыщение адсорбционного слоя и при достижении определенной концентрации адсорбция достигает предела.

Для изотерм модифицированного материала справедлив закон Генри, по которому сорбционная емкость пропорциональна конечной концентрации раствора и С-образный тип кривых.

Отмечено, что модификация лузги подсолнечника позволяет увеличить емкость в 4-7 раз по отношению к нативной лузге, сорбционная емкость которой не превышает 8,5 мг/г. Также выявлено, что из ряда исследуемых модификаторов наибольшей модифицирующей способностью обладает гидроксид натрия. Обработанная им лузга имеет сорбционную емкость более 60 мг/г. Лузга подсолнечника, модифицированная 5%-м раствором ортофосфорной и 0,5 н раствором соляной кислот, имеет сопоставимую сорбционную емкость в широком интервале концентраций.

Сорбция ионов меди на лузге подсолнечника характеризуется изотермами, представленными на рисунке 72.

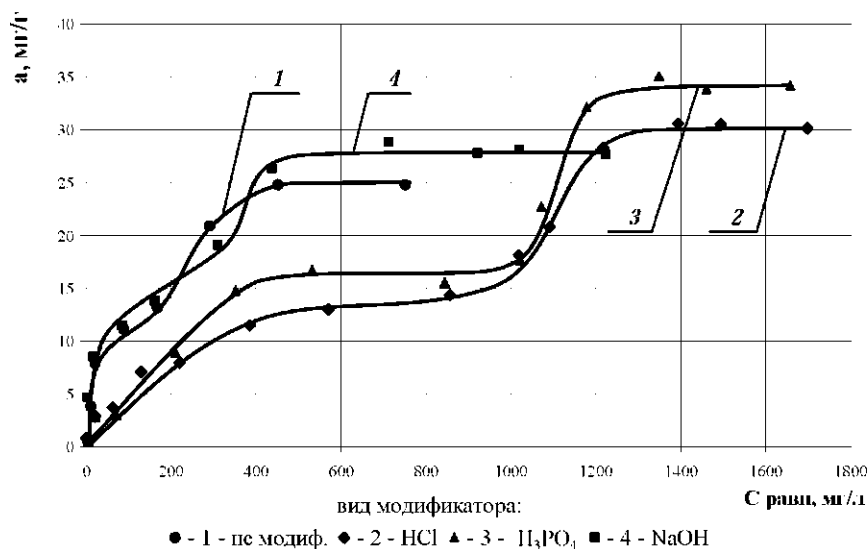


Рисунок 72 – Изотермы сорбции ионов меди на лузге подсолнечника

Как видно, максимальная степень извлечения ионов меди наблюдается для лузги, модифицированной ортофосфорной кислотой, и составляет 34 мг/г. Другие образцы показали следующие результаты: сорбционная емкость лузги, модифицированной раствором соляной кислоты составила 30 мг/г, модифицированной гидроксидом натрия – 28 мг/г.

На кривых 2 и 3 видно, что на образцах после насыщения монослоя в диапазоне равновесных концентраций от 400 до 900 мг/л появляется второе плато, что соответствует заполнению второго слоя сорбтива.

Кривые 1 и 4 имеют выраженный L-образный характер. При достижении концентрации 500 мг/л сорбционная способность материала не изменяется, что позволяет предположить мономолекулярный характер сорбции.

Таким образом, на основании анализа полученных данных было выявлено, что сорбенты на основе лузги подсолнечника обладают большей сорбционной способностью в диапазоне концентраций, сопоставимом с диапазоном концентраций в сточных водах. Поэтому в дальнейших исследованиях использовалась лузга, модифицированная раствором гидроксида натрия концентрацией 500 мг/л.

Динамические характеристики сорбции

Для проведения исследований по изучению динамической емкости модифицированной лузги подсолнечника были наведены растворы никеля и меди с начальной концентрацией 10 мг/л. В качестве загрузки использовались лузга подсолнечника без модификации и модифицированная раствором гидроксида натрия, а также ортофосфорной кислотой в случае сорбции ионов меди.

Очистка воды от ионов никеля

Результаты экспериментов по очистке от ионов никеля и ионов меди приведены на рисунках 73 и 74. Аналогично материалам типа «Беном-М» для лузги подсолнечника были определены временные характеристики очистки воды.

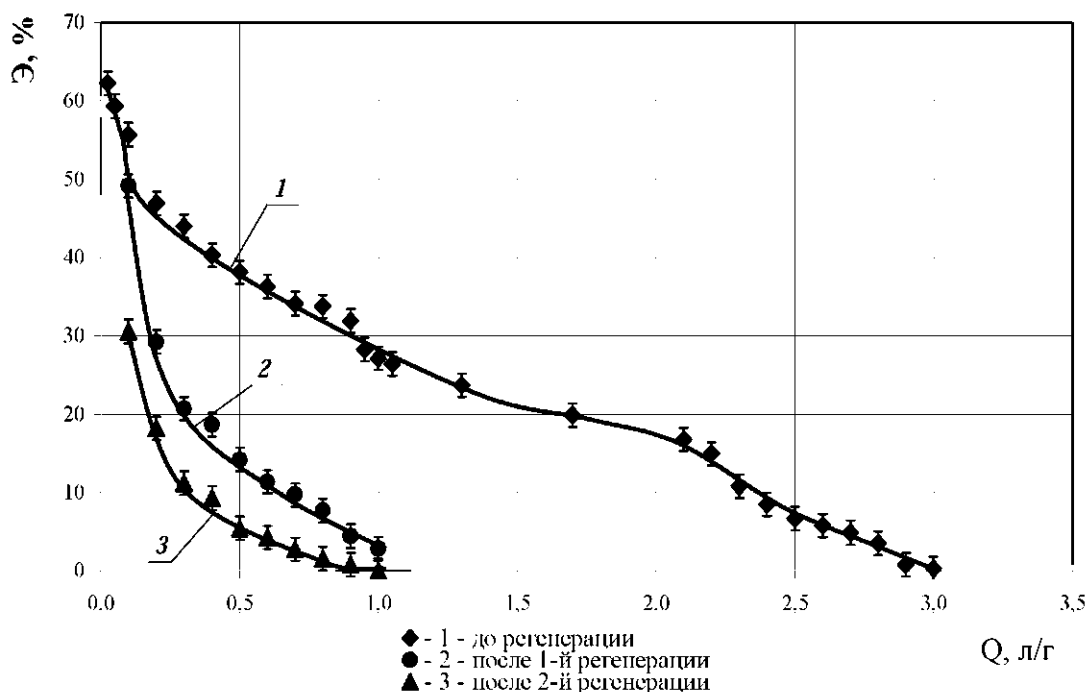


Рисунок 73 – Зависимость эффективности извлечения (Э) ионов никеля от удельного объема (Q) на лузге подсолнечника (модификация NaOH)

Как видно из рисунка 73, максимальная степень извлечения ионов никеля на свежеприготовленном сорбенте составляет порядка 63 %. При достижении удельного объема фильтрата 2,5 л/г, эффективность снижается до 8 %. Эффективность очистки в первых порциях отфильтрованной воды падает на 13 % после проведения первой регенерации, и на 33 % - после второй.

Время защитного действия фильтра до регенерации составило 5,7 мин, после регенераций оно достигнуто не было. Видно, что полной динамической емкости

сорбент достигает через 195 минут, после первой регенерации его емкость исчерпывается через 80 минут, а после второй – через 64 минуты (рисунок 74).

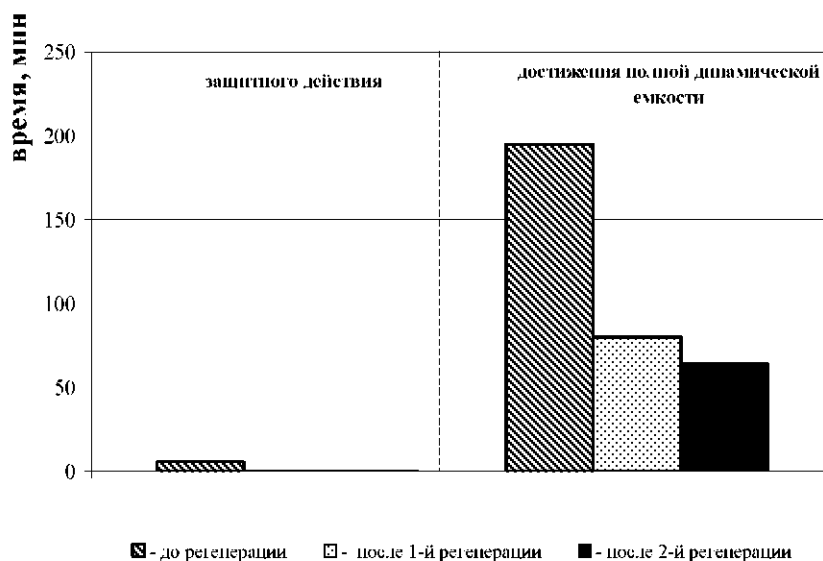


Рисунок 74 – Время защитного действия и достижения полной динамической емкости по ионам никеля для лузги подсолнечника, модифицированной раствором ортофосфорной кислоты

Очистка воды от ионов меди

При очистке модельных растворов от ионов меди первоначально была изучена эффективность очистки на лузге в нативной форме. Как видно из рисунка 75, при фильтровании максимальная эффективность достигает около 92 %, однако в дальнейшем довольно резко падает до достижения удельного пропущенного объема раствора 0,8 л/г.

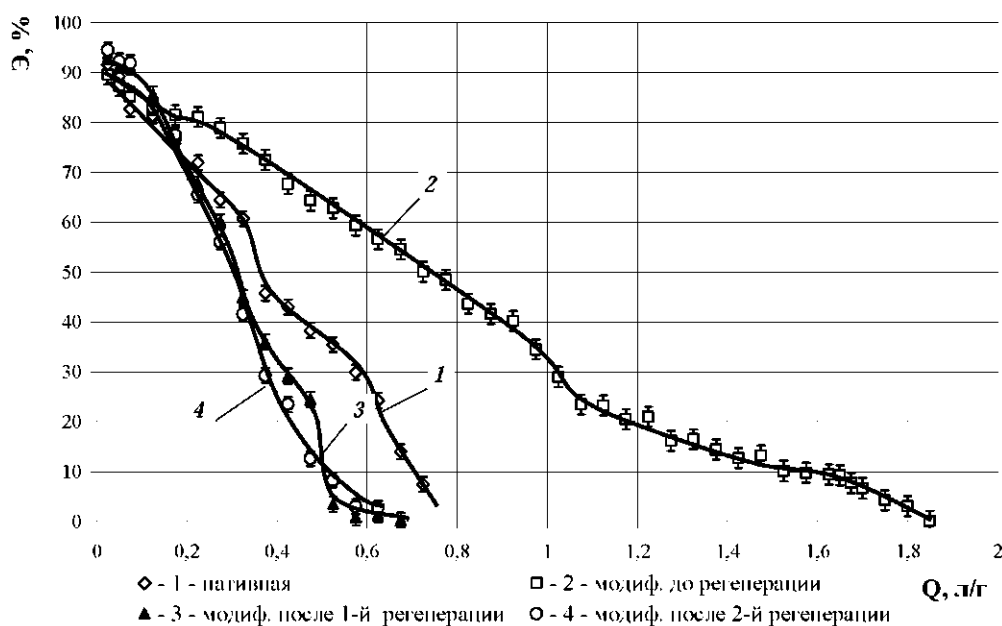


Рисунок 75 – Зависимость эффективности извлечения (Э) ионов меди от удельного объема (Q) на лузге подсолнечника (модификация NaOH)

Максимальная степень извлечения ионов меди на лузге подсолнечника, модифицированной гидроксидом натрия, незначительно отличается и составляет 89 %. При достижении удельного объема фильтрата 0,7 л/г эффективность не модифицированной лузги снижается до 7,5 %, а эффективность лузги, обработанной гидроксидом натрия, составляет 50 %. После проведения регенераций раствором гидроксида натрия эффективность очистки в первых порциях отфильтрованной воды меняется незначительно, однако уже при достижении 0,5 л/г эффективность снижается до 10 % (рисунок 74).

На лузге подсолнечника, модифицированной раствором ортофосфорной кислоты, также были сняты зависимости эффективности от удельного пропущенного объема раствора (рисунок 76).

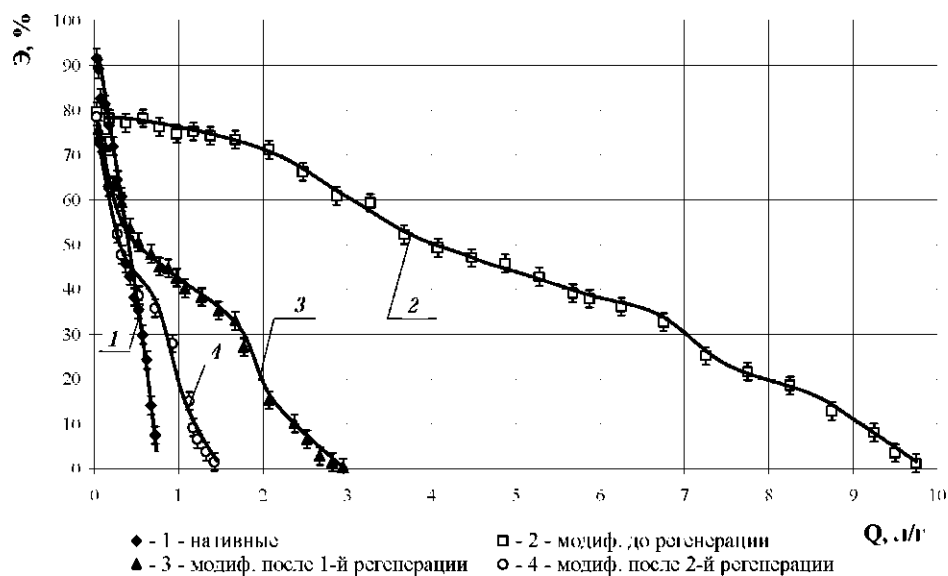


Рисунок 76 – Зависимость эффективности извлечения (Э) ионов меди от удельного объема раствора ($Q_{уд}$) на лузге подсолнечника (модификация H_3PO_4)

Отмечено, что максимальная эффективность очистки на модифицированной лузге подсолнечника (80 %) несколько меньше аналогичного значения для сорбента в нативной форме (93 %). Однако, при достижении удельного объема фильтрата 0,5 л/г эффективность на нативной лузге снижается до 36 %, в то время как эффективность модифицированного сорбента составляет 78 %. После проведения регенераций раствором гидроксида натрия эффективность очистки в первых порциях фильтрата меняется незначительно относительно свежеприготовленного сорбента, однако уже при достижении 1,0 л/г после первой регенерации она снижается до 42 %, а после второй – до 23 %.

Время защитного действия фильтра с загрузкой из модифицированной лузги до регенерации составило 250 мин, после проведения первой и второй

регенерации – 31 мин и 17 мин соответственно. Полной динамической емкости свежеприготовленный сорбент достигает через 620 минут, после первой регенерации – через 172 минуты, а после второй – через 91 минуту (рисунок 77).

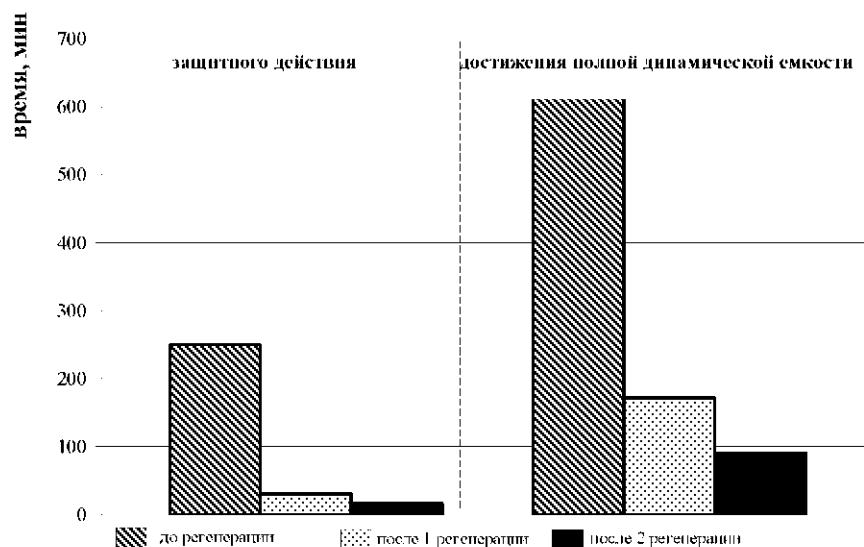


Рисунок 77 – Время защитного действия и достижения полной динамической емкости по ионам меди для лузги подсолнечника, модифицированной раствором ортофосфорной кислоты

В таблице 16 представлен сравнительный анализ основных динамических характеристик модифицированной лузги подсолнечника при очистке воды от ионов никеля и меди.

Таблица 16 – Сравнительный анализ основных динамических характеристик модифицированной гидроксидом натрия лузги подсолнечника по ионам никеля и меди

Количество регенераций	Максимальный эффект очистки, Э %	Полная динамическая обменная емкость мг/г		Время, ч	
		по ГОСТ 20255.2-89	графическим способом	защитного действия фильтра	достижения полной динам. емкости
Ni ²⁺					
0	62,3	2,97	3,53	5,7	195,1
1	49,2	0,86	0,84	0,1	80,4
2	30,6	0,47	0,50	0,1	64,2
Cu ²⁺					
0	79,7	4,86	4,95	250	620,3
1	75,7	1,02	1,01	31	172,7
2	74,7	0,53	0,52	17	91,0

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что значения полной динамической емкости, полученные по различным методикам, хорошо согласуются друг с другом. Вместе с тем видно, что извлечение ионов никеля на

полученных материалах более эффективно, чем ионов меди, при этом временные характеристики очистки для ионов меди значительно превосходят аналогичные по ионам никеля.

4.2.3 Сорбенты на основе лузги гречихи

Лузга гречихи образуется на перерабатывающих предприятиях, в том числе Алтайского края как многотоннажный отход, представляющий определенную сложность при утилизации. Исследования по переработке таких отходов связаны, главным образом, с получением кормовых добавок, топлива, а также различных продуктов для фармакологической и пищевой промышленности [296]. Вместе с тем большой интерес представляет использование данного сырья в качестве основы для получения сорбционных материалов. В нашей работе использовалась лузга, полученная на зерноперерабатывающих предприятиях Алтайского края.

Кинетика сорбции

Первоначально были изучены кинетические параметры сорбции ионов меди и никеля на лузге гречихи в нативной форме.

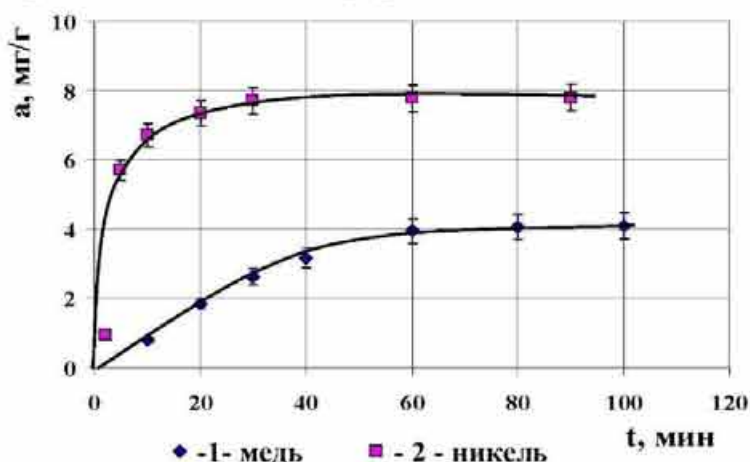


Рисунок 78 – Кинетические кривые сорбции ионов меди и никеля на нативной лузге гречихи

Результаты представлены на рисунке 78, из которого видно, что кривые сорбции представляют собой плавно восходящие линии, оканчивающиеся горизонтальным участком. Начало этого участка на графике характеризует наступление адсорбционного равновесия между сорбентом и сорбатом. Равновесие при сорбции ионов меди устанавливается примерно через 35 минут, значение сорбционной емкости при этом достигает 4,2 мг/г. Процесс десорбции в интервале времени, равном 100 мин, не наблюдается. Для сорбции ионов никеля

равновесие устанавливается несколько раньше – через 30 минут после начала эксперимента. Кривая в этом случае имеет более крутой характер.

Статические характеристики сорбции

Для изучения сорбционной емкости в статических условиях по отношению к ионам меди и никеля были проведены эксперименты на лузге гречихи в нативной форме, а также модифицированной растворами соляной и ортофосфорной кислот (0,5 н) и гидроксидом натрия (500 мг/л). Результаты по ионам меди приведены на рисунке 50, по ионам никеля – на рисунке 79.

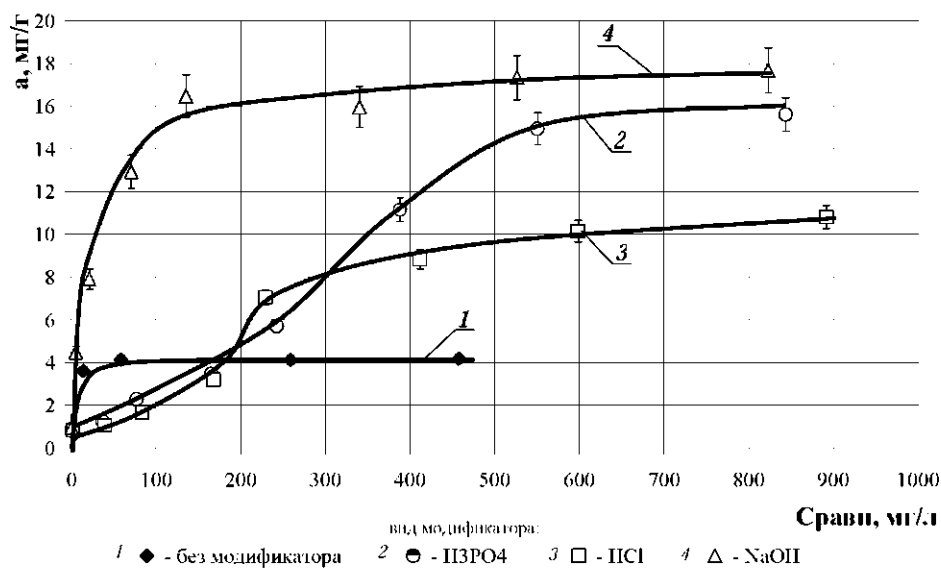


Рисунок 79 – Изотермы сорбции ионов меди на лузге гречихи

Как видно из рисунка 79, лузга гречихи в нативной форме обладает невысокой сорбционной емкостью по ионам меди (4,2 мг/г). Обработка лузги модификаторами позволяет значительно улучшить сорбционные свойства материала. Наиболее высокие показатели получены при модификации раствором гидроксида натрия, которая способствует увеличению сорбционной емкости материала более чем в 4 раза. Максимальное значение при этом составляет 17,7 мг/г. Несколько ниже статическая емкость (15,9 мг/г) у лузги, модифицированной ортофосфорной кислотой. Раствор соляной кислоты наименее подходит в качестве модификатора, емкость при обработке им увеличивается до 11 мг/г. Все кривые можно отнести к типу изотерм Лэнгмюра.

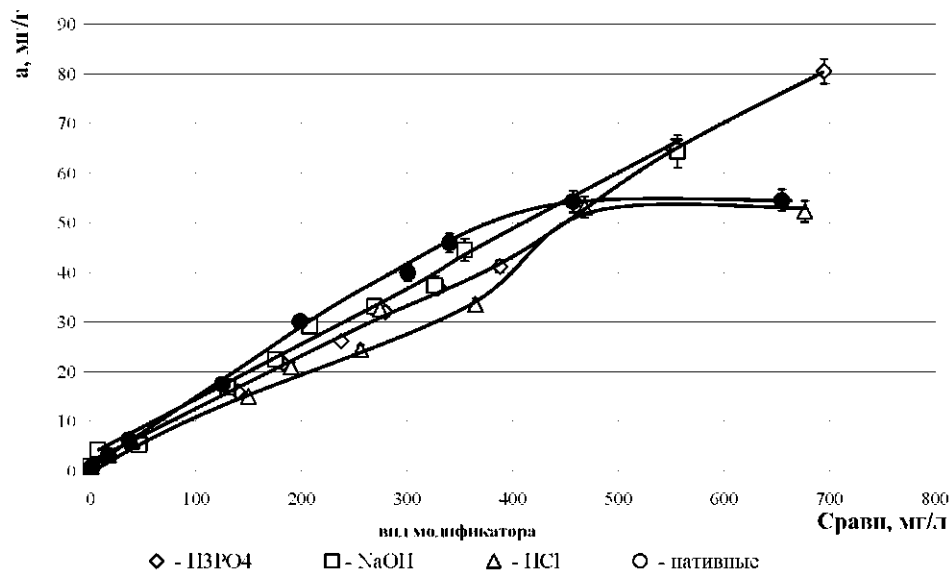


Рисунок 80 – Изотермы сорбции ионов никеля на лузге гречихи

Из рисунка 80 видно, что обработка лузги раствором соляной кислоты практически не оказывает влияния на сорбцию ионов никеля. Кривые 3 и 4 имеют одинаковый L-образный характер, для которого характерно насыщение адсорбционного слоя и достижение предельного значения адсорбции при определенной концентрации. Это свидетельствует о том, что эти зависимости согласуются с теорией мономолекулярной сорбции Лэнгмюра. Зависимости 1 и 2 имеют прямолинейный характер, что позволяет отнести их к типу C1. У этих кривых отсутствуют пологие участки, на основании чего можно сделать вывод, что в данном диапазоне концентраций насыщение не достигнуто. Наибольшее значение сорбционной емкости составляет 80 мг/г для гречихи, модифицированной раствором ортофосфорной кислоты.

Динамические характеристики сорбции

Динамическая емкость лузги гречихи изучалась на модельных растворах сульфата меди и никеля с начальной концентрацией 10 мг/л. В качестве загрузки сорбционного фильтра использовалась лузга гречихи, модифицированная раствором гидроксида натрия. В качестве примера на рисунке 81 представлены результаты исследований по очистке медьсодержащих вод.

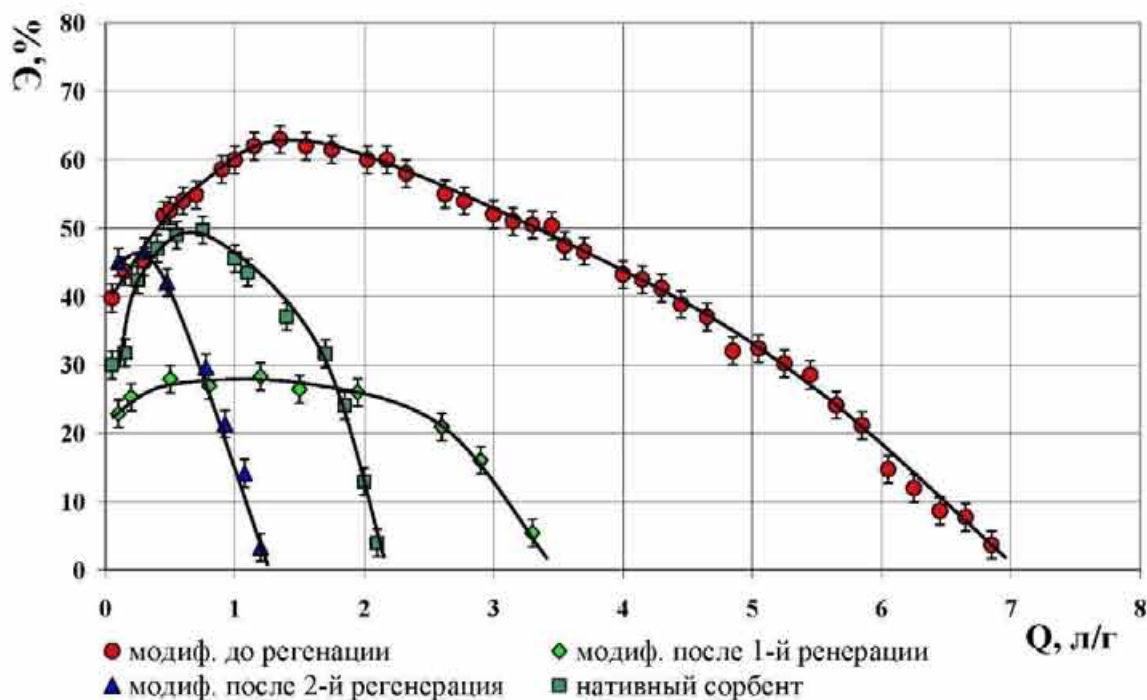


Рисунок 81 – Зависимость эффективности извлечения (Э) ионов меди от удельного объема раствора (Q) на лузге гречихи

Из рисунка 81 видно, что все зависимости имеют экстремум в максимуме в диапазоне удельного объема от 0,2 л/г до 2 л/г. Наибольший эффект очистки (62 %) соответствует использованию модифицированного сорбента до регенерации, удельный объем пропущенной смеси в этом случае также максимальный и составляет около 7 л/г (около 280 л). Регенерация значительно снижает объем раствора, прошедший очистку, при этом максимально достигаемая эффективность также снижается. Очистка раствора на нативном сорбенте протекает с эффективностью до 50 %, удельный объем пропущенного раствора составил 2,2 л/г.

Аналогично другим материалам, для лузги гречихи было определено время защитного действия фильтра и время достижения его полной динамической емкости (рисунок 82).

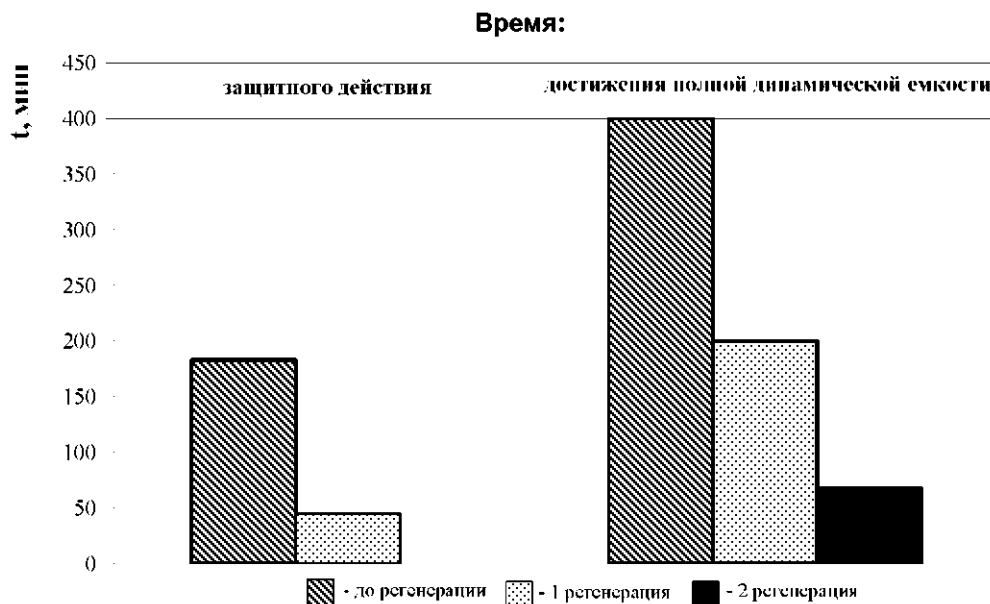


Рисунок 82 – Временные характеристики работы фильтра из лузги гречихи, модифицированной гидроксидом натрия

Из рисунка 82 видно, что время защитного действия фильтра с загрузкой из свежеприготовленного сорбента составляет более 180 минут, при этом первая регенерация приводит к сокращению времени примерно в четыре раза. Регенерация сокращает и время достижения полной динамической емкости – для свежеприготовленного материала оно составляет около 400 минут, после одной регенераций – 199 минуты. В таблице 17 приведены динамические сорбционные характеристики, полученные в процессе работы.

Таблица 17 – Сравнительный анализ основных динамических характеристик лузги гречихи, модифицированной гидроксидом натрия при очистке воды от ионов меди

Количество регенераций	Максимальная эффективность очистки, %	Полная динамическая обменная емкость, мг/г		Время достижения, ч	
		по ГОСТ 20255.2-89	графическим способом	защитного действия	полной динам. ёмкости
0	62	4,85	4,58	182	402
1	28	2,62	2,47	45	199
2	46	1,31	1,24	0	68

Как видно, значение полной динамической емкости при проведении первой регенераций примерно снижается в 2 раза, после второй – в 1,3-1,5 раза (по отношению к предыдущей). Время защитного действия и достижения полной динамической емкости аналогично при регенерации снижается аналогично.

При увеличении слоя сорбционного материала в 2 раза (с 30 см до 60 см) эффективность очистки увеличивается примерно на 10-15 % во всем интервале равновесного объема. При этом вид полученных зависимостей практически идентичен (рисунок 83).

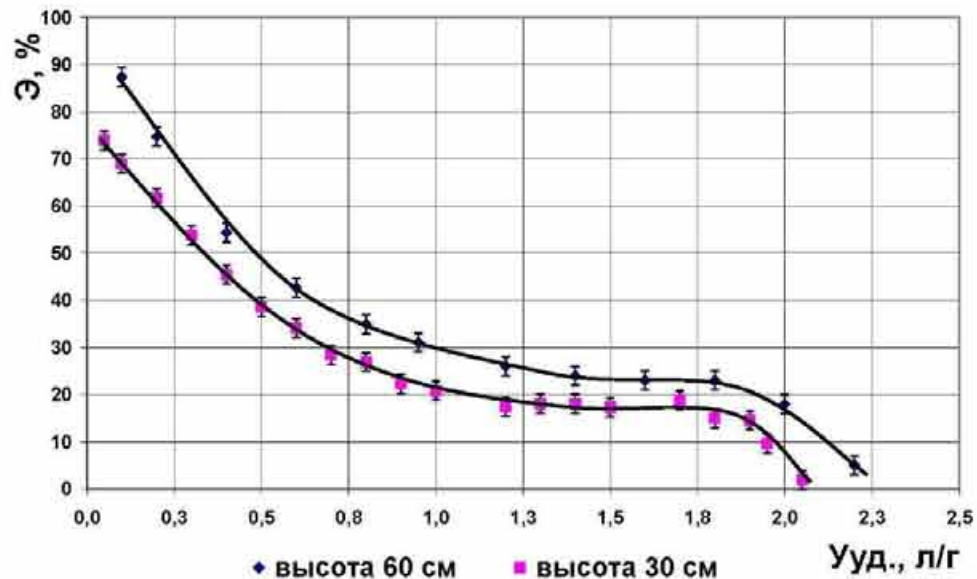


Рисунок 83 – Зависимость эффективности очистки воды от ионов никеля на лузге гречихи с различной высотой загрузки

4.3 Извлечение из воды нефтепродуктов

Технологии локализации и сбора плавающих нефтепродуктов достаточно хорошо разработаны и широко используются на практике. Однако вопросы восстановления качества поверхностных водоисточников, загрязненных нефтепродуктами, находящимися в растворенном или коллоидном состоянии, требуют дальнейших исследований.

Как показывает мировая практика, наиболее перспективным и экономичным способом очистки от органических загрязняющих веществ является сорбционный метод. Степень удаления загрязнений достигает 80-95 % и зависит от химической природы адсорбента, площади адсорбционной поверхности и ее доступности, а также от химического строения вещества и его состояния в растворе. Поэтому создание дешевых эффективных сорбционных материалов широкого спектра действия с использованием доступного сырья растительного происхождения представляется одним из наиболее перспективных путей решения данной проблемы. Такие сорбенты могут быть созданы, например, из отходов

деревообрабатывающей промышленности, в частности, древесных опилок. Кроме того, их использование в указанных целях в определенной степени решает вопрос их утилизации.

Нами для извлечения нефтепродуктов из воды использовались древесные опилки как в нативной форме, так и модифицированные раствором гидроксида натрия, а также парафином и бентонитом Хакасского месторождения [297].

Кинетика сорбции

Кинетические параметры сорбции исследовались на примере сосновых опилок в нативной форме. Для анализа нефтепродуктов использовался метод инфракрасной спектроскопии, основанный на извлечении нефтепродуктов из проб воды экстрагентом, регистрации интенсивности спектра поглощения в инфракрасной области и определения концентрации нефтепродуктов по оптической плотности. Содержание нефтепродуктов в полученном экстракте определялось на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201 [298].

Результаты исследований представлены на рисунке 84. Отмечено, что сорбционное равновесие наступает через достаточно короткий промежуток времени, равный 10 мин, что значительно меньше, чем время установления равновесия для ионов тяжелых металлов. Процесс десорбции в данном временном интервале не наблюдается. Для других материалов кинетические кривые извлечения нефтепродуктов аналогичны.

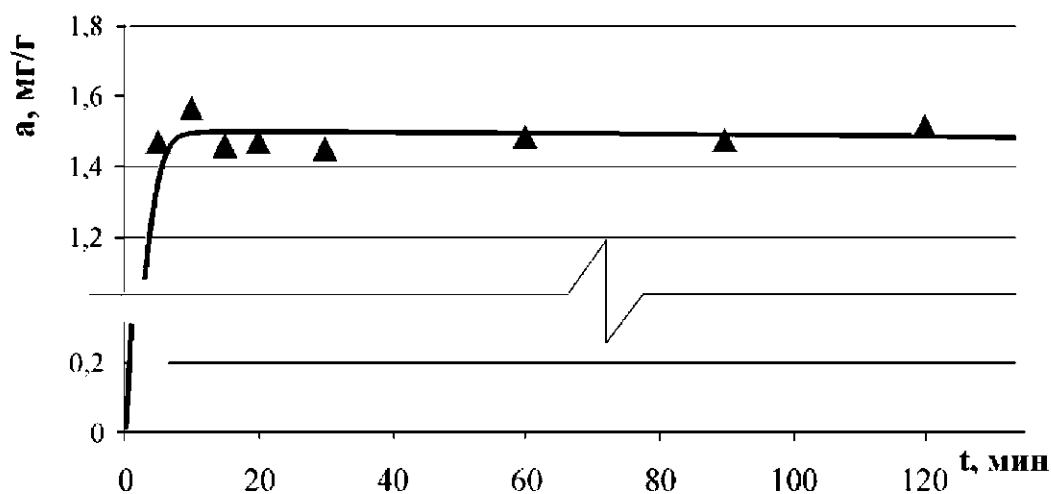


Рисунок 84 – Кинетическая кривая сорбции нефтепродуктов на сосновых опилках

Статические характеристики сорбции

Первоначально была изучена сорбционная емкость сосновых, осиновых и березовых опилок по отношению к нефтепродуктам, в качестве которых была выбрана фракция бензина АИ-92, кипящая при температуре выше 100 °С.

На рисунке 85 приведены результаты изучения сорбционной емкости древесных опилок по отношению к нефтепродуктам.

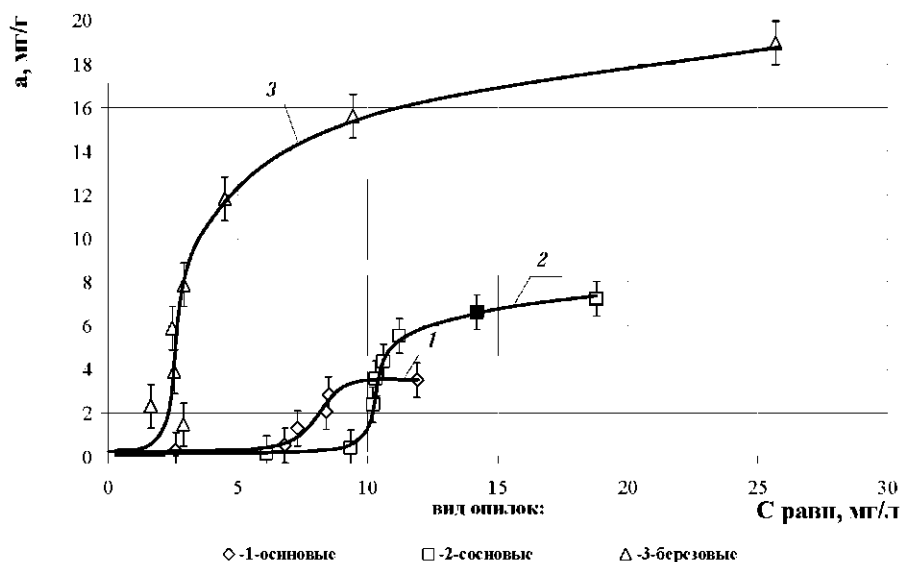


Рисунок 85 – Изотермы сорбции нефтепродуктов на древесных опилках различных видов

Выявлено, что начальный участок у всех изотерм имеет одинаковый характер и прилегает к оси концентраций, что говорит о сильном молекулярном взаимодействии между раствором и растворенным веществом. Максимальное значение емкости достигает 19 мг/г для березовых опилок, минимальное – 3,5 мг/г для осиновых, сосновые показали среднее значение 7,2 мг/г. Все кривые имеют S-образный характер, что указывает на адсорбцию нефтепродуктов в мономолекулярном слое. Согласно теории полимолекулярной сорбции можно сделать вывод, что исследуемые древесные опилки имеют микропоры с однородной структурой.

Сосновые опилки были подвергнуты модификации раствором гидроксида натрия концентрацией 200 мг/л и 500 мг/л с последующей отмывкой и сушкой при температуре 100°С. У модифицированных опилок также была изучена статическая сорбционная емкость. Полученные зависимости приведены на рисунке 84.

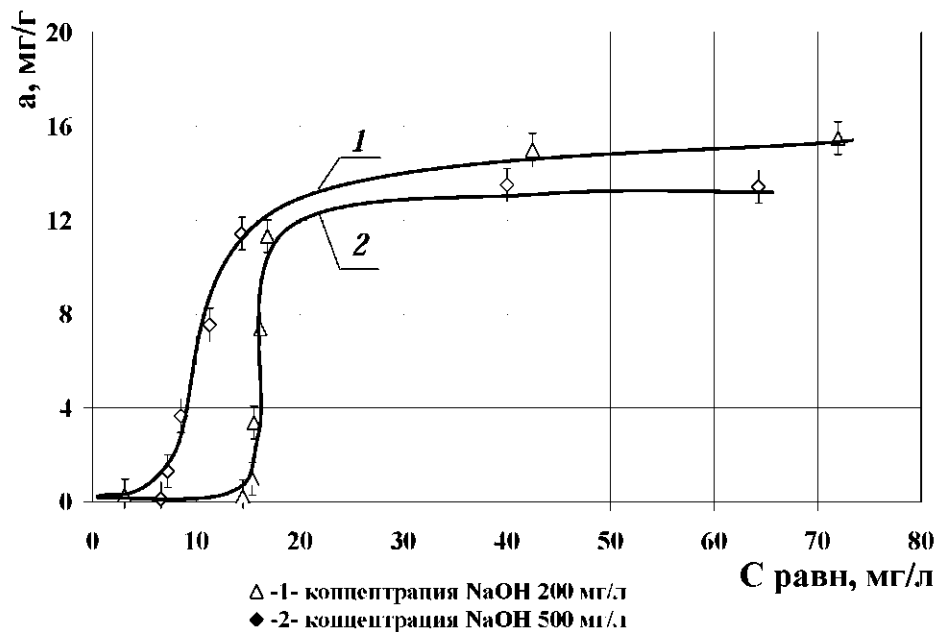


Рисунок 86 – Изотермы сорбции нефтепродуктов на модифицированных гидроксидом натрия сосновых опилках

Из рисунка 86 видно, что модификация приводит к увеличению сорбционной емкости по отношению к нефтепродуктам в среднем в 2 раза. Это можно объяснить тем, что обработка понижает гидрофильность поверхности опилок и увеличивает их удельную поверхность. Однако увеличение концентрации гидроксида натрия до 500 мг/л незначительно влияет на сорбционную емкость и одновременно снижает механическую прочность сорбента.

На следующем этапе исследований была изучена сорбционная емкость материалов типа Беном-МС на основе сосновых и осиновых опилок и бентонитовой глины марки 6.9 Хакасского месторождения (рисунок 87). Максимальная емкость для данных материалов достигает 3,6 мг/г в случае использования в качестве основы осиновых опилок и 3,4 мг/г – сосновых опилок. Необходимо отметить, что вид древесины практически не оказывает влияния на сорбционную емкость материалов. Однако емкость Бенома-МС по нефтепродуктам сопоставима с емкостью древесных опилок, поэтому в дальнейших исследованиях было решено использовать опилки в нативной форме.

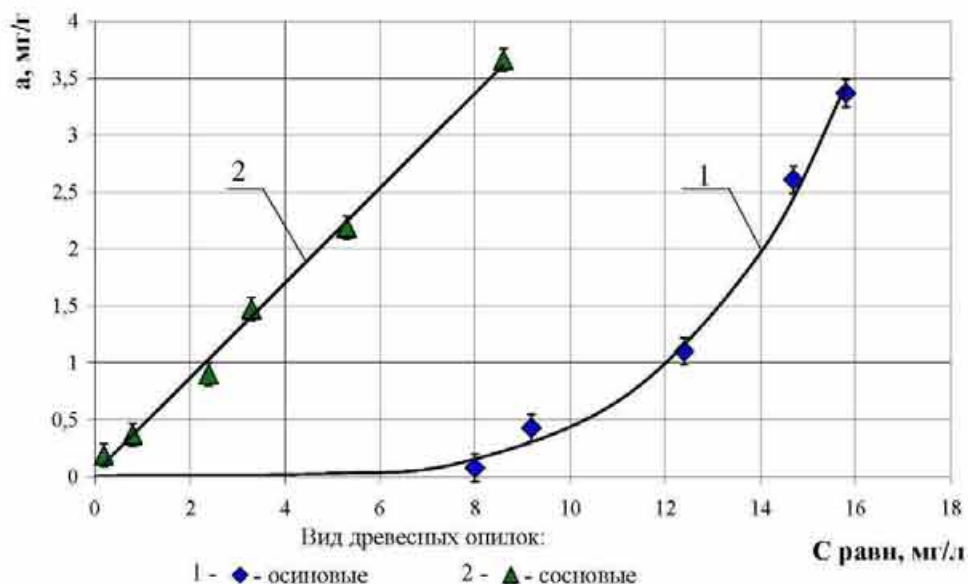


Рисунок 87 – Изотермы сорбции нефтепродуктов на Беноме-МС из активированного бентонита Хакасского месторождения

Далее была изучена сорбционная емкость по нефтепродуктам активированной бентонитовой глины марки 6.9 Хакасского месторождения и материалах, полученных в композициях с ней. С целью увеличения гидрофобности древесных опилок и для устранения технических сложностей при использовании в сорбционных аппаратах бентонита производилась их обработка путем смешения с измельченным парафином (в виде стружки) в соотношении опилки : парафин 2:1 и бентонит : парафин 5:2. Смесь нагревалась при постоянном перемешивании до температуры плавления парафина, после чего охлаждалась.

Сорбционные кривые для исходной бентонитовой глины и обработанной с парафином близки друг другу, максимальная емкость материала составляет 3,4 мг/г, что несколько ниже максимальной емкости бентонита (3,5 мг/г). Емкость сорбента на основе парафина и сосновых опилок достигает значения 3,3 мг/г (рисунок 88).

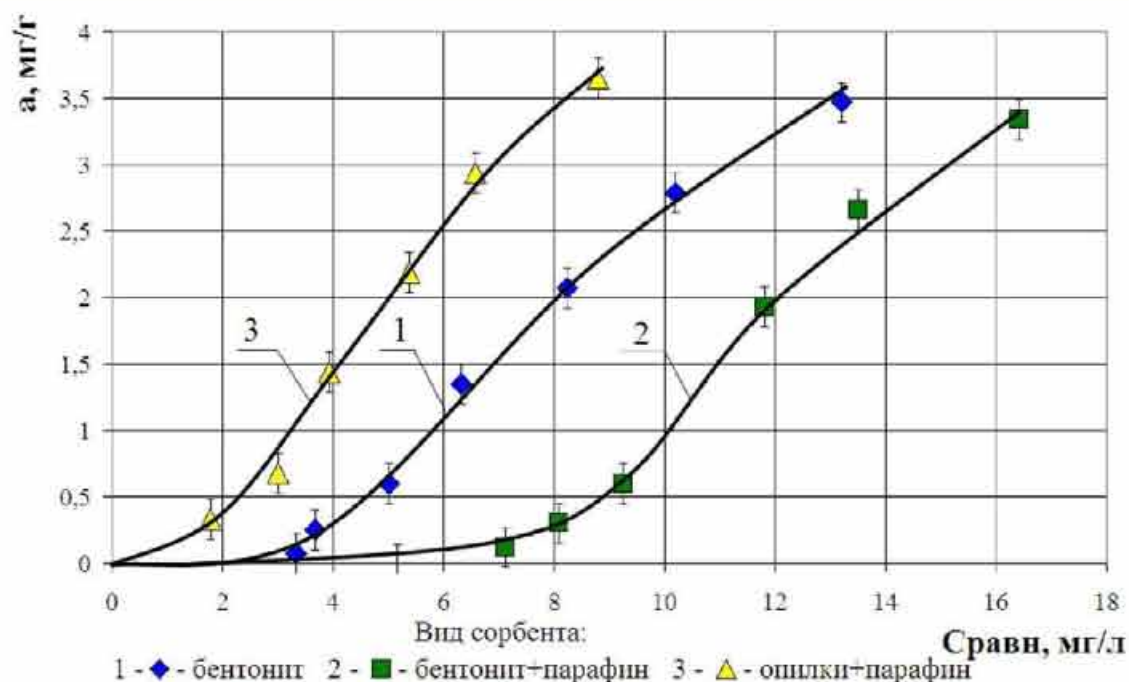


Рисунок 88 – Изотермы сорбции нефтепродуктов на активированном бентоните Хакасского месторождения, бентоните и сосновых опилках, обработанных парафином

Также был проведен сравнительный анализ эффективности очистки от нефтепродуктов для различных материалов (таблица 18). В качестве исследуемых сорбентов были использованы древесные опилки, бентонитовые глины, материалы на их основе, а также активированные угли.

Таблица 18 – Эффективность очистки от нефтепродуктов на различных материалах

Исследуемый материал	Начальная концентрация, мг/л					
	40			100		
	Сравн. мг/л	сорбц. емкость (мг/г)	Э, %	Сравн. мг/л	сорбц. емкость (мг/г)	Э, %
Сосновые опилки нативные	8,50	1,26	78,8	15,40	3,38	84,6
Бентонит Хакасского месторождения	6,32	1,35	84,2	13,20	3,47	86,8
Сорбент на основе Хакасского бентонита и парафина	8,09	1,28	79,8	16,40	3,34	83,6
Беном-МС(о) из Хакасского бентонита	12,40	1,10	78,8	15,80	3,37	84,2
Беном-МС(с) из Хакасского бентонита	6,30	1,35	84,3	11,60	3,54	88,4
Сорбент из сосновых опилок и парафина	3,39	1,44	90,2	8,79	3,65	91,2
БАУ	0,33	1,59	99,2	0,6	3,98	99,4

Выявлено, что наиболее высокая степень очистки (99,4 %) достигается при применении в качестве сорбента активных углей БАУ, наименьшая – для модифицированных осиновых опилок. Эффективность извлечения нефтепродуктов сорбентом на основе сосновых опилок и парафина несколько ниже и составляет 91,2 %. Бентонит Милосского месторождения, Беном-МС на основе Хакасского бентонита также обеспечивают довольно высокую степень извлечения нефтепродуктов (более 88 %). Эффективность очистки при использовании других материалов несколько ниже и находится в пределах от 75,55 % до 88,10 %.

Динамические характеристики сорбции

В экспериментах по изучению динамических параметров сорбции было решено использовать сорбент на основе сосновых опилок и парафина, как обладающий достаточно высокой сорбционной емкостью, сравнимой с емкостью активных углей.

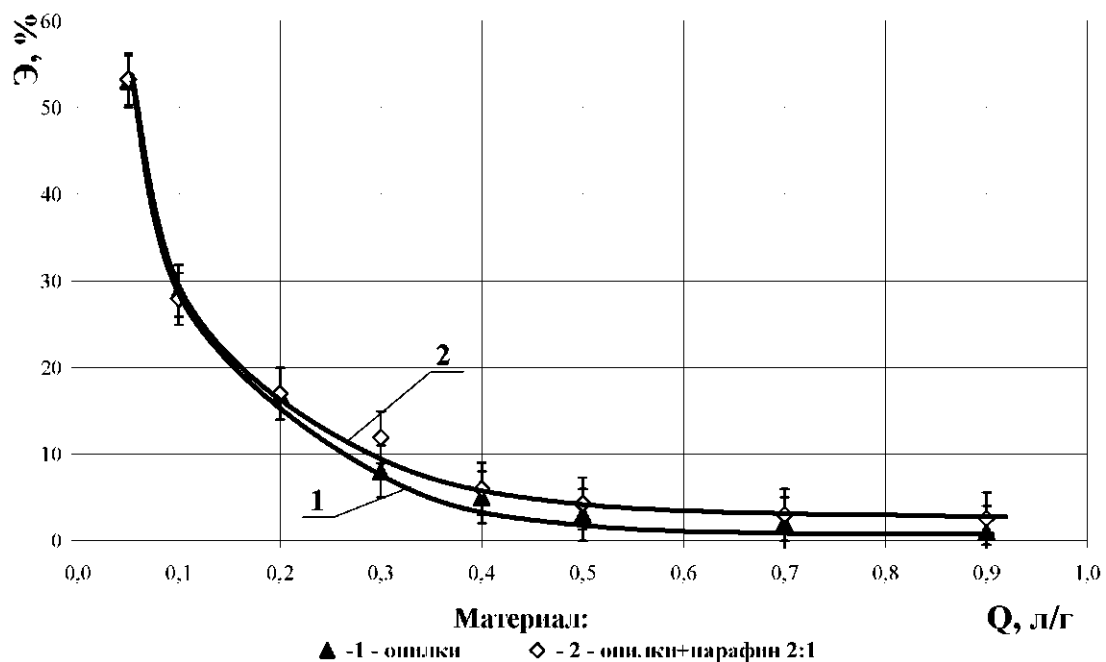


Рисунок 89 – Зависимость эффективности извлечения (Э) нефтепродуктов от удельного объема (Q) раствора

Опыты осуществлялись на модельных растворах нефтепродуктов с концентрацией 50 мг/л. Результаты исследований представлены и на рисунке 89. Для сосновых опилок в нативной форме и материала на их основе зависимости

имеют аналогичный характер. Эффективность извлечения нефтепродуктов в целом невелика и достигает 55 % при пропускании первых порций раствора, затем она резко снижается до 5 %. Таким образом, извлечение нефтепродуктов из сточных вод целесообразнее проводить в статических условиях на материале из сосновых опилок и парафина, используя стандартную схему очистки и оборудование.

4.4 Исследования по умягчению воды

С целью получения ионообменного материала были изучены сорбционные свойства бентонитовых глин Хакасского месторождения марок 5.1 и 6.9, Таганского и Милосского месторождений. Все образцы были подвергнуты кислотной, солевой и содовой активации. Определение значения сорбционной емкости проводили в диапазоне концентраций ионов жесткости от 0,5 мг-экв/л до 40 мг-экв/л, который охватывает весь многообразный состав природных вод Алтайского края [1]. Основные результаты исследований по данному блоку представлены в публикациях [299... – 303].

Для определения общей жесткости воды, а так же ионов кальция и магния по отдельности использовался метод комплексонометрического титрования, основанный на образовании прочного комплексного соединения трилона Б с ионами кальция и магния в присутствии индикатора [304].

Статические характеристики сорбции

Изучение емкости бентонитовых глин

В работах [305–307] показана возможность извлечения ионов тяжелых металлов с помощью бентонитов Таганского и Хакасского месторождений. Поскольку кальций и магний по своей химической природе близки указанным металлам, было предложено использовать глины данных месторождений для извлечения солей жесткости. На рисунке 90 показаны изотермы сорбции соединений жесткости бентонитом Таганского месторождения различных типов активации.

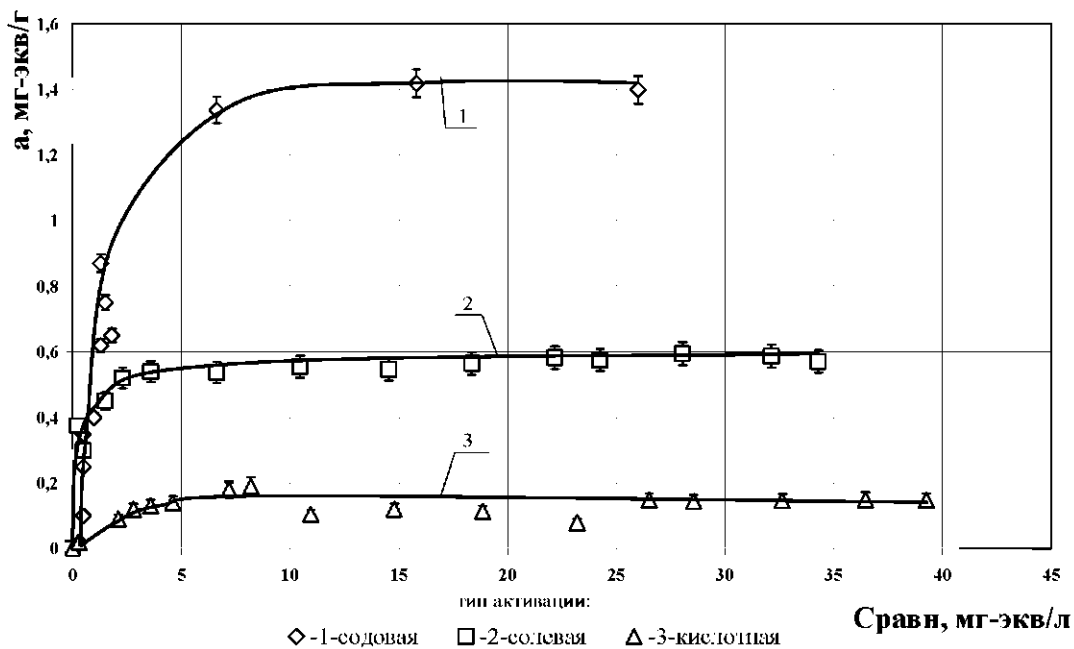


Рисунок 90 – Изотермы сорбции соединений жесткости бентонитом Таганского месторождения различных типов активации

Как видно из рисунка 90, наибольшим значением сорбционной емкости обладает образец содового типа активации – 1,4 мг-экв/г, что почти в 7 раз превышает значение для образца, активированного соляной кислотой (0,17 мг-экв/г).

В дальнейшем были исследованы сорбционные характеристики бентонитов Хакасского месторождения марок 5.1 и 6.9. Следует отметить, что бентониты одного месторождения могут существенно отличаться по своему составу и свойствам, первоначально были построены изотермы сорбции для бентонита марки 6.9, представленные на рисунке 91.

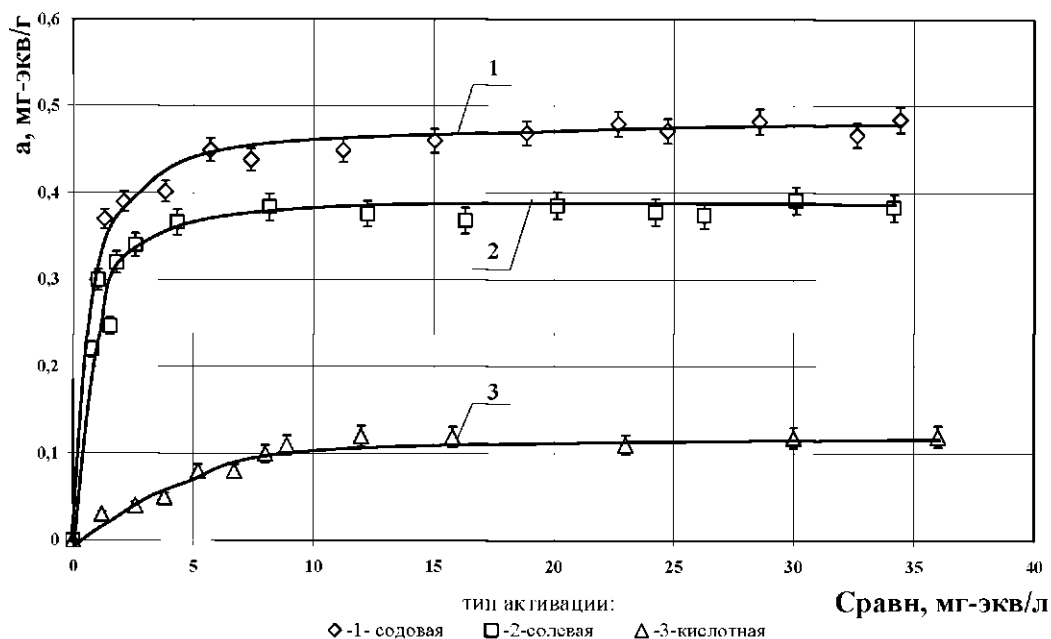


Рисунок 91 – Изотермы сорбции соединений жесткости Хакасским бентонитом марки 6.9 различных типов активации

Для данного бентонита следует отметить небольшое различие максимального значения сорбционной емкости для содового и солевого типов активации (0,49 и 0,39 мг-экв/г соответственно). Минимальная емкость наблюдается для кислотноактивированного образца (0,11 мг-экв/г).

На рисунке 92 представлены зависимости сорбционной обменной емкости от равновесной концентрации для Хакасского бентонита марки 5.1.

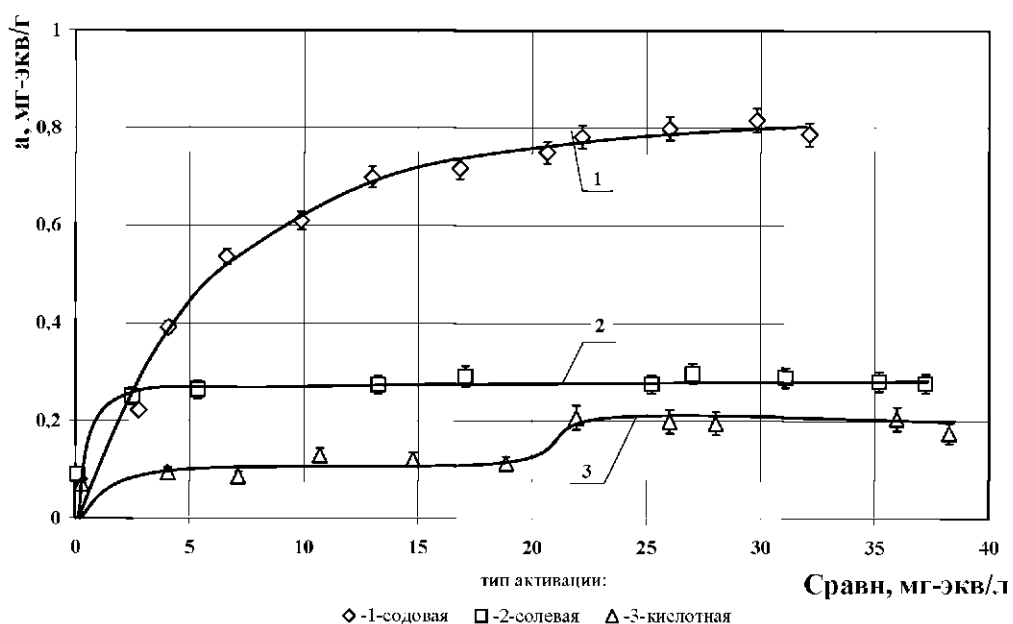


Рисунок 92 – Изотермы сорбции соединений жесткости Хакасским бентонитом марки 5.1 различных типов активации

Максимальная емкость отмечена для содоактивированного бентонита (0,8 мг-экв/г), образцы солевой и кислотной активации обладают обменной емкостью 0,28 и 0,2 мг-экв/г соответственно.

Были проведены исследования также на бентоните Милосского месторождения. Результаты представлены на рисунке 93.

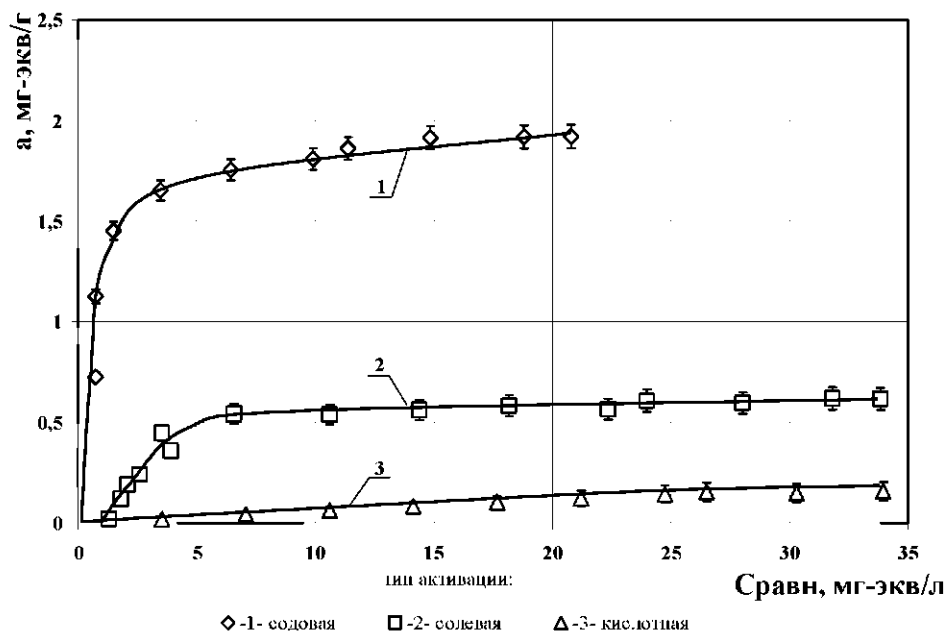


Рисунок 93 – Изотермы сорбции соединений жесткости бентонитом Милосского месторождения различных типов активации

Из рисунка 93 видно, что из всех представленных образцов наибольшим значением сорбционной емкости обладает бентонит содовой активации (до 1,9 мг-экв/г), наименьшим – кислотной (0,2 мг-экв/г).

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что для извлечения из водных растворов соединений жесткости бентонитовыми глинами наиболее приемлемым является содовый тип активации, так как при этом достигается максимальное значение статической обменной емкости. Снижение емкости происходит в ряду содовая – солевая – кислотная активация для всех исследованных образцов бентонитов. Наибольшим значением сорбционной емкости обладает бентонит Милосского месторождения содовой активации (1,9 мг-экв/г).

По классификации Гильса все изотермы можно отнести к типу L2 (изотермы Лэнгмюра, для них характерно наличие горизонтального плато), кроме бентонита

кислотной активации Хакасского месторождения (5.1), которая относится к типу S2. Вид изотерм сорбции всех образцов исследуемых глин показывает наличие микропор, что согласуется с литературными данными.

Однако, как указывалось ранее, бентонитовые глины невозможно использовать при фильтровании в чистом виде, поэтому в дальнейшем исследования были направлены на получение материалов на основе бентонитов с различным способом закрепления: нанесением на матрицу из выщелоченного базальтового волокна и с помощью связующего – парафина. Для исследований использовали образец глины, показавший максимальную обменную емкость в статических условиях – Милосский бентонит содового типа активации.

Умягчение воды на материалах из бентонита

Нами были изучены сорбционные свойства материала на основе выщелоченного базальтового волокна с нанесенным на него бентонитом Милосского месторождения. Первоначально была определена сорбционная емкость по ионам жесткости выщелоченного волокна. Она составила 1 мг -экв/г, что ниже, чем для исследуемого бентонита. На рисунке 94 представлены изотермы сорбции выщелоченного базальтового волокна и материала, полученного нанесением бентонитовой глины на него.

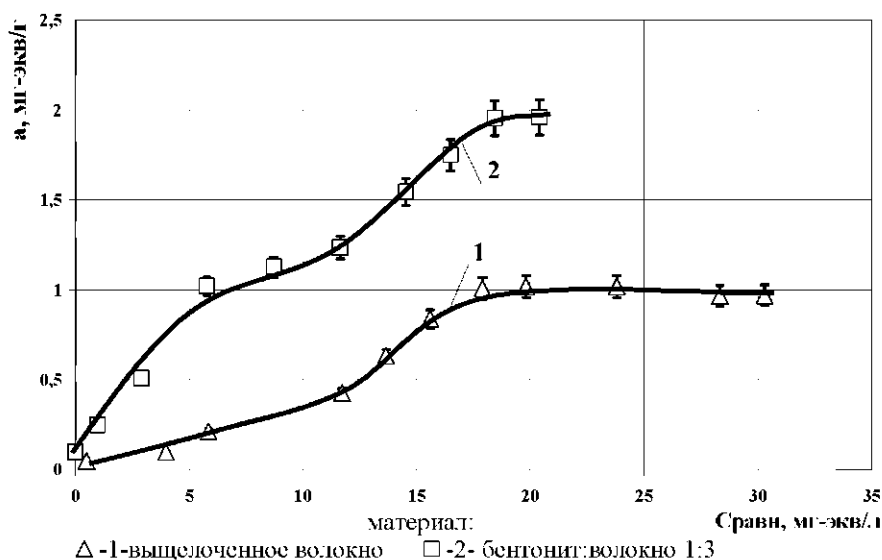


Рисунок 94 – Зависимость сорбционной емкости (а) выщелоченного базальтового волокна и материала на его основе от равновесной концентрации ($C_{равн}$) солей жесткости в растворе

Как видно из рисунка 94, для материала на основе волокна и бентонита максимальная сорбционная емкость равна 1,9 мг-экв/г, что соответствует емкости бентонитовой глины, которая закрепляется на поверхности волокна. Следует отметить, что для данных материалов вид кривых отличается от большинства изотерм сорбции полученных на бентоните, они могут быть отнесены к типу S 2 по классификации Гильса с наличием как макро-, так и микропор. Присутствие макропор, вероятно, связано с модификацией волокна раствором соляной кислоты.

Общая жесткость предполагает наличие катионов кальция и магния в совокупности, однако в некоторых случаях для целей водоподготовки представляет интерес раздельное извлечение данных ионов. Поэтому для материала на основе бентонитовой глины и выщелоченного базальтового волокна были определены сорбционные свойства по ионам Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Исследования проводились как на чистом выщелоченном волокне, так и на материале, полученном на его основе путем закрепления бентонита на поверхность волокна. Результаты исследований на волокне по ионам магния показали отсутствие сорбционных свойств, а для ионов кальция отмечено невысокое значение сорбционной емкости (до 5 мг/г).

На рисунке 95 представлены изотермы сорбции для материала бентонит:волокно (1:3) по ионам кальция и магния.

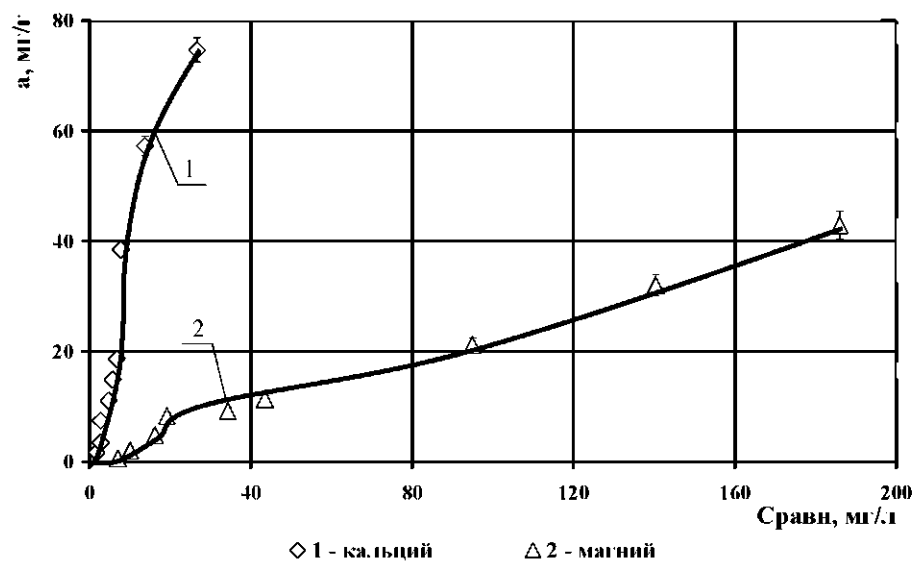


Рисунок 95 – Зависимость сорбционной емкости (a) от равновесной концентрации ($C_{равн}$) ионов кальция и магния

Как видно, максимальная обменная емкость наблюдается при извлечении из раствора ионов кальция (74,7 мг/г или 3,72 мг-экв/г), что больше емкости выщелоченного базальтового волокна примерно в 15 раз. Это указывает на преобладающий вклад бентонита в обменную емкость материала. В то же время следует отметить, что статическая обменная емкость для материала бентонит:волокно (1:3) по ионам магния составила 43 мг/г (3,6 мг-экв/г), в отличие от выщелоченного базальтового волокна, где сорбция ионов магния не наблюдалась.

Поскольку материал на основе выщелоченного волокна и бентонита в воде образует тонкодисперсную суспензию, которая характеризуется значительным гидравлическим сопротивлением, в дальнейшем был предложен другой способ закрепления бентонитовой глины – с помощью связующего, в качестве которого был выбран технический парафин. Для изучения сорбционной емкости полученного таким образом материала были выбраны различные соотношения исходных компонентов парафин:бентонит: 1:10, 2:10 и 4:10. На рисунке 96 представлены зависимости обменной емкости от равновесной концентрации жесткости в растворе для материалов на основе бентонита с парафином в различных соотношениях.

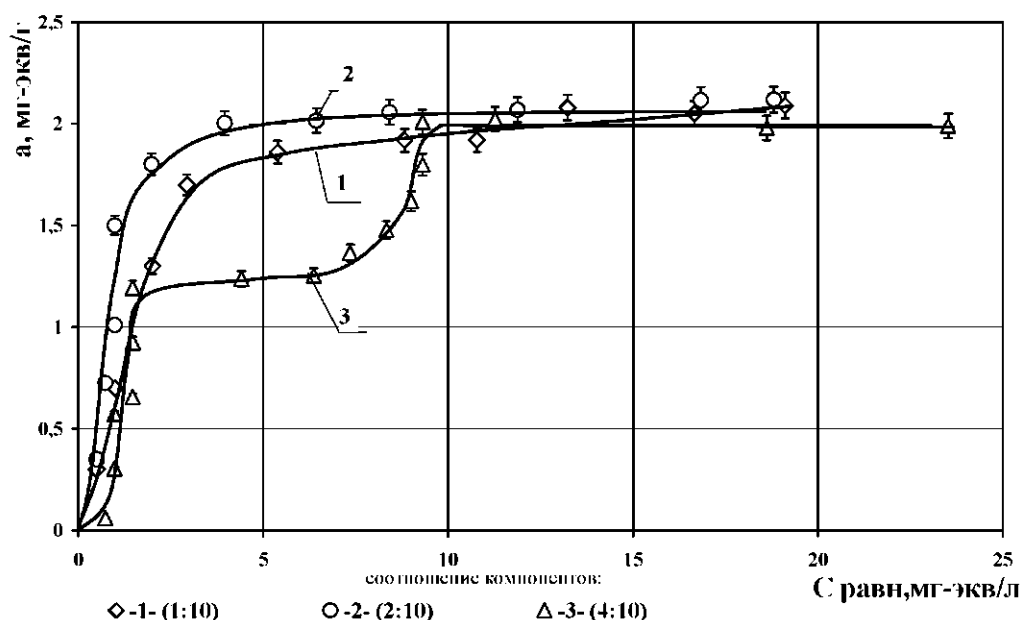


Рисунок 96 – Зависимости сорбционной емкости (a) от равновесной концентрации ($C_{равн}$) для материалов с различным соотношением компонентов парафин:бентонит

Как видно, для всех материалов максимальное значение обменной емкости примерно одинаково и составляет 2-2,2 мг-экв/г. Изотермы для образцов

парафин:бентонит (1:10), (2:10) следует отнести к типу L 2, их характер свидетельствует о микропористости данных материалов.

Несмотря на то, что материал с соотношением компонентов (1:10) обладает высокими сорбционными свойствами, он не образует устойчивых агломератов, способных сохранять форму в воде.

По изотерме сорбции материала парафин:бентонит (4:10) его можно отнести к однородно макропористым сорбентам. Увеличение доли парафина в составе придает повышенную прочность материалу, однако это явление приводит к снижению сорбционной емкости в области равновесных концентраций от 1,5 до 10 мг-экв/л, что можно объяснить блокированием активных сорбционных центров бентонита парафином.

Для дальнейших исследований был выбран материал парафин:бентонит 2:10 (далее МБП), характеризующийся наибольшей сорбционной емкостью и достаточной прочностью. Для сравнения была определена статическая сорбционная способность широко применяемых для водоподготовки ионообменных смол Леватит и КУ-2-8. Результаты эксперимента представлены на рисунке 97.

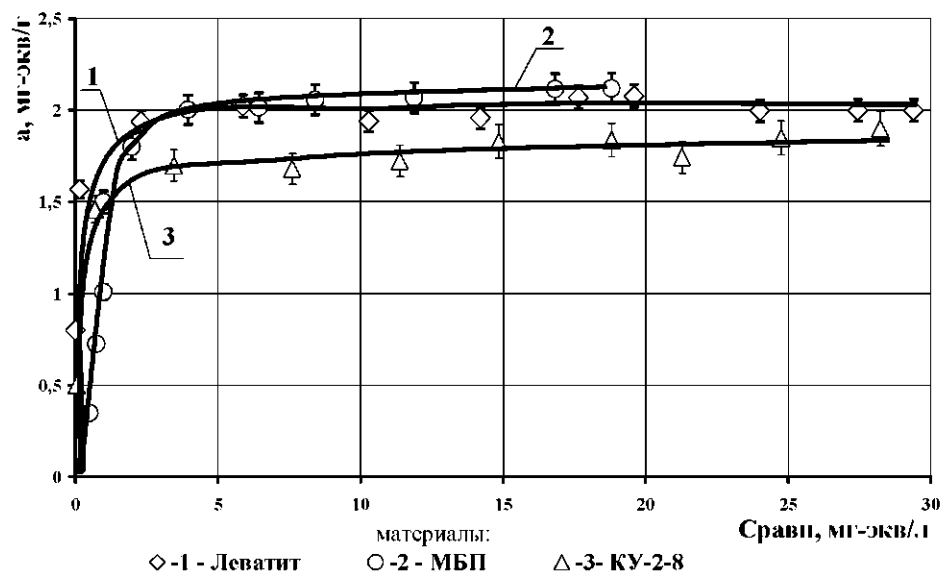


Рисунок 97 – Зависимость сорбционной емкости (A) сорбентов от равновесной концентрации ($C_{равн}$) солей жесткости в растворе

Вид изотерм сорбции для всех материалов свидетельствует о наличии в их структуре ультрамикропор размером менее 0,7 нм [27], для которых характерен

эффект возрастания адсорбции. Форма изотермы сорбции дает также качественную информацию о природе взаимодействия «растворенное вещество-поверхность». Изотермы L-типа характеризуют химические типы адсорбции, т.е. обусловленные действием дисперсионных сил, образованием водородных связей [29].

Сравнительный анализ обменной емкости полученного материала с современным катионитом Леватит показал, что их сорбционные свойства сопоставимы в данных условиях, а для КУ-2-8 значение емкости ниже на 13 %. При этом для одинаковых начальных концентраций раствора эффективность очистки больше для предложенного материала МБП, чем для катионита.

Исследования по умягчению подземных вод, отобранных в различных районах Алтайского края, на сорбционном материале МБП показали, что значение емкости в статических условиях сопоставимо со значениями, полученными на модельных растворах для аналогичных начальных концентраций солей жесткости. Результаты приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Характеристики умягчения подземных вод

Район	$C_{\text{нач}}$, мг-экв/л	$C_{\text{коп}}$, мг-экв/л	СОЕ, мг-экв/г	Э, %
Алейский	8,5	1,0	0,75	88,2
Рубцовский	17,8	5,1	1,27	71,3
Благовещенский	21,6	6,4	1,19	77,3

Одновременно с жесткостью, в пробах подземных вод и воды после очистки на материале МБП была определена концентрация железа общего, результаты представлены в таблице 20, из которой видно, что степень обезжелезивания достаточно высока и составляет от 58,8 % до 80 %.

Таблица 20 – Эффективность обезжелезивания подземных вод

Район	$C_{\text{нач}}$, мг/л	$C_{\text{кон}}$, мг/л	СОЕ, мг/г	Э, %
Алейский	0,15	0,03	25,6	80,0
Рубцовский	0,28	0,09	31,4	67,9
Благовещенский	0,34	0,17	18,9	58,8

Таким образом, применение полученного сорбента для умягчения подземных вод Алтайского края является перспективным в широком диапазоне содержания

солей жесткости и железа общего и позволяет достигнуть значения физиологической полноценности по жесткости.

Динамические характеристики сорбции

Нами была изучена динамическая емкость сорбента МБП. Зависимость эффективности извлечения ионов жесткости из модельного раствора с концентрацией 10 мг-экв/л на свежеприготовленном образце материала и после его регенерации приведена на рисунке 98. Регенерацию осуществляли 5 %-ным раствором карбоната натрия для восстановления емкости сорбционного материала после пропускания модельного раствора. На исходном материале при пропускании модельного раствора с концентрацией 10 мг-экв/л наибольший эффект очистки для первого цикла насыщения составил 80 %. В дальнейшем эффективность постепенно падала до нуля при пропускании 72 мл/г удельного объема раствора.

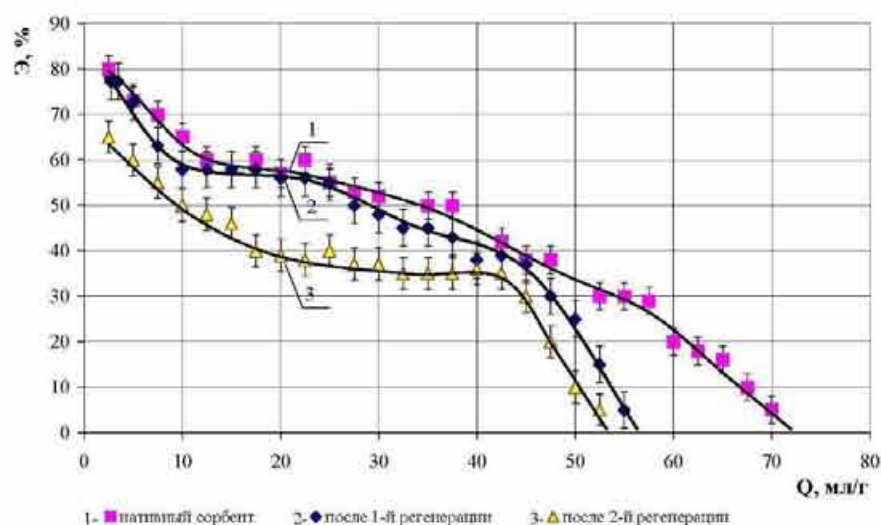


Рисунок 98 – Зависимость эффективности извлечения (Э) ионов жесткости от удельного объема пропускаемого раствора (Q)

После первой регенерации максимальная степень извлечения ионов жесткости при пропускании раствора несколько ниже (77 %) по сравнению с чистым сорбентом, при $Q=45$ мл/г эффективность падает более резко, достигая нулевого значения при $Q=57$ мл/г. Аналогично происходит сорбция после второй регенерации.

Проведенные исследования по регенерации материала раствором карбоната натрия показали достаточную эффективность восстановления его сорбционных свойств по ионам жесткости, что говорит о возможности неоднократного использования данного материала.

Определение полной динамической обменной емкости (D_{II}) МБП и катионита Леватит из раствора с концентрацией ионов жесткости 10 мг-экв/л до и после регенерации проводили по методике ГОСТ 20255.2-89. Значения полной обменной динамической емкости D_{II} , представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Полная обменная динамическая емкость сорбентов

Сорбент	Объем пропущенного раствора $Q_{ф}$, л	Уловленное количество соединений жесткости, мг-экв (ммоль)	Полная обменная динамическая емкость D_{II} , мг-экв/г (ммоль/г)
МБП	2,9	170,7	0,31
МБП (после 1 регенерации)	2,3	127,3	0,26
МБП (после 2 регенерации)	2,2	140,9	0,21
Леватит	3,9	196,9	0,37

Для свежеприготовленного сорбента значение полной динамической емкости достигает 0,31 мг-экв/г. После проведения регенераций она снижается – до 0,26 мг-экв/г после первой и до 0,21 мг-экв/г после второй. Для катионита Леватит в тех же условиях полная динамическая емкость составила 0,37 мг-экв/г, что превышает емкость полученного нами материала примерно в 1,3 раза.

Также было определено время защитного действия фильтра и время достижения его полной динамической емкости. На рисунке 99 приведены зависимости эффективности извлечения ионов жесткости от времени на материале МБП и катионите Леватит из раствора с концентрацией 10 мг-экв/л.

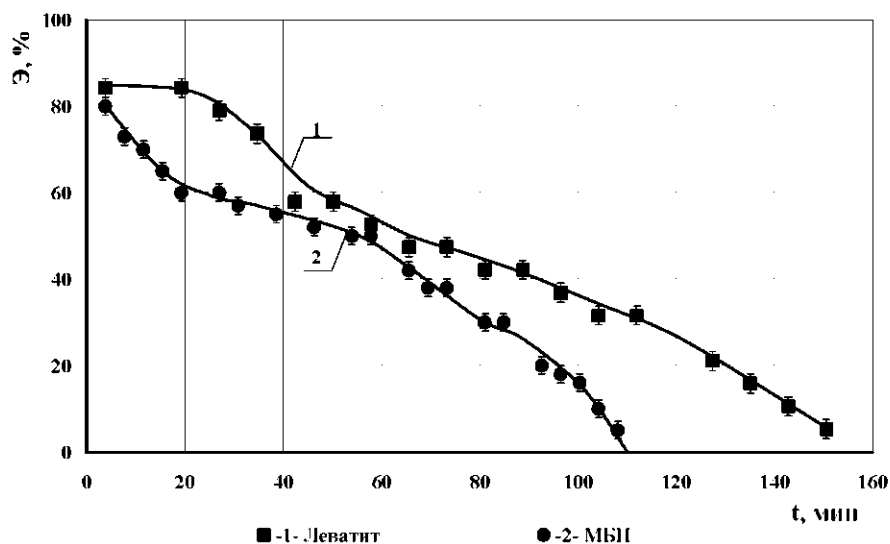


Рисунок 99 – Зависимость эффективности извлечения ($\mathcal{E}$) ионов жесткости от времени (t) на МБП и Леватите

Максимальный эффект умягчения для Леватита составил 84 %, наблюдавшийся в течение 20 мин, для МБП $\mathcal{E}_{\max}=80\%$ для первых порций фильтрата. По прошествии 150 и 110 минут для Леватита и бентонитового сорбента соответственно эффект очистки составил только 5 %.

Аналогичные зависимости были сняты для МБП до и после проведения регенераций 5 %-ным раствором карбоната натрия для модельного раствора с жесткостью 10 мг-экв/л (рисунок 100).

Максимальный эффект очистки на свежеприготовленном сорбенте достигает 80 %, после проведения первой регенерации – 77,3 %, 65 % – после второй.

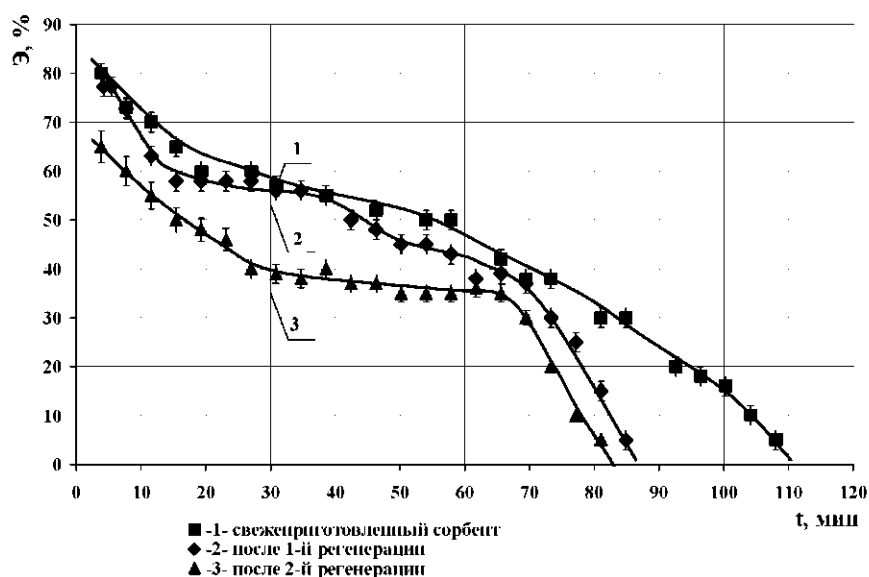


Рисунок 100 – Зависимость эффективности извлечения ($\mathcal{E}$) ионов жесткости от времени (t) на МБП до и после проведения регенераций

По данным зависимостям были определены основные временные параметры очистки в динамических условиях. На рисунке 101 показана продолжительность времени защитного действия фильтра в зависимости от числа регенераций используемого материала. Установление времени защитного действия фильтра позволяет получить воду, удовлетворяющую как требованиям физиологической полноценности, так и приемлемую для использования на большинстве предприятий, где отсутствуют жесткие требования к содержанию ионов кальция и магния.

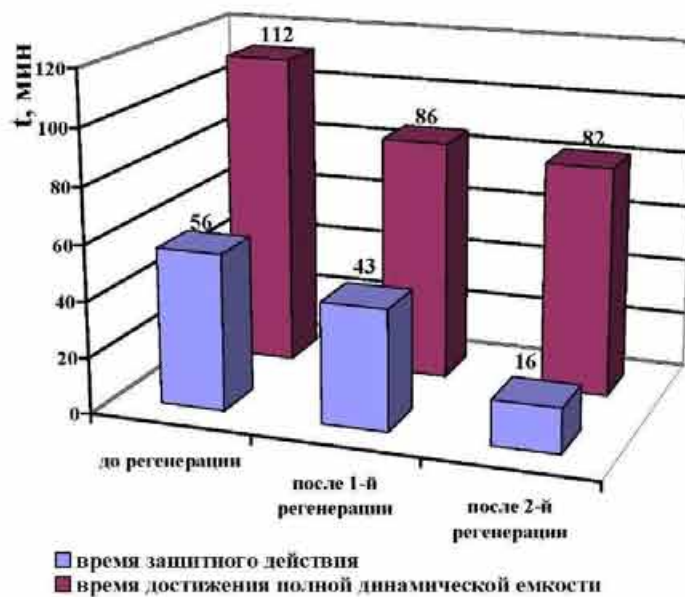


Рисунок 101 – Зависимость времени защитного действия фильтра и достижения его полной динамической емкости от количества регенераций материала

Как видно, проведение одной регенерации уменьшает время защитного действия фильтра примерно на 23 %, вторая регенерация приводит к снижению времени еще на 63 %. Отмечено, что регенерации также уменьшают время достижения полной динамической емкости – на 23% после проведения первой и на 4 % после второй.

4.5 Изучение механизма сорбции и ионного обмена

Как было указано выше, изучение механизма процесса сорбции представляет большой интерес с практической и теоретической точки зрения. В этой связи нами была предпринята попытка рассмотреть составляющие этого процесса на примере природных ионообменных материалов – бентонитовых глин Милосского

месторождения (содоактивированных), а также выявить лимитирующую стадию процесса.

Определение катионов натрия, кальция и магния в данной серии опытов осуществлялось на базе химико-аналитического центра ИВЭП СО РАН по соответствующим методикам.

Первоначально были определено, какие катионы (Ca^{2+} или Mg^{2+}) преимущественно сорбируются при их совместном присутствии из раствора. Для этого были приготовлены соответствующие растворы ионов данных металлов, и после интенсивного перемешивания с бентонитовой глиной в течение 2-х часов, был проведен анализ раствора на остаточную концентрацию катионов. Результаты представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Концентрация ионов жесткости в растворе до и после проведения адсорбции бентонитом Милосского месторождения с содовым типом активации в статических условиях

Наименование компонента	Концентрация, мг-экв/л	
	начальная	после сорбции
Общая жесткость	42,33	19,64
Ca^{2+}	35,63	14,40
Mg^{2+}	6,70	5,24

Как видно, кальциевая жесткость после сорбции снизилась в 2,5 раза, а магниевая – в 1,2 раза, таким образом бентонит в большей степени устраняет кальциевую жесткость, чем магниевую.

Более детально механизм сорбции ионов жесткости на бентоните был изучен в следующей серии экспериментов. Для этого был приготовлен активационный раствор (5 %-го гидрокарбоната натрия), которым обрабатывали навески бентонита. Для определения ионов, способных выщелачиваться из глины, аналогичные опыты были проведены на дистиллированной воде. С целью сравнения ионообменной способности бентонитовой глины с традиционным катионитом в аналогичных условиях был изучен сильнокислотный катионит КУ-2-8. Результаты экспериментов представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Результаты анализа проб

Анализируемый раствор	Na^+ , мг/л	Ж^0 , мг/л	Ca^{2+} , мг/л	Mg^{2+} , мг/л
Активационный	8493	-	2,6	5,7
После активации	8329	48,6	30,1	11,4
После выщелачивания	83	19,4	10,4	7,7
Модельный с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+}	2	232,8	163,2	39,2
После сорбции на бентоните	68	165,1	104,1	38,6
После сорбции на КУ-2-8	83	97,5	61,0	22,1

По результатам данных исследований можно сделать следующие выводы: – содержание катионов Na^+ в неактивированных бентонитах весьма высоко, после проведения активации их количество увеличивается примерно в 3 раза;

– при совместном присутствии кальция и магния последний значительно хуже извлекается из раствора (примерно в 20 раз);

– катионы Na^+ в кристаллической решетке активированного бентонита обменивают примерно 58 % катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} из модельного раствора;

– катионит КУ-2-8 проявляет как ионообменные, так и сорбционные свойства.

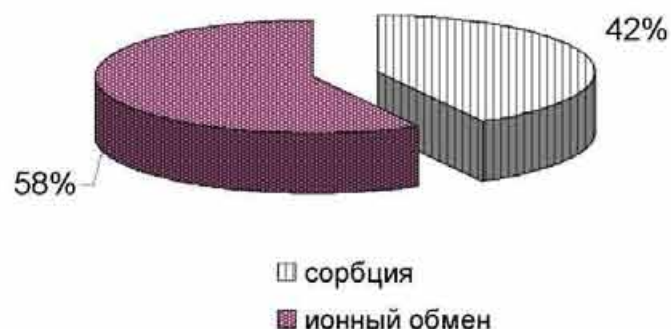


Рисунок 102 – Составляющие сорбционного процесса на содоактивированном бентоните Милосского месторождения (по соединениям жесткости)

Таким образом, бентонитовые глины, активированные раствором гидрокарбоната натрия, при удалении катионов Ca^{2+} Mg^{2+} преимущественно проявляют ионообменные свойства (примерно на 58%), следовательно, механизм сорбции обуславливает оставшиеся 42 %, что подтверждает предположение о

том, материалы, полученные на их основе имеют сорбционно-ионообменный механизм извлечения указанных ионов.

Форма изотермы сорбции дает качественную информацию о природе взаимодействия «растворенное вещество–поверхность». Для установления природы сорбционного взаимодействия и ее соответствия известным общепринятым теориям сорбции были линейаризованы полученные изотермы. На рисунках 103 – 107 в качестве примера приведены линейаризованные формы изотерм для различных материалов. На рисунке 103 представлены линейаризованные изотермы сорбции ионов меди на различных древесных опилках в нативной форме.

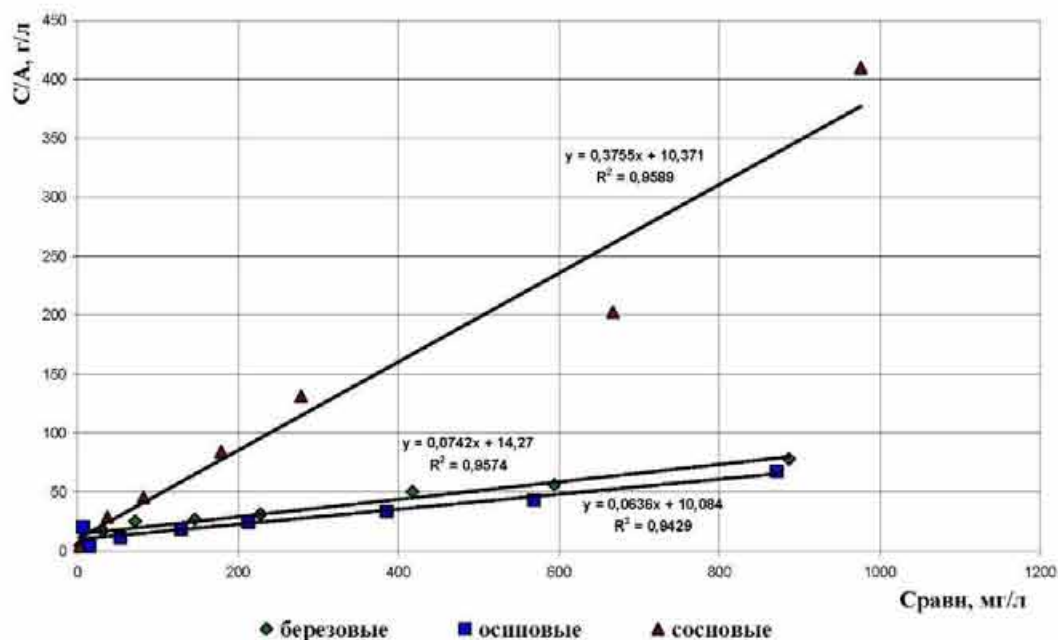


Рисунок 101 – Изотермы сорбции древесных опилок в линейаризованном виде

Как видно из рисунка 103, в изученном интервале концентраций ионов меди изотермы сорбции хорошо описываются уравнением Лэнгмюра. На основе изотермы сорбции путем графического решения данного уравнения, были определены максимальная сорбционная емкость $a_{\max}$ и константа адсорбционного равновесия b , которые представлены в таблице 24. Очевидно, что наибольшее сродство к извлекаемому компоненту имеют березовые опилки.

Таблица 24 – Значения максимальной сорбционной емкости $a_{\max}$ и константы адсорбционного равновесия b для изотерм сорбции различных опилок

Опилки	$a_{\max}$	b	Коэффициент корреляции R^2
Сосновые	2,80	10,37	0,96
Осиновые	12,36	10,08	0,94
Березовые	10,95	14,27	0,96

Как ранее было указано, различные способы обработки древесных опилок позволяют увеличить сорбционную емкость по ионам металлов примерно в 4–7 раз, что можно объяснить тем, что в процессе обработки реагентами увеличивается удельная поверхность опилок, возрастает количество активных функциональных групп и их доступность для ионов металла. Для модифицированных опилок также были построены линеаризованные изотермы сорбции ионов меди, представленные на рисунке 104.

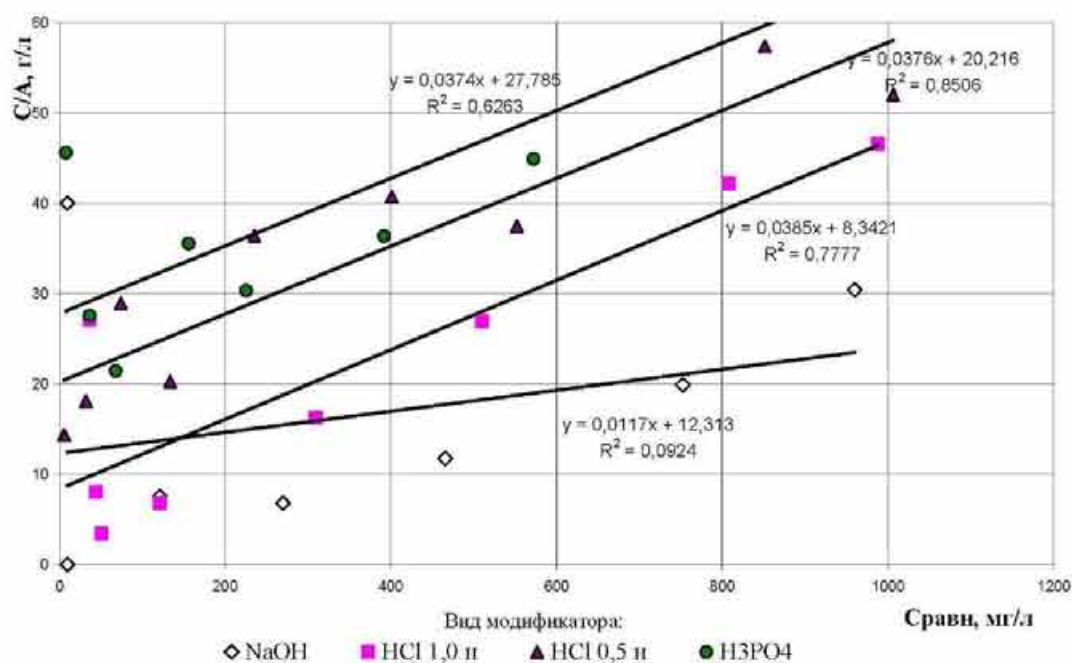


Рисунок 104 – Изотермы сорбции сосновых опилок различных модификаций в линеаризованном виде

Математическая обработка полученных данных показала, что изотермы сорбции модифицированных опилок плохо согласуются с уравнением Лэнгмюра, за исключением материалов, обработанных соляной кислотой. Для изотермы опилок, модифицированных ортофосфорной кислотой, коэффициент корреляции составляет 0,6263, а наименьший отмечен для модификатора NaOH (0,0924), что

позволяет предположить, что сорбция на данных материалах не имеет выраженный мономолекулярный характер.

На основе изотермы сорбции путем графического решения данного уравнения, были определены максимальная сорбционная емкость $a_{\max}$ и константа адсорбционного равновесия b , которые представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Значения максимальной сорбционной емкости $a_{\max}$ и константы адсорбционного равновесия b для изотерм сорбции опилок различных модификаций

Модификатор	$a_{\max}$	b	Коэффициент корреляции R^2
NaOH	17,67	12,31	0,09
HCl 1,0 н	18,38	8,34	0,78
HCl 0,5 н	12,43	20,22	0,85
H ₃ PO ₄	8,44	27,79	0,63

Для процесса извлечения ионов меди на материалах из активированных бентонитов кальциевого Таганского и Хакасского месторождений и сосновых опилок, модифицированных ортофосфорной и соляной кислотами, аналогично проведена математическая обработка изотерм в соответствии с теориями сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радushкевича.

Указанные уравнения для растворов можно представить в следующем виде [308]:

$$\text{Ур-е Ленгмюра: } \frac{C_{\text{равн}}}{a} = \frac{1}{ba} + \frac{C_{\text{равн}}}{a_m},$$

где a – сорбционная емкость,

a_m – предельная адсорбционная способность (емкость монослоя),

b – константа, $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация вещества в растворе;

$$\text{Ур-е Фрейндлиха: } \log a = \log K + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{\text{равн}},$$

где K и n – константы, зависящие от природы растворенного вещества и температуры;

$$\text{Ур-е Дубинина-Радushкевича: } \ln a = \ln a_m - K' \varepsilon^2$$

где ε – потенциал Поляни ($\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{\text{равн}})$), K' – константа.

Изотермы сорбции были обработаны в линеаризованных координатах уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радускевича, $C_{\text{равн}}/a=f(C_{\text{равн}})$, $\log a=f(\log C_{\text{равн}})$, $\ln a=f(\epsilon^2)$ соответственно (рисунки 105-107).

Для каждой из полученных зависимостей после обработки были получены величина аппроксимации и соответствующие коэффициенты вышеприведенных уравнений, которые представлены в таблице 26.

Таблица 26 – Коэффициенты уравнений сорбции ионов меди из водных растворов различными сорбентами

Вид материала	Коэффициенты уравнения								
	Лэнгмюра			Фрейндлиха			Дубинина-Радускевича		
	R^2	b , л/г	a_m , мг/г	R^2	n	K , $\text{мл}^{1-1/n} \cdot \text{л}^{1/n} \cdot \text{г}^{-1}$	R^2	a_m , мг/г	K' , $\text{моль}^2/\text{кДж}^2$
Беном-МО(с) из активированного Таганского бентонита	0,80	0,0039	37,3	0,96	0,41	1,55	0,75	24,6	0,0024
Беном-МС(с) из активированного Хакасского бентонита	0,13	–	–	0,97	0,64	0,47	0,78	24,8	0,0005

Значения коэффициентов корреляции при линеаризации изотерм показывают, что сорбция металлов для обоих сорбентов с большей вероятностью описывается уравнением Фрейндлиха. Вместе с тем, высокая корреляция для моделей Ленгмюра и Дубинина-Радускевича дает основание использовать и эти теории для интерпретации равновесных данных по адсорбции металлов, что подтверждает сложный характер сорбции. Вычисленные таким способом параметры уравнений позволяют найти уравнение адсорбции, по которому можно вычислить количество адсорбированных металлов в равновесных условиях. Для БеномаМО(с) с Таганским бентонитом уравнения моделей выглядят следующим образом (таблица 27):

Таблица 27 – Уравнения моделей сорбции

Модель	Уравнение
Ленгмюра	$a=0,145C_p/(1+0,0039C_p)$
Фрейндлиха	$a=1,55C_p^{2,44}$
Дубинина-Радускевича	$a=24,6\exp\{-0,002[\lg(C/C_0)]^2\}$.

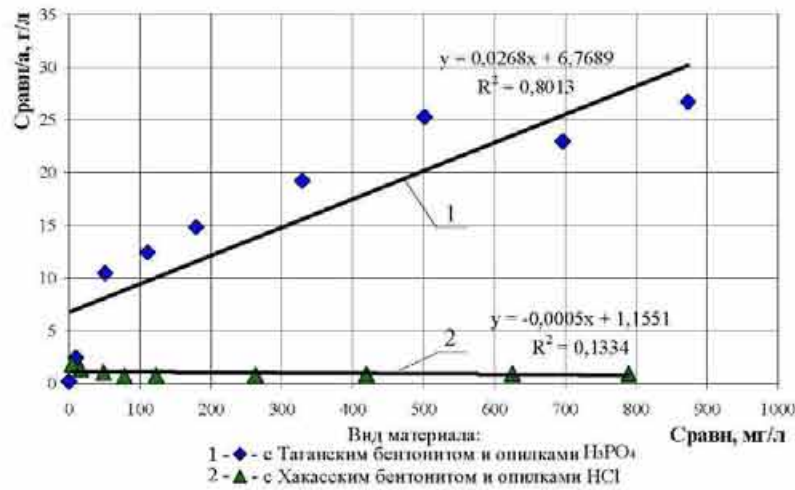


Рисунок 105 – Линеаризованные изотермы сорбции по уравнению Лэнгмюра для материалов на основе активированных бентонитов и модифицированных сосновых опилок

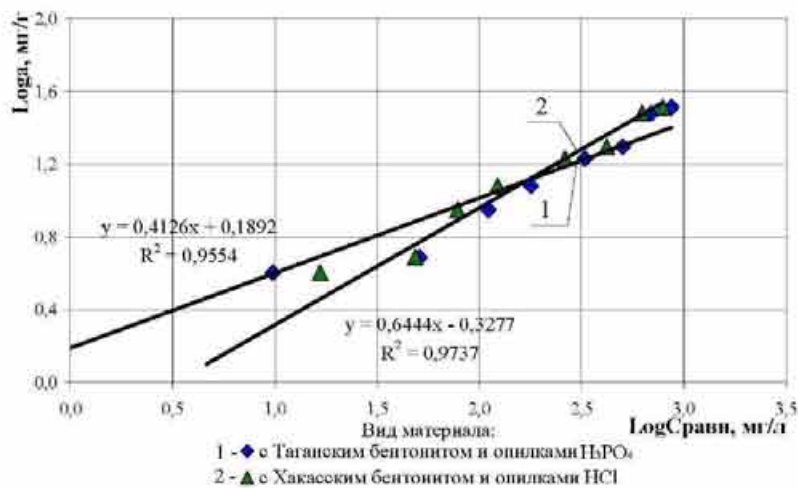


Рисунок 106 – Линеаризованные изотермы сорбции по уравнению Фрейндлиха для материалов на основе активированных бентонитов и модифицированных сосновых опилок

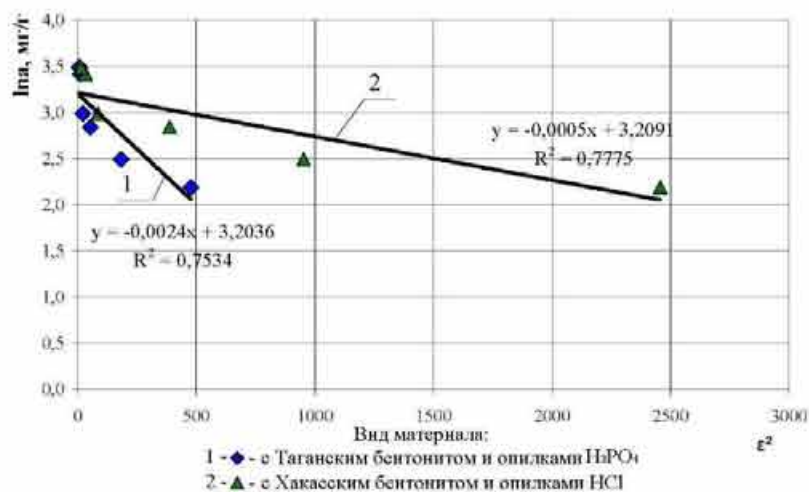


Рисунок 107 – Линеаризованные изотермы сорбции по уравнению Дубинина-Радушкевича для материалов на основе активированных бентонитов и модифицированных сосновых опилок

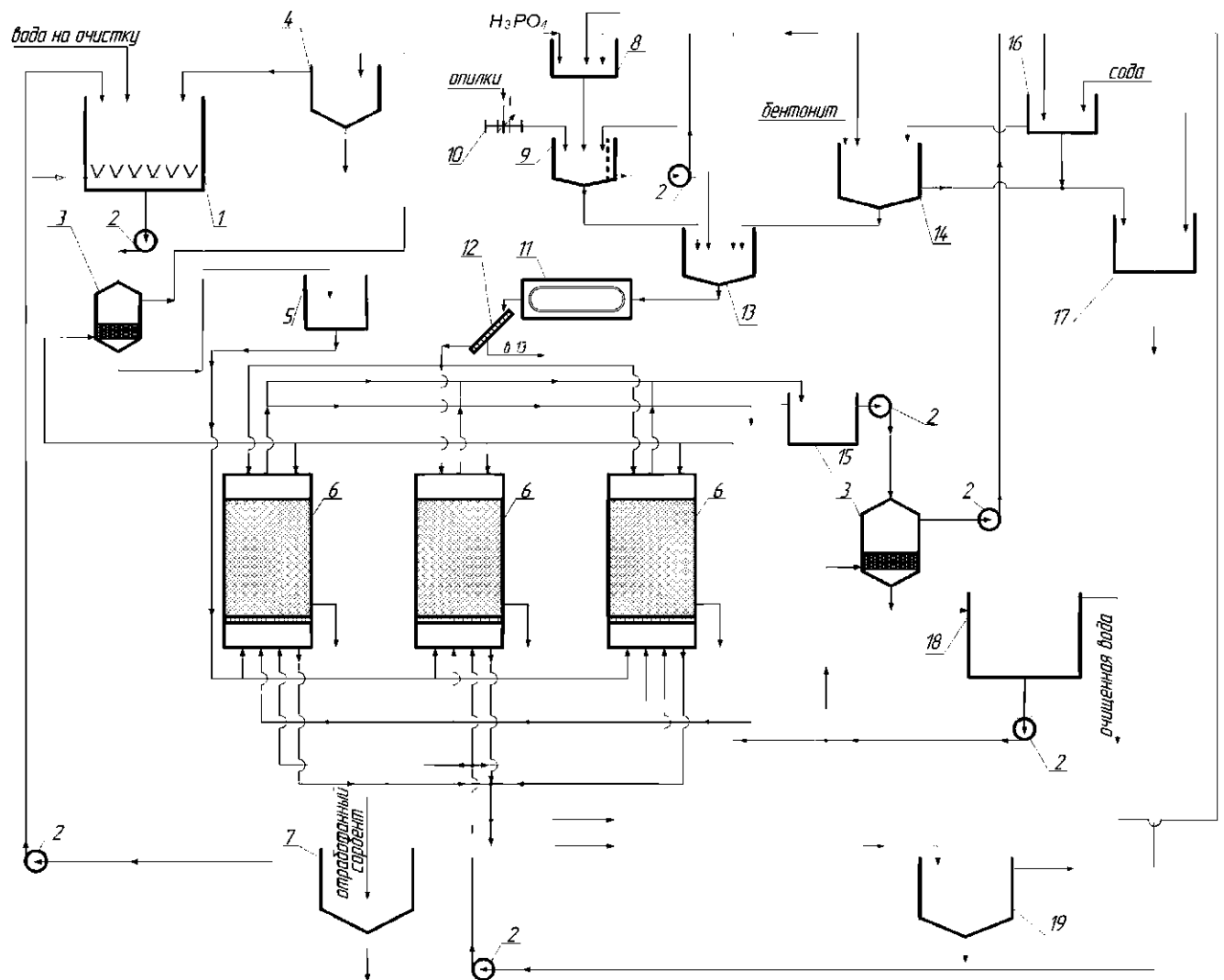
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ОЧИСТКИ ВОДЫ ДЛЯ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ АЛТАЙСКОГО КРАЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ

5.1 Схема очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов

Результаты проведенных исследований были положены в основу разработки принципиальных технологических схем очистки воды для локальных источников Алтайского края, осуществляющих сброс соединений металлов и нефтепродуктов. Данная категория источников представлена в основном выпусками промышленных предприятий, указанных в п. 1.3. Технологическая схема очистки стоков от соединений тяжелых металлов, представленная на рисунке 108, основана на использовании в качестве загрузки сорбционных материалов на основе бентонитовых глин и модифицированных сосновых опилок.

Данная технологическая схема может быть использована для очистки сточных вод с расходом от 100 до 10 000 м³/сут. В случае больших производительностей схема оснащается дополнительными фильтрами, работающими параллельно основной линии. Данные установки предполагается устанавливать локально по месту образования сточных вод с целью возврата в технологический цикл очищенной воды и выделенных реагентов.

Технологическая схема включает три сорбционно-ионообменных фильтра, ленточную сушилку, грохот, два механических фильтра, усреднитель, отстойник промывных вод, напорный резервуар, центробежные насосы, емкости сбора фильтрата, очищенной воды, отработанного сорбента и регенерационного раствора, узлы приготовления сорбента и регенерационного раствора. Загрузка фильтров представляет собой Беном-МО(с) основе активированного бентонита (соотношение бентонит : опилки 1:2).



1 – усреднитель; 2 – насос; 3 – механический фильтр; 4 – отстойник промывных вод; 5 – напорный резервуар; 6 – ионообменный фильтр; 7 – сборник отработанного сорбента; 8 – расходный бак кислоты; 9 – емкость для модификации опилок; 10 – дозатор; 11 – ленточная сушилка; 12 – грохот; 13 – емкость приготовления сорбента; 14 – емкость активации бентонита; 15 – емкость сбора фильтрата; 16 – растворный бак соды; 17 – расходный бак соды; 18 – емкость сбора очищенной воды; 19 – емкость отработанного регенерационного раствора

Рисунок 108 – Принципиальная технологическая схема очистки воды от соединений металлов с использованием Бенома-МО(с)

Загрязненные стоки из усреднителя 1 при помощи центробежного насоса 2 направляются на механический фильтр 4 для удаления взвесей и соединений железа, после чего поступают в напорный резервуар 5, из которого самотеком подаются на ионообменный фильтр первой ступени 6, где осуществляется очистка до достижения полной емкости сорбента, после чего концентраты направляются на вторую колонну. Фильтрация осуществляется снизу вверх, что позволяет более эффективно вытеснить воздух из пор сорбента. Для предотвращения уноса в верхней и нижней частях фильтра имеется сетка. При достижении динамической емкости сорбента первый по ходу движения воды ионообменный фильтр отключается на регенерацию, а прошедший регенерацию,

включается последним по ходу движения воды. Фильтрат направляется в емкость сбора 15, и далее, пройдя дополнительную очистку в механическом фильтре 3, поступает в емкость сбора очищенной воды 18. Очищенная вода может быть возвращена в производство, а часть ее используется для приготовления сорбента.

Вода от промывки первого механического фильтра после предварительного отстаивания в отстойнике 4 возвращается в усреднитель 1.

Регенерация ионообменных фильтров проводится раствором гидрокарбоната натрия, приготовление которого производится в растворном баке соды 16, а доведение до необходимой концентрации осуществляется в расходном баке 17. Регенерационный раствор при помощи центробежного насоса 2 подается в регенерируемую колонну снизу вверх. Промывка отрегенированного сорбента осуществляется сверху вниз водой, подаваемой из емкости сбора очищенной воды 18. Отработанный регенерационный раствор собирается в емкость 19. Вода от промывки фильтров через эту же систему трубопроводов направляется на приготовление концентрированного раствора соды в растворный бак 16. Проведение операций отмывки загрузки после ее регенерации позволяет предотвратить поступление органических соединений в фильтрате.

Удаление использованной загрузки после цикла регенераций осуществляется гидротранспортом из нижней части ионообменного фильтра. Отработанный сорбент обезвоживается в отстойнике 7, вода из которого возвращается в усреднитель 1. Обезвоженный материал поступает на приготовление новых партий сорбента. Потерявший механические и сорбционные свойства материал после регенерации отправляется на утилизацию, в частности, сжиганием.

Приготовление сорбента производится следующим образом. Опилки обрабатываются 0,5 н раствором ортофосфорной кислоты в емкости 9, в течение заданного времени, в результате чего происходит изменение их физико-механических свойств, в том числе вымывание продуктов модификации органической природы. Отделение последних от массы опилок осуществляется промывкой водой до достижения нейтральной среды промывного раствора. Это позволяет минимизировать последующее вымывание органических соединений из сорбционного материала при очистке стоков. Модифицированные опилки

подаются в емкость приготовления сорбента 13, где смешивается с бентонитовой глиной, активированной в емкости 14 раствором соды, подаваемым из растворного бака 16. Раствор от промывки опилок возвращается в расходный бак 8 для приготовления новых порций кислот. Промывка бентонита от избытка соды осуществляется водой, поступающей от промывки второго механического фильтра 3, после чего полученный раствор возвращается в расходный бак соды 17. Смесь бентонита и опилок из емкости 13 поступает в ленточную сушилку 11 для приготовления сорбционного материала. Готовый сорбент после отделения мелких фракций на грохоте 12 загружается в ионообменный фильтр 6. Отсев из грохота поступает для приготовления новых порций сорбента в емкость 13.

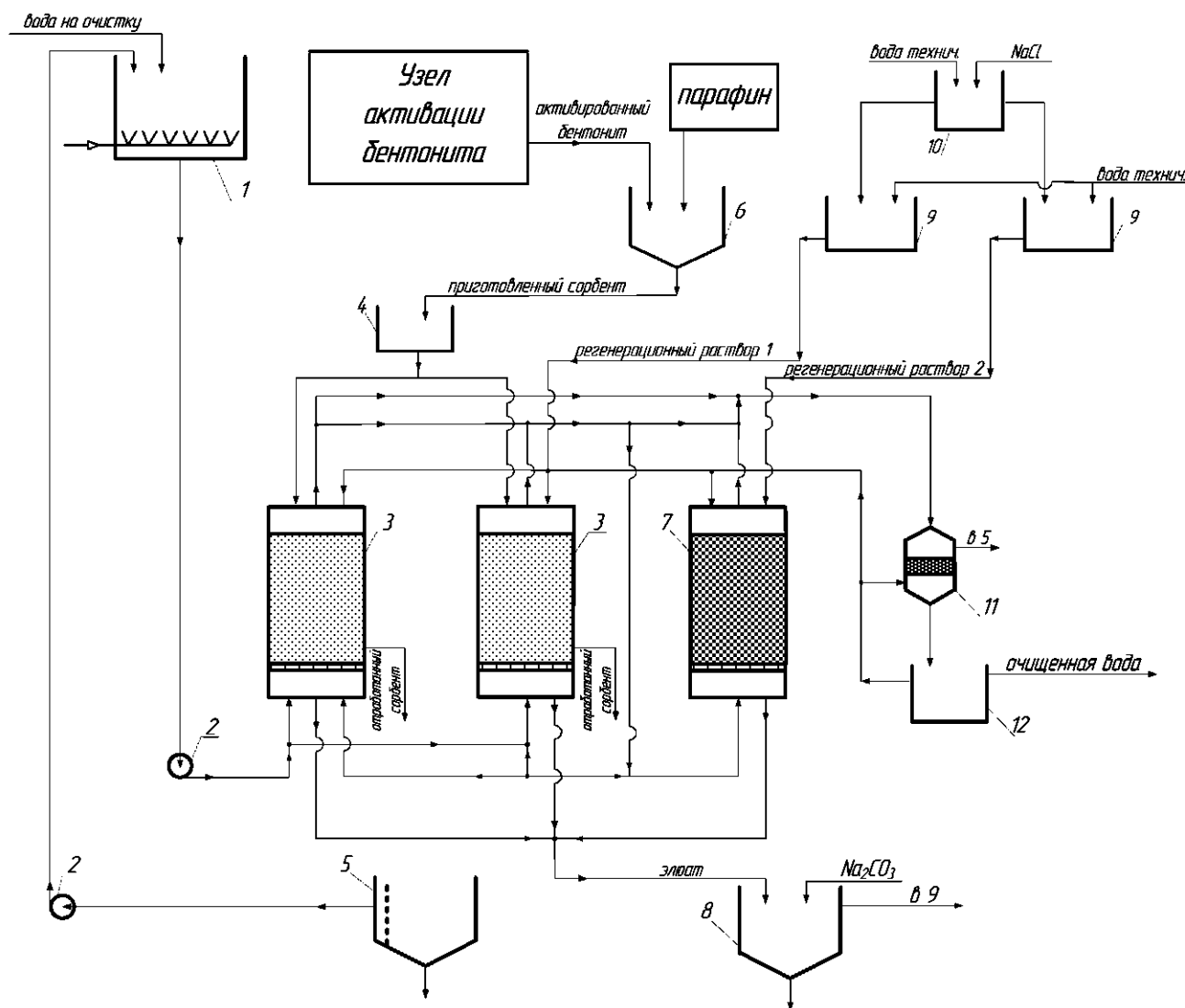
Для использования в качестве загрузки других материалов данная технологическая схема комплектуется другим узлом приготовления сорбента.

Внедрение предлагаемой схемы позволит сократить расходы по очистке воды и создать замкнутый водооборотный цикл, что в свою очередь снизит нагрузку на водные объекты.

5.2 Схема очистки подземных вод от солей жесткости

Для территорий Алтайского края, подземные воды которых имеют повышенную жесткость, предлагается технологическое решение процесса водоподготовки, основанное на использовании сорбционно-ионообменного материала на основе бентонитовых глин и парафина (МБП).

Умягчение природных вод предполагается осуществлять по схеме, представленной на рисунке 109.



1 – приемная емкость; 2 – насос; 3 – сорбционно-ионообменный фильтр с загрузкой из материала на основе бентонита и парафина; 4 – бункер готового сорбента; 5 – сборник отработанного сорбента; 6 – емкость приготовления сорбента; 7 – сорбционно-ионообменный фильтр с загрузкой из катионита; 8 – сборник элюата; 9 – расходные баки; 10 – растворный бак; 11 – механический фильтр; 12 – сборник очищенной воды.

Рисунок 109 – Принципиальная технологическая схема умягчения воды сорбционно-ионообменным методом

Технологическая схема включает узел активации бентонита, узел приготовления сорбента, механический фильтр, емкости, установку сорбционно-ионообменной очистки воды, комплектуемую в зависимости от назначения схемы (при подготовке воды для питьевых целей – сорбционно-ионообменными фильтрами с загрузкой МБП, при подготовке воды для производственных целей дополнительно устанавливается фильтр с катионитом).

Сорбционные фильтры работают последовательно, при подготовке воды питьевого качества первый по ходу движения воды работает до насыщения, второй улавливает проскоковые концентрации.

Подземные воды поступают в усреднитель 1, в котором происходит перемешивание воздухом для окисления железа и перевода его в нерастворимую форму. После этого вода направляется насосом 2 на ионообменный фильтр первой ступени 3, где осуществляется очистка до достижения полной емкости сорбента. Проскоковые концентрации улавливаются на втором фильтре 3. Фильтрат направляется через механический фильтр 11 для улавливания вымываемых частиц взвесей в емкость 12, откуда подается потребителям.

Технологическая схема докомплектуется ионообменным фильтром 7 в случае более жестких требований по соединениям кальция и магния, он осуществляет финишную обработку воды.

Регенерация фильтров 3 и 7 производится раствором хлорида натрия, который готовится в емкости 10 и доводится до нужных концентраций в расходных баках 9. При регенерации фильтров 3 концентрация регенерационного раствора составляет 100 мг/л, а при регенерации фильтра 7 – 10 г/л. Промывка загрузки и механического фильтра осуществляется водой, подаваемой из емкости сбора очищенной воды 12. Отработанные регенерационные растворы собираются в емкости 8, куда добавляется карбонат натрия, в результате чего образуются нерастворимые соли кальция и магния, выпадающие в осадок. Образующийся в результате раствор хлорида натрия вновь может быть направлен для целей регенерации фильтров.

После проведения нескольких циклов регенерации отработанный сорбент гидротранспортом выгружается из нижней части фильтра и подается в сборник отработанного сорбента 5. Вода после обезвоживания с помощью центробежного насоса 2 возвращается в усреднитель 1.

Приготовление сорбента осуществляется в емкости приготовления сорбента 6, куда подается активированный бентонит и парафин. Приготовленный материал выгружается в бункер готового сорбента 4, откуда производится его распределение по сорбционным фильтрам 3.

Использование данной схемы умягчения подземных вод для питьевых нужд предполагает загрузку всех ионообменных фильтров материалом «МБП», что

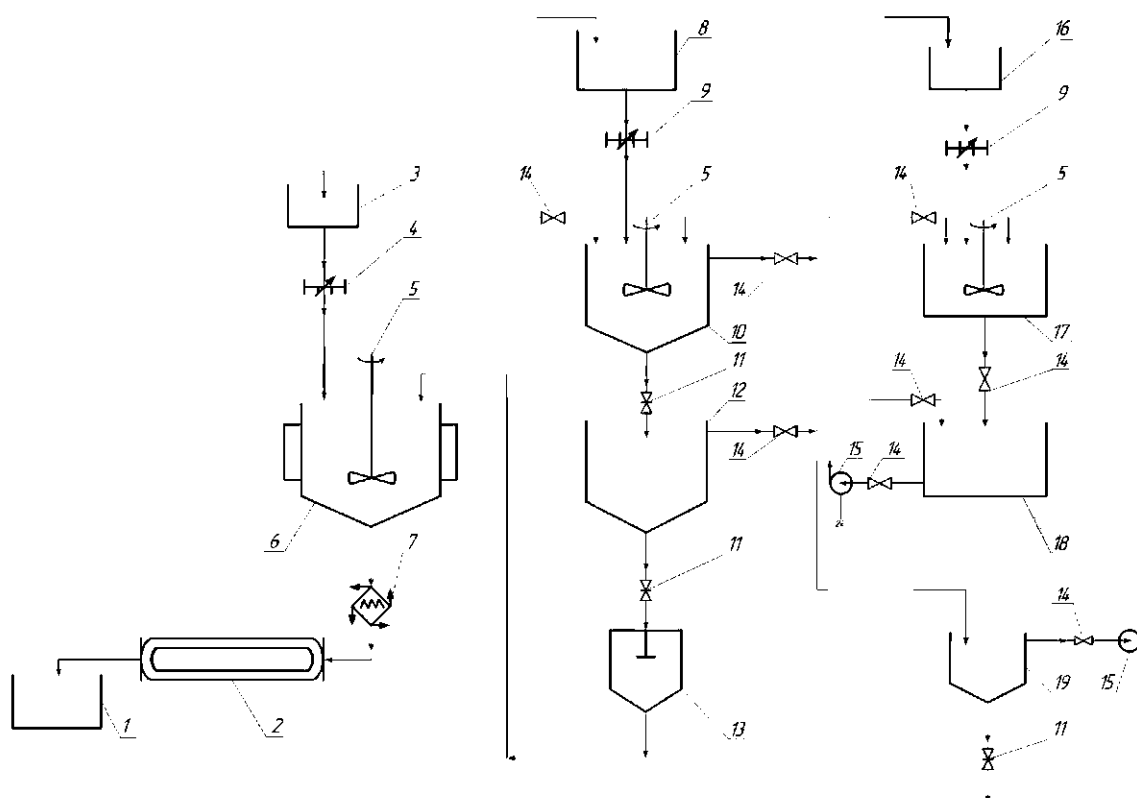
позволит доводить качество воды до норм физиологической полноценности (жесткость до 7 мг-экв/л).

Для целей производственного водоснабжения, где требуется обеспечить низкие концентрации жесткости, в последнем по ходу движения воды ионообменном фильтре в качестве загрузки целесообразно использовать промышленный катионит типа КУ-2-8.

Разработанная схема умягчения позволяет обеспечить экономически эффективное и экологически безопасное водопотребление в районах, где отмечается повышенное содержание солей жесткости в воде.

Схема получения сорбционно-ионообменного материала на основе бентонитовой глины и парафина для умягчения подземных вод

Схема включает следующее основное оборудование: емкости, дозаторы, питатели, насосы, сушилку и представлена на рисунке 110.



- 1 – бункер готового сорбента, 2 – питатель ленточный, 3 – бункер парафина, 4 – дозатор весовой дискретный, 5 – мешалка, 6 – емкость для приготовления сорбента, 7 – питатель винтовой, 8 – бункер бентонитовой глины, 9 – дозатор объемно-весовой, 10 – бак для активации бентонитовой глины, 11 – задвижка, 12 – декантатор, 13 – сушилка распылительная, 14 – вентиль, 15 – насос, 16 – бункер соды, 17 – растворный бак, 18 – расходный бак, 19 – отстойник-нейтрализатор

Рисунок 110 – Схема приготовления сорбента для умягчения подземных вод

Из бункера 16 дозатором 9 кристаллическая сода подается в растворный бак 17, где происходит ее растворение. Далее в расходном баке 18 содовый раствор доводится до необходимой 5 % концентрации. Приготовленный раствор соды насосом 15 подается в бак активации 10, где смешивается с бентонитовой глиной, поступающей из бункера 8 через дозатор 9. После активации проводится отмывка бентонита от содового раствора. Для перемешивания применяется мешалка 5.

Активированная глина из бака 10 поступает в декантатор 12 для отделения бентонитовой глины от промывной воды. Отработанный содовый раствор и вода от промывки бентонита собираются в отстойник – нейтрализатор 19, где происходит выделение нерастворимых солей жесткости. Далее из отстойника 19 насосом 15 осветленный содовый раствор возвращается для приготовления содового раствора в емкость 17.

Суспензия активированного бентонита для удаления влаги подается в распылительную сушилку 13, где высушиваемый бентонит распыляется в горячем воздухе. Распыливание производится центробежными дисками. Высушенная бентонитовая глина поступает в емкость для приготовления сорбента 6. В данную емкость также подается кусковой парафин из бункера 3 через дискретный дозатор 4. Для расплавления парафина емкость 3 обогревается электрическими тэнами, для интенсификации перемешивания используют мешалку 5.

Далее горячая смесь приготовленного сорбента винтовым питателем 7 подается на ленточный питатель 2, при движении ленты которого происходит затвердевание сорбента, который в дальнейшем собирается в бункере 1.

Исходя из планируемой мощности линии получения сорбента 72 кг/сут параметры используемого в данной схеме оборудования следующие:

Объем бака для активации бентонитовой глины и объем декантатора составят $0,5 \text{ м}^3$. Для приготовления раствора соды растворный бак должен иметь объем $0,2 \text{ м}^3$, расходный бак – $0,5 \text{ м}^3$, что определяется расходом соды на активацию бентонита.

Исходя из объема получаемого сорбента, бак для его приготовления требуется равным $0,15 \text{ м}^3$.

Нейтрализатор - отстойник для сбора отработанного содового раствора и воды от промывки определяется исходя из объема активирующего содового раствора и воды на промывку – 1 м^3 .

Для сушки активированной бентонитовой глины используется сушильная установка УСП-2У с электрическим теплогенератором. Распылительная сушилка используется для сушки жидких продуктов с содержанием воды от 40 % до 90 %. Пастообразное сырье в сушилке проходит через высокоскоростной центробежный распылитель в верхней части установки и распыляется на капли в виде тумана. Сырье сушится мгновенно во время контакта с подогретым воздухом и превращается в порошок. Готовая продукция непрерывно отводится из нижней части установки, имеет высокое качество, равномерную однородную структуру. Воздух после процесса сушки отводится из системы вытяжным вентилятором в атмосферу.

Для выгрузки горячего приготовленного сорбента из емкости для его приготовления используется винтовой питатель ПШ-160 производительностью $1,0 - 6,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ с числом оборотов шнека от 40 до 147 об/мин.

Для охлаждения готового сорбента и его подачи в бункер используется ленточный питатель ПЛ производства ЗАО «КМЗКО». Производительность питателя $30 \text{ м}^3/\text{ч}$, ширина ленты 0,5 м, длина ленты питателя 2 м, скорость движения ленты 0,2 м/с.

Для подачи содового раствора в бак активации бентонитовой глины и подачи осветленного содового раствора в растворный бак требуется насос, например центробежный марки Prorab 8912 мощностью 750 Вт, напором 60 м и производительностью $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$.

5.3 Реализация технологических схем очистки воды на территории Алтайского края

Технические решения, представленные в п. 5.1-5.2, предполагается реализовать в Алтайском крае в двух направлениях:

- при очистке сточных вод, загрязненных соединениями металлов от локальных источников;
- при умягчении подземных вод для хозяйственно-питьевых и производственных целей.

Реализация по первому направлению позволит снизить количество сбрасываемых загрязнений в водоемы края и использовать выделенные продукты в производстве. Масса загрязнений, уловленных в результате работы технологической схемы, указанной в п. 5.1, представлена в таблице 27.

Таблица 27 – Предотвращенный сброс загрязняющих веществ по районам и городам Алтайского края (кг/год)

Район (город)	Нефтепродукты	Железо	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
Алтайский	107,1	261,5	4,3	0,0	0,0
Благовещенский	14,4	8,1	0,0	0,0	0,0
Змеиногорский	45,9	228,6	10,2	84,8	23,3
Курийский	0,9	10,4	0,0	0,0	0,0
Локтевский	9,0	0,00	0,0	0,0	0,0
Михайловский	22,5	91,1	27,0	0,0	0,0
Зональный	4,5	0,0	0,0	0,0	0,0
Барнаул	5807,7	132,7	214,9	0,0	1349,4
Бийск	828,9	716,3	13,2	0,0	22,4
Заринск	126,0	472,5	0,0	0,0	0,0
Камень-на-Оби	27,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Новоалтайск	124,2	468,7	0,0	0,0	0,0
Рубцовск	0,0	13,4	16,4	0,0	0,0
Яровое	43,2	69,1	0,0	0,0	0,0
Итого по краю	7161,3	2 472,4	286,0	84,8	1 395,1



Рисунок 111 – Предотвращенный сброс загрязнений в Алтайском крае

Таким образом, реализация предлагаемых технологических решений позволит сократить сброс от локальных источников в крае нефтепродуктов –

ориентировочно на 7000 кг, соединений железа – на 2500 кг, из тяжелых металлов – меди на 286 кг, свинца на 84 кг, цинка примерно на 1400 кг (рисунок 111).

Распределение предотвращенного сброса загрязнений по районам и городам Алтайского края представлено на рисунках соответственно 112 и 113.

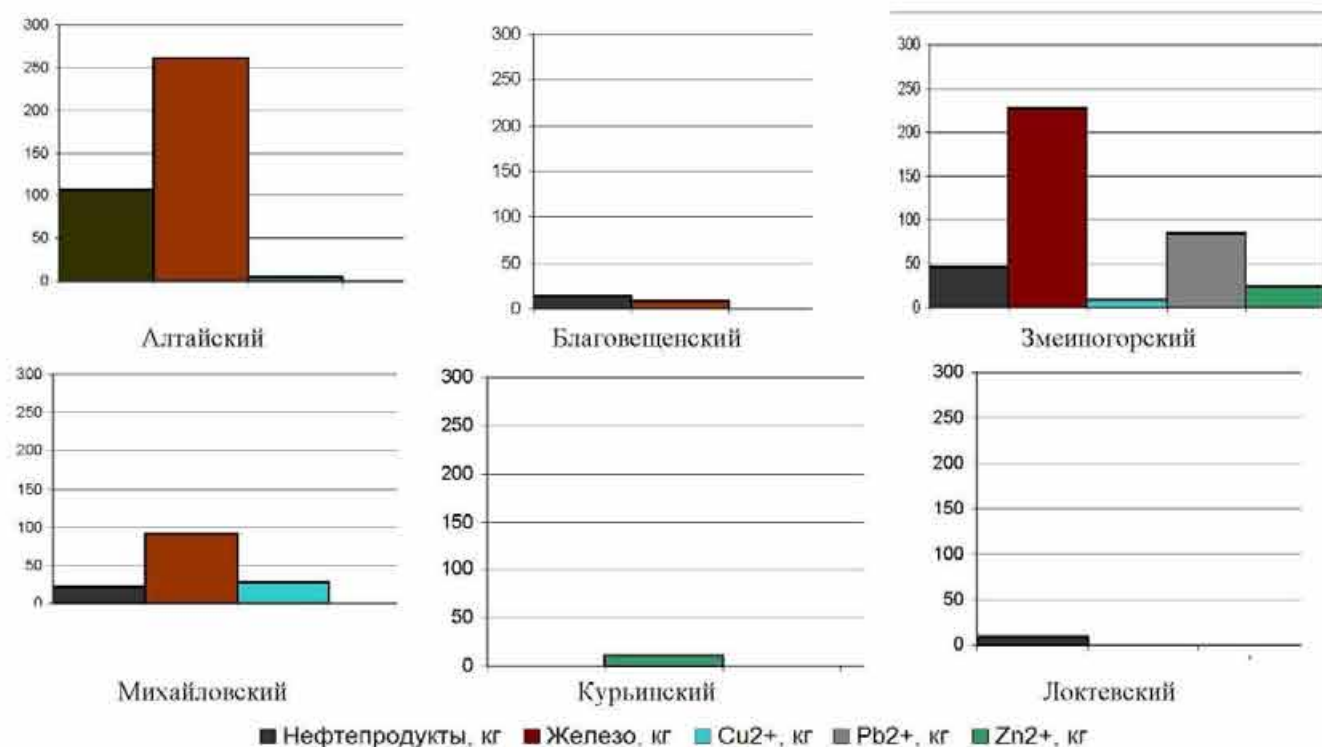
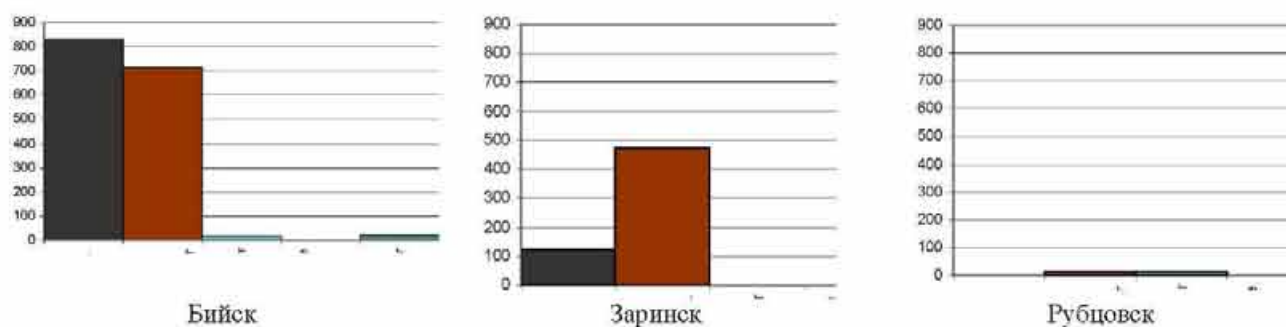


Рисунок 112 – Предотвращенный сброс загрязнений в районах Алтайского края

Из анализа сбросов от локальных источников по районам края можно сделать вывод о том, что основная масса уловленных нефтепродуктов и железа приходится на источники, расположенные в Алтайском и Змеиногорском районах. Сброс цветных металлов локализован в предгорных и горных районах, где их источниками являются рудоперерабатывающие предприятия.



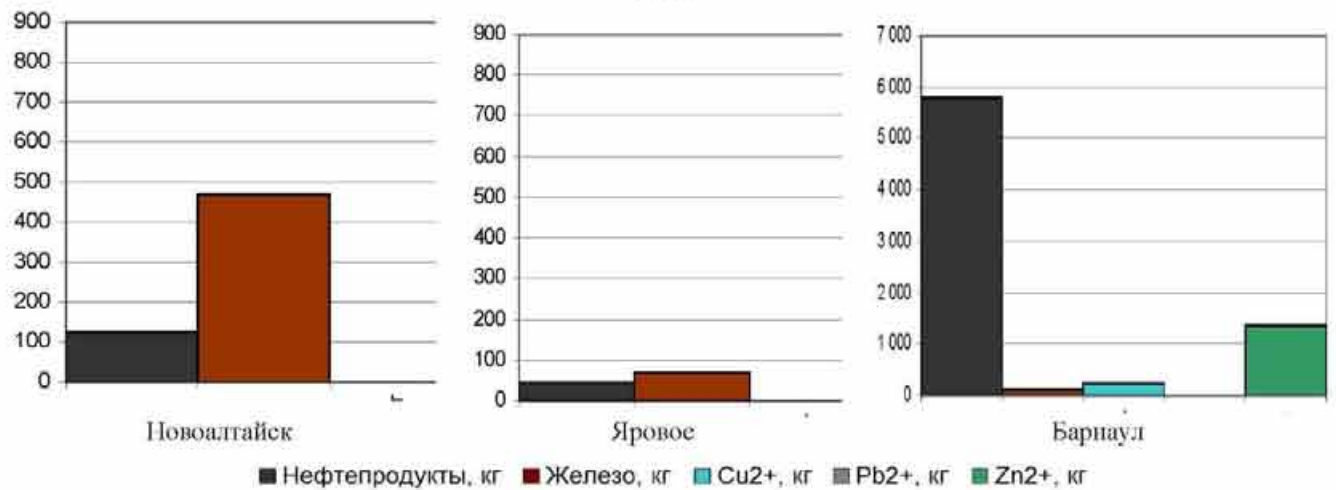


Рисунок 113 – Предотвращенный сброс загрязнений в городах Алтайского края

Среди городов края максимальный сброс загрязняющих веществ будет предотвращен в Барнауле, где только нефтепродукты составляют более 90 % от суммарного сброса в крае. На уровне от 400 до 700 кг в год оценивается предотвращенный сброс железа в городах Бийск, Заринск, Новоалтайск. Установка локальной очистки стоков гальванических отделений в Барнауле на предприятиях "Барнаултрансмаш", "Алтайский приборостроительный завод", "Алтайский завод агрегатов", "Ротор" позволит более чем на 90% сократить сброс соединений цинка и меди.

Реализация предлагаемых технологических схем позволит не только частично предотвратить сброс загрязняющих веществ в Алтайском крае, но и снизить водопотребление за счет повторного использования очищенной на локальных установках. В целом при реализации схемы очистки воды от соединений металлов на предприятиях края сброс сточных вод сократится примерно на 50% от существующего, в наибольшей степени это будет обеспечено за счет предприятий города Бийска и Барнаула, сбрасывающих около трети всех производственных сточных вод края (таблица 28, рисунок 114). Наиболее полно добиться создания замкнутых водооборотов возможно в Змеиногорском, Курьинском и Михайловском районах на предприятиях по переработке минерального сырья.

Таблица 28 – Сокращение сброса сточных вод в Алтайском крае

Районы (города) сбросов	Предполагаемый сброс, тыс. м ³	Предотвращенный сброс, тыс. м ³	Предполагаемый сброс, %	Предотвращенный сброс, %
Алтайский	2 293,49	0,00	100,00	0,00
Благовещенский	1 300,00	571,17	69,48	30,52
Змеиногорский	500,00	1 998,38	20,01	79,99
Курынский	50,00	23,00	68,49	31,51
Локтевский	200,00	39,53	83,50	16,50
Михайловский	50,00	96,14	34,21	65,79
Зональный	137,00	0,28	99,80	0,20
Барнаул	50 000,00	30 069,86	62,45	37,55
Бийск	125 000,00	50 328,04	71,29	28,71
Заринск	2 900,00	468,62	86,09	13,91
Камень-на-Оби	500,00	337,00	59,74	40,26
Новоалтайск	2 000,00	1 719,91	53,76	46,24
Рубцовск	7 000,00	8 967,43	43,84	56,16
Яровое	4 000,00	4 711,78	45,91	54,09
Итого	195 930	99 331,14	-	-

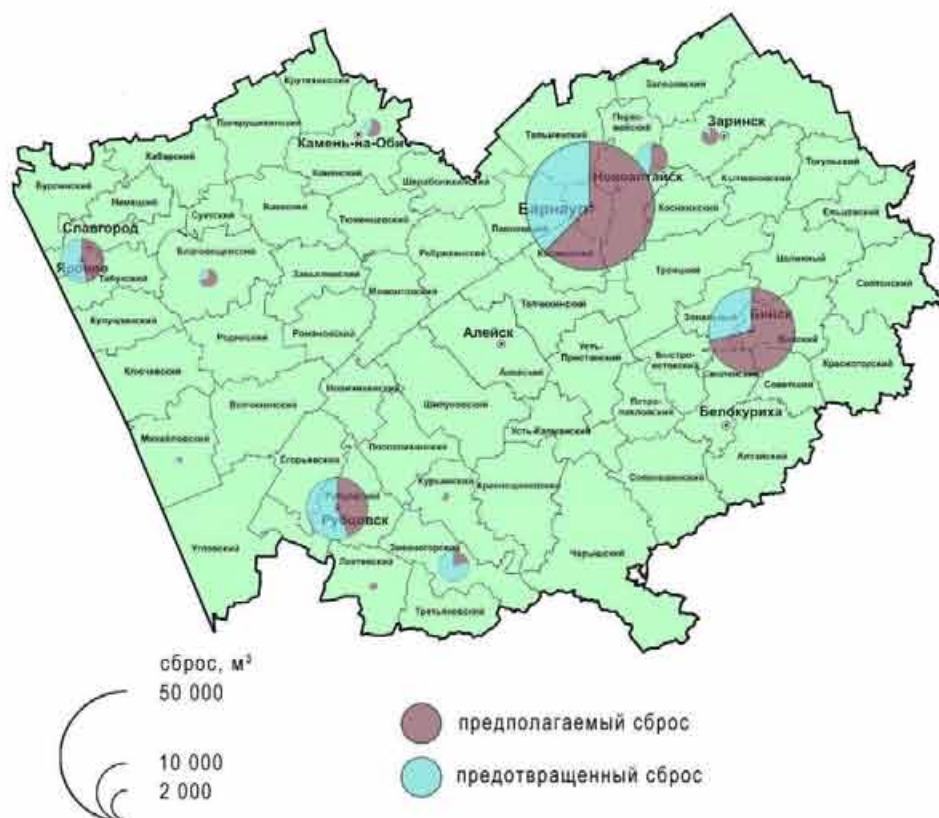


Рисунок 114 – Карта-схема ориентировочного снижения сброса сточных вод в Алтайском крае при реализации предлагаемых схем очистки воды

Использование сорбционно-ионообменной технологии умягчения подземных вод позволить решить проблему обеспечения населения и промышленности качественной питьевой водой в районах, имеющих неудовлетворительные показатели по качеству подземных вод.

Технологическая схема с использованием в качестве материала загрузки фильтров только разработанный сорбент, предполагается для умягчения подземных вод в питьевых целях. Их реализация приурочена к крупным точкам водопотребления - районным центрам и городам западной части Алтайского края (рисунок 115).

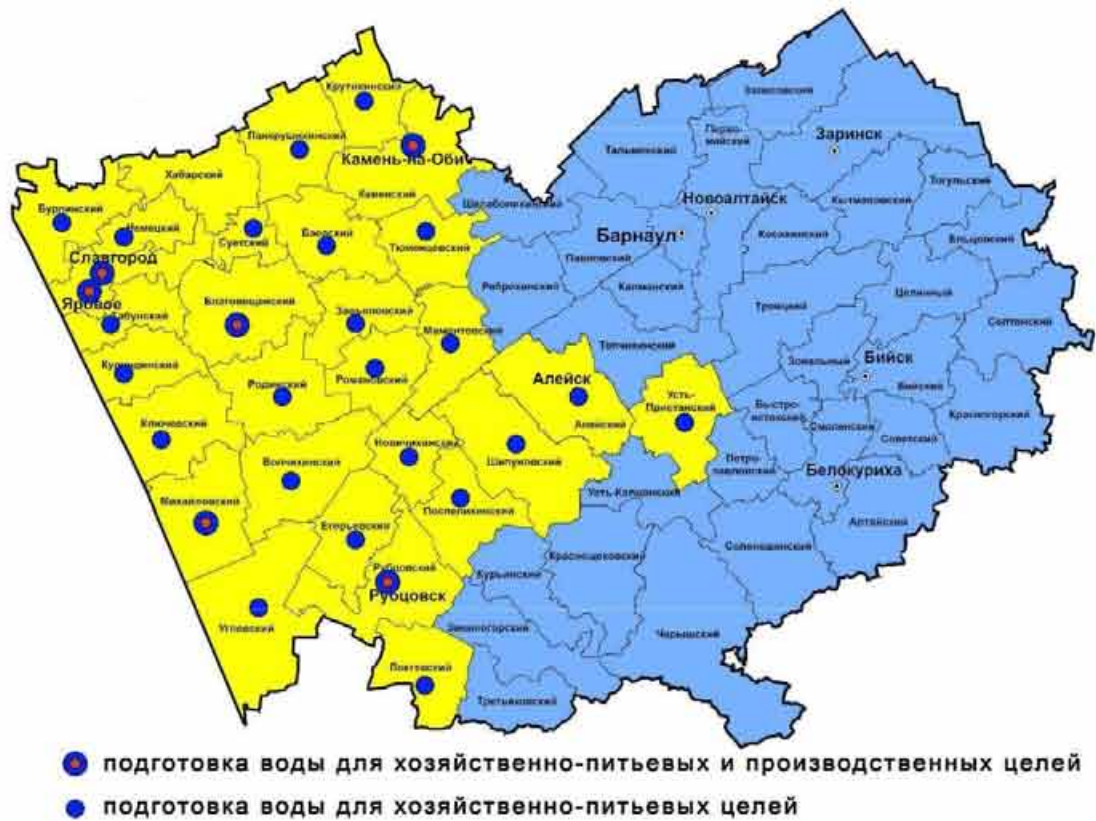


Рисунок 115 – Карта-схема реализации технологии сорбционно-ионообменного умягчения подземных вод в Алтайском крае

Более тщательное умягчение подземных вод, необходимое для различных технологических процессов (теплообменные, получение продуктов высокой степени чистоты) предполагает использование дополнительного узла доумягчения, указанного на рисунке 108. Такая схема предполагается к реализации в городах Яровое, Славгород, Камень-на-Оби, Рубцовск, а также в Благовещенском и Михайловском районах.

5.4 Оценка экономической эффективности предлагаемых схем очистки

Экономическая оценка разработанных технологий очистки осуществлялась путем укрупненного расчета основных технико-экономических показателей при реализации схем очистки воды от соединений металлов и солей жесткости.

Оценка производилась на расчетный расход сточных вод 50 м³/сут, в качестве загрузки принимались сорбционные материалы на основе модифицированной лузги подсолнечника и сорбенты на основе бентонита и парафина. В ходе расчета учитывались затраты на реализацию технологий (природоохранные мероприятия), производился расчет платы за загрязнение окружающей среды (до и после реализации природоохранных мероприятий), а также и основных технико-экономических показателей.

Оценка экономической эффективности очистки стоков производилась для участка очистки промывных вод процесса меднения, который предполагается оснастить сорбционной установкой непрерывного действия с загрузкой из материала на основе модифицированной лузги подсолнечника. Модификацию предполагается производить раствором гидроксида натрия концентрацией 500 мг/л. Основные показатели реализации данной схемы представлены в таблице 29.

Таблица 29 – Основные технико-экономические показатели при реализации сорбционной схемы очистки воды от ионов меди

Наименование	Единица измерения	Показатели
Себестоимость 1 м ³ очищенных стоков	руб.	15
Себестоимость сорбционного материала	руб./кг	14
Инвестиции в проект	тыс. руб.	2456
Рентабельность инвестиций	%	32,1
Экономия природных ресурсов (воды)	руб./год	273600
Экономия сырья (реагентов)	руб./год	146300
Плата за загрязнение окружающей среды до реализации природоохранных мероприятий	руб./год	450428
Плата за загрязнение окружающей среды после реализации природоохранных мероприятий	руб./год	15037
Срок окупаемости инвестиций	год	4,7
Годовой эколого-экономический эффект	руб./год	855291

Для реализации вышеуказанной схемы объем инвестиций должен быть около 2,5 млн. руб., при этом годовой эколого-экономический эффект составит 855291 руб. Снижение платы за загрязнение окружающей среды обусловлено уменьшением платы за сброс загрязненных стоков за счет более полного извлечения соединений меди из воды, их повторного использования в производстве (экономия на приобретении сырья – сульфата меди), а также созданием замкнутого водооборотного цикла.

Оценка экономической эффективности использования полученных сорбционно-ионообменных материалов на основе активированных бентонитовых глин и парафина (МБП) при умягчении воды производилась для подземных вод с расходом 50 м³/сут. Регенерация материала предполагается раствором гидрокарбоната натрия. Основные показатели реализации данной схемы представлены в таблице 30.

Таблица 30 – Основные технико-экономические показатели при реализации сорбционно-ионообменной технологии умягчения воды

Наименование	Единица измерения	Показатели
Себестоимость 1 м ³ очищенных стоков	руб.	18
Себестоимость сорбционного материала	руб./кг	38
Инвестиции в проект	тыс. руб.	1667
Рентабельность инвестиций	%	25,7
Экономия природных ресурсов (воды)	руб./год	417560
Плата за загрязнение окружающей среды до реализации природоохранных мероприятий	руб./год	36085
Плата за загрязнение окружающей среды после реализации природоохранных мероприятий	руб./год	1854
Срок окупаемости инвестиций	год	3,4
Годовой эколого-экономический эффект	руб./год	451791

Для реализации данной схемы необходимы инвестиции около 1,9 млн. руб, при этом годовой эколого-экономический эффект составит 451791 руб. Снижение платы за загрязнение окружающей среды обусловлено уменьшением платы за сброс загрязненных стоков за счет более полного извлечения соединений жесткости из воды, экономией от повторного использования воды при создании замкнутого водооборота на предприятии.

Расчет предотвращенного экологического ущерба водным ресурсам ($Y_{\text{пр}}$) от реализации предлагаемых технологий произведен по методике [309]:

$$Y_{\text{пр}} = \sum (Y_{\text{уд}} \times \sum M_{\text{п}}) \times K_{\text{з}} \times K_{\text{и}},$$

где: $Y_{\text{уд}}$ – показатель удельного ущерба водным ресурсам, наносимого единицей приведенной массы загрязняющих веществ, руб./усл. тонну (7480);

$M_{\text{п}}$ – приведенная масса загрязняющих веществ, не поступивших в водный источник в результате осуществления природоохранной деятельности, тыс. усл. тонн;

K_3 – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости состояния водных объектов по бассейнам основных рек (1,02).

K_n – коэффициент инфляции для пересчета показателя удельного ущерба из цен 1999 г на 2015 год (6,3294)

Учитывая, что в результате реализации указанных технологий в водоемы Алтайского края уменьшится сброс соединений меди, цинка, кальция, магния, нефтепродуктов и железа (данные таблицы 2), приведенная масса загрязняющих веществ составит:

$$M_{Cu}=0,286*10^{-3}*90=0,0257$$

$$M_{Zn}=1,395*10^{-3}*90=0,1256$$

$$M_{шл}=7,407*10^{-3}*20=0,14810$$

$$M_{Fe}=3,139*10^{-3}*1,0=0,0031$$

$$M_{Ca,Mg}=116,243*10^{-3}*0,05=0,0058$$

$$Y_{np}=(8083*(0,0257+0,1256+0,1481+0,0031+0,0058))*1,02*6,3294=16088,25 \text{ (тыс. руб)}$$

Проведенные укрупненные экономические оценки представленных технологических схем показали эффективность использования инвестиций от их реализации. При этом необходимо учитывать, что для производственных нужд очистка должна производиться до требований техрегламентов конкретных технологических процессов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведен анализ состояния поверхностных и подземных вод Алтайского края, охарактеризованы загрязнители, имеющие как природное, так и антропогенное происхождение. В целом качество поверхностных и питьевых подземных вод остается достаточно низким, что обусловлено как природными, так и антропогенными факторами. Определены основные источники загрязнения поверхностных водоемов и преобладающие загрязнители: нефтепродукты, железо, соединения меди, фенолы.

В подземных водах западных районов края отмечено повышенное содержание жесткости, соединений железа, марганца, хлоридов. Выделены два направления обработки подземных вод: для подготовки воды питьевого качества и для производственных целей.

2. Предложены и научно обоснованы методы защиты поверхностных вод от загрязнения и способы экологически безопасного водопользования, основанные на применении новых сорбционно-ионообменных материалов. Разработаны методологические аспекты получения таких материалов на основе бентонитовых глин, модифицированных древесных опилок, лузги подсолнечника и гречихи для извлечения соединений металлов, нефтепродуктов из сточных вод, а также технологии получения новых материалов на основе парафина и бентонитовой глины для умягчения подземных вод. Определены модификаторы древесных опилок, лузги подсолнечника и гречихи, а также способы активации бентонитовых глин. Изучены физико-механические свойства полученных сорбентов, выявлено, что вид бентонита практически не изменяет свойств конечных материалов.

3. Установлены закономерности очистки воды в статических и динамических условиях на полученных сорбентах. В статических условиях максимальные значения сорбционной емкости созданных материалов составили: по металлам – 80 мг/г, по нефтепродуктам – 18 мг/г, по общей жесткости – 2,1 мг-экв/г. Выявлено, что реагентное модифицирование приводит к увеличению сорбционных свойств материалов в 1,5-7 раз по сравнению с исходным сырьем.

Определена максимальная эффективность очистки воды в динамических условиях: по металлам – 97 %, по нефтепродуктам – 88 %, по общей жесткости – 80 %. Установлено, что полученные сорбенты на основе растительного сырья могут выдерживать не менее 3 циклов регенерации без существенного снижения сорбционных свойств, на основе минерального – не менее 5.

4. Определены преобладающие механизмы сорбции процессов очистки воды на полученных сорбентах с помощью моделей Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина-Радускевича, позволяющие вычислить количество адсорбированных загрязнений в равновесных условиях.

5. Разработаны технологические решения по защите поверхностных вод от загрязнения при сбросе сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов и нефтепродукты, с использованием полученных сорбционно-ионообменных материалов. Реализация предлагаемых схем позволит создать замкнутые водообороты на предприятиях, защитить водные объекты от загрязнения, сократить расходы по очистке воды, уменьшить сброс сточных вод ориентировочно на 50 %, снизить поступление загрязнений от локальных источников в водоемы Алтайского края: нефтепродуктов – примерно на 85-90 %, железа – на 90-95 %, соединений меди, свинца и цинка – на 87-92 %.

Для умягчения подземных вод с повышенным содержанием жесткости предложена технологическая схема, ориентированная как на подготовку воды питьевого качества, так и для производственных целей. Схема позволяет обеспечить экономически эффективное и экологически безопасное водопотребление в районах с повышенной жесткостью подземных вод.

Предотвращенный экологический ущерб при реализации указанных схем составит 16544,42 тыс. руб.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПДК – предельно допустимая концентрация

ПАВ – поверхностно активные вещества

ПМС – природные минеральные сорбенты

Беном-М – тип сорбентов на основе бентонита и древесных опилок

Беном-МС(с) – сорбент на основе бентонита и модифицированных соляной кислотой сосновых опилок

Беном-МО(с) – сорбент на основе бентонита и модифицированных ортофосфорной кислотой сосновых опилок

Беном-МС – сорбент на основе модифицированных

Беном-МН(с) – сорбент на основе бентонита и модифицированных гидроксидом натрия сосновых опилок

Беном-М(с) – тип сорбентов на основе сосновых опилок и различных видов бентонитов

a – сорбционная емкость, мг/г, мг-экв/г

$C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация вещества в растворе, мг/л, мг-экв/л

МБП – тип сорбентов на основе модифицированных бентонитов и парафина

МО – тип сорбентов на основе модифицированных опилок

МО(с) – модифицированные сосновые опилки

МО(б) – модифицированные березовые опилки

МО(о) – модифицированные осиновые опилки

СОЕ – сорбционная обменная емкость, мг/г, мг-экв/г

t – время, мин, ч

T – интенсивность поглощения ИК-излучения, %

λ – длина волны, 1/см

$Q_{\text{ф}}$ – объем фильтрата, пропущенный через фильтрующий материал, л

Q – удельный объем фильтрата, пропущенный через фильтрующий материал, л/г, мл/г

$C_{\text{н}}$ – начальная концентрация определяемого компонента в рабочем растворе, мг/л, мг-экв/л

C_k – концентрация определяемого компонента в фильтрате, мг/л, мг-экв/л

$\mathcal{E}$ – эффективность очистки, %

D_{π} – полная динамическая емкость, мг/г, мг-экв/г

ИТМ – ионы тяжелых металлов

НП – нефтепродукты

Ж – жесткость воды

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кормаков, В.И. Водные ресурсы Алтайского края: качество, использование, охрана: монография / В.И. Кормаков, Л.Ф. Комарова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, – 2007. – 164 с.
2. Информационный бюллетень о состоянии водных объектов... отдела водных ресурсов по Алтайскому краю Верхне-Обского бассейнового водного управления за 2012, 2013, 2014 год. Барнаул, 2013, 2014, 2015.
3. Ведухина, В.Г. Оценка состояния водных объектов западной Сибири с применением геоинформационного картографирования / В.Г. Ведухина, И.Н. Ротанова, Ю.М. Цимбалей// Материалы V научно-практической конференции «Питьевые воды Сибири».- Барнаул: Пять плюс, 2010. – С. 144-157.
4. Яценко, Е.С. Техногенное загрязнение экосистемы реки Оби в районе города Барнаула / Е.С. Яценко, В. П. Васильев // География и природные ресурсы. – 2006. – №2. – С. 48-52.
5. Гусева, Т.В. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды / Т.В. Гусева, Я.П. Молчанова, Е.А. Заика, Е.М. Аверочкин, В.Н. Виниченко.– М.: Эколайн, 2000. – 256 с.
6. Безматерных, Д.М. Состав и структура зообентоса разнотипных озер степной и лесостепной зоны Алтайского края и факторы его формирования. Часть 1. Общие сведения. / Д.М. Безматерных, О.Н. Жукова, Л.А. Долматова // Мир науки, культуры, образования. № 2 (14), Барнаул, 2009. – С. 20-23.
7. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды в Алтайском крае» – Барнаул, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013 гг.
8. Винокуров, Ю.И. Современное состояние водных ресурсов и функционирование водохозяйственного комплекса бассейна Оби и Иртыша: монография /Ю.И. Аинокуров, А.В. Пузанов, Д.М. Безматерных. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. – 236 с.
9. Государственный доклад «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации» за 2009 г., 2012 г. – М.: НИА-Природа, 2010, 2013.

10. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды городского округа – города Барнаула Алтайского края в 2013 году. Барнаул, 2014. – 118 с.
11. Ежегодник качества поверхностных вод и эффективности проведения водоохранных мероприятий по территории деятельности Западно-Сибирского межрегионального территориального управления федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды за 2010 год. – Новосибирск, 2010. – 390 с.
12. Заносова, В.И. Водно-ресурсный потенциал Западно-Сибирского региона и его роль в устойчивом развитии мелиоративно-водохозяйственных систем АПК (на примере Алтайского края): автореферат дисс. док. с.-х. наук : 06.01.02 / Заносова Валентина Ивановна. – Барнаул, 2011. – 36 с.
13. Магальяс, О.Л. Геохимическая зональность подземных вод водоносных комплексов Алтайского края / О.Л. Магальяс // Известия АлтГУ. – 2010. – № 3-1(67). – С. 123-128.
14. Комлев, А.Е. Катионный состав подземных вод Алтайского края / А.Е. Комлев // Известия АлтГУ. – 2011. – № 3-1(71). – С. 66-69.
15. Постановление администрации Алтайского края №325 от 16.06.2011 г. «Об утверждении долгосрочной целевой программы «Развитие водоснабжения, водоотведения и очистки сточных вод в Алтайском крае» на 2011-2017 годы».
16. Государственный учет вод за 2012, 2013 год. Книга I. ОАО «Алтайская гидрогеологическая экспедиция», исп. Лиходеева Е.П., с. Боровиха, 2013, 2014.
17. Ершов, Г.Е. Использование гидродинамической модели Барнаульского месторождения для анализа опыта эксплуатации и переоценки запасов подземных вод / Ершов Г.Е., Скворцова Г.А., Бородавко В.Г., Дементьева Е.В // Разведка и охрана недр, №10, 2010.
18. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2010 году. – М.: Центр «Минерал» ФГУНПП «Аэрогеология», 2012 – 333 с.
19. Заносова, В.И. Водно-ресурсный потенциал Западно-Сибирского региона и его роль в устойчивом развитии мелиоративно-водохозяйственных систем АПК

- (на примере Алтайского края): Диссертация док. с.-х. наук : 06.01.02 / Заносова Валентина Ивановна. – Барнаул, 2011. – 304 с.
20. Водоподготовка: Справочник. / Под ред. Беликова С.Е. – М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
21. Гусева, Т.В. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды / Т.В. Гусева, Я.П. Молчанова, Е.А. Заика, Е.М. Аверочкин, В.Н. Виниченко. – М.: Эколайн, 2000. – 256 с.
22. Алексеев, Л.С. Улучшение качества мягких вод / Л.С. Алексеев, В.А. Гладков. – М.: Стройиздат, 1994. – 152 с.
23. Рахманин, Ю.А. Научные основы дифференцированного нормирования качества питьевой воды в зависимости от видов питьевого водопользования и возвратных особенностей / Ю.А. Рахманин // Материалы научно – практической конференции «Питьевые воды Сибири». – Барнаул, 2010. – С.24-33.
24. Приказ Федерального агентства по рыболовству № 20 от 18 января 2010 г. «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения».
25. СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
26. Ведухина, В.Г. Анализ водно-экологической обстановки территории с использованием геоинформационно-картографического метода (на примере Алтайского края): диссертация канд. геогр. наук: 25.00.36 / Ведухина Варвара Геннадьевна. – Барнаул, 2007. – 279 с.
27. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
28. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
29. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: [пер. с англ.] / Под ред. Г.Парфита, К. Рочестера – М.: Мир, 1986. – 488 с.

30. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
- 31 Redlich O., Peterson D.L. A Useful Adsorption Isotherm // J. Phys. Chem. 1959. Vol. 63. P. 1024.
32. Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров. Т.1. Физическая адсорбция. Перевод с англ. под ред. М.М. Дубинина. М.:Гос. изд-во иностр. лит., 1948 г. – с.754.
33. Киселев, А.В. Структура силикагелей и ее влияние на адсорбционные свойства / А.В. Киселев // Исследования в области хроматографии: М, изд-во АН СССР, 1952 – с. 71-97.
34. Неймарк, И.Е. Синтетические и минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Монография. Киев: Наукова думка, 1982. – 216 с.
35. Комаров, В.С. Адсорбенты: получение, структура, свойства / В.С. Комаров, А.И. Ратько. – Минск: Беларус. Навука, 2009.– 256 с.
- 36 Дубинин, М.М. Адсорбция и пористость / М.М. Дубинин. М: изд-во военной академии хим. защиты. – 1972. – 127 с.
37. Диатомит [Электронный ресурс]: 2006. – Режим доступа: <http://www.kam-kz.ru/> Загл. с экрана. Дата обращения 14.03.2014.
38. Белевцев, А.Н. Применение молотого брусита для очистки воды / А.Н. Белевцев, С.А Байкова., В.И. Жаворонкова, Н.Н. Мельникова, В.И. Носенко // Экология и промышленность России. – 2008. – № 2. – С. 46–47.
39. Шуман, В. Мир камня. В 2 т. Т.1. / В. Шуман – М.: Мир, 1986. –215 с.
40. Сорбент [Электронный ресурс]: – Режим доступа: <http://www.glaukos.ru/> Загл.с экрана. Дата обращения 06.01.2014.
41. Мосин, О.В. Очистка воды кварцем, шунгитом, кремнием [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://www.o8ode.ru> Загл. с экрана. Дата обращения 06.01.2014.
42. Ергожин, Е.Е. Органоминеральные сорбенты и полифункциональные системы на основе природного алюмосиликатного и угольно-минерального сырья Алматы: монография / Е.Е. Ергожин, А.М. Акимбаева. – 2007. – 373 с.

43. Цеолиты – минерал 21 века [Электронный ресурс]: Электронный журнал. - Режим доступа: <http://c-o-k.ru> Загл.с экрана. Дата обращения 06.01.2014.
44. Dinu, M.V. Evaluation of Cu, Co and Ni ions removal from aqueous solution using a chitosan clinoptilolite composite / M.V. Dinu, E.S. Dragan // Chemical Engineering Journal. – 2010. – № 160. – С. 157–163.
45. Годымчук, А.Ю. Технология изготовления силикатно-карбонатных сорбентов для очистки воды от катионов тяжелых металлов: автореф. дисс. ... канд.техн.наук: 05.17.11 / Годымчук Анна Юрьевна – Томск, 2003. – 20 с.
46. Амфлет, Ч. Неорганические иониты / Ч. Амфлет; под ред И.В. Танаева – М.: Изд-во Мир, – 1966. – 188 с.
47. Liu, A. Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals / A. Liu, R.D. Gonzalez // Journal of Colloid and Interface Science. – 1999. – № 218. – P. 225–232
48. Vieira, M.G.A. Removal of nickel on Bofe bentonite calcined clay in porous bed / M.G.A. Vieira, A.F. Almeida Neto, M.L. Gimenes, M.G.C. da Silva // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – № 176. – P. 109-118.
49. Мерабишвили, М.С. Бентонитовые глины: состав, свойства, производств, использование /М.С. Мерабишвили. – М.: Атомиздат, 1979. - 308 с.
50. Финевич, В.П. Композиционные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов / В.П. Финевич, Н.А. Аллерт, Т.Р. Карпова, В.К. Дуплякин // Рос.хим.ж. – 2007. – №4. – С. 69–74.
51. Горная энциклопедия: в 2 т. / под ред. Козловского Е.А. – М.: Изд-во Сов. энциклопедия, 1984. – Т.1. – 560 с.
52. Шевелев, А.И. Нерудное металлургическое сырье России / А.И. Шевелев, А.А. Сабитов, В.А. Тимесков и др. // Разведка и охрана недр, №9, 2005. – с. 15-19.
53. Сабитов, А.А. Новое месторождение щелочных бентонитов в России /А.А. Сабитов, Е.В.Аксаментов, Ф.А.Трофимова // Сборник докладов международной научной конференции «Глины и глинистые минералы» – Воронеж, 2004. – С.121-122.
54. Кормош, Е.В. Химико-минералогические аспекты возможности использования глин белгородской области в разработке сорбентов для очистки сточных вод /

- Е.В. Кормош, Т.М. Алябьева, А.Г. Погорелова // *Фундаментальные исследования*. 2011. – № 8, ч.1. – С. 131-136.
55. Тарасевич, Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки сточных вод. / Ю.И. Тарасевич; Киев, 1981. – 195 с.
56. Везенцев, А.И. Вещественный состав и характеристики монтмориллонит содержащих глин / А.И. Везенцев, Н.А. Воловичева // *Сорбционные и хроматографические процессы*. Т7. вып. 4. 2007. – с. 639-643.
57. Ермаков, Д.В. Извлечение катионов меди (II) с помощью коллоидных сорбентов / Д.В. Ермаков, А.В. Свиридов, Ю.Р. Ибатулина // *Известия Челябинского научного центра*, вып. 1 (22). – 2004. – с. 164-167.
58. Пат. РФ № 2096081 Способ производства сорбента тяжелых металлов и других загрязнителей на основе глинистых пород / Кнатько В.М.; Щербакова Е.В.; заявл. 13.04.1993; опубл. 20.11.1997.
59. Комаров, В.С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. – Минск: Наука и техника, 1970. – 320 с.
60. Воловичева, Н.А. Сорбционные свойства литиевых форм монтмориллонитсодержащих глин: автореф. дисс. ... канд.техн.наук: 02.00.11 / Воловичева Наталья Александровна – Белгород, 2009. – 20 с.
61. Белая, Л.А. Совершенствование катализаторов крекинга с применением композиционных материалов на основе монтмориллонита: автореф. дис. ... канд.хим.наук: 05.17.07 / Белая Лилия Александровна – Омск., 2009. – 16 с.
62. Брызгалова, Л.В. Получение алюмосиликатных сорбентов и катализаторов на основе глинистых минералов и тестирование их свойств: автореф. дисс. ... канд.техн.наук 05.17.11 / Брызгалова Лариса Васильевна – Томск, 2009. – 19 с.
63. Bhattacharyya, K.G. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review / K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2008. – № 140. – P. 114–131.
64. Bhattacharyya, K.G. Adsorptive accumulation of Cd (II), Co (II), Cu (II), Pb (II), and Ni (II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation / K.G.

- Bhattacharyya, S.S. Gupta // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – № 310. – P. 411-424.
65. Gupta, S.S. Adsorption of Ni (II) on clays / S.S. Gupta, K.G. Bhattacharyya // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – № 295. – P. 21-32.
66. Andini, S. Simultaneous adsorption of chlorophenol and heavy metal ions on organophilic bentonite / S. Andini, R. Cioffi, F. Montagnaro, F. Pisciotta, L. Santoro // *Applied Clay Science*. – 2006. – №31. – P. 126–133.
67. Shawky, H. A. Improvement of water quality using alginate/montmorillonite composite beads // *Journal of Applied Polymer Science* . – 2011. – № 119. – P. 2371–2378.
68. Карпова, А.В. Процесс доочистки сточных вод от меди с применением сорбента ОДМ-2Ф / А.В. Карпова, О.Н. Новиков, Л.А. Дивуенко // *Экология производства*. – 2006. – №4. – С. 11–12.
69. Тиньгаева, Е.А. Физико-химические основы получения органоминеральных сорбентов для защиты гидросферы от загрязнения ионами металлов и радиоактивными изотопами: автореф. дисс. ... канд.техн.наук: 03.00.16 / Тиньгаева Елена Александровна – Пермь, 2008. – 16 с.
70. Dou, B. Removal of aqueous toxic Hg (II) by synthesized TiO₂ nanoparticles and TiO₂/montmorillonite / B. Dou, V. Dupont, W. Pan, B. Chen // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – № 166. – P. 631–638.
71. Пат. РФ № 2132305 Способ умягчения и очистки питьевой воды / Абдуллатипова Д.М., Даудова Т.Н., Аминова Э.М., Мурадов М.С., Ахмедов М.Э.; заявл. 03.07.1995; опубл. 27.06.1999.
72. Пат. РФ № 2208479 Сорбционная загрузка фильтра для очистки воды / Кузнецов И.О.; заявл. 21.10. 2002.; опубл. 20.07. 2003.
73. Кондратюк, Е.В. Волокнистые наноструктурные материалы для очистки загрязненных вод / Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова// *ЭКиП*, март 2010. – с. 54-57.
74. Буравлев, В.О. Исследования нового сорбционно-каталитического материала на основе модифицированных базальтовых волокон для очистки питьевых вод /

- В.О. Буравлев, Л.Ф. Комарова, Е.В. Кондратюк // Водочистка, № 9, 2012. – с. 20-26.
75. Куртукова, Л.В. Исследования по удалению из воды солей жесткости с применением сорбентов на основе минеральных волокон и бентонитовых глин / Л.В. Куртукова, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // Успехи современного естествознания №12, 2011.– С. 29-31.
76. Куртукова, Л.В. Определение сорбционных свойств материала для умягчения воды в динамических условиях / Л.В. Куртукова, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // Вестник алтайской науки №2-2/2013. с. 234-236.
77. Куртукова, Л.В. Умягчение подземных вод Алтайского края сорбционным и обратноосмотическим методами: автореф. дисс. ... канд. техн. наук / Куртукова Любовь Владимировна – Барнаул, 2013. – 16 с.
78. Gundögan, R. Copper (II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat / R. Gundögan, B. Acemiöglu, M. H. Alma // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – № 269. – P. 303–309.
79. Zhu, B. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw / B. Zhu, T. Fan, D. Zhang // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – № 153. – P. 300–308.
80. Ергожин, Е.Е. Новые фосфоросодержащие сорбенты на основе пшеничной соломы и глицидилметакрилата для извлечения ионов Hg^{2+} / Е.Е. Ергожин, Б.К. Калиева, А.И. Никитина, Г.К. Кабулова, Н.А. Бектенов // Журнал прикладной химии. 2010. Т.83. – С. 913-916.
81. Шевелева, И.В. Сорбенты на основе рисовой шелухи для удаления ионов Fe(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II) из растворов / И.В. Шевелева, А.Н. Холомейдик, А.В. Войт, Л.А. Земнухова // Химия растительного сырья. – 2009. – №4. – С. 171–176.
82. Vieira M., G.A. Characterization and use of in natura and calcined rice husks for biosorption of heavy metals ions from aqueous effluents / G.A. Vieira M., de Almeida Neto A.F., Carlos da Silva M.G., Nóbrega C.C., Melo Filho A.A. // Braz. J. Chem. Eng. 2012.29 –№3, – P. 619-633.

83. Pandey, R.N. Abatement of Cu (II), Pb (II) and Zn (II) from highway runoff using agricultural byproduct rice bran / R.N. Pandey, Sarita, Upapati, M.K. Mishra, K.K. Singh // J. Chem. Pharm. Res. – 2011. – №3(2). – P. 354–364
84. Зубарева, Г.И. Способы очистки сточных вод от соединений хрома (VI) / Г.И. Зубарева, М.Н. Филиппева, М.И. Дегтев // Экология и промышленность России; №2, 2005. – С. 30-33.
85. Макарова, Ю.А. Снижение влияния сточных вод химических и нефтехимических предприятий на водные объекты с применением сорбентов на основе модифицированных отходов производства агропромышленного комплекса: автореф. дисс. ... канд.техн.наук: 03.02.08 / Макарова Юлия Александровна – Казань, 2011. – 18 с.
86. Gupta, V.K. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste / V.K. Gupta, Imran Ali // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – № 271. – P. 321–328.
87. Gurgel, L.V.A. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride / L.V.A. Gurgel, R.P. de Freitas, L.F. Gil // Carbohydrate Polymers. – 2008. – № 74. – P. 922–929.
88. Chen, H. /Очистка сточных вод, содержащих медь, модифицированными кочерыжками кукурузных початков (пер. с китайского) / Hui-yu Chen, Su-ding Yan, Wu Jie // Gongye yongshui yu feishui. Water and Wastewater. – 2013.44 №1. P. 54-57.
89. Garg, U. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass / U. Garg, M.P. Kaur, G.K. Jawa, D. Suda, V.K. Garg // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – № 154. – P. 1149–1157.
90. Nasernejad, B. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues / B. Nasernejad, T.E. Zadeh, B.B. Poura, M.E. Bygia, A. Zamani // Process Biochemistry. – 2005. – № 40. – P. 1319–1322.

91. Ajmal, M. Adsorption studies on *Citrus reticulata* fruit peel of orange: removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater / M. Ajmal, R. A. K. Rao, R. Ahmad, J. Ahmad // Journal of Hazardous Materials. – 2000. – № 79 – P. 117–131.
92. Reddad, Z. Ni (II) and Cu (II) binding properties of native and modified sugar beet pulp / Z. Reddad, C. Gérente, Y. Andrès, M.-C. Ralet, J.-F. Thibault, P. Le Cloirec // Carbohydrate Polimers. – 2002. – № 49. – P. – 23–31.
93. Gérente, C. Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides Sorption mechanism approach / C. Gérente, P. C. du Mesnil, Y. Andrès, J.-F. Thibault, P. Le Cloirec // Reactive & Functional Polymers. – 2000. – № 46. – P. 135–144.
94. Ho Y.-S. Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern / Yuh-Shan Ho // Water Research. – 2003. – № 37. – P. 2323–2330.
95. Mohammad, M. Removal of Zn^{2+} from Aqueous Solution using Castor Seed Hull / M. Mohammad, T. K. Sen, S. Maitra, B. K. Dutta // Water Air Soil Pollut. – 2011. – № 215. – P. 609–620.
96. Anirudhan, S. Synthesis and characterization of polyacrylamide-grafted coconut coir pith having carboxylate functional group and adsorption ability for heavy metal ions / S. Anirudhan, M. R. Unnithan, L. Divya, P. Senan // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – № 104. – P. 3670–3681
97. A., Mosa chemically modified crop residues as a low-cost technique for the removal of heavy metal ions from wastewater / Mosa A.A., El-Ghamry Ayman, Trúby Peter // Water, Air, and Soil Pollut. – 2011. 217 – №1-4, –P. 637-647.
98. Grimm, A. Comparison of different types of biomasses for copper biosorption / A. Grimm, R. Zanzi, E. Björnbom, A.L. Cukierman // Bioresource Technology. – 2008. – № 99. – P. 2559–2565.
99. Пат. РФ №2345834 Способ получения фильтровально-сорбционного материала / Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова, И.А. Лебедев, В.А. Сомин; заявл. 23.07.2007, опубл. 10.02.2009.

100. Пат. РФ №2483798, Способ получения сорбента для очистки воды / Буравлев В.О., Чигаев И.Г., Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф., Кондратюк А.В.; заявл. 03.11.2011, опубл. 10.06.2013
101. Пат. РФ № 2394628 Способ получения сорбционно-ионообменного материала / В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова, Е.В. Кондратюк, И.А. Лебедев, Л.В. Куртукова; заявл. 17.03.2009, опубл. 20.07.2010.
102. Пат. РФ №2460580 Способ получения сорбционного материала / В.А. Сомин, А.А. Фогель, Л.Ф. Комарова; заявл. 24.03.2011, опубл. 10.09.2012.
103. Фогель, А.А. Очистка загрязненных вод с помощью новых фильтровально-сорбционных материалов: автореф. дисс. ... канд. техн. наук / Фогель Алена Александровна – Барнаул, 2012. – 16 с.
104. O'Connell, D.W. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review / D.W. O'Connell, C. Birkinshaw, T.F. O'Dwyer // *Bioresource Technology*. – 2008. – № 99. – P. 6709–6724.
105. Gurgel, L.V.A. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride / L.V.A. Gurgel, O.K. Junior, R.P. de Freitas Gil, L.F. Gil // *Bioresource Technology*. – 2008. – № 99. – P. 3077–3083.
106. Li, X. Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel / X. Li, Y. Tang, X. Cao, D. Lu, F. Luo, W. Shao // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2008. – № 317. – P. 512–521.
107. Šćiban, M. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust / M. Šćiban, B. Radetić, Ž. Kevrešan, M. Klačnja // *Bioresource Technology*. – 2007. – № 98. – С. 402–409.
108. Никифорова, Т.Е. Сорбция ионов меди модифицированным белково-целлюлозным комплексом барды / Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, М.В. Родионова // *Химия растительного сырья*. – 2008. – №4. – С. 41–46.

109. Yu, J. Enhanced and selective adsorption of Pb^{2-} and Cu^{2-} by EDTAD-modified biomass of baker's yeast / J. Yu, M. Tong, X. Sun, B. Li // *Bioresource Technology*. – 2008. – № 99. – P. 2588–2593.
110. Malkoc, E. Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste / E. Malkoc, Y. Nuhoglu // *Journal of Hazardous Materials*. – 2005. – № 127. – P. 120–128.
111. Amarasinghe, B.M.W.P.K. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater / B.M.W.P.K. Amarasinghe, R.A. Williams // *Chemical Engineering Journal*. – 2007. – № 132. – P. – 299–309.
112. Shukla, S.R. Adsorption of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) on modified jute fibres / S.R. Shukla, R.S. Pai // *Bioresource Technology*. 2005. – № 96. – P. 1430–1438.
113. Никифорова, Т.Е. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов / Т.Е Никифорова, Н.А. Багровская, В.А. Козлов, С.А. Лилин // *Химия растительного сырья*. 2009. – № 1. – С. 5–14.
114. Ozsoy, H.D Adsorption of Cu (II) ions on cotton boll / H.D. Ozsoy, H. Kumbur // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. – № 136. – P. 911–916.
115. Никитина, Т.В. Очистка вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов сорбентами на основе отходов волокнистых материалов и графита: автореф. дисс. ... канд.хим.наук / Никитина Татьяна Валерьевна – Иваново, 2011. –16 с.
116. LI Xiao-yan, YIN Shu-yin, LI Wen-juan Acid Cooper-Containing Waste Water Treatment by Eggshells: an Experimental Study // *Journal of Environment and Health*. 2007. – №11. – С.887–889.
117. Wan Ngah, W.S. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review / W.S. Wan Ngah, L.C. Teong, M.A.K.M. Hanafiah // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – № 83. – P. 1447–1456.
118. Chang, M.-Y. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay / M.-Y. Chang, R.-S. Juang // *Journal of Colloid and Science*. – 2004. – № 278. – P. 18–25.

119. Wana, M.-W. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand / M.-W. Wana, C.-C. Kan, B.D. Rogel, M.L.P. Dalida // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. – № 80. – P. 891–899.
120. Кирсанов, М.П. Разработка и применение адсорбционных процессов в технологиях очистки сточных вод от кислород-, азот- и хлорсодержащих органических соединений: автореф. дисс. ... докт. техн. наук: 25.00.36 / Кирсанов Михаил Павлович – Кемерово, 2007 – 32 с.
121. Соловьева, Ю. В. Модифицирование и утилизация отработанного углеродного сорбента для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов : автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 03.00.16 / Соловьева Юлия Викторовна. – Кемерово, 2006. – 18 с.
122. Юстратов, В.П. Физико-химические и экологические аспекты утилизации органо-минеральных сточных вод предприятий химической промышленности: автореф. дисс. ... докт. хим. наук: 03.00.16 / Юстратов Владимир Петрович – Кемерово, 2007 – 30 с.
123. Shukla, S.R. Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust / S.R. Shukla, R.S. Pai // *Separation and Purification Technology*. – 2005. – № 43. – P. 1–8.
124. Singh1, K.K. Abatement of toxic heavy metals from highway runoff using sawdust as adsorbent / K.K. Singh1, U. Singh, A. Yadav // *J. Chem. Pharm. Res.* – 2011. – №3(1). – P. 338–348.
125. Naiya, T.K. Saw dust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions / T.K. Naiya, P. Chowdhury, A.K. Bhattacharya, S.K. Das // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – № 148. – P. 68–79.
126. Yu, B. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of copper / B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S.S. Shukla, K.L. Dorris // *Journal of Hazardous Materials*. – 2000. – № 80. – P. 33–42.

127. Sčriban, M. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust / M. Sčriban, B. Radeticr, Z. Kevresān, M. Klasñja // Bioresource Technology. – 2007. – № 98. P. – 402–409
128. Li, Q. Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk / Q. Li , J. Zhai, W. Zhang, M. Wang, J. Zhou // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – № 141. – P. 163–167.
129. Rahmana, M.S. Effects of pH on isotherms modeling for Cu(II) ions adsorption using maple wood sawdust / M.S. Rahmana, M.R. Islam // Chemical Engineering Journal. – 2009. – № 149. – P. 273–280.
130. Argun, M.E. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics / M.E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – № 141. – P. 77–85.
131. Ajmal, M. Role of sawdust in the removal of copper(ii) from industrial wastes / M. Ajmal, A.H. Khan¹, S. Ahmad, A. Ahmad // Water Resources. – 1998. – № 32. – P. – 3085–3091.
132. Saeed, A. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent / A. Saeed, M.W. Akhter, M. Iqbal // Separation and Purification Technology. – 2005. – № 45. – P. 25–31.
133. Пат. РФ № 2079359 Способ получения сорбентов / Величко Б.А.; Шутова Л.А.; Рыжакова А.А.; Абрамова Г.В.; Фоменко А.С.; Албулов А.И.; заявл. 28.07.1995; опубл. 20.05.1997.
134. Пат. РФ №2291113 Способ очистки сточных вод от ионов хрома (III) и (VI) / Жукова И.Л.; Орехова С.Е.; Ашуйко В.А.; Хмылко Л.И.; заявл. 19.07.2005.; опубл. 10.01.2005.
135. Ahmed, S.A. Batch and fixed-bed column techniques for removal of Cu(II) and Fe(III) using carbohydrate natural polymer modified complexing agents // Carbohydrate Polymers. – 2011. – № 83. – P. 1470–1478.
136. Пат. РФ № 2313388 Способ получения сорбента для очистки технологических сточных вод от ионов тяжелых металлов / Фомин В. В., Каблуков В. И.; Мержоев А. М.; заявл. 24.05.2006; опубл. 27.12.2007.

137. Pereira, F.V. Removal of Zn^{2+} from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) / F.V. Pereira, L.V.A. Gurgel, L.F. Gil // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – № 176. – P. 856–863.
138. Mansour, M.S. Removal of Cd (II) ion from waste water by adsorptions onto polyaniline coated on sawdust / M.S. Mansour, M.E. Ossman, H.A. Farad // *Desalination*. – 2011. 272 – №1-3, – P. 301-305.
139. Багровская, Н.А. Сорбционные свойства модифицированных древесных опилок / Н. А. Багровская, Т. Е. Никифорова, В. А. Козлов, С. А. Лилин // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2006. – №14. – С. 1-6.
140. Meena, A.K. Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*) / A.K. Meena, K. Kadirvelu, G.K. Mishra, C. Rajagopal, P.N. Nagar // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – № 150. – P. 604–611.
141. Gaballah, I. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks / I. Gaballah, G. Kilbertus // *Journal of Geochemical Exploration*. – 1998. – № 62. – P. 241–286.
142. Ofomaja, A.E. Kinetics, equilibrium, and comparison of multistage batch adsorber design models for biosorbent dose in metal removal from wastewater / A.E. Ofomaja, E.B. Naidoo // *Ind. and Eng. Chem. Res.* – 2013. 52 – №16. P. 5513-5521.
143. Жукова, И.Л. Сорбенты на основе целлюлозосодержащих материалов и их утилизация / И.Л. Жукова, С.Е. Орехова, Л.И. Хмылко // *Экология и промышленность России*. – 2009. – № 6. – С.30–33.
144. Шайхиев, И.Г. Эколого-технологические основы модификации и применения отходов переработки шерсти и льна для очистки загрязненных вод: автореф. дис. ... докт.техн.наук : 03.02.08 / Шайхиев Ильдар Гильманович. – Казань, 2011. – 36 с.
145. Шайхиев, И.Г. Модификация альтернативного сорбента для повышения нефтеемкости и гидрофобности / И.Г. Шайхиев [и др.]. // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. – 2010. – № 4. – С. 24-27.
146. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью сорбентов – отходов деревообрабатывающей и сельскохозяйственной промышленности /

Н.А. Собгайда [и др.]// Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2009. № 9. С. 36–39.

147. Сорбционные свойства фильтров, изготовленных из отходов агропромышленного комплекса/ Н.А. Собгайда [и др.]// Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2011. № 52. С. 115–119.

148. Сорбенты для ликвидации нефтяных загрязнений, полученные автогидролизом древесных отходов / Щипко М.Л. [и др.]// Экология и промышленность России. 2011. №6. С. 16–20.

149. Модификация растительного сырья с целью получения биосорбентов / Электронный ресурс: режим доступа <http://chem.kstu.ru/> (дата обращения: 17.05.2013).

150. Уткина, Е.Е., Использование сырьевых ресурсов региона для решения проблем загрязнения водных объектов нефтепродуктами / Е.Е. Уткина, В.Ф. Каблов, Н.У. Быкадоров // Фундаментальные исследования. 2011.– №8. С. –406-409.

151. Одинцова, М.В. Физико-химические характеристики бифункционального сорбента из скорлупы кедровых орехов: автореф. дисс. ... канд.хим.наук: 02.00.04 / Одинцова Мария Викторовна – Омск, 2010 – 16 с.

152. Бальбурова, Т.А. Получение активных углей из скорлупы кедрового ореха /Т.А. Бальбурова, В.Г. Ширеторова, Е.В. Золтоев, Г.И. Хантургаева // Журнал прикладной химии. Т. 81. 2008. – С. 162-166.

153. Пат. РФ № 2316393 Способ получения сорбента / Земнухова Л.А., Шкорина Е.Д., Филиппова И.А.; заявл. 19.04.2005; опубл. 10.02.2008.

154. Получение катионообменных сорбентов обработкой еловых опилок серной кислотой / Дейнеко И.П. [и др.] // Химия растительного сырья. 2011. №4. С 33-38.

155. Перспективный сорбент на основе отходов растительного сырья для очистки жиросодержащих сточных вод / Пирузян А.В. [и др.] // Фундаментальные исследования. 2008. – №10.– С. 62.

156. Пат. РФ № 2471551 Способ получения сорбента на растительной основе / Осадченко И.М., Горлов И.Ф., Юрина Е.С., Бабичева И.А., Поберухин М.М.; заявл. 03.03.2011, опубл. 10.01.2013.
157. Пат. РФ № 2240864 Способ получения сорбента из растительного сырья / Александрова А.В., Лобанов В.Г., Ксандопуло С.Ю., Щербаков В.Г.; заявл. 22.12.2003; опубл. 27.11.2004.
158. Долгих, О.Г. Использование адсорбционных технологий и углеродных адсорбентов на основе лузги подсолнечной в системах очистки нефтезагрязненных вод: автореф. дисс. ... канд.техн.наук: 03.02.08 / Долгих Оксана Геннадьевна – Краснодар, 2011. – 23 с.
159. Пат. РФ № 2459660 Сорбент для удаления нефтехимических загрязнений из жидких сред и способ его получения / Абдуллин И.Ш., Гафаров И.Г., Мишулин Г.М., Паскалов Г.З., Светлакова Т.Н., Усенко В.А., Шарафеев Р.Ф.; заявл. 09.11.2010; опубл. 27.08.2012.
- 160 I. Dahlan Waste-derived siliceous materials as a novel sorbent for removal of Ni^{2+} from aqueous solutions / Dahlan Irvan, Hariz Mohd, Razarli Mohd // Water, Air, and Soil Pollut. 2012. 223 №5. P. 2495-2501.
- 161 Gonzales, A. Development of a non-conventional sorbent from fly ash and its potential use in acid waste-water neutralization and heavy metal removal / A. Gonzales, N. Moreno, R. Navia, X. Querol // Chem. Eng. J. – 2011. 166. – №3. P. 896-905.
162. Комарова, Л.Ф. Инженерные методы защиты окружающей среды. Техника защиты атмосферы и гидросферы от промышленных загрязнений: Учебное пособие. / Л.Ф. Комарова, Л.А. Кормина. – Барнаул: ГИПП Алтай, 2000. – 391 с.
163. Грачев, Н.В. Очистка сточных вод гальванического производства [Электронный ресурс] 2005. – Режим доступа: <http://www.5ka.ru> / Загл. с экрана. Дата обращения 15.01.2014
164. Родионов, А.И. Технологические процессы экологической безопасности / Основы энвайронменталистики /: Учебник для студентов технических и технологических специальностей / А.И. Родионов, В.Н. Клушин, В.Г. Систер. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой. – 2000. – 800 с.

165. Свергузова, С.В. Коллоидно-химические свойства пыли ЭДСП в процессах водоочистки / С.В. Свергузова, Л.А. Порожнюк, Д.Ю. Ипанов, А.В. Шамшуров, Е.В.Новикова // Экология и промышленность России, №7, 2013. – С. 22-25.
166. Малахатка, Ю.Н. Альтернативный реагент для очистки растворов от ионов металлов / Ю.Н. Малахатка, С.В. Свергузова, И.Г. Шайхиев, А.В. Шамшуров // Вестник Казанского технологического университета. Т.15 №12, 2012. – С. 137-139.
167. Пат. РФ №2182130 Способ обработки сточных вод, содержащих ионы меди / Жижаев А.М.; Брагин В.И.; Михайлов А.Г.; заявл. 14.10.1999; опубл. 10.05.2002.
168. Ying, X. Experimental research on heavy metal wastewater treatment with dipropyl dithiophosphate / X. Ying, Z. Fang // Journal of Hazardous Materials. – 2006. – № 137. – P. 1636–1642
169. Петров, Е.Г. Глубокая очистка хромсодержащего стока алюмосиликатным адсорбентом / Е.Г. Петров, А.Е. Заикин // Водоснабжение и санитарная техника.– 2006. – № 10.– С. 33–35
170. Яковлев, С.В. Водоотведение и очистка сточных вод / С. В. Яковлев, Ю.В. Воронов – М.: АСВ, 2004. – 704 с.
171. Разработка метода очистки сточных вод от соединений хрома. [Электронный ресурс] 2007. – Режим доступа: <http://www.waste.com.ua> / Загл. с экрана. Дата обращения 20.01.2014.
172. Найдено, В.В. Очистка и утилизация промстоков гальванических производств / В.В. Найдено, Л.Н. Губанов. – Н. Новгород: ДЕКОМ, 1999. – 368 с.
173. Комарова, Л. Ф. Использование воды на предприятиях и очистка сточных вод в различных отраслях промышленности: учебное пособие / Л. Ф.Комарова, М.А. Полетаева. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2010. – 174 с.
174. Бучило, Э. Очистка сточных вод травильных и гальванических отделений: [пер. с польск.] / Э. Бучило - М.: Металлургия, 1974. – 200 с.
175. Мухин, В.М. Производство и применение углеродистых адсорбентов / В.М. Мухин, В.Н. Клушин – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.

176. Пат. РФ № 2125972 Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Зильберман М.В.; Налимова Е.Г.; Тиньгаева Е.А.; заявл. 27.07.1994; опубл. 10.02.1999.
177. Иванов, В.М. Сорбция ионов меди (II) висмутолом (I) иммобилизованным на природном цеолите / В.М. Иванов, Р.А. Полянский, А.А. Седова // Вестник московского университета. – 2005. – №1. – С. 61–65.
178. Суворов, А. В. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов [Электронный ресурс] 2007. – Режим доступа: <http://www.ntpo.com> / Загл. с экрана. Дата обращения 30.12.2013.
179. Использование модифицированного поликапроамидного волокна в качестве сорбента для концентрирования ионов меди (II). [Электронный ресурс] 2007. – Режим доступа: www.conf.bstu.ru. Загл. с экрана. Дата обращения 15.01.2014.
180. Пат. РФ № 2132729 Способ очистки воды и композиционный адсорбционный материал / Шмидт Джозеф Львович (US), Пименов А.В.(RU); Либерман А.И. заявл. 09.07.97; опубл. 10.07.1999.
181. Рябчиков, Б.Е. Современная водоподготовка. / Б.Е. Рябчиков –М.: «ДеЛи плюс», – 2013. – 680 с.
182. Пат. РФ № 2221752 Способ извлечения ионов металлов из растворов / Самойленко А.Ю., Тужиков О.И., Тужиков О.О., Хохлова Т.В.; заявл. 15.12.2002; опубл. 20.01.2004.
183. «ФИБАН Х-1» Волокнистый хелатный ионит [Электронный ресурс] 2008. – Режим доступа: <http://www.saveplanet.su> / Загл. с экрана. Дата обращения 10.11.2013.
184. Дытнерский, Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация / Ю.И. Дытнерский – М.: «Химия», 1978. – 352 с., ил.
185. Ильин, В.И. Компактные установки для удаления взвешенных, растворимых и бактериальных примесей при водоподготовке / В.И. Ильин // Энергосбережение и водоподготовка. – 2004. – №1. – С. 15–17.
186. Мулдер, М. Введение в мембранную технологию: [пер. с англ.] / М. Мулдер – М.: Мир, 1999. – 513 с.

187. Zhang, S. Removal of nickel ions from wastewater by $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgO}$ nanostructures embedded in Al_2O_3 membranes / S. Zhang, F. Cheng, Z. Tao, F. Gao, J. Chen // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – № 426. – P. 281–285.
188. Wang, B. Preparation of Polysulfonebenzylthiourea-reactive ultrafiltration plate membranes and their rejection properties for heavy toxic metal cations / B. Wang, F. Huangfu, W. Liu // *Journal of Applied Polymer Science*. – Vol. 108. – 2008 – P. 4014 – 4022
189. Oehmen, A. Removal of heavy metals from drinking water supplies through the ion exchange membrane bioreactor / A. Oehmen, R. Viegas, S. Velizarov, M.A.M. Reis, J.G. Crespo // *Desalination*. – 2006. – № 199. – P. 405–407.
190. Новиков, О. Н. Экологически чистое гальваническое производство [Электронный ресурс] 2009. – Режим доступа: <http://www.Equipnet.ru> / Загл. с экрана. Дата обращения 15.01.2014.
191. Vegliò, F. Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning / F. Vegliò, R. Quaresima, P. Fornari, S. Ubaldini // *Waste Management*. – 2003. – № 23. – P. 245–250
192. Баймаханов, М.Т. Очистка и контроль сточных вод предприятий цветной металлургии. / М.Т. Баймаханов, К.Б. Лебедев, К.Н. Антонов, А.И. Озеров – М.: Металлургия, 1983. – 192 с.
193. Малышев, В.В. Теория и практика гальванокоагуляционного метода очистки / В.В. Малышев // *Экология производства*. – 2006. – №3. – С. 42–46.
194. Пат. РФ № 2061660 Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Харзеева С. Э., Гень Л. И.; заявл. 02.11.1992; опубл. 10.06.1996.
195. Соложенкин, П.М. Теоретические основы и практические аспекты гальванохимической очистки сточных вод / П.М. Соложенкин // *Вода и экология*. – 2008. – № 1. – С. 12–31
196. Родионов, А.И. Защита биосферы от промышленных выбросов. Основы проектирования технологических процессов / А.И. Родионов, Ю.П. Кузнецов, Г.С. Соловьев. – М.: Химия, КолосС, 2007. – 392 с.

197. Франк, Ю.А. Анаэробная очистка вод от сульфатов и тяжелых металлов/ Ю.А. Франк, С.В. Лушников // Современные технологии и оборудование. – 2006. – № 1. – С. 48–51
198. Гаранин, Р.А. Метод биосорбции тяжелых металлов из промышленных сточных вод с использованием пивоваренных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*: автореферат дис. ... канд.биол.наук: 03.01.06 / Гаранин Роман Анатольевич. – М., 2011. – 16 с.
199. Белова, Т.П. Гисто-химические исследования процессов сорбции цветных металлов сорбентом на основе ламинарии / Т.П. Белова, О.Н. Селиванова, О.А. Яковишина // Материалы V научной конференции. Петропавловск-Камчатский. – 2004. – С. 191–193.
200. Пат. РФ № 2024079 Способ биологической очистки жидкостей от радионуклидов и тяжелых металлов и штамм гриба *aspergillus niger* bkmf - 33, используемый для получения биомассы, извлекающей радионуклиды и тяжелые металлы из жидкостей / Ховрычев М.П.; Мареев И.Ю.; Помыткин В.Ф.; заявл. 14.04.1992; опубл. 30.11.1994.
201. Блинов, В.А. Исследования возможностей использования эффективных микроорганизмов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов [Электронный ресурс] 2005. – Режим доступа: <http://www.argo.in.ua> / Загл. с экрана. Дата обращения 22.05.2014.
202. Machado, M.D. Removal of heavymetals using a brewer's yeast strain of *Saccharomyces cerevisiae*: application to the treatment of real electroplating effluents containing multielements / M.D. Machado, E.V. Soares, H.M.V.M. Soares// Chem Technol Biotechnol. – 2010. – № 85. – P. 1353–1360
203. Begum, A. Concurrent removal and accumulation of Fe^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} from waste water using aquatic macrophytes / A. Begum // Der Pharma Chemica. – 2009. – № 1 – P. 219–224
204. Собгайда, Н.А. Методология очистки сточных вод химических и нефтехимических отраслей промышленности фитосорбентами и модифицированными отходами агропромышленного комплекса: дис. ...

док.техн.наук : 03.02.08-05 / Собгайда Наталья Анатольевна. – Саратов, 2011. – 304 с.

205. Осипов, П.О. Технология очистки нефтесодержащих сточных вод / П.О. Осипов, С.В. Виловатых, Е.С. Журавлев, С.С. Сабодин // Экология производства. – 2010. – №5. – С. 88–90.

206. Стахов, Е. А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов / Е. А. Стахов – Л.: Недра, 1983. – 263 с.

207. Пат. РФ № 2010008 Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов / Алексеев М.И.; Светашова Е.С.; Панов С.Н.; заявл. 19.05.1992; опубл. 30.03.1994.

208. Лебедев, И.А. Разработка технологий фильтровально-сорбционной очистки воды от нефтепродуктов, взвешенных веществ и ионов железа с применением минеральных базальтовых волокон: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 25.00.36 / Лебедев Иван Александрович – Барнаул, 2007 – 16 с.

209. Артемов, А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений / А.В. Артемов и др. // Вода: химия и экология. –2008. – №1. – С. 18-24.

210. Лебедев, И.А. Минеральные сорбенты для очистки сточных вод от нефтепродуктов / А.И. Лебедев, Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова // ЖПХ.2010.– Т.83, № 10. – С.1734-1739.

211. Пат. РФ № 2430887 Способ очистки сточных вод от эмульгированных нефтепродуктов / Рубанов Ю.К.; Блайдо Е.В.; Флорес А.М.М.; заявл. 07.04.2010; опубл. 10.10.2011.

212. Веприкова, Е. В. Сорбенты для ликвидации нефтяных загрязнений, полученные автогидролизом древесных отходов / Е. В. Веприкова, Е. А. Терещенко, М. Л. Щипко, Б. Н. Кузнецов // Экология и промышленность России. – 2011. – №6. – С. 16-20.

213. Семенович, А.В. Сбор проливов нефтепродуктов модифицированной корой хвойных пород / А.В. Семенович, С.Р. Лоскутов, Г.В. Пермякова // Химия растительного сырья. – 2008. – №2. – С. 113–117

214. Пат. РФ № 2112594 Способ получения сорбента для очистки воды от нефтепродуктов / Дунин-Барковский Р. Л.; Добижа Е. В.; заявл. 08.06.1994; опубл. 10.06.1998.
215. Земнухова, Л.А. Изучение сорбционных свойств шелухи риса и гречихи по отношению к нефтепродуктам / Л.А. Земнухова, Е.Д. Шкорина, И.А. Филиппова // Химия растительного сырья. – 2005. – № 2. – С. 51–54.
216. Ахобадзе, Г.Н. Методы очистки сточных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов / Г.Н. Ахобадзе // Экология производства. – 2011. – №2. – С. 45–50
217. Пат. РФ № 2126714 Сорбент для очистки воды от нефти и нефтепродуктов / Гаврин А.И.; Нестеров Ю.В.; Филимонов О.И.; Карасева В.Н.; заявл. 05.07.1996; опубл. 27.02.1999.
218. Пат. РФ № 2149684 Способ получения абсорбента для очистки водных поверхностей от загрязнений нефтью, нефтепродуктами и другими органическими растворителями / Кучин А.В.; Куковицкий Б.Ф.; Демин В.А.; Разманова И.А.; Шубнищина Е.И.; заявл. 02.04.1998; опубл. 27.05.2000.
219. Пат. РФ № 2483028 Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов / Николаева Л.А.; Бородай Е.Н.; Голубчиков М.А.; заявл. 02.12.2011; опубл. 27.05.2013.
220. Пат. РФ № 2447935 Способ получения гидрофобного адсорбента для очистки природных и сточных вод от нефтепродуктов / Николаева Л.А.; Голубчиков М.А.; заявл. 28.10.2010; опубл. 20.04.2012.
221. Пат. РФ №2462304 Способ получения гидрофобного алюмосиликатного адсорбента / Глазунова И.В.; Васильева А.А.; Филоненко В.Ю.; Филоненко Ю.Я.; заявл. 20.04.2011; опубл. 27.09.2012.
222. Нестеров, А.В. Проблемы очистки загрязненных нефтью вод и пути их решения / А.В. Нестеров, А.А. Пашаян // Экология и промышленность России. – 2008. – № 5. – С. 32–35.

223. Яковлев, С. В. Биологическая очистка производственных сточных вод: Процессы, аппараты и сооружения / С.В. Яковлев, И.В. Скирдов, В.Н. Швецов, А.А. Бондарев, Ю.Н. Андрианов – М.: Стройиздат, 1985. – 208 с.
224. Пат. РФ № 2271338 Способ ликвидации последствий аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / Позднышев Г.Н.; Король В.В.; Котов А.Н.; заявл. 27.04.2004; опубл. 10.03.2006.
225. Пат. РФ № 2361686 Биопрепарат для очистки почвы и воды от нефти и нефтепродуктов / Сваровская Л.И.; Писарева С.И.; Алтунина Л.К.; заявл. 13.08.2007; опубл. 20.07.2009.
226. Способ биологической очистки воды от нефтяных загрязнений: пат. 2303003 Рос. Федерация. № 2005139779/13; заявл. 19.12.2005; опубл. 20.07.2007.
227. Пат. РФ № 2412913 Способ очистки воды от нефти и нефтепродуктов / Нетрусов А.И.; Семенов А.М.; Семенова Е.В.; Шеляков О.В.; Иванов М.Н.; Кирпичников М.П.; заявл. 25.12.2008; опубл. 27.02.2011.
228. Надеин, А.Ф. Удаление нефтепродуктов из сточных вод и отходов с использованием биопрепаратов на основе нефтеокисляющих микроорганизмов / А.Ф. Надеин // Вода, химия и экология. 2011. – №6. – С. 25-29.
229. Обеспечение экологической безопасности судов и промышленных предприятий водного транспорта / Нижний Новгород, 2003. – 204 с.
230. Пат. РФ № 2307797 Способ электрохимической очистки промышленных сточных вод от взвешенных частиц и нефтепродуктов / Господинов Д.Г.; Шкарин А.В.; заявл. 26.09.2005; опубл. 10.10.2007.
231. Пат. РФ № 2074125 Способ очистки сточных вод гальванокоагуляцией / Погорелов В.И.; заявл. 08.07.1994; опубл. 27.02.1997.
232. СП 31.13330.2012 Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Актуализированная редакция СНиП 2.04.02-84.
233. Фрог, Б.Н. Водоподготовка: Учебное пособие для вузов./ Б.Н. Фрог, А.П. Левченко – М.: Издательство МГУ, 1996. – 680 с.
234. Очков, В.Ф. Снижение жесткости воды известкованием/ В.Ф. Очков // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2009. – №7. – С.7-13.

235. Основы процессов и классификация методов умягчения воды [Электронный ресурс] 2007. – Режим доступа: <http://airheating.ru/> Заглавие с экрана. Дата обращения 29.12.2013 г.
236. Николадзе, Г.И. Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения: Учеб. пособие для вузов / Николадзе Г.И., Минц Д.М., Кастальский А.А. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 368 с.
237. Пат. РФ № 2114072 Способ умягчения воды / Тарханова Л.С.; Тарханов О.В.; Тарханов А.О.; Тарханов В.О.; заявл. 05.09.1995; опубл. 27.06.1998.
238. Пат. РФ № 2091334 Способ умягчения воды / Тарханов О.В, Тарханова Л.С., Тарханов А.О.; заявл. 24.12.1993; опубл. 27.09.1997.
239. Присяжнюк, В.А. Жесткость воды: способы умягчения и технологические схемы / В.А. Присяжнюк // Журнал Сантехника – Отопление – Кондиционирование. – 2004. – №11. – С.15-18.
240. Лифшиц, О.В. Справочник по водоподготовке котельных установок. – М.: Энергия, 1976. – 288 с.
241. Пат. 2068394 РФ. Фильтр для очистки воды / Назаров В.Д., Семенова Э.В. заявл. 18.08.1994; опубл. 27.10.1996.
242. Талипов, Р.А. Комплексная технология умягчения природных вод на основе аэрационных и электрохимических методов обработки / Р.А. Талипов // Нефтегазовое дело. Электронный научный журнал. – 2006. – №5. – С.15-20.
243. Дытнерский, Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. – М.: Химия, 1986. – 272 с.
244. Первов, А.Г. Использование комплексообразователей при эксплуатации установок обратного осмоса / А.Г. Первов, Г.Я.Рудакова, А.П.Андрианов // Материалы III Конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования». Москва, 2009. – С. 58-70.
245. Кульский, Л.А. Технология очистки природных вод / Л.А. Кульский, П.П. Строкач. – 2-е изд., перераб. и доп.– К.: Вища шк. Головное изд-во, 1986.– 352 с.

246. Чикина, Г.А. Ионообменные методы очистки веществ / Г.А. Чикина, О.Н. Мягков. – Воронеж: Изд-во Воронежского университета, 1984. – 319 с.
247. Родионов, А.И. Технологические процессы экологической безопасности / Основы энвайроменталистики / : учебник для студентов технических и технологических специальностей / А.И. Родионов, В.Н. Клушин, В.Г. Систер. – Калуга: Издательство Н.Бочкаревой, 2000. – 800 с.
248. Назаренко, О.Б. Применение Сахатинского цеолита для улучшения качества воды питьевого назначения / О.Б. Назаренко, Р.Ф. Зарубина, А.С. Вейсгейм // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319, № 3. – С.28-32.
249. Активированные угли. Очистка воды и воздуха [Электронный ресурс], 2007. – Режим доступа: <http://www.activcarbon.com.ua/> / Заглавие с экрана. Дата обращения 29.12.2013 г.
250. Лысенко, А.А. Новое в технологиях получения углеродных волокон-сорбентов / А.А. Лысенко // Сборник научных трудов «Полимеры и полимерные материалы: синтез, строение, структура, свойства». – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2005. – 332 с.
251. Гиндулин, И.К. Исследование процесса окисления активного древесного угля кислородом воздуха / И.К. Гиндулин, Ю.Л. Юрьев // Химия растительного сырья. – 2007. - №4. – С.117-120.
252. Ловыгина, Д.О. Подготовка воды для пивоварения с помощью модифицированных древесных углей / Д.О. Ловыгина, К.Ю. Макарова, Н.А. Дроздова, Т.Н. Панова, Ю.Л. Юрьев // Материалы 7-го межд. науч. техн. конф. «Социально-экономические проблемы лесного комплекса в рамках концепции 2020». – Екатеринбург: изд-во УГЛТУ, 2009. – С.17-19.
253. Толибова, У.О. Исследования химического состава подземных вод Кулябского региона и изыскание возможности применения бентонитовых глин для их умягчения / У.О. Толибова, А.С. Раджабова, К.Ф. Эмомов, Ф.И. Шаймурадов // Доклады Академии наук республики Таджикистан. – 2011. – т.54, №1. – С. 49-52.

254. Вигдорович, В.И. Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области/ В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Д.В. Николенко, А.И. Акулов, Ф.А.Румянцев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. Вып. 1. – С. 121-126.
255. ГОСТ 4388-72. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди.
256. ПНД Ф14.1:2.46-96. Методика измерений массовой концентрации никеля в природных и сточных водах фотометрическим методом с диметилглиоксимом
257. ГОСТ 4011-72 Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа. – Москва: 2010. – 13 с.
258. ГОСТ 51797-2001. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов. – Введ.2002-07-01. – М.: Госстандарт России : Изд-во стандартов, 2001. – 15 с.
259. РД 52-24.395-2007 Жесткость воды. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с трилоном Б.
260. РД 52.24.403-2007 Массовая концентрация кальция в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с трилоном Б.
261. ГОСТ 16187-70. Сорбенты. Метод определения фракционного состава. Введ.1971-07-01. М.: Комитет стандартов, мер, измерительных приборов при совете министров: Изд-во стандартов, 1970. – 6 с.
262. ГОСТ 12597-67. Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе. – Введ.1967-07-01. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам : Изд-во стандартов, 1989. – 6 с.
263. ГОСТ 12596-67. Угли активные. Метод определения массовой доли золы. Введ.1967-07-01. М.: Изд-во стандартов, 1999. – 4 с.
264. ГОСТ 17219-71 Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде.
265. ГОСТ 20255.2-89. Иониты. Методы определения динамической обменной емкости.

266. Бекман, И.Н. Диагностика базальтовых волоконных адсорбентов / И.Н. Бекман // Вестник Московского университета. – 2003. – Т. 44. №5. – С. 342-351.
267. ГОСТ 12597–67. Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе.
268. ГОСТ 12596–67. Угли активные. Метод определения массовой доли золы.
269. ГОСТ 17219-71 Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде.
270. ГОСТ 16187–70. Сорбенты. Метод определения фракционного состава.
271. Толстенко, Д.П. Методы исследования свойств бентонитов при их использовании в виноделии / Д.П. Толстенко, Вяткина О.В., Толкачева Н.В., Капитонов Д.С. // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». Т. 19 (58). – 2006. – №2. – С. 126-133
272. Болотин, О. Исследование минералогического состава и возможности практического применения глинистых пород Центральной части Молдовы / О. Болотин, А. Мафтуляк, Л. Романов, Ф. Лупашку // Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie. – 2007. – №1. – С. 97–104.
273. Madejov, J. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods / J. Madejov, P. Komadel // Clays and CIm, Minerals. Vol. 49. – 2001. – №5. – P. 410–432.
274. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд // перевод с английского Е.Л. Розенберга, С.И. Коппель М: Издательство Мир, 1976. – 541 с.
275. Chen, H. Qualitative and quantitative analysis of wood samples by Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis / H. Chena, C. Ferrari, M. Angiuli, J. Yao, C. Raspi, E. Bramanti // Carbohydrate Polymers. – 2010. – №82. – P. 772–778.
276. Agrelli, D. Chemical and Spectroscopic Characteristics of the Wood of *Vitis vinifera* Cv. Sangiovese Affected by Esca Disease / D. Agrelli, C. Amalfitano, P. Conte, L. Mugnai // Journal Agricultural and Food Chemistry. – 2009. – №57. – P. 11469–11475.

277. Schwanninger, M. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose / M. Schwanninger, J.C. Rodrigues, H. Pereira, B. Hinterstoisser // *Vibrational Spectroscopy*. – 2004. – №36. – P. 23–40.
278. Библиотекарь.Ру : [электронный ресурс], 2013. – Режим доступа: <http://www.bibliotekar.ru/> / Заглавие с экрана. Дата обращения: 10.05.2014.
279. Фёдорова Э.И. Инструментальные методы анализа органических соединений: Учеб. пособие. – Сыктывкар: СЛИ, 2013. – 69 с.
280. Рукоусев, А.Н. Товароведение зерномучных и хлебных товаров: учебник/ А.Н. Рукоусев. - М.: Экономика, 1973. 320 с.
281. Введение в биохимию растений : В 2 т. / Т. Гудвин, Э. Мерсер ; Пер. с англ. А.О. Ганаго и др.; Под ред. В. Л. Кретовича, 25 см, М. Мир 1986. 393 с.
282. Каминский В.Д., Карунский А.И., Бабич М.Б. Гречневая лузга как кормовая добавка // «Хранение и переработка зерна», №5, 2000. – С. 26-31.
283. Сомин, В.А. Разработка технологий очистки сточных вод гальванических производств предприятий машиностроения на примере ОАО ХК «Барнаултрансмаш». Дис-я на соискание ученой степени канд. техн. наук. Барнаул, 2009 – 151 с.
284. Сомин, В.А. Новый сорбент на основе природных материалов для очистки гальванических стоков / В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // *Экология и промышленность России*, №9 – 2009. – С. 26-29.
285. Фогель, А.А. Получение нового сорбента и создание на его основе технологии очистки гальванических стоков / А.А. Фогель, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // *Известия ВУЗов*, 2010 – Т. 53, № 12 – С. 116-119.
286. Фогель, А.А. Применение сорбента на основе отходов деревообрабатывающих производств для очистки гальванических стоков / А.А. Фогель, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова, Д.Г. Шимонаева // *Ползуновский вестник*, №3, 2010. – С. 290-293.
287. Сомин, В.А. Исследования по модификации древесных опилок для получения новых сорбционных материалов / В.А. Сомин, В.М. Осокин,

- Л.Ф. Комарова, А.А. Фогель // Ползуновский вестник №4-2, изд-во ОАО «Алтайский дом печати», 2011. – С. 169-172.
288. Осокин, В.М. Исследования по получению новых сорбентов из растительного сырья для очистки воды // В.М. Осокин, В.А. Сомин // Ползуновский вестник, №1, 2013. С. 280-282.
289. Сомин, В.А. Очистка воды от ионов металлов на сорбенте из древесных отходов и минерального сырья // В.А. Сомин, А.А. Фогель, Л.Ф. Комарова // Экология и промышленность России № 2, 2014.– С. 56-50.
290. Государственный контроль качества воды. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 776 с.
291. Унифицированные методы анализа вод. Под ред. Ю.Ю. Лурье. Изд-е 2-е, исправленное. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
292. ГОСТ 20255.2-89. Иониты. Методы определения динамической обменной емкости.
293. Осокин, В.М. Сорбенты на основе лузги подсолнечника для очистки воды от соединений меди / В.М. Осокин, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // Ползуновский вестник №3. 2014 – С. 257-258.
294. Сомин, В.А. Новые сорбционные материалы для очистки природных и сточных вод: монография / В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова //– Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2014. – 212 с.
295. Осокин, В.М. Извлечение соединений меди из воды сорбентами на основе растительных отходов / В.М. Осокин, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // Вода, химия и экология, №10 2014. – С. 81-86.
296. Шкорина, Е.Д. Состав и переработка отходов производства гречихи: автореф. дисс. канд. хим. наук / Шкорина Екатерина Дмитриевна – Владивосток, 2007. – 24 с.
297. Сомин, В.А. Сорбенты из древесных отходов для удаления нефтепродуктов из воды / В.А. Сомин, В.М. Осокин, Л.Ф. Комарова, О.В. Сухорукова // Водоочистка. №9. 2014. – С. 21-26.
298. ГОСТ 51797-2001. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов.

299. Куртукова, Л.В. Исследования по умягчению природных вод с использованием новых минеральных сорбентов / Л.В. Куртукова, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова, Е.М. Обухова, Е.В. Удалова // Ползуновский вестник, №3, 2010. – с. 281-283.
300. Куртукова, Л.В. Исследования по очистке воды от солей жесткости с использованием новых минеральных сорбентов /Л.В. Куртукова, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова, А.А. Боценко // Ползуновский вестник №4-2, изд-во ОАО «Алтайский дом печати», 2011. – с. 150-152.
301. Куртукова, Л.В. Исследования по удалению из воды солей жесткости с применением сорбентов на основе минеральных волокон и бентонитовых глин / Л.В. Куртукова, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // Успехи современного естествознания» №12, 2011.– С. 29-31.
302. Куртукова, Л.В. Изменение свойств бентонитовых глин под действием различных активаторов / Л.В. Куртукова, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // Ползуновский вестник, №1, 2013. С. 287-289
303. Куртукова, Л.В. Определение сорбционных свойств материала для умягчения воды в динамических условиях / Л.В. Куртукова, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // Вестник алтайской науки №2-2/2013. с. 234-236.
304. РД 52-24.395-2007 Жесткость воды. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с трилоном Б.
305. Кондратюк, Е.В. Совершенствование методов водоподготовки и очистки загрязненных вод на предприятиях машиностроения и теплоэнергетики с использованием модифицированных природных материалов: автореф. дисс. канд. техн. наук / Кондратюк Евгений Васильевич – Барнаул, 2008. – 19 с.
306. Сомин, В.А. Разработка технологий очистки сточных вод предприятий машиностроения на примере ОАО ХК «Барнаултрансмаш»: автореф. дисс. канд. техн. наук / Сомин Владимир Александрович – Барнаул, 2009. – 18 с.
307. Сомин, В.А. Новый сорбент на основе природных материалов для очистки гальванических стоков / В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // ЭКип – 2009. – №9– С. 26-29.

308. Argun, M.E. Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics / M.E. Argun // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – №150. – P. 587–595.

309. Методика определения предотвращенного экологического ущерба. Утв. Председателем Государственного комитета РФ по охране окружающей среды В.И.Даниловым-Данильяном 30 ноября 1999 г.

**Общество с ограниченной ответственностью
«НПО Акватех»**

Почтовый адрес: 656049, Алтайский край,
г. Барнаул, ул. Партизанская 124, кв.67

Юридический адрес: 656049, Российская Федерация,
Алтайский край, г. Барнаул, ул. Партизанская 124,
кв.67

Тел/факс: (8-3852) 24-55-19

р/с 40702810200300002370
в ф-ле ГПБ (ОАО) в г. Барнауле, г. Барнаул
кор/счет №30101810300000000753, БИК 040173753
ИНН 2225093294, КПП 222501001
ОГРН 1082225003321

Исх. От 307.09 № 43

АКТ

о проведении исследований на пилотной фильтровально-сорбционной установке

Настоящий акт составлен в том, что на пилотной установке для фильтровально-сорбционной очистки воды, созданной в рамках государственного контракта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «С.Т.А.Р.Т.», опробованы разработанные аспирантом каф. ХТИЭ Соминым В.А. сорбционно-ионообменные материалы на основе бентонитовых глин и древесных опилок. Полученные результаты могут быть использованы при проектировании промышленных установок для очистки воды от ионов тяжелых металлов.

Директор ООО «НПО Акватех»



Е.В. Кондратюк

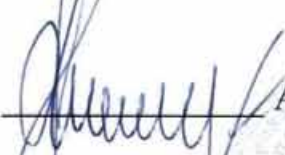
УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по НИР
АлтГТУ им. И.И. Ползунова
д.т.н., профессор


_____ А.А. Максименко
« 6 » декабря 2009 г.


СОГЛАСОВАНО:

Генеральный директор
ОАО «Алттранс»


_____ А.А. Карлов
« 18 » октября 2009 г.


АКТ

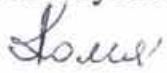
о внедрении научно-технической информации по теме:
**«ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДСТВ ПРЕДПРИЯТИЙ МАШИНОСТРОЕНИЯ
ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ»**

Настоящий акт составлен о том, что Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова в лице своих представителей Комаровой Л.Ф., д.т.н., профессора, зав. каф. Химической техники и инженерной экологии и Сомина В.А. аспиранта АлтГТУ, передал научно-техническую информацию по теме «Исследования по очистке сточных вод гальванических производств предприятий машиностроения от ионов тяжелых металлов», а ОАО «Алтайский трансформаторный завод» в лице главного инженера Аккуратова А.С. и руководителя БППЭ Коценко Е.Г. принял научно-техническую информацию для использования ее при усовершенствовании системы очистки сточных вод предприятия.

от АлтГТУ им. И. И. Ползунова

Л.Ф. Комарова

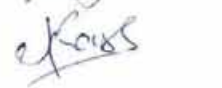
В.А. Сомин




от ОАО «Алттранс»

А.С.Аккуратов

Е.Г.Коценко

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по НИР

АлтГТУ им. И.И.Ползунова

д.т.н., профессор

А.А. Максименко

«20» сентября 2013 г.



СОГЛАСОВАНО:

Директор

ООО «НПО Акватех»

Кондратьев Е.В.

«18» сентября 2013 г.

АКТ

о внедрении научно-технической информации по теме:
«УМЯГЧЕНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВОГО
СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН»

Настоящий акт составлен о том, что Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова в лице своих представителей Комаровой Л.Ф., д.т.н., профессора, зав. каф. химической техники и инженерной экологии, Сомина В.А., к.т.н., доцента каф. Химической техники и инженерной экологии и Куртуковой Л.В., аспиранта АлтГТУ, передал научно-техническую информацию по теме «Умягчение подземных вод с использованием нового сорбционного материала на основе бентонитовых глин», а ООО «НПО Акватех» в лице директора Кондратьева Е.В. принял научно-техническую информацию для использования ее при разработке фильтрующих модулей для очистки подземных вод с применением разработанного сорбционного материала.

от АлтГТУ им. И.И. Ползунова

Л.Ф. Комарова

В.А. Сомин

Л.В. Куртукова

от ООО «НПО Акватех»

Кондратьев Е.В.

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по НИР
АлтГТУ им. И.И. Ползунова
д.т.н., профессор
А.А. Максименко

«28» февраля 2012 г.

СОГЛАСОВАНО:

И.О. Генерального директора
ОАО «Барнаултрансмаш»

«02» _____ 2012 г.



АКТ

о внедрении научно-технической информации по теме:
**«СОЗДАНИЕ НОВЫХ ФИЛЬТРОВАЛЬНО-СОРБЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД»**

Настоящий акт составлен о том, что Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова в лице своих представителей Комаровой Л.Ф., д.т.н., профессора, зав. каф. химической техники и инженерной экологии, и Сомина В.А., к.т.н., доцента АлтГТУ им. И.И. Ползунова, передал научно-техническую информацию по теме «Создание новых фильтровально-сорбционных материалов для очистки загрязненных вод», а ОАО «Барнаултрансмаш» в лице и.о. Генерального директора Пенкина В.Д. принял научно-техническую информацию для использования ее при усовершенствовании системы очистки сточных вод предприятия.

от АлтГТУ им. И.И. Ползунова

Л.Ф. Комарова

В.А. Сомин

от ОАО «Барнаултрансмаш»

В.И. Буланова



18.02.2012

УТВЕРЖДАЮ:
И.о. Генерального директора
ОАО «Барнаултрансмаш»

«19» _____ 2012 г.



АКТ

о испытании сорбционно-ионообменных материалов на основе древесных опилок и бентонитовых глин для сточных вод ОАО «Барнаултрансмаш»

Научным коллективом под руководством к.т.н., доцента кафедры химической техники и инженерной экологии АлтГТУ им. И.И. Ползунова проведены Сомина В.А. проведены исследования по очистке сточных вод, образующихся на гальваническом участке ОАО «Барнаултрансмаш» с использованием фильтров, загруженных сорбционно-ионообменным материалом типа «Беном-МО» на основе модифицированных сосновых опилок и бентонитовых глин Хакасского месторождения. Фильтрация стоков осуществлялась с постоянным расходом 0,5 л/мин и скоростью 3 м/ч.

Отбор проб на содержание нефтепродуктов и ионов металлов осуществлялся периодически при пропускании каждые 5 литров раствора. Анализ нефтепродуктов производился по методике ГОСТ 51797-2001. «Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов», определение ионов меди и никеля осуществлялось по методикам ПНД Ф14.1:2.46-96 и ГОСТ 4011-72. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Показатели сточной воды при очистке

Загрязняющее вещество	Концентрация в сточной воде, мг/л	Концентрация на выходе из фильтра, мг/л	Эффективность очистки, %
Нефтепродукты	14,48	0,04	99,6
Cu ²⁺	0,12	0,01	91,6
Ni ²⁺	0,71	0,14	80,3

Результаты проведенных испытаний показали, что сорбционно-ионообменный материал на основе сосновых опилок и бентонитовых глин позволяет снизить концентрацию загрязнений до значений, не превышающих допустимые нормы.

На основании проведенных испытаний возможно рекомендовать для очистки и доочистки сточных вод от соединений металлов и нефтепродуктов материалы на основе древесных опилок и бентонитовых глин.

от ОАО «Барнаултрансмаш»
Инженер по ООС и ТБ

 В.И. Буланова

от АлтГТУ им. И.И. Ползунова
зав. каф. ХТИЭ, д.т.н., проф.

 Л.Ф. Комарова

доцент, к.т.н.
 В.А. Сомин

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по НИР
АлтГТУ им. И.И.Ползунова
д.т.н., профессор
А.А. Максименко

«16» сентября 2013

СОГЛАСОВАНО:

Директор
ООО «Барнаул РТИ»
Богаев А.В.

«14» сентября 2013 г.



АКТ

о внедрении научно-технической информации по теме:
**«УМЯГЧЕНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ
СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН»**

Настоящий акт составлен о том, что Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова в лице своих представителей Комаровой Л.Ф., д.т.н., профессора, зав. каф. химической техники и инженерной экологии, Сомина В.А., к.т.н., доцента каф. химической техники и инженерной экологии и Куртуковой Л.В., аспиранта АлтГТУ, передал научно-техническую информацию по теме «Умягчение подземных вод с использованием новых сорбционных материалов на основе бентонитовых глин», а ООО «Барнаул РТИ» в лице генерального директора Богаева А.В. принял научно-техническую информацию для использования ее при реализации схемы очистки артезианских вод на предприятии.

от АлтГТУ им. И.И. Ползунова

Л.Ф. Комарова

В.А. Сомин

Л.В. Куртукова

от ООО «Барнаул РТИ»



Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. И.И. ПОЛЗУНОВА» (АлтГТУ)

СОГЛАСОВАНО:

Проректор по НИР
Максименко А.А.

«12» марта 2015 г.

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по УР
Овчинников Я.Л.

«12» марта 2015 г.



АКТ

об использовании сорбционно-ионообменной установки в учебном процессе кафедры
Химической техники и инженерной экологии (ХТИЭ) ФПХП

Настоящий акт составлен о том, что лабораторная установка для сорбционно-ионообменной очистки воды с применением созданных доцентом Соминым В.А. сорбентов внедрена на кафедре ХТИЭ в учебный процесс для проведения лабораторных работ по курсам «Технология водоподготовки и очистки сточных вод», «Комплексное использование водных ресурсов», а также при курсовом и дипломном проектировании студентов специальности 280201 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» и направления 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Декан ФПХП

Зав. каф. ХТИЭ

Доцент каф. ХТИЭ

А.А. Беушев

Л.Ф. Комарова

В.А. Сомин