

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт Машиностроения

Кафедра «Нанотехнологии, материаловедение и механика»

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

(код и наименование направления подготовки)

Материаловедение и технологии наноматериалов и покрытий

(наименование магистерской программы)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему

«Новые сорбционные материалы на основе глины»

Студент

К.К. Абдугаффарова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

М.В. Дорогов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультанты

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель магистерской
программы

д.т.н., профессор, Г.В. Клевцов

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » _____ 2015г.

Допустить к защите

Заведующий кафедрой к.ф.-м.н., доцент С.Г. Прасолов

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » _____ 2016 г.

Тольятти, 2016

АННОТАЦИЯ

Магистерская диссертация содержит 91 страницу, в том числе 29 рисунков, 19 таблиц, 90 источников, 1 приложение.

Во введении дана общая характеристика проблемы исследования, обоснована актуальность темы, поставлена цель исследования, приведены задачи исследования, сформулированы объект и предмет исследования, научная новизна, практическая значимость, указаны структура и объем работы.

Первый раздел посвящен аналитическому обзору литературных и патентных данных по теме диссертации. В частности, рассмотрены основные методы очистки сточных вод, их возможности, а так же положительные и отрицательные стороны. В результате обзора поставлена цель и сформулированы задачи по созданию сорбционного материала.

Во втором разделе приведено описание непосредственно применявшихся в работе методов получения и исследования материала, их свойства и основные характеристики.

Третий раздел посвящен изучению методик, применявшихся в работе, представлены несколько способов получения сорбционного материала, проведены исследования морфологии и химического состава проб сорбентов, их сорбционной способности по отношению к металлам, фенолам и емкости на органическом красителе, а так же расписана методика создания сорбционного материала и приведены результаты его исследования.

Содержание

Введение.....	5
Глава 1 Методы очистки сточных вод.....	8
1.1 Современные методы очистки сточных вод.....	8
1.1.2 Методы механические очистки сточных вод.....	9
1.1.2 Химические методы очистки сточных вод.....	12
1.1.3 Физико-химические методы очистки сточных вод.....	12
1.2 Сорбционная очистка сточных вод.....	21
1.2.1 Модифицирование сорбционных материалов.....	33
1.3 Выбор объекта исследования и постановка цели и задач.....	36
Глава 2 Методы получения и исследования сорбционных материалов	38
2.1 Метод получения сорбционных материалов на основе глины ...	38
2.2 Методы исследования структуры и свойств.....	41
2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия.....	41
2.2.2 Низкотемпературная газовая адсорбция.....	43
2.2.3 Спектроскопические методы исследования.....	45
2.2.3.1 УФ-спектрофотометрия.....	46
2.2.3.2 Атомно-абсорбционная спектрофотометрия.....	48
2.2.3.3 ИК-спектроскопия.....	50
2.2.3.4 Спектрофлуориметрия.....	52
2.2.3.5 Рентгенофлуоресцентная спектроскопия.....	53
2.2.4 Лазерная дифракция.....	56
Глава 3 Структура, свойства и методика получения сорбционного материала.....	59
3.1 Способ получения.....	59

3.2 Исследование морфологии поверхности, структуры, химического состава разработанных сорбентов	59
3.3 Исследование сорбционной способности	67
3.4 Методика получения сорбционного материала.....	79
Заключение	80
Список используемых источников.....	82
Приложение	91

Введение

Как известно, на территории Российской Федерации находится большое количество запасов пресных вод – это реки и озера. Однако практически все они загрязнены вредными веществами. Наиболее вредными веществами являются: нефтепродукты, фенолы, поверхностно-активные вещества, аммиак, пестициды, тяжелые металлы, сложные химические соединения. Основные пути загрязнения - это стоки промышленности и сельского хозяйства, а с их развитием, все растут и объемы загрязнения сточных вод. В связи с этим потребность в чистой воде растет.

В настоящее время применяются несколько методов очистки сточных вод: механические, химические, физико-химические и биологические. Чаще всего на предприятиях применяются комбинированные методы, т. е. включающие несколько методов в комплексе. Концентрацию вредных веществ они снижают в несколько раз, относительно первоначального (грязного) уровня. Однако, до предельно-допустимых концентраций снизить их уровень не удается. Таким образом, применяемые методы эффективно очищают сточные воды при больших концентрациях грязных веществ, но когда концентрации низкие, эффективность их очистки резко уменьшается. Поэтому существует необходимость в доочистке сточных вод

Наиболее перспективные направления приобрели ресурсосберегающие технологии, позволяющие при минимальных затратах, наиболее эффективно очищать сточные воды. Одним из таких направлений являются сорбционные методы, широко применяемые для глубокой очистки сточных вод. В качестве сорбентов используются: синтетические сорбенты, активированные угли, а так же некоторые отходы производства, такие как шлак, опилки, зола и др. Наиболее универсальными из сорбентов являются активированные угли, из-за их сильно развитой поверхности и пористости. Однако одним из основных вопросов, возникающих при адсорбционной очистке сточных вод активными углями, является их регенерация. Процесс регенерации является экономически- и ресурсозатратной процедурой, как и активация самого угля.

В то же время активные угли эффективно очищают воды от органических и нефтесодержащих продуктов, однако их эффективность по отношению к тяжелым металлам не велика.

Глинистые материалы, а так же и торф способны сорбировать примеси органического и неорганического происхождения. Данные материалы не дефицитные и дешевые, в сравнении с активированными углями. При этом их можно модифицировать, тем самым увеличивать их сорбционную емкость.

Цель: создать эффективные сорбенты на основе глины для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, токсических и органических соединений.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Подобрать и изучить литературу, посвященную созданию сорбентов для очистки воды от токсических и органических загрязнений;
2. Разработать способ, отработать технически режимы, применяемые для получения сорбентов и описать методику получения;
3. Провести исследование структуры и свойств разработанных сорбентов;
4. Провести исследование сорбционной способности и емкости полученных сорбентов на модельных растворах.

Объектом исследования является сорбенты для очистки сточных вод.

Предметом исследования является сорбционная способность полученных сорбентов на предмет очистки вод от ионов тяжелых металлов, токсических и органических соединений.

Практическая значимость работы заключается в том, что получен эффективный сорбент на основе глины, который эффективно очищает воду от ионов тяжелых металлов, фенолов и органических красителей. Данный сорбент может применяться в водоочистке промышленных предприятий, при этом он не требует регенерации.

Положение, выносимое на защиту:

1) Методика получения сорбционного материала на основе глины.

2) Сорбционная емкость и способность предложенного сорбента к тяжелым металлам и фенолам.

Научная новизна: данный сорбционный материал отличается методикой модифицирования химической структуры и морфологии поверхности.

Апробация результатов исследования: основные результаты диссертационной работы докладывались на семинарах НИО-6 ТГУ, VII Международной школе «Физическое материаловедение» с элементами научной школы для молодежи, V Международной научно-практической конференции «Наноматериалы и живые системы». Экспериментальная часть исследования выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление №220, в ФГБОУ ВПО «Тольяттинский государственный университет», договор №14.В25.31.0011.

Магистерская диссертация содержит 91 страницу, в том числе 29 рисунков, 19 таблиц, 90 источников, 1 приложение.

Работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка источников литературы и приложения.

Личный вклад автора заключается в подготовке литературного обзора, проведении экспериментальной базы по теме исследования, а так же анализе результатов.

По теме исследования опубликованы научные работы, список которых приведен в приложении.

Глава 1 Методы очистки сточных вод

1.1 Современные методы очистки сточных вод

Стоки предприятий содержат большое множество различных химических соединений. Наиболее распространенными и трудно выводимыми являются нефтепродукты, фенолы, а так же ионы тяжелых металлов. Эти вредные химические вещества и элементы, когда попадают в водоемы - ухудшают их санитарное состояние. Таким образом, возникает острая необходимость в глубокой очистке и доочистке стоков перед сбросом ее и использованием в хозяйственно-питьевых, некоторых промышленных целях и сброса в водоемы рыбохозяйственного назначения [1].

Сточные воды предприятий чаще всего содержат сложные ядовитые и токсичные соединения. Сброс их в городские канализационные сети или открытые водоемы без надлежащей очистки непозволителен [2].

В окружающей среде органические соединения подвергаются воздействию различных биологических и физико-химических агентов, многие из которых распадаются за весьма короткий срок (до 100 дней) и образуют промежуточный продукт. Данные вещества зачастую оказываются еще более токсичными загрязнителями, чем исходные вещества, в результате чего система подвергается вторичному химическому загрязнению. В присутствии нефтяных углеводородов токсичность других загрязняющих веществ, в частности металлов, проявляется в большей степени [1].

Степень опасности сточных вод зависит от токсичности загрязняющих ее веществ. Некоторые примеси, например соли тяжелых металлов, делают сточные воды высокотоксичными. У многих водных организмов нарушается нормальное развитие когда концентрация некоторых ионов тяжелых металлов превышает 0,01-0,1 мг/л. При этом, стоки машиностроительных заводов обычно содержат такие металлы как Cu и Cr концентрацией до 500 мг/л, а Ni до 50 мг/л [3]. Если медь в сточной воде содержится при концентрации выше 1,9 мг/л, то это приводит к торможению сбраживания осадков на очистных сооружениях. При концентрации свыше 1,0 мг/л

снижает эффективность очистки на 5 %. Поиск технологических решений по очистке воды ведется постоянно [4-6].

Методы очистки стоков подразделяют на: механические, химические, физико-химические и биологические. Когда применяется в комплексе несколько методов - такую очистку называют комбинированной. По степени вредности примесей и характеру загрязнения в каждом конкретном случае подбирают тот или иной метод очистки. На практике наиболее часто применяется комбинированный метод очистки воды, так как он наиболее универсальный, позволяющий добиться качественного очищения воды от вредных примесей.

1.1.2 Методы механические очистки сточных вод

Механическая очистка – это выделение нерастворенных грубодисперсных примесей из сточных вод, которые имеют минеральную и органическую природу. Чаще всего применяются такие методы, как [3]:

- отстаивание – выделение из сточных вод взвешенных веществ под действием силы тяжести на отстойниках (для задерживания более мелких оседающих и всплывающих примесей), песколовках (для выделения минеральных примесей), а так же масло- и смолоуловителях, нефтеловушках. Так же применимо центробежное отстаивание, используемое в центрифугах и гидроциклонах;
- процеживание – задержание частично взвешенных веществ и крупных загрязнений на ситах и решетках;
- фильтрование - удержание мелкой взвеси на зернистых и сетчатых фильтрах;

Механическую очистку, как самостоятельный метод, в настоящее время применяют очень редко. Существование такой возможности возможно, если обработка воды только механической очисткой обеспечивает требуемое

качество воды (т.е. для повторного использования в возвратный технологический процесс).

Выделение грубодисперсных примесей, у которых плотность отлична от плотности воды, наиболее просто и дешево осуществить методом отстаивания - загрязнения всплывают на поверхность или оседают на дно под действием силы тяжести [3]. Первичные отстойники предназначены для выделения взвешенных веществ из стоков. Эффективность отстаивания (осветления) является основной характеристикой работы первичных отстойников. Она определяется из выражения:

$$\mathcal{E} = (C_1 - C_2) \cdot 100\% ,$$

где C_1 - начальная концентрация взвешенных веществ в сточной воде, C_2 - конечная (допустима) концентрация взвесей в обработанной воде [3].

Часто эффект осветления составляет 40-60%, что приводит также к снижению величины БПК (биохимического потребления кислорода) в осветленной сточной воде на 20-40%. Для того, чтобы избежать излишнего прироста биопленки и активного ила на станции биологической очистки, после первичных отстойников концентрация взвешенных веществ в воде не должна превышать 150 мг/л.

Авторы патента [7] изобрели отстойник для очистки нефтесодержащих сточных вод от механических примесей и нефти (рисунок 1.1). Предлагаемое изобретение работает следующим образом: нефтесодержащая вода, через патрубок с распределителем направляется в фильтрующе-коалесцирующий пакет. При этом, капли нефти укрупняются, образуя пленочную нефть проходя через пористо-ячеистый полимерный материал. Достигнув критической толщины пленочная нефть, под действием потока жидкости, отрывается от материала и всплывает в зоне для отстаивания воды 7 и в зазорах, и выводится из аппарата. Через патрубок 4 выводится очищенная вода. В таблице 1.1 приведены результаты промышленных испытаний отстойника. Для сравнения полученных

результатов в таблице 1.1 приведены результаты работы оборудования, применяемого для очистки нефтепромысловых сточных вод в ОАО «Татнефть».

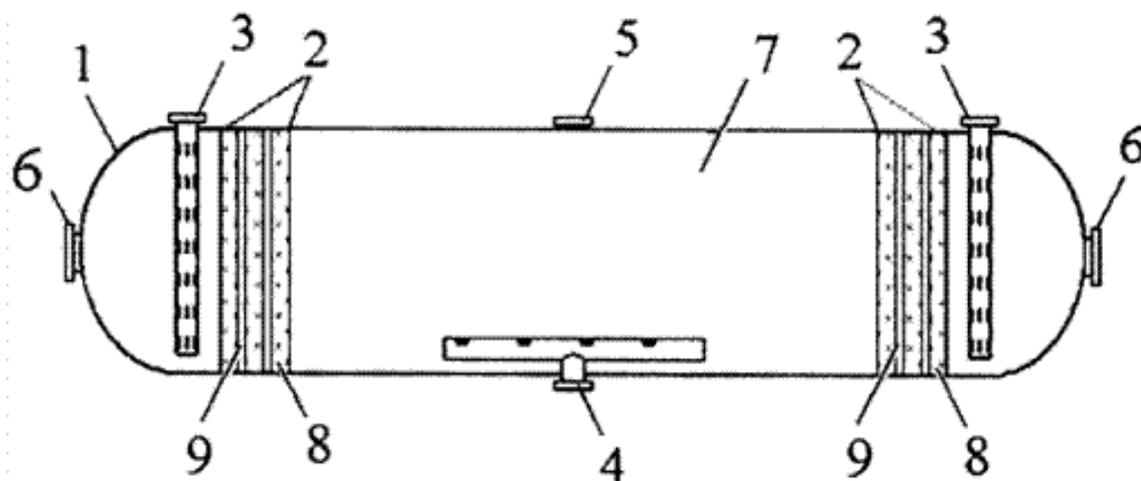


Рисунок 1.1 – Отстойник для очистки нефтесодержащих стоков:
 1 – емкость ввода, 2 – патрубок ввода, 3 – фильтрующе-коалесцирующие пакеты, 4 – патрубок вывода воды, 5 – патрубок вывода нефти, 6 - люк-лаз для монтажа фильтрующе-коалесцирующего пакета, 7 – зона отстаивания, 8 – пластина из пористо-ячеистого полимерного материала, 9 – зазор [7]

Таблица 1.1 - Результаты промышленных испытаний отстойника [1]

Параметр	Гидроциклон	Отстойник вертикальный	Предлагаемый отстойник
Стоимость очистки воды, руб./м ³	4,0-5,0	0,5 -1,0	2,0-3,0
Концентрация нефти в очищенной воде на выходе, мг/дм ³	От 25 до 40	От 40 до 60	От 10 до 20

Предлагаемое изобретение, как видно из таблицы 1.1, при меньших эксплуатационных и капитальных затратах позволяет достичь высокую

степень очистки нефтепромысловых сточных вод, которая не достигается с помощью традиционных для нефтепромыслов методов.

Чаще всего механическую очистку стоков применяют только как предварительную. Она обеспечивает удаление взвесей на 60-65% из бытовых сточных вод, и на 90-95% из некоторых производственных. Основной задачей механической очистки является подготовка воды к последующим методам очистки.

1.1.2 Химические методы очистки сточных вод

При химическом методе очистки в стоки добавляют различные химические реагенты, вступающие в реакцию с загрязнителями, что приводит к осаждению продуктов реакции в нерастворимый осадок. Химической очисткой добиваются снижения нерастворимых примесей до 95 % и растворимых до 25 %.

Сотрудники института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН в патенте [8] описывают способ очистки сточных вод для извлечения ионов тяжелых металлов, при котором стоки обрабатываются жидким щелочным торфо-гуминовым препаратом (ТГП) при разных отношениях его к раствору сточных вод (от 1:100 до 1:1000). Отделенный осадок металлорганических комплексов подвергают термическому обогащению при температуре 450-600 °С [8]. Схема процесса представлена на рисунке 1.2. В таблице 1.2 представлены результаты степени эффективности очистки вод от металлов дренажных вод г. Горняк при различных соотношениях щелочного ТГП к техногенному раствору.

1.1.3 Физико-химические методы очистки сточных вод

После узла предварительной механической очистки концентрация нефтепродуктов в воде снижается до 50-70 мг/л, что превышает величину, при которой эти воды могут подаваться на биологическую очистку. Поэтому зачастую в схемах предусмотрена физико-химическая очистка.

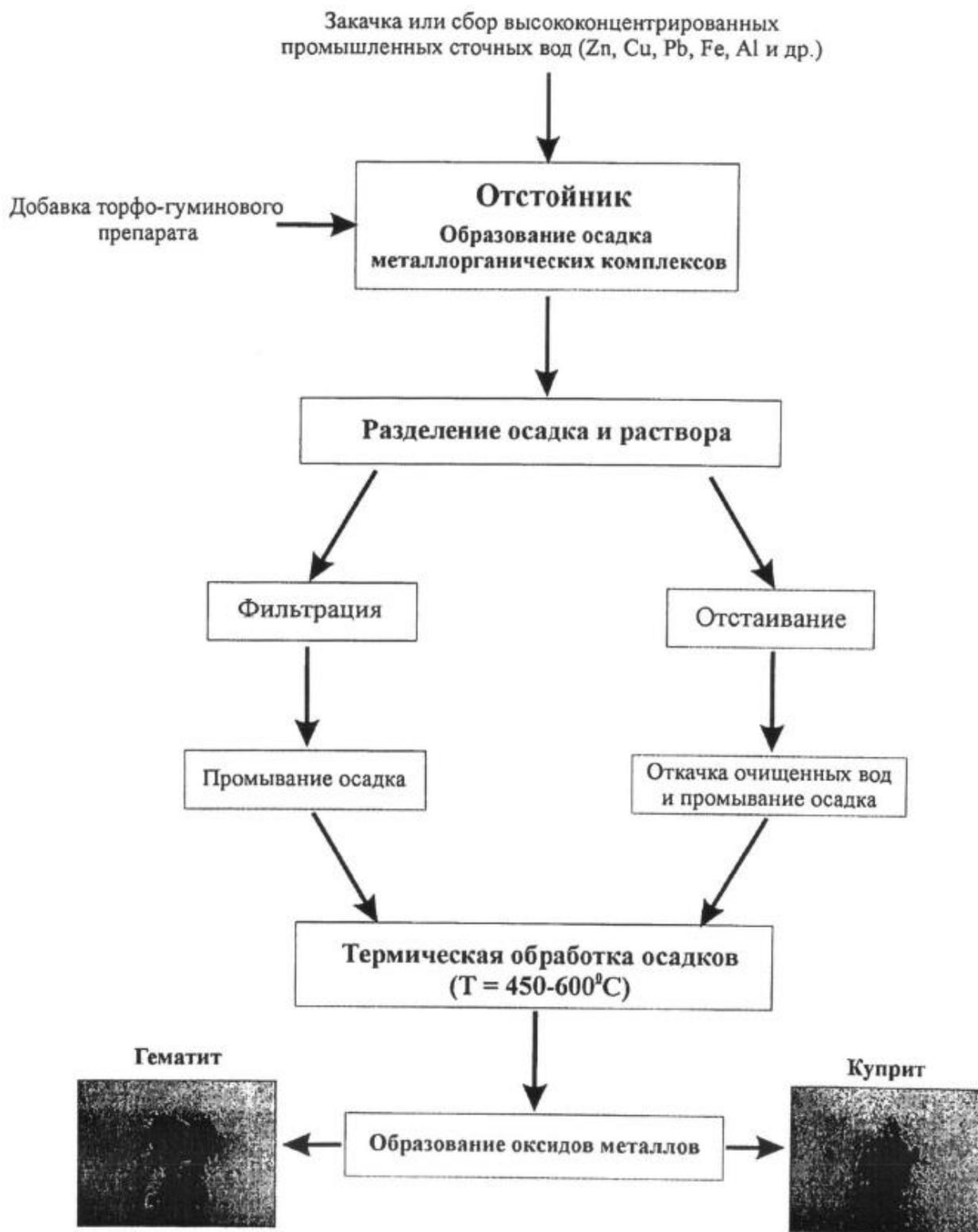


Рисунок 1.2 – Схема извлечения металлов из промышленных сточных вод [8]

При физико-химической обработке удаляются растворенные и тонкодисперсные неорганические примеси, и разрушаются как органические, так и плохо окисляемые примеси. Этот метод обработки стоков является

один из наиболее распространенных. Наилучшая эффективность, данного метода обработки, достигается при локальной очистке сточных вод промышленных предприятий. Физико-химическая очистка включает множество разных способов, основными из которых являются [9]:

- Экстракция - процесс разделения примесей в смеси двух нерастворимых жидкостей (экстрагента и сточной воды).
- Флотация и коагуляция - это процессы всплывания примесей при обволакивании их пузырьками воздуха, подаваемого в сточную воду при укрупнения дисперсных частиц в результате их взаимодействия с флокулянтами или коагулянтами. В качестве коагулянтов используют соли металлов или их смеси.
- Сорбция - процесс поглощение твердым телом или жидкостью веществ из жидкостей или газов. Поглощающее тело называется сорбентом, поглощаемое им вещество — сорбатом. Различают: адсорбция - поглощение поверхностным слоем твёрдого или жидкого сорбента, абсорбцию - поглощение вещества всей массой жидкого сорбента.
- Диализ - освобождение коллоидных растворов и растворов высокомолекулярных веществ от растворённых в них низкомолекулярных соединений при помощи полупроницаемой мембраны.
- Электрохимические методы. Электрокоагуляция основана на укрупнении примесных частиц при прохождении загрязненной воды между электродами, через которые пропускается постоянный ток. Электролиз, при несомненных достоинствах, имеют ряд существенных недостатков: не всегда позволяет провести глубокую очистку и требует больших затрат на электроэнергию [9].

Левченко с коллегами [10] предлагают способ очистки воды от тяжелых металлов, нефтепродуктов, канцерогенов, смазочно-охлаждающих жидкостей, токсинов, органики, радионуклидов, микроорганизмов и других

загрязнений. Данный способ состоит из обработки воды импульсными электрическими разрядами в гранулированном слое металла. Процесс осуществляют последовательной подачей высоковольтных и сильноточных импульсов с противоположной полярностью при соотношении энергий сильно точных импульсов к высоковольтным в диапазоне 0,1-10. Напряжение сильноточных импульсов составляет 100-300 В, а высоковольтных - 800-1000 В, сила тока импульсов составляет соответственно 500-1500 А и 150-300 А. Через реактор прокачивается предварительно очищенная вода с расходом 2 м³/ч, содержащая, мг/л: Cr⁺⁶ 37,8; Cu²⁺ 20,0; Zn²⁺ 19,0; Ni²⁺ 28,5; Sn²⁺+Sn⁴⁺ 10, при pH=3,8. После реактора вода направляется в отстойник, где происходит осаждение шлама. В течении последующих 10 мин вода фильтруется. Концентрация остаточных загрязнений в воде составляет, мг/л: Cr⁶⁺<0,02; Cu²⁺<0,15; Zn²⁺<0,05; Ni²⁺<0,1; Sn²⁺; Sn⁴⁺<0,3. При сумме загрязнений 128,8 мг/л, удельные затраты энергии составляют 0,3 кВтч/м³, расход гранул составляет 50 г/м³ [10].

В качестве очистки сточных вод от эмульгированных жировых загрязнений физико-химической обработкой в патенте [11] авторы раскрывают следующее изобретение: электрофлотатор (рисунок 1.3), содержащее корпус с патрубками для подвода сточной и отвода чистой воды и патрубком для отвода пены, с размещенными в корпусе катодом и анодом. Корпус разделен вертикальной перегородкой с нижним переливом на камеру электрофлотации и камеру доочистки с катализатором. Для сбора водорода, в верхней части камеры электрофлотации выделен отсек. В камере доочистки выделен отсек для сбора кислорода. Газораспределительная решетка, с расположенной на ней загрузкой для катализатора, жестко закреплена в нижней части камеры доочистки. При концентрации в исходной сточной воде следующих загрязнений: белков - 100 мг/л, нефтепродуктов - 30 мг/л, жиров - 80 мг/л, эффективность очистки составляет соответственно 79%, 84%, 92% [11].

Таблица 1.2 - Содержание металлов в сточных водах горнодобывающей промышленности и степень их очистки при различных соотношениях ТГП к техногенному раствору [8]

Содержание металлов (мг/л) и рН сточных вод горнодобывающей промышленности									
Название пробы	Al	Fe	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	рН
Дренажные воды Старого Хранилища (г. Горняк)	350	210	0.86	0.81	37	0.56	0.4	160	2.7
ПДК (СанПиН, 2.1.4.559-96)	0.5	0.3	0.001	0.1	1.0	0.1	0.03	5.0	-
Степень очистки промышленных сточных вод (%) и рН очищенных вод									
Название пробы	Al	Fe	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	рН
A1	17	21	11	5	8	17	98	14	2.9
A2	26	36	43	21	35	40	98	20	3.1
A3	66	74	99	85	95	95	98	58	3.7
Примечание: A1 - ТГП: дренажные воды =1:1000; A2 - ТГП: дренажные воды =1:500; A3 - ТГП: дренажные воды =1:100.									

После физико-химической очистки в сточных водах содержание нефтепродуктов не должно превышать 25 мг/л. При этом БПК в этих водах колеблется в диапазоне 60-150 мгО₂/л, ХПК (химическое потребление кислорода) – 150-400 О₂/л.

1.1.4 Биологические метод очистки сточных вод

Наиболее распространенные и играющие важную роль в очистке как сточных вод, так и самих водоемов являются методы биологической очистки [12].

С точки зрения экологической биотехнологии наиболее важны аэробные процессы, используемые для очистки и стабилизации сточных вод. Для реализации данной цели существует большое разнообразие конструкций реакторов, которое можно разделить на два основных типа: однородные реакторы и реакторы с нанесенной на инертный субстрат неподвижной биопленкой - биофильтры. Главным условием этих реакторов является то, что они должны работать в условиях, постоянно меняющейся гидравлической и субстратной нагрузкой, как в течение суток, так и изо дня в день.

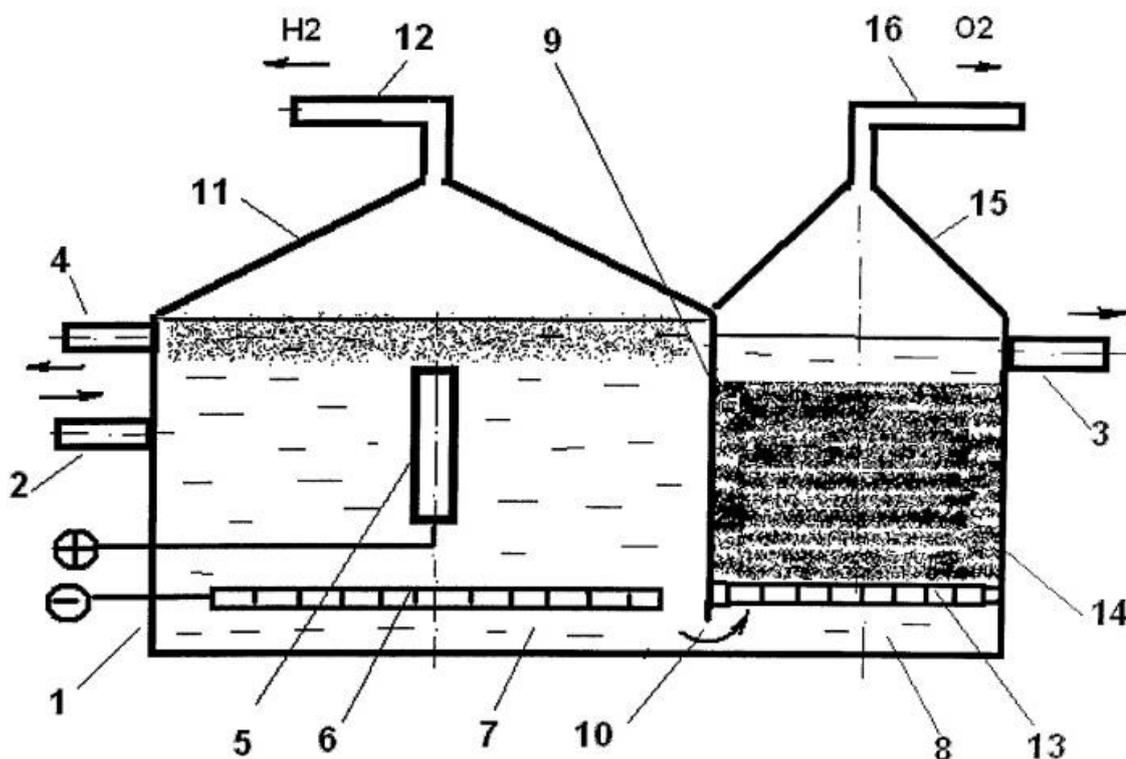


Рисунок 1.3 – Электрофлотатор: 1 – корпус, 2 – патрубок для подвода сточной воды, 3 - патрубок для отвода очищенной воды, 4 - патрубок для отвода пены, 5 – анод, 6 – катод, 7 - камера электрофлотации, 8 – камера доочистки, 9 - сплошная перегородка, 10 - переливное отверстие, 11 - сборник водорода, 12 – отводящий трубопровод водорода, 13 - газораспределительная решетка, 14 - катализатор, 15 - сборник кислорода, 16 - отводящий трубопровод кислорода [11]

Обычный вариант процессов такого типа – является процесс очистки стоков активным илом. Исходное сырье, как правило, предварительно подвергают фильтрации от песка и крупных частиц, подвергают отстаиванию. После этих операций удаляется около 60 % взвешенных частиц (из них 30 % органических веществ). В Великобритании отстоенные сточные воды содержат обычно 150-200 мг/л органического вещества, 150-200 мг/л взвешенных твердых частиц, и 20-40 мг/л аммонийного азота. Сам процесс очистки состоит из двух стадий:

1. взаимодействия отстаившихся стоков с воздухом и частицами активного ила в аэротенке в течение определенного времени (до 24 ч и более), зависящего от требуемой глубины очистки сточных вод, вида и типа процесса,
2. отделения в отстойнике частиц активного ила и очищенной жидкости.

Активный ил возвращают в аэротенк после того, как из отстойника удаляют большую часть свободной от твердых частиц надильной жидкости.

В биофильтрах сточные воды пропускаются через слой крупнозернистого материала, покрытого тонкой бактериальной пленкой. На поверхности этой биологической пленки протекают процессы биологического окисления.

Стоки предприятий перед биологической очисткой чаще всего подвергают механической, а затем, для удаления болезнетворных бактерий, и химической очистки, путем хлорирования жидким хлором или хлорной известью. В качестве дезинфекции используют и другие физико-химические приемы (озонирование, ультразвук, электролиз и др.)

Кочетов О.С. и его коллеги [13], изобрели капельный биофильтр, очищающий до БПК=10-15 мг/л. Предлагаемое изобретение содержит корпус с двойным дном и имеющий прямоугольную форму, загрузку, распылительное устройство, дозирующие баки для сточной воды, а так же систему подачи стоков. Дренаж биофильтра сконструирован из железобетонных плит, находящихся на бетонных опорах. Для пропуска воды

в дренажную систему площадь отверстий имеет $5\div 8$ % от площади поверхности биофильтров, при скорости движения воды в них не менее 0,6 м/с. Галька и щебень являются материалом для загрузки биофильтров. Ограничением данного изобретения является то, что расход сточных вод не должен превышать 1000 м³/сутки. При соблюдении данного условия достигается полная биологическая очистка стоков до БПК=10-15 мг/л [13].

В патенте [13] для очистки биологически разлагаемых веществ в сточных водах предлагают использовать биологический комплекс (рисунок 1.4). Как правило, стоки содержат органические примеси, адсорбированными на нерастворимых примесях. Данные воды поступают в резервуар предварительной аэрации 1 без этапа механической предварительной очистки. На данном этапе эти органические соединения подвергают биоразложению микроорганизмами активного ила, которые поступают из отстойника 4. Для разложения нерастворимых веществ с адсорбированными органическими соединениями, из отстойника непрерывно подается активный ил и воздух. Эту смесь подают в биореактор с чередующимися зонами кислорода и зонами отстойника, а также зонами с разнородными по содержанию кислорода. В отстойники происходит разделение активного ила и очищенной воды, после чего активный ил возвращают в биореактор, тем самым образуется замкнутый технологический цикл очистки стоков. При этом снижается техногенная нагрузка на окружающую среду, уменьшаются эксплуатационные, энергетические, а так же затраты на строительство очистных сооружений. Для подтверждения показателя эффективности предложенного изобретения в таблице 1.3 приведены результаты очистки стоков на производительностью 8000 м³/сутки, имеющего шесть зон в биореакторе, чередующимися по концентрации кислорода от 0,3 г О₂/м³.

По требованию СанПиНа 2.1.5.980–00 для рекреационного водопользования показания по БПК и ХПК не должны превышать 4 мг О₂/дм³ и 30 мг О₂/дм³ соответственно. На сегодняшний день после стадии

биологической очистки эти показания не выполняются. Следовательно, требуется стадия доочистки.

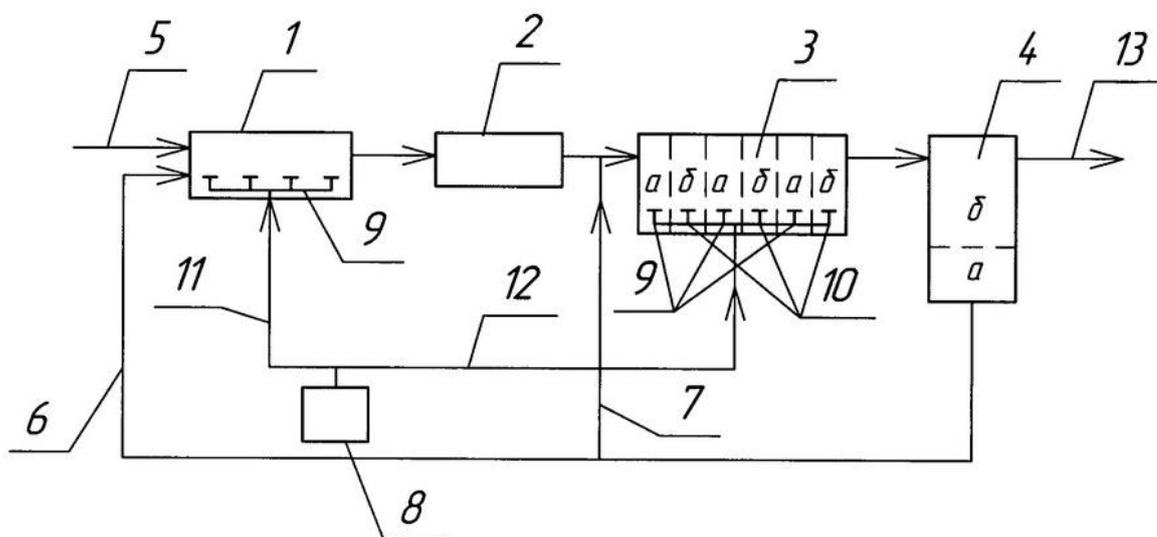


Рисунок 1.4 - Схема биологической очистки сточных вод: 1 - резервуар предварительной аэрации, 2 - устройство механической очистки, 3 - биореактор, а, б - соответственно анаэробная и аэробная зоны, 4 - отстойник, б, а - соответственно аэробная и анаэробная зоны, 5 - трубопровод подачи сточных вод, 6 - трубопровод подачи активного ила из отстойника в резервуар предварительной аэрации, 7 - трубопровод подачи активного ила из отстойника в биореактор, 8 - система аэрации, 9 - аэрационные элементы со средним пузырем, 10 - аэрационные элементы с мелким пузырем, 11 - трубопровод подачи воздуха в резервуар предварительной аэрации, 12 - трубопровод подачи воздуха в биореактор, 13 - выпуск очищенных сточных вод [14]

Таблица 1.3 - Показатели испытаний способа биологической очистки сточных вод на очистных сооружениях [13]

Месяц	Взвешенные вещества, мг/дм ³		ХПК, мг О ₂ /дм ³		БПК, мг О ₂ /дм ³	
	ВХОД	ВЫХОД	ВХОД	ВЫХОД	ВХОД	ВЫХОД
декабрь	5,1	8,3	589	589	268	3,0
ноябрь	4,2	9,6	726	726	412	3,0
октябрь	5,8	7,8	816	816	518	3,0
сентябрь	6,1	9,8	1037	1037	568	4,1
август	5,6	9,2	697	697	364	3,0
июль	5,1	6,0	768	768	410	3,0
июнь	3,85	8,6	624	624	312	3,0
май	3,2	8,3	718	718	372	3,0
апрель	8,71	6,6	986	986	405	3,4
март	6,17	8,8	699	699	299	3,0
февраль	6,7	13,0	1086	1086	526	3,6
январь	5,03	8,9	651	651	372	3,2

1.2 Сорбционная очистка сточных вод

Наиболее эффективный метод глубокой очистки от растворенных веществ в стоках предприятий, является сорбция. Поглощение ионов металлов сорбционными материалами происходит практически при любой их остаточной концентрации, вследствие чего сорбенты известны своей высокой эффективностью [15].

В зависимости от механизма взаимодействия сорбента с сорбатом сорбционные процессы подразделяются на следующие типы [16]:

1. адсорбция – концентрирование на поверхности химического инертного сорбента вредных веществ в результате межмолекулярного взаимодействия;
2. экстракция – растворение примесей в растворителе, нанесенном на сорбент;
3. ионный обмен – химическая реакция примесей электролита с подвижными катионами или анионами ионита;
4. осадкообразование – формирование компонентами раствора нерастворимых (малорастворимых) соединений при контакте с химически активными веществами, которые заключены в порах сорбента [15].

При адсорбции загрязнений, находящихся в сточных водах, одновременно происходят три процесса:

1. эндогенная диффузия молекул по макропорам к поверхности микропор, скорость которой определяется структурой адсорбента и величиной молекул сорбируемого вещества;
2. экзогенная диффузия молекул из жидкой фазы к поверхности адсорбента, происходящая за счет броуновской диффузии или перемешивании жидкости за счет турбулентной диффузии;
3. адсорбция молекул растворенного компонента. При адсорбции играют роль как химические, так и физические взаимодействия между адсорбируемым веществом и адсорбентом [15].

В процессе физического взаимодействия загрязнения удерживаются на поверхности сорбента за счет слабых Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения. При химическом взаимодействии задержание загрязнений является результатом образования крепкой связи между активными участниками на поверхности сорбента с загрязнениями [16]. Таким образом, эффективность сорбента зависит от наличия достаточной площади поверхности и наличия активных участков на этой поверхности по отношению к загрязнениям сточных вод.

Сорбционными методами, чаще всего, производится только доочистка загрязненных сточных вод.

В зависимости от состава сточных вод, вида и крупности сорбента, области применения метода сорбционной очистки, места расположения адсорберов в общем комплексе очистных сооружений и др. назначают тот или иной тип адсорбера и схему сорбционной очистки. Так, наиболее простым является насыпной фильтр, который представляет собой колонну с сорбентов в неподвижном слое, через который пропускается сточная вода. Наиболее целесообразное направление фильтрования пробы - снизу вверх - таким образом осуществляется заполнение колонны по всему сечению равномерно. Так же, попадающих в слой сорбента вместе со сточной водой, легко вытесняются пузырьки газов. Типичная схема установки приведена на рисунке 1.5.

Такая установка представляет собой колонну высотой 4 м. К верхней части присоединен с цилиндр, диаметром в 2,5 раза больше диаметра основной колонны. Центральный угол конического днища зависит от радиуса колонны ($30^\circ - 60^\circ$). Под коническим днищем расположена распределительная решетка с отверстиями 5 – 10 мм и шагом отверстий около 10 мм. Непосредственно на нее загружается активированный уголь, размер частиц которого составляет 0,25 – 1 мм. Высота неподвижного слоя составляет 2,5 – 2,7 м. В нижнюю часть установки либо через боковой патрубков тройника, подсоединенного к коническому днищу, либо через центральную трубу, которая заканчивается диффузором под решеткой, поступает сточная вода со скоростью, обеспечивающей относительное расширение слоя 1,5 – 1,6.

В аппарат из бункера сорбент равномерно подается автоматическим дозатором в виде суспензии. В расширенную часть центральной трубы в колонну адсорбера подается сточная вода, в которой она смешивается с сорбентом. Через диффузор под решетку поступает образовавшаяся суспензия, продавливаясь через ее отверстия и задерживается. В верхней

части кольцевого желоба цилиндра отводится обработанная сточная вода [16].

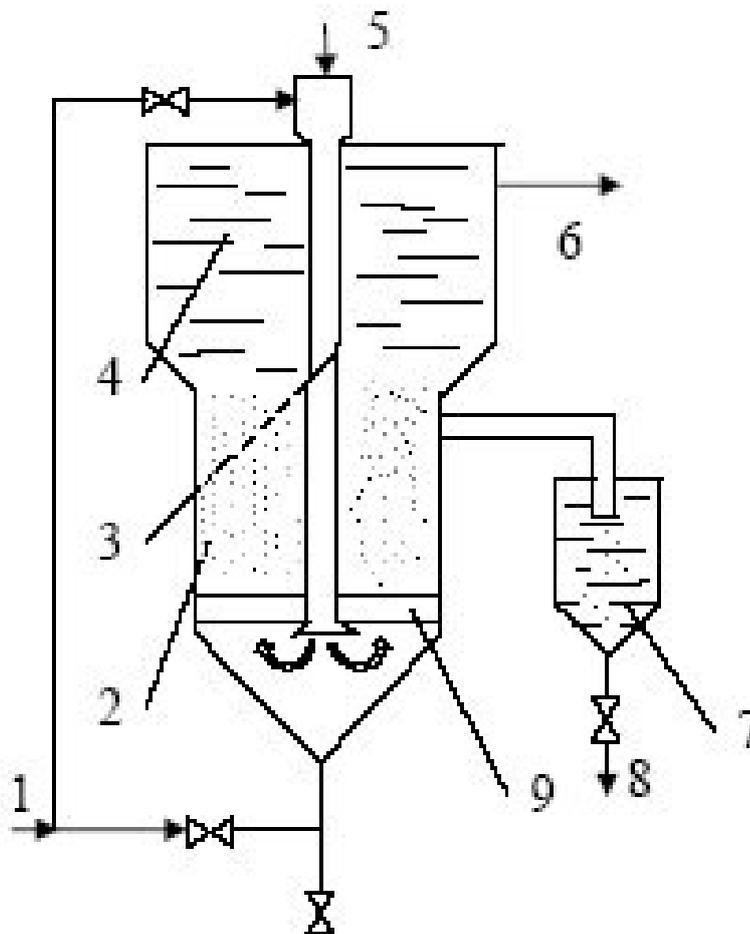


Рисунок 1.5 – Цилиндрический одноярусный адсорбер: 1 – подача воды, 2 – цилиндрическая колонна, 3 – центральная труба с диффузором, 4 – царга, 5 – подача сорбента, 6 – выпуск обработанной сточной воды, 7 – сгуститель сорбента, 8 – выпуск отработанного сорбента, 9 – распределительная решетка [16]

В аппарат из бункера сорбент равномерно подается автоматическим дозатором в виде суспензии. В расширенную часть центральной трубы в колонну адсорбера подается сточная вода, в которой она смешивается с сорбентом. Через диффузор под решетку поступает образовавшаяся суспензия, продавливается через ее отверстия и задерживается. В верхней

части кольцевого желоба цилиндра отводится обработанная сточная вода [16]. Сердцем этой и подобных ей установок является используемый сорбент.

Существует ряд сорбентов искусственного и природного происхождения. Бухарева Е.А. с коллегами [17] предлагают использовать доступные сорбенты из вторичного сырья, например из таких как отходы полимеров. Данное решение позволит решить сразу две задачи: утилизацию отходов и очистку сточных вод. Отходы полиэтилентерефталата (ПЭТ) и термопластов доступны, легко модифицируются и перерабатываются, и при этом отличаются высокими показателями физико-химических свойств [17-18]. Характеристики сорбента представлены в таблице 1.5. Авторами экспериментально установлено, что эффективность очистки достигается 99% если масса сорбента для очистки воды от нефтепродуктов составляет 0,5 г/100 мл. На рисунке 1.6 представлена кинетическая кривая сорбции нефтепродуктов на исследуемом сорбенте. По экспериментальным данным установлено, что наибольшая скорость сорбции отмечается в первые 10 мин [17].

Таблица 1.5 - Характеристика сорбента из отходов ПЭТ [17]

Удельная поверхность	20,4 м ² /г
Размер частиц	15–80 мкм (95%)
Радиус пор	1,6–50 нм (90 % мезопоры)
Активность по метиленовому голубому, мг/г	160
Активность по йоду, %	28

В Институте химии Дальневосточного отделения РАН разработан гидрофобизированный сорбент [19-20] на основе алюмосилиатов и некоторых природных материалах. Технологическая схема получения гидрофобных сорбентов включает три последовательных операции:

- предварительная сушка и дальнейшая вакуумная обработка исходного материала;
- непосредственно сама гидрофобизация, т.е. нанесение с последующим закреплением углеводородных соединений на поверхности материала покрытия;
- конечное охлаждение обработанного материала до температуры окружающей среды [19-20].

В таблице 1.6 представлена сравнительная характеристика искусственно гидрофобизированного сорбента с мировыми аналогами.

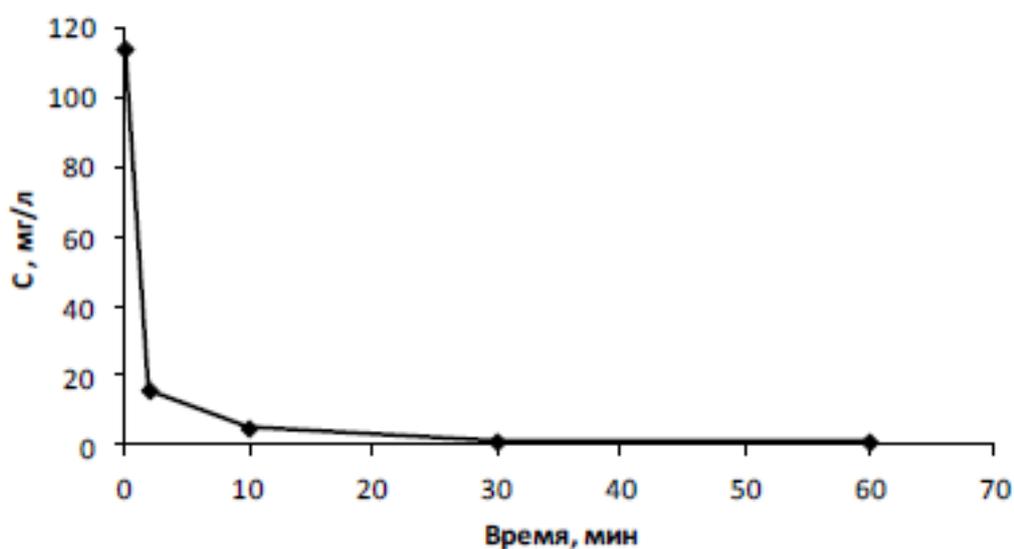


Рисунок 1.6 - Кинетическая зависимость снижения концентрации нефтепродуктов на модельных растворах [17]

Таблица 1.6. - Сравнительная характеристика искусственно гидрофобизированного по технологии Института химии ДВО РАН сорбента с мировыми аналогами [19]

Характеристики сорбента	Сорбенты растительного происхождения	Полимерные сорбенты	Гидрофобизированные сорбенты	Торфяные сорбенты	Алюмосиликатные сорбенты
Внешний вид	Частицы до 8 мм	Гранулы 3-10 мм	Гранулы 2-35 мм	Крошка	Гранулы 8,0 - 0,35 мм
Плотность, г/см ³	0,15	0,05 - 0,65	0,07 - 0,75	0,06 - 0,3	0,08 – 0,12
Нефтеемкость, г/см ³	0,675	60 - 80 %	До 70 % от веса материала	0,40 – 2,4	0,345 - 0,59
Способ утилизации	Сжигание	Ограниченная регенерация	Практически неограниченная регенерация	Сжигание, захоронение	Захоронение, сжигание
Стоимость сорбента для сбора 1 т нефтепродукта, у.е./т	От 445	-	630	350 -1750	180 - 2350

В статье [21] для извлечения катионов тяжелых металлов использовали сорбент, состоящий из терморасширенного графита. Терморасширенный графит имеет углеродную пеноструктуру с высокоразвитой поверхностью, которую получают путем быстрого нагрева соединений внедрения графита или продуктов гидролиза. Оценка ионно-адсорбционных свойств была проведена фильтрованием модельных никель и железосодержащих водных растворов. Соотношение концентраций катионов $C_{\text{кон}}/C_{\text{нач}}$ в первоначальный момент фильтрации несколько снижается (рисунок 1.7). Затем динамическая активность по экспоненциальному закону приближается к значению степени извлечения, порядка 14-15%.

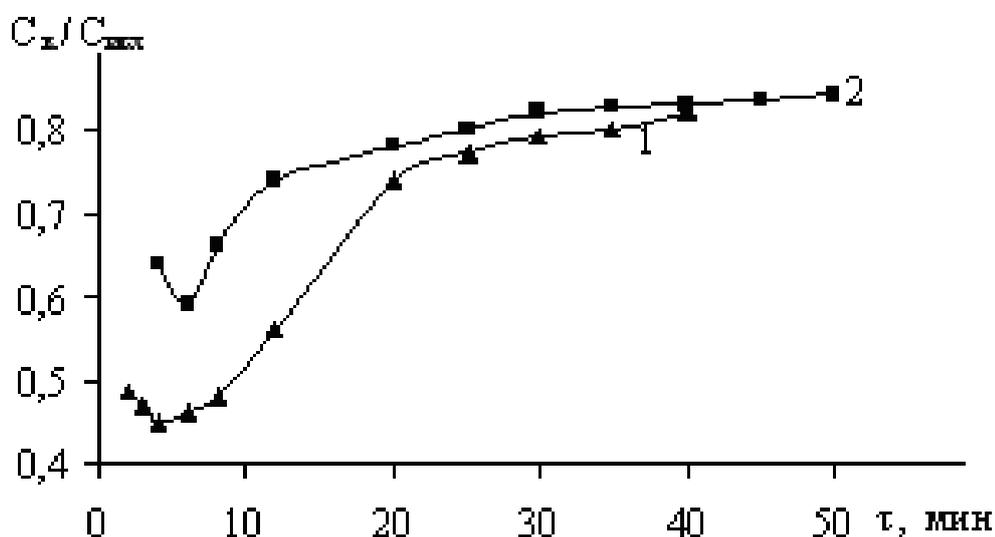


Рисунок 1.7 - Зависимость динамической активности терморасширенного графита во времени при непрерывном фильтровании растворов:

- 1- никельсодержащих (начальная концентрация $\text{Ni}^{2+}=0,254$ г/л);
 - 2- 2 – железосодержащих (начальная концентрация $\text{Fe}^{2+}=0,830$ г/л)
- растворов [21]

В работе [22] показана возможность использования доломитовой муки в качестве сорбента для сточных вод, содержащих: органические соединения нефтепродуктов, фенолов, ионы тяжелых металлов. Суммарное содержание карбонатов кальция и магния в доломитовой муке не менее 85 вес. %, при этом не менее 80 вес. % частиц доломита имеют размер меньше 0,071 мм. На

рисунке 1.8 представлен график результатов сорбционной очистки от нефтепродуктов. В результате исследования, авторы данной работы утверждают, что доломитовая мука является перспективным адсорбентом для очистки сточных вод. Главным преимуществом заявленного материала является то, что после насыщения его нефтепродуктами и осушки он может применяться в качестве активированного минерального порошка для производства асфальтобетонной смеси.

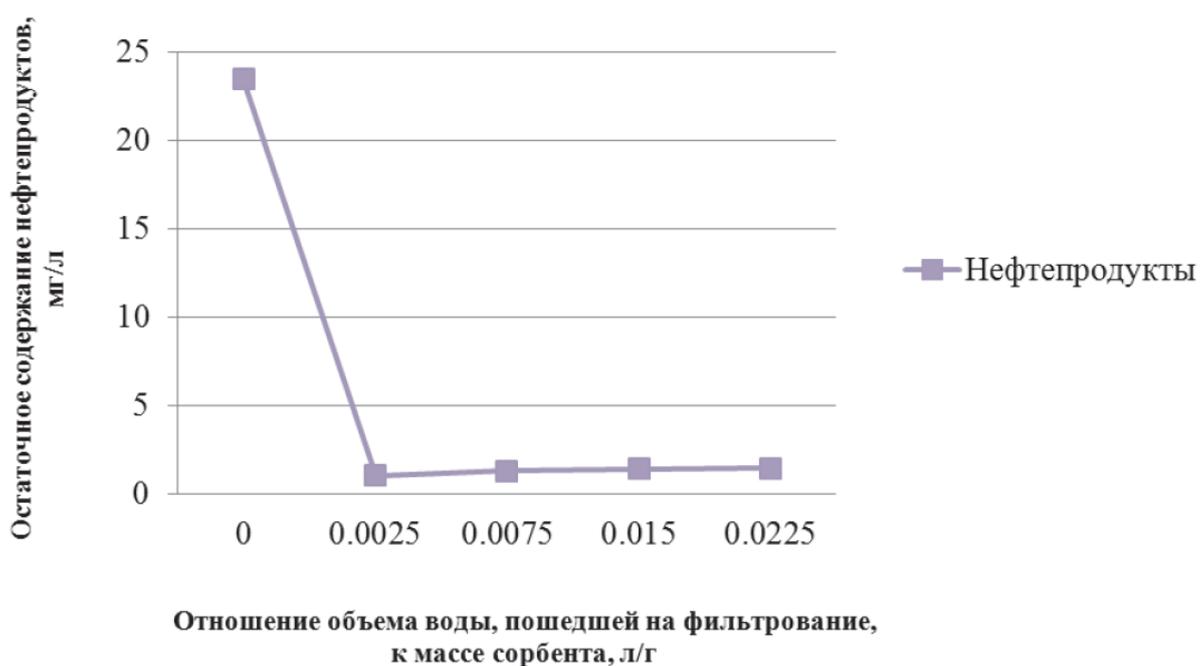


Рисунок 1.8 – Результаты сорбционной очистки от нефтепродуктов [22]

В статье [23] говорится о способе изготовления композитного криогель-сорбента на основе поливинилового спирта, который содержит дисперсный наполнитель – железосодержащий осадок. При одноступенчатой очистке степень очистки воды составила 93,5 и 89,5 % по фенолу и нефти, соответственно.

Авторы патента [24] предлагают использовать в качестве очистки жидкостей от ионов тяжелых и цветных металлов, радионуклидов цеолиты, полученные из техногенного алюмосиликатного сырья. Микросферические сорбенты синтезируют из ценосфер, выделенных при сжигании каменного угля из летучих зол. Состав ценосфер стабилизируют путем их разделения по

плотности, размеру и магнитным свойствам. Выделенные ценосферы смешивают с раствором едкого натра при концентрации 1-3 М и выдерживают в течение 32-72 ч при 80-100 °С в статических условиях. Диаметр микросферического полого носителя составляет 400 мкм (рисунок 1.9).

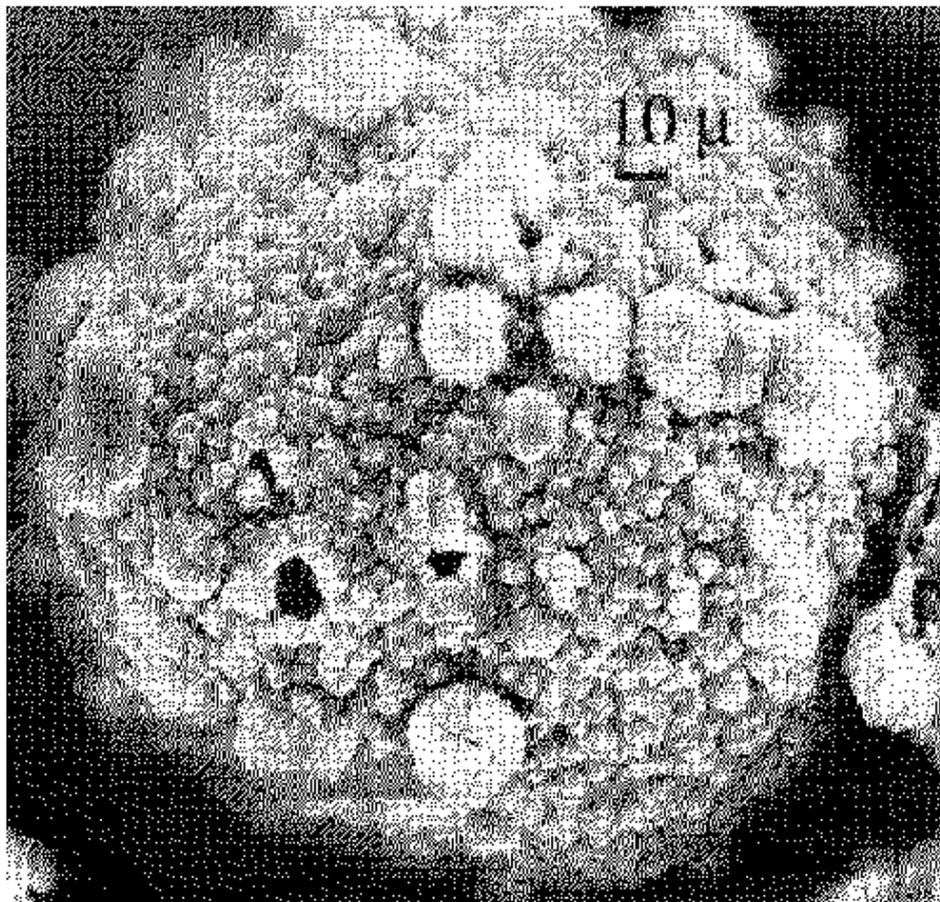


Рисунок 1.9 – Структура микросферического цеолитосодержащего сорбента [24]

Основным и самым распространенным материалом, который используется в качестве сорбента в настоящее время, остается активированный уголь (АУ). Так, для получения АУ исходным сырьем может служить практически любой углеродсодержащий материал: древесина, уголь, полимеры, отходы микробиологической, целлюлозно-бумажной, пищевой и других отраслей промышленности. По углеводородам сорбционная емкость гранулированных АУ достаточно велика: 60–200 мг/г,

поэтому их часто используют для доочистки нефтесодержащих стоков [25-27].

Трусова В.В. разработала эффективную угольно-сорбционную технологию очистки сточных вод от нефтепродуктов с использованием сорбента АБЗ на основе бурых углей [28]. Однако такая технология требует большой загрузки сорбента и как следствие его экономической невыгодности.

Как сообщается [15] активированный уголь используется и для очистки воды от ионов металлов. Например, бурые угли Канско-Ачинского бассейна используют для очистки гальванических стоков от ионов тяжелых металлов. При исходных концентрациях ионов тяжелых металлов в (мг/л): медь – 38,5; железо – 87,5; хром шестивалентный – 2,1; никель – 0,37; трехвалентный хром – 9,6; – концентрации металлов в очищенной воде обнаруживаются в следовых количествах. Причем средний расход угля в виде порошка составляет 2 кг/м³ [15].

Существенным недостатком в использовании активированного угля является то, что технология активирования достаточно энергоемкая, что в свою очередь повышает стоимость готового продукта и приводит к необходимости регенерировать сорбент. Для регенерации активных углей используют биологические, термические или химические методы.

Десорбция легколетучих органических веществ осуществляется высокотемпературной продувкой воздухом (120–140 °С), дымовыми газами (300–500 °С) или паром (200–300 °С). Данные способы регенерации являются высокоэнергоемкими, требующими сложного аппаратного оформления. После поглощения тяжелых металлов регенерация угля осуществляется нагревом при температуре 300 °С в течение 4 ч в потоке воздуха в реакторе из нержавеющей стали. При этом стоимость регенерации составляет половину стоимости нового сорбента. При этом при термической регенерации может сгореть до 40 % угля [16].

Регенерации органических соединений чаще всего осуществляют химической промывкой растворами щелочей или кислот. Реже проводят биологическую регенерацию, которая состоит в биохимическом окислении в течение 10–20 часов органических веществ микроорганизмами.

Из-за высокой стоимости, периодически заменять активированные угли невыгодно, поэтому часто вместо термической регенерации на предприятиях применяется промывка горячей водой или паром. Этот способ не обеспечивает 100 %-ной регенерации, но поддерживает работоспособность очистных сооружений.

Кроме активированных углей сорбционными свойствами обладают и многие природные материалы, такие как глина, цеолиты, торф, сапрпель и т.д. При этом стоимость природных сорбентов в десятки (а иногда и в сотни) раз ниже искусственных, поэтому необходимость в регенерации таких материалов практически отсутствует.

В работе [29] сообщается об очистке ионов никеля и меди из водного раствора с использованием глины. Глину предварительно легировали силикатными материалами, обрабатывали азотной кислотой и отжигали при 1500 °С в течении 24 ч.

Авторы [30] исследовали адсорбционную способность гранулированного сорбента на основе красного шлама, глины и угля, в отношении 85:10:5, изготовленного путем спекания при 400 °С в печи в атмосфере кислорода в течении 20 минут, для удаления ионов меди.

В работе [31] исследована сорбционная активность торфов Татарстана в отношении нефтепродуктов как в режиме фильтрования, так и при сборе с поверхности жидкости. На рисунке 1.10 представлена изотерма адсорбции, из которой видно, что сорбционная емкость торфа пропорциональна конечной концентрации нефтепродуктов в растворе, а сам процесс подчиняется закону Генри.

В естественном состоянии некоторые глинистые материалы достаточно активны, однако большую часть из них, для увеличения эффективности их

работоспособности, необходимо активировать термическим или химическим способом. При этом изменяется химическая природы поверхности, увеличивается пористость структуры [32-33].

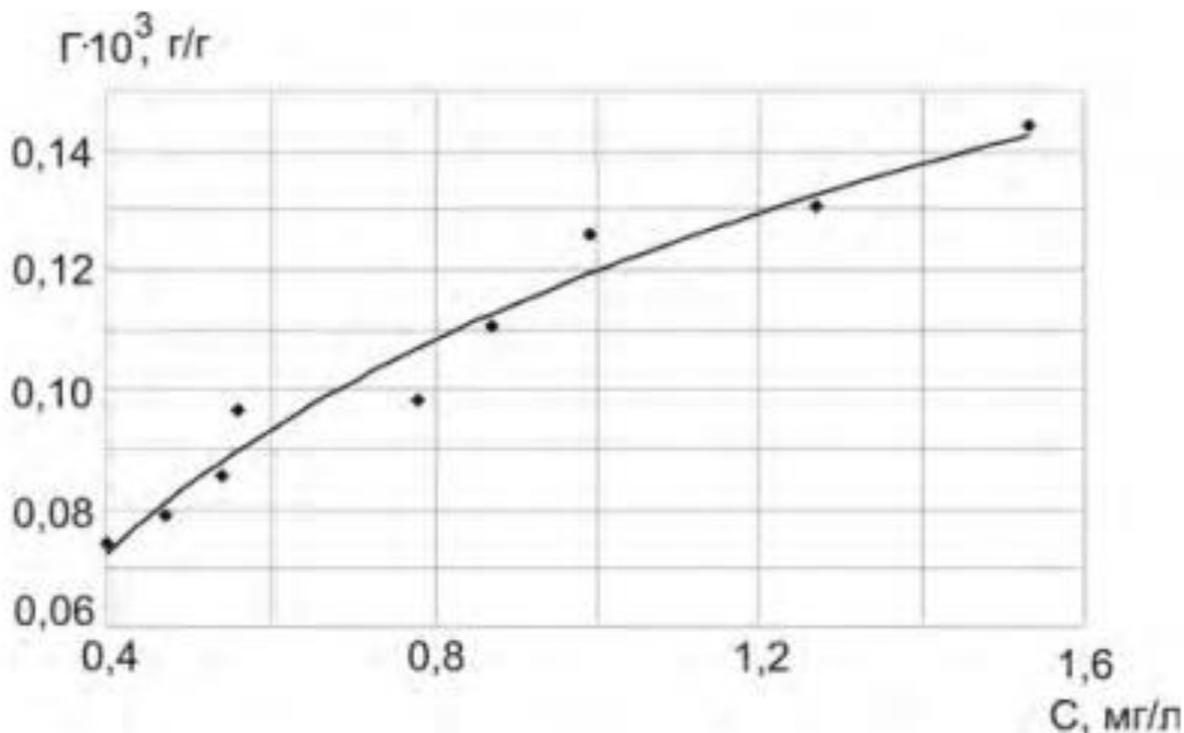


Рисунок 1.10 – Изотерма адсорбции, Г – величина адсорбции [31]

1.2.1 Модифицирование сорбционных материалов

Для получения природных сорбентов, обладающих активностью к широкому спектру различных примесей, существуют разнообразные способы модифицирования [34-36].

Термическое модифицирование материалов - наиболее простой способ, не требующий дорогостоящих реагентов и сложных аппаратов. Модифицированные таким образом материалы характеризуются улучшенными сорбционными свойствами по отношению к примесям как органической, так и неорганической природы.

В работе [37] показана возможность использования термически модифицированного (400–600 °С) брусита при очистке вод от ионов тяжелых металлов на примере Mn, Fe. Проводились исследования влияния

термообработки на сорбционные свойства природных карбонатных и силикатных минералов. Полученные данные свидетельствуют, что сорбционная емкость снижается при использовании высокотемпературной (порядка 500–800 °С) обработки таких силикатных минералов как диопсид и волластонит по отношению к катионам данных металлов. Однако, если проводить модифицирование при температурах 350-400 °С происходит увеличение сорбционной емкости относительно не модифицированных образцов.

Как перспективному природному сорбенту в статьях уделяется большое внимание цеолиту. Это в первую очередь связано с тем, что цеолиты широко распространены в природе, что делает их экономически привлекательными [38-41]. Модифицирование природных цеолитов путем нагревание до 700 °С увеличивает удельную поверхность, вследствие чего улучшает их сорбционные свойства [42]. Для того, чтобы цеолиты были водостойкими и прочными их нагревают в печах с карбонатом и хлоридом натрия при 1000 °С при быстром нагревание исходных материалов. При этом происходит вспенивание, что способствует увеличению пористости и объем в 5–20 раз.

Отходы, образующиеся в результате сжигания каменного угля из силикатных минеральных включений, или вспученный перлит, в работе [43] исследовали как алюмосиликатные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхностных слоев воды. Часто используют совместно с нагреванием при высоких температурах и химическую обработку в водных растворах (гидротермальная обработка) [44].

Известно несколько способов модифицирования поверхности глинистых материалов неорганическими химикатами: 1 М раствором хлорида натрия [45], раствором ферроцианида калия [46], растворами кислот [47-49], 2 М раствором гидроксида натрия [50]. После таких модификаций эффективно удаляются ионы одного или нескольких металлов. Однако чаще всего при увеличении сорбции на 5-12% подготовка поверхности глин

занимает долгое время и большое количество реактивов, что несоизмеримо влияет на их стоимость.

Модифицирование каолинита сульфатами и фосфатами натрия позволяет улучшить сорбцию тяжелых металлов [51]. При обработке оксидом марганца диатомита улучшается сорбция ионов свинца [52] и красителей из стоков текстильного производств [53].

Имеются многочисленные данные по использованию органических веществ в качестве модификаторов природных материалов. Изменяется микроструктура монтмориллонита под действием ПАВ (поверхностно-активных веществ) [54]. Для улучшения поглощения нефтепродуктов алюмосиликатными сорбентами и придания им формы гранул их обрабатывали кремний-органическими соединениями, такими как алкилсиликонатами натрия, полиэтилгидроксилсилоксаном и др. [43]. При обработке данными соединениями цеолитов, получается гидрофобная поверхность, что улучшает сорбцию нефти из воды. Обработка цеолитов аминами [55] позволяет успешно извлекать из растворов ионы свинца и кадмия. Обработка морином органической глины позволила эффективно очищать цинк [56].

Кроме обработки химическими веществами, существуют и другие методы модифицирования глинистых материалов, улучшающие их сорбционные свойства. Авторы [57] изучали влияние воздействия ультразвука, микроволновой и гидротермальной обработки на свойства поверхности монтмориллонита. В исследованиях [58] использовали ультразвук для регулирования пористой структуры вермикулита. Авторы [59] для активирования природной глины по извлечению ионов тяжелых металлов из стоков, добавляли активаторы, такие как доломит и магнезит.

1.3 Выбор объекта исследования и постановка цели и задач

Как видно из предложенного обзора, в настоящее время используются комплексные методы очистки сточных вод (т. е. состоящая из блока механической, физико-химической биологической очистки). Узким звеном в этой цепи является последняя стадия – доочистка. Для доведения сточных вод до нормативов необходимо использовать сорбционную доочистку, при этом сорбент должен удовлетворять ряду требований, таких как: хорошей сорбционной способностью к ряду загрязнителей, высокой сорбционной емкостью, простотой регенерации или дешевизной.

Анализ современного состояния проблемы очистки сточных вод от нефтепродуктов и тяжелых металлов приводит к заключению о перспективности применения природных минералов, в том числе и модифицированных, для использования в системах очистки.

В данной работе нами в качестве сорбента была выбрана глина месторождений Самарского региона. В качестве ее активирующей добавки мы использовали такие материалы как: торф, древесная зола, доломит, раствор поливинилацетата. Для изменения химической структуры смеси, морфологии поверхности и образования пористости нами была использована термическая модификация.

Цель: создать эффективные сорбенты на основе глины для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, токсических и органических соединений.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) Подобрать и изучить литературу, посвященную созданию сорбентов для очистки воды от токсических и органических загрязнений;
- 2) Разработать способ, отработать технически режимы, применяемые для получения сорбентов и описать методику получения;
- 3) Провести исследование структуры и свойств разработанных сорбентов;

4) Провести исследование сорбционной способности и емкости полученных сорбентов на модельных растворах.

Глава 2 Методы получения и исследования сорбционных материалов

Как уже было показано в главе 1, главным условием для сорбентов является их дешевизна при сохранении высоких показателей сорбции к широкому кругу загрязнителей. Глина обладает некоторыми из этих качеств. Однако для улучшения ее сорбционных свойств можно использовать простые методы модификации. В данной работе мы использовали термическую модификацию при добавлении некоторых органических и неорганических материалов. Далее представлена подробная методика получения сорбентов.

2.1 Метод получения сорбционных материалов на основе глины

Для создания сорбционного материала использовали глину из месторождений Самарского региона. Исходную глину предварительно измалывали сначала в фарфоровой ступке, а затем в шаровой мельнице Retsch PM 100 (рисунок 2.1) (технические данные шаровой мельнице представлены в таблице 2.1), со скоростью вращения 3000 об/мин в течении 30 минут. Таким же образом были подготовлены другие материалы: торф, доломитовая мука, древесная зола. Далее, для улучшения характеристик исходной глины ее обогащали путем просеивания через стальное сито с диаметром ячейки 40 мкм. После измельчения, торф подвергали пирролитическому отжигу без доступа кислорода при 600 °С в течении 15 минут.

Для того, чтобы получить пористую структуру была предложена идея: смешивание легко выгораемых органических компонентов с керамзитной матрицей и проведение дальнейшей температурной обработки. Для реализации идеи подготовленные компоненты смешивали в определенном составе. Для формовки добавляли эмульсию поливинилацетата в воде. Полученную массу формировали в кубическую форму с размером ребра 3-5 мм, и отправляли на отжиг в муфельную печь Snol 8,2/1100 (рисунок 2.2)

(технические данные муфельной печи представлены в таблице 2.2) в кислородсодержащую среду при 800-1100 °С в течении 2-4 часов с последующим охлаждением в печи.



Рисунок 2.1 - Планетарная шаровая мельница Retsch PM 100

Таблица 2.1 – Технические характеристики планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 [60]

Возможности обработки	смешивание, измельчение, коллоидное измельчение, гомогенизация, механическое легирование
Принцип измельчения	трение, удар
Исходный размер частиц	< 10 мм
Конечная тонкость	< 1 мкм, для коллоидного измельчения < 0,1 мкм
Скорость планетарного диска	100 - 650 об/мин
Работа с интервалами	да, со сменой направления вращения
Мощность привода	750 Вт

В результате термообработки происходит выгорание органических компонентов, тем самым получается пористая структура.



Рисунок 2.2 - Муфельная печь Snol 8,2/1100

Таблица 2.2 - Технические характеристики муфельной печи SNOL 8,2/1100 [70]

Материал рабочей камеры	волокно
Нагревательные элементы	закрытые
Номинальная мощность, кВт:	1,8
Время разогрева электропечи до номинальной температуры без садки, мин	40
Диапазон автоматического регулирования температуры, °С:	50 - 1100
Стабильность температуры в установившемся тепловом режиме, без садки, °С:	+/- 2

2.2 Методы исследования структуры и свойств

Так как при сорбции происходит непосредственный контакт между поллютантом и поверхность сорбента, то важно получить именно такую поверхность, которая бы максимально поглощала эти вредные вещества. Поэтому важно не только создать сорбент, но и исследовать его структуру, состав, морфологию поверхности.

Структуру, особенности морфологии исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (JEOL JCM 6000), удельную поверхность определяли методом газо-адсорбционной порозиметрии (Thermo Scientific Surfer), плотность методом гидростатического взвешивания (на весах НТ 224RCE с помощью комплекта НТR-DK). Химический состав поверхности определяли ИК-спектрометрией (IRTracer-100 Shimadzu), химический состав исходной глины - рентгенофлуорисцентной спектроскопией (EDX 8000 Shimadzu), анализ размера частиц исходной глины исследовали на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц (SALD-2300 Shimadzu), анализ сорбции металлов проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Shimadzu AA 7000, сорбционную емкость определяли по метиленовому синему на УФ-спектрофотометре, анализ сорбции фенола определяли на спектрофлуориметре (RF-6000 Shimadzu). Остановимся на каждом методе исследования.

2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующие электронные микроскопы созданы для осуществления анализа нано- и микроструктуры поверхности токопроводящих образцов. Оборудование растровых электронных микроскопов позволяет анализировать морфологию поверхности различных материалов, выполнять вычисления формы, размеров, ориентации и всевозможных параметров, нано- и микрообъектов в большом диапазоне размеров от нескольких сантиметров до долей нанометров с увеличениями больше 1 млн. крат [71].

Нами использовался электронный микроскоп JEOL 6000 - мощный сканирующий прибор, который обеспечивает диапазон увеличения от $\times 10$ до $\times 60000$ (рисунок 2.3, технические характеристики прибора приведены в таблице 2.3). Микроскоп оборудован детекторами отраженных и вторичных электронов и способен проводить исследования в двух режимах низкого и высокого вакуума [72].

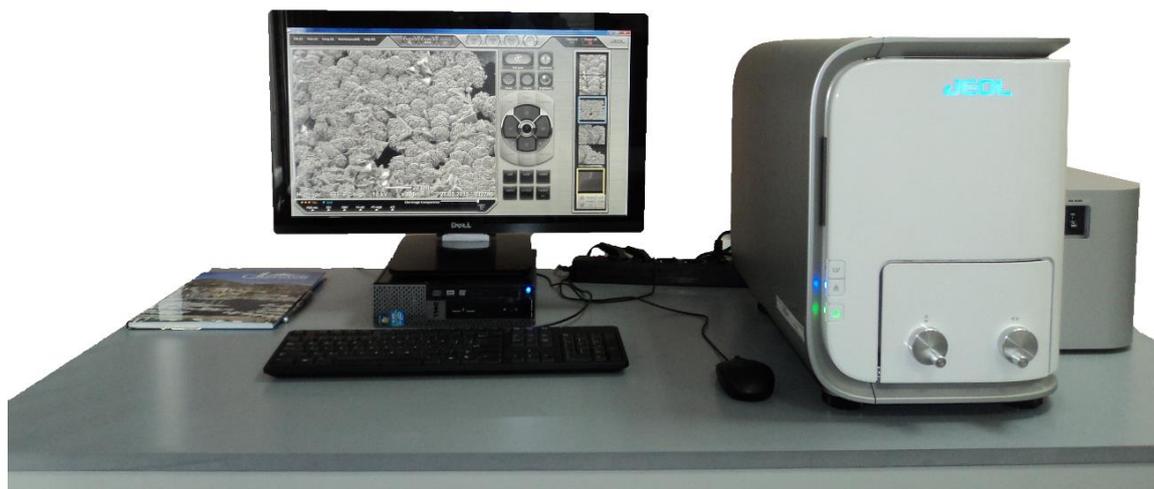


Рисунок 2.3 - Электронный микроскоп фирмы JEOL JCM-6000

Электронный микроскоп оборудован абсолютно автоматизированной электронной пушкой. Электронная пушка оснащена автоматизированным управлением. Для наибольшей стабилизации работы пушки из W необходим высокий вакуум, именно поэтому колонна микроскопа чаще всего оборудуется насосом. Так же в электронной микроскопии чрезвычайно важно удерживать оптимальную величину тока электронного пучка для исследования поверхности. Настройка тока пучка совершается конденсором. Стандартный конденсор при настройке тока пучка создает расфокусировку изображения. Но электронный микроскоп JEOL 6000 оборудован особенным зумом-конденсором, поддерживающим изображение в фокусе без его смещения [71].

Таблица 2.3 - Технические характеристики СЭМ JEOL JCM-6000 [73]

Увеличение	В обратно-рассеянных электронах: 10 - 30,000х во вторичных электронах: 10 - 60,000х
Режимы работы	режим низкого вакуума/ высокого вакуума
Электронная пушка	пушка с встроенным катодом
Максимальный размер образца	диаметр 70 мм, высота 50 мм
Детектор сигнала	BSE детектор - режим низкого вакуума SE детектор, BSE детектор - режим высокого вакуума
Автоматизированные функции	Яркость/контрастность
	Автостигматор, фокус
	настройка положения осей

2.2.2 Низкотемпературная газовая адсорбция

Низкотемпературная адсорбция построена на отличающейся способности компонентов газа адсорбироваться на твердых поглотителях.

Метод низкотемпературной адсорбции азота при сопоставлении с другими методами газовой адсорбции дает возможность вычислить поверхность в диапазоне от 0,1 до 2000 м²/г с относительной погрешностью 2-5%. Основные признаки данного способа являются адсорбция молекул газа на исследуемой поверхности пробы [74].

Для исследования использовался газо-адсорбционный порозиметр thermo scientific surfer (рисунок 2.4, технические характеристики прибора представлены в таблице 2.4). Работа прибора основана на вычислении изотерм адсорбции газов и паров волнометрическим методом, который дает возможность точно и быстро измерять представленные параметры пористых и непористых образцов [73].



Рисунок 2.4 - Газо-адсорбционный порозиметр Thermo Scientific Surfer

Таблица 2.4 – Технические характеристики газо-адсорбционного порозиметра Thermo Scientific Surfer [75]

Аналитические возможности	Режимы химической или физической адсорбции.
Удельная поверхность:	От 0,005 м ² /г и выше (криптона при 77К) От 0,01 м ² /г и выше (азота при 77К)
Удельный объем пор	от 0,0001 см ³ /г
Диапазон размеров пор (диаметр)	0,32-500 нм
Применяемые адсорбаты	Физическая адсорбция: N ₂ , Kr, Ar, CO ₂ , He и пр.
Стандартный объем ячейки для образца	Около 10 см ³ с вакуумным краном (ID= 8мм)

Главной задачей оборудования является производство подачи в систему точно заданного количества газа для исследования его взаимодействия с материалом. Количество адсорбированного газа можно вычислить по результирующим давлениям внутри системы. Surfer имеет два

отдельных модуля, анализатор и дегазатор для подготовки образца, применять которые возможно, как независимо друг от друга, так и соединяя их вместе. Перед началом эксперимента образец, имеющий поры обязан быть высушен и дегазирован. Скорость подготовки образца связана с природой материала и размером пор, и обычно отнимает большую часть времени [74].

Для того что бы провести эксперимент камеру с анализируемым образцом дегазировывают и вакуумируют, затем происходит подача газа небольшими порциями при температуре жидкого азота. Возникает процесс адсорбции. Определенное число молекул газа спускается на поверхность адсорбата, в последующем, число молекул постепенно увеличивается, и на поверхности возникает монослой. При дальнейшем заполнении поверхности, начинает образовываться очередной слой адсорбата, а за ним другой, и так до тех пор, пока не происходит насыщение. После насыщения давление постепенно снижается, и протекает обратный процесс – десорбция [73-74].

Из-за различных структурных особенностей поверхности материала, встречаются разные виды изотерм адсорбции. Исследование изотерм адсорбции газа дает шанс сделать выводы об удельной поверхности материала [75].

Для того что бы рассчитать удельную поверхность используют модель Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), которая дает возможность узнать количество молекул адсорбата, из которых состоит монослой на поверхности адсорбента. Зная площадь молекулы адсорбата и их количество, можно подсчитать общую площадь поверхности [75].

2.2.3 Спектроскопические методы исследования

Среди многообразных физических методов, используемых для анализа строения вещества и установления его массовой доли в исследуемых объектах, значительное применение находят спектральные методы (УФ-спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, атомно-абсорбционная спектрофотометрия, спектрофлуориметрия, рентгено-флуоресцентная

спектроскопия). Все эти методы основаны на осуществление измерений в определенных областях электромагнитного спектра [76].

Спектр – это упорядоченное по длине волны электромагнитное излучение. Когда происходит возбуждение вещества определенной энергией это сопровождается: возбуждением внутренних или валентных электронов, колебаниями или вращениями молекул. Все это приводит к появлению линий или полос в спектре [76].

Электромагнитное излучение при контакте с веществом преобразует энергию молекулы. При этом если энергия конечного состояния превышает энергию начального ($E_k > E_n$), то образуется спектр поглощения. При $E_k < E_n$, происходит излучение энергии – спектр излучения (эмиссионный спектр). Электромагнитное излучение может быть охарактеризовано волновыми (длина волны, частота колебаний) или энергетическими параметрами [77].

В данной работе были использованы следующие спектроскопические методы: УФ-спектрофотометрия, атомно-абсорбционная спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, флуориметрия, рентгено-флуоресцентная спектроскопия. Кратко опишем области каждого метода.

2.2.3.1 УФ-спектрофотометрия

Спектрофотометрия – метод анализа и исследования, основанный на определении спектров поглощения в оптической области электромагнитного излучения [78].

По типу излучаемых систем спектрофотометрию делят на атомную и молекулярную. При возбуждении эта система поглощает или испускает квант энергии.

Фиксирование молекулярных спектров базируется на следующем законе: поглощение электромагнитное излучение молекулой происходит длинами волн, которыми она может излучать. Когда сквозь слой определяемого вещества пропускают пучок лучей сплошного спектра, происходит поглощение этим веществом лучей определённых длин волн.

Так, можно судить о природе молекул, исходя из спектрального состава света, поглощаемого молекулами данного вещества. На этом основаны качественная и структурная спектроскопия [78].

Так как от числа молекул зависит от количества энергии, которые эти молекулы выделили (или израсходовали), на этом и основан количественный спектральный анализ. Об этом и говорит закон Бугера-Ламберта-Бера: каждая молекула (ион) растворённого вещества поглощает одинаковую часть монохроматического излучения; интенсивность излучения после прохождения слоя раствора уменьшается экспоненциально с увеличением концентрации растворённого вещества, а оптическая плотность линейно увеличивается с ростом концентрации [78].

Спектрофотометр ПЭ-5400УФ (рисунок 2.5, технические данные прибора представлены в таблице 2.5) предназначен для измерения оптической плотности и коэффициента пропускания жидких проб различного происхождения [79].



Рисунок 2.5 – Спектрофотометр ПЭ5400УФ

Данный спектрофотометр представляет собой стационарный лабораторный прибор, состоящий из электронного и оптико-механического узлов. Спектрофотометр ПЭ-5400УФ построен по однолучевой схеме. В приборе используется монохроматор с дифракционной решеткой. В качестве

источника излучения применена галогенная лампа, а в качестве приемника – кремниевый фотодиод [79].

Таблица 2.5 – Технические характеристики спектрофотометра ПЭ5400УФ [78]

Спектральный диапазон, нм	От 200 до 1000
Выделяемый спектральный интервал, нм	4
Диапазон измерений	
- оптической плотности, Б	от 0,0 до 2,0
- коэффициентов пропускания, %	от 1,0 до 125,0
Уровень рассеянного света, %,	<0,3%Т на 340 нм
Оптическая схема	однолучевая

Принцип действия фотометра основан на сравнении светового потока Φ_0 , прошедшего через фоновый раствор и светового потока Φ , прошедшего через исследуемую пробу, которые затем преобразуются фотоприемником в соответствующие электрические сигналы I_0 и I . По величинам этих сигналов микропроцессором спектрофотометра рассчитывается и отображается на дисплее результат измерения в виде оптической плотности, коэффициента пропускания или концентрации в зависимости от выбранного режима измерения [79].

Нами на спектрофотометре ПЭ5400УФ была измерена сорбционная емкость сорбентов на метиленовом синем по ГОСТ 4453-74.

2.2.3.2 Атомно-абсорбционная спектрофотометрия

Атомно-абсорбционная спектрофотометрия основана на переводе исследуемой пробы в атомарное состояние и дальнейшем подсчете оптической плотности атомных паров анализируемого вещества в заданном спектральном диапазоне. Концентрацию элемента измеряют по интенсивности поглощения света с характерной длиной волны паром из

атомов анализируемого вещества. Анализ в этом методе используется для выявления около 70 элементов (в основном металлов). Не исследуют газообразные и особые неметаллы, резонансные линии которых располагаются в пределах вакуумной области спектра, то есть длине волны менее 190 нм.

Для работы в атомно-адсорбционной спектрометрии мы использовали атомно-абсорбционный спектрометр AA - 7000 (рисунок 2.6, технические характеристики прибора представлен в таблице 2.6). Shimadzu AA-7000 – двухлучевой атомно-абсорбционный спектрометр высокого класса для электротермического и пламенного атомно-абсорбционного анализа, дающей возможность осуществлять высокочувствительные анализы и выделяющийся компактностью, полной безопасностью в работе, гибкой конфигурацией и удобным управлением [80]. Технические характеристики прибора приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 - Технические характеристики атомно-абсорбционного спектрометра AA – 7000 Shimadzu [80]

Спектральный диапазон	185 - 900 нм
Монохроматор	Черны-Тернера, голографическая дифракционная решетка
Спектральная ширина щели	0,2; 0,7; 1,3; 2,0 нм
Оптическая схема	Электронная двухлучевая
Управление газовыми потоками	Автоматическое с оптимизацией расхода и состава
Корректор фона	Дейтериевый (185-430 нм)

Одним из наиболее чувствительных атомизаторов в мире является электротермический атомизатор GFA - 7000. Конфигурация печи, а также

цифровой контроль температуры и газовой среды увеличивает стабильность графитовых кювет [81].

2.2.3.3 ИК-спектроскопия

Принцип действия основан на том, что инфракрасное излучение проходит через образец, который поглощает его часть, и пропускает оставшуюся часть. Для каждого вещества полученный спектр является уникальным. Полосы поглощения ИК-излучения, соответствующие частотам колебаний связанных атомов, представляют собой «отпечаток пальцев» составляющих молекулы образца. Двух соединений с абсолютно одинаковыми ИК-спектрами не бывает ввиду того, что каждое вещество состоит из уникальной комбинации атомов. В виду этого факта при качественном анализе инфракрасная спектроскопия дает возможным проводить идентификацию веществ разного рода [82].

Первые инфракрасные приборы относились к дисперсионному типу. Они, при испускании источником излучения, с помощью дифракционной решетки или призмы выделяли лишь отдельные частоты энергии. Энергию, соответствующую каждой частоте, прошедшую через образец измеряет детектор, что позволяет в результате получить график-спектр зависимости интенсивности от частоты излучения [82].

Для химического анализа поверхности сорбционных материалов использовали ИК-Фурье спектрометр IRTracer-100 Shimadzu (рисунок 2.7, технические характеристики прибора представлены в таблице 2.7).



Рисунок 2.7 - ИК-Фурье спектрометр IRTracer-100 Shimadzu

Таблица 2.7 – Технические характеристики ИК-Фурье спектрометра IRTracer-100 Shimadzu [83]

Оптическая схема	Однолучевая
Интерферометр	Типа Майкельсона с углом падения 30° с электромагнитным приводом и динамической юстировкой герметизированный с автоматическим осушением
Соотношение сигнал / шум	$> 60\,000: 1$ (4 см^{-1} , 1 мин, 2200 см^{-1} , пик к пику)
Спектральный диапазон	от 7800 до 350 см^{-1} ; от 12500 до 240 см^{-1} (опционально)
Разрешение	$0,25$; $0,5$; 1 ; 2 ; 4 ; 8 или 16 см^{-1} (средний и дальний ИК-диапазон); 2 ; 4 ; 8 или 16 см^{-1} (ближний ИК-диапазон)

Процедура анализа образца заключается в следующем: нагретый источник, который обладает свойствами черного тела, излучает инфракрасное излучение, которое проходит апертуру, ограничивающую диаметр сечения пучка. После этого происходит модуляция излучения в интерферометре. Здесь происходит калибровка луча по длинам волн,

положения зеркала, а так же запуска процесса сбора данных. Далее луч попадает в отделение где находится исследуемый образец. Здесь происходит отражение от поверхности или пропускание луча через образец (зависит от типа проводимого анализа). Характерные частоты энергии для данного образца поглощаются. Оставшийся сигнал попадает на детектор, где осуществляется его оцифровка. После чего данные попадают в компьютер, в котором производится Фурье-преобразование [83].

В сравнении с дисперсионными методами метод ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием имеет следующие преимущества:

- Увеличение чувствительности вследствие использования улучшенных детекторы, высокого оптического пропускания – все эти факторы позволяют снизить уровень шума.
- За счет того, что все частоты измеряются одновременно, скорость сканирования сильно увеличивается.
- ИК-Фурье самокалибрующиеся измерительные приборы (для внутренней калибровки используются лазеры He-Ne).
- За счет малой подвижности составляющих прибора уменьшается вероятность нанесения механических повреждений.

Все это делает измерения при помощи ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием воспроизводимыми и очень точными.

2.2.3.4 Спектрофлуориметрия

Флуориметрия (молекулярная эмиссионная спектроскопия) это физико-химический метод исследования веществ, основанный на изучении спектров излучения молекул в областях спектра которое возникает в результате химической реакции или при облучении вещества светом с определенной длиной волны [84].

Полоса флуоресценции, относительно полосы поглощения, смещена в длинноволновую область спектра, что позволяет при регистрации

флуоресценции отстраиваться от фона, создаваемого упругим рассеянием фотонов на неоднородностях среды, и эффективно подавлять этот фон [84].

Вследствие свойств высокой селективности и чувствительности флуориметрический метод анализа используется в количественном анализе сложных органических соединений.

Спектрофлуориметр RF-6000 (рисунок 2.8, технические характеристики представлены в таблице 2.8) - спектральный прибор для измерения спектров люминесценции. Прибор имеет высокую чувствительность и широкий линейный диапазон, что позволяет проводить надежное измерение по градуировочной зависимости для концентраций, различающихся на несколько порядков [17].



Рисунок 2.8 - Спектрофлуориметр RF-6000 Shimadzu

2.2.3.5 Рентгенофлуоресцентная спектроскопия

Рентгенофлуоресцентная спектрометрия - метод анализа, используемый для определения концентраций элементов от бериллия (№4) до урана (№92) в материалах и веществах различного происхождения в диапазоне от нескольких тысячных долей до 100% [86].

Таблица 2.8 – Технические характеристики спектрофлуориметра RF-6000 Shimadzu [85]

Скорость сканирования	60,000 нм/мин (максимальная)
Погрешность по шкале длин волн	$\pm 1,0$ нм
Детектор	Фотоумножитель
Спектральный диапазон	220 - 900 нм и нулевой порядок
Чувствительность	для рамановской полосы дистиллированной воды , (350 нм, щель 5 нм, $t = 2$ с), Сигнал/шум 350 и выше
Размер щели	1,5; 3; 5; 10;15 и 20 нм

Данный метод основан на измерении зависимости концентрации элемента в образце от интенсивности рентгеновской флуоресценции. Возникновение излучения атомов характеристической флуоресценции, пропорциональной концентрации их в образце, происходит при облучении потоком излучения рентгеновской трубки поверхности образца. Разложение в спектр флуоресцентного излучения происходит [87]:

1. В случае волнодисперсионных (ВД) спектрометров при помощи кристаллов-монокроматоров (анализаторов), детекторов, счетной электроники, количественно измеряется его интенсивность.
2. В случае энергодисперсионных (ЭД) спектрометров при помощи полупроводниковых детекторов (излучение от пробы переводится в электрические импульсы и затем регистрируется), формируя спектр в виде зависимости количества импульсов от энергии каждого элемента.

Испускание электрона атомом происходит при облучении образца первичным рентгеновским излучением высокой энергии (от рентгеновской трубки), из-за чего электроны этого образца покидают атом. Вакансии в электронных орбиталях образуются вследствие данного факта, благодаря

чему происходит переход атома в возбужденное состояние (электронами из внешних орбиталей заполняются вакансии внутренних орбиталей). В виде вторичного фотона происходит испускание энергии – флуоресценция. Энергия флуоресценции находится в диапазоне энергий рентгеновского излучения (в спектре электромагнитных колебаний располагается между ультрафиолетом и гамма-излучением). Разница между энергиями начальной и конечной орбиталей представляет собой энергию испускаемого вторичного фотона между которыми произошел переход электрона [86].

Характеристическая флуоресценция – это индивидуальная характеристика каждого элемента, представляющая собой длину волны флуоресценции. Она так же пропорциональна концентрации данного элемента, что делает возможным проводить элементный анализ вещества с определением его количества.

Регистрация энергий вторичного излучения от пробы во всем диапазоне одновременно происходит при ЭД определении. Данное излучение, для измерения интенсивности попадает в детектор рентгеновского излучения [87].

В данной работе использовали энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX 8000 Shimadzu (рисунок 2.9, технические характеристики представлены в таблице 2.9). В спектрометре установлен детектор дрейфового типа (SDD) с термоэлектрическим охлаждением. Анализ при оптимальных условиях позволяет достичь разрешения 125 эВ на линии 5,89 кэВ. Высокая чувствительность прибора достигается благодаря хорошему соотношению сигнал/шум и высокой скорости счёта [88].



Рисунок 2.9 - Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX 8000 Shimadzu

2.2.4 Лазерная дифракция

Лазерная дифракция - технология анализа размера частиц, размер которых лежит в диапазоне от десятков нанометров до сотен микрометров, подходящая для анализа различных материалов [89].

Таблица 2.9 – Технические характеристики энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX 8000 Shimadzu [88]

Диапазон определяемых элементов	6С – 92U (EDX-8000)
Первичные фильтры	5 типов (6 позиций, включая одну позицию без фильтра)
Рентгеновский генератор	трубка с Rh-анодом, воздушное охлаждение напряжение 4–50 кВ, ток 1–1000 мкА
Детектор	кремниевый дрейфовый детектор (SDD)
Облучаемая площадь	выбор из 4-х вариантов: круг диаметром 1, 3, 5 или 10 мм
Камера для образцов	Атмосфера анализа: воздух, вакуум

Основным принципом определения распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции является: луч лазера проходит через диспергированный образец, после чего измеряется угловое распределение интенсивности рассеянного света. При этом, под малыми углами рассеивают свет крупные частицы, а мелкие – под большими. Определение размера частиц производят с использованием теории светорассеяния Ми, где размер частиц выражается в виде диаметра сферы эквивалентного объема. Теория Ми требует знания оптических свойств измеряемого объекта, таких как коэффициента поглощения и преломления; так же необходимо знать коэффициент преломления дисперсанта [89].

Используемый в работе лазерный дифракционный анализатор размеров частиц SALD-2300 Shimadzu (рисунок 2.10, технические характеристики представлены в таблице 2.10) измеряет частицы в диапазоне от 17 нм до 2500 мкм. В зависимости от объекта анализа основной блок SALD-2300 комплектуется модулями для анализа высококонцентрированных образцов, для проведения «мокрых» или «сухих» измерений [90].



Рисунок 2.10 - Лазерный дифракционный анализатор размеров частиц SALD-2300 Shimadzu

Оценку зависимости концентрации от распределения частиц по размерам производят при измерении образцов с градиентом концентрации частиц.

Таблица 2.10 – Технические характеристики лазерного дифракционного анализатора размеров частиц SALD-2300 Shimadzu [90]

Диапазон измерения	от 17 нм (0,017 мкм) до 2500 мкм
Проточная ячейка	Кварцевое стекло
Сосуд для диспергирования	Объём: 100~280 см ³
Источник излучения	Красный полупроводниковый лазер (680 нм)

Для образцов, растворяющихся в жидкости, а так же к которым невозможно подобрать диспергирующую среду используется блок сухих измерений [90].

Глава 3 Структура, свойства и методика получения сорбционного материала

3.1 Способ получения

Для создания сорбционного материала использовали глину из двух месторождений Самарского региона. Исходную глину предварительно измельчали сначала в фарфоровой ступке, а затем в шаровой мельнице Retsch РМ 100, со скоростью вращения 3000 об/мин в течении 30 минут. Таким же образом были подготовлены другие материалы: торф, древесная зола, доломит. После измельчения, торф подвергали пирролитическому отжигу без доступа кислорода при 600 °С в течении 15 минут.

Подготовленные компоненты смешивали в определенном составе, указанном в таблице 3.1. Для формовки добавляли эмульсию поливинилацетата в воде или дистиллированную воду. Полученную массу формировали в кубическую форму с размером ребра 3-5 мм, и отправляли на сушку при 100 °С в течении 2-4 часов и отжиг в муфельную печь Snol 8,2/1100 в кислородсодержащую среду при 800-1100 °С в течении 2-4 часов с охлаждением в печи. Полученный сорбент имеет форму кубических гранул со средней фракцией 5 мм.

3.2 Исследование морфологии поверхности, структуры, химического состава разработанных сорбентов

Для улучшения характеристик исходной глины ее обогащали путем просеивания через стальное сито с диаметром ячейки 40 мкм. Анализ размера частиц методом лазерной дифракции показал, что средний размер частиц составляет 397 нм, и 392 нм для глины 1 и 2 соответственно (рисунок 3.1). Это означает, что мостиковые связи сорбента образуются в месте соединения частиц глины, т. е. в районе 400 нм. Из приведенных графиков видно, что практически все частицы лежат в диапазоне от 0,2 до 3 мкм, причем порядка 94% частиц имеют размер менее 1 мкм.

Для определения состава исходной глины, древесной золы и доломита проводили анализ методом энергодисперсионной рентгенолуорисцентной спектрометрии. Результаты анализа приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.1 – Соотношение компонентов в составе образцов сорбента

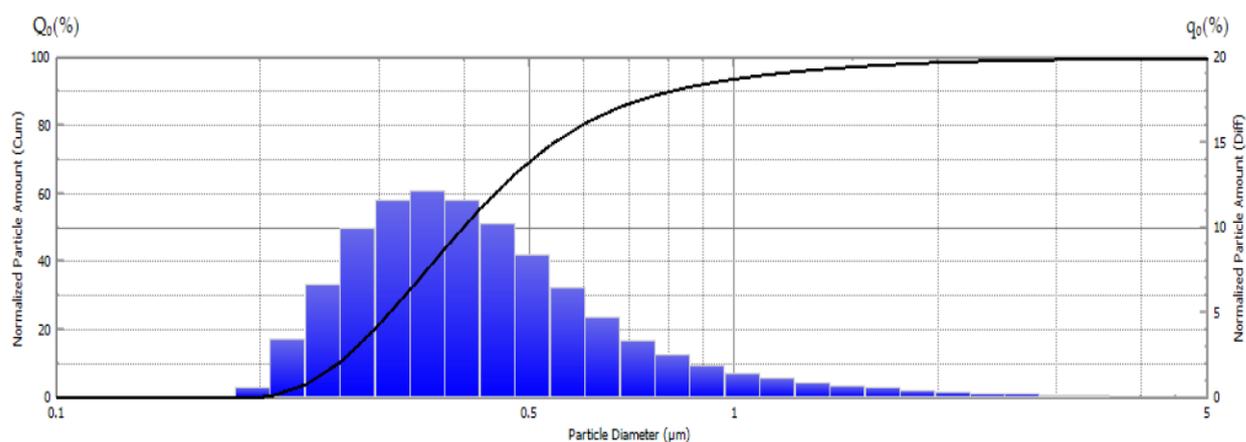
Номер образца	Соотношение компонентов									
	глина №1*	глина №2**	древесная зола	доломитовая мука	отоженный торф	пищевой крахмал	пшеничная шелуха	дистиллированная вода	клей ПВА	
1	1	1	1		1				4	
2	1	1	0,1		1				3	
3	1	1	0,1		1			2		
4	1	1		1	1			1,8		
5	1	1		0,1	1			1,4		
6	4	2			1				3	
7	1	1			1			1,6		
8	1	1			1				2	
9	1	1					1		1,6	
10	1	1				2		2		
11	1	1				1			1,6	

*глина №1 - глина карьера «Жигулевский»

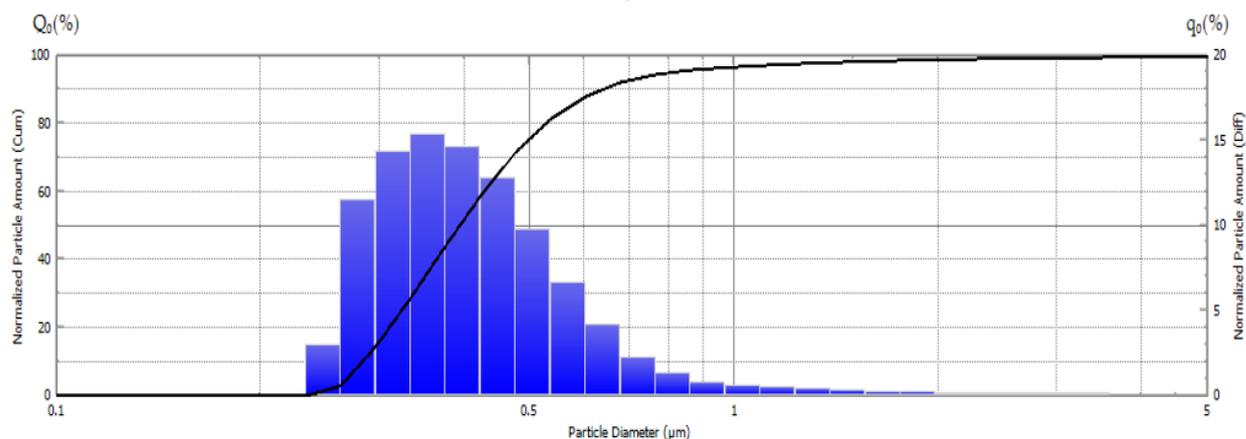
** глина №1 - глина карьера «Тольяттинский кирпичный завод»

Таблица 3.2 – Химический состав компонентов сорбента по данным энергодисперсионной рентгенолуоресцентной спектроскопии

Элемент	Образец							
	глина №1		глина №2		доломит		древесная зола	
	С, %	3σ, %	С, %	3σ, %	С, %	3σ, %	С, %	3σ, %
SiO ₂	68,72	5,78	59,86	5,116	32,97	3,84	32,96	3,84
CaO	13,57	0,43	0,55	0,056	70,20	0,96	37,19	0,76
Fe ₂ O ₃	8,61	0,06	1,58	0,018	5,93	0,06	5,93	0,06
K ₂ O	3,73	0,24	1,30	0,109	14,39	0,42	14,39	0,42
SO ₃	3,64	1,09	Не обнаружено	-	3,40	1,67	3,40	1,67
TiO ₂	1,32	0,06	1,37	0,041	1,56	0,08	1,56	0,08
Al ₂ O ₃	Не обнаружено	-	35,18	6,661	Не обнаружено	-	Не обнаружено	-
ZnO	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	2,36	0,08	2,36	0,08
Примечание: С - концентрация								



а)



б)

Рисунок 3.1 – Результаты распределения частиц глины №1 (а) и глины №2 (б) по размерам

Анализ состава исходных глин, показал, что химический состав используемых образцов отличается, однако в основном содержатся одинаковые компоненты, но разной концентрацией. Таким образом, варьируя соотношение глин в сорбенте можно контролировать концентрацию таких компонентов как: окись кремния, железа кальция алюминия и т. д. Доломит состоит из окиси кальция и кремния, так же содержится небольшое количество окиси калия и цинка. Древесная зола состоит из окиси кремния кальция и калия.

Так как в результате термообработки происходит выгорание органических компонентов, то в результате должна получается пористая структура сорбента. Для исследования структуру и особенности морфологии сорбента использовали метод сканирующей электронной микроскопии.

Результаты анализа представлены на рисунке 3.2. СЭМ показывает наличие развитого рельефа и макропор размером около 1 мкм у всех образцов.

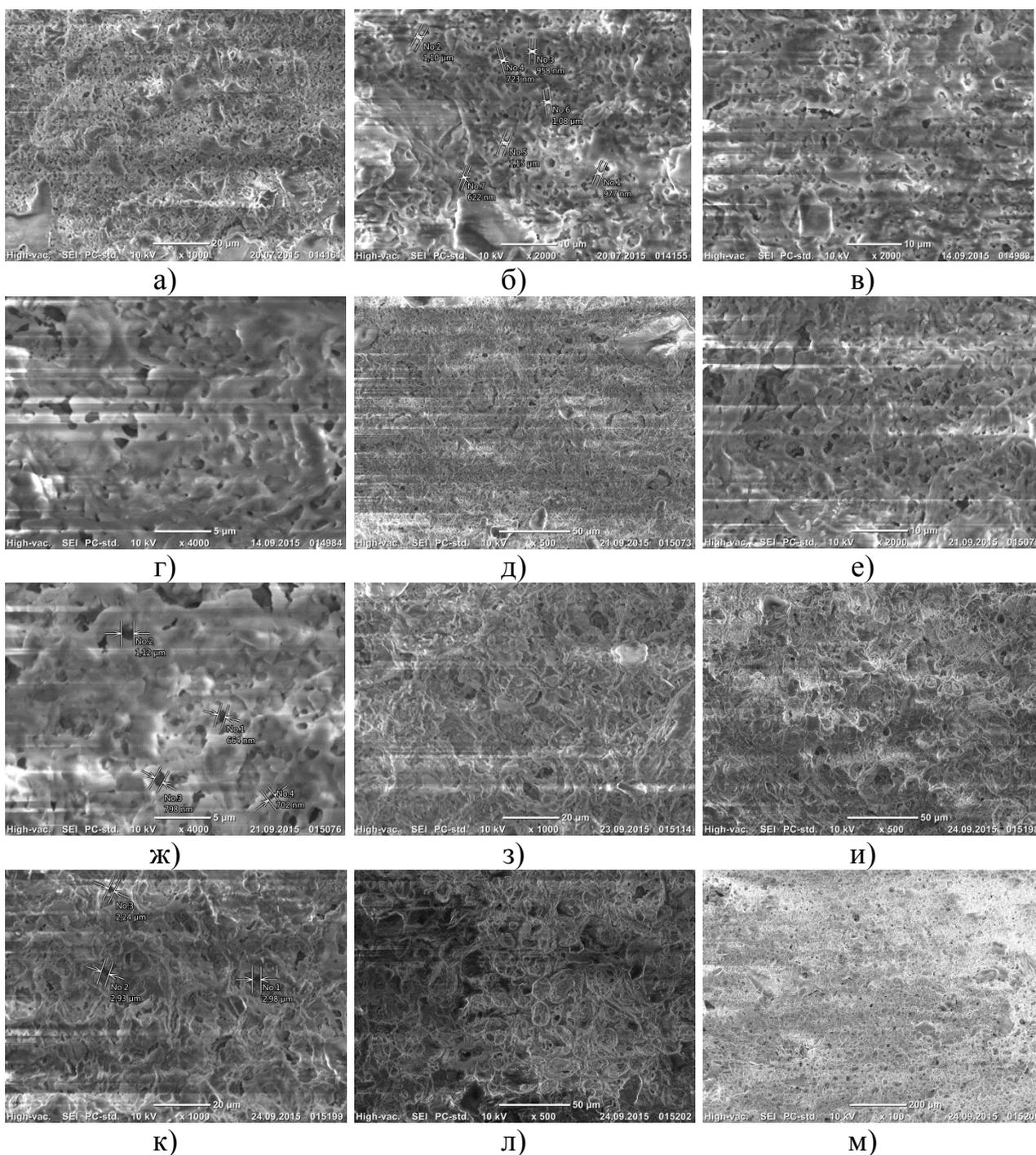


Рисунок 3.2 – Особенности морфологии сорбционных материалов

Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной газовой адсорбции (Thermo Scientific Surfer). Для определения удельной поверхности образцы сорбента предварительно дегазировали при 350 °С 4 часа. В качестве адсорбата использовали газ азот, температура адсорбции 77

К. График изотермы адсорбции/десорбции представленный на рисунке 3.3, является типичным для макропористых образцов.

Используя график изотермы, с помощью программного обеспечения производилось вычисление площади поверхности по методу БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера). Для этого берутся точки адсорбции, из участка графика изотермы и через них проводилась аппроксимирующая прямая (рисунок 3.4). Коэффициент корреляции составил $R=0,998$. Удельная поверхность образцов порядка $2 \text{ м}^2/\text{г}$.

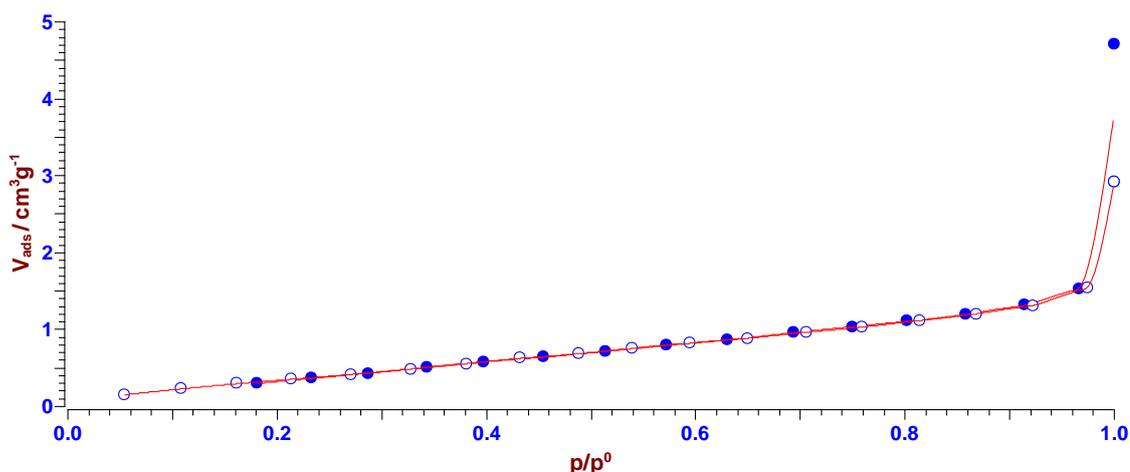


Рисунок 3.3 - График изотермы адсорбции/десорбции исследуемых образцов

Для определения плотности сорбентов использовали метод гидростатического взвешивания на весах НТ 224RCE с комплектом НТR. Для этого гранулу сорбента сначала взвешивают на воздухе, а затем в жидкости (в воде), по разности масс рассчитывается плотность материала. При этом учитывается температура жидкости, в которой взвешивается образец. Результаты измерений представлены в таблице 3.3.

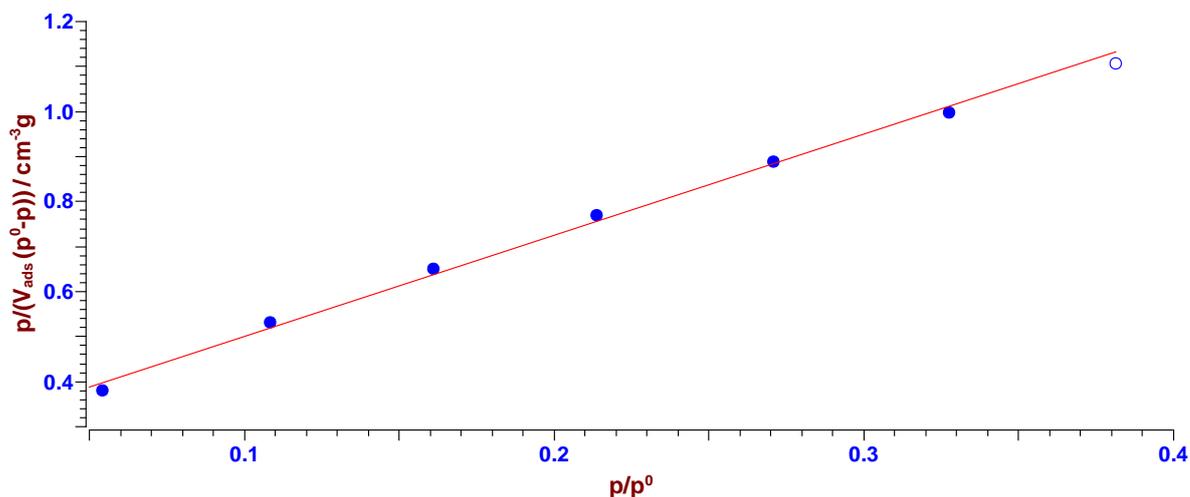


Рисунок 3.4 - График метода БЭТ для определения удельной поверхности

Таблица 3.3 – Определение плотности сорбентов методом гидростатического взвешивания

Номер образца	Плотность, г/см ³
Образец 1	1,82±0,10
Образец 2	1,91±0,01
Образец 3	1,70±0,06
Образец 4	2,03±0,04
Образец 5	1,78±0,03
Образец 6	1,79±0,03
Образец 7	1,76±0,07
Образец 8	1,74±0,02
Образец 9	1,87±0,23
Образец 10	1,79±0,15
Образец 11	1,88±0,09

Химический состав поверхности полученных сорбентов после отжига определяли методом ИК-Фурье спектроскопии. ИК-спектры представлены на рисунке 3.5.

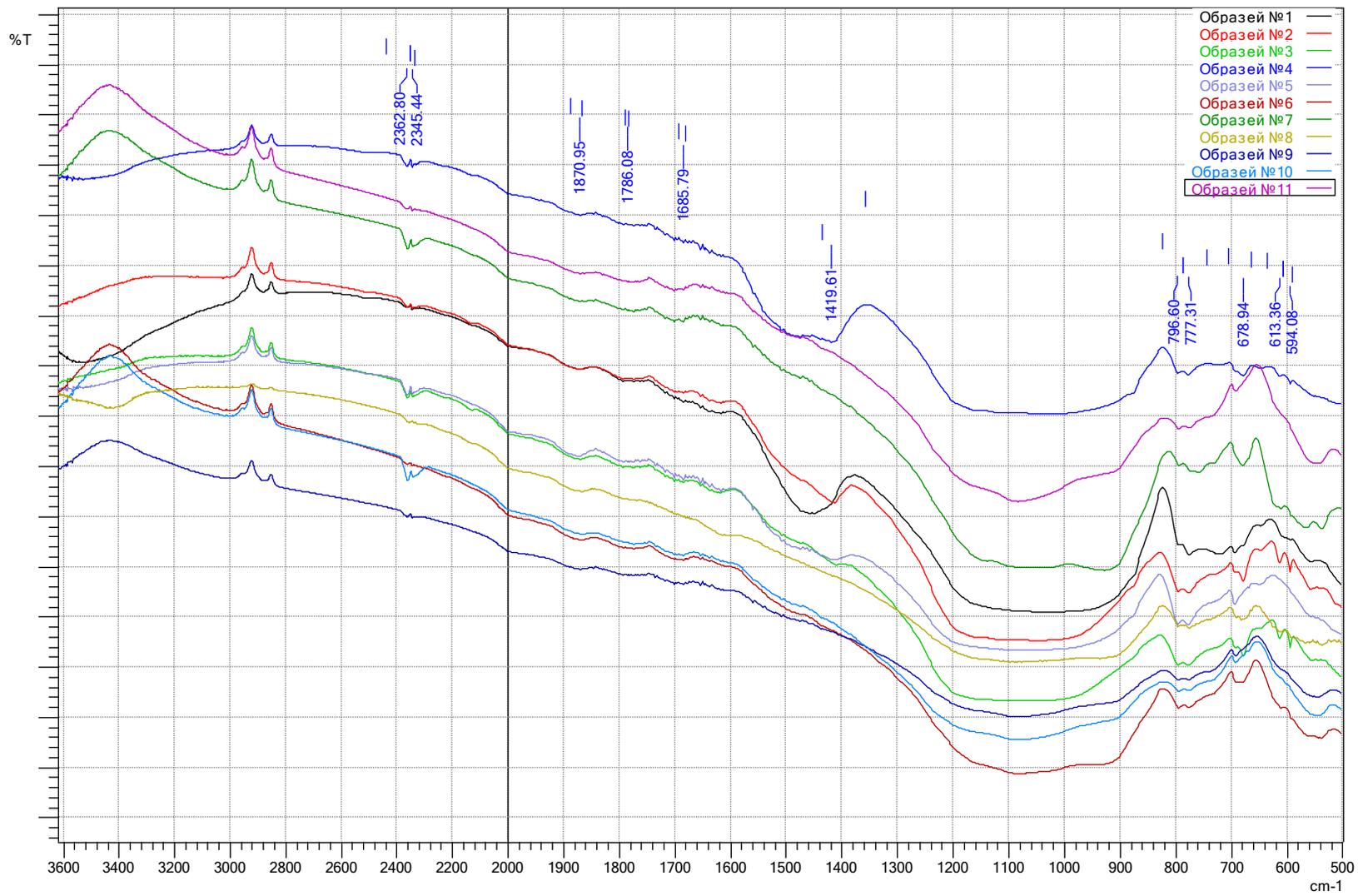


Рисунок 3.5 – ИК-спектры сорбционных материалов

Форма полос и интенсивность свидетельствует о наличии определенных силикатных и алюмосиликатных молекулярных группировок в различных состояниях. Основные полосы относятся к валентным связям кремния с кислородом и водорода с кислородом. Выраженная широкая полоса при 1040 см^{-1} соответствует валентным колебаниям Si-O-Si тетраэдров кремнекислородного каркаса, а полоса 594 см^{-1} - деформационным колебаниям связей Me-O. Появление слабой полосы поглощения при 613 см^{-1} может соответствовать колебаниям связи Fe-OH в FeOОН. Очень слабые полосы 678 и 797 см^{-1} в образцах можно объяснить связями Si-O-Si (Al) с искажением тетраэдрических и октаэдрических слоев. Полоса в интервале 777 см^{-1} отвечает Si-O-Si колебаниям колец из SiO₄ тетраэдров. Полоса поглощения $\sim 1420\text{ см}^{-1}$, соответствующая деформационным колебаниям групп OH- в вершинах кремнекислородных тетраэдров, является отличительной особенностью силикатов. Интенсивная, растянутая полоса в интервале 3100-3500 и полоса 1686 см^{-1} относятся к OH-валентным и деформационным колебаниям свободной и связанной воды.

3.3 Исследование сорбционной способности

Для определения сорбционной способности через загрузку сорбента пропускали модельный раствор. Исходный модельный раствор тяжелых металлов готовили путем растворения соответствующих навесок солей: $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 марок «х.ч.» и «ч.д.а» в дистиллированной воде, в следующих концентрациях: Cu – 1,6 мг/л, Mn – 4,39 мг/л, Pb – 5,36 мг/л, Zn – 2,72 мг/л. Эти концентрации близки к средним, после стадии биологической очистки на НЗ НПЗ

Гранулированный сорбент засыпали в делительную воронку ВД-1-125. Диаметр воронки 40 мм, высота 160 мм, масса загрузки 60 г. Раствор при фильтрации пропускали в направлении снизу вверх. Для того, чтобы скомпенсировать небольшой объем загрузки, фильтрацию модельного

раствора проводили по циркулирующему механизму через сорбент в течении 1 часа. В качестве эталонного сорбента был взят активированный уголь марки БАУ-А (ГОСТ 6217-74).

Эффективность сорбентов определяли путем фильтрации модельного люютанта на циркуляционно-проточной установке в течении 1 часа через разработанные сорбенты и эталон (уголь БАУ-А). Испытания проводили на пяти образцах сорбента, изготовленных в идентичных условиях. Анализ фильтрата на содержание металлов проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Shimadzu AA 7000, по методике М-03-505-119-08.

Результаты анализа полученных растворов приведены на рисунке 3.6. Для наглядности концентрация анализируемых растворов приведена в процентном количестве. Как видно из полученных данных первые шесть образцов сорбентов практически все металлы очищает с эффективностью близкой к эталонному, а в некоторых случаях даже и лучше, например, цинк, медь, марганец.

Определение сорбционной емкости по метиленовому синему (МС) проводили по ГОСТ 4453–74 на спектрофотметре ПЭ-5400УФ. Результаты представлены на рисунке 3.7. Наибольшей емкостью обладают сорбенты №2, 3, 4, 5.

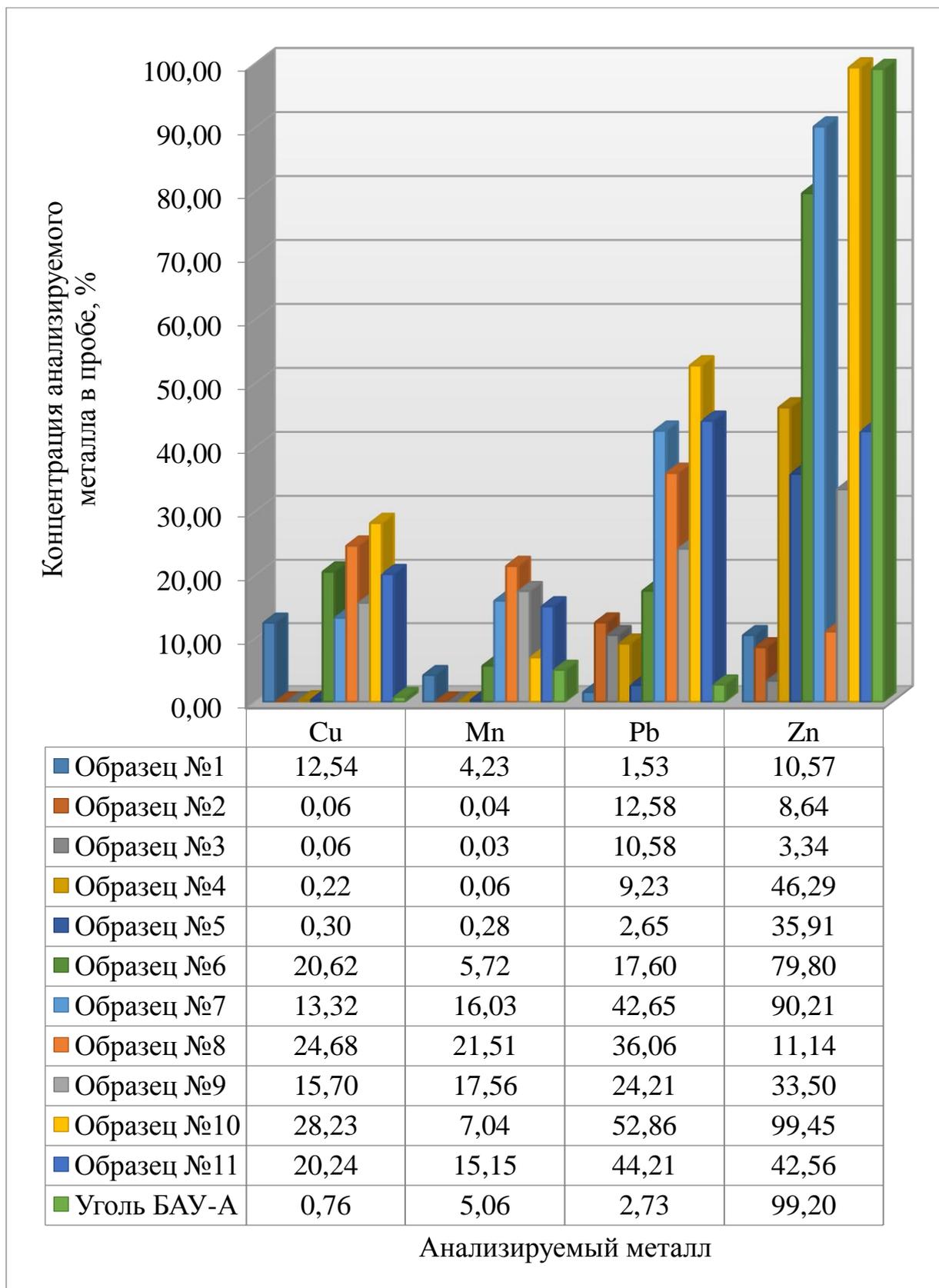


Рисунок 3.6 – Концентрация металлов в модельном растворе после обработки сорбентами

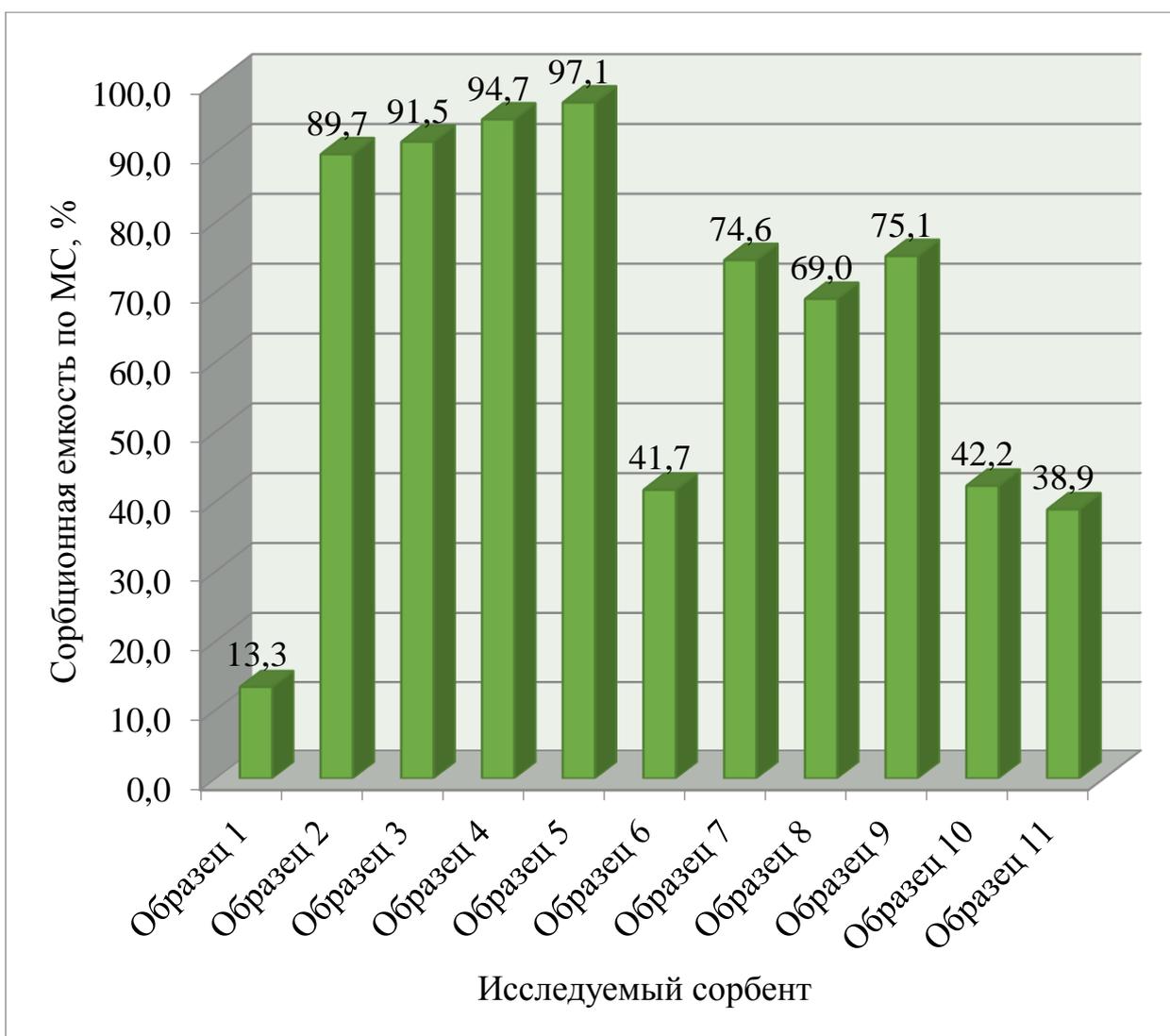


Рисунок 3.7 – Определение сорбционной способности по МС

Для определения сорбции фенола готовили промежуточный (с концентрацией 200 мг/л) и конечный (с концентрацией 1,25 мг/л) модельные раствор из кристаллического фенола, путем разбавления в дистиллированной воде. В коническую колбу на 50 мл помещали 10 мл модельного раствора и добавляли 1 г сорбента. Содержимое колб периодически перемешивали вручную. Общее время контакта сорбента с модельным раствором составило 30 минут. Затем, для отделения взвеси сорбента в матричном растворе пробу центрифугировали в течении 3 минут при скорости вращения 6000 об/мин. Пробу отбирали с помощью шприца дозатора. Определение сорбции фенола проводилось методом спектрофлуориметрии по МУК 4.1.1263-03 путем

построения градуировочного графика. Результаты представлены на рисунке 7. При этом образцы №2, 3, 4, 5 показали наилучшую сорбционную способность на фенол. Следует учитывать, что в сравнении с эталонным образцом (активированный уголь БАУ-А), данные образцы сортируют фенол лучше.

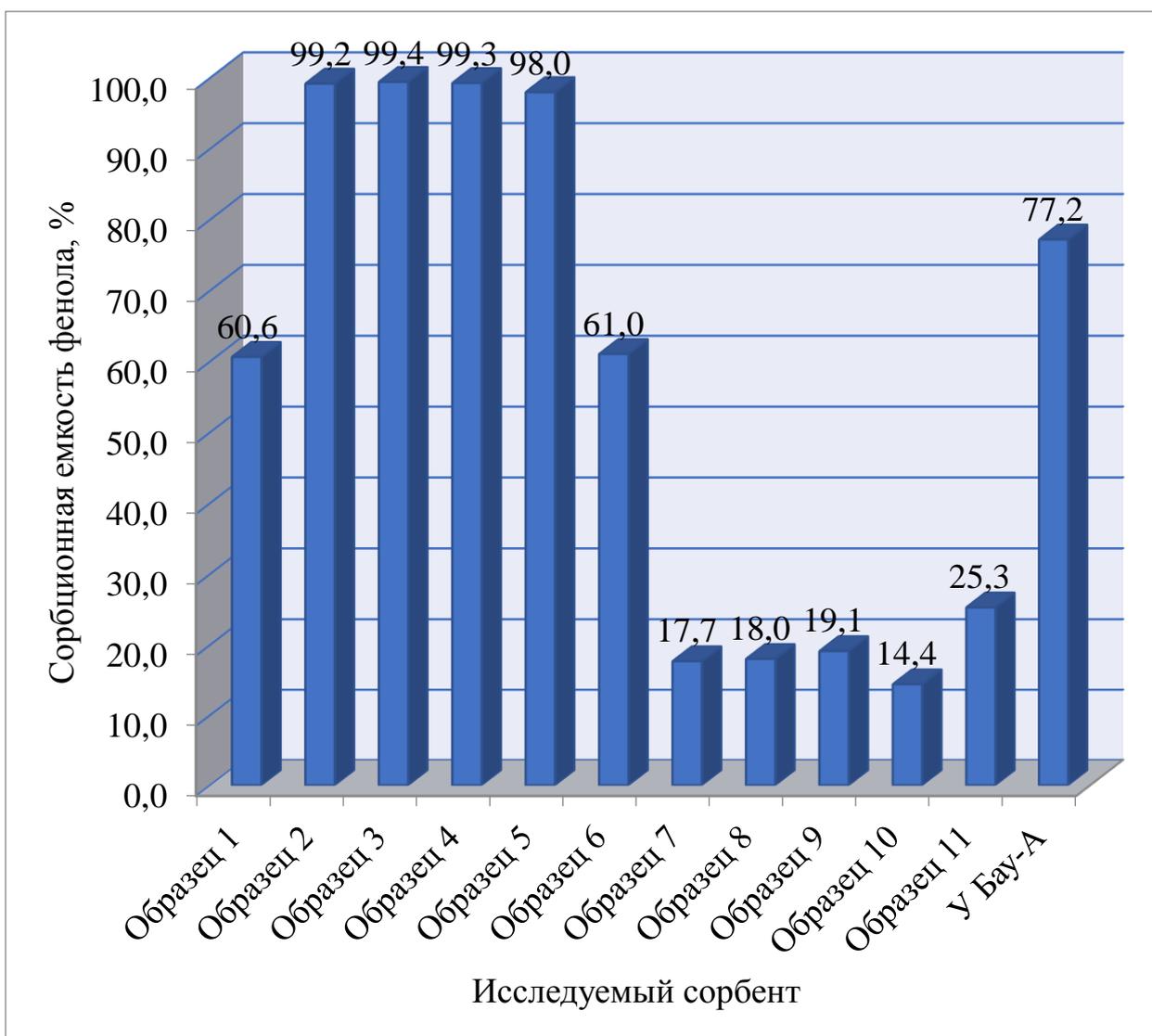


Рисунок 3.8 – Сорбционная емкость по метиленовому синему

Сорбционная емкость, наряду со скоростью достижения равновесия являются важными характеристиками любого сорбента, и имеют теоретическое и практическое значение. По кинетической зависимости сорбции определяют время, которое необходимо для установления

равновесия в системе «раствор солей металлов-сорбент». Так как сорбенты 1-6 очищают металлы лучше сорбентов 7-11, а так же, сорбцию фенола и метиленового синего эти сорбенты продемонстрировали наилучшую, то именно на них были проведены исследование кинетики сорбции. Для этого исходный модельный раствор тяжелых металлов готовили путем растворения соответствующих навесок солей: $CuSO_4 \times 5H_2O$, $MnCl_2 \times 4H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $ZnCl_2$ марок «х.ч.» и «ч.д.а» в дистиллированной воде, с концентрацией, близкой к 1 мг/л. Точную концентрацию металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Кинетику сорбции ионов тяжелых металлов на разработанных сорбентах изучали методом ограниченного объема. Для этого в конические колбы помещали 1 г сорбента, 200 мл модельного раствора и оставляли при постоянном перемешивании с помощью магнитных мешалок. Все эксперименты проводились при комнатной температуре 20 ± 5 °С. Через определенные промежутки времени сорбент отделяли на фильтре «синяя лента» определяя содержание соответствующих металлов в очищенном растворе методом атомно-абсорбционной спектрометрии с графитовой атомизацией. Величина сорбции была рассчитана по формуле:

Величина сорбции (Γ , мг/г) была рассчитана по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_o - C_p)V}{m}$$

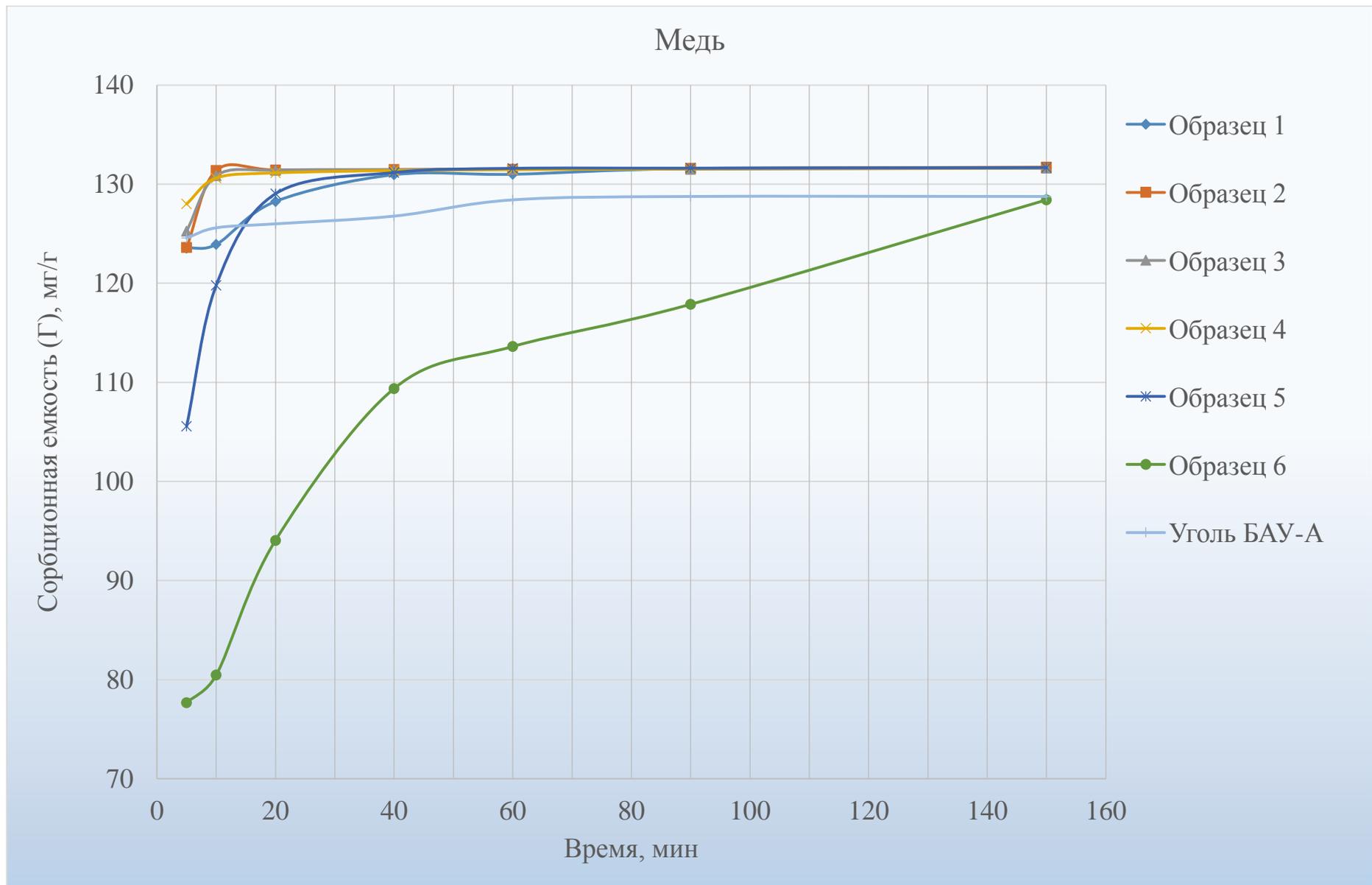
где: C_o — исходная концентрация тяжелых металлов, мг/л;

C_p — равновесная концентрация тяжелых металлов, мг/л;

V — объем раствора сорбата, мл;

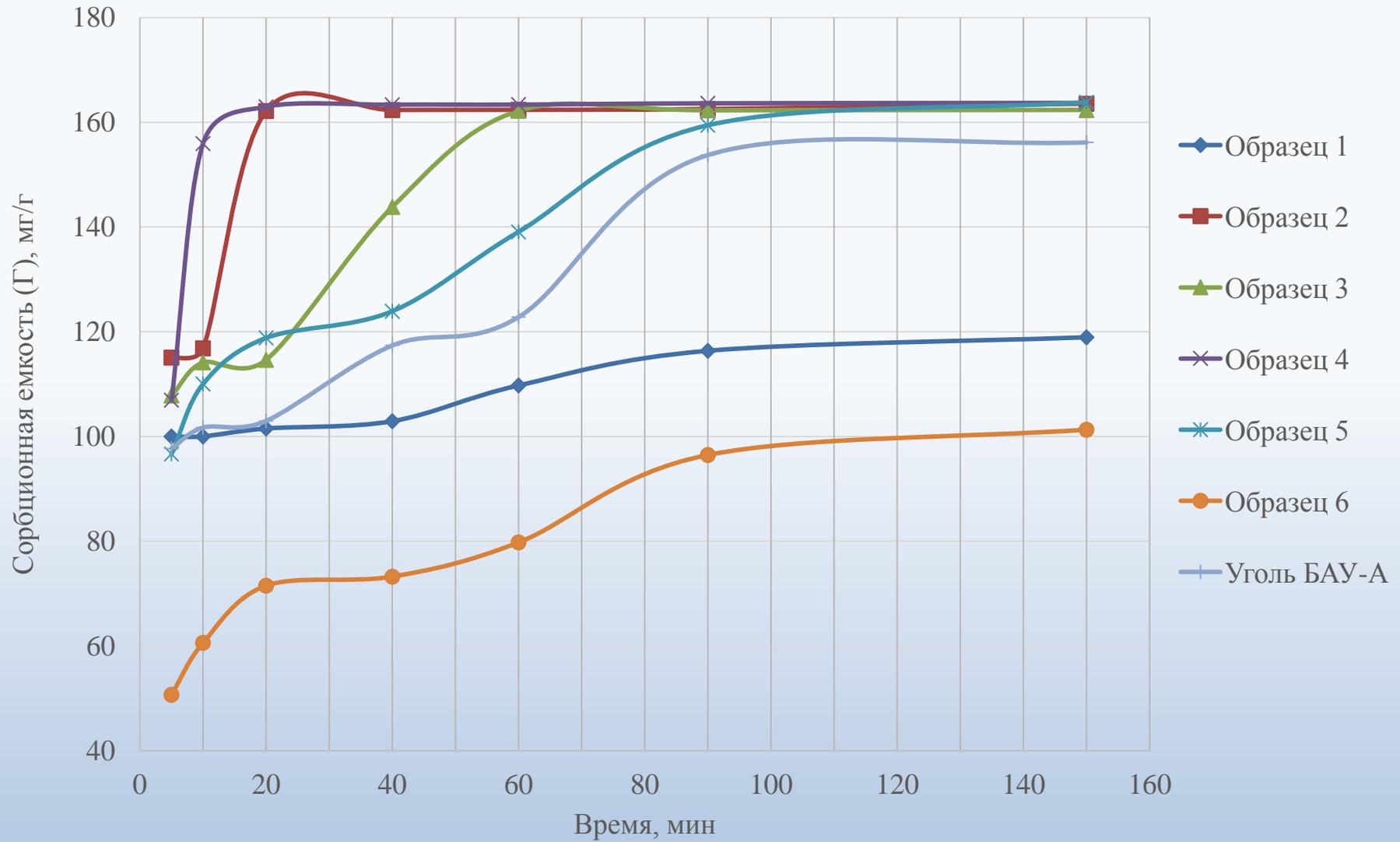
m — масса сорбента, г.

На рисунке 3.9 представлены зависимость величины сорбции ионов металлов от времени.

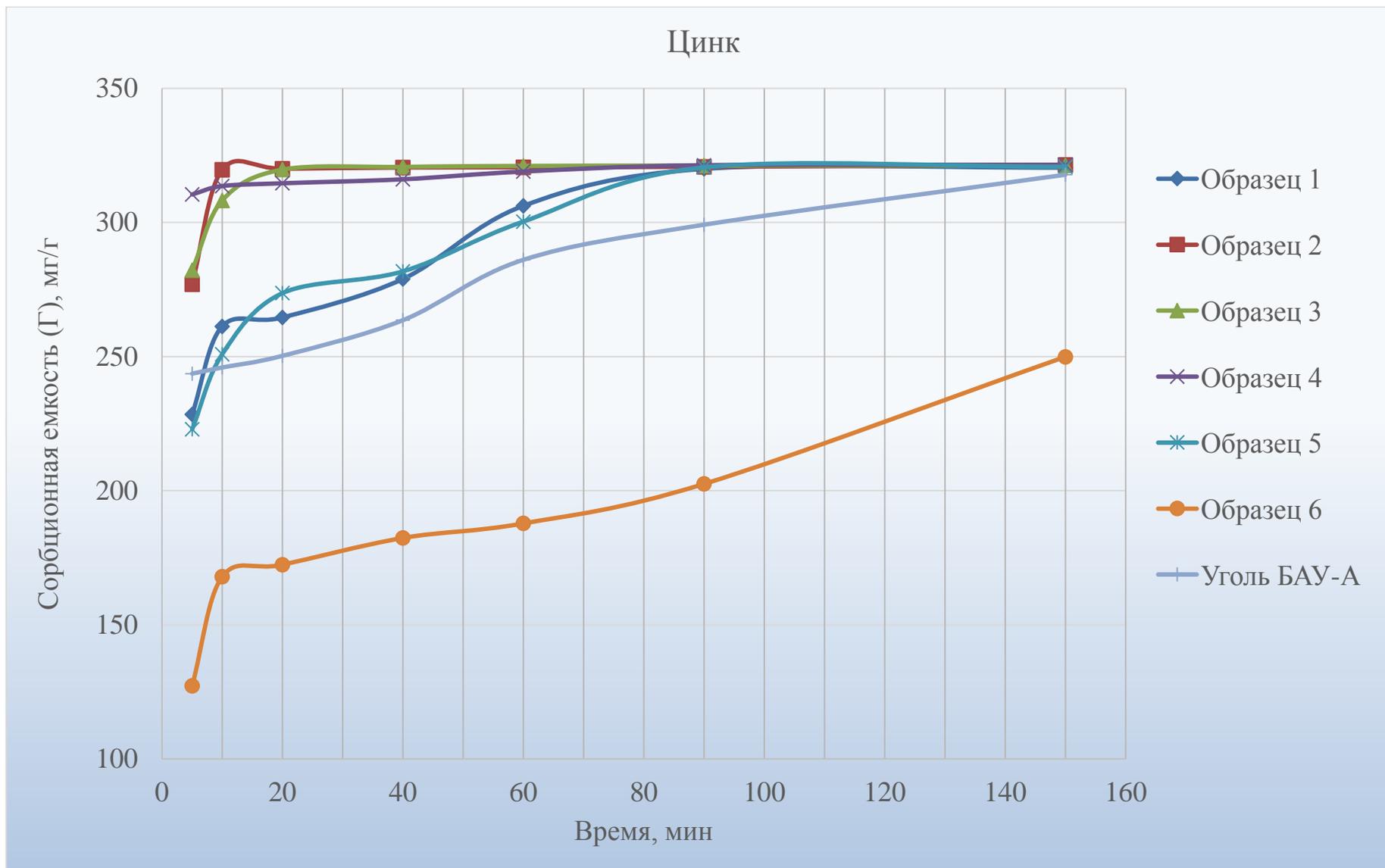


а)

Марганец

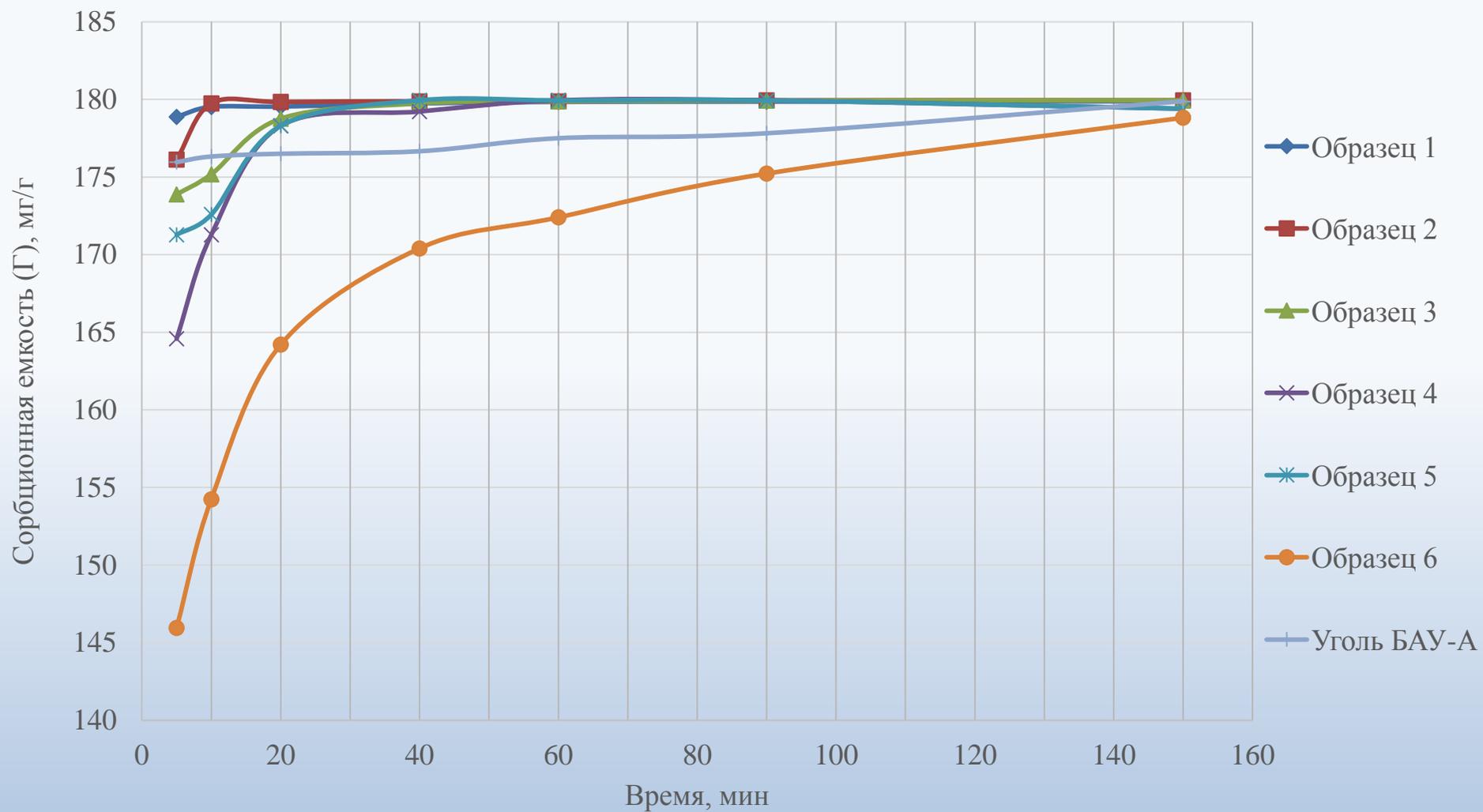


б)

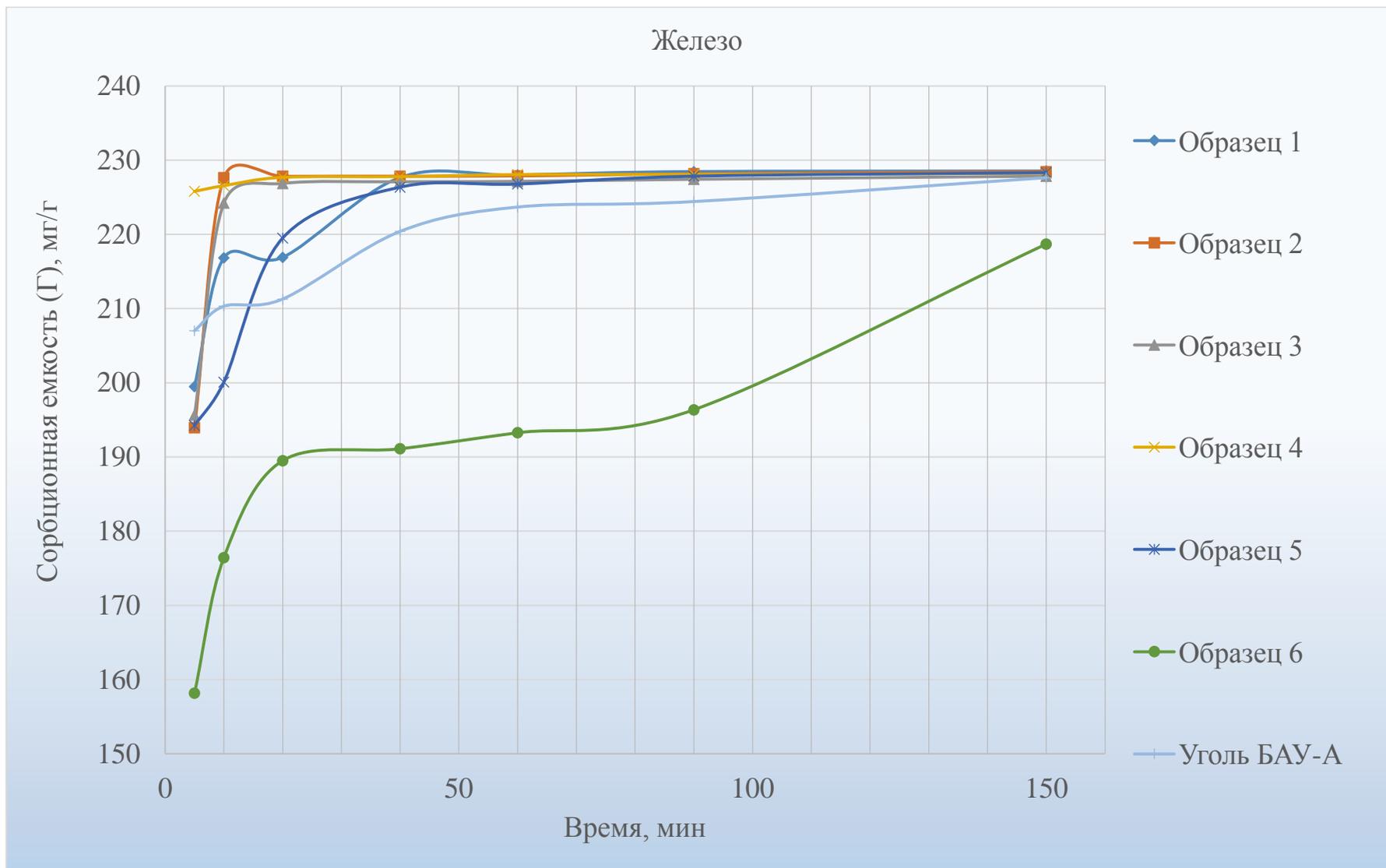


в)

Свинец



г)



д)

Рисунок 3.9 – Кривые кинетики сорбции металлов

Как видно из рисунка 3.9, в основном система «сорбент-модельный раствор металла» достигает равновесия за первые 15-20 минут. Кинетические кривые на медь и свинец, как и на марганец и цинк, имеют сходный вид. На рисунке 3.9 а видно, что равновесия образцы №2, 3, 4 достигли к первым 10 минутам взаимодействия, образцы №1 и 5 к 40 минутам, эталонный образец к 60 минуте, а образец №6 равновесия так и не достиг. Подобная картина наблюдается и со свинцом (рисунок 3.9 г) за исключение того, что образцы №1 и 2 достигли равновесия к первым 10 минутам, а образцы № 3, 4, 5 к 20 минутам. Из графика 3.9 б видно, что равновесия образцы достигают не сразу: к 20 минуте образе №4, к 40 минуте образец №2 к 60 минуте образец № 3, и лишь к 90 минуте все остальные. Немного другая картина с цинком. Здесь за 150 минут эксперимента эталонный образец и образец №6 так и не достигли равновесия, в то время как образцы № 2, 3, 4 пришли к равновесию за 20 минут эксперимента, а образцы №1 и 5 за 90 минут.

Так же была исследована кинетическая зависимость с железом (рисунок 3.9 д). Полученная зависимость идентична с исследованиями на цинк.

Из всего выше сказанного, можно сделать вывод, что образцы № 2, 3, 4 способны сорбировать ионы металлов (медь, марганец, цинк, свинец) с наивысшей скоростью и достигать равновесия в системе «сорбент-раствор содержащий металлы» за 10-2- минут.

Так как образцы № 2, 3, 4 показали наилучшую сорбционную способность к фенолу и ионам металлов, то именно их мы можем рекомендовать для дальнейшего использования в промышленных целях на стадии доочистки сточных вод.

3.4 Методика получения сорбционного материала

Проведенные исследования позволяют рекомендовать методику получения сорбентов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, а так же органических и других токсических соединений. Данная методика состоит в следующем:

1) Взять глину двух месторождений Самарского региона (глина карьера «Жигулевский» и глина карьера «Гольяттинский кирпичный завод»). Измельчали сначала в фарфоровой ступке, а затем в шаровой мельнице Retsch PM 100, со скоростью вращения 3000 об/мин в течении 30 минут. Просеять через стальное сито с диаметром ячейки 40 мкм.

2) Таким же образом подготовить остальные материалы: торф, доломитовую муку, древесную золу.

3) После измельчения торф отжечь в муфельной печи без доступа кислорода при 600 °С в течении 15 минут.

4) Подготовленные компоненты смешивали в определенном составе, указанном в таблице 1 (для сорбента №2 – глина 1:глина 2: древесная зола: отожженный торф: клей ПВА=1:1:0,1:1:3, для сорбента №3 - глина 1:глина 2: древесная зола: отожженный торф : дистиллированная вода=1:1:0,1:1:2, для сорбента №4 - глина 1:глина 2: доломитовая мука: отожженный торф : дистиллированная вода = 1:1:1:1:1,8 соответственно).

5) Полученную массу сформировать в кубическую форму с размером ребра 3-5 мм, и отправляли на сушку при 100 °С в течении 2 часа и отжиг в муфельную печь в кислородсодержащую среду при 800 °С в течении 4 часов с охлаждением в печи.

Полученный сорбент имеет форму кубических гранул со средней фракцией 5 мм.

Заключение

В ходе выполнения магистерской диссертации был проведен литературный обзор на тему исследования, предложена методика получения сорбентов на основе глины, исследованы структура, сорбционная емкость и способность по отношению к тяжелым металлам и фенолам. Так же исследованы сорбционные емкости полученных сорбентов на метиленовом синем.

В данной работе использовался комплекс аналитических методов, представляющий исчерпывающую информацию как об исходных материалах, полученных сорбентов, так и об их эффективности.

Способ получения сорбционного материала включает в себя несколько основных операций, таких как измельчение составляющих компонентов, обогащение глины, смешивание компонентов в необходимом соотношении, формирование сорбента в гранулы, сушку и отжиг. При этом каждый сорбент отличался морфологией поверхности, что можно обнаружить с помощью электронной микроскопии. Показано, что модификация глины способствует развитию пористости и удельной поверхности. Апробация полученных сорбционных материалов показала, что каждый из образцов селективно извлекают органические и неорганические вещества. Получены кинетические зависимости сорбции ионов металлов на разработанных сорбентах из которых видно, что скорость сорбции имеет наивысшее значение и достигает равновесия в первые 10-20 минут контакта в системе «сорбент-загрязнитель». Представленные результаты показывают эффективность сорбции таких модельных растворов, как метиленового синего, фенола и ионов металлов из водных растворов.

Предлагаемые сорбенты, при сохранении качества очистки воды состоят из более дешевого и распространенного сырья, чем существующие аналоги в виде активированных углей и силикагелей. Данный сорбент можно рекомендовать для доочистки сточных вод, например,

нефтеперерабатывающих заводов от фенолов и тяжелых металлов, и текстильных предприятий от органических красителей.

Список используемых источников

- 1) Бочкарев, Г.Р. Комбинированная технология извлечения ионов тяжелых металлов из техногенных растворов и сточных вод / Г.Р. Бочкарев, Г.И. Пушкарева, А.И. Маслий, А.Г. Белобаба // Цветные металлы, – 2008. – № 1. – С. 19–22.
- 2) СанПиН 2.1.5.980–00. Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов.
- 3) Боковинова, Т.Н. Концентрирование и извлечение следов металлов из природных и сточных вод / Т.Н. Боковинова, Л.А. Марченко, А.С. Шабанов // Успехи современного естествознания, – 2001. – № 9. – С. 88.
- 4) Минаков, В.В. Новые технологии очистки от нефтяных загрязнений / В.В. Минаков, С.М.Кривенко, Т.О. Никитина // Экология и промышленность России, – 2002. – № 5. – С. 7–9.
- 5) Катраева, И.В. Современные анаэробные аппараты для очистки концентрированных сточных вод / И.В. Катраева // Известия КазГАСУ, - 2011. - №2 (16). – С. 179-184.
- 6) Ильин С.В. Разработка технологических решений по очистке промышленных сточных вод до предельно допустимых концентраций / В.И. Ильин // Экология промышленного производства, - 2011. – С. 66-68.
- 7) Пат. 2469766 РФ, МПК В01D17/02. Отстойник для очистки нефтесодержащих сточных вод // Сахабутдинов РЗ. Кудряшова Л.В., Буслаев Е.С., Шарипов Е.А., Нама Р.А.; заявл. 07.06.2011; опубл. 20.12.2012.
- 8) Пат. 2497759 РФ, МПК С02F1/62, С02F1/28, В01J20/24, С02F101/20, С02F103/16. Способ очистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов // Богуш А.А., Воронин В.Г., Аношин Г.Н.; заявл. 26.09.2011; опубл. 10.11.2013.
- 9) Варламова, С.И. Экологическая безопасность предприятий машиностроения (Обзор современного состояния проблемы) / С.И. Варламова, Е.С. Климов // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки, – 2005. –№ 2. – С. 163–168.

10) Пат. 2220110 РФ, МПК C02F103:34. Электроимпульсный способ очистки воды // Левченко Ю.В., Левченко В.Ф.; заявл. 26.09.2001; опубл. 27.12.2003.

11) Пат. 2548975 РФ, МПК C02F1/465. Электрофлотатор // Старших В.В., Максимов Е.А.; заявл. 27.06.2013; опубл. 20.04.2015.

12) Катраева И.В. Применение погружных керамических модулей для биомембранных аппаратов / И.В. Катраева, М.В. Колпаков, Ю.С. Кузина // Известия КГАСУ; 2012. - №3 (21). – С. 127-132.

13) Пат. 2513401 РФ, МПК C02F3/00, B05B1/14. Капельный биофильтр // Кочетов О.С., Стареева М.О., Стареева М.М.; заявл. 20.09.2012; опубл. 20.04.2014.

14) Пат. 2445275 РФ, МПК C02F3/02, C02F3/34. Способ интенсификации биологической очистки сочных вод // Шулаев М.В., Фаттахов С.Г., Хаби И., Резник В.С., Коновалов А.И.; заявл. 29.12.2009; опубл. 20.03.2012.

15) Алыков, Н.М. Сорбционное удаление из воды ионов тяжелых металлов / Н.М. Алыков, А.В. Павлова, К.З. Нгуэн // Безопасность жизнедеятельности, – 2010. – № 4. – С. 17–20.

16) Смирнов, А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.

17) Бухарева, Е.А. Исследование сорбционных свойств материала на основе полиэтилентерефталата для очистки сточных вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов // Е.А. Бухарева, Е.А. Татаринцева, Л.Н. Ольшанская // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего, - 2014. - №1(17). – С. 118-122.

18) Бухарова, Е.А. Применение сорбента из отходов термопластов для обеспечения экологической безопасности водных объектов / Е.А. Бухарова, Е.А. Татаринцева, Л.Н. Ольшанская // Известия ЮФУ, - 2014. - №9(158). - С. 232-238.

19) Юдаков, А.А. Новые недорогие эффективные сорбенты для очистки сточных и льяльных вод от органических загрязнений / А.А. Юдаков, Т.В. Ксеник // 5-я Международная конференция «Сотрудничество для решения проблемы отходов», 2008.

20) Юдаков, А.А. Новые недорогие эффективные сорбенты для очистки сточных и льяльных вод от органических загрязнений / А.А. Юдаков, Т.В. Ксеник, В.П. Молчанов // Вестник ДВО РАН, - 2009. - №2. – С. 59-63.

21) Собгайда, Н.А. Сорбенты для очистки сточных вод / Н.А. Собгайда, Л.Н. Ольшанская, Ю.А. Тарушкина, Т.В. Никитина // Экология и промышленность России, - 2007. - №10. - С. 32-33.

22) Николаева, М.А. Доломитовая мука – новый сорбент для очистки нефтезагрязненных сточных вод / М.А. Николаева, А.А. Пименов, Д.Е. Быков, А.В. Васильев // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, - 2014. - Т. 16. - №1(7). - С. 1880-1882.

23) Сироткина, Е.Е. Криогель-сорбент на основе поливинилового спирта и железосодержащего осадка для удаления нефти и фенола из воды / Е.Е. Сироткина, Н.И. Погодаева, М.С. Фуфаева // Известия Томского политехнического университета, - 2010. – Т. 317. - №3. – С. 49-53.

24) Пат. 2214858 РФ, МПК В01J20/18, G21F9/12, C01B39/02. Микросфрический сорбент для очистки жидкости от радионуклидов, ионов цветных и тяжелых металлов и способ его получения // Аншиц А.Г., Верещагин С.Н., Верещагина Т.А., Подойницын С.В.; заявл. 11.11.2002; опубл. 27.10.2003.

25) Woolard, C. D. Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams / C. D. Woolard, J. Strong, C.R. Erasmus // Applied Geochemistry, – 2002. – V. 17. – № 8. – P. 1159–1164.

26) Grieves, C.G. Powdered versus granular carbon for oil rafinery wastewater treatment / C.G. Grieves, L.W. Crame, D.G. Verandos, Wei-Chi-Ying // Water Pollution Control Federation, – 1980. – № 3. – P. 483–497.

27) Xiaobing, L., Adsorption of oil from waste water by coal: characteristics and mechanism / L. Xiaobing, Z. Chunjuan, L. Jiongtian // Mining Science and Technology, – 2010. – V. 20. – P. 778–781.

28) Трусова, В.В. Очистка оборотных и сточных вод предприятий от нефтепродуктов сорбентом на основе бурых углей: автореферат диссертации технических наук: 05.23.04 / Трусова Валентина Валерьевна. – Пенза, 2014. – 18 с.

29) Aysha, M.K. Removal of metallic elements from industrial waste water through biomass and clay / M.K. Aysha, S.A. Chaudhary, F. Umer, M. Karamat, S. Maliha, S. B. Khaled, A.A. Muhammad // Frontiers in Life Science (2015) DOI: 10.1080/21553769.2015.1041187

30) Qinyan, Y. Preparation of granular sorbent (GS) from red mud by thermal activation and its application for Cu²⁺ removal / Y. Qinyan, W. Xiaojuan, Z. Yaqin, Z. Xiaowei, G. Baoyu, L. Qian, W. Yan // Advanced Materials Research, – 2013. - V. 641. - P. 294-298. Doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.641-642.294

31) Сергеева, Е.С. Разработка подходов к моделированию процессов очистки нефтесодержащих вод в динамических условиях природными сорбентами / Е.С. Сергеева, Н.К. Лаптедутьче // Энергосбережение и энергоотведение, - 2009. - №4(60). – С. 9-11.

32) Wan Ngah W.S. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A Review / W.S. Wan Ngah, M.A. Hanafiah // Bioresource. Technol, – 2008. – V. 99. – P. 3935–3948.

33) Unuabonah, E.I. Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified Kaolinite clay: Equilibrium and thermodynamic studies / E.I. Unuabonah, K.O. Adebowale, B.I. Olu-Owolabi // Hydrometallurgy, – 2008. –V. 93. – P. 1–9.

34) Xu, H. Kinetic research on the sorption of aqueous lead by synthetic carbonate hydroxyapatite / H. Xu, L. Yang, P. Wang, Y. Liu // Environ. Manage, – 2008. – V. 86. – P. 319–328.

35) Nadeem, M. Sorption of cadmium from aqueous solution by surfactant-modified carbon adsorbents / M. Nadeem, M. Shabbir, M.A. Abdullah // *Chemical Engineering*, – 2009. – V. 148. – P. 365–370.

36) Azizian, S. Adsorption of methyl violet onto granular activated carbon: Equilibrium, kinetics and modeling / S. Azizian, M. Haerifar, H. Bashiri // *Chemical Engineering*, –2009. – V. 146. – P. 36–41.

37) Скитер, Н. А. Природные модифицированные сорбенты для деманганации и обезжелезивания подземных вод: Автореф. дис... канд. техн. наук. – Новосибирск, 2004. – 24 с.

38) Wingenfelder, U. Sorption of antimonite by HDTMA-modified zeolites / U. Wingenfelder, G. Furrer, R. Schulin // *Microporous and mesoporous materials*, – 2006. – V. 95. – P. 265–271.

39) Wang, Y. Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite / Y. Wang, F. Lin, W. Pang // *Hazardous materials*, – 2007. – V. 142. – P. 160–164.

40) Chutia, P. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites / P. Chutia, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa // *Hazardous materials*, – 2009. – V. 162. – P. 440–447.

41) Chutia, P., Kato S., Kojima T., Satokawa S. Adsorption of As (V) on surfactant-modified natural zeolites / P. Chutia, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa // *Hazardous materials*, – 2009. – V. 162. – P. 204–211.

42) Christidis, G. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece / G. Christidis, D. Moraetis, E. Keheyan // *Applied Clay Science*, – 2003. – V. 28. – P. 79–91.

43) Свиридов, В. В. Закономерности очистки воды от масел и нефтепродуктов с помощью сорбционно-коалесцирующих материалов: Автореф. дис... канд. техн. наук. – Екатеринбург, 2005. – 22 с.

44) Sanhueza, V. Synthesis of ZSM-5 from diatomite: a case of zeolite synthesis from a natural material / V. Sanhueza, U. Kelm, R. Cid, L. López-

Escobar // *Chemical Technology & Biotechnology*, – 2004. – V. 79. – № 7. – P. 686–690.

45) Olszewska, D. Application of XPS method in the research into Ni ion-modified montmorillonite as a SO₂ sorbent / D. Olszewska // *Fuel Processing Technology*, 2012. - № 95. – P. 90-95.

46) Voronina, A.V. Approaches to rehabilitation of radioactive contaminated territories / A.V. Voronina, V.S. Semenishchev, A.A. Bykov, M.O. Savchenko, A.S. Kutergin, T.A. Nedobuh // *J Chem Technol Biotechnol*, - 2013.- № 88. – P. 1606-1611.

47) Zhang, L. Integrated investigations on the adsorption mechanisms of fulvic and humic acids on three clay minerals / L. Luo, S. Zhang // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, - 2012. – V. 406. – P. 84-90.

48) Auta, M. Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue / M. Auta, B.H. Hameed // *Chemical Engineering*, - 2012. - №198(199). – P. 219-227.

49) A.M. Khan, C.S. Ahmad, U. Farooq, K. Mahmood, M. Sarfraz, K.S. Balkhair, M.A. Ashraf (2015): Removal of metallic elements from industrial waste water through biomass and clay, *Frontiers in Life Science*, DOI: 10.1080/21553769.2015.1041187

50) Bel'chinskaya, L. I. The Influence of Alkaline Treatment on the Chemical Composition and Adsorption–Structural Characteristics of Mineral Nanoporous Sorbent M45K20 / L.I. Bel'chinskaya, V. Yu. Khokhlov, T.Y. Lu, G.A. Petukhova, O.V. Voishcheva, A.V. Zhabin // *Nanoscale and nanostructured materials and coatings*, - 2012. – V. 48. - № 3. - P. 274–279.

51) Adebowale, K.O. Adsorption of some heavy metal ions on sulfate- and phosphate-modified kaolin / K.O. Adebowale, I.E. Unuabonah, B.I. Olu-Owolabi // *Applied Clay Science*, – 2005. – V. 30. – P. 145–148.

52) Al-Degs Y. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite / K.O. Adebowale, I.E. Unuabonah, B.I. Olu-Owolabi // *Water Research*, – 2001. – V. 35. – № 15. – P. 3724–3728.

53) Khraisheh, M.A. The Effect of pH, Temperature, and Molecular Size on the Removal of Dyes from Textile Effluent Using Manganese Oxides-Modified Diatomite / M.A. Khraisheh, M.A. Al-Ghouti, S.J. Allen, M.A. Ahmad // *Water Environment Research*, – 2004. – V. 76. – № 7. – P. 2655–2663.

54) Lee, S.Y., Cho W.J., Hahn P.S., Lee Y.B. Microstructural changes of reference montmorillonites by cationic surfactants / S.Y. Lee, W.J.Cho, P.S. Hahn, Y.B. Lee // *Applied Clay Science*, – 2005. – V. 30. – P. 174–180.

55) Wingenfelder, U. Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite / U. Wingenfelder, B. Nowack, G. Furrer, R. Schulin // *Water Research*, – 2005. – V. 39. – P. 3287–3297.

56) Khajeh, M. Application of modified organo-nanoclay as the sorbent for zinc determination by FAAS: an optimization study of an online pre-concentration system / M. Khajeh // *Biological trace element research*, - 2012. - № 145. – P. 118-125.

57) Tyagi, B. Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques / B. Tyagi, C. Chudasama, R. Jasra // *Applied Clay Science*, – 2006. – V. 31. – P. 16–28.

58) Jiménez de Haro, M.C. Effect of ultrasound on preparation of porous materials from vermiculite / M.C. Jiménez de Haro, J.L. Pérez-Rodríguez, J. Poyato // *Applied Clay Science*, – 2005. – V. 30. – P. 11–20.

59) Луценко, М.М. Совершенствование технологии очистки стоков гальванических производств от ионов меди и никеля: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – С.-Пб., 2004. – 20 с.

60) Андреев, Е.Е., Дробление, измельчение и подготовка сырья к обогащению / Е.Е. Андреев, О.Н. Тихонов. СПб.: Санкт-Петербургский горный институт, 2007. – 439 с.

70) Муфельные печи. Руководство по эксплуатации. СПб, 2015. – 15 с.

71) Weillie Z. Scanning Microscopy for Nanotechnology / Z. Weillie, Z.L. Wang // Springer, - 2006. – P. 522-527.

72) Криштал, М.М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полуниин и др. – М.: Техносфера, 2009. – С. 208-213.

73) Быков, Ю.А. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный анализ. Аппаратура, принцип работы, применение / Ю. А. Быков, С. Д. Карпухин, М. К. Бойченко и др. - Электр. дан. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. – С. 31-47.

74) Дульцев, Ф.Н. Использование адсорбционной порометрии в исследовании пористой структуры тонких слоев / Ф. Н. Дульцев // Журнал структур. Химии, – 2006. – Т. 47. – № 4. – С. 693–700.

75) Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. - 306 с.

76) Толмачев, Ю.А. Новые спектральные приборы. Принципы работы / Ю.А. Толмачев. Л.: ЛГУ, 1976. – 126 с.

77) Рудзитис, Г.Е. Химия: Органическая химия. Основы общей химии: Учебное пособие / Г.Е. Рудзитис, Ф.Г. Фельдман. – М.: Просвещение, 2004. – 159 с.

78) Спектрофотометр ПЭ-5400УФ. Руководство по эксплуатации БКРЕ.91412.001-03РЭ, 2011. – 27 с.

79) Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. М.: Мир, 2003. – 293 с.

80) Ivanova E N. Atomic Absorption Spectrometry: Principles and Instrumentation: Principles and Instrumentation / E N. Ivanova // Encyclopedia of Analytical Science, 2004. - V. 1. - P. 149-156.

81) Пупышеб, А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / А.А. Пупышеб. - М: Техносфера, 2009. – С. 784-786.

82) Кудрявцев, А.А. Модельная смесь углеводов для ИК-спектрофотометрии и флуориметрии нефтепродуктов / А.А. Кудрявцев // Вестник ТюмГУ, - 2011. - № 5. - С. 63-70.

83) Купцов, А.Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров /А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. – М.: Техносфера, 2013. – С. 696-700.

84) Криштафович, В.И. Физико-химические методы исследования: Учебник для бакалавров / В. И. Криштафович, Д. В. Криштафович, Н. В. Еремеева. М.: Издательско-торговая корпорация "Дашков и К-", 2015. – С. 208-213.

85) Сухомлинов, А.Б. Приборы для спектроскопии // Аналитический контроль. Фармацевтическая отрасль, 2016. - №1 (54). – С. 99-101.

86) Определение элементного состава вещества методом рентгенофлуоресценции. Учебное пособие / Дитц А.А., Хабас Т. А., Ревва И. Б. Томск: Изд-во Томского политехнического ин-та, 2010. – 154 с.

87) Szaloki, I. X-Ray Spectrometry / I. Szaloki, S.B. Torok, Ro Chul-Un, Injuk J., R.E. Van Grieken // Analyt. Chem., 2000. - V. 72. - № 12. - P. 211-223.

88) Блохин, А. М. Рентгеноспектральный справочник / А. М. Блохин, И. Г. Швейцер. М.: Мир, 1982. - 220 с.

89) Устинов, А.В. Анализ дифракции плоского пучка на рассеивающем фраксиконе в непараксиальном режиме / А.В. Устинов, С.Н. Хонина // Компьютерная оптика, – 2014. – Т. 38. - № 1. – С. 42-50.

90) Сухомлинов, А.Б. Приборы для спектроскопии // Аналитический контроль. Фармацевтическая отрасль, 2013. - №1 (54). – С. 91-93.

Приложение

Список публикаций автора по теме исследования

- 1) А.Н. Приезжева, М.В.Дорогов, А.Ю. Козлов, М.Н. Тюрков, К.К. Абдугаффарова, А.А. Викарчук Композиционные нанопористые пленки с металлоуглеродной структурой // Физика прочности и пластичности материалов (8-11 июня 2015г.): Сборник тезисов XIX Международной конференции. – Самара: Самара. гос. тех. ун-т, 2015. – 254 с.
- 2) Абдугаффарова, К.К. Композиционный нанопористый материал для очистки воды / К.К. Абдугаффарова, А.Ю. Козлов, М.В. Дорогов, А.Н. Приезжева, А.А. Викарчук // Научный альманах, – 2015. - №7 (9). – С. 995-1000. Doi: 10.17117/na.2015.07.995
- 3) Абдугаффарова, К.К. Сорбент для очистки сточных вод от металлов / К.К. Абдугаффарова, А.А. Викарчук / Физическое материаловедение: VII Международная школа с элементами научной школы для молодежи (Тольятти, 31 января – 5 февраля 2016 года): сб. конкурсных докладов / отв. ред. А.Ю. Виноградов, Д.Л. Мерсон. – Тольятти: Изд-во ТГУ, - 2016. – С. 254-257.
- 4) Абдугаффарова, К.К. Сорбционные материалы для очистки сточных вод / К.К. Абдугаффарова, М.В. Дорогов // Студенческие дни науки в ТГУ: сборник научно-практической конференции, 2016 –в печати
- 5) Abdugaffarova, K.K. New sorption materials on the basis of aluminosilicates for wasterwater treatment / К.К. Abdugaffarova, M.V. Dorogov, A.A. Vikarchuk, V.V. Zabolotskikh, V.S. Firsov // Key Engineering Materials – в печати