На правах рукописи



ШАЙМАРДАНОВА АЛСУ ШАМИЛЕВНА

**ОЧИСТКА ВОД ОТ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА**

**МОДИФИЦИРОВАННЫМИ**

**СОРБЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ**

**НА ОСНОВЕ ЛИСТОВОГО ОПАДА**

03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Казань – 2017

Работа выполнена на кафедре инженерной экологии федерального государ­ственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный кандидат технических наук, доцент

руководитель **Степанова Светлана Владимировна**

Официальные **Свергузова Светлана Васильевна**

оппоненты: доктор технических наук, профессор, федеральное госу-

дарственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», заведую­щий кафедрой промышленной экологии

**Николаева Лариса Андреевна**

кандидат химических наук, доцент, федеральное государ­  
ственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования «Казанский государственный энергетический  
университет», доцент кафедры технологии воды и топлива  
Ведущая федеральное государственное бюджетное образовательное

организация: учреждение высшего образования «Пермский националь-

ный исследовательский политехнический университет», г.Пермь

Защита диссертации состоится «20» сентября 2017 года в 16:00 часов на заседании объединенного совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 999.097.02 на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) фе­деральный университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68, зал заседаний Ученого Совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Ка­занский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <http://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=151027>.



Автореферат разослан «\_\_\_\_»

Ученый секретарь диссертационного совета Д 999.097.02

2017 г.

Степанова

Светлана

Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ **Актуальность темы**. Сточные воды (СВ) промышленных предприятий химического и нефтехимического сектора являются наиболее опасными в эко­логическом отношении, поскольку содержат широкий спектр загрязняющих веществ, в частности, ионы металлов (ИМ). Особый интерес при этом пред­ставляют соединения железа. Присутствуя в сточных водах большинства про­изводств в высоких концентрациях и различных формах, данные поллютанты вызывают ухудшение показателей качества воды по химическим и органолеп-тическим критериям.

Так как локальные очистные сооружения предприятий зачастую не справляются со своей задачей, при этом концентрация загрязняющих ве­ществ на выходе превышает установленные нормы предельно допустимого сброса (ПДС), то для решения проблемы удаления ИМ из промышленных СВ необходимо совершенствовать применяемые технологии. Существую­щие реагентные, биологические, электрохимические методы обезврежива­ния способствуют удалению из водных фаз большей части поллютантов. Рассматривая иные способы очистки промышленных СВ, такие как ионный обмен, ультрафильтрацию, обратный осмос и т.д., следует отметить высо­кую эффективность удаления от ИМ, но они являются дорогостоящими.

Одним из перспективных методов очистки СВ от ИМ является ад­сорбция. Простота аппаратурного оформления, глубокая степень извлече­ния, экономическая целесообразность способствуют широкому применению данного способа в промышленном масштабе. Особый интерес при этом представляют целлюлозосодержащие сорбенты. Большие запасы, экономи­ческая целесообразность применения, ежегодная возобновляемая сырьевая база определяют преимущества применения указанных материалов. В этой связи поиск новых сорбентов растительного происхождения, которые уве­личат эффективность очистки вод от ионов металлов, а также решат про­блему утилизации ежегодно образующихся отходов, весьма актуален.

**Цель** – снижение негативного воздействия ИМ на водные объекты на основе результатов исследования физико-химических закономерностей про­цесса очистки водных сред от ионов железа с использованием СМ из листо­вого опада (ЛО) различных пород деревьев.

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**: 1. Исследование кинетических и термодинамических параметров про­цесса очистки модельных растворов от ИМ с использованием сорбционных материалов (СМ) на основе ЛО, а также определение максимальной статиче­ской и динамической сорбционной емкости СМ по отношению к ионам же-

**з**

леза. Определение механизма протекания процесса путем выбора и анализа модели для его описания.

1. Выявление закономерностей влияния факторов внешней среды (рН, температуры) на сорбционную способность исследуемого материала.
2. Определение закономерностей физико-химической модификации (кис­лотной, в потоке высокочастотной емкостной плазмы и униполярного коронно­го разряда), а также режимов и параметров обработки, при которых достигается максимальная сорбционная емкость СМ по отношению к ионам железа.
3. Разработка технологической схемы извлечения ионов железа из водных объектов с последующей утилизацией отработанного СМ.
4. Проведение опытно-промышленных испытаний по очистке СВ от Feобщ с применением СМ на основе смешанного ЛО.

**Научная новизна** состоит в разработке методов совершенствования инженерной защиты водных экосистем от воздействия СВ, загрязненных соединениями железа, путем использования в качестве сорбентов раститель­ных отходов на основе ЛО отдельных пород деревьев: березы повислой (*Betula pendula*) и дуба черешчатого (*Quercus robur*), а также смешанного ЛО березы повислой, дуба черешчатого*,* клена остролистого (*Acer platanoides*) и осины обыкновенной (тополь дрожащий, *Populus tremula*).

**Теоретическая значимость исследования** заключается в раскрытии закономерностей механизма и кинетики процесса сорбционной очистки вод от ионов железа с использованием ЛО различных пород деревьев, а также модифицированных образцов на их основе путем кислотной, плазменной обработки и коронного разряда.

**Практическая значимость.** Разработана технологическая схема сорбци-онного извлечения Feобщ из вод. На её базе проведены опытно-промышленные испытания технологии очистки ливневых СВ филиала АО «КМПО» - Зелено­дольский машиностроительный завод с использованием предложенного СМ (эффективность очистки от ионов железа составила 93 %).

**Методы исследования**: комплексонометрия – титриметрический ме­тод анализа; гравиметрия (весовой анализ), ИК-спектрометрия; метод расте­кающейся капли для измерения краевого угла смачивания; дифрактометрия; электронная и конфокальная микроскопия, биотестирование.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Обоснование целесообразности применения ЛО отдельных пород деревьев: березы повислой (*Betula pendula*) и дуба черешчатого (*Quercus robur*), а также смешанного ЛО: березы повислой, дуба черешчатого*,* клена остролистого (*Acer platanoides*)*,* и осины обыкновенной (тополь дрожащий, *Populus tremula*) для сорбционной очистки вод от ионов железа.

4

1. Установление кинетики и механизма процесса сорбции ионов железа из водной фазы сорбентами на основе ЛО и его модификатами.
2. Принципиальная технологическая схема локальной очистки ливневых вод филиала АО «КМПО» - Зеленодольский машиностроительный завод.

**Личный вклад автора заключается** в разрешении поставленных за­дач, проведении экспериментальных работ, обобщении полученных резуль­татов и формировании выводов, а так же написании научных работ по теме диссертации, апробации результатов исследований и подготовке публикаций по выполненной работе.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы опубликованы в материалах конференций различного уровня: Шестом молодеж­ном экологическом конгрессе «Северная пальмира» (Санкт-Петербург, 2014 г.), Международной научно-технической конференции «Энерго- и ресурсосберега­ющие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружа­ющей среды» (Белгород, 2015 г.), Международной молодежной научной конфе­ренции «Экология и рациональное природопользование агропромышленных ре­гионов» (Белгород, 2015 г.), Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 50-летию города Нижнекамск «Перспективы развития и современ­ные проблемы образования, науки и производства» (Нижнекамск, 2016 г.).

**Публикации.** Основные результаты диссертационной работы пред­ставлены в 10 научных публикациях: 6 статьях, 3 из которых опубликованы в рецензируемых журналах перечня ВАК РФ, одна – в журнале, включенном в международную реферативную базу данных Scopus, и 4 тезисах конферен­ций различного уровня.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из 6 глав, выводов и 2 приложений, изложена на 183 страницах, включает 51 таблицу, 21 рисунок, список литературы содержит 204 наименования источников.

**Во введении** обоснована актуальность рассматриваемой темы иссле­дования, сформулированы цели и задачи работы, показаны научная новизна и практическая значимость, отражены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен анализ литературных данных по суще­ствующим методам очистки СВ от ИМ, отмечены достоинства и недостатки каждого метода. Показано, что наиболее эффективным способом очистки СВ от ИМ является адсорбция, с применением отходов растительного про­исхождения.

**Во второй главе** описаны применяемые в ходе работы методы иссле­дования, с описанием инструментальных способов анализа и условий проте-

5

кания эксперимента. Представлена статистическая обработка эксперимен­тальных данных.

**В третьей главе** описаны объекты исследования: модельные раство­ры, содержащие ионы Fe (II) и Fe (III) в концентрациях от 20 мг/дм3 до 4000 мг/дм3; ЛО различных пород деревьев лесопарковой зоны; ливневые СВ фи­лиала АО «КМПО» -ЗМЗ.

Представлено современное состояние поверхностных вод Республики Татарстан – наибольшую долю в общую оценку степени загрязненности во­ды вносят соединения меди, марганца, цинка и железа. Так, в ряде пунктов контроля, поверхностных вод Куйбышевского водохранилища Республики Татарстан, отмечается превышение содержания ионов железа до 6,4 ПДК.

Из литературных данных известно, что объемы накопления листовой биомассы различны для каждого субъектов РФ. В ряде регионов отмечено, что ежегодное образование листьев березы повислой составляет 782,6 т, ли­пы мелколистной – 464,7 т, клена ясенелистого – 72,8 т. Общий годовой объем образования ЛО достигает 2320,0 т.

*Физико-химические характеристики листового опада.* К СМ, приме­няемым для очистки воды от ИМ, предъявляется ряд требований: высокая сорбционная емкость, экологичность, возможность регенерации материала, экономическая рациональность использования.

В связи с вышеизложенным, первоначально исследовались физико-химические характеристики ЛО (таблица 1) и определялось процентное со­держание основных компонентов, входящих в состав ЛО (таблица 2).

Таблица 1 – Физико-химические характеристики листового опада

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Определяемый параметр | Значение | | |
| Березовый опад (БО) | Смешанный опад (СО) | Дубовый опад (ДО) |
| Суммарный объем пор, см3/г | 0,811 | 0,734 | 0,715 |
| Насыпная плотность, г/см3 | 0,185 | 0,264 | 0,200 |
| Влажность, % | 17,54 | 17,49 | 19,62 |
| Зольность, % | 1,18 | 1,16 | 1,21 |

Высокие значения показателей суммарного объема пор по воде и насыпной плотности ЛО обуславливают возможность его использования в качестве СМ.

Суммарное содержание других компонентов ЛО, не представленных в таблице 2, составляет от 57,1 до 64,3 %. В данную группу входят: полиуро-новые кислоты, пентозаны и т.д. Исходное содержание Fe общ. в ЛО состави­ло от 0,85 до 1,1 мг/кг сух. вещества.

6

Таблица 2 – Содержание основных компонентов в листовом опаде, для различ-

ных пород деревьев

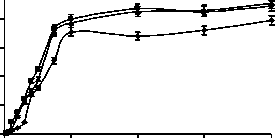
|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Состав, % | Вид сорбционного материала | | |
| БО | СО | ДО |
| Целлюлоза | 23,0 | 27,0 | 21,0 |
| Лигнин | 18,0 | 15,0 | 13,0 |
| Дубильные вещества | 0,8 | 0,9 | 1,7 |

*Влияние рН раствора на извлечение катионов железа из СВ СМ на ос­нове листового опада.* Целлюлозосодержащие СМ можно отнести к слабо­кислотным ионитам, поэтому сорбционная активность сорбента во многом

определяется кислотностью среды.

В результате серии экспериментов установлены закономерности влия­ния рН модельных растворов на сорбционную емкость ЛО по отношению к ионам железа. Показано, что максимальное извлечение Feобщ. наблюдается при рН равновесных растворов в области 6,0±0,5. При низких значениях рН модельных растворов наблюдается процесс вытеснения металла из СМ кисло­той, т.к. карбоксильные группы находятся в протонированном состоянии. С ростом рН раствора карбоксильные группы переходят в диссоциированную форму, и процесс извлечения металлов протекает по ионообменному механиз­му. Увеличение значения рН более 7 способствует образованию гидроксилов металлов, приводящее к снижению эффективности сорбции.

С целью изучения сорбционных свойств ЛО построены изотермы сорбции (рисунок 1 а,б).



80 **-**60 **-**40 **-**20 **-**

**о *-W* 1 1 1 1**

0 1000 2000 3000 4000 0 1000 2000 3000 4000

Концентрция Fe (II), мг/дм³ Концентрция Fe (III), мг/дм³

**-•**БО ^СО **-«-**ДО **-^**БО -СО **-«**ДО

а) б)

Рисунок 1 - Изотермы сорбции: а) ионов Fe (II); б) ионов Fe (III) Полученные изотермы исследовались на соответствие моделям сорб­ции: Ленгмюра; Фрейндлиха; Брауна, Эмметта и Теллера (БЭТ); Темкина; Френкеля - Хелси-Хила. Установлено, что сорбция ионов железа ЛО наибо­лее адекватно описывается моделью сорбции Ленгмюра (R=0,848 - 0,988).

7

Полученные экспериментальные данные хорошо описываются кине­тическими уравнениями моделей псевдовторого порядка – значения коэф­фициента детерминации R2 > 0,99 . Рассчитанные на основании эксперимен­тальных данных кинетические параметры: коэффициент внутренней и внешней диффузии (Di, Dвн), константы скоростей внутренней и внешней диффузии (*Kd* и *Kвн)* свидетельствуют, что сорбция ионов железа ЛО лими­тируется химической реакцией.

В таблице 3 представлены значения максимальной сорбционной емко­сти ЛО по отношению к ионам Fe(II), Fe(III).

Среди возможных механизмов сорбции можно отметить взаимодей­ствия катионов металлов с карбоксильными группами целлюлозы, по сле­дующему принципу:

2Cell-СН(ОН)-СООН + М2+ ↔ Cell-(СН(ОН)-СОО)2М + 2Н+.

Данное утверждение подтверждается содержанием карбоксильных групп в ЛО – 0,29 – 1,53 %. Таблица 3 - Значение сорбционной емкости листового опада по отношению

к ионам Fe (II) и Fe (III)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ИМ | Сорбционная емкость образцов по отношению к ИМ, мг/г | | |
| БО | СО | ДО |
| Fe (II) | 79,0 | 89,0 | 91,0 |
| Fe (III) | 75,9 | 84,0 | 92,4 |

Во взаимодействии ионов металлов с целлюлозой принимают участие карбоксильные, карбонильные, гидроксильные группы и дубильные веще­ства. Взаимодействуя с ионами железа, последние образуют малораствори-

мые комплексные структуры хелатного типа. Также не исключается воз­можность коагуляции положительно заряженных мицелл соединений железа на поверхности волокон СМ.

Подтверждением хемосорбционного механизма протекания процесса служат ИК спектры СМ, насыщенного поллютантом, на которых наблюда­ется падение интенсивности полос поглощения при 1734, 1245 и 1110 см–1 и усиление интенсивности поглощения в области 1384 см–1, обусловленных взаимодействием металла с карбоксильными и гидроксильными группами целлюлозы.

*Влияние температуры на адсорбционную емкость*. Оценивая влияние температуры, можно отметить, что сорбция ионов железа ЛО представляет собой экзотермический процесс. При увеличение температуры системы на 60 градусов (в интервале от 283 до 343 К) степень извлечения уменьшается на 7-8 %, при начальной концентрации 100 мг/дм3. Снижение величины максимальной сорбци-онной емкости с ростом температуры может быть вызвано ослаблением связей

8

между ИМ и активными центрами сорбции ЛО. Увеличение температуры так же может способствовать процессу десорбции ионов железа с поверхности СМ.

Рассчитанные значения энергии активации 13,47–77,43 кДжоль/моль являются сравнительно высокими и подтверждают, что в качестве лимити­рующей стадии выступает химическая реакция, а также в определенной сте­пени диффузионные процессы.

В дальнейшем исследовалось извлечение ионов железа из модельных растворов (100 мг/дм3) в *динамических условиях.* При этом на анализ отбира­лись пробы образцов с интервалом в 30 минут. Экспериментально установ­лено, что наименьшая остаточная концентрация ионов железа в очищенных стоках наблюдается при высоте укладки загрузки равной 15 см, диаметр ко­лонки – 25 мм, насыпная плотность загрузки – 0,085 г/см3.

Установлено, что сорбция в динамических условиях позволяет до­стичь наибольшего извлечения ионов железа (93-96 %).

С целью увеличения сорбционной емкости ЛО по отношению к ионам Fe 2+ и Fe 3+ проводилась модификация СМ слабыми растворами кислот, а также обработка поверхности ЛО в потоке высокочастотной емкостной плазмы и поле униполярного коронного разряда.

*Модификация сорбционного материала слабыми растворами кислот.* Обработка исследуемых образцов ЛО проводилась 0,5; 1 и 3 % -ным растворами серной и уксусной кислот в течение 20 минут при 20 ºС.

В ходе экспериментов установлено, что обработка ЛО 1 %-ным рас­твором серной кислоты способствует увеличению показателя степени очист­ки по отношению к ионам Fe общ. от 2 до 16 %, а 3 %-ным раствором уксус­ной кислоты – от 2 до 6%. Данная динамика для модифицированных образов в сравнении с исходным ЛО может быть вызвана воздействием раствора кислоты на физико-химические характеристики СМ. Данное предположение подтверждается сравнительным анализом ИК спектров исходных и модифи­цированных образов, на которых отмечаются изменения полос поглощения в области 151,74 см-1 и 1455,89 см-1, относящиеся к колебаниям бензольного кольца в лигнине. Данные полосы характеризуют взаимодействие лигнина с серной кислотой, с образованием растворимой соли.

*Плазмообработка образцов листового опада.* Сущность способа мо­дификации предлагаемого СМ заключается в том, что получение пористой матрицы осуществляется с помощью высокочастотного разряда пониженно­го давления в слое положительного заряда. Воздействие плазмы на поверх­ность ЛО приводит к очистке поверхности от механических и различных органических загрязнений, а также к активации внешней поверхности и по­верхности пор получаемой матрицы.

9

Обработка СМ осуществлялась в газовых средах аргона, аргона и возду­ха, воздуха, аргона и пропана в соотношении 70:30, соответственно, при следу­ющих параметрах: напряжение на аноде (Ua) –7,5 кВ; время плазмообработки (τ) – 0,5 – 1 мин; сила тока на аноде (Iа) – 0,5 – 0,8 A; расход газовой смеси (Q) – 0,02 – 0,06 г/с; давление (P) – 26,6 Па.

Экспериментально установлено, что степень очистки от Fe общ для плазмо-обработанных образцов увеличивается по сравнению с исходным на 2,9 – 8,4 %

При плазмообработке отмечено изменение величины краевого угла смачивания СМ: уменьшение на 11,5–16,4º (режим № 2), увеличение на 2,3–10,4 º (режим № 10). Следовательно, при модификации в среде аргона и воздуха поверхность становится более гидрофильной, а в среде аргона и пропана – более гидрофобной.

Степень кристалличности для плазмообработанных образцов увеличи­вается на 2,9-8,4 %, в сравнении с исходным СМ.

Однако основной причиной увеличения сорбционной емкости иссле­дованных образцов в процессе плазмообработки является использование энергии рекомбинации ионов на поверхности СМ. При разрушении межмо­лекулярных связей на поверхности СМ возникают дефекты типа трещин. Разрыв связей C-C или C-H способствует возникновению активных центров. Данное предположение подтверждается сравнительным анализом ИК-спектров исходного СМ с образцами, прошедшими плазменную обработку.

*Обработка сорбционного материала в поле униполярного коронного разряда.* Униполярный коронный разряд основан на переносе носителей за­ряда из области электрического разряда в воздушном зазоре между корони-рующим электродом и диэлектриком, на его поверхности или в слое. Обра­зующиеся в короне ионы и ионные группы могут взаимодействовать с по­верхностью обрабатываемых материалов, либо проникать в объем образцов, попадая в, так называемые, энергетические ловушки. Данные носители заря­да, осаждаемые на поверхности, образовывают постоянное электрическое поле в объеме материала, что вызывает дополнительное распределение заря­дов или ориентацию полярных структур в структуре диэлектрика.

Для нахождения параметров процесса, при которых достигается мак­симальная сорбционная емкость ЛО, коронная обработка проводилась при различных напряжении и поляризации (Uпол = 10 – 40 кВ) и времени обра­ботки (tпол = 15 – 60 с).

Экспериментально установлено, что коронообработка в течение 45 с при Uпол = 30 кВ является наиболее оптимальной, и позволяет достичь наибольшей сорбционной емкости. Установлено, что обработка ЛО в элек-

10

тростатическом поле способствует увеличению степени очистки по отно­шению к Fe общ. на 1,6 - 11,4 %.

Увеличение сорбционной емкости СМ может наблюдаться за счет электростатического взаимодействия отрицательно заряженной поверхности ЛО и положительных ионов металлов. Значения заряда березовых листьев сразу после коронной обработки *(Vэ =* 0,313 кВ, *Е =* 19,6 кВ/м, *аэф =* 0,172 мкКл/м2) позволяют считать данную причину довольно значимой. Ионооб­менные свойства целлюлозе придают карбоксильные группы, без учета их месторасположения, т.е. боковые или концевые. Целлюлоза в этом случае представляет собой слабую поликислоту, протоны которой обмениваются на катионы металла. При адсорбции полярных молекул на адсорбенте, имею­щем на поверхности ионы или диполи, возникает взаимодействие диполя адсорбата с электростатическим полем адсорбента. Молекулы адсорбата, обладающие периферически расположенными диполями (например, моле­кулы воды), ориентируются в электростатическом поле адсорбента; возни­кает так называемое ориентационное кулоновское взаимодействие.

С целью оценки целесообразности применения методов модификации и обработки поверхности СМ, проведен сравнительный анализ показателя степе­ни очистки модельных растворов от ионов железа в статических условиях для всех рассмотренных образов ЛО (таблица 4а, 4б).

Таблица 4а – Степень очистки (%) модельных растворов от ионов Fe (II)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вид модификации / обработки | СМ | | |
| БО | СО | ДО |
| Исходный | 63,9 | 70,9 | 70,9 |
| 1 %-ный раствор Н2SO4 | **76,9** | **86,9** | **88,6** |
| 3 %-ный раствор СН3СООН | 69,4 | 72,4 | 76,9 |
| Плазмообработанный в режиме №2 | 72,4 | 75,4 | 78,5 |
| Плазмообработанный в режиме №10 | 68,0 | 75,4 | 75,4 |
| Образец после коронной обработки (при Uпол=30 кВ и tпол=45с) | 75,3 | 79,7 | 76,8 |

Экспериментально установлено, что обработка ЛО 1 %-ным раствором серной кислоты способствует наибольшему увеличению степени очистки мо-

дельных растворов от ионов металлов по сравнению с исходным СМ. Данное обстоятельство обусловлено изменениями в структуре СМ под воздействием растворов кислот. Обработка в потоке ВЧЕ плазмы и в поле униполярного ко­ронного разряда носит временный характер и приводит к изменениям лишь в поверхностном слое СМ.

11

При выборе способа обработки СМ необходимо также учитывать эко­номическую составляющую вопроса целесообразности применения того или ионного метода модифицирования. Таблица 4б – Степень очистки (%) модельных растворов от ионов Fe (III)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вид модификации / обработки | СМ | | |
| БО | СО | ДО |
| Исходный | 70,9 | 80,1 | 85,1 |
| 1 %-ный раствор Н2SO4 | **81,8** | **90,4** | **86,9** |
| 3 %-ный раствор СН3СООН | 76,9 | 85,1 | 85,1 |
| Плазмообработанный в режиме №2 | 75,4 | 83,4 | 85,2 |
| Плазмообработанный в режиме №10 | 73,9 | 83,4 | 85,2 |
| Образец после коронной обработки (при Uпол=30 кВ и tпол=45с) | 81,3 | 89,4 | 86,7 |

В рамках настоящей работы установлено, что модификация ЛО 1 %-ным раствором серной кислоты способствует максимальному увеличению показателя

степени очистки (16 %). Данное изменение рассматриваемого показателя являет­ся незначительным. Очевидно, то рассмотренные методы активации СМ не при­водят к 100 % результату, и тем самым не оправдывают экономических затрат, связанных с их использованием.

**В четвертой главе** исследована целесообразность проведения десорб­ции ионов железа, а также возможность многократного использования СМ.

Экспериментально установлено, что наибольшая степень десорбции (43,7 %) достигается при использовании в качестве элюента раствора соля­ной кислоты в концентрации 1,2 моль/дм3.

С целью определения возможности полного насыщения СМ ионами же­леза выполнялась сорбционная очистка модельных вод (1000 мг/дм3) в несколь­ко этапов, с последующей кислотной регенерацией насыщенного СМ.

Начиная со II этапа, эффективность сорбционной очистки резко сни­жается (9,76 – 15,43 %), что говорит о приближении к истощению емкости СМ, что также подтверждается недостаточно активной сорбцией на III-IV этапах (0,08 – 10,06 %).

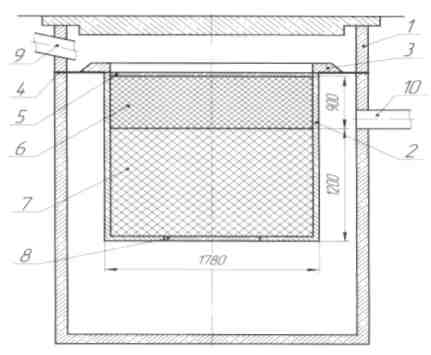
Вероятное заполнение микропор СМ и наиболее активное взаимодей­ствие карбонильных и гидроксильных групп целлюлозы с ИМ происходит на I этапе очистки. На последующих этапах количество свободных активных центров сорбции уменьшается, что приводит к снижению степени эффек­тивности процесса.

Рассматривая показатели эффективности десорбции можно отметить их низкие значения (не более 45,35 %) начиная с I этапа процесса. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что основная часть адсорбированных

12

в ходе I этапа сорбции ионов поллютанта остается на поверхности и в массе СМ, что обусловлено прочным взаимодействием ионов железа с функцио­нальными группами целлюлозы, лигнина и дубильных веществ.

Однако, при суммарной оценке всех этапов десорбции эффективность достигает для березового опада 95%, что подтверждает теоретическую воз­можность применения кислотной регенерации. С практической точки зрения применения данного метода приведет к усложнению технологического про­цесса и увеличению экономических затрат, что весьма нецелесообразно в связи с дешевизной и широким распространением исследуемого СМ. **В пятой главе** приведены результаты опытно-промышленных испытаний фильтрующего патрона с комбинированной загрузкой для очистки ливневых стоков филиала АО «КМПО» - ЗМЗ (рисунок 2). На сегодняшний день ливне­вые СВ предприятия не подвергаются очистке, а непосредственно сбрасывают­ся на рельеф местности, тем самым нанося ущерб окружающей среде.



С целью снижения нагрузки  
на природные объекты,

предложено поместить

фильтрующий патрон с

комбинированной загруз-

кой в действующий ливне­  
вой колодец. Схема очистки  
ливневых СВ в этом случае  
будет происходить следу­  
ющим образом: очищаемая  
вода через входной патру­  
бок 9 попадет на решетку 5,  
закрывающую загрузку

Рисунок 2 – Фильтрующий патрон с комбини­рованной загрузкой

фильтрующего патрона 2, установленного на опорное кольцо 4

железобетонного колодца 1. Решетка обеспечивает очистку от крупных примесей: веток, частиц земли, песка, бытового мусора. Периодически ре­шетки необходимо очищать вручную. С решеток воды самотеком поступает в верхнюю часть фильтрующего патрона 6, где происходит механическая очистка воды от крупных взвесей и пленок нефтепродуктов. Верхняя часть фильтрующего патрона заполнена полиэфирным волокном. Далее, ливневый СВ, прошедшие предварительную механическую очистку поступает в ниж­нюю часть фильтр-патрона 7, заполненного опадом смешанной листвы. За­тем, после прохождения сорбционной загрузки очищаемая СВ, проходя че-

13

рез сетку 8, отводится через выходной патрубок 10. На основании данных по расходу ливневых СВ (156,72 м3/ час) установлено время работы сорбцион-ной загрузки до момента «проскока» (5054,17~7мес), а также технические характеристики очистного оборудования Рассчитанное значение гидравли­ческого сопротивления (0,114 кг/м∙с2) для выбранной конструкции филь­трующего патрона свидетельствует о соответствии параметров установки для очистки ливневых СВ.

Проведены исследования токсичности ливневых СВ предприятия до и после очистки на тест-объектах *Paramecium caudatum* и *Daphnia magna.* Установлено, что показатель полулетальной кратности разбавления (Кр50), при использовании тест-объекта *Paramecium caudatum* до очистки составля­ет 1,4, а после очистки снижается до 0.

Для утилизации отработанного СМ предложен термический метод сжигания в печах с пульсирующем горением. Методом рентгенофлуорес-центного анализа установлен состав и рассчитан класс опасности золы, об­разующейся в результате сжигания отработанного ЛО.

**В шестой главе** представлен расчет величины эколого-

экономического ущерба при внедрении фильтрующего патрона с сорбцион-ной загрузкой на основе смешанного листового опада для очистки ливневых СВ филиала АО «КМПО»-ЗМЗ. Для расхода СВ 156,72 м3/ час и при началь­ной концентрации Feобщ. = 0,145 мг/ дм3 эколого-экономический ущерб со­ставил 2725 руб/год.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Изучены механизмы и закономерности процесса очистки вод от  
ионов железа с использованием растительного СМ на основе ЛО различных  
пород деревьев: березы повислой (*Betula pendula*); дуба черешчатого  
(*Quercus robur*); а также смешанных пород деревьев. Установлены макси­  
мальные значения статической и динамической сорбционной емкости ЛО  
различных пород деревьев по отношению к ионам железа.

2. Показано, что величина сорбционной емкости ЛО по отношению к

Fe общ. увеличивается с ростом рН модельных растворов до 6,0±0,5 - на 4-9 % и уменьшается с повышением температуры в интервале от 273 К до 333 К на 7 – 8%.

3. Полученные экспериментально изотермы сорбции обработаны в  
рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ, Темкина и Френкеля-Хелси-  
Хилла. Определено, что наивысший коэффициент корреляции достигается  
при описании процесса моделью Ленгмюра (0,848 – 0,988). Изотермы сорб­  
ции соответствуют I типу, характерному для микропористых адсорбентов.

14

Исследована кинетика сорбционного процесса, свидетельствующая о том, что в качестве лимитирующей стадии выступает химическая реакция.

1. Установлено, что модификация ЛО слабыми растворами серной и ук­сусной кислот способствует увеличению степени очистки от Feобщ на 2-16 %, об­работка ЛО в потоке ВЧЕ плазмы в среде аргон-воздух, аргон-пропан – на 2,9-8,4 %, коронообработка СМ в течение 45 сек при Uпол = 30 кВ – на 1,6-11,4 %.
2. Установлено, что сорбция ЛО в динамических условиях позволяет достичь максимального извлечения Feобщ. Полученные результаты степени очистки (93-96%) подтверждают возможность использования данного мето­да очистки СВ в промышленной практике.
3. Проведены опытно-промышленные испытания по очистке ливневых СВ филиала АО «КМПО»-ЗМЗ с использованием фильтрующего патрона с сорбционной загрузкой на основе смешанного ЛО. Проведённый токсиколо­гический анализ показал, что при использовании в качестве тест-объекта *Paramecium caudatum* значение показателя полулетальной кратности разбав­ления (Кр50) снижается с 1,4 до 0. Установлен состав золы, образующейся после сжигания отработанного СМ, а также рассчитано, что зола относится к 4-му класс опасности.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССРЕТАЦИИ ОПУБИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ: Статьи, опубликованные в журналах, входящих в перечень Scopus.

1. Alekseeva A.A. The use of leaves of different tree species as a sorption material  
for extraction of heavy metal ions from aqueous media / A.A. Alekseeva, D.D.  
Fazullin, D.A. Kharlyamov, G.V. Mavrin, S.V. Stepanova, I.G. Shaikhiev, **A.S.  
Shaimardanova** // International Journal Of Pharmacy & Technology. – 2016. –  
Vol. 8 – No. 2. – P. 14375 – 14391.

Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

2. **Шаймарданова А.Ш.** Использование химических реагентов для увеличе­  
ния сорбционной емкости листового опада по отношению к ионам железа  
(II) / А.Ш. Шаймарданова, С.В. Степанова // Известия Уфимского научного  
центра РАН. – 2015. – № 3. – С.31 – 35.

3. **Шаймарданова А.Ш.** Влияние параметров плазменной обработки на  
сорбционные свойства березового опада по отношению к ионам железа /  
А.Ш. Шаймарданова, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев // Вестник Казанского  
технологического университета – 2015. – Т 18. – №15. – С 253 – 256.

4. **Шаймарданова А.Ш.** Физико-химические основы удаления ионов железа  
из модельных растворов березовым опадом / А.Ш. Шаймарданова, С.В. Сте­  
панова, И.Г. Шайхиев // Вода: химия и экология. – 2016. – №1. – С 53 – 59.

15

Прочие публикации:

1. **Шаймарданова А.Ш.** Использование листового опада в качестве сорбци-онного материала по отношению к ионам железа / А.Ш. Шаймарданова, С.В. Степанова // Научно-исследовательские публикации: природа, экология и народное хозяйство. – 2015. – Т. 1. – № 2 (22). – С. 79 – 81.
2. **Шаймарданова А.Ш.** Оценка риска угрозы здоровью человека при попа­дании ионов железа в водные объекты / А.Ш. Шаймарданова, С.В. Степано­ва // Вестник НЦБЖД. – 2015. – № 4 (26).– С 145 – 147.
3. **Шаймарданова А.Ш**., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Физико-химические условия сорбции ионов железа (II, III) смешанным листовым опадом / А.Ш. Шаймарданова, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев // Сборник докладов между­народной научно-технической конференции «Энерго-и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружаю­щей среды». – Белгород, 2015. – С 138 – 141.
4. **Шаймарданова А.Ш.** Удаление ионов Fe (II) из модельных растворов листовым опадом / А.Ш. Шаймарданова, С.В. Степанова // Сборник научных трудов молодых ученых, аспирантов, студентов и преподавателей. Шестой молодежный экологических конгресс «Северная пальмира». – Спб, 2014. – С. 216 – 218.
5. **Шаймарданова А.Ш.** Влияние химических реагентов на адсорбционно-структурные характеристики целлюлозосодержащего материала по отноше­нию к ионам железа (II) / А.Ш. Шаймарданова, С.В. Степанова// Сборник докладов III Международной молодежной научной конференции «Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов». – Бел­город, 2015. – С 97 – 101.

10. **Шаймарданова А.Ш.** Исследование влияния химической модификации  
листового опада на его сорбционные свойства методом ИК-спектроскопии /  
А.Ш. Шаймарданова, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев // Материалы Всерос­  
сийской научно-технической конференции, посвященной 50-летию города  
Нижнекамск «Перспективы развития и современные проблемы образования,  
науки и производства». – Нижнекамск, 2016. – С. 296 – 298.

16