

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Кириї Світлана Олександрівна

УДК 628.103:628.161.3:661.862:669.715

ДИСЕРТАЦІЯ

**Реагенти водоочищення на основі відходів глиноземного
виробництва**

05.17.21 – технологія водоочищення

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ С.О. Кириї

Науковий керівник Астрелін Ігор Михайлович, доктор технічних наук,
професор, заслужений діяч науки і техніки України

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Кириї С.О. Реагенти водоочищення на основі відходів глиноземного виробництва. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.21 «Технологія водоочищення». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена створенню та дослідженню реагентів водоочищення на основі відходів глиноземного виробництва «червоний шлам», перевірці їх ефективності та створенню технологічної послідовності очищення стічних вод органічними забрудниками різної природи синтезованими реагентами водоочищення.

В дисертації представлено та обґрунтовано принцип створення реагентів водоочищення як коагулянтів (у твердій та рідкій формі) та як сорбційних матеріалів. Показано та обґрунтовано вибір червоного шламу як сировини для синтезу таких реагентів.

Встановлено раціональні умови отримання твердого комплексного залізо-алюмінієвого коагулянту (ТК) частковою кислотно-термічною активацією при недостатчі кислоти: масове співвідношення кислоти до шламу 0,5:1; температура 150 °С; тривалість синтезу 60 хв. Виявлено, що в отриманому продукті внаслідок часткового переведення оксидної форми металів у хлоридну, лише частина металів гідролізує, решта діє як замутнювач, збільшуючи центри кристалізації, проте зумовлює необхідність збільшення дози коагулянту.

Встановлено раціональні умови отримання рідкого комплексного залізо-алюмінієвого коагулянту (РК) кислотною активацією червоного шламу хлоридною або сульфатною кислотою: масове співвідношення кислоти до шламу 1:1, температура синтезу 100 °С, тривалість 60 хв. Виявлено, що отриманий продукт містить 10% в перерахунку на оксид заліза та 2,6 % в

перерахунку на оксид алюмінію. Елементарний склад РК за основними компонентами визначено рентгенофлуорисцентним методом, що характеризувався наступним хімічним складом (за основними компонентами): коагулянт РК(SO₄) – Fe – 83,24%, Al – 1,95%; Ti – 1,44%, а РК(Cl) – Fe – 82,87%, Al – 5,12%, Ti – 0,98%, Ca – 1,78%.

При застосуванні ТК в процесах очищення стічних вод, що містять органічні поллютанти різної природи виявлено високу ефективність видалення таких домішок, проте при високих дозах (200 мг/дм³), а також, що при максимальному ступені видалення забрудників досягається мінімальний вміст залишкового заліза (вміст якого суворо контролюється як нормативами на скид до каналізації, так і у виробничих циклах різних підприємств, зокрема текстильних), тому тривалість коагуляції не має перевищувати 6 годин, оскільки тоді відбувається вторинне забруднення води через перетворення аморфної форми осаду в кристалічну.

Встановлено високу ефективність застосування РК для природної органіки (94%) та синтетичної органіки, а саме барвників, ефективність вилучення яких складає близько 99,7%. Також досліджено дозу РК для видалення кольоровості в порівнянні з відомими товарними коагулянтами (сульфатом алюмінію та хлоридом заліза) та встановлено його конкурентоспроможність як коагулянту.

Для можливості здійснення глибокої очистки води, яка передбачається технологічним режимом запропоновано використання реактантів на основі червоного шламу як сорбентів. З метою синтезу сорбентів з червоного шламу з підвищеною сорбційною здатністю по відношенню до органічних поллютантів одержано сорбційний матеріал (СМ) як симбіоз активованого вугілля і підготовлених зразків червоного шламу (РК) з припущенням на виявлення синергізму сорбційних властивостей нових реактантів.

Виявлено раціональні умови отримання сорбційного матеріалу СМ: отримання розчину кислотної активації червоного шламу у вигляді хлоридів (або сульфатів) заліза та алюмінію (РК), з наступним просочуванням

активованого вугілля марки Filtrasorb 300 та осадженням солей заліза та додаванням розчину аміаку з подальшою термообробкою парою за температури 320 °С. За зольністю визначено вміст в СМ оксидів заліза та алюмінію, який склав 10%.

Для встановлення сорбційних властивостей СМ досліджено його морфологію та виявлено, що компоненти червоного шламу закріплюються в порах активованого вугілля. ЕСЕМ-методом було проведено картографічне дослідження та встановлено, що основними компонентами просочування є залізо та алюміній, які рівномірно розподілені по поверхні вугілля, та слідові концентрації Са, Ті.

Низькотемпературною сорбцією-десорбцією встановлено структурні характеристики СМ за моделями Ленгмюра, Дубініна-Радушкевича, Баретт-Джойнера-Халенди та Ховарда Кавазоє. Встановлено, що питома площа поверхні синтезованого СМ в порівнянні з вихідним активованим вугіллям Filtrasorb 300 (АВ) за Ленгмюром та Дубініном-Радушкевичом дещо зменшилась з 1663 м²/г до 1491 м²/г. Також встановлено незначну кількість мезопор, яка також дещо знизилась для СМ, а середній діаметр пор зменшився від 1,4 нм до 1,32 нм за рахунок часткового блокування пор компонентами червоного шламу.

В результаті математичної обробки ізотерм сорбції водного розчину п-хлораніліну встановлено незначне зростання питомої площі поверхні в порівнянні з АВ, що зумовлено збільшенням кількості активних центрів на поверхні сорбенту внаслідок наявності, окрім оксидів заліза, інших домішок.

За методом Бема було здійснено визначення наявності поверхневих груп для АВ та СМ. Встановлено, що при закріпленні оксидів заліза та алюмінію на поверхні активованого вугілля підвищується його аніонна сорбційна обмінна ємність внаслідок формування карбоксильних та фенольних груп, що сприяє більш повному захопленню органічних забрудників на поверхні матеріалу.

Запропоновано механізм закріплення компонентів червоного шламу на поверхні активованого вугілля, а саме через розкриття лактонних груп та

утворення зв'язку з сполуками заліза, що підтверджується встановленням наявності поверхневих груп та підвищення АСОЄ у 1,15 раза, а також збільшенням фенольних та карбоксильних груп; а також за рахунок донорно-акцепторної взаємодії між електронною густиною ароматичних кілець біля гетероатомів.

Після встановлення поверхневих груп та структурних характеристик, для визначення сорбційних закономірностей адсорбції полютантів різної природи отримані експериментальні дані ізотерм проаналізовано моделями Ленгмюра, Фрейндліха та Тьомкіна. Встановлено високу ефективність СМ по відношенню до ПОР, оскільки гранична сорбція складає 57,8 ммоль/г, що в 23,7 рази вище в порівнянні з АВ F300. При видаленні синтетичних ПАР спостерігається підвищення граничної сорбції в 2,6 разів в порівняння з АВF300.

Виявлено, що СМ є ефективним при сорбції органічних барвників як катіонного типу, на прикладі барвника метиленового синього так і аніонного – на прикладі барвника активного яскраво-блакитного КХ, оскільки гранична сорбція збільшується в порівнянні з товарним вугіллям в 1,12 разів для метиленового синього та в 2,54 рази для активного яскраво-блакитного КХ. В той же час, у випадку аніонного барвника (конго-червоний) зменшується у 12,2 разів. Константа Фрейндліха свідчить про сприятливі умови для СМ, а енергія за Тьомкіним про фізичну сорбцію.

На основі отриманих закономірностей, структурних, сорбційних характеристик було досліджено раціональні умови ведення сорбційних процесів, а саме вилучення як природної, так і синтетичної органіки.

Встановлено високу ефективність СМ для природної органіки, оскільки вже при дозі 4 г/дм³ досягається ступінь вилучення 98,8%, що у 4,2 рази більше від товарного активованого вугілля, що пов'язано із перезарядкою поверхні при модифікуванні компонентами червоного шламу. Що стосується органічних барвників, то при видаленні, наприклад, активного яскраво-блакитного КХ доза має бути підвищена до 10 г/дм³, тоді ступінь його

видалення сягає 97,4%, що у 1,98 раз більше ефективності активованого вугілля. Найгірше ж видаляються синтетичні органічні речовини на прикладі поверхнево-активної речовини ОП-10, де доза сорбційного матеріалу має бути підвищена до 12 г/дм³, при якій досягається ступінь вилучення ПАР на 75%, що на 18% більше ефективності товарного активованого вугілля .

Крім дози сорбенту, встановлено також тривалість процесу сорбції. Найефективнішим процесом є вилучення природної органіки на 91% за 0,5 год, що є у 11,7 разів ефективніше ніж товарне активоване вугілля. З метою підвищення ефективності тривалість процесу необхідно збільшити для барвника Активний блакитний КХ до 2 год, тоді ступінь вилучення сягає 93%, що у 1,6 разів більше активованого вугілля. ПАР ОП-10 видаляється найгірше, тривалість процесу має бути збільшена до 3,5 год, при чому ступінь вилучення досягається 84%, що у 1,55 разів більше товарного активованого вугілля за тих же умов.

На основі встановлених раціональних параметрів ведення процесів коагуляції та сорбції запропоновано раціональну технологічну послідовність застосування отриманих реагентів, в якій передбачено використання 3 продуктів, які були синтезовані, а саме: РК які були отримані кислотною активацією ЧШ і використовується на стадії коагуляції; ТК який був отриманий частковою кислотною активацією також використовується на стадії коагуляції залежно від умов; СМ, який отримують на основі активованого вугілля та РК, і який використовується на стадії сорбції для доочищення води.

Було проведено оцінку економічної ефективності використання отриманих реагентів у водоочищенні та пораховані основні техніко-економічні показники. Так, встановлена питома собівартість отриманих реагентів за кг продукції становила 9 грн 10 коп для РК та майже 89 грн для СМ в порівнянні з відомими товарними продуктами сульфат алюмінію 15 грн та АВ F300 196 грн відповідно. Економічний ефект від застосування синтезованих реагентів становить 9 437,6 грн для РК та 276 968 грн для СМ,

що свідчить про доцільність застосування таких реагентів у порівнянні з використанням відомих товарних продуктів.

Наукові положення, а також результати експериментальних досліджень використано в навчальному курсі «Технологія та обладнання очищення стічних вод» у лабораторних роботах «Особливості очищення стічних вод від органічних сполук сорбційним реагентом на основі відходів глиноземних виробництв», та «Вплив основних параметрів на ефективність коагуляції та визначення оптимальної дози отриманого коагулянту» при підготовці магістрів та спеціалістів на кафедрі ТНР, В та ЗХТ КПІ ім. Ігоря Сікорського за спеціалізацією «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» із двома відповідними актами впровадження лабораторних робіт в навчальний процес.

Перевірку ефективності дослідних зразків створених сорбційних матеріалів випробувано в умовах функціонування діючих виробництв, що підтверджено відповідними актами впровадження. Практичні результати роботи захищено 1 патентом України на корисну модель.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що на основі детального дослідження специфіки отримання, кількісного і якісного складу червоного шламу Миколаївського глиноземного заводу запропоновано шляхи переробки відходу у реагенти водоочищення з коагуляційними та сорбційними властивостями для очищення стічних вод від забруднень органічними речовинами.

Вперше встановлено, що в результаті нанесення на поверхню активованого вугілля оксидів заліза, отриманих з відходів глиноземного виробництва кількість аніонних груп збільшується на 13% через збільшення на 50% карбоксильних груп та на 62,5% фенольних груп з розривом зв'язків у лактонних групах, що сприяє підвищенню ефективності сорбції за рахунок збільшення позитивного заряду поверхні та виникнення додаткової взаємодії поверхневих функціональних груп матеріалу з молекулами забрудника.

Запропоновані шляхи підвищення ефективності СМ для вилучення з води природних органічних речовин та синтетичних органічних речовин (аніонний барвник активний яскраво-блакитний КХ) на 75,3% та 48,3% відповідно в порівнянні з АВФ300, що обумовлено виникненням неспецифічних дисперсійних та індукційно-електростатичними сил між компонентами системи.

Встановлено, що використання в якості модифікатора кислотного розчину активації червоного шламу є більш ефективним і економічно доцільним реагентом в порівнянні з товарним реагентом. Виявлено зменшення питомої площі поверхні СМ на 9,6% в порівнянні з АВ за рахунок часткового блокування перехідних транспортних пор модифікатором, в результаті чого спостерігається пришвидшення кінетики сорбції органічних забрудників на отриманому матеріалі.

Ключові слова: реагенти водоочищення, комплексні коагулянти, сорбційні матеріали, промислові відходи, червоний шлам, стічні води.

Список публікацій здобувача

1. Kyrii S., Kosogina I., Astrelin I. (2015). The Efficiency of Coagulation Treatment Wastewater by Reagent Obtained from Waste Alumina Production. Research bulletin of National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute", 6 (104), 95–101. (Особистий внесок здобувача: проведення синтезу коагуляційних реагентів з глиноземних відходів та аналіз даних, отриманих при перевірці їх коагуляційної ефективності, підготовка статті).
2. Kyrii S., Kosogina I., Astrelin I., Mosiuk V. (2017). Utilization of "red mud" being a part of new effective adsorbent in water treatment. Journal Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News, 1, 3 – 11.) (Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів та написання статті).
3. S.O. Kyrii, I.V. Kosogina, I.M. Astrelin, L.S. Obodenko. (2018). Investigation of the properties of activated carbon modified by wastes of alumina

production. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2, 70- 78. (Особистий внесок здобувача: проведення модифікації активованого вугілля та його випробування, обговорення результатів та написання статті).

4. Fedenko Yu., Kyrii S., Miakushko L., Pechonchuk I. (2018). Regularities of coagulation purification of natural water by coagulants based on iron (III) chloride. *Slovak international scientific journal*, 21, 11-13. (Особистий внесок здобувача: обговорення отриманих результатів, аналіз літературних даних).

5. S. Kyrii, A. Tyvonenko, I. Kosogina, T. Dontsova, I. Astrelin, O. Melnichuk. (2018). A comparison of carbon-containing and clay sorption materials and (nano)composites based on them. *Norwegian Journal of development of the International Science*, 25, 19-27. (Особистий внесок здобувача: обговорення результатів, написання та подання статті).

6. Kyrii S., Krimets G., Kosogina I., Astrelin I., Fedorenko O. Applying AOPs for antibiotics extraction from wastewater. (2019). *Norwegian Journal of development of the International Science*, 26, 26-31. (Особистий внесок здобувача: обговорення результатів, написання та подання статті).

7. Патент України на корисну модель № 90780 Україна, МПК (2006.01) C02F 11/14. Спосіб отримання реагенту з червоних шламів для очищення стічних вод: Нечипорук С.О., Косогіна І.В., Астрелін І.М., Верещук Н.В. Заявка № u201315599 від 31.12.2013. Опубл. 10.06.2014, Бюл. №11. (Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні формули винаходу).

8. Нечипорук С.О., Косогіна І.В. (2014). Отримання реагенту з червоних шламів для очищення стічних вод. Збірка тез доповідей V Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю “Вода в харчовій промисловості”, Одеса, 135 –136.

9. Нечипорук С.О., Косогіна І.В., Кирієнко О.Ю. (2014). Використання в технології водоочищення реагенту синтезованого з відходів. Збірка тез доповідей V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 190.

10. Кирій С.О., Косогіна І.В., Коновалова А.С. (2015). Вплив тривалості коагуляції на ефективність очищення стічних вод. Збірка тез доповідей Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології”, Дніпропетровськ, 33 – 34.

11. Kyrii S., Kosogina I., Astrelin I. (2015). Investigation duration of coagulation treatment on the recovery of organic components from wastewater. Сборник материалов Международной научно-практической конференции “Вода для жизни”, Чкалов, Таджикистан, 124–125.

12. Кирій С.О., Косогіна І.В., Носік В.В. (2016). Застосування коагуляційного реагенту, отриманого з промислових відходів у технології водоочищення. Збірка матеріалів III Міжнародної науково-практичної конференції “Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти”, Київ, 94 - 96.

13. Кирій С.О., Косогіна І.В., Ободенко Л.С. (2016). Використання сорбенту синтезованого з промислових відходів у технології водоочищення. Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 196.

14. Кирій С.О., Косогіна І.В., Ободенко Л.С. (2016). Новий коагуляційний реагент у технології очищення стічних вод. Збірка тез доповідей I Всеукраїнської науково-методичної конференції “Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи”, Шостка, 28–29.

15. Кирій С.О., Астрелін І.М., Косогіна І.В. (2016). Новий ефективний сорбент для видалення барвників зі стічних вод. Збірка матеріалів IV Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні і прикладні та промислові аспекти» “Чиста вода 2016”, Київ, 103-104.

16. Кирій С.О., Косогіна І.В. (2017). Дослідження нового реагенту синтезованого з відходів алюмінієвої промисловості «червоний шлам». Збірка тез доповідей VIII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів, Одеса, 75-77.

17. Кирий С.О., Косогіна І.В., Ободенко Л.С. (2017). Модифікація активованого вугілля компонентами червоного шламу. Перший том збірника тез доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», Дніпро, 54-55.

18. Косогіна І.В., Астрелин І.М., Кирий С.О., Носик В.В. (2017). Синтез композиционных сорбентов из активированного угля и отходов глиноземных производств. Сборник Материалов V Международного Водного Форума «Водные ресурсы и климат», 2 ч, Белорусь, Минск, 83 - 87.

19. Кирий С.О., Косогіна І.В., Нечипорук Д.О. (2017). Перевірка ефективності сорбційних матеріалів, отриманих на основі “червоного шламу”. Proceedings of the V International Scientific and Technical Conference “Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects”, Kyiv, 124-125.

20. Kyrii S., Maletskyi Z. (2017). Influence of synthesis conditions on properties of Al-based fine particle adsorbent. Book of abstracts III Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and sorption processes and technologies”, Kyiv, 162-163.

21. Кирий С.О., Косогіна І.В., Нечипорук Д.О. (2018). Перевірка ефективності сорбційного матеріалу, модифікованого відходами глиноземних виробництв. Збірка тез доповідей VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 104.

22. Kyrii S., Maletskyi Z. (2018). NOM adsorption by Heated Aluminum Oxide Particles (HAOP) obtained at different temperature, pH and synthesis time. Book of abstracts II International Scientific and Technical Conference “Future prospects and reality towards waterproofing technologies”, Kyiv, 114-116.

23. Svitlana Kyrii, Iryna Kosogina. (2018). Study of activated carbon modified with red mud. Book of abstracts 4th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST 2018) & 2nd International Conference on Innovations in Natural Science and Engineering, Kiev, 112.

24. Кирий С.О., Косогіна І.В., Нечипорук Д.О. (2018). Дослідження реагенту водоочищення синтезованого з відходів глиноземних виробництв на

стічних водах забруднених барвниками. Збірка матеріалів IV Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», Шостка, 140-143.

25. S.O. Kyrii, D.O. Nechyporuk, I.V. Kosogina, T.A. Dontsova. (2019). Studying the red mud properties as sorbent. Международная конференция «Современные тенденции в развитии водоснабжения и водоотведения», посвященная 145-летию юбилею УП «Минскводоканал» 13-14 февраля 2019 года.

26. S.O. Kyrii, I.V. Kosogina, M.P. Osmuk, K.V. Okhrimenko. (2019). The study of copper removal by activated carbon modified with red mud. International Scientific and Technical Conference of Young Scientists “Innovation Materials and Technologies”, Republic of Belarus, Minsk, 166-168.

ANNOTATION

Kyrii S.O. Water purification reagents based on waste of alumina production. – Qualifying scientific work with the manuscript copyright.

The thesis for a candidate of technical sciences degree by the specialty 05.17.21 "Technology of water purification". - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2019.

The thesis is devoted to water purification reagents based on wastes of alumina production (red mud) creation and research, checking their efficiency and creation a technological sequence of wastewater treatment from organic pollutants of various nature by synthesized water purification reagents.

The principle of creating water purification reagents as coagulants (in solid and liquid form) and as sorption materials are presented and substantiated in the thesis. The choice of red mud as a raw material for the synthesis of such reagents is shown and grounded.

Rational conditions for obtaining a solid complexed iron-aluminum coagulant (TK) by partial acid-thermal activation with acid deficiency was established: the mass ratio of acid to the red mud is 0,5: 1; temperature 150 °C; synthesis duration 60 min. It was found that in the resulting product due to the partial conversion of the oxide form of metals into chloride, only a part of the metals hydrolyzes, the remainder acts as a damping agent, increasing the centers of crystallization, but necessitates an increase in the coagulant dose.

The rational conditions for obtaining liquid complexed iron-aluminum coagulant (PK) by acid activation of red mud with chloride or sulfate acid are established: mass ratio of acid to red mud 1:1, synthesis temperature 100 °C, duration 60 minutes. It was found that the obtained product contains 10% in terms of iron oxide and 2,6% in terms of aluminum oxide. The elemental composition of the PK according to the main components was determined by X-ray fluorescence method, characterized by the following chemical composition (according to the main components): coagulant of PK(SO₄) - Fe - 83,24%, Al - 1,95%; Ti - 1.44%, and PK(Cl) - Fe - 82.87%, Al - 5.12%, Ti - 0.98%, Ca - 1.78%.

When using TK in the processes of wastewater treatment containing organic pollutants of different nature, high efficiency of removal of such impurities is detected. However, it requires high doses (200 mg/l). It was established the maximum degree of removal of contaminants, with the minimum content of residual iron (content of which strictly controlled both by discharges to sewage and in production cycles of various enterprises, in particular, textile). Therefore, the duration of coagulation should not exceed 6 hours, because then there is secondary pollution water through the conversion of an amorphous form of precipitate into a crystalline.

The effectiveness of PK using for natural organic is 94% and synthetic organic, namely dyes, with an efficiency of removal of which is about 99,7%. Also, the dose of PK for the color removal was investigated in comparison with known product coagulants (aluminum sulfate and iron chloride) and its competitiveness as a coagulant was determined.

For the possibility of advanced water purification, which is required by the technological regime, the use of reagents based on red mud as sorbents is proposed. In order to synthesize sorbents from red mud with high sorption ability in relation to organic pollutants, sorption material (CM) as a symbiosis of activated carbon and prepared samples of red mud (PK) was obtained with the assumption that synergism of sorption properties of new reactants was detected.

It was found the rational conditions for obtaining sorption material CM: obtaining the solution of acidic activation of red mud in the form of chlorides (or sulfates) of iron and aluminum (RK), followed by impregnation of activated carbon Filtrasorb 300 and precipitation of iron salts and addition of a solution of ammonia, followed by heat treatment with steam at temperature 320 °C. The content of iron oxides and aluminum oxides in the CM was determined to be as much as 10%.

To establish the CM sorption properties, its morphology was investigated and it was found that the components of red mud are fixed in the pores of activated carbon. Using the ESEM method, a mapping study was conducted and found that the main components of impregnation are iron and aluminum, which are evenly distributed along the surface of the carbon, and trace concentrations of Ca, Ti.

By low-temperature sorption-desorption has established the structural characteristics of CM with Langmuir, Dubinin-Radushkevich, Barrett-Joeyer-Khalenda and Howard Kavazoe models. It was established that the specific surface area of the synthesized CM in comparison with the activated carbon Filtrasorb 300 (AB) by Langmuir and Dubinin-Radushkevich reduced somewhat from 1663 m²/g to 1491 m²/g. Also, an insignificant amount of mesopore was found, which also slightly decreased for CM, and the average pore diameter decreased from 1,4 nm to 1,32 nm due to partial pores blocking with red mud.

As a result of the mathematical treatment of the sorption isotherms of the aqueous solution of p-chloraniline, a slight increase in the specific surface area compared with AB was determined, due to an increase in the number of active centers on the sorbent surface due to the presence of other oxides of iron and other impurities.

By Boehm method was determined the presence of surface groups for AB and CM. It was established that when fixing iron oxides and aluminum on the surface of activated carbon, its anion sorption exchange capacity increases as a result of the formation of carboxylic and phenolic groups, which contributes to more complete capture of organic pollutants on the material surface.

The mechanism of fastening of components of red mud on the surface of activated carbon is proposed, namely, through the disclosure of lactone groups and the formation of the connection with iron compounds, which is confirmed by the establishment of presence of surface groups and an increase of ACOE by 1.15 times and an increase in phenolic and carboxylic groups; as well as due to the donor-acceptor interaction between the electronic density of aromatic rings near the heteroatoms.

After the establishment of surface groups and structural characteristics, the experimental data of the isotherms obtained from the Langmuir, Freundlich and Temkin models were obtained for the determination of the sorption patterns of the adsorption of the various pollutants of different nature. The high efficiency of VCM in relation to the NOM is established since the limiting sorption is 57,8 mmol/g, which is 23,7 times higher compared to AB F300. When removing synthetic surfactants, an increase in marginal sorption is observed 2,6 times compared with ABF300.

It was found that SM is effective in sorption of organic dyes as a cationic type, for example, methylene blue and anionic dye, for example, active bright blue HF, since the limiting sorption increases in comparison with carbon in 1,12 times for methylene blue and in 2,54 times for the active bright blue HF. At the same time, in the case of anionic dye (Congo-red) decreases by 12,2 times. The Freundlich constant indicates favorable conditions for CM and Temkin's energy for physical sorption.

On the basis of the received regularities of structural-sorption characteristics, the rational conditions for conducting sorption processes, namely the removal of both natural and synthetic organic matter, were investigated.

The high efficiency of CM for natural organic matter is established, since already at a dose of 4 g/l the degree of extraction is 98,8%, which is 4,2 times more than the commodity activated carbon, which is related to recharging the surface when modifying the components of the red mud. Regarding organic dyes, the removal of active bright-blue HF dose should be increased to 10 g/l, then the degree of its removal reaches 97,4%, which is 1,98 times the efficiency of activated carbon. Worse still, synthetic organic substances are removed on the example of the surfactant OP-10, where the dose of the sorbent material should be raised to 12 g/l, at which the degree of sequestering of surfactant is reached by 75%, which is 18% more efficient than the commodity activated carbon.

In addition to the dose of the sorbent, the duration of the sorption process is also established. The most effective process is the removal of NOM by 91% for 0,5 h, which is 11,7 times more efficient than commodity activated carbon. In order to increase the efficiency of the process, it is necessary to increase the process time for the dye Active bright blue HF up to 2 hours, then the degree of withdrawal reaches 93%, which is 1,6 times more activated carbon. Surfactant OP-10 is removed worst, the process duration should be increased to 3,5 hours, with the degree of withdrawal achieved 84%, which is 1,55 times more commodity activated carbon under the same conditions.

Based on the established rational parameters of the coagulation and sorption processes, we proposed a rational technological sequence of application of the obtained reagents, which involves the using of 3 products that were synthesized, namely: PK which were obtained by acid activation of the red mud and used in the coagulation stage; The TK obtained by partial acid activation is also used in the coagulation stage, depending on the conditions; CM, which is obtained on the basis of activated carbon and PK and which is used at the stage of sorption for water purification.

It was estimated the economic efficiency of using the obtained reagents in water treatment, technical and economic indicators were calculated. Thus, the specific cost of the reagents received per/kg of products was set at 9 UAH 10 coins for PK and

almost UAH 89 for CM in comparison with the known products of aluminum sulfate 15 UAH and ABF300 196 UAH respectively. The economic effect for the PK is almost UAH 6000, for CM UAH 279 463, which proves the feasibility of using such reagents in comparison with the use of known commodity products.

Scientific provisions, as well as the results of experimental research, have been used in the training course "Technology and equipment for wastewater treatment" in laboratory works "Features of sewage treatment from organic compounds by sorption reagent based on waste from alumina production", and "Influence of main parameters on coagulation efficiency and determination the optimal dose of coagulant obtained "during the preparation of masters and specialists on the specialty "Chemical technologies of inorganic substances and water purification" with two relevant acts of the introduction of laboratory work into the educational process.

The efficiency verification of the prototype samples of the created sorption materials has been tested in the conditions of the functioning of the existing production, which is confirmed by the relevant implementation acts. Practical results of work are protected by 1 patent of Ukraine on the utility model.

The scientific novelty of the obtained results is that on the basis of a detailed study of the specificity of the quantitative and qualitative composition of the red mud of the Mykolaiv Alumina Plant, ways of processing waste into water purification reagents with coagulation and sorption properties for purification of wastewater from pollution by organic substances have been proposed.

It was first discovered that as a result of the application of activated carbon on the surface of iron oxides derived from alumina waste, the amount of anionic groups increased by 13% due to an increase of 50% carboxyl groups and 62,% phenol groups with bond breakage in lactone groups, which contributes to the increase of the sorption efficiency by increasing the positive charge of the surface and the emergence of additional interaction of the surface functional groups of the material with the pollutant molecules.

The ways of improving the efficiency of CM for the removal of natural organic matter and synthetic organic substances from the water (anionic dye active bright blue HF) by 75,3% and 48,3% respectively, compared with ABF300, due to the emergence of nonspecific dispersion and induction-electrostatic forces between components of the system.

It has been established that the use of an acidic solution of activation of red mud as an acid modifier is a more efficient and economically viable reactant in comparison with the product reagent. The decrease in the specific surface area of the SM surface was detected by 9,6% in comparison with the AB due to the partial blocking of the transition transport portions by the modifier, which resulted in an acceleration of the kinetics of the sorption of organic shafts on the material obtained.

Key words: water purification reagents, complex coagulants, sorption materials, industrial waste, red mud, wastewater.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І	
ТЕРМІНІВ.....	23
ВСТУП	24
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ	
ГЛИНОЗЕМНИХ ВИРОБНИЦТВ ТА ВИКОРИСТАННЯ ЇХ В	
ТЕХНОЛОГІЇ ВОДООЧИЩЕННЯ.....	31
1.1 Характеристика відходів глиноземних виробництв.....	33
1.1.1 Хімічний, гранулометричний та мінералогічний склад	33
1.1.2 Відходи Миколаївського глиноземного заводу.....	35
1.2 Способи переробки відходів глиноземних виробництв.....	37
1.2.1 Відновлення цінних металів із відходів глиноземних виробництв .	38
1.2.2 Використання відходів глиноземних виробництв у будівельній	
промисловості	38
1.2.3 Відходи глиноземних виробництв як меліорант ґрунту.....	41
1.3 Застосування реагентів із відходів у водоочищенні.....	42
1.3.1 Застосування реагентів із вторинної сировини в коагуляційних	
процесах.....	43
1.3.2 Застосування реагентів із вторинної сировини в сорбційних	
процесах.....	44
1.4 Переваги та недоліки застосування реагентів на основі відходів	
глиноземних виробництв	50
Висновки до розділу 1.....	53
РОЗДІЛ 2. ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	56
2.1. Об’єкти дослідження	56
2.1.1 Червоний шлам	56
2.1.2 Гідролізна сульфатна кислота	57
2.1.3 Активоване вугілля.....	57
2.1.4 Органічні барвники	58

	20
2.1.5 Поверхнево-активні речовини.....	60
2.1.6 Природні органічні речовини.....	62
2.2. Методи дослідження.....	64
2.2.1. Методика отримання твердого залізо-алюмінієвого коагулянту (ТК)	64
2.2.2 Методика отримання рідкого залізо-алюмінієвого коагулянту (РК).....	64
2.2.3 Методика отримання товарних сорбційних матеріалів, синтезованих з алюмінійвмісної сировини	65
2.2.4 Методика отримання сорбційного матеріалу (СМ)	65
2.2.5 Методика отримання модифікаційного матеріалу кислотною активацією червоного шламу	66
2.2.6 Методика визначення кількості нанесеного оксида феруму (ІІІ) на СМ	66
2.2.7 Визначення структурно-сорбційних характеристик	67
2.2.8 Рентгенофазовий аналіз та ІЧ - спектроскопія	70
2.2.9 Методи визначення сорбційних характеристик	70
2.2.10 Спектрофотометричні методики визначення вмісту органічних речовин	71
2.2.11 Визначення дзета-потенціалу.....	74
2.2.12 Визначення часу капілярного всмоктування	75
2.2.13 Методика встановлення морфології та складу зразків	75
2.2.14 Методики визначення концентрацій неорганічних компонентів об'єктів дослідження.....	75

РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ

КОАГУЛЯЦІЙНИХ РЕАГЕНТІВ З ВІДХОДІВ ГЛИНОЗЕМНИХ

ВИРОБНИЦТВ..... 76

3.1 Дослідження основних характеристик твердих коагуляційних реагентів (ТК).....	76
---	----

	21
3.2 Дослідження залежності ефективності ТК від умов синтезу у водоочищенні	83
3.3. Вплив складу стічної води на ефективність застосування коагуляційного реагенту	87
3.4 Перевірка ефективності синтезованих рідких залізо-алюмінієвих коагулянтів.....	89
Висновки до розділу 3.....	93
РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НОВІТНІХ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ	96
4.1 Встановлення основних характеристик реагентів водоочищення, отриманих з алюмінійвмісної сировини	96
4.1.1 Встановлення морфології синтезованих матеріалів	96
4.1.2 Характеризація синтезованих алюмінійвмісних сорбентів PSD методом.....	100
4.1.3 Визначення вмісту алюмінію в отриманих зразках	105
4.1.4 Встановлення елементного складу сорбційних матеріалів методом дисперсійного рентгенівського аналізу (EDX).....	106
4.1.5 Встановлення характеристик зразків за часом капілярного.....	109
4.1.6 Встановлення складу отриманих сорбентів методом рентгенівської дифракції (XRD)	111
4.2 Дослідження ефективності використання отриманих алюмінійвмісних матеріалів в сорбційних процесах.....	112
4.2.1 Визначення основних параметрів сорбційних процесів HAOPs ...	112
4.2.2 Встановлення раціональних умов ведення сорбційних процесів..	115
4.2.3 Вплив умов синтезу сорбентів на адсорбційну ефективність видалення природної органіки	117
4.3 Створення та перевірка ефективності застосування сорбційних матеріалів.....	123
4.3.1 Дослідження фізико-хімічних характеристик та властивостей отриманих сорбційних матеріалів.....	125

4.3.2 Встановлення складу отриманих сорбційних матеріалів рентгенофазовим аналізом.....	132
4.3.3 Дослідження структурно-сорбційних характеристик досліджуваних зразків	134
4.4 Перевірка ефективності синтезованих з використанням червоного шламу сорбційних матеріалів	138
Висновки до розділу 4.....	159
РОЗДІЛ 5. ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ ПОСЛІДОВНОСТІ ОТРИМАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ РЕАГЕНТІВ З ЧЕРВОНОГО ШЛАМУ	165
5.1 Основні техніко-економічні показники синтезованого ТК	165
5.2 Основні техніко-економічні показники синтезованого РК.....	169
5.3 Основні техніко-економічні показники синтезованого СМ	171
5.4 Технологічна послідовність одержання та застосування отриманих реагентів.....	174
Висновки до розділу 5.....	176
ВИСНОВКИ.....	177
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	179
ДОДАТКИ.....	195

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ЧШ – червоний шлам

МГЗ – Миколаївський глиноземний завод

ПОР – Природні органічні речовини (Natural Organic Matter NOM))

AB F300 – активоване вугілля Filtrasorb 300

ПАР – поверхнево-активні речовини

СОЄ – статична обмінна ємність

КСОЄ – катіонна статична обмінна ємність

АСОЄ – аніонна статична обмінна ємність

CST – час капілярного всмоктування

EDX – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Створення нових ефективних реагентів водоочищення комплексної дії з дешевої сировини і промислових відходів є важливим з точки зору економії ресурсів. Перспективним матеріалом для отримання подібних реагентів є, зокрема, відходи різних виробництв України, у тому числі, відходи глиноземного виробництва «червоний шлам» (ЧШ), який містить велику кількість оксидів заліза (до 50%) та алюмінію (до 20%). Оскільки існуючі накопичення і складування ЧШ несуть загрозу для довкілля, його утилізаційна переробка є актуальною ще й з екологічної точки зору.

Створення теоретичних засад утилізації відходів крупномасштабного глиноземного виробництва базується на прогресивному розвитку наукової теорії коагуляційних та сорбційних процесів у забруднених системах (із залученням нових синтезованих реагентів із відходів) і є проблемою не тільки в межах України, а й у світовому вимірі.

Розроблені технології одержання реагентів з ЧШ та їх використання для очищення природних та стічних промислових вод від органічних поллютантів різного генезису не мають світових аналогів.

Запропоновані і науково обґрунтовані технологічні рішення будуть інвестиційно привабливими для хімічної та суміжних (фармацевтичної, текстильної, харчової, косметичної тощо) галузей промисловості, на підприємствах глиноземних виробництв і збагачувальних заводах України для отримання дешевого вітчизняного товарного продукту із відходів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» у відповідності до Державних Програм України, що стосуються раціонального природокористування (Закон України “Про пріоритетні напрямки розвитку науки і техніки” № 2623-III,

редакція станом на 16.01.2016 р.), в рамках державних науково-дослідних тем «Розробка новітньої ресурсозберігаючої технології утилізації та переробки відходів глиноземного та титанового виробництв у товарний продукт» (2013–2014 рр., № держреєстрації 0113U001594); «Фундаментальні закономірності синтезу багатофункціональних реагентів водоочищення хімічною активацією відходів глиноземних виробництв» (2015–2017 рр., № держреєстрації 0115U002321). Деякі експериментальні дослідження виконані в рамках академічної мобільності за міжнародним проектом Erasmus+ 231111-1С-1-2007-NO-ERASMUS-EUC-1 в Норвезькому університеті природничих наук (Norges miljø-og biovitenska plige universitet), м. Ос, Норвегія. Встановлення структури та дії модифікатора в складі реагентів водоочищення виконані в рамках українсько-білоруського науково-дослідного проекту «Гетерогенні металооксидні каталізатори для очищення стічних вод від органічних сполук» (2017–2018 рр., № договору М/20-2018, № держреєстрації 0118U004596).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи було створення технологічних засад отримання та застосування реагентів водоочищення із відходів глиноземних виробництв; оцінювання їх коагуляційних та сорбційних властивостей для використання в технології водоочищення.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

1. Визначити склад відходів глиноземних виробництв для обґрунтування раціонального методу їх переробки в реагенти водоочищення.

2. Розробити способи й встановити основні закономірності процесу отримання нових зразків реагентів водоочищення з відходів глиноземних виробництв.

3. Дослідити шляхи модифікації активованого вугілля (АВ) оксидами металів з використанням реагентів, які отримані з відходів глиноземного виробництва.

4. Встановити морфологію, структурні, коагуляційні та сорбційні характеристики отриманих реагентів та сорбентів.

5. Виявити основні закономірності очищення води від забруднень різного походження (природної та синтетичної органіки) отриманими реагентами та сорбентами.

6. Запропонувати ймовірний механізм закріплення компонентів відходів глиноземних виробництв на поверхні активованого вугілля.

7. Запропонувати технологічну послідовність застосування отриманих реагентів у водоочищенні та розрахувати основні техніко-економічні показники їх створення і використання.

Об'єкт дослідження – процеси отримання багатофункціональних реагентів та процеси перевірки ефективності їх застосування в технології водоочищення з встановленням механізмів дії отриманих реагентів.

Предмет дослідження – нативний червоний шлам ТОВ «Миколаївський глиноземний завод» (МГЗ), коагуляційні та сорбційні реагенти на його основі; модельні та природні води, забруднені органічними поліюгантами різного генезису.

Методи дослідження. В ході роботи для визначення мікроструктурних характеристик та складу червоного шламу та отриманих реагентів використано просвічуючу та скануючу електронної мікроскопії (Zeiss EVO 50, Oxford Instruments, United Kingdom), енергодисперсійний рентгенофлуоресцентий елементний аналіз та ІЧ-спектроскопію; для визначення структурно-сорбційних характеристик – низькотемпературну адсорбцію-десорбцію азоту (Quantachrome NOVA) адсорбцію водного розчину п-хлораніліну та метиленового синього, кількість поверхневих груп активного вугілля та сорбційного матеріалу визначали, використовуючи скорочену версію методу титрування за Бемом.

Вимірювання дзета-потенціалу суспензії отриманих зразків проводилося з використанням U-подібної капілярної кювети DTS1070 та прибору Zetasizer Nano Z, Malvern (United Kingdom).

Сорбційні властивості синтезованих матеріалів досліджувалися з використанням методів визначення граничної сорбції в статичних умовах з використанням шейкера PSU-20i, Biosan. Для кількісного визначення концентрації органічних речовин у воді використовували спектрофотометричний метод при довжині хвилі 254 нм (UV254) для природних органічних речовин та 225 нм для поверхнево-активних речовин на спектрофотометрі 4802 UV/VIS double beam. Визначення колірності здійснювали спектрофотометрично на спеціальному обладнанні Hach-Lange DR 3900 (USA).

Наукова новизна отриманих результатів.

1. На основі детального дослідження специфіки отримання, кількісного і якісного складу ЧШ МГЗ аргументовано раціональний режим, механізм та фізико-хімічні закономірності кислотно-термічної переробки в раціональних умовах відходів у реагенти водоочищення з коагуляційними та сорбційними властивостями для очищення промислових стічних та природних вод від забруднень органічними речовинами.

2. Вперше встановлено, що в результаті нанесення (просочення) на поверхню активованого вугілля (АВ) оксидів заліза, отриманих з відходів глиноземного виробництва, кількість аніонних груп у новому синтезованому сорбційному матеріалі (СМ) підвищується на 13% через збільшення на 50% карбоксильних груп та на 62,5% – фенольних груп з розривом зв'язків у лактонних групах, що сприяє підвищенню ефективності сорбції на СМ за рахунок зростання позитивного заряду поверхні та виникнення додаткової взаємодії поверхневих функціональних груп матеріалу з молекулами забрудника.

3. Запропоновано метод синтезу сорбційного матеріалу (СМ) модифікацією поверхні АВ оксидами металів (ферум, алюміній), отриманими з відходів глиноземних виробництв ЧШ, з підвищенням ефективності вилучення з води у 3 рази природних органічних речовин та у 2 рази

синтетичних органічних речовин (аніонний барвник «Активний яскраво-блакитний КХ») в порівнянні з товарним АВ F300. Підвищення ефективності обумовлено виникненням неспецифічних дисперсійних та індукційно-електростатичними сил між компонентами системи «СМ-забрудник».

4. Доведено, що використання в якості модифікатора АВ кислотного розчину активації ЧШ є більш ефективним і економічно доцільним реагентом в порівнянні з товарним Fe_2O_3 . Виявлено ефект пришвидшення процесу сорбції органічних забрудників у зв'язку зі зміною енергетичної неоднорідності поверхні та зміни поверхневого заряду.

Практичне значення одержаних результатів.

Встановлено, що синтезовані кислотно-термічною переробкою ЧШ реагенти коагуляційної і сорбційної дій є ефективними і рекомендовані для використання в технології водоочищення для видалення з природних та зі стічних вод органічних поллютантів різного походження.

Доведені екологічна доцільність і економічна ефективність одержання та використання нових реактантів водоочищення коагуляційної і сорбційної дії, зокрема у порівнянні з існуючими товарними продуктами.

Наукові положення, а також результати експериментальних досліджень використано в навчальному курсі «Технологія та обладнання очищення стічних вод» у лабораторних роботах «Особливості очищення стічних вод від органічних сполук сорбційним реагентом на основі відходів глиноземних виробництв», та «Вплив основних параметрів на ефективність коагуляції та визначення оптимальної дози отриманого коагулянту» при підготовці магістрів та спеціалістів на кафедрі ТНР, В та ЗХТ КПІ ім. Ігоря Сікорського за спеціалізацією «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» із двома відповідними актами впровадження лабораторних робіт в навчальний процес.

Доведено ефективність дослідних зразків створених сорбційних матеріалів в умовах функціонування діючих виробництв, що підтверджено

відповідними актами дослідного випробування та впровадження. Практичні результати роботи захищено патентом України на корисну модель.

Отримані акти впровадження наведено у Додатках.

Особистий внесок здобувача полягає в одержанні наукових та практичних результатів, що викладені в дисертаційній роботі.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології ХТФ Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського” під керівництвом д.т.н., проф., Астрелін І.М.

Робота є результатом самостійних досліджень Кириї С.О. Серед них: постановка мети та завдань роботи, узагальнення й аналіз інформації з різних наукових джерел літератури, проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів досліджень, в тому числі, при підготовці публікацій по темі дисертаційної роботи.

Обговорення результатів дослідження та формулювання висновків виконано спільно з науковим керівником та науковим керівником кафедри ТНР, В та ЗХТ, д.т.н, проф. Астрелінім І.М., науковим консультантом к.т.н., доц. Косогіною І.В., к.т.н. Малецьким З.В. та д.т.н., проф. Клименко-Мешковою Н.А.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень дисертації представлялись та обговорювались на 19 науково-технічних конференціях: V Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю “Вода в харчовій промисловості” (м. Одеса, Україна, 2014); V Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, Україна, 2014); Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології” (м. Дніпропетровськ, Україна, 2015); Международной научно-практической конференция “Вода для жизни” (г. Чкалов, Таджикистан, 2015); III Міжнародній науково-практичній конференції “Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти” (м. Київ, Україна, 2015);

VI Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, Україна, 2016); I Всеукраїнській науково-методичній конференції “Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи” (м. Шостка, Україна, 2016); IV Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні і прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, Україна, 2016); VIII Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених, аспірантів і студентів (м.Одеса, Україна, 2017); VIII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпро, Україна, 2017); V Международном Водном Форуме «Водные ресурсы и климат» (г. Минск, Беларусь, 2017); V International Scientific and Technical Conference “Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects” (м. Київ, Україна, 2017); III Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and sorption processes and technologies” (Kyiv, Ukraine, 2017); VII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, Україна, 2018); II International Scientific and Technical Conference “Future prospects and reality towards waterproofing technologies” (Kyiv, Ukraine, 2018); 4th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST 2018) & 2nd International Conference on Innovations in Natural Science and Engineering (Kyiv, Ukraine, 2018); IV Міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво» (м. Шостка, Україна, 2018), Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (г. Минск, Беларусь, 2019), International Conference Modern trends in water supply and water disposal development (Minsk, Belarus, 2019).

Обсяг та структура дисертації. Дисертаційна робота складається з п’яти розділів, переліку умовних позначень, вступу, висновків, переліку посилань зі 157 найменувань на 16 сторінках та 4 додатків на 26 сторінках. Загальний обсяг дисертації складає 208 сторінок, з них 170 основного тексту, 101 рисунок, 29 таблиць.

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ГЛИНОЗЕМНИХ ВИРОБНИЦТВ ТА ВИКОРИСТАННЯ ЇХ В ТЕХНОЛОГІЇ ВОДООЧИЩЕННЯ

Виробництво алюмінію складається з добування бокситів з подальшим їх очищенням до оксиду алюмінію методом Байєра (названим у честь Карла Байєра у 1887 році) та виплавки оксиду алюмінію до товарного алюмінію [1]. Червоний шлам (red mud) (ЧШ), який утворюється як побічний продукт в процесі вилуговування бокситів методом Байєра, є однією з головних проблем алюмінієвої промисловості з точки зору збереження ресурсів та охорони навколишнього середовища. За різними джерелами встановлено, що на 1 тону отриманого товарного продукту алюмінію утворюється від 1 до 2 тон ЧШ [2–4]. За останні 20 років з 1997 по 2017 роки у світі було виготовлено близько 750 млн. т алюмінію (рис. 1.1), а лише за 2017 рік – близько 56 млн. т [5]. Отже, щорічно у світовому вимірюванні, відповідно, утворюється від 50 до 100 млн. т. ЧШ.



Рис. 1.1 Загальна кількість виготовленого алюмінію у світі з 1997 року по 2017 рік [5]

В Україні існують два глиноземних підприємства: АТ «Запорізький виробничий алюмінієвий комбінат» (ЗАЛК) та ТОВ «Миколаївський глиноземний завод» (МГЗ). За даними Державної служби статистики України лише за 2017 рік в Україні утворилося 1 775 925 тонн відходів глиноземних виробництв [6]. Шламосховища цих підприємств, в яких складаються та накопичуються такі відходи, становлять надзвичайну небезпеку, а їх модернізація не проводилась вже багато років, що може призвести до екологічних аварій [7].

Прикладом таких аварій може бути аварія в Угорщині – екологічна катастрофа, яка сталася 4 жовтня 2010 року на алюмінієвому заводі Ajkai Timfoldgyar Zrt в районі міста Айка, що в 160 кілометрах від Будапешта. В результаті вибуху на заводі була зруйнована гребля, стримуюча резервуар з відходами. Таким чином, відбувся витік приблизно 1,1 мільйона кубометрів червоного шламу, а через прорив греблі було затоплено території трьох областей (Веспрем, Ваш і Дьйор-Мошон-Шопрон). У районі лиха угорською владою було оголошено надзвичайний стан та прозвітовано про 140 постраждалих осіб [8].

В Миколаївській області стався витік на МГЗ (2011 р.). Прорвало сховище, в результаті стався викид червоного шламу. Через морози він перетворився в пил, а через сильний вітер (так звана вітрова дефляція) його рознесло по селам області. Крім того, шламосховища є потенційними джерелами забруднення поверхневих та ґрунтових вод.

Все це зумовлює гостру необхідність пошуку шляхів утилізації відходів глиноземних виробництв. Адже утилізація таких відходів є не лише засобом зменшення антропогенного навантаження на навколишнє середовище, а є економічно привабливою, через хімічний склад останніх та їх низьку сировинну вартість.

1.1 Характеристика відходів глиноземних виробництв

Глиноземне виробництво є одним із наймасштабніших в галузі кольорової металургії, оскільки попит на алюмінієві вироби щороку зростає. Проте утворення великої кількості супутніх відходів (червоних шламів) в ході такого виробництва призводить до необхідності їх утилізації. Так, з червоним шламом втрачається до 20% оксиду алюмінію та до 200 кг оксиду натрію на кожну тонну отриманого глинозему [9].

Червоний шлам у вигляді пульпи складається у шламосховищах. Шламосховища – це спеціально побудовані наземні споруди, що призначені для зберігання і відстоювання шламів, що зазвичай займають сотні гектарів земельних площ, що спричиняє негативний вплив на екологію навколишнього середовища. Зазвичай такі шламосховища ізольовані водонепроникним шаром із ущільненої глини, полімерних матеріалів або бітума та оснащені дренажною системою для відведення стічних вод.

1.1.1 Хімічний, гранулометричний та мінералогічний склад

Хімічний склад червоного шламу залежить від хімічного складу бокситу та способу його переробки. Боксити – це гірська порода, яка складається, в основному, з гідроксидів алюмінію, оксидів та гідроксидів заліза, оксидів титану та мінералів силіцію. Саме ці сполуки, оксид натрію, зв'язана волога, а також оксид кальцію, який спеціально вводиться в технологічний цикл, визначають склад червоного шламу [10].

Червоний шлам, зазвичай, містить шість основних елементів, незважаючи на те, яким саме способом відбувається процес виробництва глинозему – Si, Al, Fe, Ca, Ti, Na [10 – 14]. В таблиці 1.1 наведений основний хімічний склад червоного шламу, що утворився при переробці бокситів методом Байера у різних країнах світу.

**Основний хімічний склад червоного шламу, утвореного при
виробництві глинозему у різних країнах світу [10, 15-20]**

Країна	Завод	Основний склад, % мас.					
		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Na ₂ O	CaO
Італія	Eurallumina	35,2	20	9,2	11,6	7,5	6,7
Турція	Seydisehir	36,94	20,39	4,98	15,74	10,1	2,23
Великобританія	ALCAN	46,0	20	6	5	8	1
Франція	Aluminium Pechiney	26,62	15	15,76	4,98	1,02	22,21
Канада	ALCAN	31,60	20,61	6,23	8,89	10,26	1,66
Австралія	AWAAK	28,5	24	3,11	18,8	3,4	5,26
Бразилія	Alunorte	45,6	15,1	4,29	15,6	7,5	1,16
Німеччина	AOSG	44,8	16,2	12,33	5,4	4	5,22
Іспанія	Alcona	37,5	21,2	11,45	4,4	3,6	5,51
Індія	BALCO Kobra	35-37	18-21	17-19	6-7	5-6	2-3
США	RMC	35,5	18,4	6,31	8,5	6,1	7,73
Україна	ТОВ «Миколаївський глиноземний завод»	40-55	14-18	4-6	5-10	2-4	5-10

Гранулометричний та мінеральний склад червоного шламу можуть значно відрізнятися, в залежності від якості бокситів і методів їх обробки. Питома поверхня червоного шламу і його гранулометричний склад залежать від чотирьох основних чинників, а саме: тонкості помелу бокситів, хімічного диспергування частинок бокситу в процесі автоклавного вилуговування, розміру утворених фаз та агрегації частинок шламу в процесі промивання та згущення під впливом коагулянтів-флокулянтів.

Фазовий склад ЧШ умовно поділяють на чотири групи [21-24]:

- мінерали бокситу, що не розклались (гетит, алюмогетит, каолінит, кварц, гібсит, беміт, кальцит тощо);

- нерозчинні продукти, що утворюються при взаємодії мінералів бокситу із лужно-алюмінатними розчинами (гідроалюмосилікати натрію, алюмогель, перовскіт, гідроксид кальцію, гелеподібний гідроксид феруму тощо);

- невідмиті розчинні сполуки (гіпосульфід, сульфід та алюмініти натрію);

- тверді фази, що утворилися під час гідролізу розчину (гетит, гелеутворюючі гідроксиду заліза, алюмінію, титану).

1.1.2 Відходи Миколаївського глиноземного заводу

Миколаївський глиноземний завод – найбільше в Україні й одне з найбільших у Європі підприємств кольорової металургії. Основна продукція МГЗ: глинозем металургійний, гідроксид алюмінію, галій, ливарна продукція, кек глиноземний [25, 26]. Основним фактором небезпеки на заводі є шламосховища №1 та №2 (рис. 1.2).



1 – МГЗ; 2 – шламосховище №1; 3 – шламосховище №2

Рис. 1.2 Схема розташування МГЗ та його шламосховищ

Шламонакопичувач №1 представляє собою штучно створену ємність загальною площею 188 га призначену для складування шламу та освітленої зворотної води з урахуванням атмосферних опадів, обсяг накопичення червоного шламу в якому перевищує 26 млн. тон [27]. Шламонакопичувач №2 представляє собою штучно створену ємність загальною площею 112 га, призначену для «сухого» складування червоного шламу [28].

Обидва шламосховища є екологічно небезпечними об'єктами. Чинниками небезпеки є [28]: потенційна можливість руйнування основної дамби шламосховища №1 внаслідок її понаднормативної експлуатації; внаслідок необмеженого терміну зберігання накопиченого червоного шламу; забруднення фільтраційними водами шламосховища №1 Бузького лиману внаслідок їх неповного уловлювання; забруднення атмосферного повітря лужними випаровуваннями шламової пульпи від шламосховищ №1 і №2; забруднення і погіршення якості ґрунтів; забруднення атмосферного повітря пилом червоного шламу від шламосховищ внаслідок вітрової дефляції.

Боксит, який переробляє МГЗ, складається, в основному, з гідроксидів алюмінію (беміт, аморфні гідроксиди алюмінію, гібсит) та феруму (гетит, алюмогетит, гематит, дисперсний гематит) та з другорядних мінералів (рутил, анатаз, кварц, пірит, каолінит, циркон, та ін.). Технологічна схема переробки бокситу включає подрібнення його в кульових млинах у присутності концентрованого лужного розчину з додаванням гідроксиду кальцію у вигляді вапняного молока. Одержану пульпу помпують на подальшу переробку. Вилуговування алюмінію з бокситу здійснюється в автоклавах з механічним перемішуванням. Пульпу після сепарації спрямовують до апаратів згущення і промивки, де алюмінатний розчин відділяється від шламу. Останній, після шестиразового промивання потрапляє до шламосховища [10].

Основним компонентом шламу МГЗ є гематит з розміром кристалів 30 – 40 мкм. Мінеральний склад різних гранулометричних фракцій червоного шламу відрізняється. У фракції 100 – 250 мкм міститься уламковий кварц (SiO_2), гематит (Fe_2O_3), карбонат кальцію (недопал) (CaCO_3); у фракції 50 – 100 мкм міститься гематит (Fe_2O_3), алюмогетит ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) з вмістом алюмінію 5 - 8 % (мол.), карбонат кальцію (CaCO_3), гідрогранат ($\text{A}_3\text{B}_2[\text{SiO}_4]_{3-x}(\text{OH})_{12-4x}$, де А – Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ; В – Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}); у фракції 10 – 50 мкм міститься гематит (Fe_2O_3), алюмогематит ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), алюмогетит ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) з вмістом алюмінію 7 – 12 % (мол.), підвищується кількість гідрогранату, а у фракції менше 10 мкм міститься канкриніт, гідрогранат,

вторинний карбонат, алюмогетит з вмістом алюмінію до 25 % (мол.), дисперсний гематит, рутит (TiO_2) [10].

Під впливом високолувної технічної води (рН 11-13), кисню та оксиду вуглецю (IV) в червоному шламi відбуваються зміни при його зберіганні у шламосховищах. Хімічні перетворення в шламi значно активізуються зі зростанням температури повітря, яка у літні місяці може досягати 50°C , коли мають місце розклад гідросилікатів кальцію на гідрокарбоалюмінат кальцію і аморфний кремнезем, в свою чергу гідрокарбоалюмінати – на карбонат кальцію і гідраргіліт, а присутні Алюмогетит і гематит у лежалому шламi практично не змінюються [10, 14].

Оскільки задовільного методу переробки червоного шламу досі не знайдено, він у величезних кількостях накопичується в шламосховищах, з поверхні яких постійно виділяються газоподібні речовини в атмосферу, а у випадку пошкодження дренажу чи ізолюючого шару – витік забруднених стічних вод. Такий метод зберігання ЧШ не є рішенням проблеми його накопичення і може призвести до аварій та катастроф.

1.2 Способи переробки відходів глиноземних виробництв

ЧШ може бути сировиною для багатьох галузей промисловості (будівельної, металургійної, хімічної) та приносити певний прибуток. Ключ до вирішення питання накопичення червоного шламу – це розробка комплексних технологій його утилізації, спрямованих як на пряме споживання, червоного шламу, так й на перетворення його на вторинний ресурс. Відповідні дослідження реалізуються, в основному, у трьох напрямках (в залежності від кінцевої мети): по-перше, це відновлення корисних компонентів (металів) з червоного шламу, по-друге, повторне використання червоного шламу в якості сировини, особливо у виробництві цементу; по-третє, застосування червоного шламу в природоохоронних процесах, зокрема, як сорбентів та коагулянтів [29 – 31] при водоочищенні.

1.2.1 Відновлення цінних металів із відходів глиноземних виробництв

Так, вченими з різних країн були проведені експериментальні дослідження з виробництва феруму із ЧШ [32-35]. Зокрема, в Центрально-Південному Університеті (Шанхай, КНР) одержали зразки сталі безпосередньо із феруму, вилученого із ЧШ [36]. У розвиток цих досліджень вчені з металургійного НДІ (КНР) визначили основні закономірності магнітного розділення ЧШ, параметри процесу магнітної сепарації (з метою відновлення концентрованої залізної руди), чим сприяли підвищенню ступеню вилучення феруму з ЧШ до 86% [37].

Одним із способів використання червоних шламів є відновлення з них рідкоземельних елементів. Д.І. Смирнов та ін. [38] розробили новий спосіб для відновлення та вилучення скандію, урану і торію з глинистої суспензії червоного шламу шляхом адсорбції рідкоземельних металів іонами з регенерацією металів із смоли до 50% за скандієм. А. Хуе та ін. [39] запропонували спосіб більш 80%-го відновлювання скандію з червоного шламу, отриманого в процесі Байєра, методом кислотного розчинення. Китайські дослідники випалювали ЧШ, щоб видалити воду, і потім витравлювали Sc розчином низькоконцентрованої сульфатної кислоти, в результаті чого домішки залишилися в залишках. J.J. Zhang зі співробітниками отримав розчин з іонами металів Ti, Sc, Fe і Al методом двократного вилуговування з ЧШ низькоконцентрованої хлористоводневої кислоти [40]. Дослідницька група на чолі з Wang теж досліджувала екстракцію Sc з ЧШ і отримала кінцевий продукт чистотою 95 % з використанням хлористоводневої кислоти як витравлюючого агента, при масовому співвідношенні рідина-тверда речовина 5:1, температурі реакції 60 °C і часі взаємодії 1 година [41].

1.2.2 Використання відходів глиноземних виробництв у будівельній промисловості

В будівельній промисловості червоний шлам можна застосовувати у виробництві цементу, будівельної кераміки (цегла, піноблоки, керамічна

плитка тощо), стінових матеріалів, при будівництві доріг, а в якості в'язучої домішки – в цементно-глинистих композиціях. Використання ЧШ у виробництві цементу (до 30% шихти) не тільки знижує споживання енергії, а й стабілізує цемент, покращує його початкову міцність і стійкість до сульфатної атаки [42 – 46].

У теперішній час МГЗ щорічно відвантажує на цементні заводи 50-60 тис. т ЧШ. Потенційний же об'єм поставок становить 400-450 тис. т на рік, проте слід прийняти до уваги звуженість масштабу утилізації ЧШ і відсоткової частини його в цементній шихті, обумовлені обмеженням загального вмісту лугу, водорозчинних сполук і вологості шламу. Крім того, вміст Fe_2O_3 в ЧШ бажано щоб перевищував 50%. Проте конкретні суворі нормативи на обмеження хімічного складу червоного шламу для цементної промисловості до цього часу науково не обґрунтовано і відсутні [47].

Виробництво цегли з ЧШ останнім часом було реалізовано у Німеччині. ЧШу кількості 10-50% змішують із глиною, пресують і обпалюють. Аналогічні роботи проведені в Угорщині. Температура випалу становить 950 – 1250°C. В шихті, окрім ЧШ (51-90%), використовують кварцовий пісок, вулканічні породи, силікатний шлам, а також пластичні глини (7,5-15%). Як альтернатива традиційній сировині, що використовується у виробництві цегли, використання ЧШ може не тільки знизити вартість сировини, але і має велике екологічне значення. В світовій практиці показано можливість виробництва вогнестійкої цегли, декоративної цегли з чорними гранулами та керамічного кахелю на основі ЧШ [48 – 51]. Інститутом Shandong Aluminum Company та Institute of Chinese Great Wall Aluminum Company запропоновано технологію виробництва вогнестійкої цегли з використанням ЧШ і золи. Оскільки в ЧШ та золі відновлюється від 70 до 80% активних компонентів (SiO_2 та CaO), то ці відходи є перспективною сировиною для виробництва вогнестійкої цегли з міркувань вартості та продуктивності [52].

В КНР проведено експериментальні дослідження [53] скла, виготовленого з ЧШ та золи, в якому максимальний вміст ЧШ і золи разом

більше 90%. Встановлено оптимальні умови процесу термообробки, кристалізації і впливу факторів на зародкоутворення і ріст кристалів.

На основі ЧШ, кварцового піску, флюориту, манганвмісних та хромвмісних відходів успішно виробляються декоративні та інші матеріали з чорного скла, які мають прийнятні механічну міцність, хімічну стійкість та оптичні властивості [54].

Пінобетон є доведеною інноваційною тенденцією у розвитку виробництва будівельних матеріалів, внаслідок таких достоїнств як теплоізоляційність, вогнестійкість, сейсмостійкість. Його виготовляють, як правило, з використанням вапняних і кременистих матеріалів та ряду додатків. Пінобетон на основі цементу (15%), вапна (12 – 15%), ЧШ (35 – 40%) і кварцового піску (33 – 35%) запропоновано виробляти в КНР. Встановлено, що за своїми властивостями він відповідає найнижчому рівню MU7.5 китайських стандартів щодо міцності бетонних блоків [55]. Оскільки технологія його виробництва не відрізняється від виробництва інших пінобетонів, цей спосіб з використанням ЧШ зменшує собівартість пінобетону.

Визначено перспективність використання підготовленого ЧШ в дорожньому будівництві – у складі асфальту [56]. Апробаційні випробування щодо стабільності полотна і міцність дороги довжиною 4 км і шириною 15 м, покритою асфальтом з використанням ЧШ в якості основи, показали, що ця ділянка дороги відповідає стандартам КНР і вимогам до полотна [57].

Для ПВХ (полівінілхлориду) ЧШ є не тільки наповнювачем, який має армуючий ефект, але й ефективним і дешевим термостабілізатором, забезпечуючи заповнення продуктів ПВХ з відмінними антивіковими властивостями. Його термін служби вище в 2 – 3 рази, ніж звичайні вироби з ПВХ. Водночас, текучість і пластичність ЧШ краща, ніж інших наповнювачів, тому і технологічні властивості пластику на його основі покращені. Композитні пластмаси, виготовлені із червоного шламу, мають вогнезахисні

властивості і можуть бути використані як пластикові сонячні водонагрівачі та будівельні профілі [58].

При виготовленні зі шламу кераміки у виробі утворюються пружні деформації, що призводить до утворення тріщин, а добавка бентоніту дозволяє запобігати цьому. Водопоглинання керамічних виробів, отриманих з суміші глини і шламу, помітно зменшується зі збільшенням вмісту глини в суміші і підвищенням температури обпалення. І, в цілому, водопоглинання як експлуатаційний показник кераміки, виявилось у виробі на основі глин значно нижчим у порівнянні з відповідним показником виробів з чистого шламу [59].

Дослідниками з Української інженерно-педагогічної академії (м. Константинівка) було досліджено перспективність використання червоного шламу як барвника скла. Встановлено, що технологічні параметри скла, забарвленого ним, відповідають ГОСТ 21-51-82 на скло ЗТ-1 [59].

1.2.3 Відходи глиноземних виробництв як меліорант ґрунту

За даними роботи [60], червоний шлам може бути використаний як меліорант ґрунту і добриво, що містить широкий спектр мікроелементів. Так, вчені [61] стверджують, що внесення певних його доз у солонцеві ґрунти позитивно впливає на ріст і продуктивність цілого ряду сільськогосподарських культур (гречки, кукурудзи тощо). Стверджується, що ЧШ є більш ефективним меліорантом в засолених ґрунтах південних регіонів України у порівнянні з фосфогіпсом, а також, що червоний шлам сприяє закріпленню кальцію в обмінно-ґрунтовому комплексі, що перешкоджає його витісненню при засолоненні-осолонцюванні ґрунтів [62]. Проте, незважаючи на позитивний вплив червоного шламу на якість та врожайність ґрунту, на думку авторів, його використання не завжди є доцільним, особливо на техногенно забруднених ґрунтах, адже червоний шлам містить підвищену кількість відносно рухомих форм важких металів, які мають міграційну здатність, що

може негативно вплинути на ґрунтову мікрофлору, сприяти забрудненню сільськогосподарської продукції.

Взагалі, оцінювання ЧШ агрохімічною наукою не є однозначним і іноді навіть протирічним. Так, наголошується, що ЧШ має позитивний вплив на ґрунти навколишнього середовища, забруднених важкими елементами металів [63]. Пояснюється це тим, що ЧШ може поглинути іони важких металів та металів зі змінною валентністю, таких як Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} , Mn^{4+} , Co^{3+} і Hg^{2+} , з утворених оксидних сполук. В основі іншого механізму зв'язування важких металів покладено реакцію взаємодії карбонатів червоного шламу з іонами важких металів з осадженням останніх. У свою чергу, активність і реакційна здатність іонів важких металів у ґрунті зменшується, мікробна активність ґрунтів та розвиток рослин підвищується. W.G. Gao та ін. [64] провели ряд досліджень, за результатами яких доводять, що ЧШ може значно зменшити вміст Cd і Zn зв'язуючи рухомі форми цих забруднень в ґрунтах.

R. Сісси зі співробітниками [63] теж використали ЧШ для покращення якості ґрунтів, забруднених важкими металами і декларують, що ЧШ може зменшити вміст важких металів у серйозно забруднених ними ґрунтах. Іншими дослідниками виявлено [65], що додавання до 2% ЧШ на 1 кг приповерхневого шару ґрунту стримує поглинання культурами речовин Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} .

1.3 Застосування реагентів із відходів у водоочищенні

Вагомим недоліком ЧШ, який ускладнює його використання, є висока вологість (до 80%). Існуючі технології зневоднення шламу енерговитратні і малоефективні. Крім того, при розробці стандартів і технічних нормативів на шламопідготовку, транспортування і використання шламу слід враховувати, що при залишковій вологості 8-12% сухий шлам зазнає вітрової дефляції.

Оскільки ЧШ МГЗ містить велику кількість сполук феруму, домішки алюмінію, титану тощо, доцільно розглянути і дослідити можливість його використання в нативному або злежаному стані або у складі композитів як

сировини для отримання коагуляційних та сорбційних реагентів водоочищення [66-74]. Це сприяло би більшій економічності виробництва глинозему, зменшенню техногенного навантаження на навколишнє середовище, забезпеченню технології водоочищення ефективними та недорогими реагентами.

На сьогоднішній день все більшої актуальності набувають дослідження можливостей використання червоного шламу для синтезу коагулянтів і сорбентів в очищенні стічних вод. Проте розробка шляхів використання червоного шламу як сорбенту для вилучення забрудників зі стічних вод супроводжується рядом проблем, основними з яких є висока лужність (рН на рівні 10) та малі розміри частинок червоного шламу, що значно ускладнює процеси відділення отриманих сорбентів після їх використання від очищених вод. Крім того, червоний шлам має складний хімічний та мінералогічний склад, що значно збільшує кількість факторів, які впливають як на процеси синтезу реагентів з червоного шламу, так і на процеси очищення стічних вод за допомогою коагулянтів та сорбентів на основі червоного шламу.

1.3.1 Застосування реагентів із вторинної сировини в коагуляційних процесах

На сьогоднішній день коагуляційні процеси очищення стічних вод є перспективними та широко застосовуваними. Як коагулянти найчастіше використовують солі металів (найчастіше заліза та алюмінію), а саме сульфат заліза, сульфат алюмінію, хлорид заліза, поліалюмінійхлорид, оксигідроксиди заліза та алюмінію тощо. Такі коагулянти одночасно з технологічними перевагами мають й певні недоліки (висока вартість, корозійний вплив на обладнання, залежність процесу коагуляції від рН середовища та температури тощо).

Для вдосконалення, підвищення ефективності методу дестабілізації стійких водних суспензій стічних вод, розширення температурного інтервалу

процесів гідролізу все частіше використовують комплексні коагулянти, що в своєму складі містять як залізо, так і алюміній [75].

Для зниження вартості коагулянтів доцільно використовувати вторинну сировину для їх синтезу.

Було досліджено [76] можливість використання червоного шламу в якості коагулянту. ЧШ із вологістю 20% обробляли сульфатною кислотою (1765 кг/тону ЧШ) та NaCl (469 кг/тону ЧШ) при 110 °C впродовж 2 годин. Після обробки автори отримували 222 кг Fe/т ЧШ та 78,9 кг Al/т ЧШ. Ефективність отриманого коагулянту перевіряли на воді, забрудненій фосфатами, ступінь видалення яких становив 70% при вихідній концентрації фосфатів 5 мгР/дм³.

В роботі [77] використовували систему ЧШ/MgCl₂ для видалення барвників з модельних розчинів. Так, встановлено, що видалення барвників реактивного блакитного, кислотного червоного та прямого синього здійснюється на 98 % при оптимальній дозі ЧШ 25 г/дм³ та 1,5 см³/дм³ MgCl₂.

Можливість використання композитного коагулянту на основі ЧШ досліджувалась в роботі [78]. Так, вчені з Китаю та Сінгапуру створили коагулянт, що складається з ЧШ та поліалюміній хлориду (ПАХ) у різних масових співвідношеннях ЧШ:ПАХ 0.1, 0.25, 0.3, 0.5. Експерименти з видалення фосфатів показали, що оптимальною дозою синтезованого композитного коагулянту є 147,5 мг/дм³ для видалення фосфатів з початковою концентрацією 5 мгР/дм³.

1.3.2 Застосування реагентів із вторинної сировини в сорбційних процесах

Використання червоного шламу в якості сорбенту для видалення зі стічних вод сполук важких металів, неорганічних аніонів (нітратів, фосфатів, фторидів), органічних барвників, фенолу та фенолпохідних, а також органічних сполук є досить перспективним.

Класи сполук, які можна ефективно видаляти зі стічних вод за допомогою червоного шламу наведено на рисунку 1.3.



Рис. 1.3 Класи сполук, які можна видаляти з водних розчинів за допомогою червоного шламу [79]

Сполуки арсену, які містяться у природних водах, створюють серйозну загрозу для життя та здоров'я людини. Отруєння малими дозами арсену може призвести до серцево-судинних порушень, ураження шкіри, втрати слуху та онкологічних захворювань.

Було вивчено [80] можливість використання сорбентів на основі ЧШ для видалення сполук арсену As (III) і As (V) з водних розчинів. Час досягнення рівноваги для процесу видалення сполук As (III) склав 45 хв, для процесу видалення сполук As (V) – 90 хв. Початкові концентрації сполук арсену склали – 133,5 мкмоль/дм³ (10 мг/дм³), а доза червоного шламу – 20 г/дм³. Найбільш висока ефективність процесів адсорбції для сполук As (III) спостерігалась за рН 9,5, а для сполук As (V) – за рН 3,2. Рівноважні значення концентрацій для процесів адсорбції сполук As (III) і As (V) склали 8,86 і 6,86 мкмоль/дм³ відповідно, при цьому процес адсорбції релевантно описувався ізотермою Ленгмюра. На підставі термодинамічних досліджень було виявлено, що адсорбція сполук As (III) - це екзотермічний процес, тоді як

адсорбція сполук As (V) – ендотермічний процес. Дослідники прийшли до висновку [80], що природа сорбції сполук As (III) є фізичною, а сполук As (V) – хімічною.

В роботі [81] з метою збільшення адсорбційної ємності червоного шламу було здійснено його термообробку (за 200, 400, 600 і 800 °С впродовж 4 год) та кислотну обробку (HCl з концентрацією 2 моль/дм³ при перемішуванні впродовж 2 год) з позитивним результатом щодо адсорбційної здатності активованого червоного шламу. Оптимальний діапазон рН для видалення сполук As (III) склав 5,8-7,5; для видалення сполук As (V) – 1,8-3,5. Максимальний ступінь видалення сполук As (V) досягнув 96,52 %, а сполук As (III) – 87,54%; кінцевий рН розчинів склав 7,25 та 3,5 відповідно. При цьому початкова концентрація сполук арсену становила 133,5 мкмоль/дм³, доза червоного шламу – 20 г/ дм³, тривалість контакту – 60 хв; температура – 25 °С.

На сьогоднішній день досить серйозною екологічною проблемою, яка й досі не має ефективного вирішення є забруднення стічних вод сполуками шестивалентного хрому. При недостатньому очищенні хромовмісні стічні води скидаються в природні водойми та ґрунти, звідки разом з овочами та фруктами поглинуті сполуки хрому надходять до організму людини, що викликає злоякісні новоутворення, блокує ферментні системи, порушує біологічні процеси окиснення речовин.

В роботі [82] вивчено можливість використання сорбентів на основі червоного шламу для видалення сполук хрому (VI) з водних розчинів. Активованій червоний шлам було отримано розчиненням нативного ЧШ в кислоті з подальшим осадженням аміаком та висушуванням за 110 °С. Сорбція проводилась за рН 5,2 та температурою 303 К, початкова концентрація сполук хрому (VI) змінювалась від 2 до 30 мг/дм³, співвідношення твердої фази до рідкої склало 1:500. За ізотермою Ленгмюра було визначено, що адсорбційна ємність сорбенту на основі ЧШ склала 30,74 ммоль/г. Максимальної ефективності адсорбції сполук хрому (VI) (99,9 %) було досягнуто при дозі

активованого червоного шламу 15 г/дм³; початковій концентрації сполук хрому (VI) – 15 мг/дм³ та за рН 6.

Мідь є необхідним елементом для нормальної життєдіяльності організму людини. Вважається, що оптимальна інтенсивність надходження міді в організм становить 2 – 3 мг/добу. Дефіцит міді в організмі може розвиватись при недостатньому надходженні цього елемента (1 мг/добу і менше), а поріг токсичності для людини дорівнює 200 мг/добу. При надлишковому же надходженні міді в організм людини відбувається функціональні розлади нервової системи (погіршення пам'яті, депресія, безсоння).

Можливість використання сорбентів на основі ЧШ для видалення сполук міді з водних розчинів вивчено в роботі [83]. Максимальний ступінь видалення сполук міді спостерігався за рН 5,5; адсорбційна ємність сорбенту на основі червоного шламу склала 2,28 мг/г. Механізм процесу було представлено як поверхнева реакція комплексоутворення під впливом електростатичної сил взаємодії між іонами міді і поверхнею адсорбенту.

При обробці червоного шламу пероксидом водню за кімнатної температури впродовж 24 год з наступною стадією відмивання та висушування за температури 100 °С, в роботі [84] отримано зразок сорбенту з кращими адсорбційними властивостями в порівнянні з нативним червоним шламом. Високий ступінь видалення (майже 100%) сполук Cd і Zn було досягнуто в області низьких концентрацій останніх, в той час як за їх високих концентрацій ефективність адсорбції зменшувалась до 60-65 % при значеннях рН 4,0 і 5,0 відповідно, дозі адсорбенту 10 г/дм³ та часі контакту 8-10 год. За ізотермою Ленгмюра була розрахована адсорбційна ємність сорбенту на основі червоного шламу – $1,16 \cdot 10^4$ моль/г для сполук Cd (II) і $2,22 \cdot 10^4$ моль/г для сполук Zn (II) за температури 30 °С.

В роботі [85] досягнута ефективність видалення Родаміну Б та Метиленового синього за допомогою сорбентів на основі червоного шламу у 92,5 % та Метиленового синього – 75,0 % відповідно. В роботі [86] ЧШ, активований хлоридною кислотою, було використано для видалення Конго

червоного з водних розчинів. Найефективніше процес адсорбції перебігав за рН 7,0 з досягненням рівноваги за 90 хв. Адсорбційна ємність за барвником склала 7,08 мг/г.

ЧШ та летючу золу після попередньої термообробки (800 °С впродовж 12 годин) та кислотної активації (1 моль-екв/дм³ HNO₃ впродовж 24 год) було використано [87] в якості адсорбенту для видалення Метиленового блакитного з водних розчинів. Активація нітратною кислотою сприяла збільшенню адсорбційної здатності летючої золи та зниженню адсорбційної здатності червоного шламу. Це пояснювалось тим, що під час термічної обробки не виключалось розкладання деяких органічних і гідроксидних груп, які були, за думкою авторів, ефективними центрами адсорбції. Нами же представляється, що обробка кислотою призводить до селективного розчинення ряду складових золи і створенню або збільшенню пор та питомої площі поверхні золи, що й має наслідком підвищення її адсорбційної здатності. При активації же червоного шламу нітратною кислотою, за словами автора, відбувається перезарядка поверхні сорбенту, за рахунок чого відбувається зміна властивостей його поверхні, що сприяє підвищенню ступеня адсорбції барвника.

В низці досліджень [88 – 90] визначалась спроможність ефективного використання ЧШ для видалення фенолу, 2-хлорфенолу, 4-хлорфенолу і 2,4-дихлорфенол зі стічних вод. Максимальна адсорбція фенолу і 2-хлорфенолу спостерігалась при рН 6,0, в той час як максимальна адсорбція 4-хлорфенолу і 2,4-дихлорфенолу була досягнута при рН 5,0 і 4,0, відповідно. Ступінь вилучення 2,4-дихлорфенолу і 4-хлорфенолу коливалась в межах від 94 до 97 %, в той час як ступінь вилучення 2-хлорфенолу і фенолу змінювався в межах 50-81%. Встановлено, що адсорбція має ендотермічний характер і адекватно описується як моделями Ленгмюра, так і Фрейндліха [88]. При адсорбції червоним шламом 2,4-динітрофенолу ефективність видалення – 95% [89]. Вказується, що використання нейтралізованого червоного шламу для видалення фенолу з водних розчинів з максимальним ступенем в широкому

діапазоні рН та часі контакту 10 годин необхідно спочатку провести «нейтралізацію» ЧШ дистильованою водою з масовим співвідношенням рідкої фази до твердої – 2:1. Ємність моношару отриманого зразку за ізотермою Ленгмюра склала 4,12 мг/г.

В роботі [90] було розглянуто видалення фенолу з водного розчину з використанням активованого ЧШ хлороводневою кислотою. Виявлено, що максимальний ступінь видалення було отримано при рН нижче 8 і контакту 10 год. Адсорбційна ємність за моделлю Ленгмюра склала 8,156 мг/г. Встановлено, що саме хемосорбція є визначальним процесом при видаленні фенолу.

У роботі [91] встановлено, що ефективність видалення іонів фосфору із забруднених вод торфом знаходиться лише в межах від 17 до 21 %, а ЧШ в суміші з торфом – 95 %.

Поглинання фосфатів термокислотноактивованим червоним шламом досліджено у роботі [92]. Встановлено, що їх видалення активованим хлороводневою кислотою (0,25 моль/дм³) червоним шламом є досить ефективним. Досліджено, що й активація ЧШ за температури 700 °С впродовж 2 год без кислотної обробки. Встановлено, що видалення фосфатів найбільш ефективно за рН 7. За ізотермою Ленгмюра було визначено ємність моношару: для термокислотноактивованого ЧШ – 202,9 мг/г; для термічно активованого ЧШ – 155,2 мг/г.

У роботі [93] здійснено активацію червоного шламу концентрованою хлороводневою кислотою з відмиванням суспензії дистильованою водою та висушуванням залишку, який потім застосовано для видалення фосфатів. З дослідженням впливу дози зразка обробленого червоного шламу та рН середовища на ступінь видалення фосфатів досягнуто 85%.

Видалення фторидів з водних розчинів з використанням нативного і активованого хлороводневою кислотою червоного шламу вивчено у роботі [94]. Максимальний ступінь їх видалення (82 %) було досягнуто за рН 5,5. Рівновагу адсорбції досягнуто за 2 год.

У роботі [95] було досліджено видалення нітратів з водних розчинів нативним і активованим хлороводневою кислотою червоним шламом. Рівновагу адсорбції було досягнуто за 60 хв. Адсорбційна ємність нативного і активованого хлоридною кислотою червоного шламу склала 1,859 і 5,858 ммоль/г, відповідно.

Збільшення сорбційної ємності червоного шламу після кислотної обробки пояснюється вилуговуванням содалітових сполук, які, як відомо, запобігають адсорбції, блокуючи вільні адсорбційні центри. Механізм видалення нітратів, за словами авторів, пояснюється хімічною природою червоного шламу і взаємодією між оксидами металів і нітрат-йонів на поверхні.

1.4 Переваги та недоліки застосування реагентів на основі відходів глиноземних виробництв

За результатами первинних, в основному, експериментальних даних, що містяться в розглянутих наукових джерелах [80-95], активований ЧШ може бути використаний як сорбент для очищення стічних вод від йонів важких металів, неорганічних аніонів (нітратів, фосфатів, фторидів), органічних барвників, фенолу та фенолпохідних, а також від органічних сполук. При цьому ефективність видалення забрудників залежить не тільки від способу активації червоного шламу, а й від ряду додаткових факторів, таких як: тривалість адсорбції, доза сорбенту на основі червоного шламу, рН середовища та концентрації забрудників у стічних водах.

Незважаючи на відмічену ефективність сорбентів на основі червоного шламу, на сьогоднішній день технологія очищення стічних вод від забрудників за допомогою таких сорбентів знаходиться на стадії розробки. На це є декілька причин. Червоний шлам – це складна система, яка містить до 30 хімічних елементів і сполук та має складний фазово-мінералогічний склад, що значно ускладнює можливість теоретичного обґрунтування процесів, які відбуваються під час синтезу сорбентів і, тим більше, під час видалення забрудників зі стічних вод.

Крім того, деякі з компонентів червоного шламу можуть переходити в стічні води безпосередньо під час процесу очищення, тим самим вносячи у воду додаткове забруднення.

Червоні шлами з різних заводів-виробників глинозему можуть суттєво відрізнятися за своїм хімічним та фазово-мінералогічним складом, оскільки на різних заводах використовується бокситна (нефелінова, сієнітова) руда різної якості та декілька технологій отримання глинозему. Через це процес отримання сорбенту на основі червоного шламу з певним набором характеристик значно ускладнюється. До того ж, фазово-мінералогічний склад ЧШ залежить від умов і тривалості його зберігання в шламосховищі, отже і цим обумовлюється неоднорідність у складі червоного шламу навіть на одному й тому самому підприємстві.

ЧШ має високу лужність, що вимагає додаткових витрат на його нейтралізацію. Крім того, дрібнодисперсність часточок ЧШ ускладнює процес відділення сорбентів на основі червоного шламу від розчинів стічних вод після їх очищення.

Отже, при вирішенні практичних задач і створенні теоретичного обґрунтування технологій кондиційної підготовки, одержання і використання червоного шламу як ефективного сорбенту водоочищення слід апріорі передбачити необхідність подолання труднощів пов'язаних з дрібнодисперсністю часточок нативного шламу з його різноманітним хімічним і мінералогічним складом, високою лужністю.

Одним з можливих напрямів вирішення задачі залучення ЧШ до утилізаційної переробки може бути вилучення з червоного шламу активних компонентів (оксидів металів) майбутнього сорбенту та їх нанесення на пористий гранульований носій. Це дозволить легко відділяти отриманий сорбент від стічних вод, що очищуються, запобігти додатковому їх забрудненню (оскільки сорбент буде містити тільки цільові компоненти, спеціально нанесені на пористий носій) та полегшить процес адаптації технології отримання сорбенту з червоних шламів різних підприємств.

У якості пористого носія було вирішено використати активоване вугілля (АВ), яке є ефективним адсорбентом для видалення широкого спектру органічних та неорганічних забрудників, наприклад, для очищення стічних вод. Поширеність застосування АВ зумовлена його добре розвиненою внутрішньою пористістю, великій питомій площі поверхні (500–1600 м²/г), а також наявності функціональних поверхневих груп [96]. Проте, для розширення ряду сполук, що можна видаляти зі стічних вод активованим вугіллям все більше вчених зацікавлені в його модифікації [97- 111].

Розрізняють хімічну, фізичну та біологічну модифікацію. Більш широко види модифікації активованого вугілля представлені на рисунку 1.4.

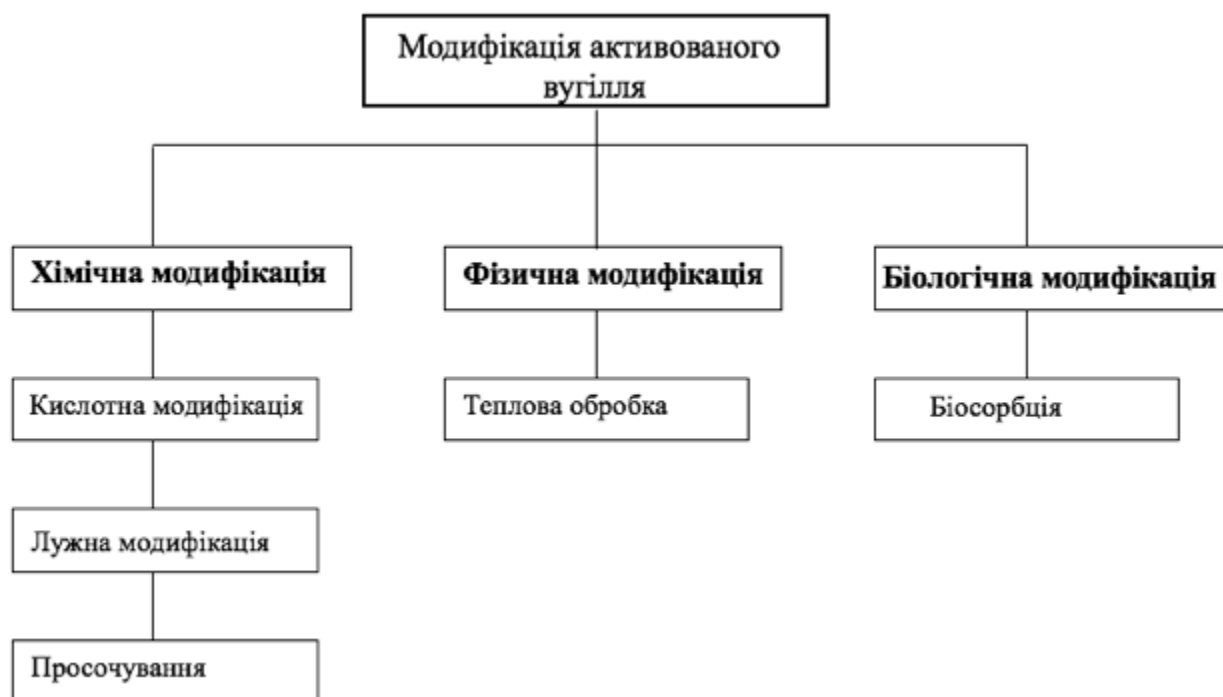


Рис.1.4 Види модифікації активованого вугілля

Зазвичай під модифікацією активованого вугілля мається на увазі модифікація його поверхневих груп, при чому зміна однієї певної характеристики призводить до ненавмисних змін інших характеристик [106].

В таблиці 1.2 представлені переваги та недоліки представлених способів модифікації активованого вугілля.

**Переваги та недоліки представлених способів модифікації
активованого вугілля**

№	Модифікація	Обробка	Переваги	Недоліки
1	Хімічна	Кислотна	Зростає кількість кислот-них функціональних груп на поверхні активованого вугілля. Збільшується здатність до комплексоутворення	Може зменшитись площа поверхні за BET та об'єм пор; має несприятливий вплив на сорбцію органіч-них речовин; виділення діоксиду сірки чи діоксиду нітрогену
		Лужна	Підвищується ступінь сорбції органічних речовин	У деяких випадках можливе зниження ступеню сорбції йонів металів
		Просочування	Підвищення здатності до каталітичного окиснення	Може зменшитись площа поверхні за BET та об'єм пор
2	Фізична	Теплова обробка	Збільшується площа поверхні за BET та об'єм пор	Зменшується кількість кисневих поверхневих груп
3	Біологічна	Біосорбція	Продовжується термін роботи активованого вугілля за рахунок окиснення бактеріями органічних речовин, до моменту заповнення поверхні адсорбенту	Товста біоплівка може перешкоджати дифузії адсорбату

Висновки до розділу 1

Невпинне накопичення такого відходу глиноземних виробництв як червоний шлам призводить до забруднення великих земельних площ, водойм та ґрунтів і є потенційною загрозою екологічної катастрофи, що зумовлює гостру необхідність пошуку і реалізації раціональних шляхів його утилізаційної переробки.

Червоний шлам, в основному, складається з оксидів заліза та алюмінію, що характеризує його, як привабливу вторинну сировину. Проте, аналізуючи

результати існуючих дослідницьких намагань екстракційного вилучення з червоного шламу в чистому вигляді цінних металів, використання його в будівельній промисловості, як меліорант ґрунту тощо, можна констатувати, що на сьогодні ще не існує економічно і екологічно виправданих технологій, які б дозволяли утилізувати червоний шлам в промислових масштабах. Цьому перешкоджає його висока лужність, малі розміри частинок (мілкодисперсність), складний хімічний та мінералогічний склад. Створення ж реагентів водоочищення з повним використанням червоного шламу як сировини може сприяти вирішенню проблеми накопичення останнього та забезпечити недорогими та ефективними реагентами відповідну галузь.

На підставі критичного аналізу результатів робіт з утилізації червоного шламу іноземних та вітчизняних дослідників можна окреслити мету дисертаційних досліджень, як створення реагентів водоочищення із відходів глиноземних виробництв; визначення їх коагуляційних та сорбційних властивостей для використання в технології водоочищення.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

1. Визначити склад відходів глиноземних виробництв для обґрунтування раціонального методу їх переробки у реагенти водоочищення.
2. Розробити способи і встановити основні закономірності процесу отримання реагентів водоочищення та синтезувати зразки нових реагентів з відходів глиноземних виробництв та при комбінації їх з активованим вугіллям (АВ).
3. Встановити морфологію, структурні, коагуляційні та сорбційні характеристики отриманих реагентів та ймовірний механізм закріплення окремих компонентів в структурі отриманих реагентів на поверхні АВ.
4. Виявити основні закономірності очищення води від забруднень різного походження (в тому числі, природної та синтетичної органіки) отриманими реагентами.

5. Запропонувати технологічну послідовність застосування отриманих реагентів у водоочищенні та розрахувати основні техніко-економічні показники їх створення і використання.

Отже, встановлення основних закономірностей отримання реагентів водоочищення із відходів глиноземного виробництва, які будуть ефективними для видалення органічних забрудників природнього та техногенного походження, дозволить створити екологічно безпечну та економічно привабливу технологічну послідовність їх застосування.

Результати досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Нечипорук С.О., Косогіна І.В. (2014). Отримання реагенту з червоних шламів для очищення стічних вод. Збірка тез доповідей V Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю “Вода в харчовій промисловості”, Одеса, 135 –136.

2. Нечипорук С.О., Косогіна І.В., Кирієнко О.Ю. (2014). Використання в технології водоочищення реагенту, синтезованого з відходів. Збірка тез доповідей V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 190.

3. Кирій С.О., Косогіна І.В., Коновалова А.С. (2015). Вплив тривалості коагуляції на ефективність очищення стічних вод. Збірка тез доповідей Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології”, Дніпропетровськ, 33 – 34.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Об'єкти дослідження

2.1.1 Червоний шлам

Червоний шлам – це тверді відходи червонувато-коричневого кольору, які утворюються при фізичній та хімічній обробці бокситів та іншої кондиційної алюмінійвмісної сировини. Його склад, властивості і фазовий стан змінюються залежно від походження бокситів і виробничого процесу одержання глинозему, і змінюється з плином часу, поки зберігається. Кількість луку в рідині червоного шламу становить від 2 до 3 г/дм³ (у розрахунку на Na₂O), що призводить до рівня рН 13...14 [112]. Густина червоного шламу близько 2800 кг/м³. ЧШ має великий вміст води – від 700 до 1000 кг/м³, що становить від 79% до 93% від загальної маси. Ця вода десорбується, коли червоний шлам зазнає зовнішнього впливу, що може призвести до зниження його механічних властивостей [112].

Мінеральний склад різних гранулометричних фракцій шламу відрізняється. Фракція 100-250 мкм складається з кварцу, гематиту, кальциту; у фракції 50-100 мкм переважають гематит, алюмогетит, в якому 5-8% Fe заміщено Al; у фракції 10-50 мкм присутні гематит, алюмогематит, алюмогетит, у якому 7-12% Fe заміщено Al, є підвищений вміст гідрогранатів, а фракцію менше 10 мкм складають гідроалюмосилікати типу канкриніту, гідрогранат, вторинний карбонат, алюмогетит, у якому близько 25% Fe заміщено Al, дисперсний гематит, рутил [10].

Ферумвмісні мінерали бокситу представлені магнетитом, гетитом, дисперсним гетитом, гематитом, дисперсним гематитом; переважає дисперсногематитова складова [14]. В процесі одержання алюмінатного розчину оксиди феруму потрапляють до шламу. Подібно поведуть себе рутил і анатаз. Галій і скандій, які входять до фази оксидів алюмінію, потрапляють, переважно, до алюмінатного розчину. Золото бокситу вільне і в процесі

переробки останнього потрапляє до червоного шламу, тому його вміст у відходах вищий у порівнянні з бокситом [14].

В даній дисертаційній роботі дослідження проводились на червоному шламі ТОВ «Миколаївський глиноземний завод».

2.1.2 Гідролізна сульфатна кислота

Гідролізна сульфатна кислота – відходи виробництва оксиду титану (IV), що утворюються при гідролізі розчину сульфатних солей титана. Вона містить від 20 до 26 % мас. H_2SO_4 , від 5 до 6,5 % мас. $FeSO_4$, незначну кількість інших сульфатів та тверді домішки (SiO_2 , Al_2O_3 тощо). Під час промислового одержання 1 т TiO_2 утворюється від 5 до 6 т гідролісної сульфатної кислоти, або у перерахунку на 100% H_2SO_4 – 1,225 т [113]. Токсична, подразнює шкіру, рідина, клас небезпеки – 2.

2.1.3 Активоване вугілля

У наш час для глибокого сорбційного очищення водних розчинів використовують гранульоване і порошкоподібне активоване вугілля. Наявність розвиненої мікро- та мезопористості в активованому вугіллі припускає високу ємність сорбентів по відношенню до невеликих та середніх молекул, що дає суттєві переваги перед іншими носіями – високу питому площу поверхні (від 500 до 1000 м²/г) при відносно невисокій вартості [114].

В якості об'єктів дослідження було обрано активоване вугілля марки Filtrasorb 300 (AB F300) (табл. 2.1) і отримані на його основі зразки сорбційних реагентів. Методика отримання сорбційних реагентів наведена нижче (п. 2.2).

Перед використанням AB F300 багатократно промивали дистильованою водою, висушували до постійної маси при температурі 105 °С і зберігали в закритих ексікаторах.

Технічні характеристики АВ F300 [115,116]:

Характеристика	Значення
Зовнішній вигляд	Гранули чорного кольору
Адсорбційна активність за йодом, мг/г	950
Активність по метиленовому блакитному	230
Площа поверхні	950 м ² /г
Масова частка вологи (запакованого матеріалу), макс., %	2,0
Ефективний розмір зерен, мм	0,80 – 1,00
Міцність на стирання, %	75

2.1.4 Органічні барвники

Барвниками називаються органічні сполуки, які володіють здатністю поглинати та перетворювати світлову енергію (енергію електромагнітних випромінювань) у видимій і ближніх ультрафіолетовій та інфрачервоній областях спектра та застосовуються для надання цієї здатності іншим тілам. В залежності від характеру перетворення поглиненої енергії ці сполуки володіють кольором (забарвленням), люмінесценцією чи здатністю до фотохімічних процесів від характеру перетворення поглиненої енергії залежить специфіка практичного використання барвників.

Так, при використанні 1 тони барвників утворюється понад 225 тон стічних вод з високою кольоровістю та солемістом. Скидання таких вод до водойм призводить до погіршення санітарних нормативів води, адже такі води можуть бути токсичними для водних організмів через вміст хлоридів та продуктів розпаду барвників [117 – 119].

Принципова особливість активних барвників – їхня можливість фіксуватися на целюлозних, білкових, поліамідних волокнах, натуральному

шовку і капроні шляхом утворення стійких ковалентних хімічних зв'язків між волокнами та барвником, що визначається наявністю в молекулах цих барвників активних груп чи атомів, які здатні хімічно реагувати з текстильними волокнами, що мають вільні гідроксильні чи аміногрупи. При фарбуванні, одночасно з забарвленням волокна, відбувається реакція взаємодії барвника з водою, з гідролізом першого, чим суттєво ускладнюється процес вилучення його залишків з водних розчинів.

Розчинність у воді активних барвників обумовлює сульфогрупа у вигляді натрієвої солі. Здатність до хімічної взаємодії з волокном надають різні реакційноздатні групи (наприклад, два атоми хлору в дихлортриазиновій групі в барвнику “Активний яскраво-блакитний КХ” (Active brilliant blue КХ)).

Цей барвник і був вибраний як об’єкт дослідження, тому що він є типовим забрудником стічних вод текстильної промисловості (рис. 2.1). Його отримують взаємодією бромамінової кислоти з 2,4-діамінобензолсульфою з подальшим ацилюванням утвореної 1-аміно-4-(3-аміно-4-сульфобеніламіно)антрахінон-2-сульфою ціанур-хлоридом при 0 –5 °С.

Барвник “Активний яскраво-блакитний КХ” (рис.2.1), як і решта дихлортриазинових барвників, володіє високою активністю і взаємодіє з текстильними волокнами вже при 20 °С. Його фізико-хімічні властивості представлені в таблиці 2.2.

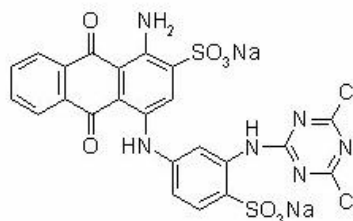


Рис. 2.1 Структурна формула барвника “Активний яскраво-блакитний КХ”

Фізико-хімічні характеристики барвника “Активний яскраво-блакитний КХ” [120]:

Показники	Норми
Емпірична формула	$C_{23}H_{12}N_6O_8S_2Na_2Cl_2$.
Зовнішній вигляд	Однорідний порошок синього кольору
Розчинність у воді, г/дм ³	85
pH 1%-вого водного розчину	5,5 – 6,7
Масова частка нерозчинних домішок у воді	Не більше 0,1 %
Молярна маса, г/моль	681,52
Клас небезпеки	3

2.1.5 Поверхнево-активні речовини

Поверхнево-активні речовини є об’єктом досліджень як інгредієнти забруднених текстильних стоків.

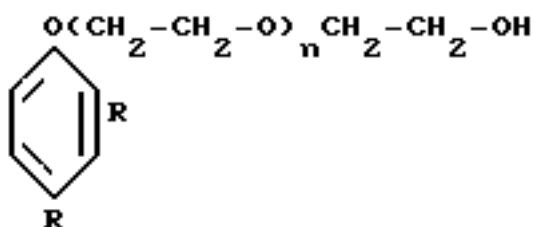
Поверхнево-активні речовини (ПАР, сурфактанти, детергенти) – хімічні речовини, які зменшують поверхневий натяг рідини і на межі двох рідин, полегшуючи розтікання [121]. У технологічних процесах підготовки, фарбування і друкування текстильних матеріалів, шкіри та хутра широко застосовують поверхнево-активні речовини (ПАР): змочувачі, емульгатори, диспергатори, миючі речовини, вирівнювачі забарвлень, антистатиками, помягшувачі. ПАР використовують і в процесах заключної обробки текстильних матеріалів, наприклад, для додання тканинам гідрофобних, водовідштовхувальних, антистатичних властивостей.

Молекули ПАР складаються з гідрофобного, що не має спорідненості до води, вуглеводневого радикала (аліфатичний ланцюг, іноді він включає і ароматичну групу), і з однієї або декількох гідрофільних полярних груп, здатних до гідратації і до надання речовині розчинності.

За характером електролітичної дисоціації розрізняють:

- аніоноактивні ПАР, які дисоціюють з утворенням аніонів, що містять гідрофобні радикали;
- катіоноактивні ПАР, які дисоціюють з утворенням катіонів, що містять гідрофобні радикали;
- неіоногенні ПАР, які практично не дисоціюють у водному розчині;
- амфолітні ПАР, які проявляють властивості катіоноактивних або аніоноактивних речовин в залежності від рН середовища. Найбільше практичне значення мають ПАР перших трьох груп. Їх випускають у вигляді порошків, водних паст або концентрованих водних розчинів.

ОП-10 – неіоногенна поверхнево-активна речовина, продукт обробки суміші моно- та діалкілфенолів етилену. Являє собою високоефективну поверхнево-активну речовину, призначену для використання в якості основи миючих засобів технічного призначення, ефективного змочувача та емульгатора. ОП-10 широко використовується в різних галузях промисловості як змочувальні та емульсуючі поверхнево-активні речовини в різноманітних технологічних процесах. Наприклад, в текстильній промисловості (в основному, перед фарбуванням, а також в процесі відбілювання та замочування жорстких тканини, бинтів тощо), в паперовій промисловості (для розділення целюлози при переробці використаного паперу), у виробництві технічних та побутових миючих засобів, на лакофарбових підприємствах (виробництво водоемульсійної фарби), на шкіряних заводах, пральнях тощо. Структурна формула ОП-10 представлена на рисунку 2.2. В таблиці 2.3 представлені основні фізико-хімічні характеристики ОП-10.



R – алкільний залишок, що містить 8 – 12 атомів вуглецю, n = 10 – 12.

Рис. 2.2 Структурна формула ОП-10

Таблиця 2.3

Фізико-хімічні характеристики ОП-10 [122]

Показники	Норми
Емпірична формула	$C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_{11}OH$
Молярна маса, г/моль	625
ККМ1, мг/дм ³	150
Зовнішній вигляд	Маслоподібна рідина або паста від світло-жовтого до світло-коричневого кольору
Зовнішній вигляд водного розчину концентрації 10 г/дм ³	Прозора рідина
Масова частка основної речовини, %, не менше	80
Масова частка води, %, не більше	0,3
Водневий показник рН водного розчину концентрації 10 г/дм ³	6 – 8
Поверхневий натяг водного розчину концентрації 5 г/дм ³ , нм, не більше	$37 \cdot 10^{-3}$
Клас небезпеки	3

2.1.6 Природні органічні речовини

Природні органічні речовини (Natural Organic Matter (NOM)) (ПОР) – складні суміші стійких до біодеструкції високомолекулярних темнозабарвлених органічних речовин природного походження, які

утворюються при розкладанні рослинних та тваринних залишків під дією мікроорганізмів і абіотичних факторів середовища. Вони являють собою макрокомпоненту органічних речовин ґрунтових та водних екосистем, а також твердих горючих копалин [123]. Гумінові кислоти є найбільш рухомою і реакційноздатною компонентою ПОР, яка активно приймає участь в хімічних процесах, що перебігають в екосистемах [124, 125]. Як об'єкт дослідження було обрано саме гумінові речовини.

За своєю хімічною природою гумінові кислоти являють собою нерегулярні сополімери ароматичних оксиполікарбонових кислот із включеннями азотовмісних та вуглецеводневих фрагментів. Наявність каркасної частини, тобто ароматичного вуглецевого скелета, заміщеного алкільними і функціональними групами, серед яких переважають карбоксильні, гідроксильні та метоксильні, і периферійної частини, збагаченої полісахаридними та поліпептидними фрагментами, – є загальною для ПОР всіх джерел походження [124].

Наявність ПОР у воді часто призводить до негативних явищ в процесах водоочищення, оскільки вони [126]:

- впливають на органолептичні показники води (колір, смак та запах);
- взаємодіють із дезінфікуючими засобами, які використовуються у водоочищенні, тим самим зменшуючи їх дезінфікуючу дію;
- реагуючи з дезінфікуючими засобами, утворюють побічні продукти дезінфекції різного типу;
- впливають на стабільність та видалення неорганічних частинок, витрату коагулянту, корозійні процеси, на біологічні наростання в трубопроводах та їхню біостабільність;
- у водному середовищі утворюють комплекси різного генезису, що ускладнює процес їх видалення та очищення води;
- призводить до обростання (фоулінгу) мембран;
- зменшують адсорбційну здатність гранульованого або порошкоподібного активованого вугілля внаслідок блокування пор.

2.2. Методи дослідження

2.2.1. Методика отримання твердого залізо-алюмінієвого коагулянту (ТК)

Для отримання коагуляційного реагенту використовували кислотну активацію відходу виробництва червоний шлам гідролізною сульфатною кислотою. Кислотну активацію відходу виробництва проводили за наступною методикою: наважку червоного шламу завантажували у термостійкий порцеляновий реактор з робочим об'ємом від 150 см³ до 200 см³, туди ж додавали розрахований об'єм гідролізної сульфатної кислоти за різних співвідношень маси кислоти до маси червоного шламу (0,5:1, 1:1, 2:1). Температурний режим отримання твердого продукту змінювали від 100 до 350 °С за різної тривалості процесу від 15 до 60 хв. Отриманий продукт охолоджували, подрібнювали та аналізували.

2.2.2 Методика отримання рідкого залізо-алюмінієвого коагулянту (РК)

Для отримання рідкого залізо-алюмінієвого коагулянту РК червоний шлам обробляли 15% хлоридною (або сульфатною) кислотою з масовим співвідношенням шламу до кислоти 1:1 та кип'ятили за температури 100 °С впродовж 1 години. Отриману суспензію фільтрували на фільтрі Шота та використовували рідку фазу як рідкий коагулянт. При використанні як активатора хлоридної кислоти в рідку фазу з червоного шламу переходять хлориди металів і утворюється розчин рідкого комплексного коагулянту, з присвоєною аббревіатурою РК(Cl). При використанні як активатора сульфатної кислоти утворюється розчин комплексного коагулянту РК(SO₄) відповідно.

Отриманий рідкий комплексний коагулянт в подальшому використовувався як модифікатор активованого вугілля при синтезі сорбційного матеріалу СМ (п.2.2.4).

2.2.3 Методика отримання товарних сорбційних матеріалів, синтезованих з алюмінійвмісної сировини

Для порівняльного аналізу сорбційних матеріалів було синтезовано серію їхніх зразків Heated Aluminium Oxide Particles (HAOPs), варіюючи три фактора: тривалість нагрівання, температуру нагрівання та рН отриманої суспензії. Вибрана методика синтезу базувалась на рекомендаціях Марка Бенджаміна (синтез за температури 110 °С, тривалість синтезу 24 год та рН середовища 7) [127 – 129].

Синтез зразків відбувався у два етапи:

1. Формування частинок в суспензії: розчин 0,3 М $Al_2(SO_4)_3$ нейтралізували 5М NaOH та перемішували на магнітній мішалці Stuart CB 162, 500 Вт (United Kingdom) за різним рН суспензії (6, 7, 8, 9). рН контролювали за допомогою рН-метра 3110 (Німеччина).

2. Стабілізація утворених частинок: після змішування суспензію нагрівали в закритих скляних термостійких ємностях без доступу повітря за різної температури (70, 80, 90, 100, 100, 110 °С) в сушильній шафі впродовж різного часу (2, 4, 8, 12, 16, 20, 24 годин).

Після нагрівання, отриману суспензію охолоджували та промивали методом декантації дистильованою водою для видалення залишкової солі у розчині. В результаті дослідження було отримано 14 зразків у вигляді суспензії, які були сортовані за трьома параметрами: тривалістю синтезу, температурою нагрівання та рН суспензії під час синтезу.

2.2.4 Методика отримання сорбційного матеріалу (СМ)

В якості об'єктів дослідження вибраний червоний шлам з відходів Миколаївського глиноземного заводу (МГЗ), а також активоване вугілля марки «Filtrisorb 300» (AB F300).

Для нанесення компонентів ЧШ на АВ F300 наважку ЧШ обробляли 12 – 15%-вим водним розчином хлороводневої кислоти у масовому співвідношенні 1:10 і кип'ятили отриману суміш впродовж 1,5 – 2 годин. Охолоджену суміш,

що складається із розчину хлоридів металів і твердого осаду, фільтрували і фільтратом (Ф) заливали чисте АВ F300 у масовому співвідношенні Ф:АВ 5:1. Отриману масу відстоювали впродовж 24 - 48 годин. Відділяли розчин від вугілля і промивали насичене АВ F300 однією порцією дистильованої води (1:1). Твердий матеріал переносили в скляну ємність, обробляли 10 – 12 %-вим розчином NH_4OH , прогрівали суміш при $60\text{ }^\circ\text{C}$, декантували розчин, а вугілля висушували при кімнатній температурі на повітрі впродовж 24 – 36 годин.

Висушене вугілля термообробляли (від 300 до $320\text{ }^\circ\text{C}$) в потоці водяної пари впродовж від 60 до 90 хвилин. АВ F300 з нанесеними оксидами металів (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2) охолоджували і вивантажували для подальших досліджень.

2.2.5 Методика отримання модифікаційного матеріалу кислотною активацією червоного шламу

Термічну кислотну активацію активованого вугілля проводили за наступною методикою: наважку червоного шламу (ЧШ), висушеного до постійної маси за температури $105\text{ }^\circ\text{C}$ (378 K), завантажували у термостійкий порцеляновий реактор, туди ж вносили розрахований об'єм 12-% хлороводневої кислоти та розраховану наважку висушеного активованого вугілля марки F300. Тривалість активації в печі складала 60 хв за температури $150\text{ }^\circ\text{C}$. Одержаний продукт охолоджували і просіювали до фракції $<0,8\text{ мм}$. Модифікування проводилось без відділення нерозчинної фази ЧШ при кислотній обробці. В результаті отримали модифікаційний матеріал із закріпленими компонентами ЧШ на поверхні активованого вугілля F300 із присвоєнною аббревіатурою CM2.

2.2.6 Методика визначення кількості нанесеного оксида феруму (III) на CM

Тигель випалюють в печі за температури $1000\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 1 години. Після цього охолоджують до температури навколишнього середовища в

ексикаторі та визначають масу з точністю до 0,0001 г. Пробу сорбенту на основі «червоного шламу» висушують до постійної маси за температури 105 °С впродовж 3 годин.

Висушений сорбент в розрахунковій кількості, достатній для отримання залишку масою близько 0,1 г поміщають в попередньо прожарений тигель з відомою масою і зважують з точністю до 0,0001 г. Тигель з наважкою поміщають в муфельну пічку, розігріту до температури 900 °С. Випалювання проводять впродовж 3 – 16 годин в залежності від гранулометричного складу сорбенту.

Тигель поміщають в ексикатор та охолоджують до кімнатної температури. Після охолодження зразку повільно відкривають ексикатор для уникнення втрат випалу із тигля. Масу визначають з точністю до 0,0001 г.

Аналіз можна вважати завершеним, якщо при контрольному зважуванні впродовж 30 хв і температурі 900 °С маса змінюється не більше, ніж на 0,0005 г.

Кількість нанесеного оксида феруму (III) визначають за формулою:

$$W = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \%, \quad (2.1)$$

де W – кількість нанесеного оксида феруму (III), %;

m_3 – маса тигля з випалом, г; m_1 – маса тигля, г; m_2 – маса тигля з пробєю, г.

2.2.7 Визначення структурно-сорбційних характеристик

Визначення кислотно-основних характеристик поверхні АВ

Кількість поверхневих груп активного вугілля визначали, використовуючи скорочену версію методу титрування за Бемом [130]. Три зразки висушеного активованого вугілля (1,0 г кожний) поміщали в три колби, заливаючи в кожную по 25 см³ 0,1 н розчину NaOH, Na₂CO₃ і NaHCO₃ відповідно. Зразки витримували протягом 24 годин при безперервному струшуванні. Потім 10 см³ кожного фільтрату титрували 0,1 н розчином HCl з

індикатором метиловим червоним. Гідроксид натрію нейтралізує карбоксильні, фенольні й лактонні групи; карбонат натрію – карбоксильні й фенольні групи; гідрокарбонат натрію – тільки карбоксильні групи. Загальну основність сорбенту визначали при взаємодії зразка з 0,1 н розчином HCl, відтитровуючи фільтрат 0,1 н розчином NaOH.

Катіонну та аніонну статичну обмінну ємність (COE) визначали за формулою:

$$COE = \frac{(C_{\text{вих}} - C) \cdot V}{1000 \cdot m}, \quad (2.2)$$

де $C_{\text{вих}}$ і C вихідна та рівноважна концентрації розчинів, які використовували для нейтралізації (мг-екв/дм³); V – об'єм розчину (см³); m – маса АВ (г).

Кількість слабкокислотних груп на поверхні АВ дорівнює різниці між сорбцією з розчинів карбонату та гідрокарбонату натрію. Кількість слабкокислотних груп визначали сорбцією з розчину гідрокарбонату натрію. Кількість фенольних груп – це різниця між катіонною COE та сорбцією з розчину з карбонату натрію.

Визначення кількості поверхневих функціональних груп на активованому вугіллі

Визначення характеристик поверхні АВ та сорбційних матеріалів, а саме: катіонної статичної обмінної ємності (КСОE), аніонної статичної обмінної ємності (АСОE) та кількості слабкокислотних, сильнокислотних і фенольних поверхневих груп здійснювали за методом Бема [130].

АСОE визначали наступним чином: наважку вугілля 1 г поміщали в колбу з притертою пробкою і заливали 50 см³ 0,1 н розчином HCl. Ставили пробу на апарат для струшування від 4 до 6 годин, після струшування розчин відфільтровували. Вважається, що аніонні групи будуть нейтралізовуватись сильною кислотою. Кількість кислоти, що пішла на нейтралізацію аніонних груп, визначали титруванням в присутності фенолфталеїну. Для цього з проби відбирали 10 см³ і відтитровували 0,1 н розчином гідроксиду натрію до появи малинового забарвлення.

Загальну величину КСОЄ визначали аналогічно визначенню АСОЄ, проте для нейтралізації катіонних груп (сильнокислотних, слабкокислотних, фенольних) використовували 0,1 н розчин гідроксиду натрію, а для титрування – 0,1 н розчин соляної кислоти. Титрування проводили в присутності метилового оранжевого до появи рожевого забарвлення.

Обмінну ємність, що відповідає кількості сильнокислотних та слабкокислотних функціональних груп, визначали таким же чином, проте для нейтралізації використовували 0,1 н розчин гідрокарбонату та карбонату натрію відповідно, а титрування проводили 0,1 н розчином НСІ в присутності метилового оранжевого.

Статичну обмінну ємність (в мг·екв/г) визначали за наступною формулою:

$$\text{COE} = \frac{(C_{\text{поч}} - C_{\text{кінц}}) \cdot V}{1000 \cdot m}, \quad (2.3)$$

де $C_{\text{поч}}$ і $C_{\text{кінц}}$ – початкова та кінцева концентрація розчину, що використовується для нейтралізації, мг·екв/дм³; V – об'єм розчину, взятий для нейтралізації, см³; m – наважка вугілля, г.

Кількість поверхневих слабкокислотних груп на активованому вугіллі визначали за різницею між сорбцією з розчину карбонату натрію і з розчину гідрокарбонату натрію, а кількість фенольних груп – за різницею між КСОЄ і сорбцією з розчину карбонату натрію.

Визначення структурно-сорбційних характеристик отриманих матеріалів

Дослідження низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту звичайного і модифікованого АВ проводили при 77 К на приладі Quantachrome NOVA 2200e в центрі колективного користування Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України. На основі ізотерм з використанням програмного забезпечення (NovaWin) приладу були розраховані параметри пористої структури отриманих зразків: об'єм адсорбційного простору (V_a , см³/г), питома поверхня ($S_{\text{БЕТ}}$, м²/г), об'єм мікропор ($V_{\text{мі}}$, см³/г), поверхня мезопор

($S_{\text{мезо}}$, м²/г) і середня ширина мікропор (D , нм), які вираховували за допомогою ряду методів: BET (Brunauer-Emmet-Teller), BJH (Barret-Joyner-Elalenda), DH (Dollimore-Heal), t-методу, НК-методу (Horvath-Kawazoe) і DFT (Density functional theory).

2.2.8 Рентгенофазовий аналіз та ІЧ - спектроскопія

За допомогою ІЧ-спектроскопії проводили якісний аналіз синтезованих зразків реагентів на наявність сульфат-, гідроксид- та можливих карбонат-йонів. Для цього аналізували отримані ІЧ-спектри синтезованих зразків, визначали частоти, де спостерігаються піки, та порівнювали з відомими зі стандартними порошковими рентгенограмами мінералів, зібраних в PDF-2 файлі Міжнародного центру дифракційних даних [131] та з літературними даними [132–135].

Метод аналізу – енергодисперсійний рентгенофлуоресцентний елементний аналіз за методом фундаментальних параметрів зі збудженням характеристичного випромінювання атомів проби фотонами потужної рентгенівської трубки і реєстрації цього випромінювання напівпровідниковим Р–детектором з термоелектричним охолодженням. Діапазон вимірювання хімічних елементів: від магнію (12Mg) до урану (92U).

2.2.9 Методи визначення сорбційних характеристик

Сорбційні дослідження видалення органічних забрудників природного (ПОР) та синтетичного (барвник “Активний яскраво-блакитний КХ”, ПАР “ОП-10”) походження та іонів важких металів проводили в статичних умовах за кімнатної температури. До конічної колби додавали наважку сорбенту з різною дозою (від 2 г/дм³ до 20 г/дм³) до 100 см³ модельної (в апробаційних іспитах – природної і реальної техногенно забрудненої) води, закручували кришкою та струшували на орбітальному шейкері (PSU-20i, Biosan) зі швидкістю 200 об/хв впродовж різного часу (від 15 до 300 хв). Після сорбційних випробувань усі зразки фільтрували на швидкому фільтрі з

розміром пор фільтру 1,2 мкм (Watman) та аналізували на залишкову кількість в них полютантів.

Методика дослідження адсорбційної рівноваги органічних речовин у водних розчинах

Процеси адсорбції досліджували в ізотермічних умовах при кімнатній температурі $25 \pm 2^\circ\text{C}$ на звичайному і модифікованому вугіллі з розміром частинок 0,5-1 мм.

Наважки змінної маси (0,1-0,3 г) кожного зразка АВ завантажували в скляні колби з водними розчинами речовин змінного об'єму (50-200 см³) і постійної концентрації (500 мг/дм³). Масу наважок визначали на аналітичних вагах з точністю до $\pm 0,001$ г. Колби щільно закривали скляними пробками. Тривалість встановлення адсорбційної рівноваги була визначена в окремій серії дослідів. Для всіх зразків активного вугілля загальна тривалість контакту з розчином становила 148 годин, при цьому час безперервного струшування з малою інтенсивністю на приладі OS-20 Orbital Shaker становило 8 годин. Після досягнення рівноваги наважки зразків відокремлювали від розчину декантацією. У розчині рівноважну концентрацію адсорбтива визначали спектрофотометрично.

Величину адсорбції речовин (a_p , мг/г) розраховували за формулою:

$$a_p = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (2.4)$$

де C_0 - концентрація вихідного розчину речовин, мг/дм³; C_p – рівноважна концентрація речовин, мг/дм³; V – об'єм розчину адсорбата, дм³; m – маса наважки вугілля, г.

2.2.10 Спектрофотометричні методики визначення вмісту органічних речовин

Для кількісного визначення концентрації органічних речовин у воді використовували метод ультрафіолетового поглинання при довжині хвилі

254 нм (UV_{254}), який у світовій практиці прийнято як один з основних методів визначення вмісту органічних речовин у воді [136 – 140]. Визначення UV_{254} проводили на спектрофотометрі 4802 UV/VIS double beam spectrophotometer (USA) з кварцовими кюветами 5 см та 1 см. Спектральні дані були отримані за довжини хвилі від 190 до 400 нм при кроці 1 нм. Перед визначенням зразки відфільтровувались через фільтр з розміром пор 1,2 мкм (Watman).

Визначення концентрацій адсорбатів методом УФ спектрометрії

Склад молекул ряду досліджуваних речовин включає бензольне кільце, що дає можливість використовувати спектрофотометричне визначення їх концентрацій у водних розчинах. Визначення концентрації досліджуваних органічних речовин у водних розчинах здійснювали у кварцевій кюветі товщиною 1 см на спектрофотометрі 4802 UV/VIS double beam spectrophotometer в Інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України.

Максимум поглинання для ОП-10 приходить на довжину хвилі $\lambda = 225$ нм (рис.2.3). Тому визначення вмісту ОП-10 у водних розчинах у випадку малих концентрацій ($C = 10 - 50$ мг/дм³) здійснювали при довжині хвилі $\lambda = 225$ нм.

На рисунку 2.3 представлений спектр поглинання розчину ОП-10.

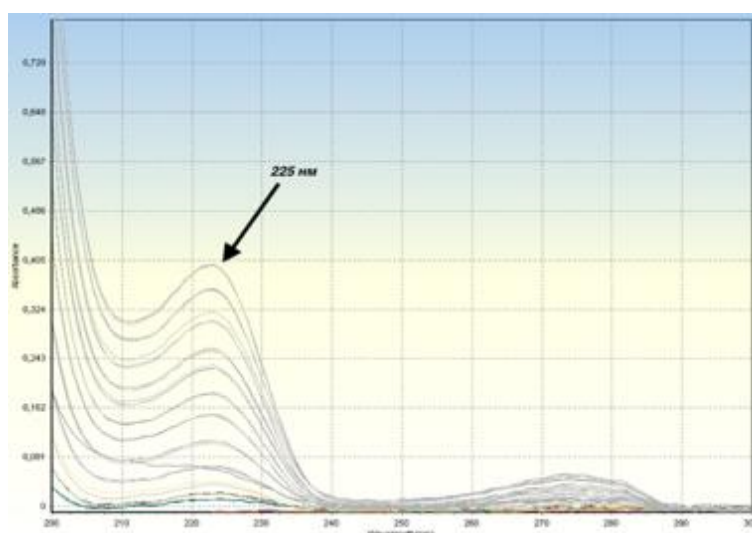


Рис. 2.3 Спектр поглинання розчину ОП-10 для побудови калібрувального графіка знятий на спектрофотометрі 4802 UV/VIS double beam spectrophotometer

Пік поглинання відповідає довжині хвилі 225 нм, що вказує на можливість використання цієї довжини хвилі для ідентифікації зміни концентрації ОП-10.

Градувальний графік, який встановлює взаємозв'язок оптичної густини (D) та концентрації ОП-10 при довжині хвилі максимального поглинання, зображений на рисунку 2.4.

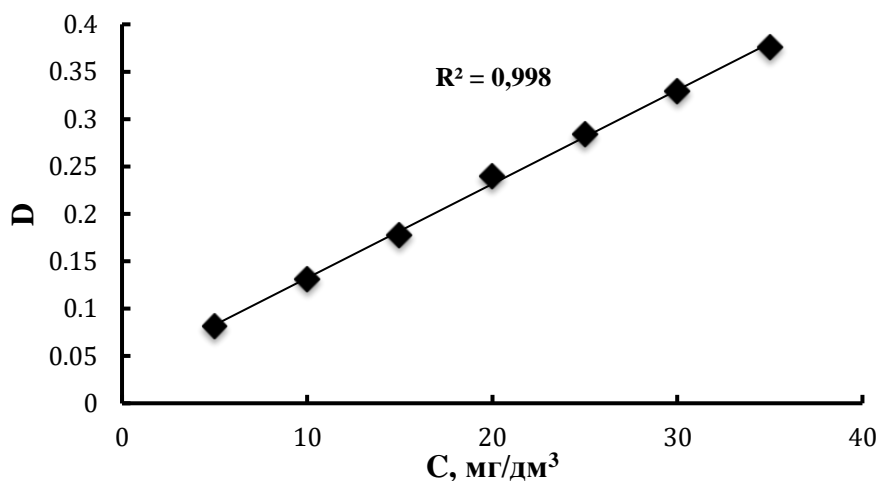


Рис. 2.4 Градувальний графік залежності оптичної густини розчину ОП-10 від концентрації при довжині хвилі максимального поглинання 225 нм.

Градувальний графік, який встановлює взаємозв'язок оптичної густини (D) та концентрації барвника «Активний яскраво-блакитний КХ» в діапазоні концентрацій 2 – 50 мг/дм³ при довжині хвилі максимального поглинання 590 нм, зображений на рисунку 2.5.

Визначення колірності (мгPt/дм³)

Для визначення вмісту природних органічних речовин (ПОР) використовували спектрофотометр Nach-Lange DR 3900 (USA) [141]. Визначення колірності ґрунтується на вимірюванні спектра поглинання при довжині хвилі 410 нм, а результати представлені у мгPt/дм³ шкалі. Перед визначенням всі зразки фільтрувались через фільтр з розміром пор 1,2 мкм (Watman).

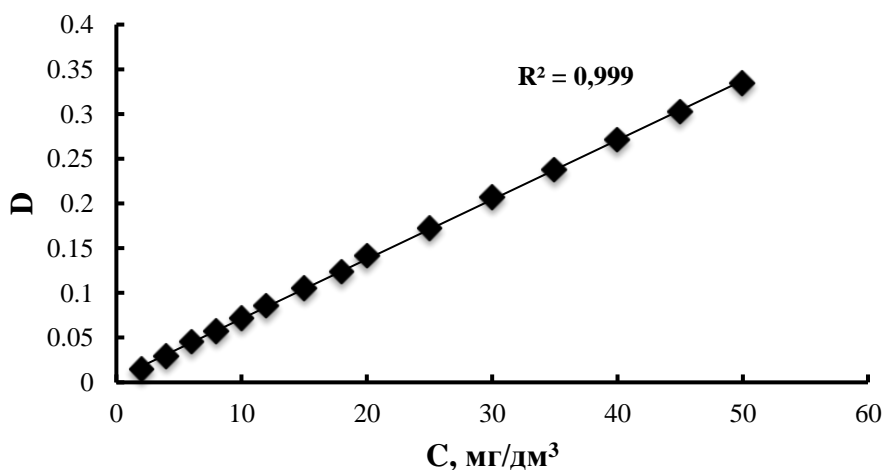


Рис. 2.5 Градувальний графік залежності оптичної густини розчину барвника «Активний яскраво-блакитний КХ» від концентрації при довжині хвилі максимального поглинання 590 нм.

2.2.11 Визначення дзета-потенціалу

Вимірювання дзета-потенціалу суспензії отриманих зразків проводилося з використанням U-подібної капілярної кювети DTS1070 та прибору Zetasizer Nano Z, Malvern (United Kingdom) [142], в якому застосовується технологія мікроелектрофорезу/електрофоретичного розсіювання світла, основана безпосередньо на вимірюванні електрофоретичної рухливості частинок з використанням ефекту Доплера. Розчин молекул чи дисперсію частинок розміщують в електричному полі, під впливом якого вони рухаються зі швидкістю, яка залежить від їх дзета-потенціалу. Ця швидкість вимірюється за допомогою запатентованої технології M3-PALS (розсіювання світла з фазовим аналізом), що дозволяє розрахувати електрофоретичну рухомість, а з неї – дзета-потенціал та розподіл дзета-потенціалу.

Безпосередньо для вимірювання дзета-потенціалу досліджуваний розчин/суспензію вносили до U-подібної капілярної кювети та поміщали до прибору і, використовуючи програмне забезпечення, запускали процес визначення дзета-потенціалу. Результати значень дзета-потенціалу (мВ) відображалися у діалоговому вікні програмного забезпечення.

2.2.12 Визначення часу капілярного всмоктування

Тест капілярного всмоктування (Capillary suction time (CST)) є широкозастосовуваним методом визначення фільтрованості та легкості видалення вологи із шламу та суспензії (швидкість виділення води із суспензії). Такий тест дає кількісну оцінку (в секундах) про те, наскільки легко суспензія вивільняє воду.

Процедура визначення CST складається з розміщення суспензії в маленький циліндр на лист хроматографічного паперу. Папір вилучає рідину із суспензії капілярною дією. Час, необхідний для переміщення рідини на необхідну відстань, реєструється автоматично, контролюючи зміну провідності, і відбувається в двох точках контакту, розміщених відповідно на відстані на хроматографічному папері. Результати (в секундах) відображаються на дисплеї таймера, приєднаного до електропровідної пластини з хроматографічним папером.

2.2.13 Методика встановлення морфології та складу зразків

Провіщуюча та скануюча електронна мікроскопія

Мікроструктурні характеристики отриманих зразків було одержано скануючою електронною мікроскопією (Zeiss EVO 50, Oxford Instruments, United Kingdom).

2.2.14 Методики визначення концентрацій неорганічних компонентів об'єктів дослідження

Визначення основних компонентів в розчинах проводили за стандартними методиками [143].

РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОАГУЛЯЦІЙНИХ РЕАГЕНТІВ З ВІДХОДІВ ГЛИНОЗЕМНИХ ВИРОБНИЦТВ

3.1 Дослідження основних характеристик твердих коагуляційних реагентів (ТК)

В ході дослідження за методикою отримання реагенту з червоних шламів (п. 2.2.1) на етапі відбору найефективніших реагентів було синтезовано 72 зразка твердих залізо-алюмінієвих коагуляційних реагентів (ТК) залежно від різних умов синтезу: за температури кислотної активації 100, 150, 200, 250, 300 та 350 °С; масового співвідношення кислоти і червоного шламу 0,5:1, 1:1 та 2:1; тривалості кислотної активації 15, 30, 45 та 60 хв. Кожному зразку твердого коагуляційного реагенту, в залежності від умов отримання, присвоєно код (рис.3.1).

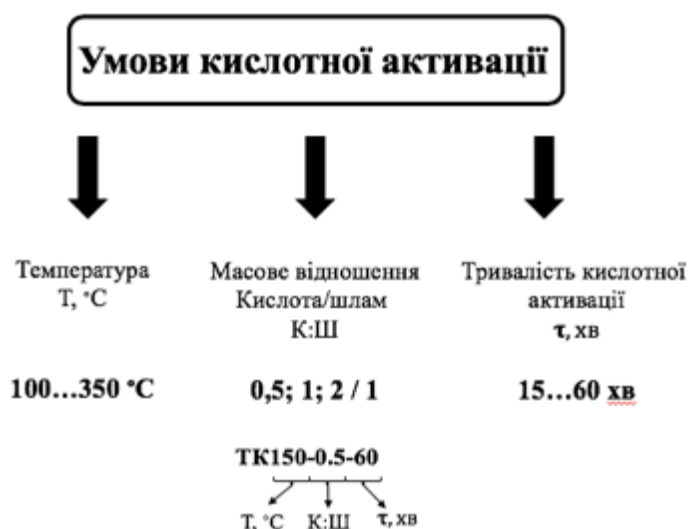


Рис. 3.1 Схема розшифровки назв отриманих твердих залізо-алюмінієвих коагуляційних реагентів

Для оцінки потенційної можливості використання червоного шламу як реагенту для очищення води методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) на скануючому електронному мікроскопі Zeiss EVO 50, Oxford Instruments, United Kingdom було досліджено морфологічну структуру (рис.3.2) та склад усередненого зразка, одержаного на основі відібраних в

різних точках шламозбірників підприємства і ретельно перемішаних порцій ЧШ МГЗ (рис. 3.3, табл.3.1).

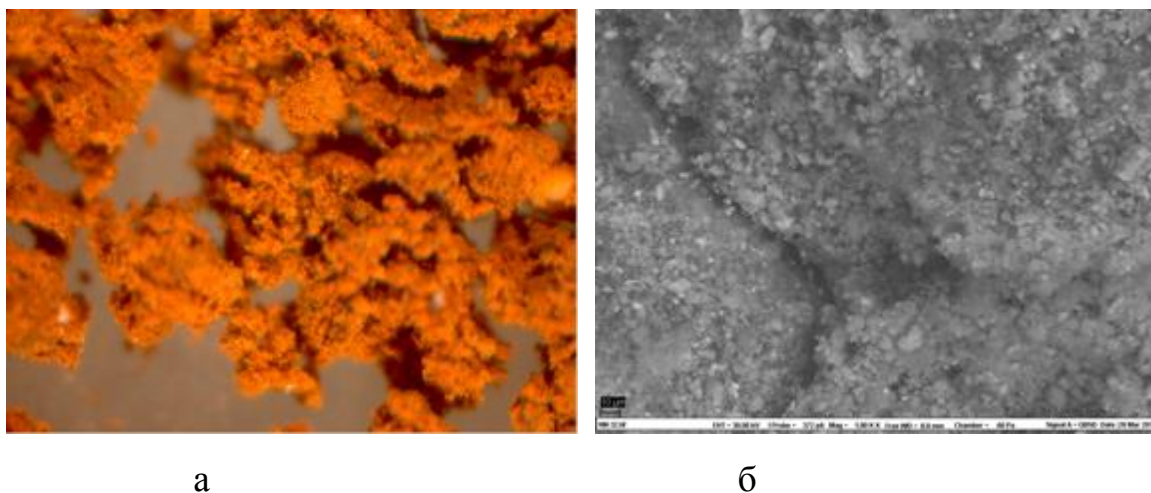


Рис. 3.2 Мікрофотографія зі збільшенням $\times 8$ р. (а) та ESEM-зображення зі збільшенням $\times 1000$ р. (б) червоного шламу МГЗ

З ESEM-зображення видно, що частинки розташовуються вільно, мають високу пористість та дрібний розмір.

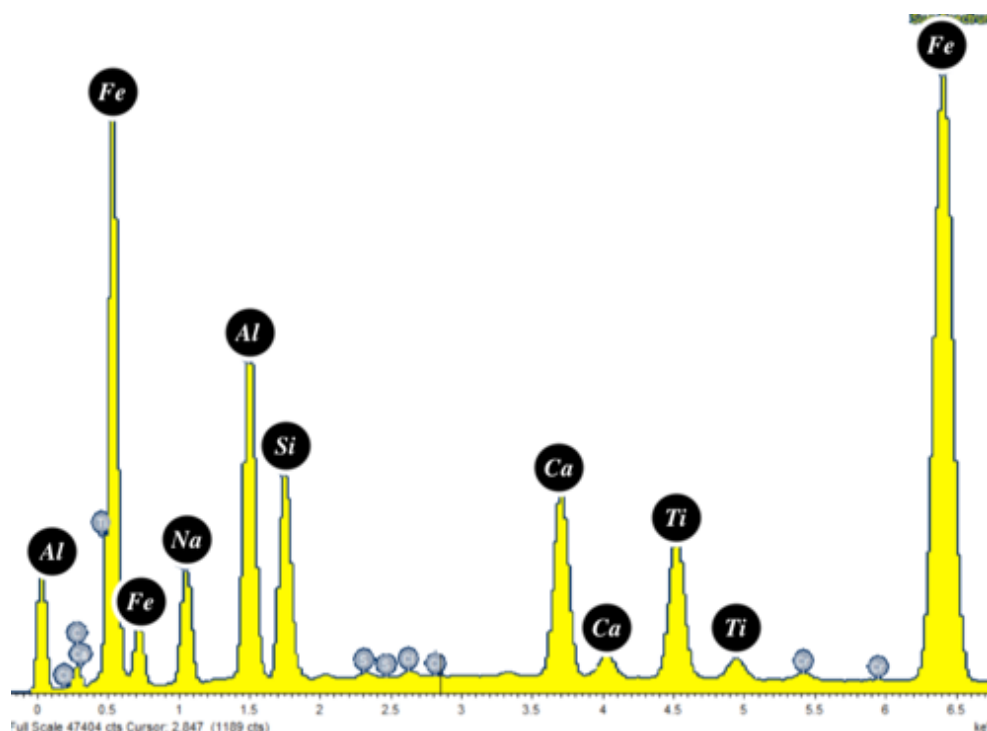
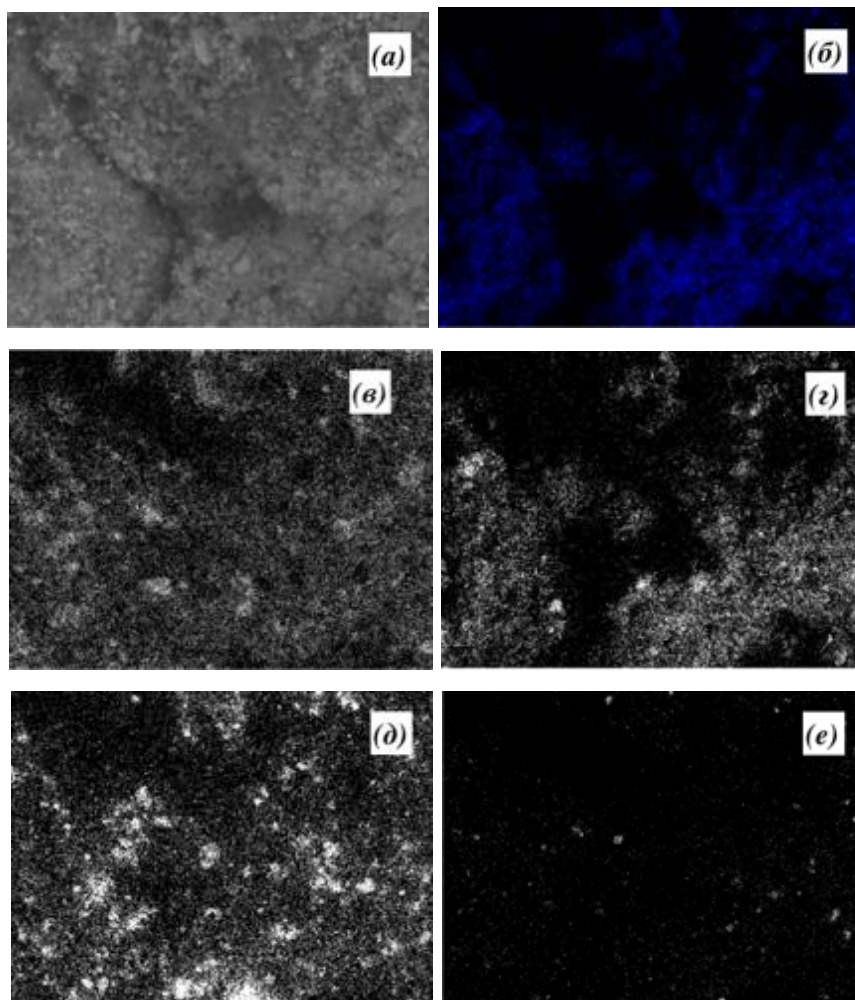


Рис. 3.3 Спектр енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії червоного шламу МГЗ

Результати аналізу свідчать про присутність в ЧШ наступних компонентів: Fe, Al, Ti, Ca, що корелює з даними літературних джерел [10 – 14].

Для встановлення розподілення та місцезнаходження основних елементів присутніх у ЧШ МГЗ з технології EDX отримано картографічне відображення елементів (рис.3.4). Встановлено, що Fe, Al та Ca рівномірно розподілені у зразку.



а – вихідне ЕСЕМ зображення ЧШ, б – О, в – Fe, г – Al, д – Ca, е – Ti

Рис. 3.4 Картографічне відображення елементів присутніх у ЧШ МГЗ

Таблиця 3.1

Результати EDX аналізу ЧШ МГЗ

Елемент	O	Fe	C	Al	Na	Ti	Si	Ca
%	40,1-61	10,8-45,6	6,9-9,7	5,1-6,6	4,3-5,6	1,7-3,6	2,5-4	1,6-2,9

Для порівняння отриманих даних EDX, елементний склад ЧШ також визначався енергодисперсійним рентгенофлуоресцентним елементним аналізом зразка вихідного ЧШ МГЗ (таблиця 3.2).

Результати рентгенофлуоресцентного елементного аналізу

Елемент	ЧШ
Al	5,7
Si	5,1
S	0,5
Cl	0,9
Ca	10,7
Ti	6,7
Fe	68,4
P	0,5

Після синтезу твердих коагуляційних реагентів для перевірки вмісту в них основних компонентів було проведено дослідження зразку рентгенівською флуоресценцією. При розшифруванні отриманих спектрів коагуляційних реагентів, отриманих кислотною активацією ЧШ при різних температурах (рисунок 3.5, 3.6) встановлено, що всі його основні компоненти залишаються у синтезованих зразках.

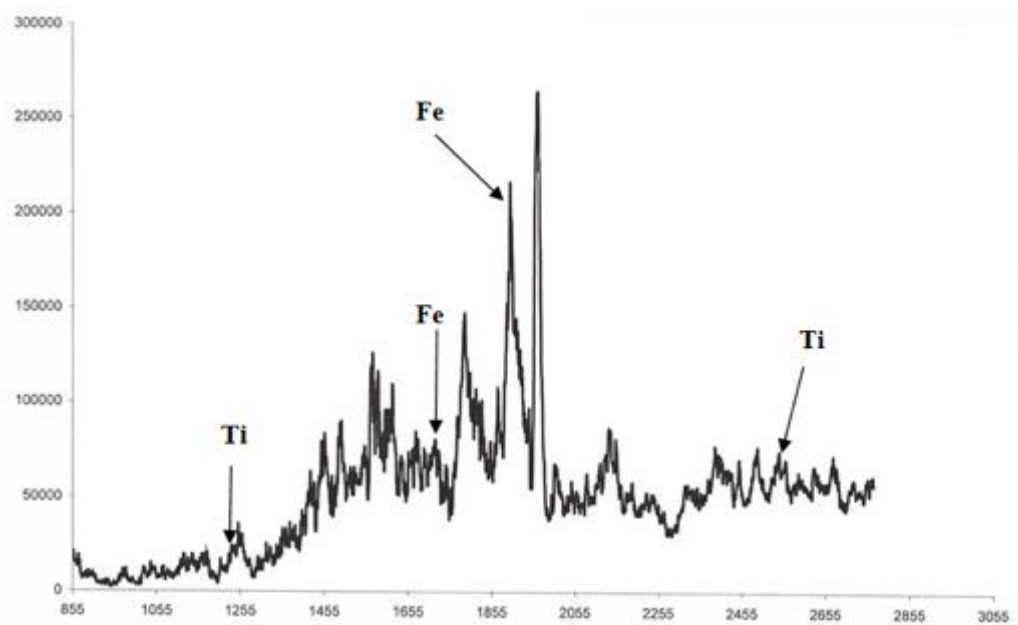


Рис. 3.5 Спектр рентгенівської флуоресценції зразку ТК200-1-30.

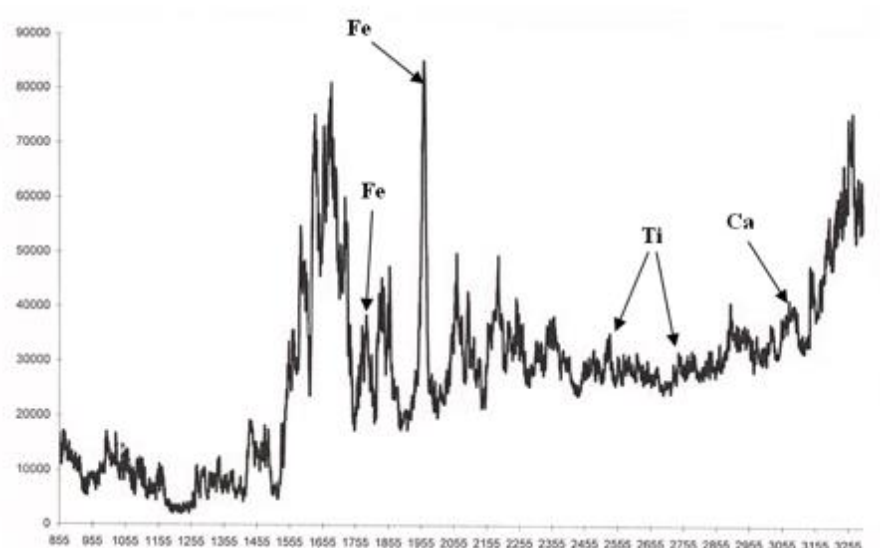
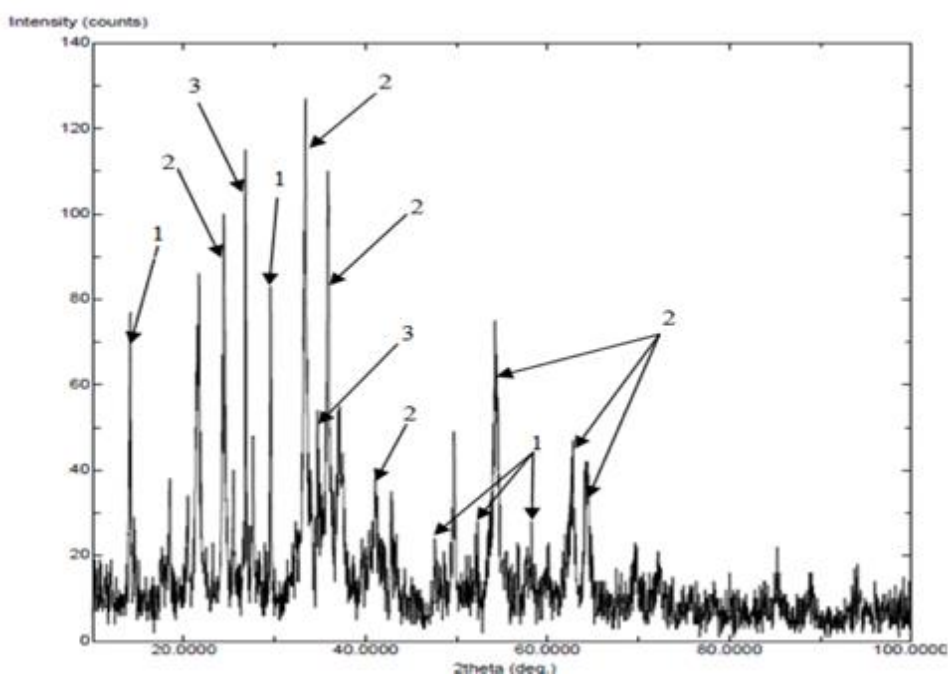


Рис. 3.6 Спектр рентгенівської флуоресценції коагуляційного реагенту ТК300-1-30.

Аналізуючи одержані дані, можна припустити, що отримані кислотною активацією червоного шламу коагуляційні реагенти можуть бути ефективними коагулянтами в технології водоочищення, оскільки містять в своєму складі солі алюмінію, феруму та титану.

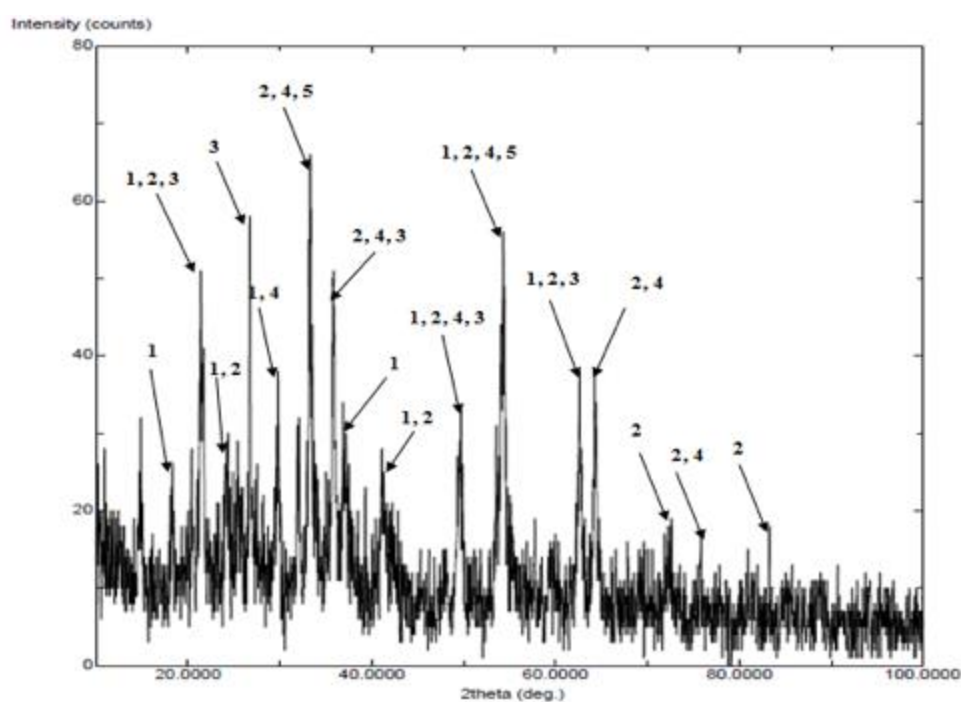
Основні сполуки ЧШ було ідентифіковано рентгеноструктурним аналізом зразків нативного ЧШ та обробленого за певних умов, проведеного на універсальному рентгенівському дифрактометрі Rigaku Ultima IV (Japan) з використанням його базового і програмного забезпечення (рис. 3.7, рис. 3.8).

Встановлено, що у вихідному зразку присутні Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , а у зразку ТК150-0.5-60 – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , SiO_2 ; Fe_2O_3 , CaO .



1 – SiO_2 ; 2 – Fe_2O_3 ; 3 – Al_2O_3

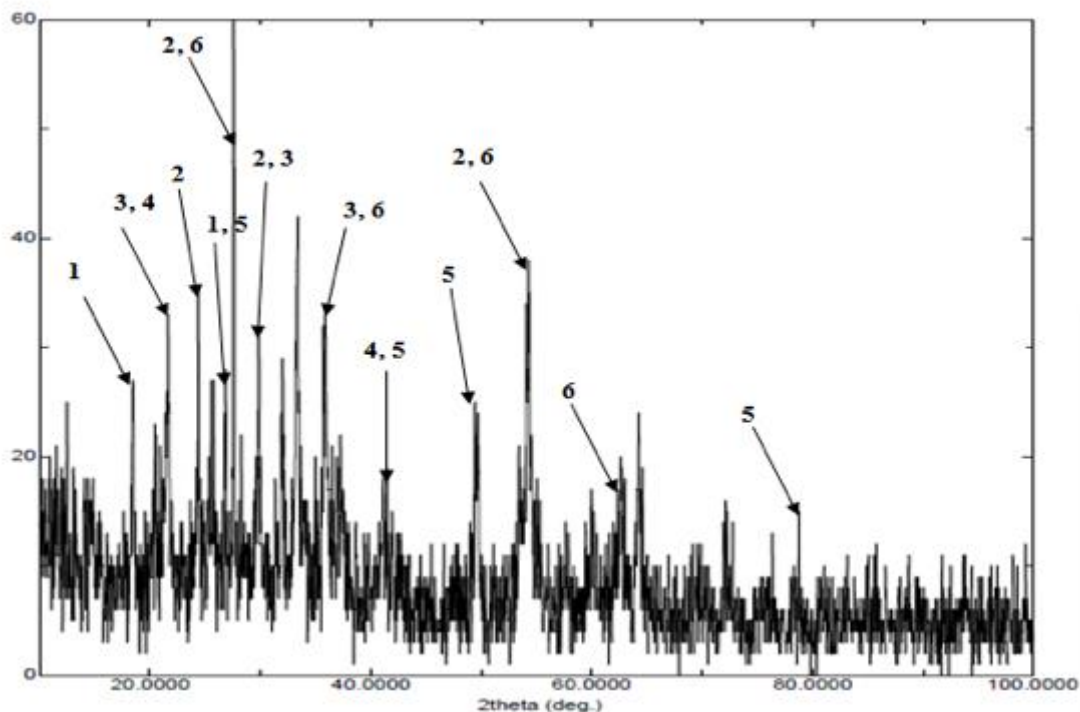
Рис. 3.7 Рентгенограма нативного зразка червоного шламу МГЗ



1 – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 2 – FeSO_4 ; 3 – SiO_2 ; 4 – Fe_2O_3 ; 5 – CaO

Рис. 3.8 Рентгенограма коагуляційного реагенту ТК150-0.5-60, синтезованого за $T=150\text{ }^\circ\text{C}$, К:Ш = 0,1:1, $\tau = 60\text{ хв}$

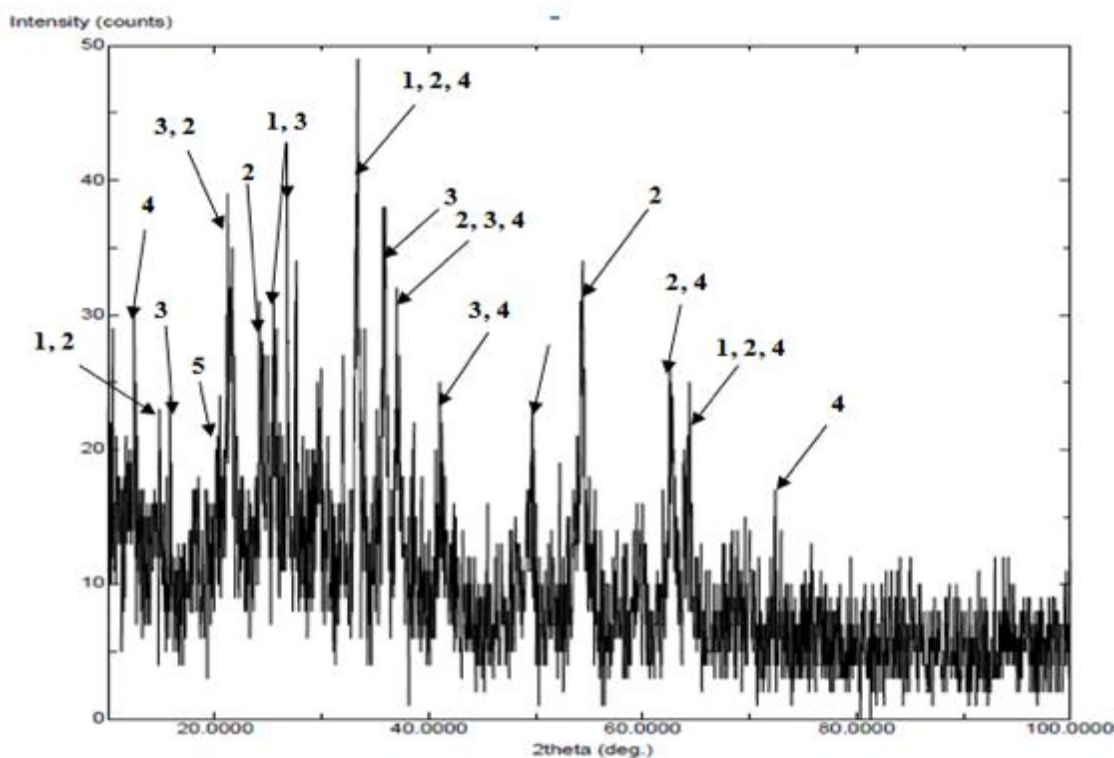
При кислотній активації червоного шламу гідролізною сульфатною кислотою основними компонентами отриманого зразку є TiOSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, SiO_2 , CaSO_4 , FeSO_4 (рисунок 3.9)



1 – TiOSO_4 ; 2 – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 3 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 4 – SiO_2 ; 5 – CaSO_4 ; 6 – FeSO_4

Рис. 3.9 Рентгенограма коагуляційного реагенту ТК150-1-60, синтезованого за $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $K:\text{Ш} = 1:1$, $\tau = 60\text{ хв}$

При зростанні температури кислотної активації до $250\text{ }^\circ\text{C}$ утворюються такі сполуки як CaSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, TiOSO_4 (рис.3.10). Тобто в зразку, отриманому за температури $250\text{ }^\circ\text{C}$, на відміну від $150\text{ }^\circ\text{C}$, немає двовалентного заліза і можна стверджувати, що воно перейшло до тривалентного, в той час як у зразку ТК150-0.5-60 присутні обидві форми заліза ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4).



1 – CaSO_4 ; 2 – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 3 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 4 – SiO_2 ; 5 – TiOSO_4

Рис. 3.10 Рентгенограма коагуляційного реагенту ТК250-1-60, синтезованого за $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $K:\text{Ш} = 1:1$, $\tau = 60\text{ хв}$

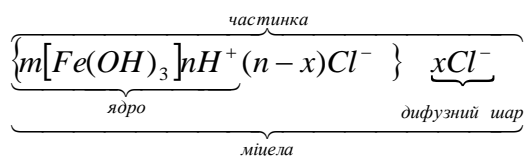
3.2 Дослідження залежності ефективності ТК від умов синтезу у водоочищенні

В технології водопідготовки і водоочищення намагаються порушити агрегатну стійкість домішок і реалізувати їх повне або часткове відділення. Це досягається додаванням до води коагулянтів, які сприяють порушенню агрегативної стійкості системи.

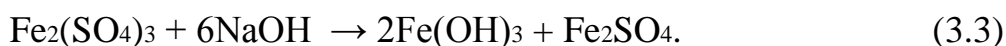
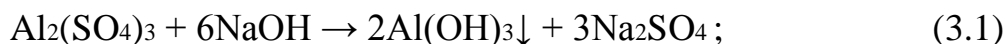
Утворенню колоїдних частинок передують формування твердої фази (ядра), що адсорбує із розчинів потенціалвизначальні іони. Сильніше адсорбуються іони, котрі більше зменшують вільну енергію поверхні твердої фази. В результаті поглинання йонів поверхня ядра набуває заряд. Різнойменно заряджені йони (протийони) групуються у поверхні ядра внаслідок електронного притягання, формуючи поступово колоїдну частинку. В дійсності, упорядкована будова оболонки порушується з причини теплового

руху йонів у воді і їх відривання, тому шар протийонів, що оточує частинку, набуває дифузійного характеру.

Так, наприклад, колоїдна частинка золю феруму (III) гідроксиду складаються з ядра, утвореного феруму (III) гідроксидом, адсорбційно зв'язаних з ним потенціалутворюючих водневих йонів (nH^+) і деякої кількості сульфат-йонів $[(n-x)SO_4^{2-}]$, меншої, ніж йонів водню. Як наслідок, колоїдна частинка має позитивний заряд. Йони водню і включені до складу частинки сульфат-протийони утворюють подвійний електричний шар. Окремі сульфат-йони (xSO_4^{2-}) утворюють дифузійний шар і разом з колоїдною частинкою складають міцелу золю феруму (III) гідроксиду [144]:



Оскільки коагуляційні реагенти на основі червоного шламу – це складна система, з наявністю різних активних елементів, то ймовірні реакції, що перебігають під час коагуляції, можна представити наступним чином:



Оскільки в реагенті присутні сульфат феруму (III) та сульфат феруму (II) в результаті реакції може утворитися складний оксид заліза:



Відомо, що на характер коагуляційного реагенту впливають умови його отримання, одним з факторів є відношення маси кислоти до маси шламу.

З графічної залежності 3.11 слідує, що зразки коагуляційного реагенту, отриманні при відношенні маси кислоти до маси червоного шламу 1:1, є більш ефективними, оскільки при однаковій дозі коагулянту досягається вищий ступінь знебарвлення модельної води, забрудненої барвником «Активним яскраво-блакитним КХ» із концентрацією 10 мг/дм³. Зразки, що отримані за температури 100 °С, виявляють гірші коагуляційні властивості, через,

ймовірно, неповну конверсію частини складових шламу в активну форму (за експериментальними даними залишається незмінними 49 % Fe₂O₃, 18,3% Al₂O₃, 4,7% TiO₂) за даного температурного режиму.

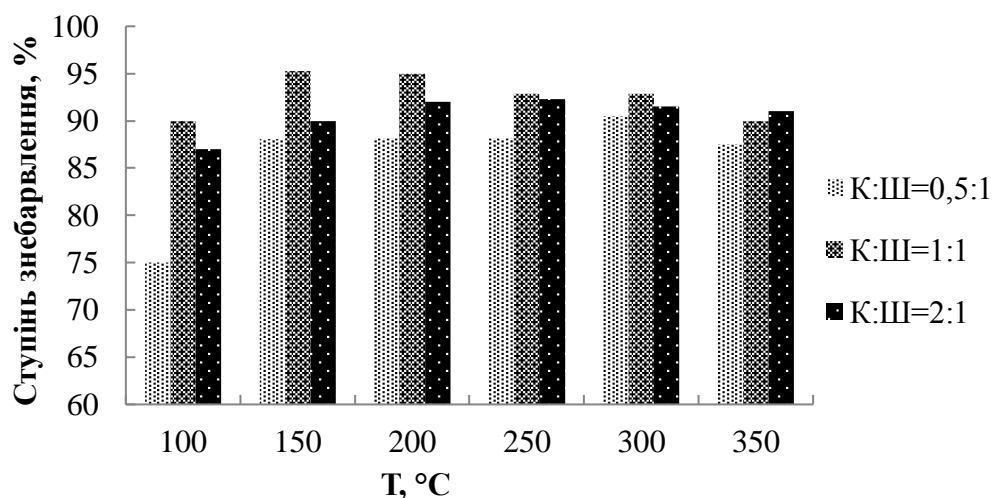
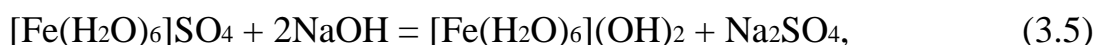


Рис. 3.11 Вплив надлишку кислоти при синтезі зразків на ефективність їх застосування

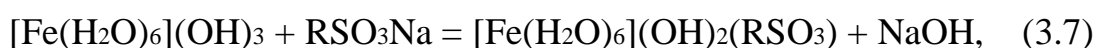
Хімізм гідролізу та процесу очищення стічних вод забруднених барвником «Активним яскраво-блакитним КХ» синтезованими твердими коагуляційними реагентами, які містять тверду фазу полягає в утворенні у лужному середовищі аквакомплексу феруму (II) гідроксиду на першому етапі:



який потім під дією розчиненого у воді кисню може перетворюватися в аморфний аквакомплекс феруму (III) гідроксиду:



Заключним етапом очищення води є сорбція барвника, яка відбувається за рахунок обмінних реакцій OH-групи на аніон кислоти в зовнішній сфері аквакомплексу:



де R – C₂₃H₁₂Cl₂N₆NaO₇S для барвника «Активний яскраво-блакитний КХ».

Оскільки кислотна активація проводиться при термічній обробці, то коагуляційний реагент, втрачаючи летку фазу, концентрується за такими

основними компонентами як ферум, алюміній, титан. Дослідження зміни вмісту феруму в отриманих зразках проводились при тривалості кислотної активації 60 хв та відношенні маси кислоти до маси червоного шламу 1:1 (рис. 3.12).

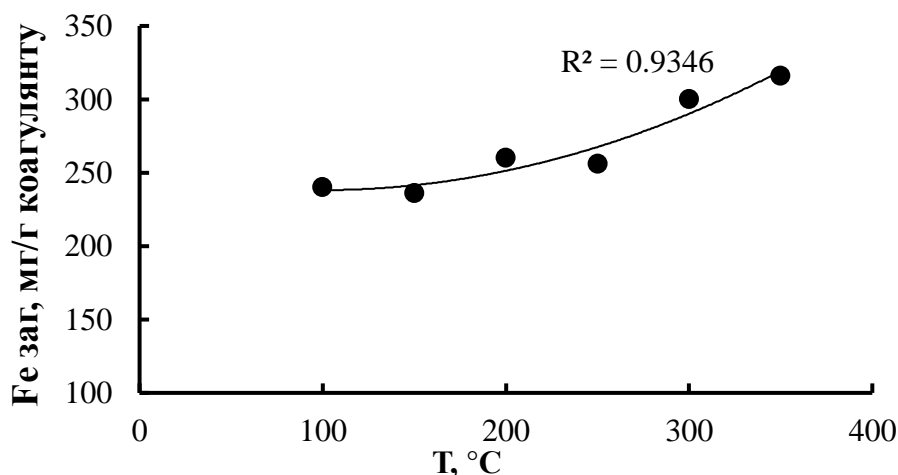


Рисунок 3.12 Вплив температури проведення кислотної активації на вміст феруму в отриманому реагенті

Встановлено, що при підвищенні температури від 100 до 350 °C вміст феруму змінюється від 240 до 350 мг/г коагулянту, що позитивно впливає на якість отриманого продукту.

Досліджено вплив тривалості процесу кислотної активації та температурного режиму на ефективність використання реагенту для вилучення барвника «активний яскраво-блакитний КХ» з концентрацією 10 мг/дм³ зі стічних вод для зразків, синтезованих за температури кислотної активації від 150 °C до 350 °C, відношення маси гідролісної кислоти до маси шламу К:Ш = 1:1, тривалості синтезу від 15 хв до 60 хв (рис. 3.13).

Встановлено, що температура кислотної активації червоних шламів суттєво впливає на ефективність отриманого твердого залізо-алюмінієвого коагуляційного реагенту ТК. Отриманий ТК за температури 250 °C є ефективним та виявляє стабільні характеристики, оскільки при використанні його в технології водоочищення ступінь очищення стічних вод від барвника «Активний яскраво-блакитний КХ» з концентрацією 10 мг/дм³ досягає 95% і майже не залежить від тривалості кислотної активації.

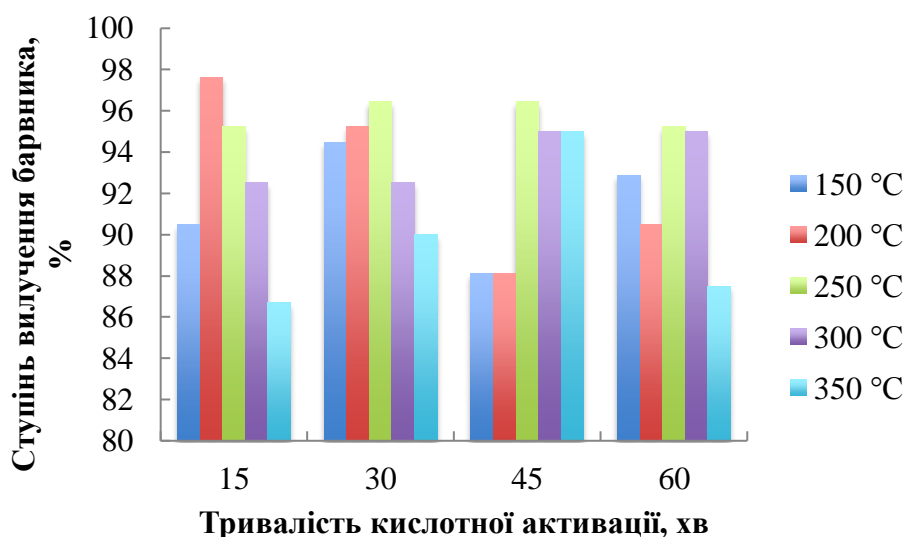


Рис. 3.13 Вплив температурного режиму кислотної активації на ефективність використання коагуляційного реагенту за різної тривалості коагуляції

Встановлено, що зі збільшенням температури обробки зразків зростає вміст основних компонентів в коагуляційному реагенті за рахунок випаровування води.

При співвідношенні маси червоного шламу до маси гідролізної сульфатної кислоти 1:1 отриманий зразок є більш ефективним коагуляційним реагентом, про що свідчить ефективність коагуляції, що може бути пов'язано з утворенням більшої кількості сульфатів феруму та алюмінію на поверхні реагенту.

3. 3. Вплив складу стічної води на ефективність застосування коагуляційного реагенту

Ефективність ТК перевіряли на водах, що імітують СВ текстильних виробництв, забруднених органічними поллютантами, а саме барвник «Активний яскраво-блакитний КХ» концентрацією 10 мг/дм³, поверхнево активну речовину лудигол концентрацією 8 мг/дм³ та електроліт Na₂SO₄ концентрацією 50 мг/дм³.

Відомо, що тривалість коагуляції відіграє важливу роль у ступені вилучення поллютантів, тому було проведено дослідження впливу тривалості

коагуляції на ступінь вилучення органічної складової із імітату стічних вод текстильних виробництв. Встановлено, що тривалість процесу коагуляції впливає не лише на ефективність видалення забрудників, але й дозволяє регулювати вміст залишкового заліза в очищеній воді. Мінімальний вміст залишкового заліза (1,6 мг/м³), який відповідає нормам на скид води до каналізації (2 мг/м³), досягається за тривалості коагуляції не більше 6 годин. При збільшенні часу коагуляції спостерігається вторинне забруднення води через утворення розчинних залізо-органічних комплексів, що формуються через перетворення аморфної форми залізовмісного осаду в кристалічну та його часткове розчинення (рисунк 3.14).

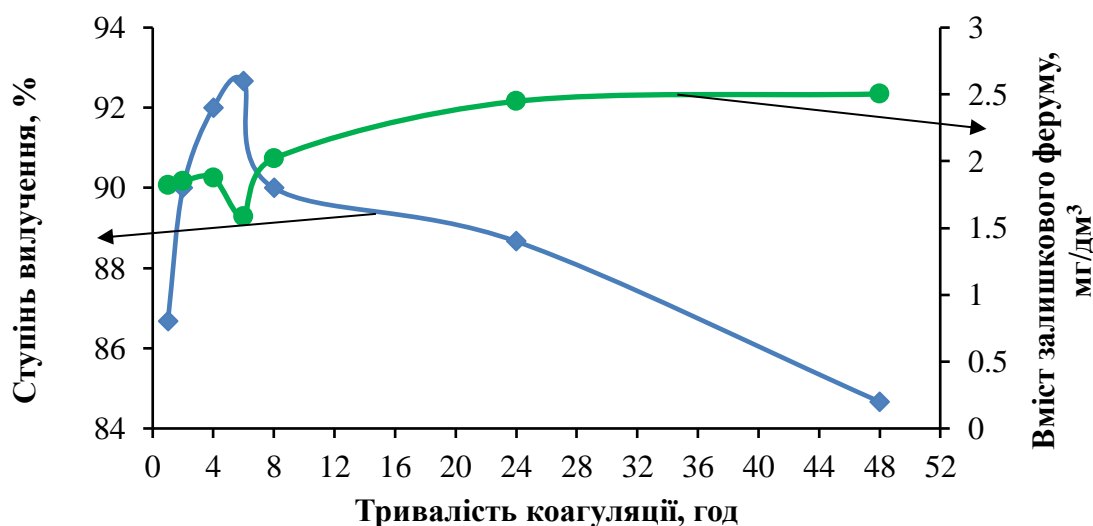
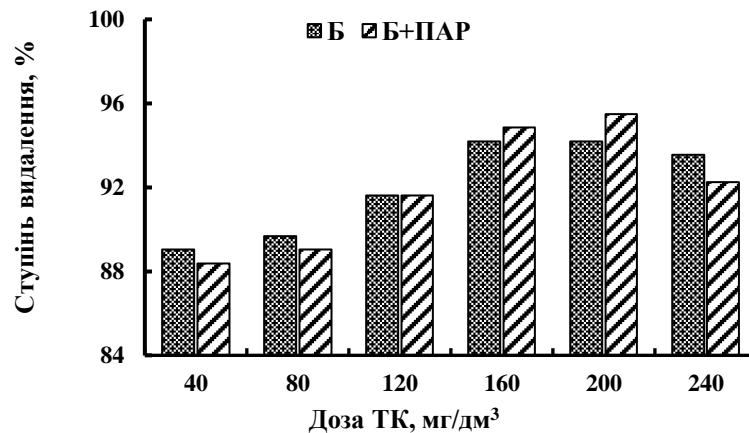


Рис. 3.14 Вплив тривалості коагуляційної обробки на ефективність очищення та на вміст залишкового феруму

Оскільки одним з важливих технологічних параметрів процесу коагуляції є доза коагулянту, то було встановлено високу ефективність ТК (до 95%) при видаленні органічних полютантів (барвника «Активний яскраво-блакитний КХ» та його суміші з ПАР) при раціональній дозі ТК 160 мг/дм³ (рис.3.15). Причина використання завищених доз ТК полягає в частковому переведенні оксидної форми металів у хлоридну, яка здатна гідролізувати, решта діє як замутовач, призводячи до збільшення кількості центрів кристалізації в системі з наступним прискоренням осадження утворених пластівців. Збільшення коагуляційних осадів, як за рахунок більшої дози, так і наявної твердої частини ТК, яка також переходить до осаду не потребує спеціальних

методів переробки та утилізації, а потребують аналогічного поводження як і при використанні товарних рідких коагулянтів.



Б - барвник «Активний яскраво-блакитний КХ»; ПАР – ПАР «ОП-10»

Рис. 3.15 Вплив тривалості коагуляційної обробки на вміст залишкового феруму

3.4 Перевірка ефективності синтезованих рідких залізо-алюмінієвих коагулянтів

Для зниження дози синтезованого твердого коагулянту ТК здійснено коригування умов синтезу з отриманням коагулянтів в рідкій формі (РК) (п.2.2.1). При використанні під час синтезу розчину хлоридної кислоти отримували коагулянт РК(Cl), при використанні сульфатної кислоти – РК(SO₄). Елементарний склад отриманих кислотно-термічною активацією рідких комплексних коагулянтів визначався методом рентгенівської флуоресценції на інструментальному пристрої Oxford XSupreme та характеризувався наступним хімічним складом (за основними компонентами): РК(Cl): Fe – 82,87%, Al – 5,12%, Ti – 0,98%, Ca – 1,78%; РК(SO₄): Fe – 83,24%, Al – 1,95%; Ti – 1,44%.

Ефективність синтезованих рідких залізо-алюмінієвих коагулянтів РК перевіряли на модельній воді, що містить природні органічні речовини (натрієву сіль гумінової кислоти) з концентрацією 10 мг/дм³ в порівнянні з відомим товарним продуктом, який ефективний на кольорових водах – Al₂(SO₄)₃ (рис.3.16), та барвниками різного походження концентрацією 10 мг/дм³

(рис.3.17, 3.18) використовуючи для процесу коагуляції джар-тест. Досліджено дозу $\text{PK}(\text{SO}_4)$ для видалення кольоровості в порівнянні з відомим товарним коагулянтом – сульфатом алюмінію та встановлено конкурентоспроможність першого (рис. 3.16).

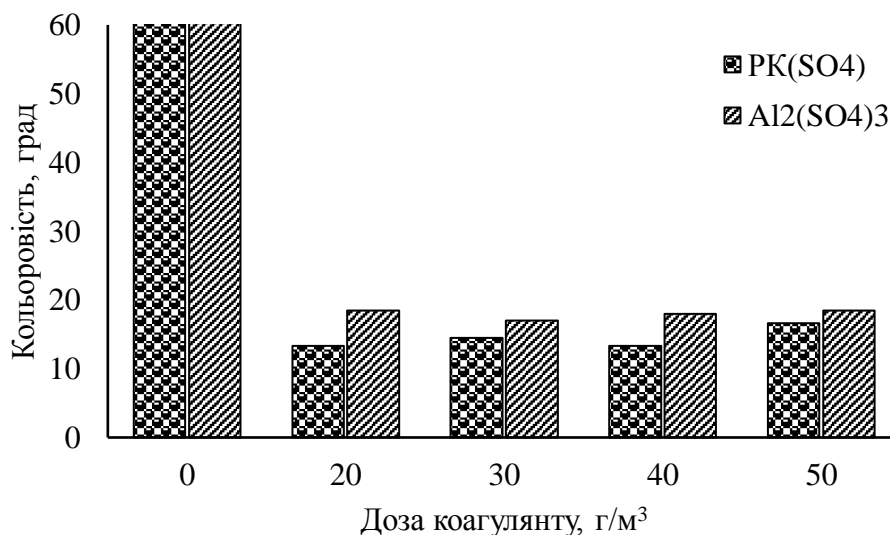
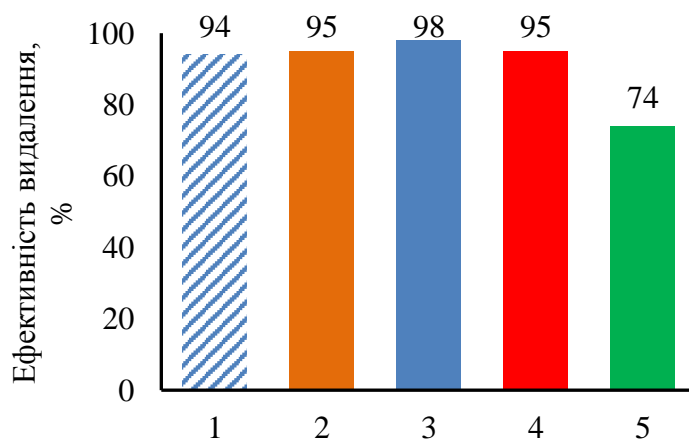


Рис. 3.16 Вплив дози коагулянту на кольоровість

Встановлено високу ефективність $\text{PK}(\text{SO}_4)$ при видаленні з вод природної (на 94%) та синтетичної органіки, а саме: барвників – до 98% у залежності від типу барвника (рис. 3.17).



1 – ПОР; 2 – барвник Активний яскраво-оранжевий; 3 – барвник Активний яскраво-блакитний КХ; 4 – барвник Активний яскраво-червоний 5СХ; 5 – барвник Прямий зелений

Рис. 3.17 Ефективність видалення органічних забрудників

Встановивши попередньо високу коагуляційну ефективність синтезованих реагентів, проводили більш детальні коагуляційні дослідження

з використанням джар-тесту за попередньо визначених оптимальних доз з коригуванням рН. Для синтезованих комплексних коагулянтів рН підтримувалось в межах 7, для традиційного коагулянту FeCl_3 – 9.

Під час коагуляційного очищення імітатів стічних вод забруднених барвниками з використанням традиційного коагулянту FeCl_3 спостерігалось повільне утворення та укрупнення мікропластівці з їх подальшим тривалим осадженням. При використанні ж синтезованих комплексних коагулянтів для очищення імітатів стічних вод відмічено високу швидкість утворення, укрупнення та осадження пластівців, як для $\text{PK}(\text{Cl})$ так і для $\text{PK}(\text{SO}_4)$. Встановлено, що для очищення води забрудненої одним типом барвника оптимальні дози є однаковими для трьох коагулянтів та складає 10 мг/дм³, а при очищеної модельної води із сумішшю барвників оптимальна доза товарного коагулянту FeCl_3 в 2,5 рази вища (25 мг/дм³), ніж для синтезованих коагулянтів (11 мг/л).

Встановлено, що при наявності у воді катіонного типу барвників, наприклад метиленовий синій, найбільшу ефективність виявляє $\text{PK}(\text{SO}_4)$, що можливо, пов'язано з більш міцним зв'язком притийонів, які входять до складу подвійного електричного шару та йонів забрудника катіонного типу, які міцно утримуються електростатичними та адсорбційними силами поблизу його поверхні при хімічному зв'язуванні. При наявності у воді аніонного типу барвників, а саме, конго-червоного, найбільш ефективним є $\text{PK}(\text{Cl})$. Різниця ефективності між товарним FeCl_3 та синтезованим $\text{PK}(\text{Cl})$ пояснюється його комплексною дією, оскільки в складі останнього, крім сполук заліза, наявні ще й сполуки Al та Ti.

При наявності у воді декількох типів забрудників різної природи, а саме суміші барвників спостерігається підвищення коагуляційної ефективності від 95,4 % для товарного FeCl_3 до 98,3 та 99,7 для $\text{PK}(\text{SO}_4)$ та $\text{PK}(\text{Cl})$ відповідно, що пояснюється синергетичним ефектом між барвниками та сполуками заліза, алюмінію та титану в складі коагулянтів (рис. 3.18).

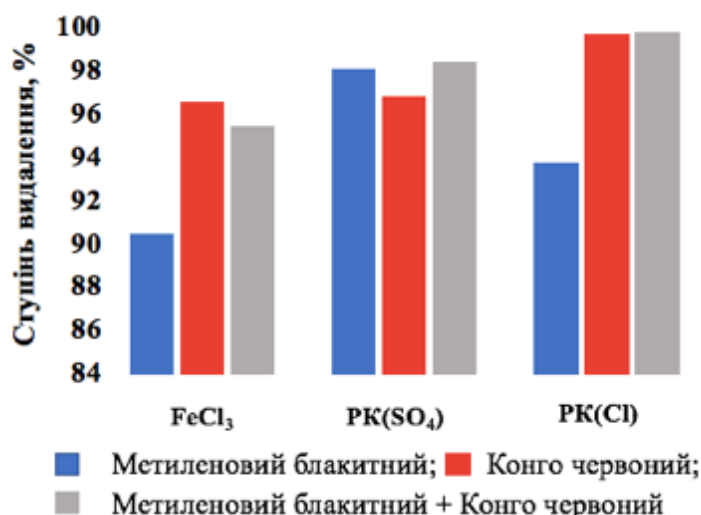
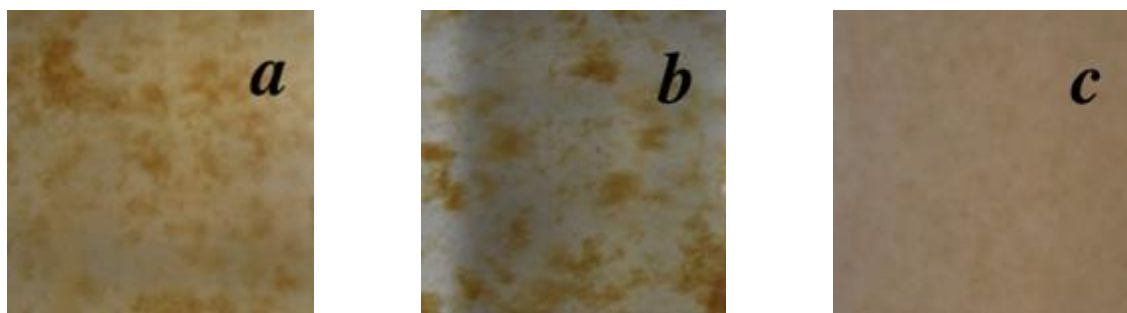


Рис. 3.18 Ефективність видалення барвників

Тобто наявність у воді різних типів забрудників сприяє більш ефективному та інтенсивному процесу коагуляції. При очищенні води за однакових умов ведення коагуляції для всіх 3 коагулянтів виявлено, що тривалість утворення мікропластівців та їх укрупнення не перевищує 2 хвилин для PK(Cl), 2,5 хв для PK(SO₄) та 3,6 хв для FeCl₃, що свідчить про те, що швидкість укрупнення та осадження пластівців залежить від природи коагулянту. На рис. 3.19 представлені фотографії стану водної системи після 5 хв коагулювання на етапі осадження при однакових умовах ведення процесу для трьох типів коагулянтів. При очищенні води забрудненої сумішшю барвників (метиленовий синій та Конго червоний) синтезованими коагулянтами спостерігається пришвидшення процесу укрупнення мікропластівців в 3 рази для КХ та в 1,5 рази для КС в порівнянні з товарним FeCl₃ відповідно. Тривалість осадження пластівців не перевищувала 30 хв при використанні синтезованих комплексних коагулянтів КС та КХ та 90 хв для товарного FeCl₃.



a – PK(SO₄); b – PK(Cl); c – FeCl₃

Рис. 3.19 Формування пластівців під час коагуляції різними коагулянтами

Висновки до розділу 3

На основі проведених досліджень із синтезу, перевірки ефективності застосування отриманих твердих та рідких залізо-алюмінієвих коагулянтів з відходів глиноземних виробництв можна зробити наступні висновки:

Встановлено, що запропонованим методом кислотно-термічної обробки нативного червоного шламу можна одержати комплексний залізо-алюмінієвий коагулянт у твердій формі (ТК). Визначено, що в раціональному температурному режимі (100...350 °С) і при співвідношенні маси червоного шламу до маси кислоти 1:1 внаслідок випаровування з останнього фізично зв'язаної води, зразок концентрується за цільовими інгредієнтами від 240 до 316 мг/г ТК %. На засадах економічної доцільності (енергозбереження) для отримання ТК вирішено обмежитись температурою його синтезу 150 °С

Встановлено, що всі синтезовані зразки ТК з промислових відходів є ефективними і можуть бути використані в технології водоочищення для видалення зі стічних вод органічних забрудників різного походження. Так, ефективність ТК при видаленні барвників склала 98%, але при його високих дозах, що зумовлено наявністю у складі ТК окрім хлоридів (сульфатів) заліза та алюмінію ще й оксиду кремнію, який слугує замутиувачем, який відіграє позитивну роль у процесі укрупнення та осадження пластівців. Встановлено, що максимальний ступінь видалення забрудників досягається за 6 годин при мінімальному вмісті у воді, що очищується, залишкового заліза (1,58 г/м³).

При збільшенні тривалості коагуляції спостерігається вторинне забруднення залізовмісними комплексними сполуками, які утворюються внаслідок часткового розчинення зв'язаного в осаді заліза.

Доведено, високу ефективність застосування отриманих комплексних рідких залізо-алюмінієвих коагулянтів (РК) для очищення води на 94% від природної органіки (ПОР) та на 95% від синтетичної органіки (барвників). Встановлено, що при використанні в однакових умовах коагулянт РК виявив себе в порівнянні з відомими товарними коагулянтами на 17% більш ефективним ніж товарний сульфат алюмінію (при видаленні кольоровості) і на 10 % ніж хлорид заліза (при видаленні барвників) чим доведено його конкурентоспроможність.

Оскільки методом коагуляції не можливо здійснити глибокого очищення забруднених вод, для забезпечення можливості успішного повторного використання води у виробничих циклах запропоновано використання отриманих реагентів як модифікаторів активованого вугілля з синтезом нових ефективних сорбційних матеріалів.

Результати досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. **Kyrii S., Kosogina I., Astrelin I.** (2015). The Efficiency of Coagulation Treatment Wastewater by Reagent Obtained from Waste Alumina Production. Research bulletin of National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute", 6 (104), 95–101.

2. Fedenko Yu., **Kyrii S., Miakushko L., Pechonchuk I.** (2018). Regularities of coagulation purification of natural water by coagulants based on iron (III) chloride. Slovak international scientific journal, 21, 11-13.

3. Патент України на корисну модель № 90780 Україна, МПК (2006.01) C02F 11/14. Спосіб отримання реагенту з червоних шламів для очищення стічних вод: **Нечипорук С.О., Косогіна І.В., Астрелін І.М., Верещук Н.В.** Заявка № u201315599 від 31.12.2013. Опубл. 10.06.2014, Бюл. №11.

4. **Kyrii S.**, Kosogina I., Astrelin I. (2015). Investigation duration of coagulation treatment on the recovery of organic components from wastewater. *Сборник материалов Международной научно-практической конференции “Вода для жизни”*, Чкалов, Таджикистан, 124–125.

5. **Кири́й С.О.**, Косогіна І.В., Носік В.В. (2016). Застосування коагуляційного реагенту, отриманого з промислових відходів у технології водоочищення. *Збірка матеріалів III Міжнародної науково-практичної конференції “Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти”*, Київ, 94 - 96.

6. **Кири́й С.О.**, Косогіна І.В., Ободенко Л.С. (2016). Новий коагуляційний реагент у технології очищення стічних вод. *Збірка тез доповідей I Всеукраїнської науково-методичної конференції “Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи”*, Шостка, 28–29.

РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НОВІТНІХ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1 Встановлення основних характеристик реагентів водоочищення, отриманих з алюмінійвмісної сировини

Для порівняння складу та ефективності створених сорбентів з відходів глиноземних виробництв «червоний шлам» було синтезовано 14 зразків нових сорбційних матеріалів з високорозвиненою поверхнею на основі оксиду алюмінію за методикою Марка Бенджаміна і наведено в п. 2.2.2 загальною назвою Heated Aluminum Oxide Particles (HAOPs).

Зразком порівняння з відомими характеристиками (діаметр частинок від 1,5 до 30 мкм, видалення ПОР за UV254 близько 80% при дозі 100 мг/дм³) був зразок HAOP ACM1 (24 год, 110 °С, рН 7) .

Усі отримані зразки розділені на три групи за фактором синтезу: тривалість синтезу, температура синтезу та рН середовища під час синтезу (рис. 4.1).

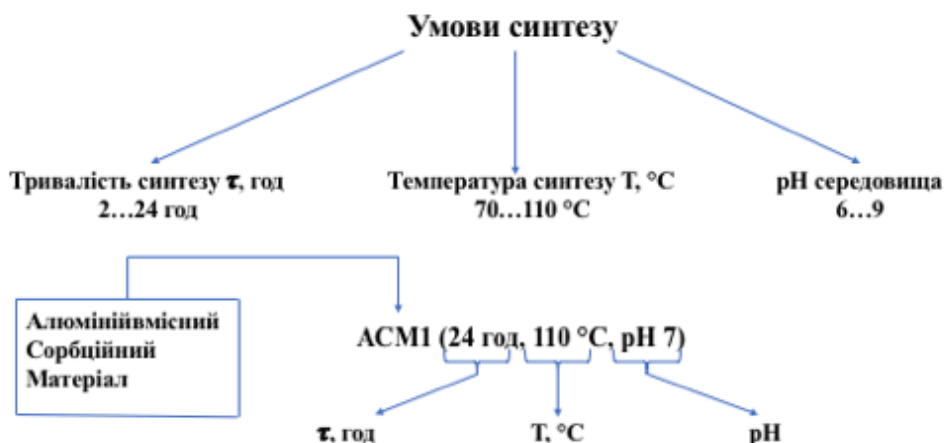


Рис. 4.1 Зв'язок шифру синтезованих зразків HAOPs та умов їх отримання

4.1.1 Встановлення морфології синтезованих матеріалів

Встановлення морфології синтезованих матеріалів просвічуючою мікроскопією

Зображення просвічуючої мікроскопії отриманих зразків НАОРs були отримані на просвічуючому мікроскопі Leica DM6 зі збільшенням у 100 разів (рис. 4.2 – 4.4). Отримані результати були розділені на 3 групи по параметрам синтезу: тривалість синтезу, температура синтезу та рН середовища суспензії сорбенту. Виявлено, що зразки з малою тривалістю синтезу (2, 4, 8 год) мають аморфну структуру (рис. 4.2). Починаючи з тривалості синтезу 12 годин формуються частинки певного розміру та агрегати. Зі збільшенням тривалості синтезу до 20 та 24 годин ці агрегати більш виражені та помітні. Отже, зі збільшенням тривалості синтезу зростає агрегація частинок у суспензії.

Встановлено, що зразки НАОРs з нижчою температурою синтезу (70 °С, 80 °С, 90 °С) мають більш аморфну структуру ніж зразки синтезовані при 100 °С та 110 °С (рис. 4.3). Формування певних агрегатів та частинок починається за температури 100 °С та 110 °С. Отже, зі збільшенням температури синтезу агрегація частинок у суспензії зростає.

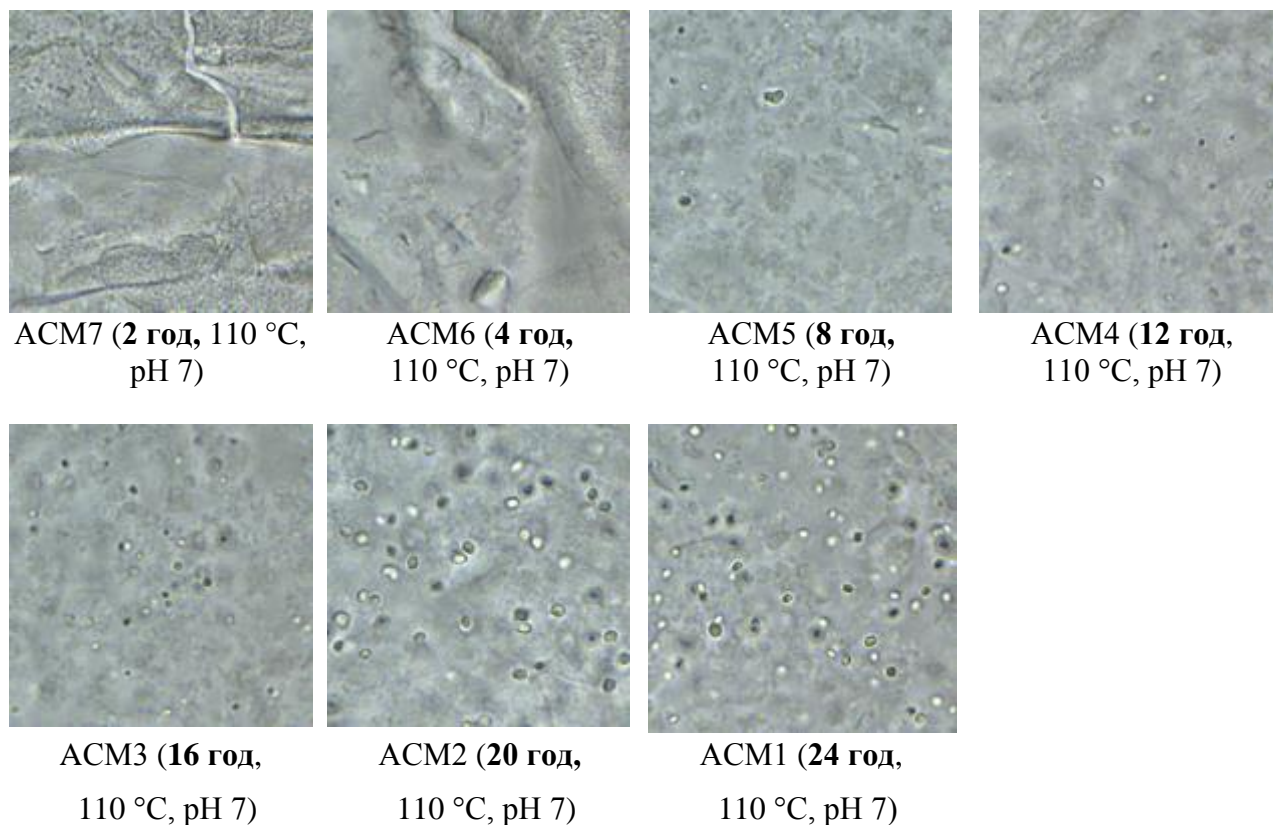


Рис. 4.2 Зображення просвічуючої мікроскопії НАОРs при збільшенні тривалості їх синтезу від 2 год до 24 год

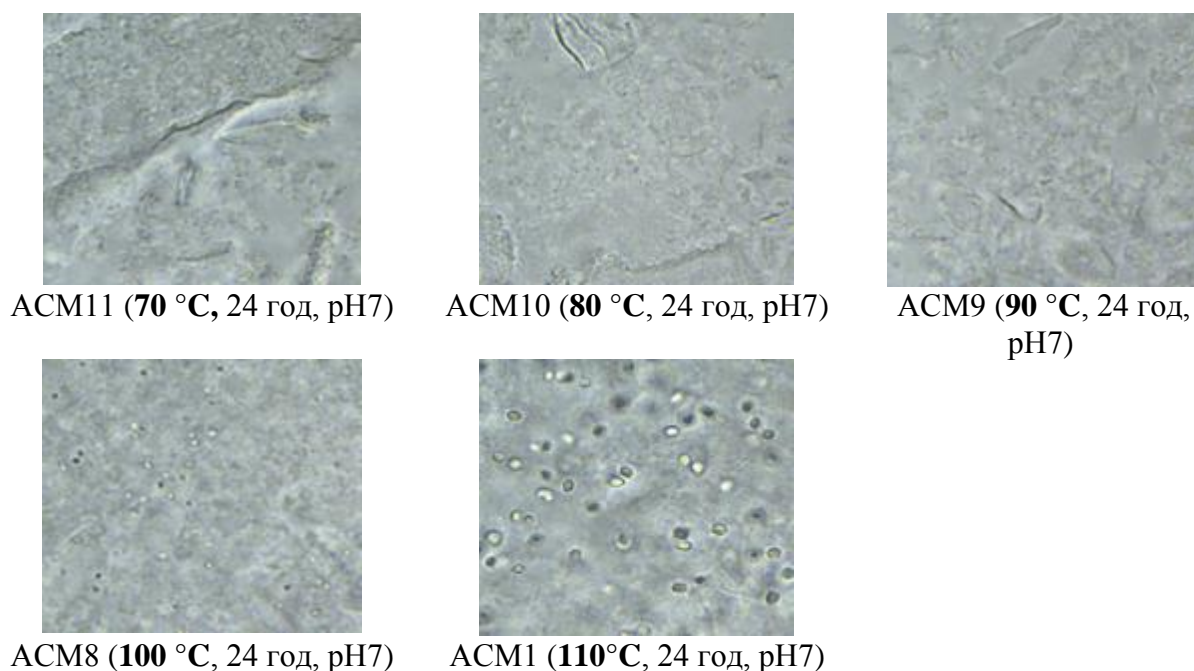


Рис. 4.3 Зображення просвічуючої мікроскопії НАОРs при збільшенні температури синтезу від 70 °C до 110 °C

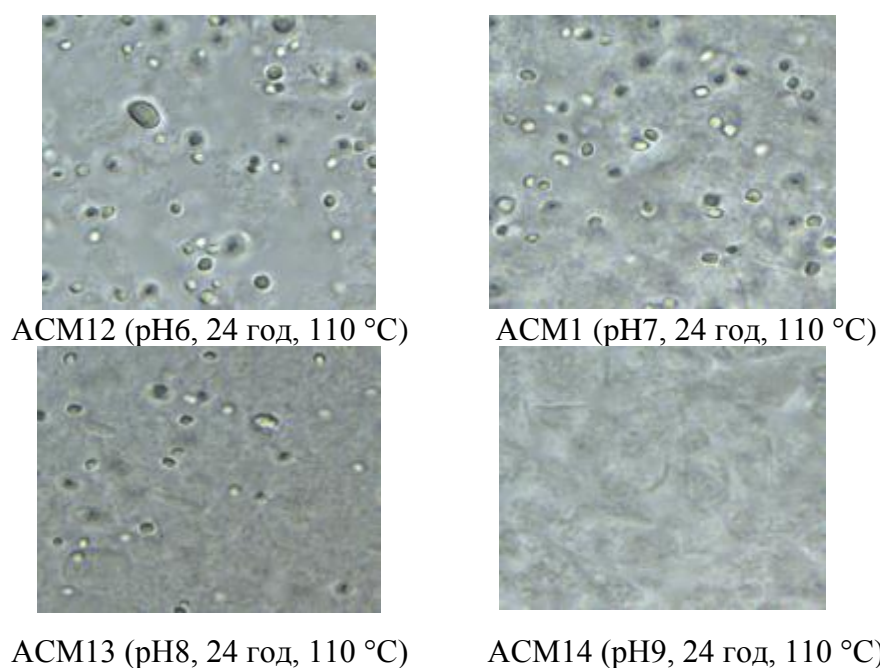


Рис. 4.4 Зображення просвічуючої мікроскопії НАОРs за збільшення pH середовища суспензії при синтезі від 6 до 9

В дослідженнях впливу pH середовища виявлено, що зразки НАОРs з нижчим pH середовищем суспензії в ході синтезу (pH 6, pH 7), мають більшу кількість та крупніші частинки і агрегати (рис. 4.4). При pH середовища суспензії 9, зразок має гелеподібний вигляд. Зразок з pH суспензії 8 має

незначну кількість частинок. Отже, з ростом рН середовища – суспензія стає більш аморфною.

Встановлення морфології синтезованих матеріалів за методом ESEM

Встановлено, що зразок АСМ3 (16 год, 110 °С, рН7) має більш аморфну структуру ніж АСМ1 (24 год, 110 °С, рН7). Отже, зі збільшенням тривалості синтезу спостерігається певне укрупнення частинок та формування агрегатів у суспензії (рис.4.5). При зміні температури синтезу від 70 °С до 110 °С змінюється структура сорбційних матеріалів. Зразки з нижчою температурою нагрівання (80 та 100 °С) мають більш аморфну структуру. При підвищенні температури до 100 та 110 °С в складі суспензії з'являються кристалічні включення (рис. 4.6).

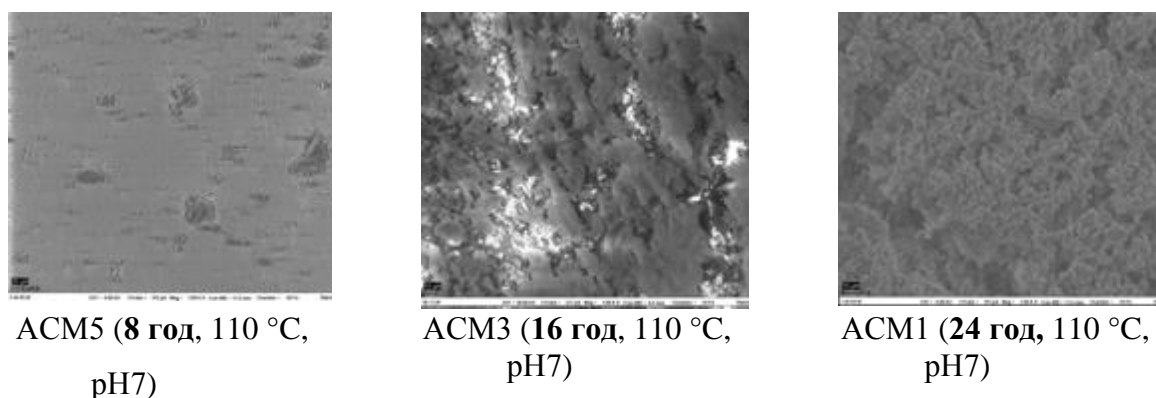


Рис. 4.5 ESEM зображення HAOPs зі збільшенням тривалості синтезу

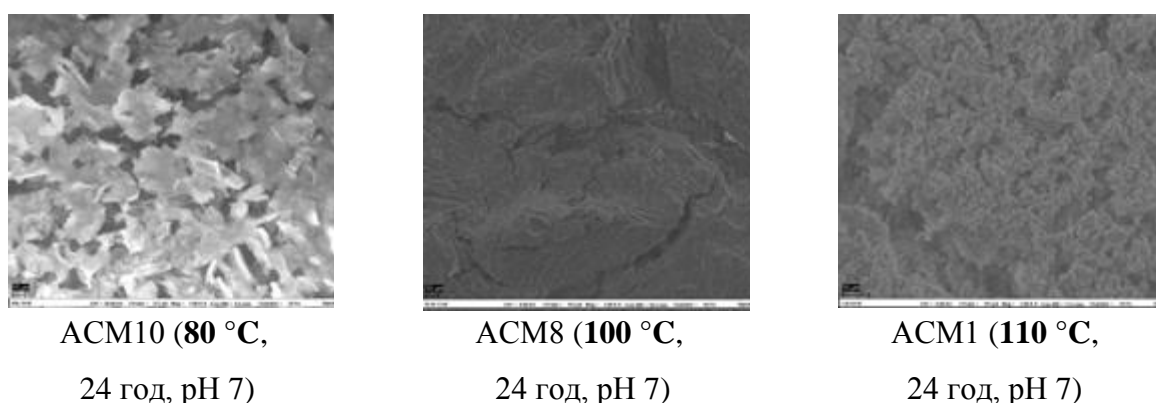


Рис. 4.6 ESEM зображення HAOPs зі збільшенням температури синтезу

Зразки АСМ12 (рН6) та АСМ1 (рН7) з серії зразків з ріним рН суспензії мають подібну структуру, а зразок АСМ13 (рН8) дещо відрізняється, оскільки, ймовірно, швидкість водовіддачі зразку більша ніж у інших зразках (рис. 4.7).

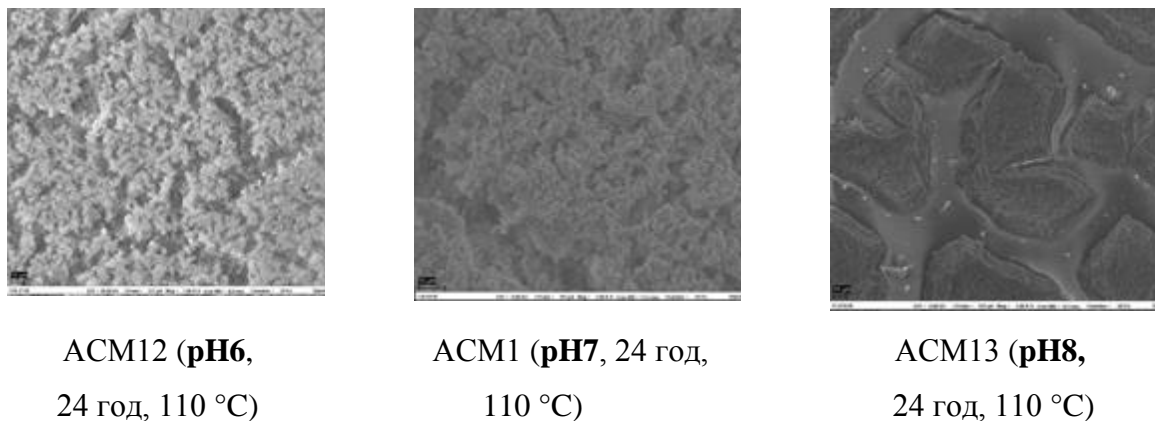


Рис. 4.7 ESEM зображення HAOPs зі збільшенням рН середовища суспензії

4.1.2 Характеризація синтезованих алюмінійвмісних сорбентів PSD методом

Встановлення розміру частинок алюмінійвмісних сорбентів

Однією із найбільш важливих фізичних характеристик частинок отриманих зразків є розподілення частинок за розміром (particle size distribution (PSD)). PSD матеріалів може бути важливим показником для розуміння їх фізичних та хімічних характеристик. Визначення PSD було проведено на обладнанні Malvern 3000 Instrument (United Kingdom). Досліджено вплив основних факторів (тривалості синтезу, температурного режиму та рН середовища) на зміну розмірів частинок у суспензії (Додаток А, рис. А.1 – А.3).

Всі криві розподілення серії тривалості синтезу мають подібний характер, а діаметр частинок приблизно однаковий для всіх зразків (рис. А.1 Додатку А). Тобто зміна тривалості синтезу не впливає на PSD зразків HAOPs. Зміна температури синтезу також не має значного впливу на PSD і діаметр частинок зразків HAOPs. Тільки зразки синтезовані за температури 100 °C та 110 °C мають незначно менші діаметри частинок, ніж решта зразків (рис. А.2 Додатку А). Зміна рН суспензії при синтезі матеріалів впливає на формування частинок різного розміру – з'являється маленький другий пік на кривій розподілення і утворюються частинки меншого діаметру для зразків ACM12 (рН 6, 24 год,

110 °С) (від 0,46 мкм) та АСМ1 (рН 7, 24 год, 110 °С) (від 0,52 мкм) (рис. А.3 Додатку А).

Характеризація матеріалів НАОРs методом встановлення однорідності та розподілу за розміром частинок у суспензії

Span – це додатковий параметр, який показує ширину розподілу розмірів частинок та визначається наступним рівнянням:

$$\text{Span} = (D90 - D10)/D50. \quad (4.1)$$

D-значення у вигляді D10, D50 та D90 відповідають відсотковому вмісту масової частки заданого розміру менше 10, 50 та 90% від загального вмісту. Тобто, D10 – діаметр, що визначає межу, нижче котрої знаходиться 10% частинок; D50 – діаметр, що визначає межу, нижче котрої знаходиться 50% частинок (середній діаметр частинок); D90 – діаметр, що визначає межу, нижче котрої знаходиться 90% частинок.

З рисунку 4.8 видно, що всі зразки НАОРs мають близькі значення розподілу частинок за розміром Span у діапазоні 2,5 – 3,3, тобто умови синтезу не впливають на ширину розподілу частинок в суспензії за розміром на Span.

Коефіцієнт однорідності Cu (uniformity), також є додатковим параметром, який показує наскільки однорідною є суспензія та розраховується за рівнянням:

$$Cu = D60/D10. \quad (4.2)$$

Усі зразки характеризуються коефіцієнтом однорідності, що наближається до 1. Встановлено, що всі зразки, не зважаючи на умови синтезу, мають коефіцієнт однорідності, що наближається до 1, тобто є однорідними (рис. 4.8)

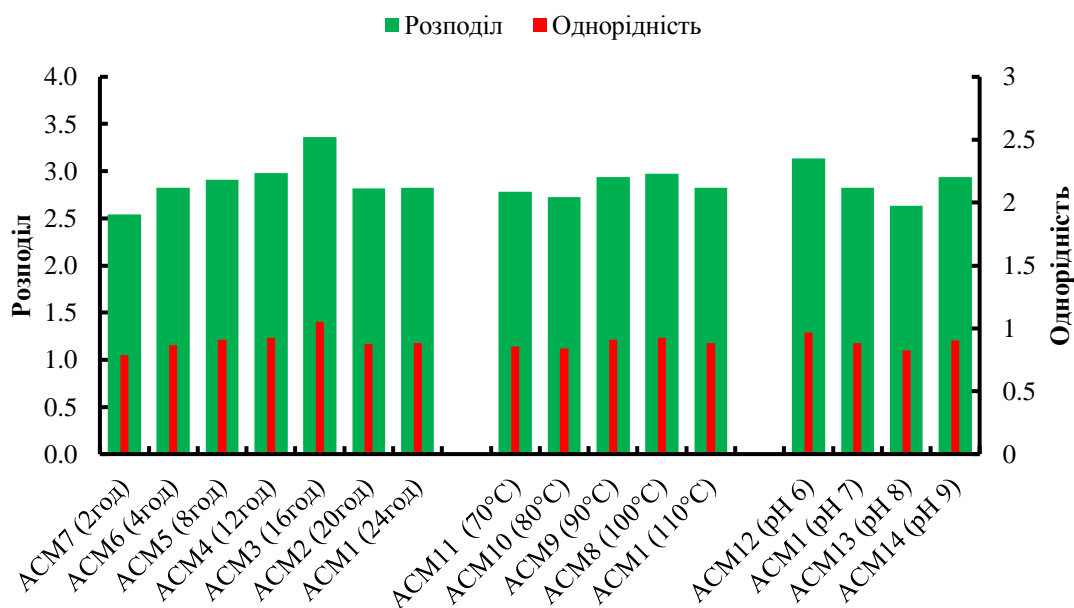


Рис. 4.8 Вплив умов синтезу сорбентів HAOPs на розподіл та однорідність частинок у суспензії

Характеристика HAOPs за допомогою $D_v 10$, $D_v 50$, $D_v 90$

Значна зміна діаметру частинок спостерігається за різного значення рН середовища при синтезі зразків. Так, зі збільшенням рН значення діаметрів D_{10} , D_{50} та D_{90} також зростають. При збільшенні ж температури синтезу діаметр частинок зменшується від 224 мкм до 135 мкм. Зміна тривалості синтезу практично не впливає на зміну розмірів частинок (при тривалості нагрівання від 8 до 24 годин значення діаметрів частинок знаходяться в діапазоні 111...136 мкм) (рис. 4.9).

Характеризація отриманих сорбентів методом Сотера та де Брукера

Метод Сотера $D[3, 2]$ (Sauter Mean Diameter) заснований на визначенні середнього розміру частинки, який мали б краплі однакового розміру, якби їх спільна поверхня та об'єм були такими ж, як в потоці, що складається з крапель різних розмірів.

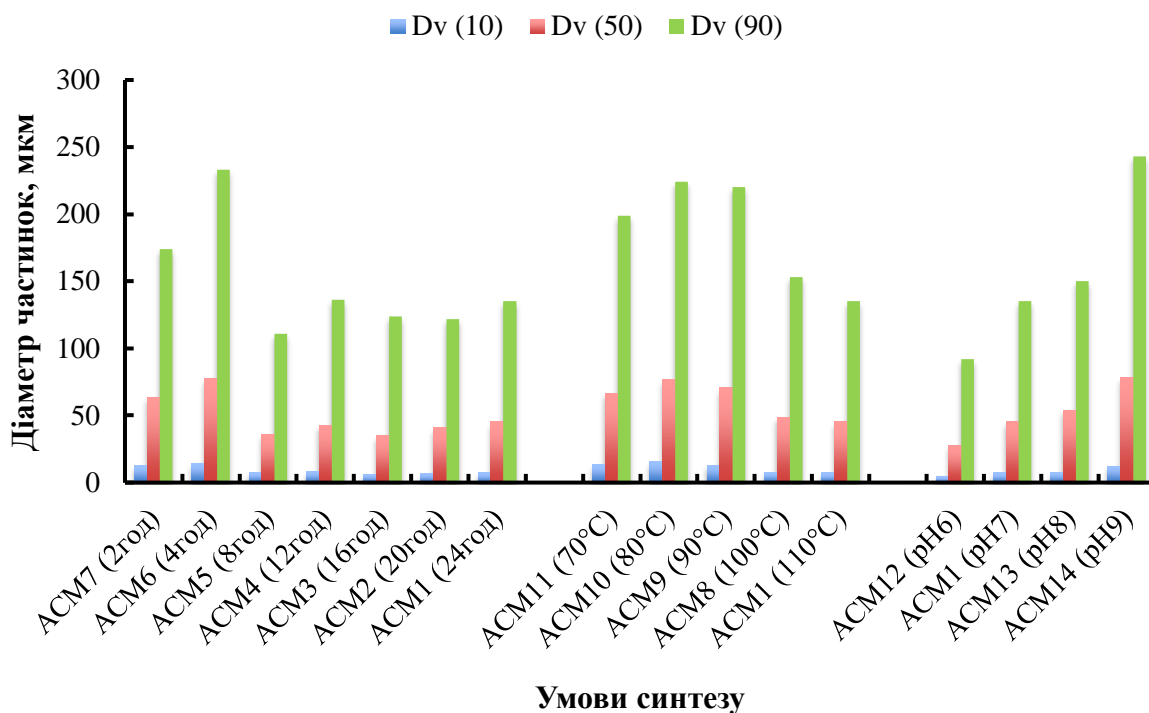


Рис. 4.9 Вплив умов синтезу на розмір отриманих алюмінійвмісних сорбентів НАОРs

Визначення середнього розміру частинок за методом де Брукера D[4, 3] (De Brouckere Mean Diameter) заснований на визначенні середнього розміру сфери з еквівалентною масою або об'ємом при умові сталості густини. Цей показник є найбільш чутливим до присутності великих частинок в розподіленні їх за розміром.

Встановлено, що всі отримані дані мають таку ж залежність, як у випадку з впливу умов синтезу на діаметр частинок отриманих алюмінійвмісних сорбентів (рис 4.10). Зі зростанням рН середовища суспензії розміри частинок визначені методом Сотера та де Брукера також збільшуються, зі збільшенням температури синтезу – зменшуються та залишаються практично на одному рівні при тривалості нагрівання від 8 год до 24 год.

Аналізуючи отримані дані можна стверджувати, що раціональними умовами синтезу НАОРs є тривалість процесу 12 год, температура синтезу 110 °С, рН середовища 7. В результаті дотримання таких умов синтезу отримується однорідна суспензія з розміром частинок від 1,65 до 400 мкм.

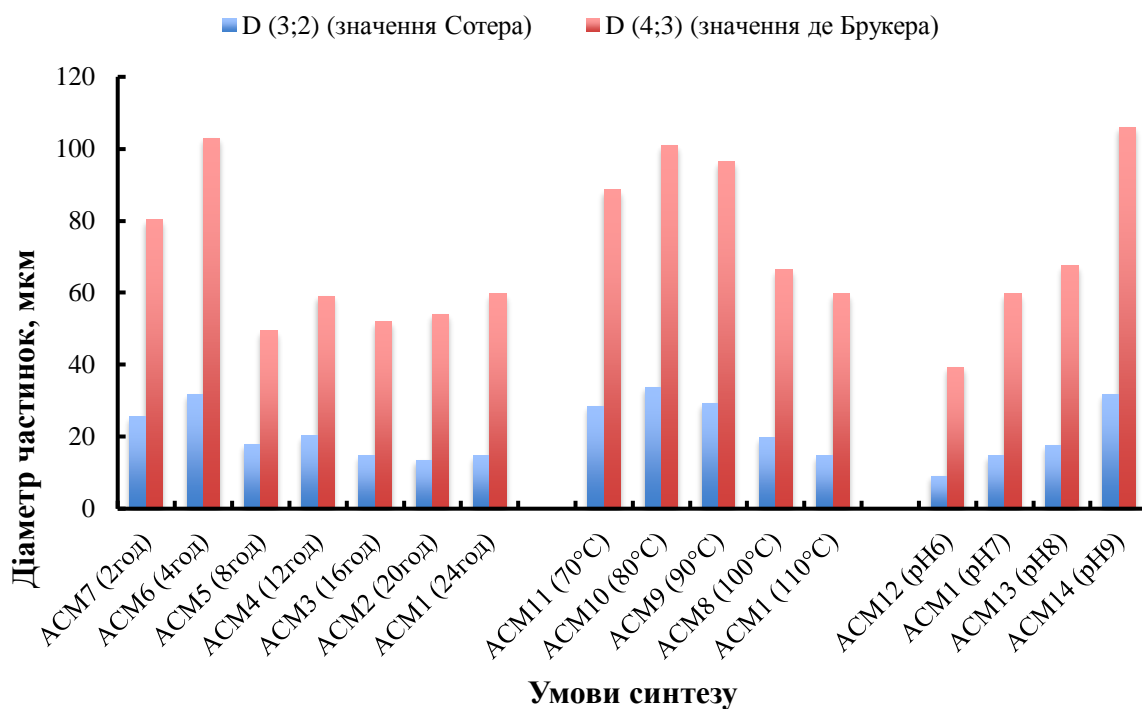


Рис. 4.10 Вплив умов синтезу сорбентів на середній розмір частинок визначений за методом Сотера та де Брукера

Визначення питомої площі поверхні за методом PSD

Питома площа поверхні була розрахована з отриманих даних розподілу розмірів частинок (PSD) на програмному забезпеченні Malvern. Цей метод, однак, не враховує поверхню, пов'язану з текстурою поверхні частинок.

Як видно з рис. 4.11, тривалість нагрівання не має істотного впливу на питому площу поверхні і не спостерігається ніякої залежності. Проте, зі збільшенням температури синтезу питома площа зростає, а зі збільшенням рН середовища – зменшується. Також встановлено, що зразки, синтезовані за температури 100 °C та 110 °C мають більшу питому площу поверхні і менший діаметр частинок (рис. А.2 Додатку А).

Встановлено, що зміна тривалості синтезу та температури синтезу впливає на питому поверхню, яка у всіх зразків коливається в межах від 189 м²/кг до 446 м²/кг. Зі збільшенням рН середовища питома площа поверхні зменшується від 662 м²/кг до 190 м²/кг.

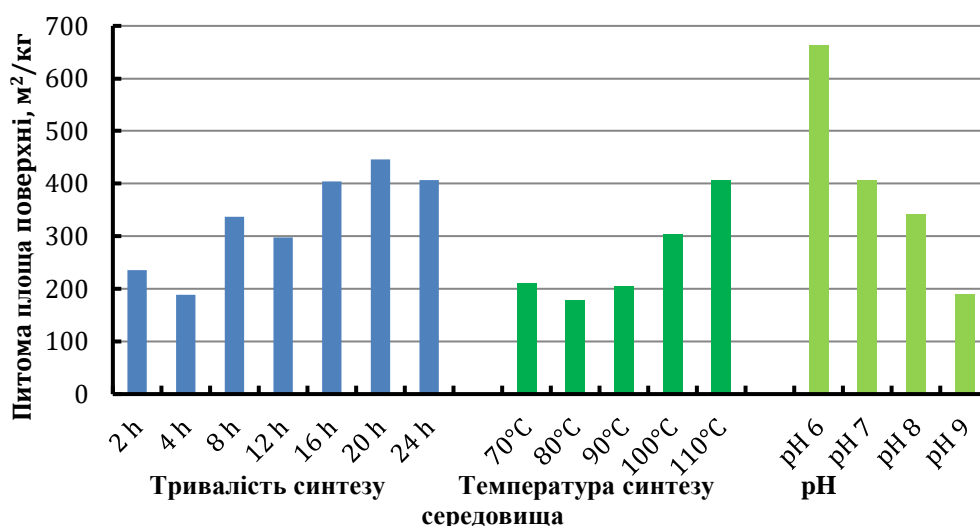


Рисунок 4.11 – Вплив умов синтезу на питому площу поверхні отриманих зразків сорбентів

4.1.3 Визначення вмісту алюмінію в отриманих зразках

Для визначення концентрації алюмінію у суспензії зразки розводились у 100 разів перед тим як аналізувались у лабораторії Eurofins, Норвегія. З отриманих результатів встановлено, що вміст алюмінію зростає зі збільшенням часу нагрівання, проте зменшується зі збільшенням рН середовища при синтезі (окрім рН 9) (рис. 4.12). Залежності між концентрацією алюмінію та температурою синтезу не виявлено. Найвищий вміст алюмінію 19 мг/см³ спостерігається у зразку АСМ12 при синтезі зразку за наступних умов: (рН 6, температура 110 °С, тривалість 24 год).

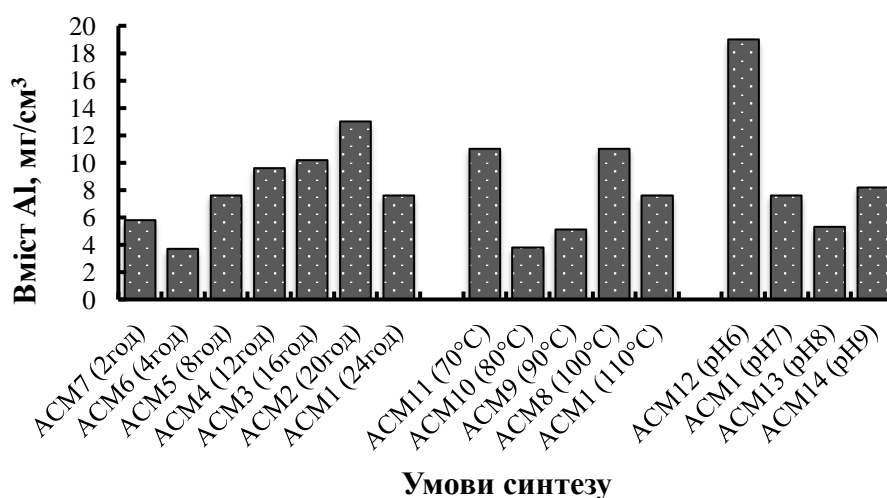


Рис. 4.12 Вплив умов синтезу на вміст Al у суспензії отриманих сорбентів

Дослідження концентрації алюмінію у сухому залишку отриманих сорбентів залежно від умов їх синтезу

Вплив умов синтезу на вміст алюмінію в сухому залишку має подібний характер як і на вміст алюмінію у суспензії (рис. 4.13). Встановлено, що вміст алюмінію у зневоднених зразках зростає зі збільшенням тривалості нагрівання та зменшується зі збільшенням рН середовища під час синтезу. Температурний режим синтезу не впливає на зміну вмісту алюмінію у сухому залишку.

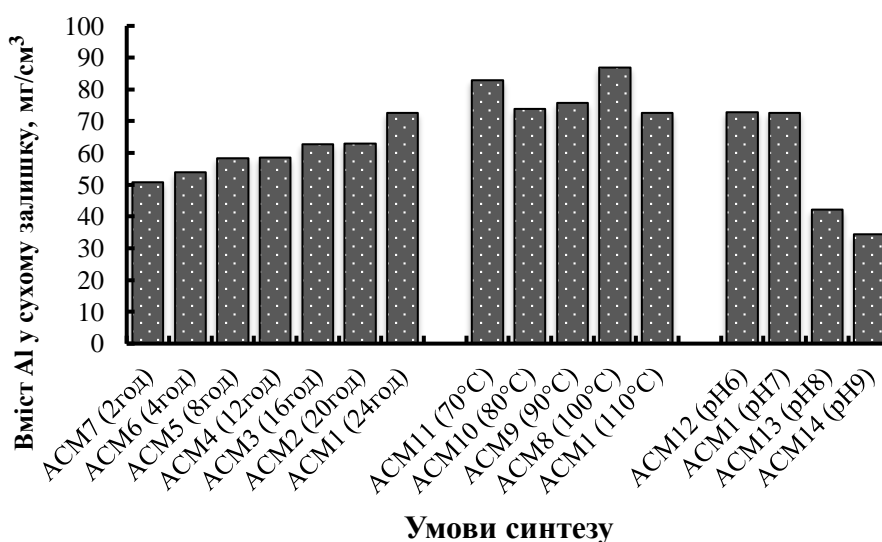


Рис.4.13 Вплив умов синтезу на вміст алюмінію у сухому залишку

4.1.4 Встановлення елементного складу сорбційних матеріалів методом дисперсійного рентгенівського аналізу (EDX)

EDX – це рентгенівська техніка, яка використовується для ідентифікації елементного складу матеріалів. Отримані дані досліджень виконані на мікроскопі Zeiss EVO 50, Oxford Instruments.

Спектр EDX може показати основні елементи присутні в отриманих сорбентах. Всі зразки НАОР мають схожі спектри EDX і виглядають подібно, як на рис.4.14, з якого видно, що основними компонентами НАОР є алюміній, кисень та сульфур.

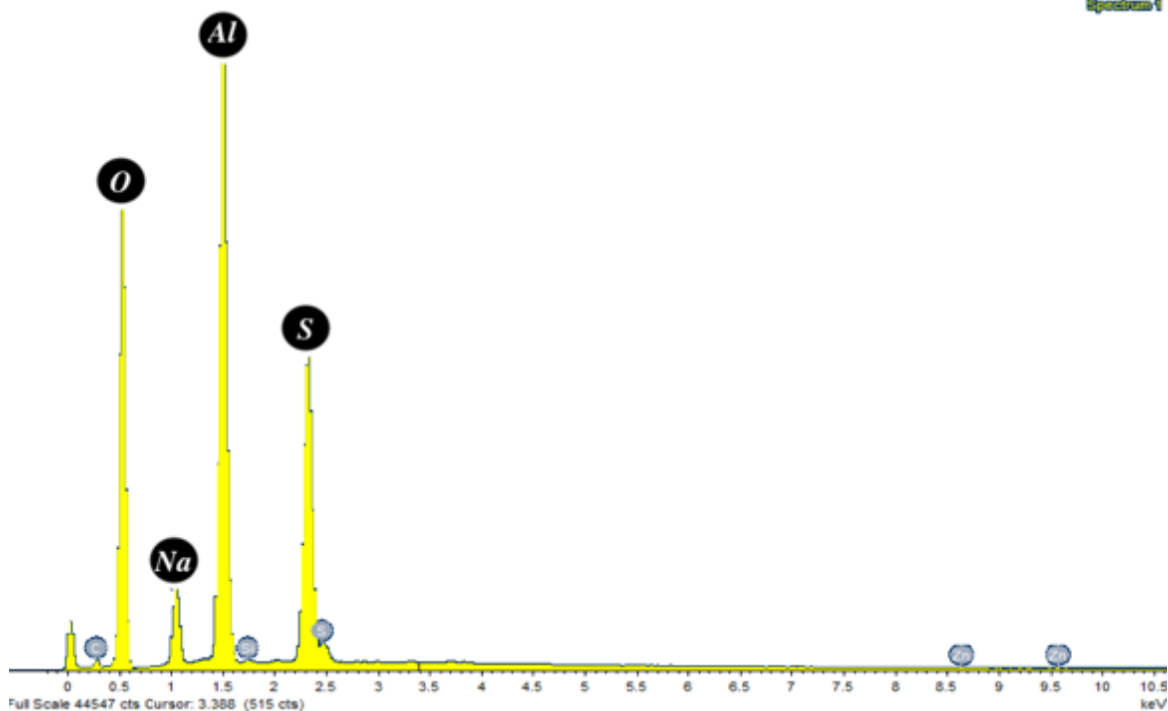


Рис. 4.14 EDX спектр для зразка ACM12

Спектральна картографія надає переваги автоматичного якісного аналізу для визначення елементів у вибірці та показує їхній розподіл. Всі елементи (кисень, алюміній та сірка) розподіляються по всьому зразку (рис 4.15). Для всіх зразків 14 зразків НАОРs результати картографії є однаковими.

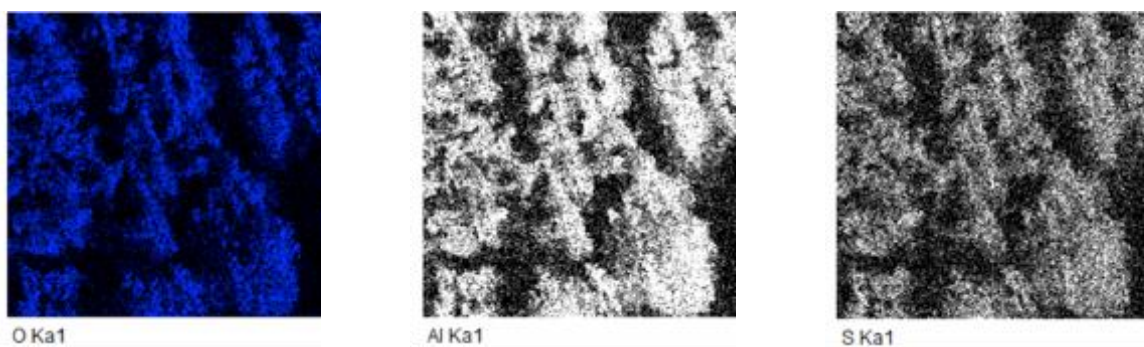


Рис. 4.15 Картографія отриманого сорбенту ACM3 (16год)

З EDX даних було проведено аналіз складу НАОР з мінімальною кількістю встановлених точок 4 та встановлено діапазон складу зразків (Таблиця 4.1 — Таблиця 4.3). Встановлено, що всі зразки НАОР містять приблизно однакову кількість основних елементів (алюміній і кисень).

Таблиця 4.1

**Вплив тривалості синтезу на елементний склад отриманих сорбентів
HAOPs**

Зразок	Елемент	Елемент
	Al	O
АСМ5 (8 год, 110 °С, рН 7)	8...15,5	76,9...78,2
АСМ3 (16 год, 110 °С, рН 7)	6,2...11,8	61,8...71,1
АСМ1 (24 год, 110 °С, рН 7)	11,3...16,3	68,9...72,4

Таблиця 4.2

Вплив тривалості синтезу на склад отриманих сорбентів HAOPs

Зразок	Елемент	Елемент
	Al	O
АСМ10 (80 °С, 24 год, рН 7)	7,9...8,9	61,8...69,6
АСМ8 (100 °С, 24 год, рН 7)	4,7...10,3	63,5...66,0
АСМ1 (110 °С, 24 год, рН 7)	11,3...16,3	68,9...72,4

Таблиця 4.3

**Вплив рН середовища при синтезі на склад отриманих сорбентів
HAOPs**

Зразок	Елемент	Елемент
	Al	O
АСМ12 (рН 6, 24 год, 110 °С)	12,9...14,3	66,3...69,1
АСМ1 (рН 7, 24 год, 110 °С)	11,3...16,3	68,9...72,4
АСМ13 (рН 8, 24 год, 110 °С)	15,5...20,0	73,0...78,3

4.1.5 Встановлення характеристик зразків за часом капілярного

Тест часу капілярного всмоктування (capillary suction time (CST)) визначає швидкість відділення води від суспензії. Це кількісний показник, що показує наскільки легко суспензія віддає воду і повідомляється в секундах.

Для всіх зразків отриманих НАОРs, аналіз CST проводився за однакової концентрації всіх зразків (30 мг/см³) (рис. 4.16 – 4.18).

Як було встановлено в попередніх дослідженнях, зі збільшенням часу синтезу (тривалість від 8 год і більше) починають формуватися агрегати і окремі частинки. З отриманих експериментальних досліджень встановлено, що для цих зразків значення CST більш стабільні та корелюють в межах 15 с, що є значно кращим показником у порівнянні зі стандартним (рис. 4.16).

Оскільки за основу взято зразок АСМ1 (24 год, 110 °С, рН 7), для якого встановлено швидкість віддачі води 69 сек, то всі результати отриманих зразків порівнювалися з АСМ1.

У випадку варіювання таким фактором синтезу як температура, встановлено, що певні агрегати та частинки починають формуватися за температури, починаючи від 100 °С, за якого значення CST є вищим. Проте зразки, синтезовані за нижчих температур віддають воду краще та швидше (рис. 4.17).

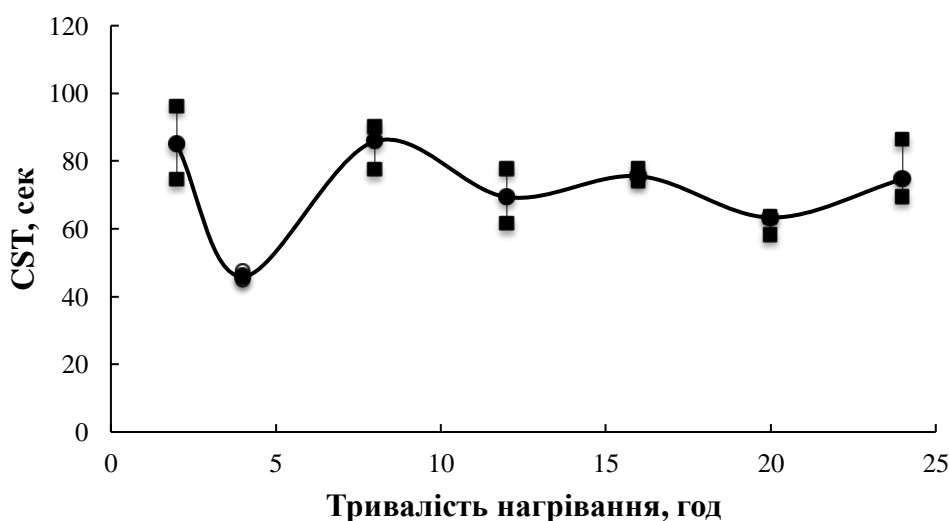


Рис. 4.16 Вплив тривалості нагрівання зразків НАОРs на CST

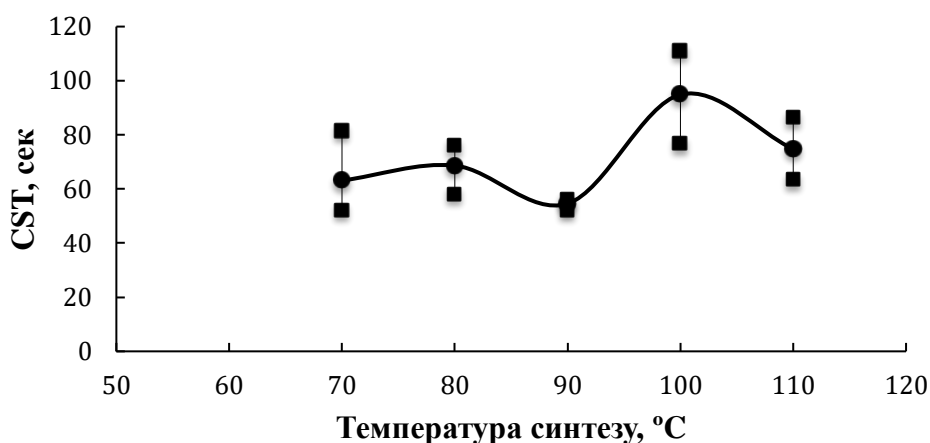


Рис. 4.17 Вплив температури синтезу зразків HAOPs на CST

У випадку варіювання таким фактором синтезу як рН середовища, такі агрегати та частинки більш виражені при рН середовища 6 та рН 7. Встановлено, що рН середовища має значний вплив на CST – зі зростанням рН середовища, синтезовані сорбенти мають кращу фільтраційну здатність (рис.4.18).

В перспективі застосування таких сорбентів, як наприклад, у гібридних/мембранних технологіях, зразки з нижчим значенням CST (більш висока здатність фільтрації) краще, оскільки вимагає менше часу контакту при відділенні відпрацьованого сорбенту від очищеної води.

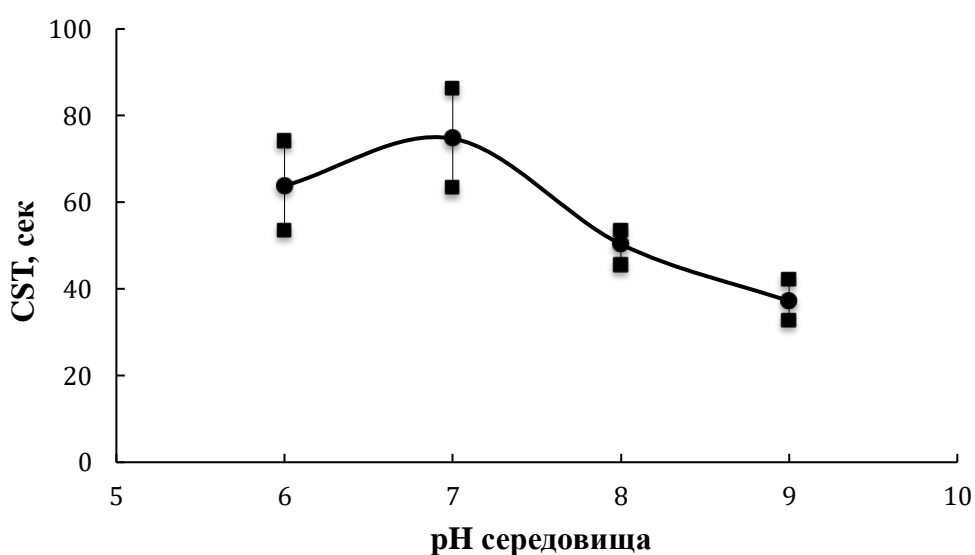


Рис. 4.18 Вплив рН середовища під час синтезу зразків HAOPs на CST

4.1.6 Встановлення складу отриманих сорбентів методом рентгенівської дифракції (XRD)

Рентгенівська дифракція – це неруйнівна аналітична техніка, яка розкриває інформацію про хімічний склад, структуру кристалів та фізичні властивості матеріалів. Кожен матеріал має унікальний дифракційний промінь, який можна визначити та ідентифікувати, порівнюючи з дифракційними променями з довідковою базою даних в Об'єднаному комітеті зі стандартів порошкової дифракції (JCPDS).

Рентгенофазовий аналіз проводили на рентгенівському дифрактометри ДРОН-2 в монохроматизованому $\text{Co-K}\alpha$ ($\lambda = 1.7902\text{\AA}$). Ідентифікацію сполук (фаз) проводили шляхом порівняння міжплоскісних відстаней ($d, \text{\AA}$) та відносних інтенсивностей ($I_{\text{отн}}/I_0$) експериментальної кривої з даними електронної картотеки.

Отримані дифрактограми для всіх синтезованих сорбентів поділені на три групи (за параметром синтезу) та наведені в додатку Б (рис. Б.1 – Б.3). В результаті ідентифікації встановлена наявність наступних фаз: оксид алюмінію Al_2O_3 , гідроксид алюмінію $\text{AlO}(\text{OH})$ та оксид алюмінію $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, який переважає і має найвищі піки.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – це низькотемпературна модифікація оксиду алюмінію, яка кристалізується в кубічній системі і є тонкодисперсною речовиною. Це визначає його надзвичайно високу реактивність, яка знаходить практичне застосування в технології оксидних алюмовмісних сполук. Роль цієї речовини як адсорбенту та носія каталізаторів винятково велика.

Зразки НАОР, синтезовані за короткого часу нагрівання (2 год., 4 год., 8 год.), з низькою температурою нагрівання ($70\text{ }^\circ\text{C}$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, $90\text{ }^\circ\text{C}$ і $100\text{ }^\circ\text{C}$), а також з високим рН (рН 8 і рН 9) аморфні, оскільки на дифрактограмі немає окремих піків (рис. Б.1 – Б.3 додатку Б).

4.2 Дослідження ефективності використання отриманих алюмінійвмісних матеріалів в сорбційних процесах

Перевірку ефективності отриманих алюмінійвмісних матеріалів НАОРс здійснювали на модельній воді що містить натрієву сіль гумінової кислоти (Na(HA) (Alfa Aesar, Powder, tech. 50 - 60% (as humic acid), LOT: T27C026) концентрацією, що відповідає концентрації ПОР у р. Дніпро (8 мг/дм³), яка імітує природні води забруднені природними органічними речовинами (ПОР).

Перевірку здійснено спектрофотометрично при довжині хвилі 254 нм (стандартна методика визначення органічної складової в пробах води UV₂₅₄), та 410 нм для визначення колірності води за платиновою шкалою (у мгPt/дм³).

4.2.1 Визначення основних параметрів сорбційних процесів НАОРс

Визначено вплив основних параметрів (раціональна доза сорбенту, тривалість сорбції та рН середовища) на ефективність сорбційних процесів на отриманих зразках НАОР АСМ1 (24 год, 110 °С, рН 7). Визначення раціональної дози сорбенту здійснено в діапазоні доз від 10 мг/дм³ до 200 мг/дм³ на забрудненій воді з вмістом натрієвої солі гумінової кислоти (виробництво Alfa Aesar) 5 мг/дм³ для імітації вмісту ПОР (рис. 4.19, рис. 4.20). Тривалість сорбції 24 години, рН середовища 7,89. Було встановлено, що раціональна доза для видалення ПОР становить 115 мг/дм³ НАОР АСМ1, і вже наступні експерименти проводилися з такою ж дозою. Така доза сорбенту була раціональною для видалення колірності (рис. 4.20).

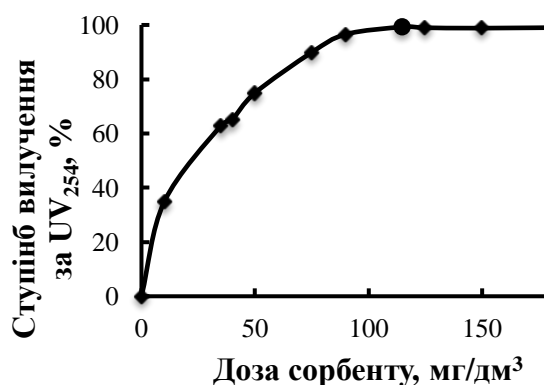


Рис. 4.19 Вплив дози сорбенту на ступінь вилучення ПОР з води

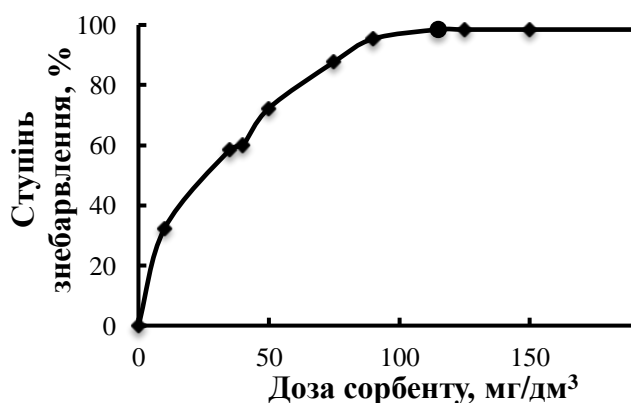


Рис. 4.20 Вплив дози сорбенту на ступінь знебарвлення води

Відомо, що дзета-потенціал – основний показник стабільності колоїдних систем в рідких середовищах. Чим більше дзета-потенціал, тим стійкішою є колоїдна система. Значення дзета-потенціалу, що дорівнює ± 30 мВ, – характерне значення для умовного розділення низько-заряджених поверхонь та високо-заряджених поверхонь [145]. Тому провівши дослідження впливу дози сорбенту на дзета-потенціал системи встановлено, що дзета-потенціал зростає зі збільшенням дози сорбенту і в області значень раціональної дози наближається до нуля та переходить в область позитивних значень (рис. 4.21).

Значення рН середовища води є одним з найважливіших параметрів, що впливають на ефективність сорбції забрудників. Вплив різних значень рН від 4,5 до 8,5 на ефективність сорбції ПОР з води синтезованим сорбентом НАОР АСМ1 показано на рис. 4.22 та 4.23. Початкова концентрація ПОР становить 5 мг/дм³, доза сорбенту – попередньо встановлена, що складає 115 мг/дм³, тривалість сорбції 24 години. Встановлено, що рН середовища не значно впливає на ступінь вилучення ПОР за UV_{254} , який сягає більше 98% після рН середовища 5. Проте раціональне значення рН середовища, зважаючи на забарвленість води (у мгРт/дм³) знаходиться в межах від 5,5 до 6, оскільки в цьому діапазоні знебарвлення води максимальне (рис. 4.23). Тому подальші дослідження проводились за рН, що знаходиться у цьому проміжку.

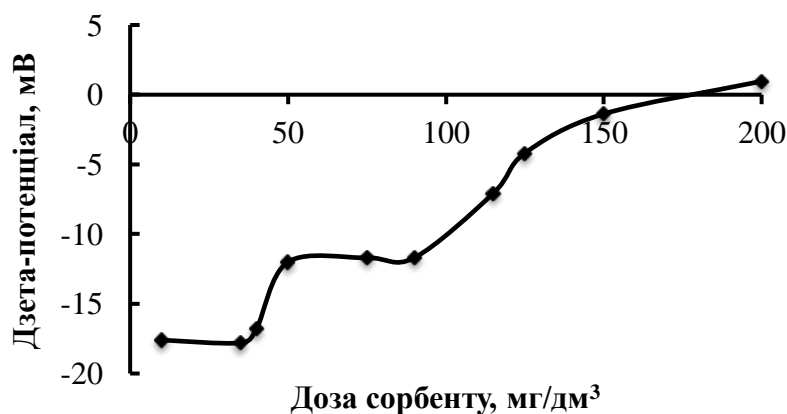


Рис.4.21 Вплив дози сорбенту на дзета-потенціал системи

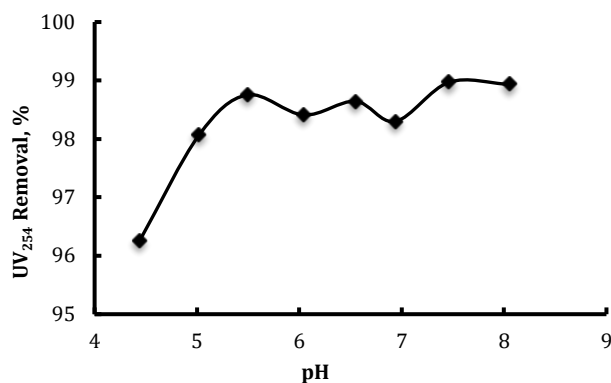


Рис. 4.22 Вплив рН середовища на ступінь вилучення ПОР сорбентом НАОР АСМ1

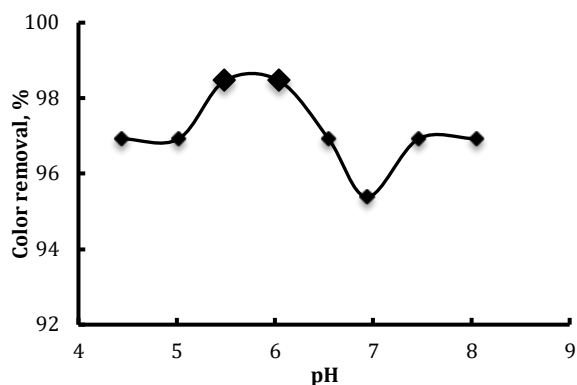


Рис. 4.23 Вплив рН середовища на ступінь знебарвлення води сорбентом НАОР АСМ1

рН визначає стан дисоціації функціональних груп та їх поверхневий характер в процесі сорбції. Встановлено, що дзета-потенціал сорбційної системи після адсорбції в досліджуваному інтервалі рН знаходиться в межах від +12 мВ до -6 мВ та від -22,5 мВ до -32 мВ до проходження процесу адсорбції і зі зростанням рН середовища дзета-потенціал знижується, а при рН 6, що відповідає раціональному значенню рН адсорбції, величина дзета-потенціалу близька до нуля (рис.4.24).

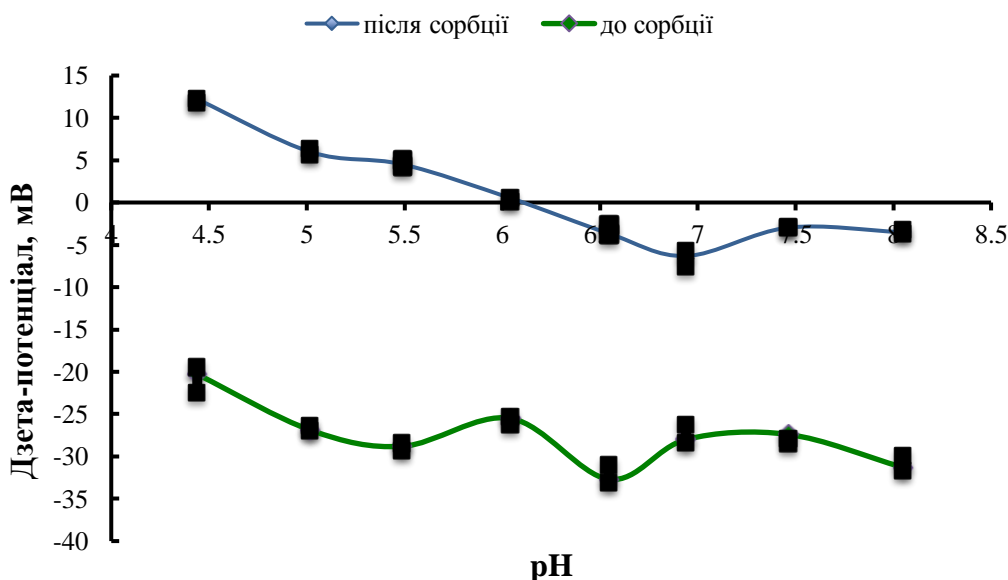


Рис. 4.24 Вплив рН середовища на дзета-потенціал сорбційної системи до та після адсорбції

4.2.2 Встановлення раціональних умов ведення сорбційних процесів

Оскільки зазвичай води містять не тільки природні органічні речовини (ПОР), а й мінеральні солі, було вирішено використовувати модельну воду, що містить ПОР (натрієву сіль гумінової кислоти концентрацією 5 мг/дм³) та NaHCO₃ концентрацією 5 мг/дм³.

Для визначення раціональної дози сорбенту при обраному рН середовищі були проведені сорбційні дослідження в діапазоні доз сорбенту НАОР АСМ1 (24 год) від 10 мг/дм³ до 200 мг/дм³ (рис.4.25 – 4.27). Тривалість сорбції 24 год, рН середовища 5,8. Встановлено, що раціональна доза для процесу сорбції з використанням адсорбенту НАОР АСМ1 склала 115 мг/дм³, за якої досягнуто ступеню вилучення ПОР з води 99%. Така ж доза є раціональною для видалення забарвлення (за мРt/дм³), за якої досягнуто видалення забарвлення близько 98%.

Залежність дзета-потенціалу системи модельної води після адсорбції від дози при рН 5,8 має схожий характер як залежність дзета-потенціалу системи без коригування рН (рис. 4.27).

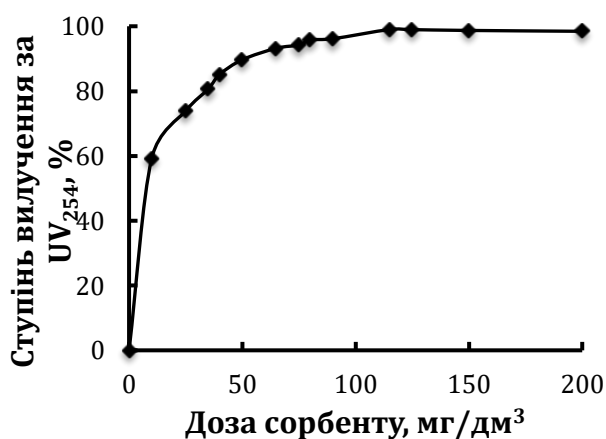


Рис.4.25 Вплив дози сорбенту на ступінь вилучення ПОР з води

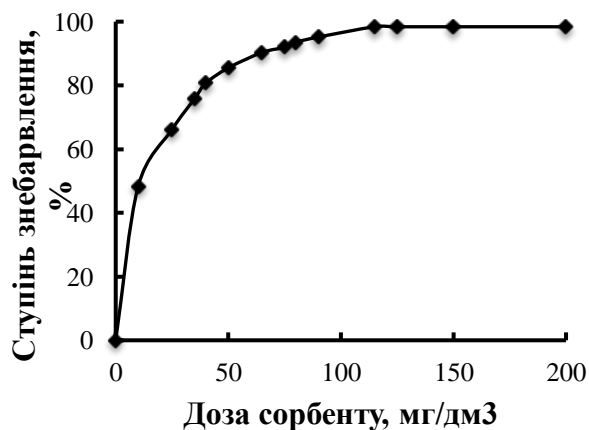


Рис. 4.26 Вплив дози сорбенту на видалення забарвлення води

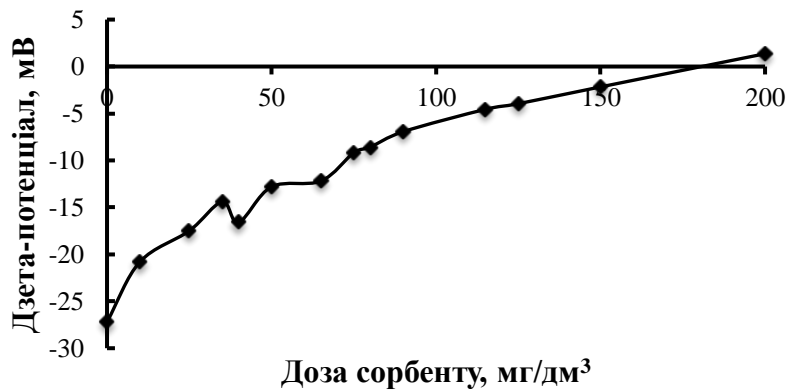


Рис. 4.27 Вплив дози сорбенту на дзета-потенціал системи

Дослідження впливу тривалості адсорбції від 5 хв до 120 хв було проведено з метою встановлення часу, за якого ступінь вилучення ПОР (концентрацією 5 мг/дм³) досягне максимуму (рис. 4.28). При цьому доза сорбенту 75 мг/дм³, рН середовища 5,8. Встановлено, що тривалість адсорбції 30 хв є достатньою для досягнення високого (97%) ступеню видалення ПОР. Проте, було встановлено, що для видалення забарвлення на 95% достатньо 15 хв (рис. 4.29).

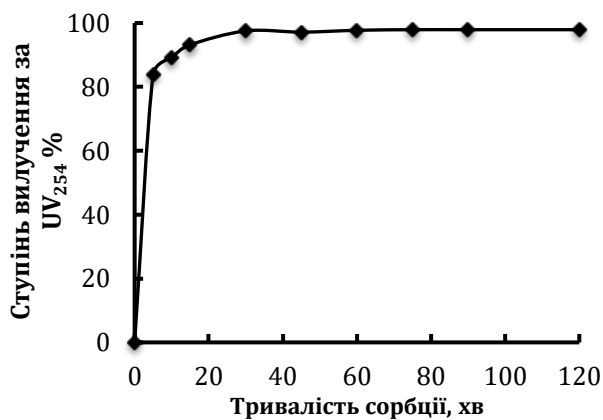


Рис. 4.28 – Вплив тривалості адсорбції на ступінь видалення ПОР

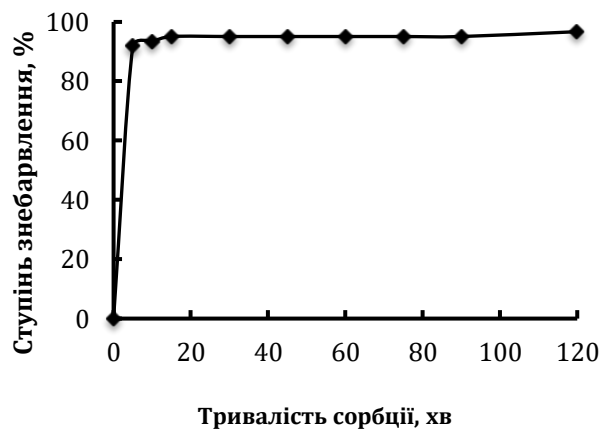


Рис. 4.29 – Вплив тривалості адсорбції на видалення забарвлення, що надає ПОР воді

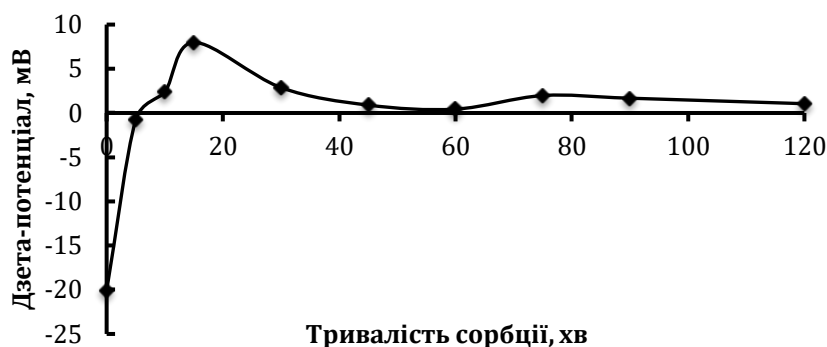


Рис. 4.30 Вплив тривалості сорбції на дзета-потенціал адсорбційної системи

4.2.3 Вплив умов синтезу сорбентів на адсорбційну ефективність видалення природної органіки

Для встановлення впливу умов синтезу на їх сорбційну ефективність досліджено 14 зразків НАОРs. сорбційні дослідження були проведені для всіх 14 зразків отриманих сорбентів і поділені на три групи за основними параметрами:

- 1) Тривалість синтезу;
- 2) Температура синтезу;
- 3) рН середовища під час синтезу.

Для цих 3 груп параметрів синтезу НАОРs були проведені наступні визначення: вплив дози сорбенту на ступінь видалення ПОР, ступінь видалення колірності (забарвлення) (у мгPt/дм³) та дзета-потенціал; вплив тривалості сорбції на ступінь видалення та знебарвлення ПОР.

Для візуалізації необхідних результатів усі графіки мають дві горизонтальні лінії: чорну та червону. Червона лінія – це межа при якій досягається ступінь знебарвлення ПОР 93% (залишкове забарвлення 5 мгPt/дм³). Чорна лінія – межа, при якій досягається ступінь видалення ПОР 71,5% (залишкове забарвлення 20 мгPt/дм³).

Провівши адсорбційні дослідження встановлено високу ефективність усіх синтезованих зразків (при дозі від 90 мг/дм³ для всіх зразків з основним фактором впливу – тривалість синтезу, ступінь знебарвлення склала від 93 до

97%) (рис.4.31). Проте зміна заряду поверхні при мінімальній дозі сорбенту (75 мг/дм³) відбувається у зразка синтезованого за тривалості 12 год АСМ4, в той час, як, наприклад, для зразка порівняння АСМ1 лише при дозі 180 мг/дм³ (рис. 4.32).

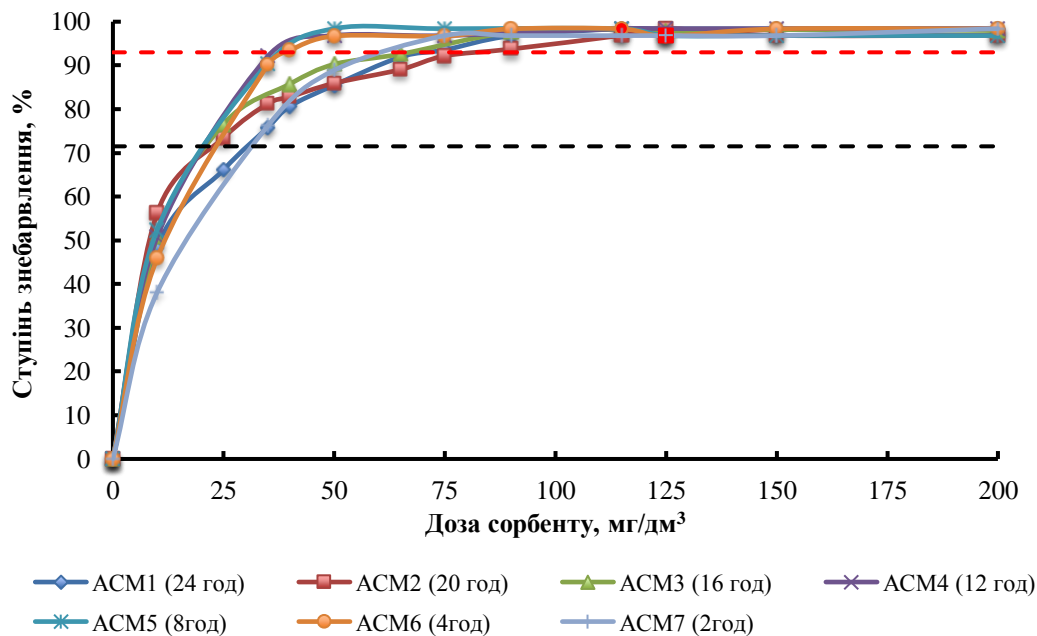


Рис. 4.31 Вплив дози сорбенту на ступінь видалення колірності для зразків синтезованих при тривалості від 2 год до 24 год

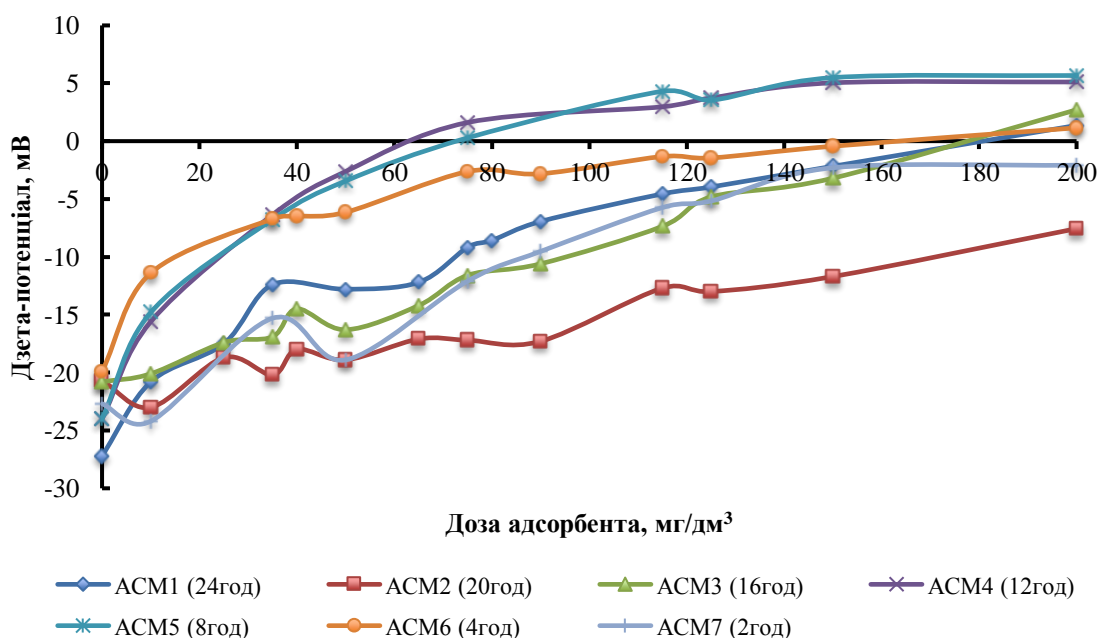


Рис. 4.32 Вплив дози сорбенту на дзета-потенціал сорбційної системи для зразків синтезованих при тривалості від 2 год до 24 год

У випадку зразків, синтезованих зі збільшенням температури, встановлено, що всі зразки досягають ступеня видалення колірності (знебарвлення) 93 % при дозі сорбенту починаючи від 50 мг/дм³ (АСМ9) та 97% при дозі 115 мг/дм³ для всіх зразків (рис. 4.33)

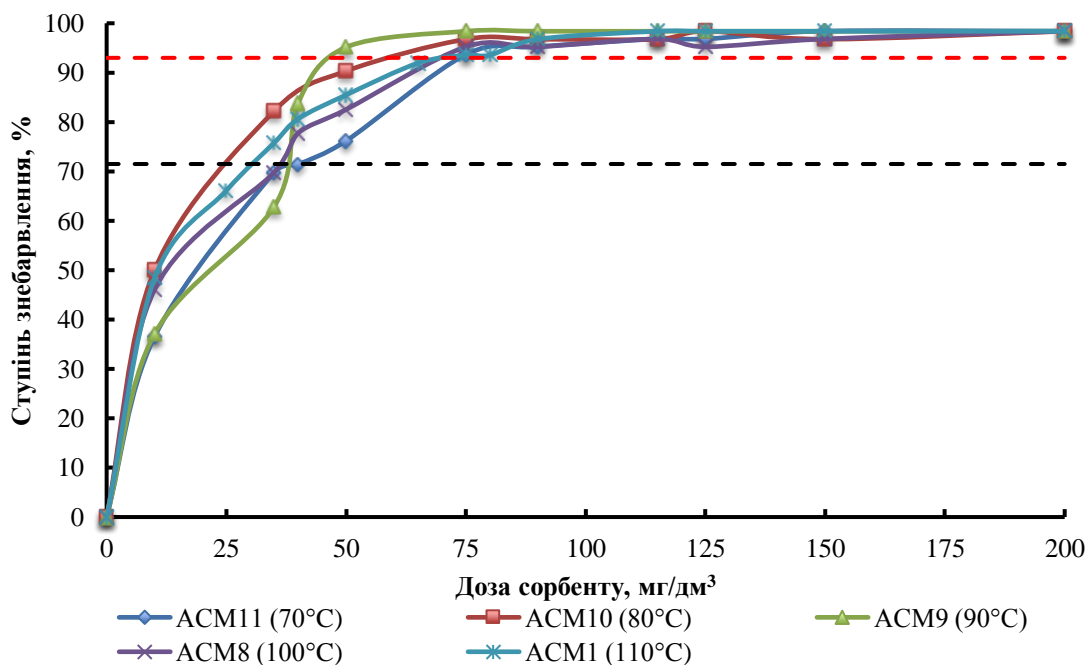


Рис. 4.33 Вплив дози сорбенту на ступінь видалення колірності для зразків синтезованих при температурі від 70 °С год до 110 °С год

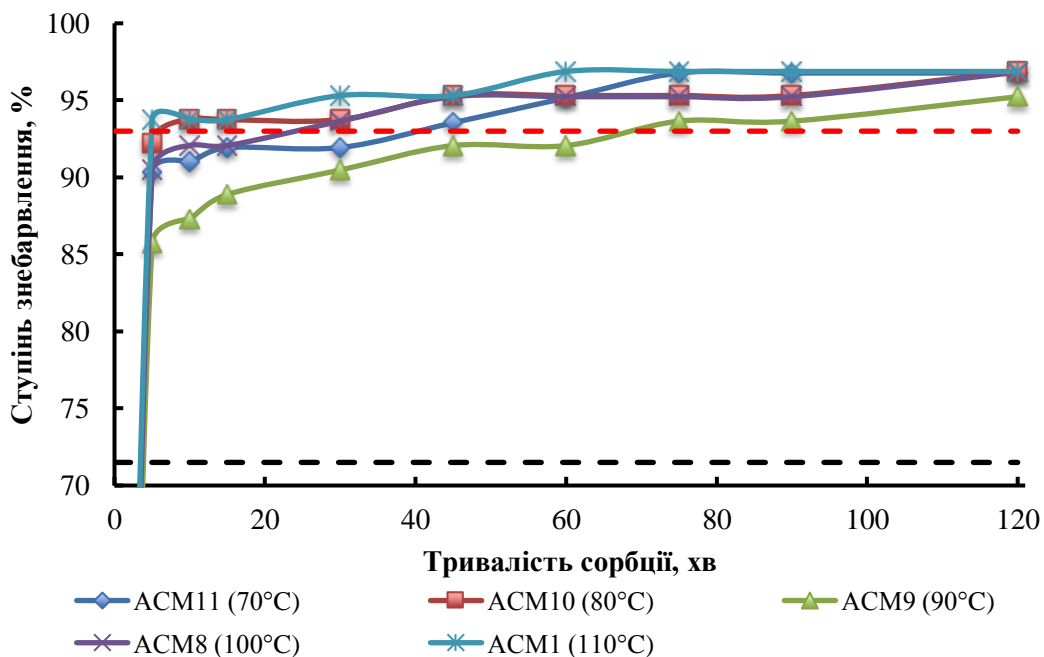


Рис. 4.34 Вплив тривалості сорбції на ступінь видалення колірності для зразків синтезованих при температурі від 70 °С год до 110 °С год

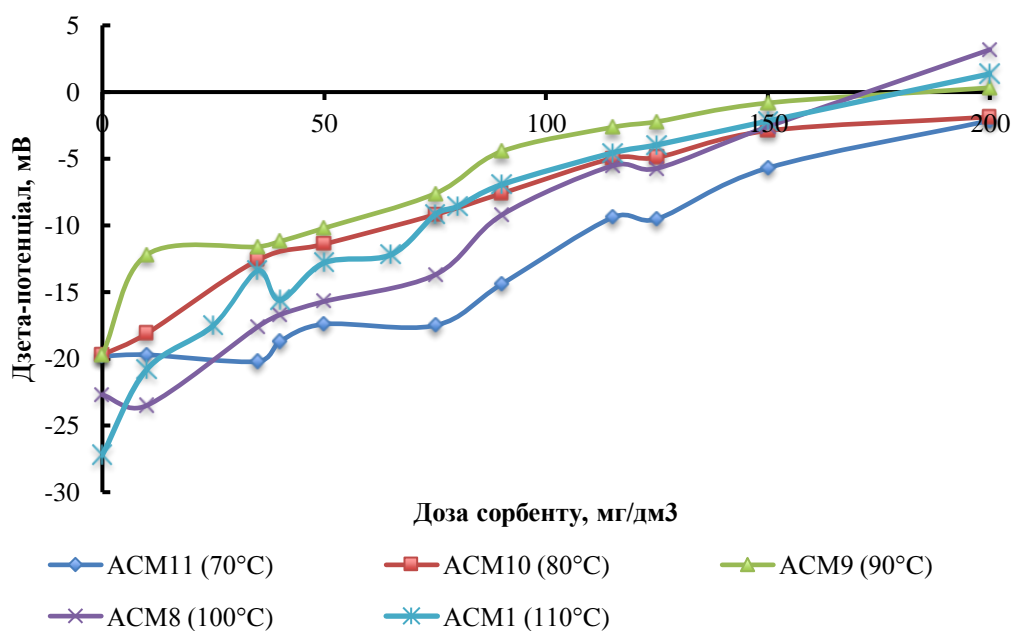


Рис. 4.35 Вплив дози сорбенту на дзета-потенціал сорбційної системи для зразків синтезованих при температурі від 70 °С год до 110 °С год

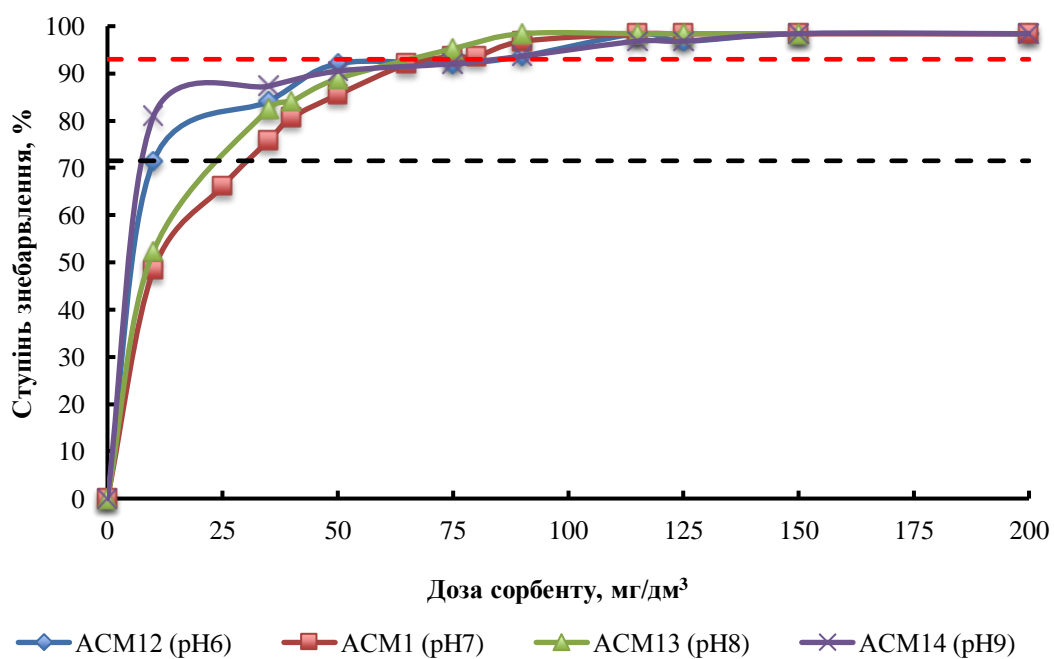


Рис. 4.36 – Вплив дози сорбенту на ступінь видалення колірності для зразків синтезованих при рН середовища від 6 до 9

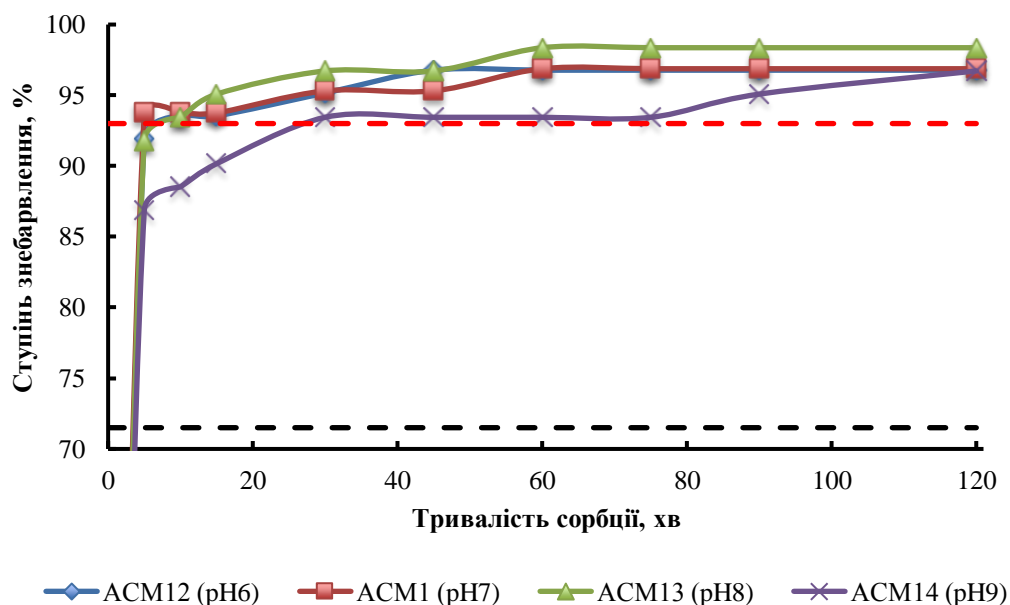


Рис. 4.37 Вплив тривалості сорбції на ступінь видалення колірності для зразків синтезованих при рН середовища від 6 до 9

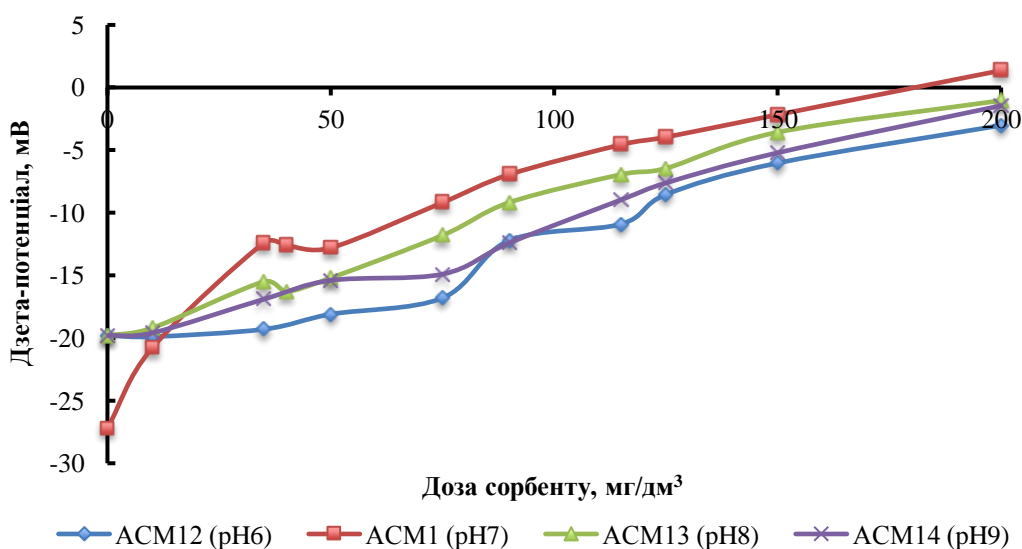


Рис.4.38 Вплив дози сорбенту на дзета-потенціал сорбційної системи для зразків синтезованих при рН середовища від 6 до 9

В таблиці 4.4 представлені результати досягнуті при використанні мінімальної дози (для тривалості 2 год) та мінімальної тривалості (для дози 115 мг/дм³), які необхідні для досягнення видалення забарвлення на 71,5% та 93% відповідно. Як видно з таблиці 4.5, для досягнення видалення забарвлення на 71,5% достатньо 5 хвилин для всіх сорбентів. Однак для досягнення ступеню видалення забарвлення на 93% деякі зразки (АСМ6 (4 год), АСМ5(8 год) та АСМ4 (12 год)) потребують більше часу.

У випадку зразків з групи температури нагрівання лише для зразка АСМ1 (110 °С) 5 хвилин достатньо для досягнення видалення забарвлення на 93%.

Таблиця 4.4

Вплив умов синтезу сорбентів на їх адсорбційну ефективність

Зразок	Q, (°С·год)	71,5 % (20 мг/дм ³)	93 % (5 мг Pt/l)
АСМ7 (2год)	48	32 мг/дм ³	60 мг/дм ³
		5 хв	5 хв
АСМ6 (4год)	96	24 мг/дм ³	40 мг/дм ³
		5 хв	15 хв
АСМ5 (8год)	192	20 мг/дм ³	37 мг/дм ³
		5 хв	15 хв
АСМ4 (12год)	288	20 мг/дм³	36 мг/дм³
		5 хв	14 хв
АСМ3 (16год)	1760	22 мг/дм ³	66 мг/дм ³
		5 хв	5 хв
АСМ2 (20год)	2200	23 мг/дм ³	80 мг/дм ³
		5 хв	6 хв
АСМ1 (24год)	2640	30 мг/дм ³	70 мг/дм ³
		5 хв	5 хв
АСМ11 (70 °С)	1680	40 мг/дм ³	74 мг/дм ³
		5 хв	40 хв
АСМ10 (80 °С)	1920	25 мг/дм³	60 мг/дм ³
		5 хв	7 хв
АСМ9 (90 °С)	2160	38 мг/дм ³	46 мг/дм³
		5 хв	70 хв
АСМ8 (100 °С)	2400	36 мг/дм ³	70 мг/дм ³
		5 хв	29 хв
АСМ1 (110 °С)	2640	30 мг/дм ³	70 мг/дм ³
		5 хв	5 хв
АСМ12 (рН6)	2640	10 мг/дм³	70 мг/дм ³
		5 хв	7 хв
АСМ1 (рН7)	2640	30 мг/дм ³	70 мг/дм ³
		5 хв	5 хв
АСМ13 (рН8)	2640	24 мг/дм ³	64 мг/дм³
		5 хв	9 хв
АСМ14 (рН9)	2640	8 мг/дм ³	84 мг/дм ³
		5 хв	27 хв

Отже, найбільш перспективним є сорбент АСМ4 (12 год), оскільки при мінімальній дозі 20 мг/дм³ та 30 мг/дм³ необхідно тривалість сорбції 5 хвилин

та 14 хвилин для досягнення ефективності у 71,5% та 93% відповідно і потребує відносно небагато енергозатрат (288 °С·год). В якості енергозатрат умовно взяті температура синтезу, що множиться на тривалість синтезу.

Отже, виявлено високу ефективність зразка АСМ4 по відношенню до очищення води від природньої органіки. Основним недоліком з точки зору організації технологічного процесу є відділення відпрацьованих сорбційних матеріалів на високовартісних мембранних елементах, а з економічної точки зору – висока вартість сировини для отримання таких матеріалів.

Одним з можливих шляхів спрощення технології очищення може бути нанесення сорбційного матеріалу на носій, що полегшить стадію відділення відпрацьованих матеріалів, а іншим – заміна вихідної високовартісної сировини при синтезі сорбційних матеріалів на вторинну сировину, а саме відходи глиноземних виробництв червоний шлам, основними компонентами якого є оксиди алюмінію та заліза.

4.3 Створення та перевірка ефективності застосування сорбційних матеріалів

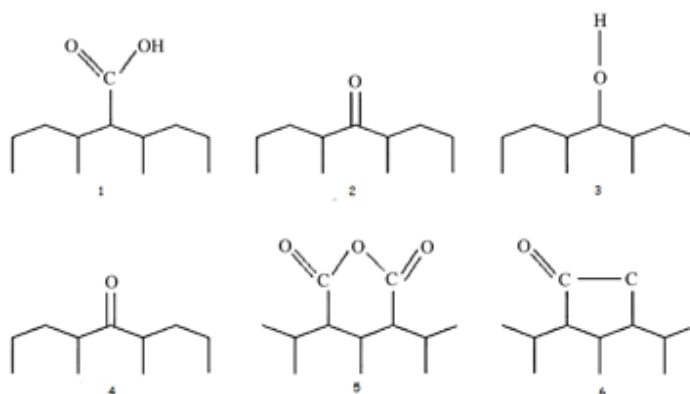
Нерідко, в технології водоочищення використовують як сорбент або носій активоване вугілля, до основних переваг якого можна віднести доступність, наявність достатніх сировинних ресурсів для його одержання, нетоксичність тощо, що, в певній мірі, компенсує не надто високий ступінь поглинання деяких поллютантів. Зважаючи на це, доцільним є пошук способів модифікації активованого вугілля зі збереженням його високої питомої поверхні з метою підвищення універсальності та ефективності його використання.

Існує багато методів модифікування поверхні АВ хімічними, фізичними або біологічними методами, які включають обробку паром, кислотами, лугами, оксидами металів, глинистими мінералами, органічними сполуками і мікроорганізмами з утворенням біоплівки [146]. Наявність оксидів заліза на поверхні вугілля, з одного боку, може підвищити ефективність каталітичного

окиснення адсорбованих вугіллям органічних речовин за наявності окисника, а з іншого – стимулювати розвиток біоплівки на поверхні сорбенту в процесах біосорбційного очищення води.

Вважається, що адсорбційна ємність активованого вугілля для видалення небезпечних сполук може бути суттєво збільшена, внаслідок просочування АВ відповідними речовинами [146, 147].

В ряді досліджень АВ для видалення різних поллютантів з водних розчинів зосереджена увага на модифікації поверхні вугілля з метою збільшення кількості кислотних функціональних груп [148], а саме, – карбоксильних, хінонових, карбонілових, лактонних, гідроксильних та ангідриду карбонової кислоти (зображені на рисунку 4.39). Ці специфічні функціональні групи є необхідними для надання сорбентам вибіркового характеру сорбції різних забрудників [148].



1 – карбоксильна група; 2- хінонна група; 3 – гідроксильна група; 4 – карбонільна група; 5 – ангідрид карбонової кислоти; 6 – лактонна група.

Рис. 4.39 Кислотні функціональні групи

З позицій підвищення екологічної безпеки, ресурсозаощадження, переведення виробничих викидів і відходів у категорію вторинної сировини доцільним представляється створення ефективного сорбційного матеріалу з привитими функціональними групами на поверхні АВ є використання в якості модифікатора металовмісних складових відходів глиноземних виробництв, таких як червоний шлам (ЧШ).

4.3.1 Дослідження фізико-хімічних характеристик та властивостей отриманих сорбційних матеріалів

Для модифікації АВ було використано кислий розчин після кислотної нейтралізації червоного шламу, склад якого наведено в таблиці 5.1. Як носій використано активоване вугілля Filtrasorb F300, яке було модифіковано за двома методами, описаними в пп.2.2.3 та 2.2.4:

1. Отримання сорбційного матеріалу 1 (СМ) просочуванням АВ компонентами ЧШ із обробкою гострою парою.

Коротко, модифікацію АВ для сорбційного матеріалу 1 (СМ) проводили наступним чином: наважку просушеного ЧШ обробляли 12 %-вим розчином хлоридної кислоти і кип'ятили отриману суміш протягом 2 годин. Далі від нерозчинного залишку відділяли фільтрат, яким просочували наважку активованого вугілля. Тривалість просочення становила 24 години. Після відділення рідкої фази від просоченого вугілля його промивали дистильованою водою з наступною обробкою 10 %-вим розчином аміачної води. На заключній стадії вугілля обробляли водяною парою за температури 320 °С.

Склад рідкої фази кислотної переробки ЧШ Миколаївського глиноземного заводу представлено в таблиці 4.5.

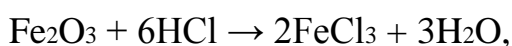
Таблиця 4.5.

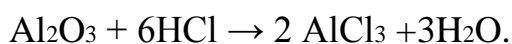
Елементний склад рідкої фази кислотної переробки ЧШ за основними компонентами

Склад рідкої фази, отриманої з ЧШ	Fe, г/дмз	Al, г/дмз	Ca, г/дмз	Na, г/дмз
Миколаївського глиноземного заводу	44	2,3	5,7	28

Хімізм модифікування поверхні АВ кислим розчином отриманим після активації ЧШ, можна представити наступним чином:

I. Переведення компонентів червоного шламу в рідку фазу:

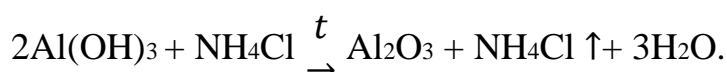
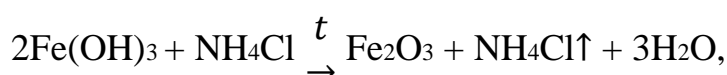
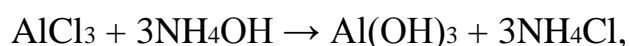
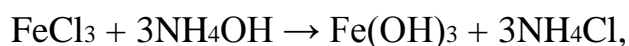




Оксид титану (IV) (TiO_2) та оксид силіцію (IV) (SiO_2) не взаємодіють з розбавленою хлоридною кислотою.

II. Просочування активованого вугілля розчином отриманих солей, тривалість 24 год.

III. Модифікування поверхні АВ оксидами металів з наступною термічною активацією АВ:



IV. Закріплення оксидів металів в структурі активованого вугілля та формування внутрішньої структури вугілля водяною парою.

2. Отримання сорбційного матеріалу 2 (СМ2) кислотнo-термічною обробкою ЧШ. Отримання сорбційного матеріалу 2 (СМ2) проводили за наступною методикою: наважку просушеного ЧШ завантажували у термостійкий порцеляновий реактор, туди ж вносили розрахований об'єм 12- % хлоридної кислоти та розраховану наважку висушеного активованого вугілля марки F300. Тривалість активації в печі склала 60 хв за температури 150 °С. Одержаний продукт охолоджували і відбирали фракцію $\geq 0,8$ мм.

Для характеристики поверхні отриманих зразків було проведено мікроскопічні дослідження. Проаналізувавши отримані на стереомікроскопі (Leica DFC320, United Kingdom зі збільшенням до 8 разів) стереофотографії червоного шламу та отриманих сорбційних матеріалів (рис. 4.40, а – в), встановили, що при модифікуванні вугілля червоним шламом активні компоненти (Fe_2O_3 та Al_2O_3) потрапляють всередину пор для зразку СМ, в той час як для СМ2 закріплюється на його поверхні. Для підтвердження таких результатів для червоного шламу та модифікованих сорбентів СМ та СМ2 були отримані СЕМ зображення (рис. 4.40, г – е) на скануючому електронному

мікроскопі EVO 50XVP (Carl Zeiss) з системою INCA Energy 350 (Oxford Instruments) зі збільшенням у 1000 разів та встановлено кількісний склад досліджуваних матеріалів (рис. 4.41, 4.42).

Для підтвердження складу нативного червоного шламу та отриманих сорбційних матеріалів було знято їх спектри методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX). Отримані дані кількісного складу досліджуваних матеріалів підтверджують наявність сполук феруму в оксидній або хлоридній формах в отриманих сорбентах СМ та СМ2, які володіють схильністю до гідратації, утворюють колоїдні частинки з високорозвиненою поверхнею, в результаті чого підвищується сорбційна здатність СМ та СМ2 (рис. 4.41). Масова частка феруму в зразку СМ сягає 50%, в той час як у СМ2 не перевищує 5%, що може бути пояснено недостатнім закріпленням активних компонентів на поверхні сорбента, тому можна припустити, що СМ є більш перспективним сорбційним матеріалом, ніж СМ2.

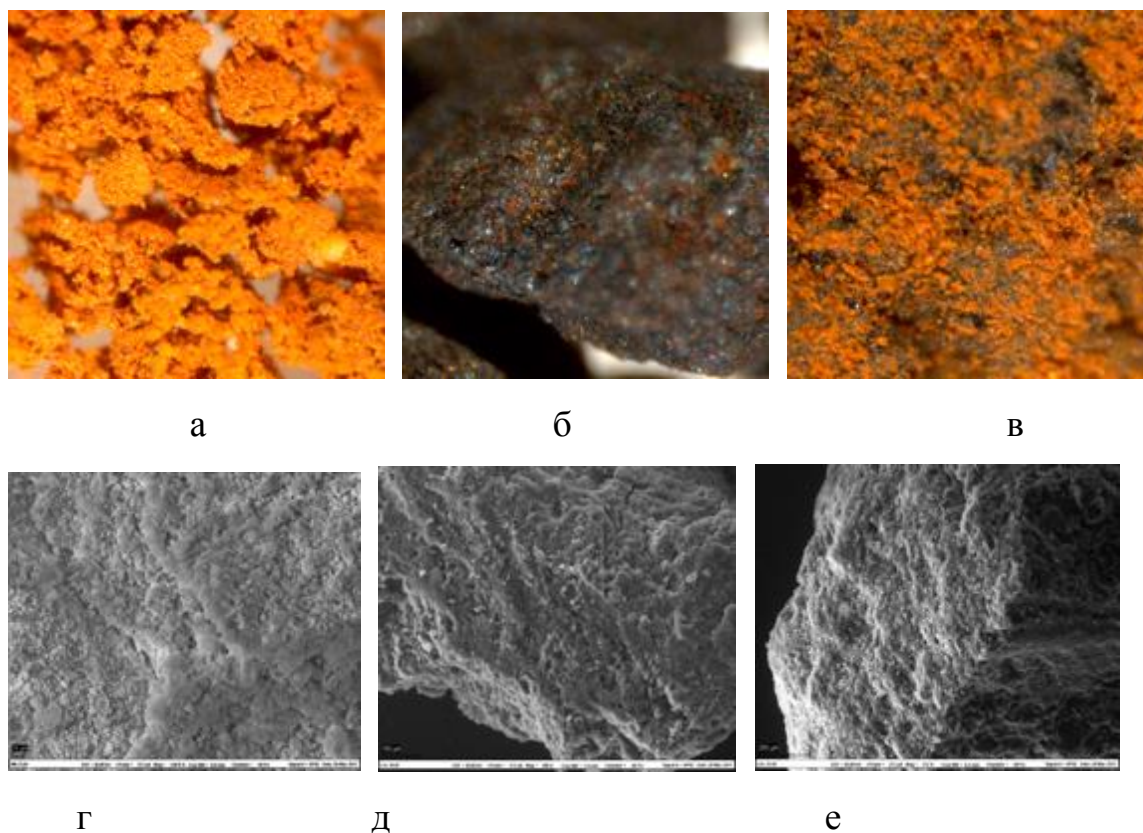
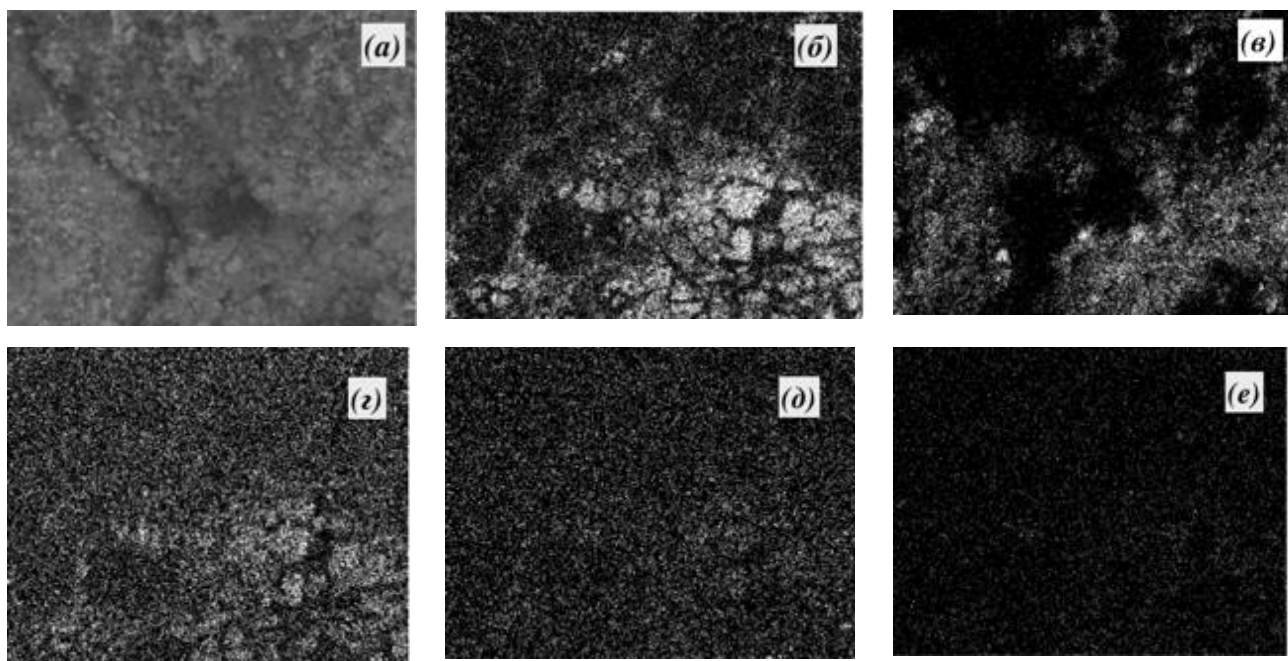


Рис. 4.40 Стерефотографії (а - в) та ESEM зображення (г - е) червоного шламу та сорбційних матеріалів, де а, г – для ЧШ; б, д – для СМ, в, е – для СМ2



де а – вихідне СЕМ зображення зразку ЧШ; б – Fe; в – Al; г – Cl; д – Ca; е – Ti

Рис. 4.43 Картографія нативного червоного шламу для усереднення за основними компонентами

Так, білі включення на картографії свідчать про характер розподілу кожного елемента у зразку. Встановлено, що такі елементи як Fe, Al, Cl та Ca мають більше включень і відповідно більшу концентрацію в розрізі зразка червоного шламу, в той час як, наприклад, для Ti спостерігаються поодинокі включення, що свідчить про його менший вміст у досліджуваному зразку (рис. 4.43).

Для підтвердження раніше зробленого припущення складу у зразках СМ та СМ2 також було знято їх спектри методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (рис. 4.44, 4.46) та їх картографію (рис. 4.45, 4.47). Встановлено, що основними компонентами, присутніми в СМ, є Fe та Cl, в меншій кількості – Ca, Ti та Al; в СМ2 компонентами з найбільшим вмістом є Fe та Ti, незначні включення на картографії спостерігаються для Al, Ca та Si.

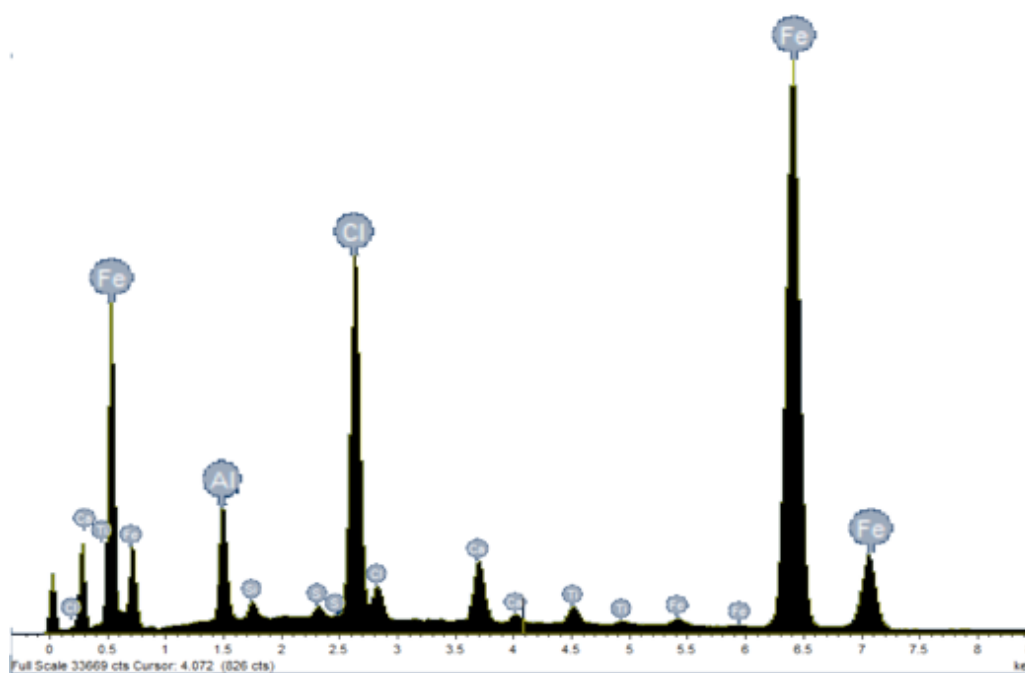
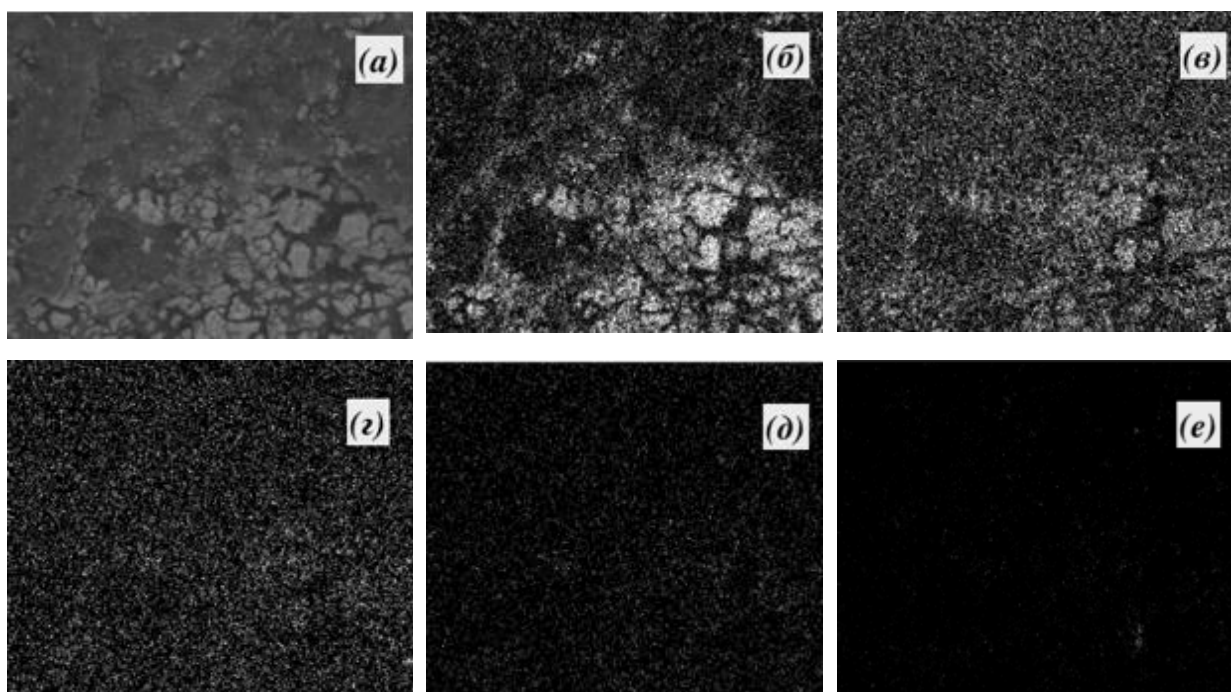


Рис. 4.44 Спектр енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) сорбційного матеріалу СМ

За результатами аналізу даних EDX, отримані з усереднених проб зразків встановлено що умови модифікації АВ впливають на вміст компонентів в отриманих сорбційних матеріалах (табл. 5.2).



де а – вихідне СЕМ зображення СМ; б – Fe; в – Cl; г – Ca; д – Ti; е – Al

Рис. 4.45 Картографія СМ

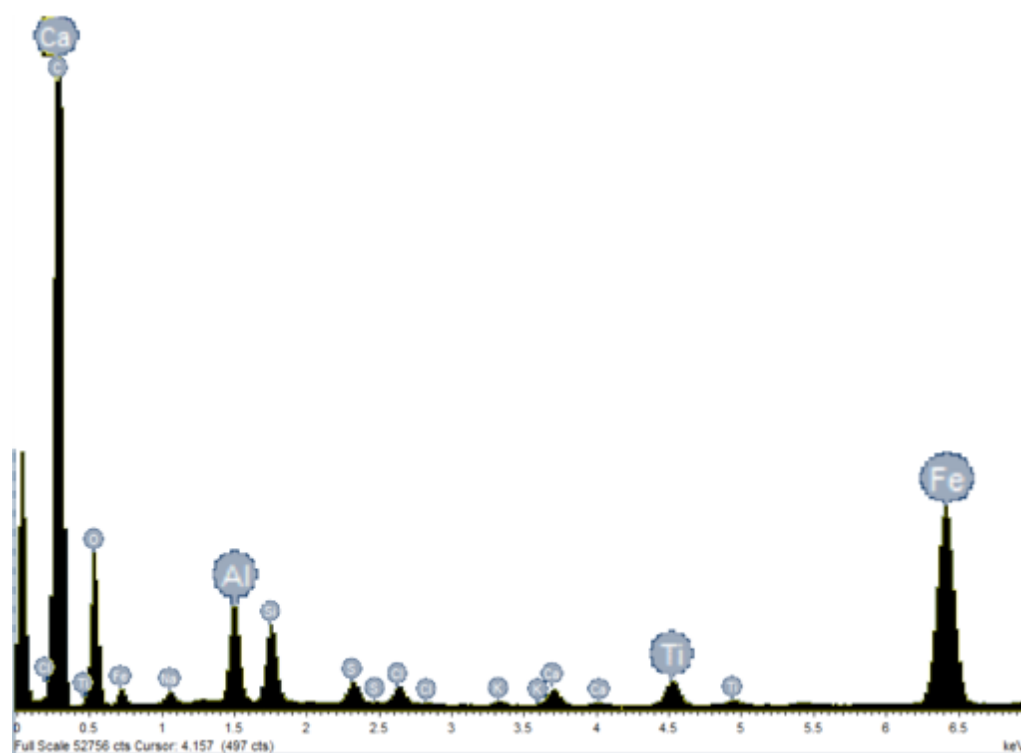
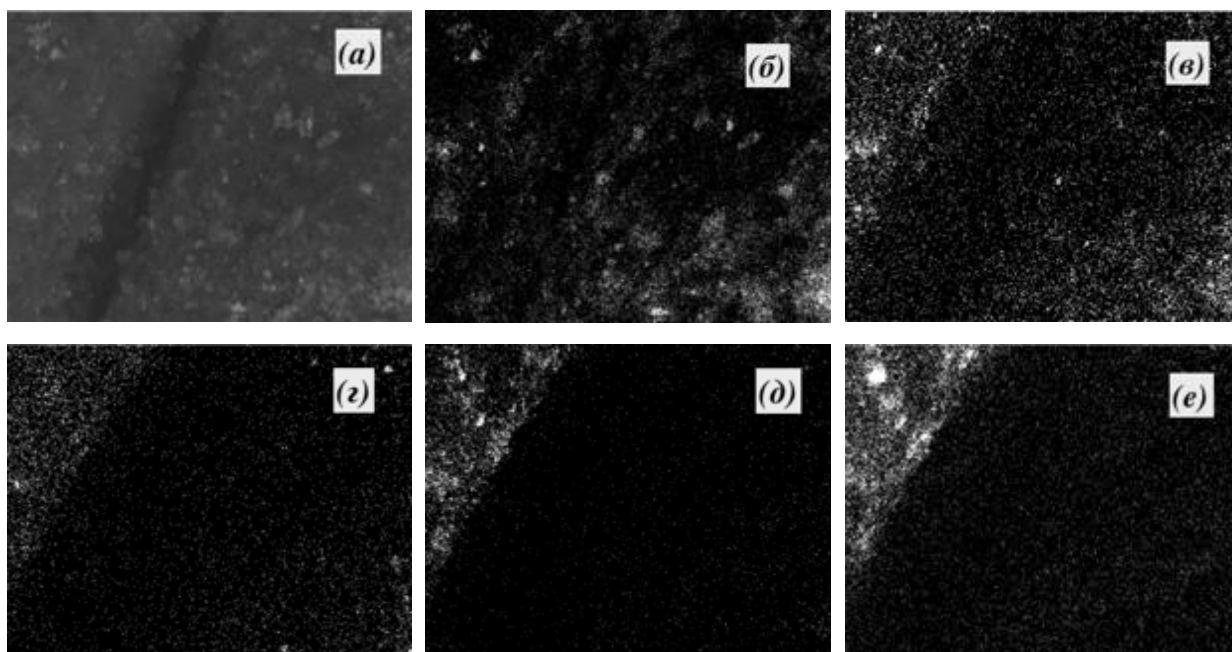


Рис. 4.46 Спектр енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) СМ2



де а – вихідне СЕМ зображення СМ2; б – Fe; в – Ti; г – Ca; д – Al; е – Si

Рис. 4.47 Картографія СМ2

Для кількісної оцінки складу ЧШ та отриманих сорбційних матеріалів було проведено елементний аналіз паралельно двома методиками – за

допомогою ESEM досліджень (на скануючому електронному мікроскопі EVO 50XVP (Carl Zeiss) з системою INCA Energy 350 (Oxford Instruments)) та рентгенофлуоресцентного аналізу на обладнанні Oxford instruments X-SUPREME 8000 за Na-U, Co K_{α} випромінювання в потоці гелію, а отримані результати оброблено в програмному забезпеченні «Minerals». Встановлено, що результати двох методів корелюють і усереднені значення наведені у табл. 4.6.

Таблиця 4.6

Елементний аналіз нативного червоного шламу та отриманих сорбційних матеріалів

Зразок	Елемент					
	O	Fe	Al	Ti	Ca	Cl
ЧШ	40,1...61	10,8...45,6	5,1...6,6	1,7...3,6	1,6...2,9	-
СМ	49,8...65	7,8...21,7	3,2...5,9	0,2...0,4	0,8...5,8	9,2...18,6
СМ2	14,1...23,2	1,3...10,1	0,7...26,2	0,1...1,2	0,1	18,4

Отже, аналіз морфології та складу синтезованих зразків свідчить про те, що сорбційний матеріал отриманий за другою методикою, містить недостатню кількість оксидів заліза та недостатньо відмитий від хлориду алюмінію, який при зануренні у воду, що очищується буде розчинятися та призводити до її вторинного забруднення.

4.3.2 Встановлення складу отриманих сорбційних матеріалів рентгенофазовим аналізом

Рентгенофазовий аналіз проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 з двома щілинами Соллера з фільтрованим CoK_{α} випромінюванням ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$). Зйомку порошкових рентгенограм здійснювали в інтервалі кутів подвійного відбивання $2 - 80^{\circ}$ в покроковому режимі через $0,5^{\circ} 2\theta$ при рахунку інтенсивності (імп./с) в кожній кутовій точці впродовж 3 с. Точність визначення міжпоскісних відстаней була не менше 0,001 нм. Ідентифікацію сполук (фаз) проводили шляхом порівняння

міжплоскісних відстаней (d , Å) та відносних інтенсивностей (I отн- I_0) експериментальної кривої з даними електронної картотеки та джерелами літератури [131-135].

В результаті ідентифікації встановлено, що основними компонентами у нативному червоному шламі МГЗ є гібсит (γ -Al(OH)₃), ізоструктурні залізовмісні матеріали до діаспору та корунду: гетит (FeO(OH)) та гематит (α -Fe₂O₃), в менших кількостях беміт (γ -AlOOH), діаспор (AlO(OH)), рутил, анатаз, карбонат кальцію та силікати з кристалічною решіткою каркасного типу. В результаті кислотної нейтралізації ЧШ МГЗ можна отримати тверді (збільшується кількість алюмінійвмісних груп діаспора, поліморфних модифікацій TiO₂ (анатаз, рутил) та мінералів групи кварцу) та рідкі продукти (збільшується кількість розчинних залізовмісних сполук таких як гетит, гематит, а також – содаліту та гібситу).

Для оцінки потенційної можливості використання отриманих сорбційних матеріалів в якості сорбентів для ефективною очистки води було досліджено їх склад. На дифрактограмі спостерігаються дифракційні лінії, що відповідають гематиту, кварцу (в яких дещо більша інтенсивність лінії в порівнянні з вихідним АВ, що вказує на значну кристалізацію кварцу в отриманому сорбційному матеріалі СМ). Також спостерігається утворення невеликої кількості кремнезему, про що свідчить дифракційна лінія з міжплоскісною відстанню 0,4079 нм.

Для характеристики зовнішньої поверхні отриманих сорбційних матеріалів встановлено тип та кількість поверхневих груп за методикою Бема (п. 2.2.6). Визначено кислотно-основні характеристики АВ F300 та СМ. Отримані дані щодо катіонної статичної обмінної ємності (КСОЄ), аніонної статичної обмінної ємності (АСОЄ), кількості карбоксильних, фенольних та лактонних груп наведено в таблиці 4.7.

Отримані результати свідчать про збільшення аніонної ємності модифікованого сорбенту від 0,4125 до 0,4750 внаслідок формування на поверхні сорбційного матеріалу сполук Fe-O-OH- та Al-OH-, які приймають

участь в йонному обмінні між поверхневими групами модифікованого сорбенту та групами забрудників з розчину.

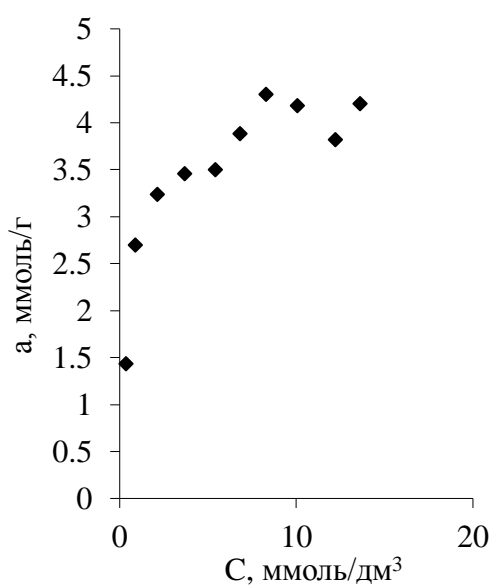
Таблиця 4.7

Основні поверхневі групи активованого вугілля F300 та отриманого сорбційного матеріалу СМ

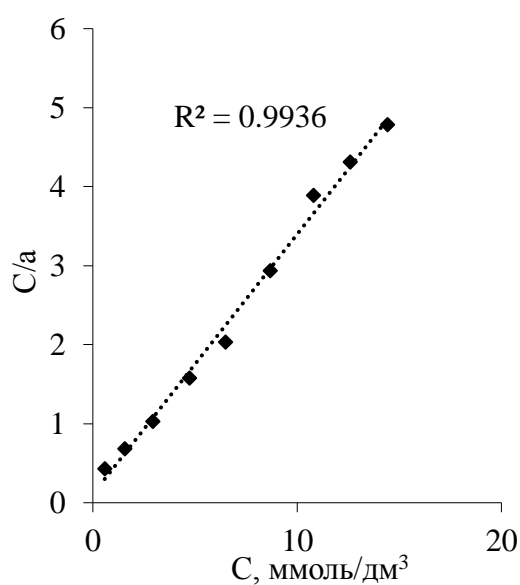
Зразок	Точка нульового заряду (ТНЗ)	КСОЄ, мг/г	АСОЄ, мг/г	Карбоксильні гр., мг-екв/г	Лактонні гр., мг-екв/г	Фенольні гр., мг-екв/г
АВ F300	7,20	0,2	0,4125	7,20	0,2	0,4125
СМ	6,80	0,2	0,4750	6,80	0,2	0,4750

4.3.3 Дослідження структурно-сорбційних характеристик досліджуваних зразків

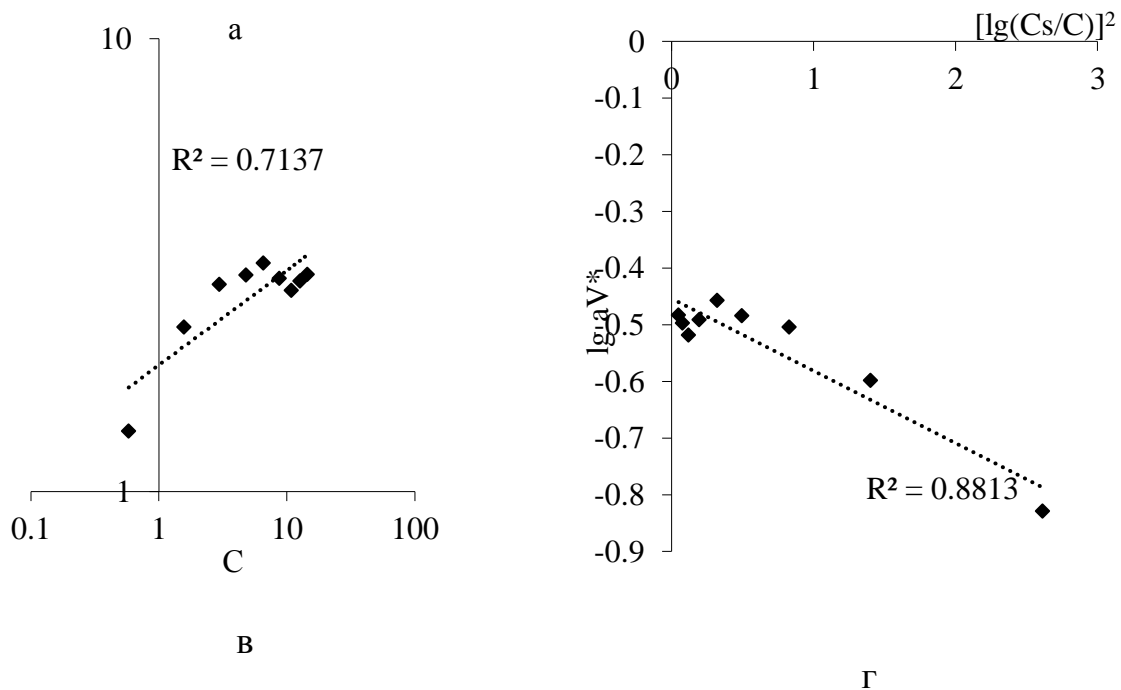
Досліджено структурно-сорбційні характеристики СМ в порівнянні з вихідним АВ F300. Стандартною речовиною для встановлення структурно-сорбційних характеристик сорбентів є *n*-хлоранілін у водному розчині. На рис. 4.48 та 4.49 наведеної ізотерми адсорбції *n*-хлораніліну на АВ F300 і СМ відповідно та математично оброблені і представлені у графічному вигляді рівняння Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радушкевича.



а

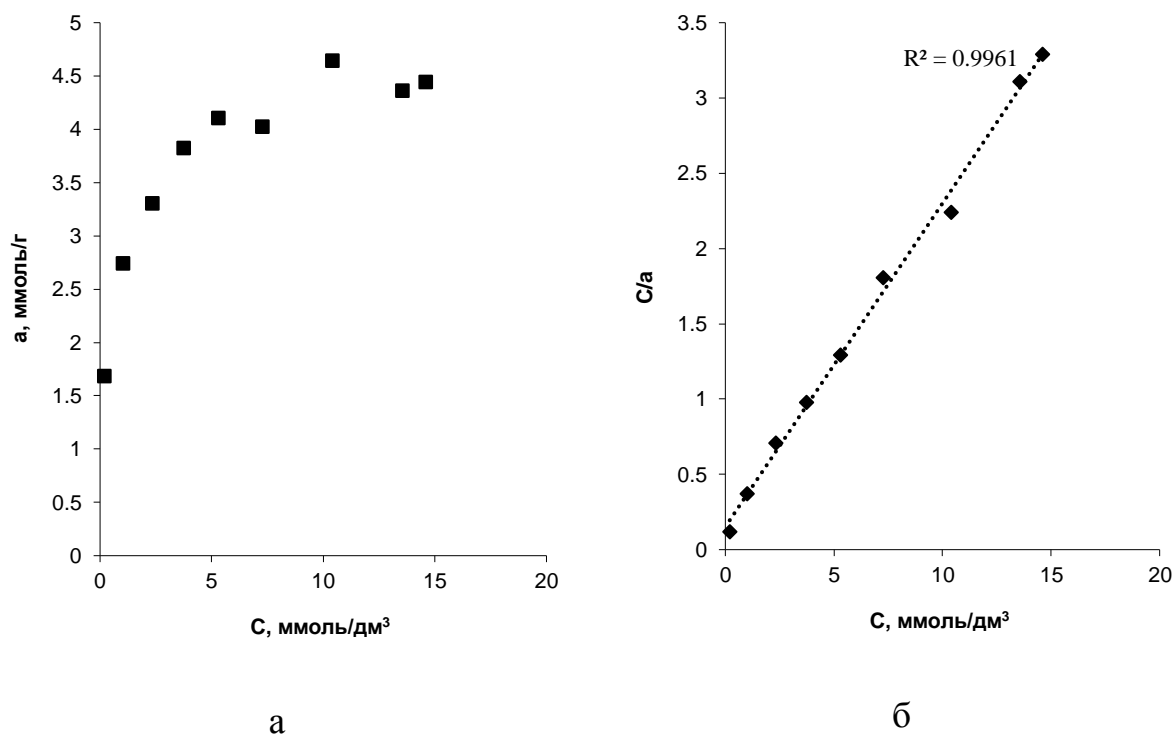


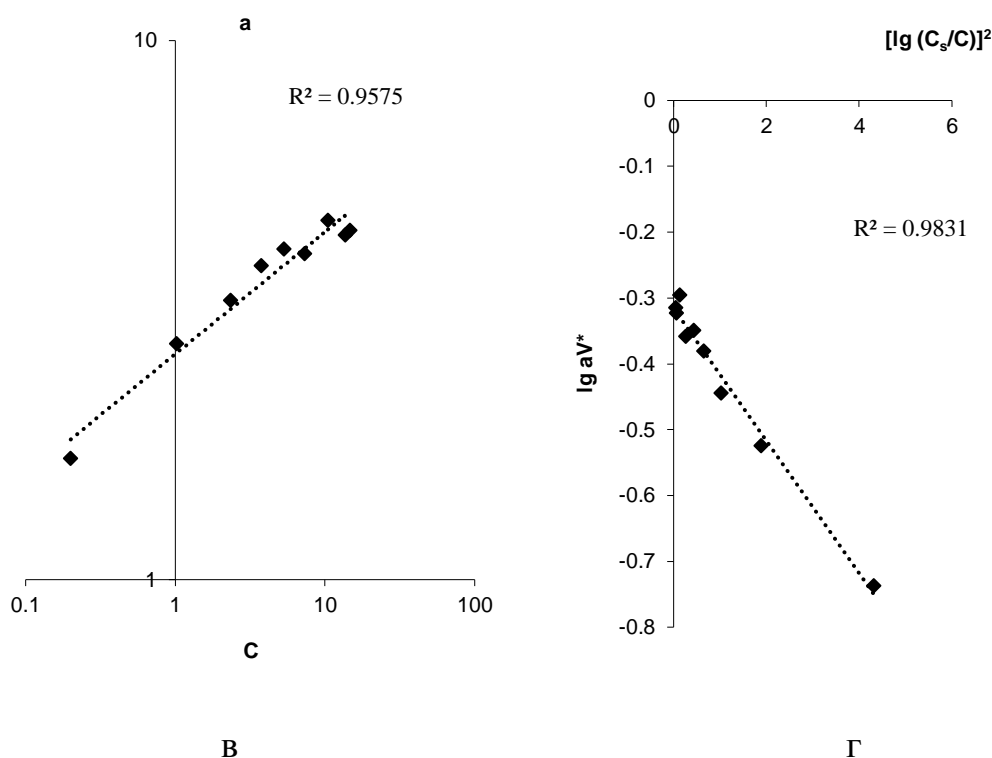
б



а – ізотерма сорбції; б – модель Ленгмюра; в – модель Фрейндліха; г – модель Дубініна-Радушкевича

Рис. 4.48 Ізотерми сорбції *n*-хлораніліну на вихідному активованому вугіллі Filtrasorb 300





а – ізотерма сорбції, б – модель Ленгмюра; в – модель Фрейндліха; г – модель Дубініна-Радушкевича

Рис. 4.49 Ізотерми сорбції *n*-хлораніліну на активованому вугіллі Filtrasorb 300, модифікованому активованим червоним шламом (СМ)

Розраховані величини питомої адсорбції a_{∞} , питомого адсорбційного об'єму V_a , питомої площі поверхні S сорбційного матеріалу СМ, константи рівнянь Ленгмюра – K_L та Фрейндліха – K_F і $1/n$ у порівнянні з активованим вугіллям F300 представлено у табл. 4.8.

Таблиця 4.8

Структурно-сорбційні характеристики зразків за моделями Ленгмюра, Дубініна-Радушкевича та Фрейндліха за адсорбцією *n*-хлораніліна

Модель	Ленгмюра				Дубініна-Радушкевича				Фрейндліха		
	K_L	a_{∞} , ммоль/Г	S , м ² /Г	R_2	V_a , см ³ /Г	a_{∞} , ммоль/Г	S , м ² /Г	R_2	K_F	$1/n$	R_2
F300	1,40	4,31	1272	0,99	0,47	4,28	1263	0,71	2,34	0,25	0,88
СМ	1,42	4,65	1372	0,99	0,48	4,43	1307	0,96	2,62	0,23	0,98

Незначне зростання величин a_{∞} (на $\approx 8\%$) та S (на $\approx 8\%$) для модифікованого вугілля Filtrasorb 300, можливо, обумовлено збільшенням кількості активних центрів на поверхні сорбенту внаслідок наявності, окрім оксидів заліза, інших активуючих сорбцію домішок.

Паралельно для порівняння визначених структурно-сорбційних характеристик дослідних зразків за *n*-хлораніліном було проведено дослідження сорбції-десорбції азоту (рис. 4.50) на цих же об'єктах на приладі Quantachrome NOVA 2200e, за яким можливо встановити характеристику пор, питому площу поверхні тощо. Так, найбільш поширеним методом для визначення питомої площі поверхні є метод Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ), який використовується для визначення питомої площі поверхні матеріалів, що не містять мікропор. Метод Ленгмюра та Дубініна - Радускевича (ДР) підходить для визначення площі поверхні тільки мікропористих речовин, у яких завдяки близькості стінок пор потенціал взаємодії з адсорбованими молекулами значно більший, ніж в більш широких порах, і величина адсорбції при даному відносному тиску відповідно також більше. Також для встановлення розподілу мікропор за розміром в матеріалах із щілиновидними порами (активоване вугілля) використовують метод Хорвата-Кавазос (ХК) (табл. 4.9).

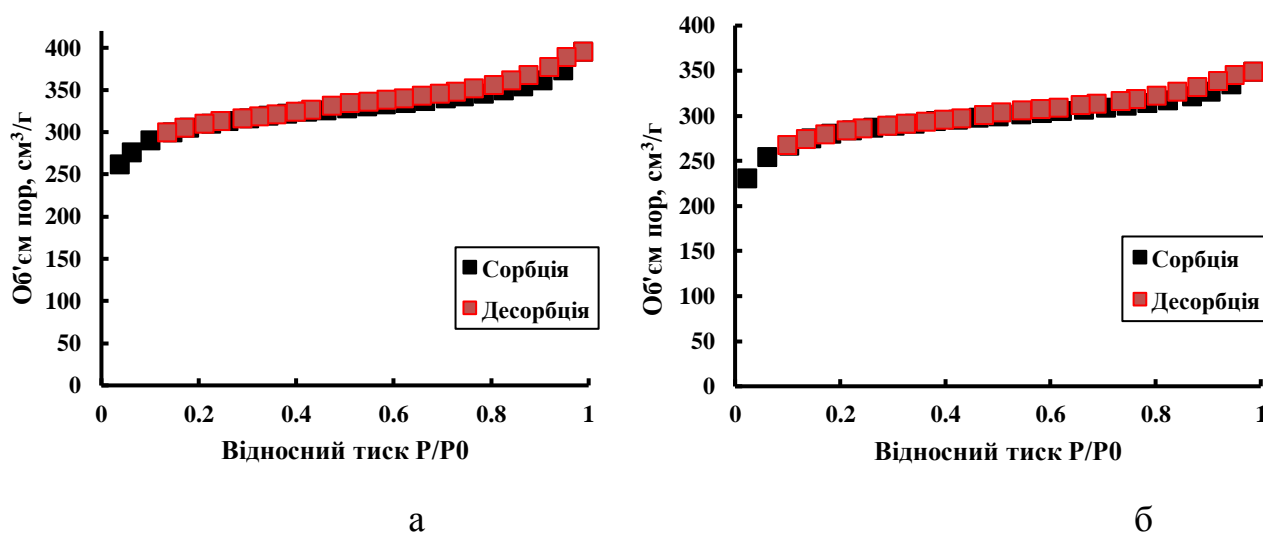


Рис. 4.50 Ізотерми сорбції-десорбції азоту, де а – для АВ F300, б – для СМ

**Структурно-сорбційні характеристики АВ F300 та СМ за
ізотермами сорбції-десорбції азоту**

Зразок	БЕТ		Ленгмюр		ДР			V-t метод		ХК	Середній діаметр пор d, nm
	R ₂	Питома площа поверхні, м ² /г	R ₂	Питома площа поверхні, м ² /г	R ₂	Питома площа поверхні мікропор, см ³ /г	Об'єм мікропор, см ³ /г	R ₂	S _{ext} , м ² /г	Об'єм мікропор, см ³ /г	
ABF300	0,45	102,6	0,99	1663	0,85	1502	0,534	0,93	103	0,505	1,40
СМ	0,51	108,6	0,99	1491	0,86	1358	0,483	0,91	89	0,461	1,32

Як видно з таблиці 4.9, модифікування АВ оксидами металів призводить до зменшення поверхні за Ленгмюром, що обумовлено, скоріше за все, блокуванням частини мікропор мікрочастинками оксидів металів. Про це свідчить також і зменшення площі мікропор за Дубініним-Радускевичем.

4.4 Перевірка ефективності синтезованих з використанням червоного шламу сорбційних матеріалів

Органічні поліютантани (природного та синтетичного походження) – це, зазвичай, складні органічні сполуки, які становлять значну проблему для водоочисних станцій не лише через те, що впливають на органолептичні показники води (запах, колір та смак), а й, головним чином, тому що внаслідок присутності таких сполук у воді на стадії знезараження утворюються побічні продукти дезінфекції (наприклад, хлороформ, бромодихлорметан тощо), які є небезпечними канцерогенними речовинами, спричиняють ріст мікроорганізмів у трубопроводах, викликають обростання (фоулінг) мембран тощо.

Перспективним рішенням видалення органічних поллютантів є сорбція, адже ефективність адсорбційного очищення досить висока, хоч і залежить від природи сорбенту, його структури та величини питомої поверхні сорбенту. В технології водоочищення використовують в якості сорбентів різні штучні та природні матеріали, які мають розвинену чи специфічну поверхню: активоване вугілля, зола, торф, силікагель, алюмогель, активовані глини, пінополістироли та ін.

Перевірка ефективності отриманих сорбційних матеріалів здійснювалась на модельній та природній водах, що містили органічні поллютанти природного походження (природні органічні речовини (Natural Organic Matter (ПОР)) та синтетичного походження (барвники Метиленовий блакитний, Активний яскраво-блакитний КХ та поврехнево-активній речовині ОП-10).

ПОР – природні сполуки, що входять до складу торфу, ґрунтів, бурого вугілля тощо [123-129]. Так, концентрація ПОР у р. Дніпро становить 8 мг/дм³, що викликає зміну кольору води з прозорого до непривабливого темно-коричневого кольору річки. І хоча самі по собі такі речовини (наприклад ПОР) не є небезпечними, проте через супряжене утворення низки небезпечних речовин задача видалення ПОР з води є актуальною.

Присутність ПОР, таких як гумінові та фульвокислоти, в поверхневих джерелах водопостачання обумовлює багаточисленні проблеми при водопідготовці і в розподільчих водопровідних системах внаслідок вторинного забруднення води продуктами метаболізму мікроорганізмів у воді і при їх взаємодії з дезінфектантами.

При виборі ефективного адсорбційного метода вилучення ПОР з води слід брати до уваги електрокінетичні властивості сполук ПОР і хімію поверхні АВ. Відомо, що в гумінових речовинах присутні як позитивно заряджені функціональні групи (пептидні, азогрупи, аміни, амідні, іміни), так і негативно заряджені (спиртові, фенольні і гідроксохіноні гідроксиди, альдегідні, кетонні і хіноні карбоніли, карбоксиди, метоксиди та інші) [149]. Таким чином, гумусові кислоти є поліфункціональними поліелектролітами, точніше

поліамфолітами [150, 151]. Перевага карбоксильних груп (-COOH) в гумінових кислотах (ГК) з ґрунтів різного походження дозволяють віднести ГК до кислот, зокрема до високомолекулярних ароматичних оксикарбонових кислот. В залежності від рН середовища ГК проявляють аніонні або катіонні властивості, а самі вони відповідають поверхнево-активним колоїдним речовинам, властивості котрих обумовлені іоногенними функціональними групами, які складають периферичну частину подвійного електричного шару міцели ГК.

Встановлено, що ефективність адсорбційного очищення забруднених вод сорбційними матеріалами залежить від типу та концентрації ПОР, що було перевірено на модельній воді, що містила натрієву сіль гумінової кислоти Na(HA), яка імітує вміст ПОР у реальних водах. Зміна заряду поверхні Na(HA) концентрацією 8 мг/дм³ від значення рН середовища розчину в широкому діапазоні (2 - 10) представлена на рис. 4.51. Для двох паралельних експериментів значення рН коригували, використовуючи розчини NaOH та Ca(OH)₂, щоб показати, що дзета-потенціал залежить не лише від рН розчину, а й від заряду катіона речовини, що використовується.

З даних, представлених на рис. 4.51 видно, що значення дзета-потенціалу має негативний заряд на всьому проміжку рН, що свідчить про відсутність зміни заряду поверхні гумінових речовин у водного розчину без використання сорбційних матеріалів.

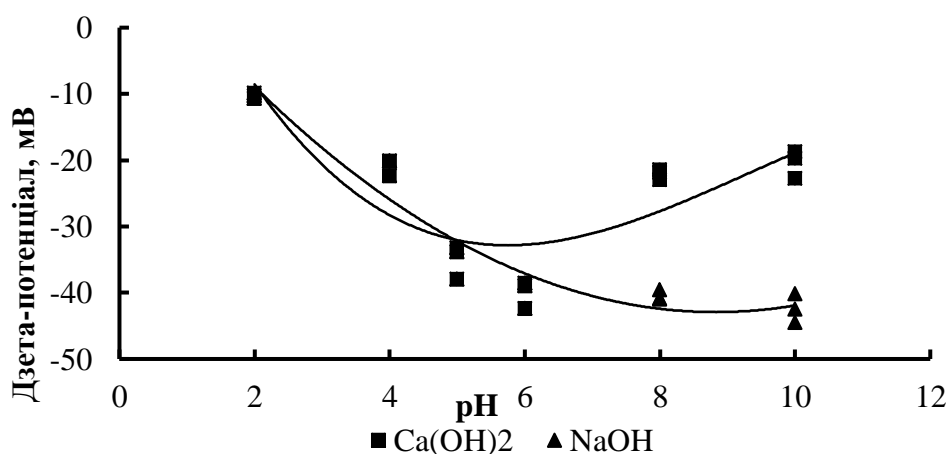


Рис. 4.51 Вплив рН водного середовища на дзета-потенціал Na(HA), концентрацією 8 мг/дм³ при 293 К.

Ефективність сорбції гумінових речовин залежить від заряду як самого забрудника, так і сорбційного матеріалу. На рис. 4.52 представлені дані щодо впливу рН середовища на електрокінетичний потенціал досліджуваних матеріалів (активовані червоний шлам і вугілля F300; СМ та СМ2).

Електрокінетична провідність для червоного шламу склала від 0,02 до 5,3 мкСм/см, від 0,01 до 4,54 мкСм/см для активованого вугілля F300, від 0,007 до 5,09 мкСм/см для СМ, від 0,01 до 5,13 мкСм/см для СМ2 в залежності від рН розчину.

Аналіз отриманих даних вказує на те, що дзета-потенціал активованого червоного шламу в досліджуваному діапазоні рН складає від +22 до -31 мВ, отже досягнення ізоелектричної точки (0), може бути при рН 5,2. Електрокінетичний потенціал активованого вугілля F300 складає від +13,2 до -39 мВ, досягнення ізоелектричної точки може відбуватися за рН середовища 3,3. Дзета-потенціал СМ складає від +6,9 до -47 мВ, досягнення ізоелектричної точки відбувається за рН середовища 3,2. Дзета-потенціал СМ2 складає від +16,8 до -33,2 мВ, досягнення ізоелектричної точки може бути при рН 4,1.

Це означає, що поверхня активованого червоного шламу при $\text{pH} > 5,2$ має надлишок негативного заряду, а в кислому середовищі (при $\text{pH} < 5,2$) – надлишок позитивного заряду. Таке розподілення електричного заряду характерне для гідрофобних поверхонь або поверхонь, що мають як негативні, так і позитивні центри.

Наявність від'ємних карбоксильних груп на поверхні АВФ 300 можливе за проведення сорбції при $\text{pH} > 3$, на що вказує величина дзета-потенціалу.

На рис. 4.53 представлено результати дослідження зміни електрокінетичного потенціалу і його впливу на ефективність адсорбції $\text{Na}(\text{H})$ на отриманих сорбційних матеріалах в залежності від рН. Значення рН в процесі сорбції визначає стан дисоціації функціональних груп та поверхневий характер сорбенту.

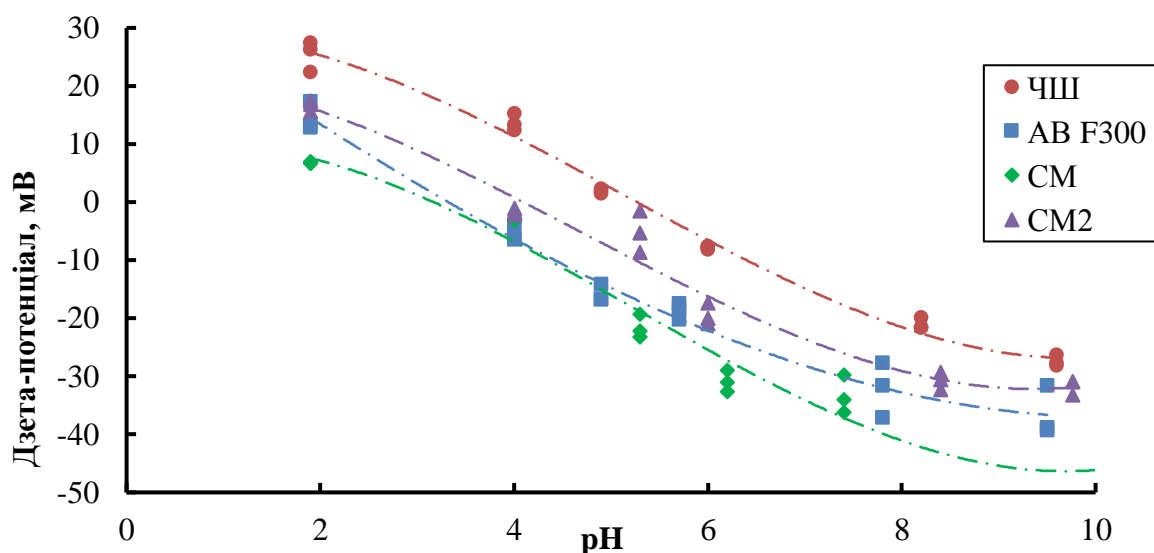


Рис. 4.52 Вплив рН середовища на дзета-потенціал сорбентів, концентрацією 0,1 мг/см³ при температурі 293 К. Коригування рН здійснювали за допомогою NaOH.

Визначено, що максимальний ступінь видалення натрієвої солі гумінової кислоти досягається при значенні рН, що відповідає ізоелектричним точкам сорбентів. При рН середовища нижче ізоелектричних точок, в якому сорбенти мають негативний електрокінетичний потенціал, ефективність сорбції знижується. Так, наприклад, для СМ ізоелектрична точка знаходиться в межах значення рН 4,1, при якому досягається максимальний ступінь видалення гумінових речовин (93,5 %) (рис. 4.54). Видалення Na(HA) відбувається за рахунок адсорбції гідрофобних груп на поверхні АВ та гумінових речовин. При підвищенні рН збільшуються сили електростатичного відштовхування поверхневих груп адсорбента та груп забрудників, що призводить до зменшення ефективності сорбційних процесів.

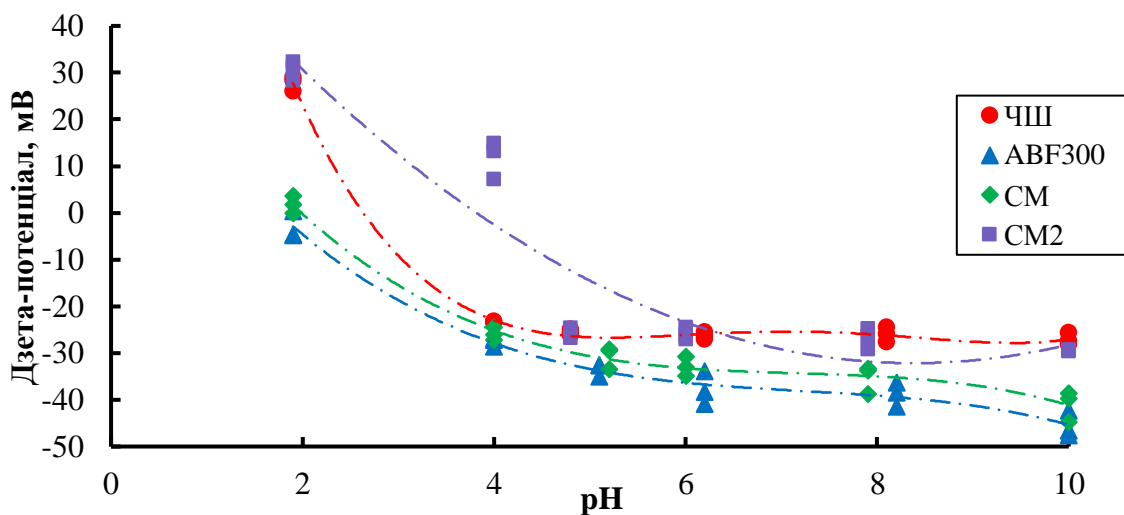


Рис. 4.53 Зміна дзета-потенціалу розчину Na(HA) після проведення адсорбції з різними сорбентами при температурі 293 К, дозі сорбентів 1 г/дм³, тривалості сорбції 150 хв, швидкості обертання шейкера 200 об/хв.

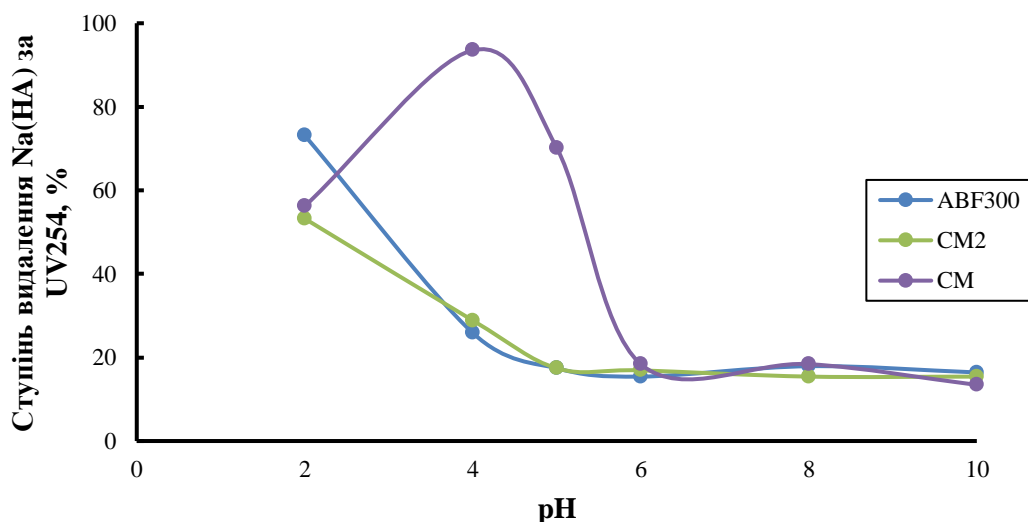


Рис. 4.54 Вплив рН середовища на ступінь видалення Na(HA) при температурі 293 К, дозі сорбентів 1 г/дм³, тривалості сорбції 150 хв, швидкості обертання шейкера 200 об/хв та концентрації Na(HA) 8 мг/дм³.

Оскільки на ефективність очищення води, крім рН середовища, впливає доза сорбенту, досліджено її вплив при контролі рН на рівні 6,5, що відповідає рН реальних поверхневих водних об'єктів. Отримані зразки виявили високу ефективність (до 98% для CM та до 91% для CM2) при раціональній дозі 4 г/дм³, в порівнянні з активованим вугіллям (37% при дозі 12 г/дм³) (рис. 4.55). Це, ймовірно, пов'язано з очікуваною зміною хімії поверхні

модифікованих сорбентів та за рахунок каталітичного окиснення органічних речовин оксидами металів, присутніми в структурі активованого вугілля після просочення кислим розчином після нейтралізації розчину червоного шламу.

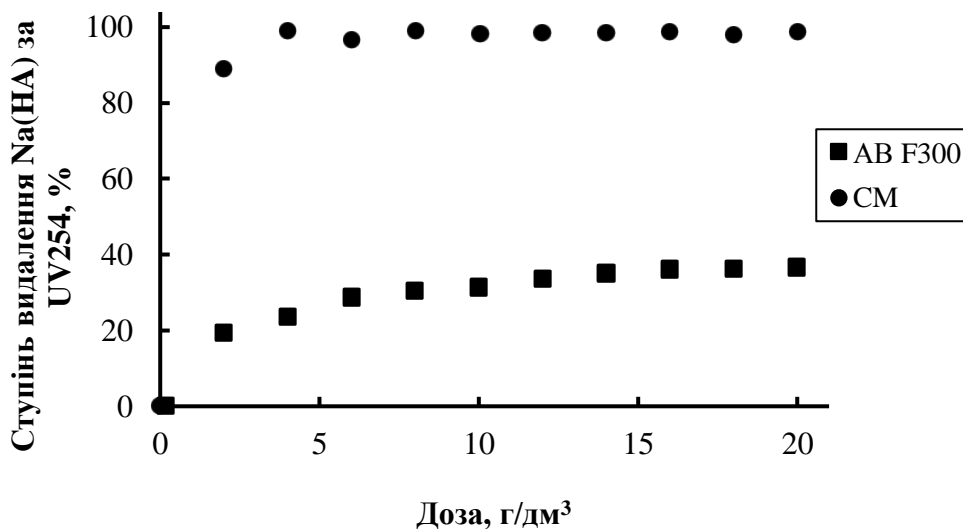


Рис. 4.55 Вплив дози сорбентів на ступінь видалення Na(HA) при температурі 293 К, рН вихідного розчину 6,5, тривалості сорбції 150 хв, швидкості обертання шейкера 200 об/хв та концентрації Na(HA) 8 мг/дм³.

Для перевірки ефективності отриманих сорбентів були одержані ізотерми рівноважної адсорбції гумату натрію на модифікованому і немодифікованому АВ F300, які наведені на рисунках 4.56 та 4.57.

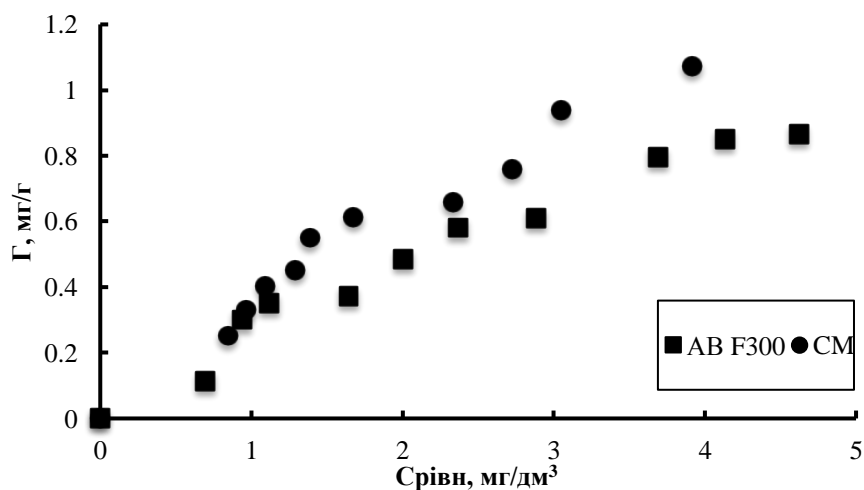


Рис. 4.56 Ізотерма адсорбції ПОР активованим вугіллям F300 та сорбційним матеріалом СМ

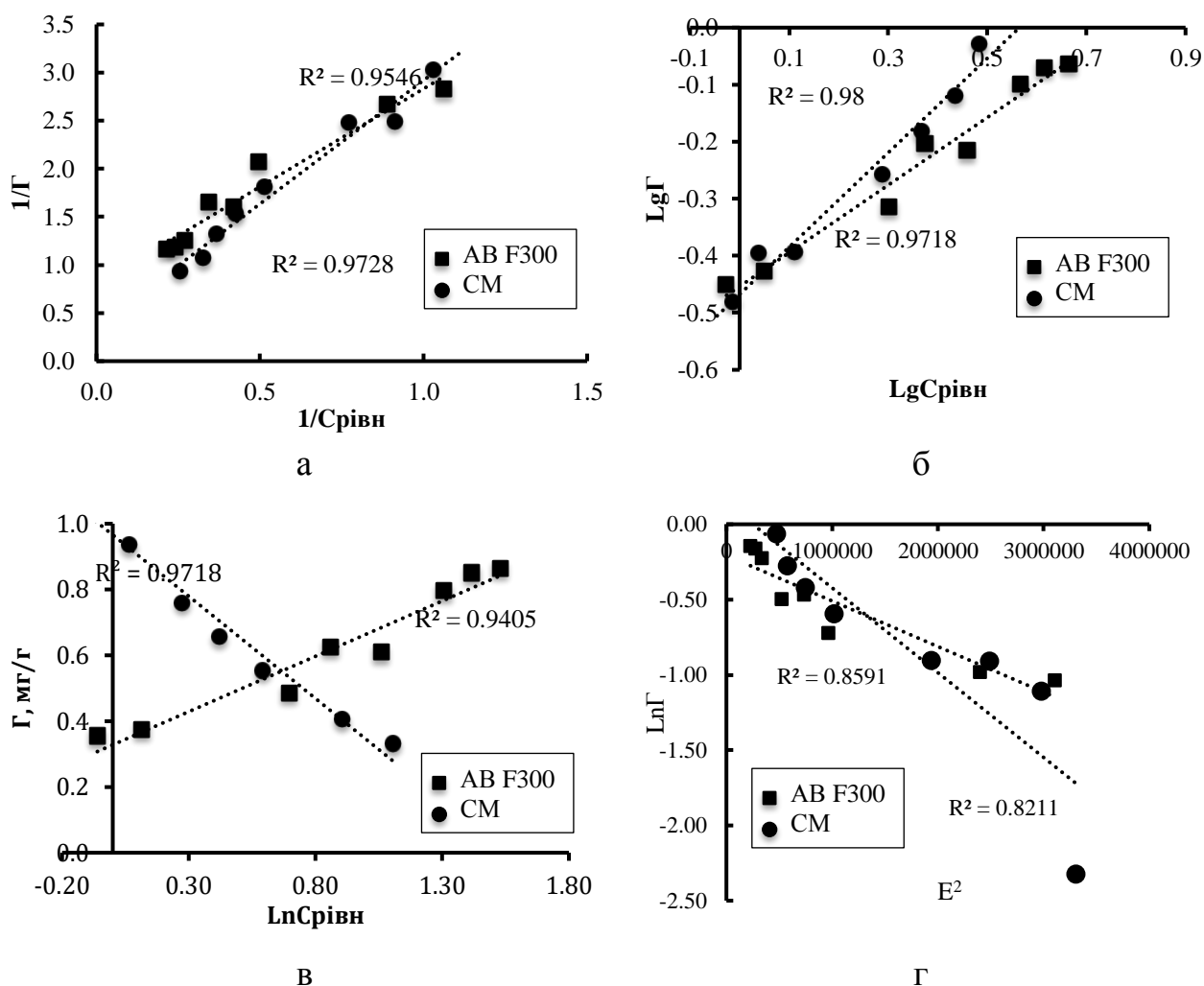


Рис. 4.57 Ізотерма адсорбції ПОР на модифікованому активованому вугіллі F300 та CM, де а – за Ленгмюром; б – за Фрейндліхом, в – за Тьомкіном, г – за Дубініном-Радушкевичом

У відповідності з рівнянням Ленгмюра, величина граничної питомої величини адсорбції гумату натрію на модифікованому і немодифікованому АВ F300 склала 4 мг/г та 1,52 мг/г відповідно. Таким чином, модифікування АВ F300 підвищує сорбційну ємність F300 в 2,64 рази.

Дослідження впливу тривалості сорбції (від 15 хв до 300 хв) проводили з метою встановлення часу, за якого ступінь видалення ПОР концентрацією 8 мг/дм³ досягає максимуму (рисунок 4.58). При цьому дози активованого вугілля F300 та синтезованого сорбента склали 1 г/дм³, рН середовища 6,5.

Як показано вище, поверхня активованого вугілля F300 може мати значний негативний заряд [152]. Сіль гумінової кислоти при рН 6–6,5 у

відносно кислому середовищі буде проявляти катіонні властивості, тобто периферична частина подвійного електричного шару (дзета-потенціал) також несе негативний заряд.

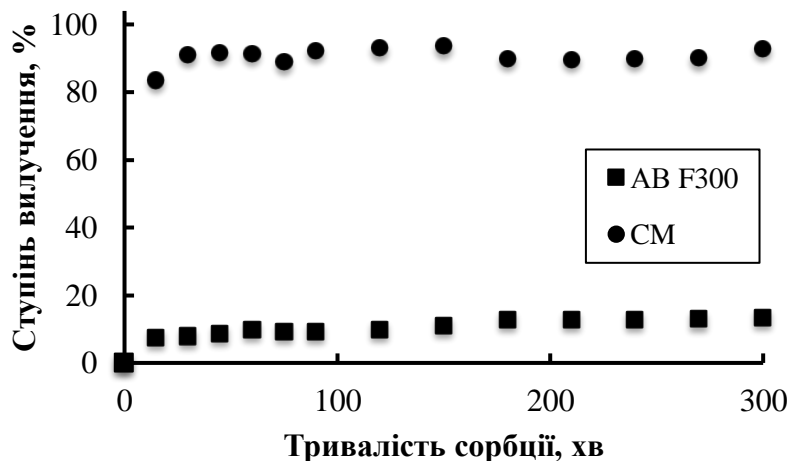


Рис. 4.58 Вплив тривалості сорбції на ступінь вилучення ПОР

Результати визначення раціональної дози сорбенту в діапазоні 2 – 20 г/дм³ на забрудненій воді натрієвою сіллю гумінової кислоти з концентрацією 8 мг/дм³ наведено на рис. 4.59. Тривалість сорбції 5 годин. рН вихідного розчину 6,5.

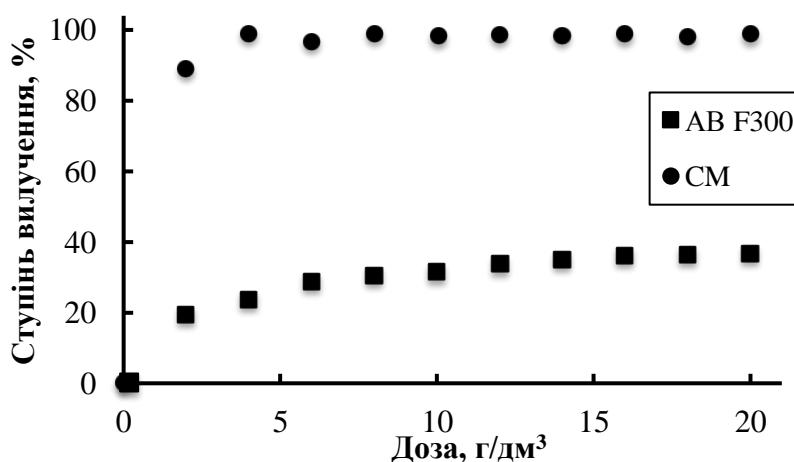


Рис. 4.59 Вплив дози сорбенту на ступінь вилучення ПОР

Висока ефективність (до 98%) отриманого сорбенту при раціональній дозі 4 г/дм³, в порівнянні з активованим вугіллям (37% при дозі 12 г/дм³), пов'язана з очікуваною зміною хімії поверхні модифікованого сорбента. Для

підтвердження цього припущення було досліджено дзета-потенціал системи після сорбційного очищення (рис. 4.60).

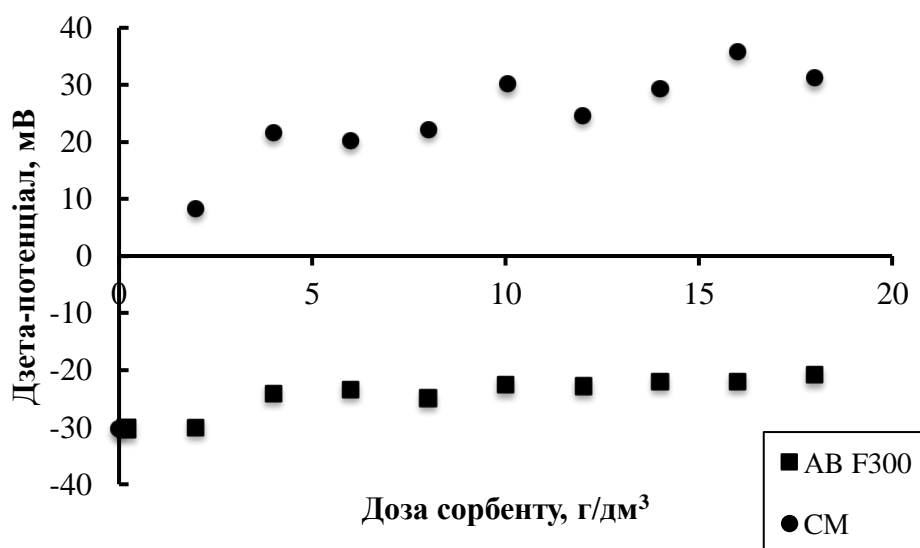


Рис. 4.60 Вплив дози сорбенту на дзета-потенціал сорбційної системи

Як видно з рисунку 4.60, дзета-потенціал сорбційної системи коливається в залежності від дози сорбента в межах + (8 – 36) мВ. Коливання величини дзета-потенціалу, скоріш за все, пов'язані з нерівномірністю покриття поверхні АВ при модифікації оксидами металів. Коливання заряду системи з немодифікованим АВ F300 незначне і знаходиться в межах –(30 – 35) мВ. Таким чином, завдяки нанесенню на поверхню АВ позитивно заряджених частинок оксиду заліза (головним чином) має місце перезарядка поверхні, що суттєво впливає на сорбцію гумату натрію, що видно з рис. 4.58.

Для підтвердження цього припущення було визначено величину дзета-потенціалу гуматів натрію. Відомо, що гумінові речовини у водному розчині являють собою негативно заряджені утворення. У відповідності з [150, 151] кислотні і основні іоногенні групи гумінових сполук можуть хімічно взаємодіяти як з позитивно, так і з негативно зарядженими поверхнями сорбентів. В залежності від рН водного середовища зразки гуматів в дослідженні мали негативний заряд (рис. 4.61). Це обумовлює невисоку ефективність їх сорбції на негативно зарядженому немодифікованому

сорбенті і навпаки, зростання ефективності майже в 2,7 на позитивно зарядженому модифікованому сорбенті.

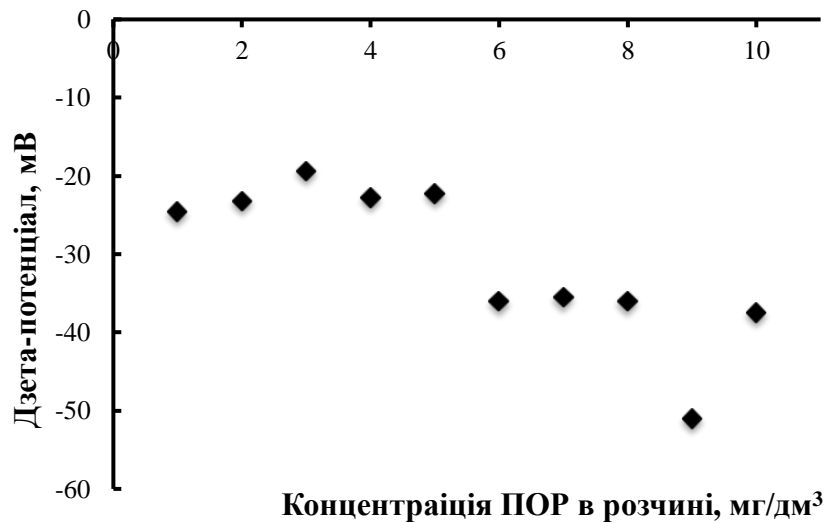


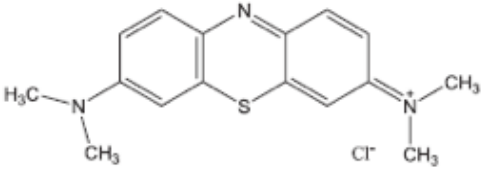
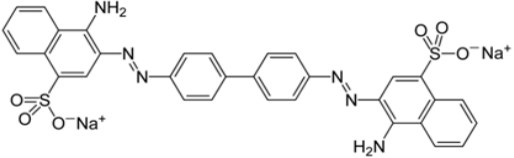
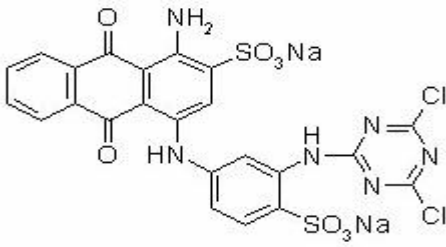
Рис. 4.61 Вплив концентрації ПОР на дзета-потенціал колоїдних сполук

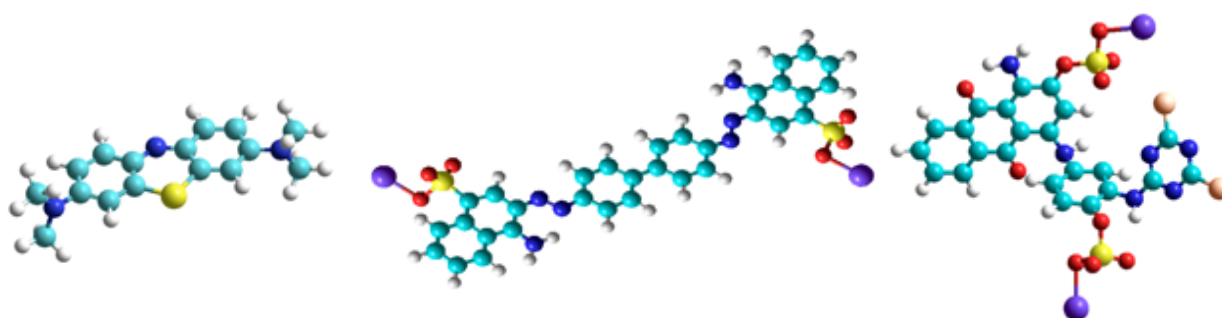
Перевірка ефективності отриманих сорбційних матеріалів на органічних забрудниках синтетичного походження

Барвники широко використовуються в різних галузях промисловості: текстильній, фармацевтичній, косметичній, поліграфічній, паперовій, хімічній тощо. Стічні води, що містять навіть невеликі концентрації барвників викликають значну екологічну проблему внаслідок їх здатності накопичуватися у навколишньому середовищі, що перешкоджає фотосинтезу водних рослин через зменшення проникності світла через товщу води, що в свою чергу призводить до загибелі певних рослин; високій токсичності, значній біо- та хімічній стійкості [153 – 155]. Крім того, присутність барвників у воді несе значну загрозу людському організму, оскільки деякі з них є канцерогенними, мутагенними та токсичними. Таким чином, очищення стічних вод, що містять барвники різної природи, перед їх скиданням у навколишнє середовище є екологічно важливим завданням.

Для повноти картини перевірку отриманого сорбційного матеріалу здійснювали на барвниках різного генезису: метиленовому блакитному, конго-червоному та активному яскраво-блакитному КХ (табл. 4.10).

Характеристика барвників

Барвник	Структурна формула	Природа барвинка	D, нм
Метиленовий синій		катіоний	1,3
Конго червоний		аніоний	2,52
Активний яскраво-блакитний КХ		аніонний	1,63



а

б

в

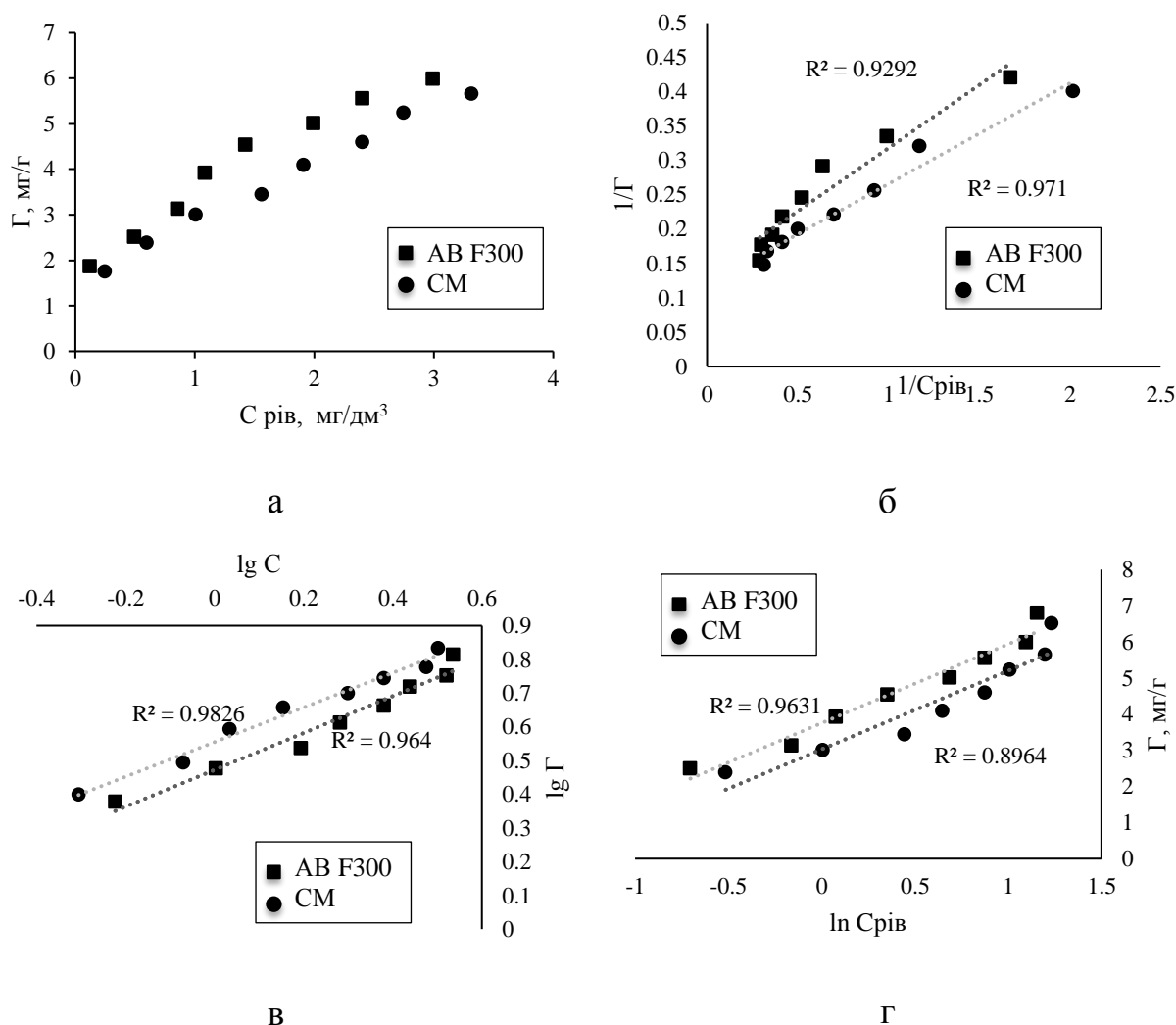
● - C; ● - N; ● - H; ● - O; ● - S; ● - Na

а – Метиленовий синій; б – Конго-червоний; в – Активний яскраво-блакитний КХ

Рис. 4.62 3D моделі молекул барвників

Перевірку ефективності застосування отриманого сорбційного матеріалу здійснювали на метиленовому синьому, адсорбція на якому дає уявлення про поверхню активованого вугілля та сорбційного матеріалу, утвореної порами з діаметром більше 1,5 нм. Ізотерми сорбції метиленового синього на активованому вугіллі F300 та CM та їх математична обробка за різними

моделями (Ленгмюра, Фрейндліха та Тьомкіна) представлені на рисунку 4.63 відповідно.



де а – ізотерма адсорбції на метиленовому синьому; б – модель Ленгмюра; в – модель Фрейндліха; г – модель Тьомкіна

Рис. 4.63 Ізотерма адсорбції метиленового синього та її математична обробка за різними моделями

Результати таблиці 4.11 показують, що при сорбції метиленового синього на активованому вугіллі та сорбційному матеріалі СМ гранична сорбція Γ_{∞} незначно збільшується для СМ, а константа адсорбційної рівноваги K_L , що характеризує енергію взаємодії молекули барвника з поверхнею сорбента навпаки, зменшується для СМ.

Таблиця 4.11

Структурно-сорбційні характеристики зразків АВ F300 та СМ для метиленового синього за моделями Ленгмюра, Фрейндліха та Тьомкіна

Модель	Ленгмюра				Фрейндліха			Тьомкіна			
	K _L	a _∞ , ммоль/г	S, м ² /г	R ₂	K _F	1/n	R ₂	B, Дж/моль	Γ _∞ , мг/г	b	R ₂
F300	0,145	7,435	2,968	0,93	2,968	0,55	0,98	2,173	4,02	1140	0,90
СМ	0,123	8,375	1,802	0,97	1,802	0,51	0,96	2,183	5,57	1134	0,96

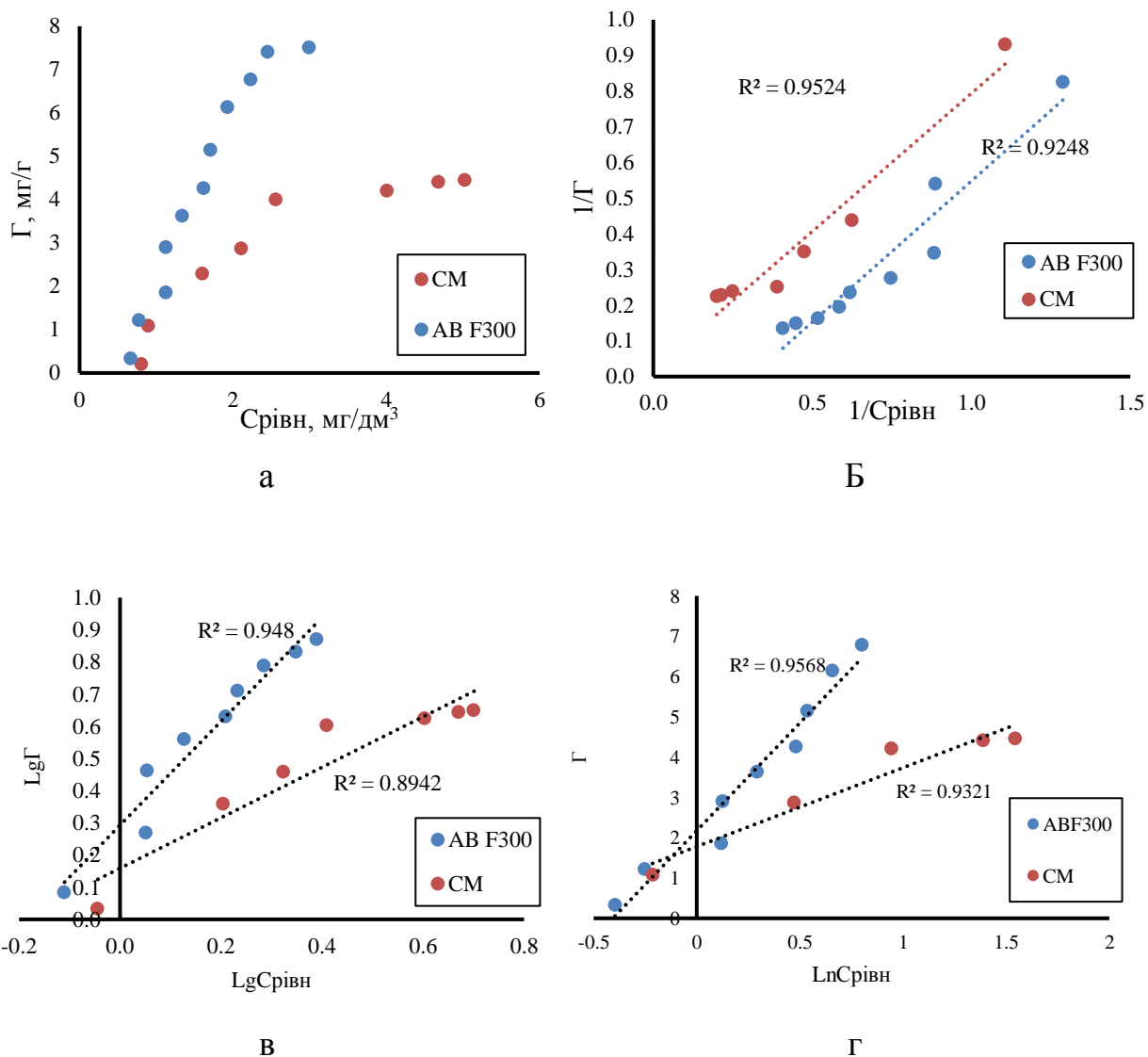
Аналогічні сорбційні дослідження були проведені для барвника конго-червоний (рис. 4.64).

Таблиця 4.12

Структурно-сорбційні характеристики зразків АВ F300 та СМ для конго-червоного за моделями Ленгмюра, Фрейндліха та Тьомкіна

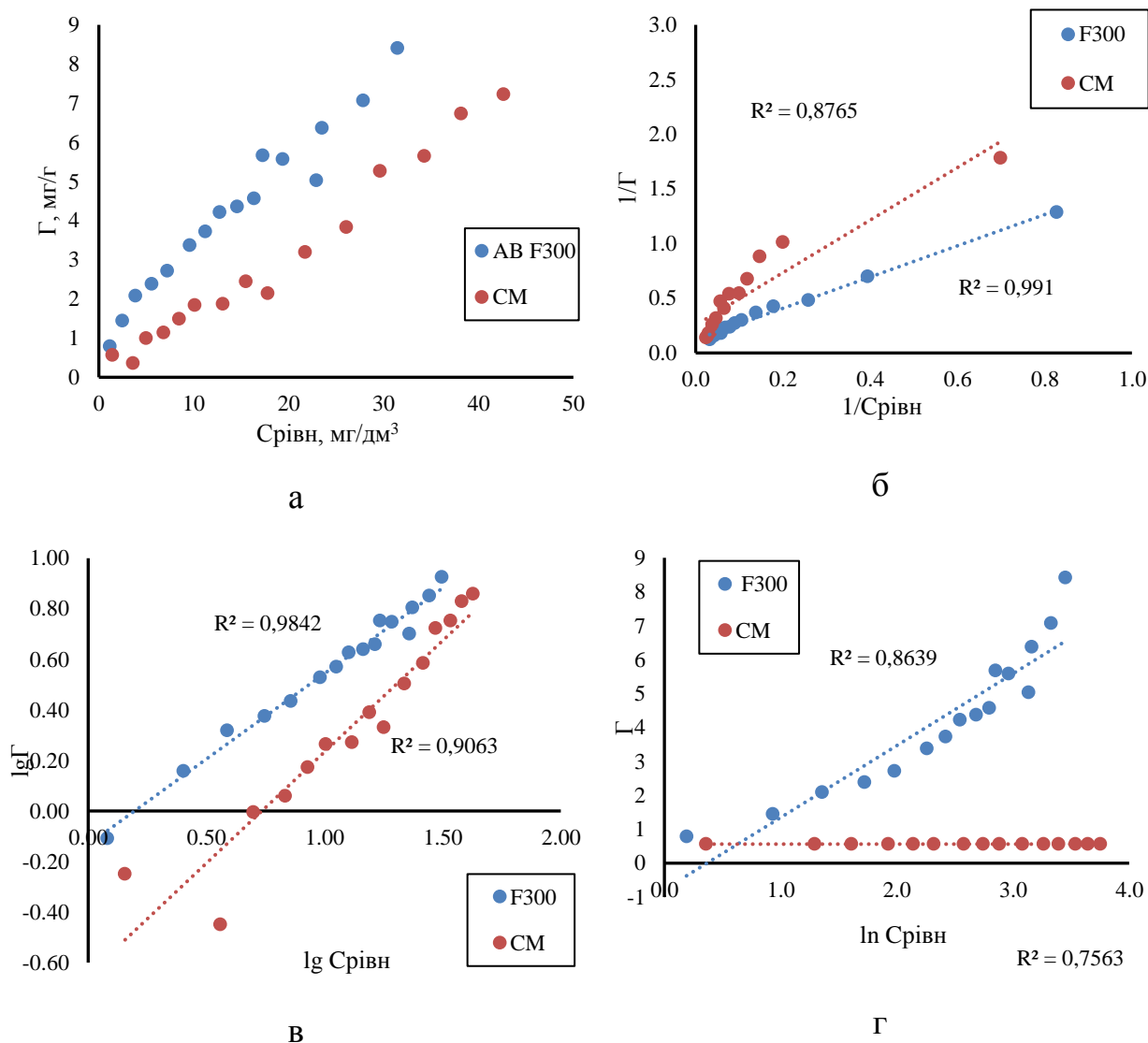
Зразок	за Ленгмюром		за Фрейндліхом		за Тьомкіном		
	K _L	a _∞ , ммоль/г	K _F	1/n	B, Дж/моль	Γ _∞ , мг/г	b
ABF300	0,0208	50,51	1,963	1,613	5,347	1,502	463,2
СМ	0,2544	4,13	1,442	0,785	1,956	2,485	1265,9

Також були проведені сорбційні дослідження на барвнику Активний яскраво-блакитний КХ, який належить до активних барвників, які, як відомо, видаляються з води найважче.



а – ізотерма адсорбції на барвнику конго-червоний; б – модель Ленгмюра; в – модель Фрейндліха

Рис. 4.64 Ізотерма адсорбції барвника конго-червоного та її математична обробка за різними моделями



а – ізотерна сорбції барвника активний яскраво-блакитний КХ; б – модель Ленгмюра; в – модель Фрейндліха; г – модель Тьомкіна

Рис. 4.65 Ізотерна адсорбції барвника Активний яскраво-блакитний КХ та її математична обробка за різними моделями

Визначення оптимальної дози сорбенту проводилось в діапазоні 1 – 20 г/дм³ на забрудненій воді з вмістом барвника “Активний яскраво-блакитний КХ” 10 мг/дм³ при тривалості сорбції 150 хв. і рН середовища 4,1...4,3

Структурно-сорбційні характеристики зразків АВ F300 та СМ для барвника Активний яскраво-блакитний КХ за моделлю Ленгмюра, Фрейндліха та Тьомкіна

Зразок	за Ленгмюром		за Фрейндліхом		за Тьомкіном		
	K _L	a _∞ , ммоль/г	K _F	1/n	B, Дж/моль	Г _∞ , мг/г	b
ABF300	0,0908	13,97	5,322	1,272	2,630	5,300	941,5
СМ	0,0316	33,55	3,347	0,499	4,249	1,274	582,8

Ефективність сорбційного очищення синтезованим сорбційним матеріалом СМ порівнювали з показниками сорбції активованим вугіллям F300. Вплив дози сорбенту на ступінь знебарвлення барвника синтезованим сорбційним реагентом відображено на рис. 4.66.

Встановлено, що при зміні дози активованого вугілля F300 у межах 2 – 18 г/дм³ ступінь вилучення барвника досягає максимуму всього у 65,2%, що зумовлює необхідність модифікаційного перетворення активованого вугілля з метою підвищення ефективності його дії.

Ефективність же адсорбції барвника на СМ збільшується від 45,3% до 100% при збільшенні дози сорбційного реагенту від 1 до 17 г/дм³. При дозі сорбенту 12 г/дм³ досягнуто ступінь знебарвлення стічних вод 99,9%, тому подальші дослідження адсорбції проводилися за цього значення дози сорбенту. Таку ж дозу обрано для Активованого вугілля F300.

В ході досліджень було встановлено вплив концентрації барвника “Активний яскраво-блакитний КХ” на ступінь вилучення барвника 10...70 мг/дм³ за наступних умов: доза сорбенту 12 г/дм³, рН середовища 4 – 4,3, тривалість сорбції 150 хв (рис. 4.67). Встановлено, що чим більша концентрація барвника, тим більша залишкова концентрація барвника у воді, і відповідно, менший ступінь його вилучення, що може бути пов’язано з асоціацією барвника в адсорбційному шарі за рахунок зменшення рухливості

адсорбованих і асоційованих молекул, що не може бути компенсоване руйнуванням структури забрудника у розчині.

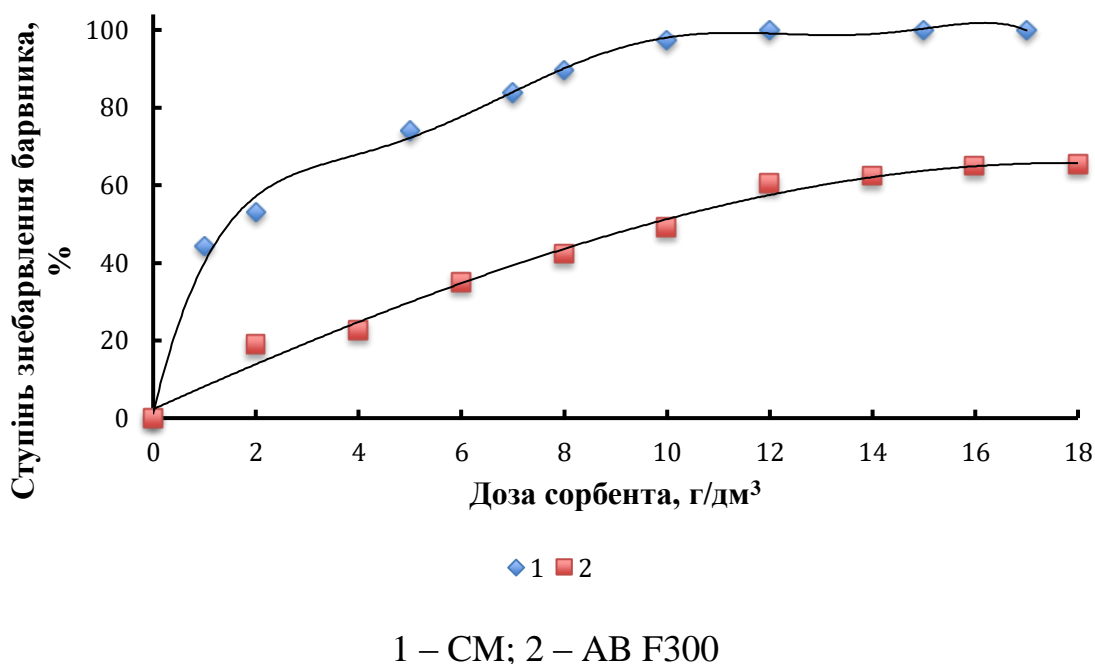


Рис. 4.66 Вплив дози сорбентів на ефективність вилучення барвника

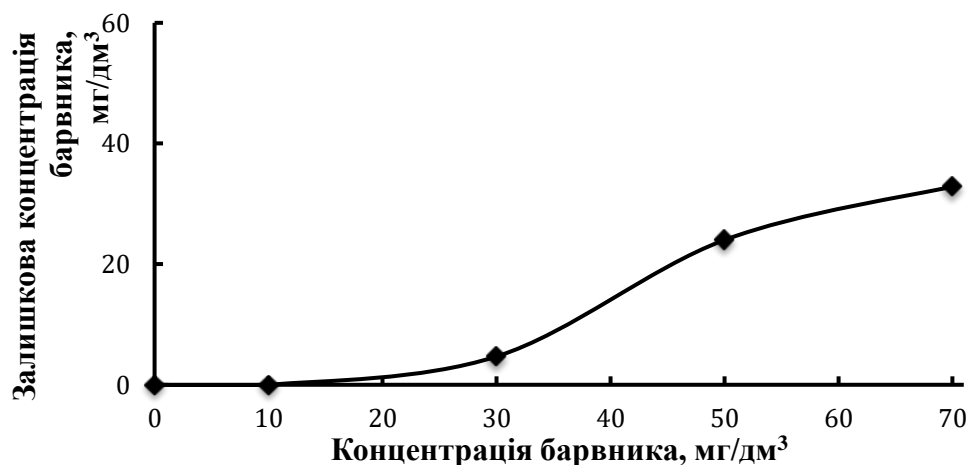


Рис. 4.67 Вплив вихідної концентрації барвника “Активний яскраво-блакитний КХ” на залишковий вміст барвника при очищенні води СМ

Вплив тривалості сорбції та початкової концентрації барвника “Активний яскраво-блакитний КХ” на ступінь його вилучення

Дослідження впливу тривалості сорбції (від 20 до 180 хв) проводилось з метою встановлення часу, за якого ступінь видалення барвника “Активний

яскраво-блакитний КХ” концентрацією 10 мг/дм³ досягає максимуму (рис. 4.68). При цьому дози активованого вугілля F300 та синтезованого сорбента складали 12 г/дм³, рН середовища 4 – 4,3. Встановлено значно кращу ефективність вилучення забрудника (навіть на 100%) сорбційним матеріалом СМ в порівнянні з активованим вугіллям F300 за однакової тривалості процесу сорбції. Встановлено, що розвиток у часі процесу сорбції органічного полютанту синтезованим сорбентом має два швидкісні періоди – перший, що представлений швидкою сорбцією, і заключний з відносно низькою швидкістю адсорбції. За першим періодом сорбція перебігає на зовнішній поверхні сорбенту, а за другим – процес лімітується швидкістю дифузії полютанту до транспортних пор сорбенту [156,157]. Зі збільшенням часу контакту пори сорбенту поступово заповнюються і швидкість сорбції сповільнюється.

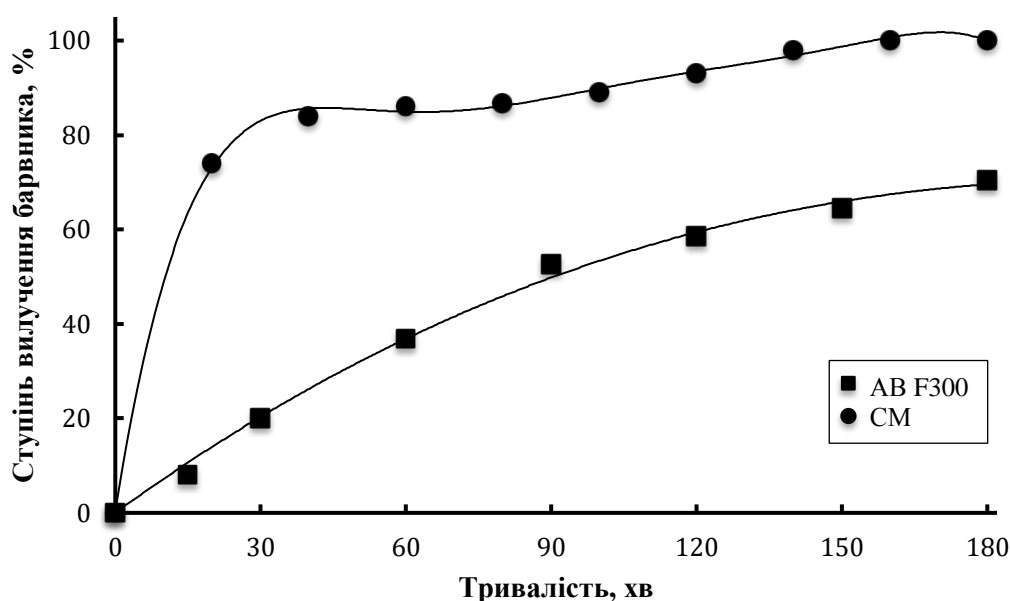


Рис. 4.68 Вплив тривалості сорбції на ступінь вилучення барвника

Досліджено вплив тривалості сорбції полютанту синтезованим реагентом на її ефективність при концентрації барвника від 10 мг/дм³ до 70 мг/дм³, дозі реагенту 12 г/дм³, рН 4 – 4,3 відповідно (рисунок 4.69). Виявлено, що при малих і середніх концентраціях органічного полютанту (10; 30; 50 мг/дм³) доза реагенту у 12 г/дм³ є достатньою для досягнення ступеня очищення води 93%.

Оскільки стічні води, зазвичай, є складними системами, що містять забрудники різного генезису, зокрема і поверхнево-активні речовини, то для всебічної перевірки ефективності сорбційного матеріалу СМ були проведені сорбційні дослідження на ПАР ОП-10 та одержані ізотерми рівноважної адсорбції ОП-10 на модифікованому і немодифікованому АВ F300, які наведені на рисунку 4.70.

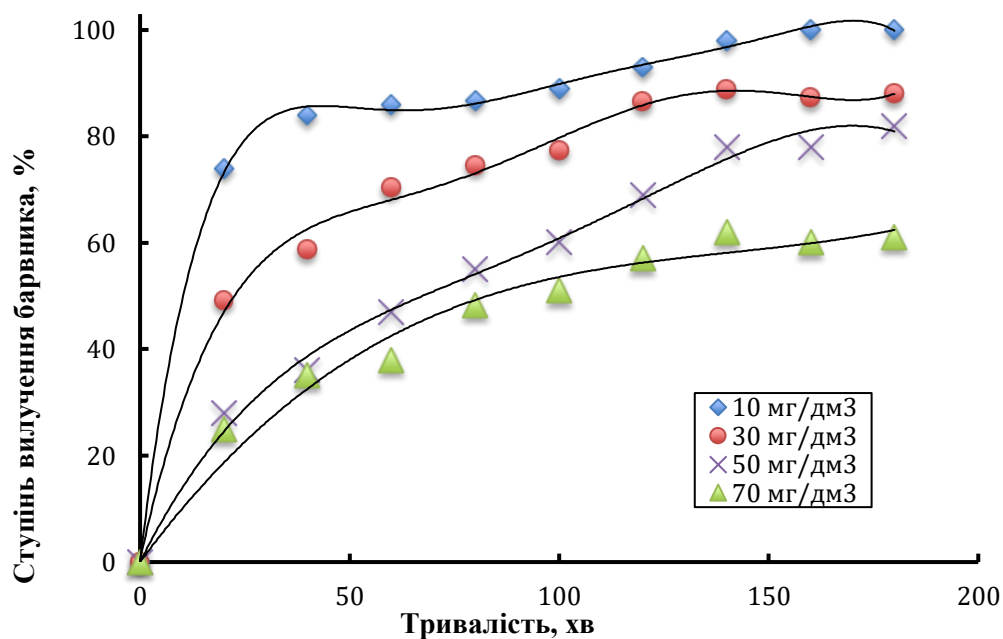
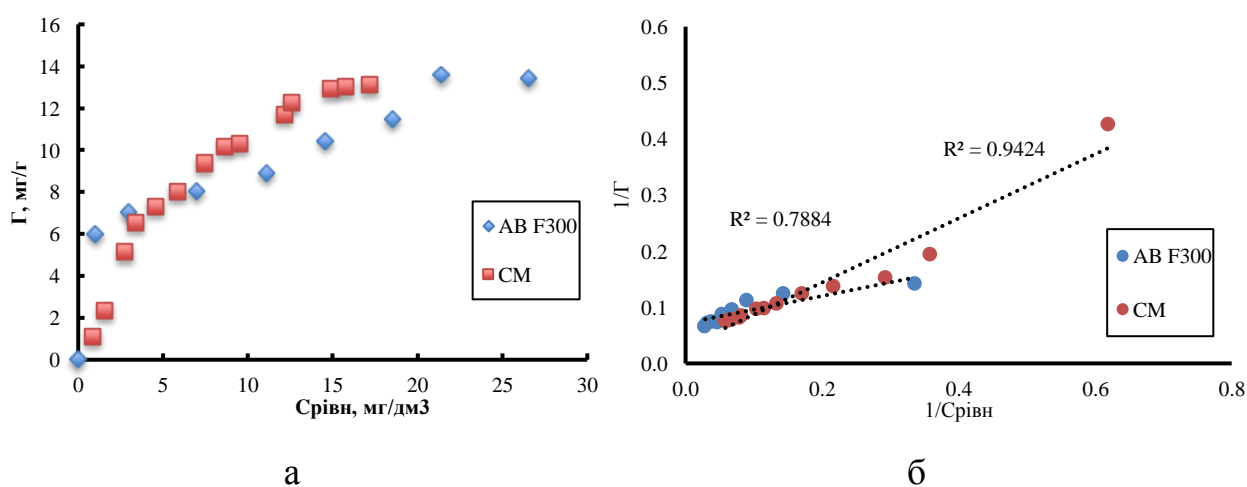
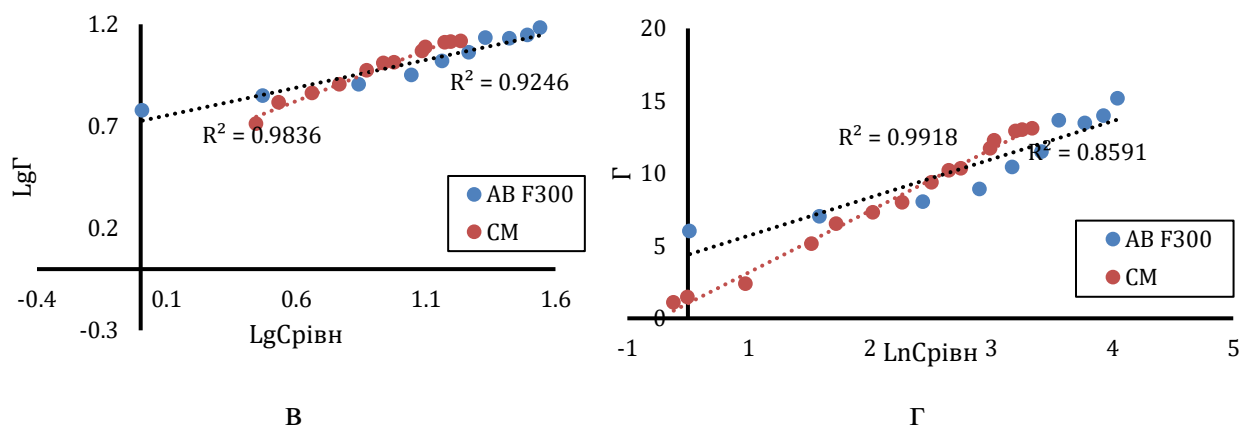


Рис. 4.69 Вплив тривалості сорбції на ступінь вилучення барвника





де а – ізотерма адсорбції на ПАР ОП-10; б – модель Ленгмюра; в – модель Фрейндліха; г – модель Тьомкіна

Рис. 4.70 Ізотерма адсорбції ОП-10 та її математична обробка за різними моделями

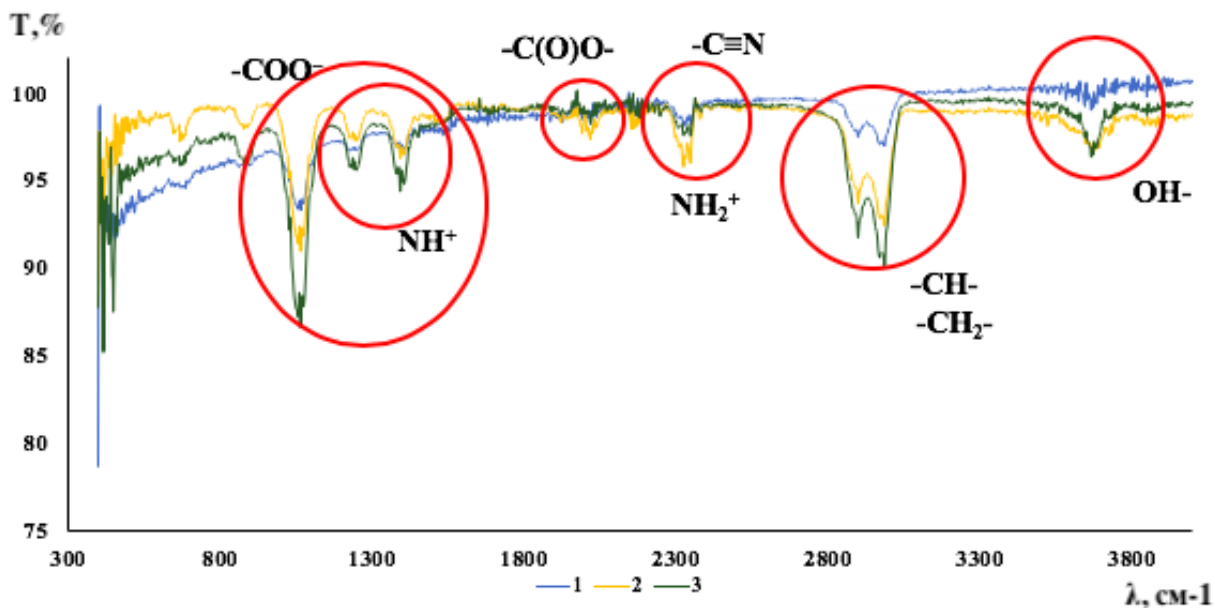
Таблиця 4.14

Структурно-сорбційні характеристики зразків АВ F300 та СМ для ОП-10 за моделлю Ленгмюра, Фрейндліха та Тьомкіна

Зразок	за Ленгмюром		за Фрейндліхом		за Тьомкіном		
	K_L	a_∞ , мг/г	K_F	$1/n$	B , Дж/моль	Γ_∞ , мг/г	b
ABF300	0,0908	13,97	5,322	1,272	2,630	5,300	941,5
СМ	0,0316	33,55	3,347	0,499	4,249	1,274	582,8

У відповідності з рівнянням Ленгмюра величина граничної питомої величини адсорбції ПАР ОП-10 на модифікованому і немодифікованому АВ F300 склала 13,97 мг/г та 33,55 мг/г відповідно. Таким чином, модифікування АВ F300 підвищує сорбційну ємність F300 в 2,4 рази.

Для встановлення можливого механізму видалення забрудників із води синтезованим матеріалом СМ досліджено зразки СМ, барвника «Метиленовий синій» та насиченого барвником «Метиленовий синій» СМ (рис.4.71).



1 – СМ; 2 – СМ+МБ; 3 – МБ

Рис. 4.71 ІЧ-спектри СМ, барвника «Метиленовий синій» та СМ з барвником після проведення сорбції

Відсутність зсуву піків вказує на те, що забрудник (барвник «Метиленовий синій») не руйнується, а закріплюється в порах СМ через взаємодію поверхневих груп матеріалу з молекулами поллютанту, що вказує на фізичну природу сорбції.

Висновки до розділу 4

Для встановлення закономірностей сорбційного вилучення із забруднених вод природних органічних сполук синтезовано в різних умовах (рН середовища під час синтезу, тривалість та температура синтезу) на основі червоного шламу алюмінійвмісні зразки сорбентів вивчені морфологічним і дисперсійним аналізами, визначено розподіл частинок сорбентів у суспензії, їх питому поверхню, вміст в сорбентах алюмінію, елементний та фазовий склад, час капілярного всмоктування.

Визначено, що комплексом встановлених фізичних і фізико-хімічних характеристик очікувано найбільш ефективним сорбційним матеріалом є зразок АСМ4 (тривалість отримання – 12 год, температура синтезу – 110 °С, рН середовища під час синтезу 6), оскільки при мінімальних дозах 20 мг/дм³

та 36 мг/дм³, тривалості 5 хв та 14 хв досягнуто ступеню видалення ПОР 71,5 % та 93 % відповідно, при менших енергетичних витратах в порівнянні з товарним продуктом (еталоном) АСМ1 (24 год, 110 °С, рН 6). Рентгенофазовим аналізом встановлено, що переважаючою фазою в отриманих алюмінійвмісних сорбційних матеріалах є γ -Al₂O₃, який в тонкодисперсному стані, виявив надзвичайно високу реакційну здатність.

З метою реалізації процесів глибокого вилучення поллютантів з води проведено модифікацію поверхні активованого вугілля марки F300 та встановлено, що за методом отримання (просоченням) сорбційного матеріалу СМ активні компоненти “червоного шламу” потрапляють всередину пор, в той час як за методом отримання (кисотно-термічна активація) СМ2 активні компоненти закріплюються на поверхні вугілля та є механічно нестійкими.

Для встановлення сорбційних властивостей СМ було досліджено його морфологію та виявлено, що компоненти червоного шламу закріплюються в порах активованого вугілля. ЕСЕМ-методом було проведено картографічне дослідження та встановлено, що основними компонентами після просочування є сполуки заліза та алюмінію, які рівномірно розподілені по поверхні вугілля, та слідові концентрації сполук кальцію і титану.

Встановлено, що в результаті модифікування АВ активними компонентами червоного шламу відбувається незначне погіршення структурно-сорбційних характеристик, викликано тим, що осаджені в порах АВ активні компоненти червоного шламу займають частину поверхні мезопор АВ, блокуючи при цьому й певний об’єм мікропор.

Визначено, що максимальний ступінь видалення натрієвої солі гумінової кислоти як імітату природньої органіки до 97% досягається при значенні рН 6,5, що відповідає ізоелектричним точкам сорбентів.

Встановлено, що процес сорбції забрудників на СМ адекватно описується моделлю Ленгмюра ($R_2 = 0,997$), що свідчить про фізичну сорбцію. Визначено сумарний об’єм мікропор СМ (0,483 см³/г) та встановлено середній діаметр пор 1,32 нм, що свідчить про переважаючу мезопористість сорбенту.

Визначено питому площа поверхні СМ, що становить 1372 м²/г. Збільшення константи Фрейндліха в порівнянні з товарним АВ, свідчить про енергетичну неоднорідність поверхні, що підтверджує наявність сполук заліза на поверхні СМ.

Виявлено, що СМ є ефективним при сорбції органічних барвників як катіонного, (на прикладі барвника метиленового синього), так і аніонного типів (на прикладі активного яскраво-блакитного), оскільки гранична сорбція збільшується в порівнянні з товарним вугіллям в 1,12 разів для метиленового синього та в 2,54 рази для активного яскраво-блакитного КХ. В той же час, у випадку аніонного барвника (конго-червоний) гранична сорбція зменшується у 12,2 разів. Константа Фрейндліха свідчить про сприятливі умови для СМ, а енергія за Тьомкіним - про фізичну сорбцію.

Встановлено високу ефективність СМ й для природної органіки, оскільки вже при дозі 4 г/дм³ досягається 98,8%вий ступінь її вилучення, що у 4,2 рази більше ніж при використанні товарного активованого вугілля. Пояснюється це тим, що перебігає перезарядка поверхні матеріалу при модифікуванні АВ компонентами червоного шламу. Що стосується органічних барвників, то при видаленні, наприклад, активного яскраво-блакитного КХ доза має бути підвищена до 10 г/дм³, тоді ступінь його видалення сягає 97,4%, що у 1,98 раз більше ефективності активованого вугілля. Найгірше ж видаляються синтетичні органічні речовини (на прикладі поверхнево-активної речовини ОП-10), де доза сорбційного матеріалу має бути підвищена до 12 г/дм³, при якій досягається ступінь вилучення ПАР на 75%, що на 18% більше ефективності товарного активованого вугілля.

Крім дози сорбенту, встановлено також раціональну тривалість процесу сорбції. Найефективнішим процесом є вилучення природної органіки на 91% за 0,5 год, що є у 11,7 разів ефективніше, ніж товарне активоване вугілля. З метою підвищення ефективності тривалість процесу необхідно збільшити для барвника Активний блакитний КХ до 2 год, тоді ступінь вилучення сягає 93%, що у 1,6 разів більше активованого вугілля. ПАР ОП-10 видаляється найгірше,

тривалість процесу має бути збільшена до 3,5 год, при чому ступінь вилучення досягається 84%, що у 1,55 разів більше ніж при використанні товарного активованого вугілля за тих же умов.

Результати досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. **Kyrii S.**, Kosogina I., Astrelin I., Mosiuk V. (2017). Utilization of "red mud" being a part of new effective adsorbent in water treatment. *Journal Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*, 1, 3 – 11.

2. **S.O. Kyrii**, I.V. Kosogina, I.M. Astrelin, L.S. Obodenko. (2018). Investigation of the properties of activated carbon modified by wastes of alumina production. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2, 70- 78.

3. **S. Kyrii**, A. Tyvonenko, I. Kosogina, T. Dontsova, I. Astrelin, O. Melnichuk. (2018). A comparison of carbon-containing and clay sorption materials and (nano)composites based on them. *Norwegian Journal of development of the International Science*, 25, 19-27.

4. **Кириї С.О.**, Косогіна І.В., Ободенко Л.С. (2016). Використання сорбенту синтезованого з промислових відходів у технології водоочищення. *Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, Київ, 196.

5. **Кириї С.О.**, Астрелін І.М., Косогіна І.В. (2016). Новий ефективний сорбент для видалення барвників зі стічних вод. *Збірка матеріалів IV Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні і прикладні та промислові аспекти» «Чиста вода 2016»*, Київ, 103-104.

6. **Кириї С.О.**, Косогіна І.В. (2017). Дослідження нового реагенту синтезованого з відходів алюмінієвої промисловості «червоний шлам». *Збірка тез доповідей VIII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів*, Одеса, 75-77.

7. **Кириї С.О.**, Косогіна І.В., Ободенко Л.С. (2017). Модифікація активованого вугілля компонентами червоного шламу. Перший том збірника тез доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», Дніпро, 54-55.

8. Косогіна І.В., Астрелін І.М., **Кирий С.О.**, Носик В.В. (2017). Синтез композиційних сорбентів з активованого вугля і відходів глиноземних виробств. *Сборник Матеріалів V Міжнародного Водного Форуму «Водні ресурси і клімат»*, 2 ч, Белорусь, Мінськ, 83 - 87.

9. **Кирий С.О.**, Косогіна І.В., Нечипорук Д.О. (2017). Перевірка ефективності сорбційних матеріалів, отриманих на основі “червоного шламу”. *Proceedings of the V International Scientific and Technical Conference “Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects”*, Kyiv, 124-125.

10. **Kyrii S.**, Maletskyi Z. (2017). Influence of synthesis conditions on properties of Al-based fine particle adsorbent. *Book of abstracts III Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and sorption processes and technologies”*, Kyiv, 162-163.

11. **Кирий С.О.**, Косогіна І.В., Нечипорук Д.О. (2018). Перевірка ефективності сорбційного матеріалу, модифікованого відходами глиноземних виробництв. Збірка тез доповідей VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 104.

12. **Kyrii S.**, Maletskyi Z. (2018). NOM adsorption by Heated Aluminum Oxide Particles (HAOP) obtained at different temperature, pH and synthesis time. *Book of abstracts II International Scientific and Technical Conference “Future prospects and reality towards waterproofing technologies”*, Kyiv, 114-116.

13. **Svitlana Kyrii**, Iryna Kosogina. (2018). Study of activated carbon modified with red mud. *Book of abstracts 4th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST 2018) & 2nd International Conference on Innovations in Natural Science and Engineering*, Kiev, 112.

14. **Кирий С.О.**, Косогіна І.В., Нечипорук Д.О. (2018). Дослідження реагенту водоочищення синтезованого з відходів глиноземних виробництв на стічних водах забруднених барвниками. *Збірка матеріалів IV Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво»*, Шостка, 140-143.

15. **S.O. Kyrii**, D.O. Nechyporuk, I.V. Kosogina, T.A. Dontsova. (2019). Studying the red mud properties as sorbent. Международная конференция «Современные тенденции в развитии водоснабжения и водоотведения», посвященная 145-летию УП «Минскводоканал» 13-14 февраля 2019 года.

16. **S.O. Kyrii**, I.V. Kosogina, M.P. Osmuk, K.V. Okhrimenko. (2019). The study of copper removal by activated carbon modified with red mud. International Scientific and Technical Conference of Young Scientists “Innovation Materials and Technologies”, Republic of Belarus, Minsk, 166-168.

РОЗДІЛ 5. ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ ПОСЛІДОВНОСТІ ОТРИМАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ РЕАГЕНТІВ З ЧЕРВОНОГО ШЛАМУ

Для синтезу новітніх реагентів водоочищення з відходів глиноземного виробництва потрібно створити новий цех або провести реконструкцію існуючого, з необхідним обладнанням та відповідним штатом працівників.

В 2018 році 365 днів, з яких робочих днів 251. Тривалість робочої доби в майбутньому цеху синтезу реагентів 8 годин, тому річний фонд робочого часу при однозмінній роботі $T_n = 2008$ годин.

5.1 Основні техніко-економічні показники синтезованого ТК

Твердий залізо-алюмінієвий коагулянт отримують частковою кислотною активацією з подальшим нагріванням реакційної маси та подрібненням готового продукту. Для зручності за один цикл можна виготовити 100 кг реагенту. Технологічні операції отримання ТК представлено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Технологічні операції отримання ТК

№ п/п	Операція	Тривалість, годин
1	Перемішування реагентів	0,25
2	Термообробка	1
3	Розділення	0,75

Враховуючи тривалість робочого дня та особливість технологічних операцій отримання ТК необхідно встановити їх можливу максимальну кількість за один робочий день для технологічної цілісності процесу.

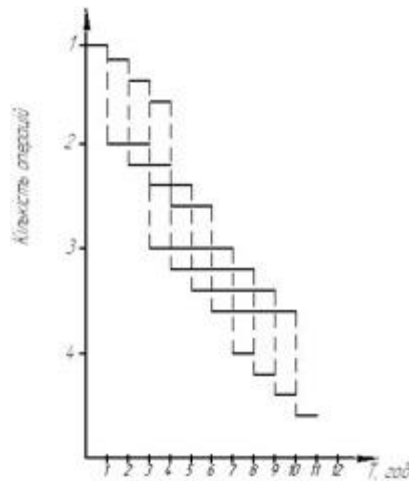


Рис. 5.1 Послідовність технологічних операцій отримання ТК

Зважаючи на специфіку отримання реагенту, в якості оптимального виду руху предметів праці обрано послідовний ВРПП.

Випуск одиниць продукції за рік $100 \cdot 4 \cdot 251 = 100,4$ т/рік.

Розрахунок витрат на реалізацію розробленої технології отримання коагуляційного реагенту із відходів глиноземних виробництв.

Наявність основних фондів є одним із ключових факторів впровадження нової технології, без яких виробництво неможливе. Вартість основних фондів представлений у таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

Вартість основних фондів для впровадження технології отримання коагуляційного реагенту

Основні фонди	Необхідно, грн
Приймальний бункер червоного шламу	40 000
Транспортер	1000
Технічні ваги	3000
Приймальний бункер кислоти	40 000
Насос-дозатор	13 000
Шнековий змішувач	45 000
<i>Кульовий млин</i>	30 000
Камера готового продукту	25 000
Всього	197 000

Склад оборотних фондів, які повністю споживаються в кожному виробничому циклі представлено у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

Споживання оборотних фондів (на рік)

Оборотні фонди	Необхідно, грн
Червоний шлам	0
Кислота (HCl)	3375
Пакувальні пакети	3400
Електроенергія (250000кВт)	12 000
ЗП	660 000
Витрати на перевезення	200 000
Витрати на ремонт обладнання, обслуговування і перевірку	10 000
Всього	888775

Всього основні та оборотні фонди для введення технології отримання коагуляційного реагенту складуть: $197\ 000 + 888\ 775 = 1\ 085\ 775$ грн.

Плановий термін експлуатації ОФ становить 10 років.

$$A = \frac{\Phi_{\text{пп}} + K}{T_{\text{експ}}} = \frac{197000 + 10000}{10} = 20700 \text{ грн/рік.}$$

де $\Phi_{\text{пп}}$ – вартість основних фондів;

K – витрати на ремонт обладнання;

$T_{\text{експ}}$ – плановий період експлуатації обладнання.

Собівартість товарного продукту:

$$C = A + \text{Обз} = 20700 + 888775 = 909\ 475 \text{ грн/рік.}$$

де C – собівартість виготовленої продукції;

Обз – оборотні засоби.

Питома собівартість товарного продукту:

$$C_{\text{пит}} = \frac{C}{V} = \frac{909\ 475}{100\ 400} = 9,06 \text{ грн/кг.}$$

де C – собівартість виготовленої продукції;

V – випуск продукції.

Середня ринкова ціна одного кг коагулянту в середньому 15 грн.

Прибуток на одиницю продукції складатиме:

$$\Pi_{\text{пит}} = C_{\text{од}} - C_{\text{пит}} = 15 - 9,06 = 5,94 \text{ грн/кг.}$$

Прибуток:

$$\Pi = \Pi_{\text{пит}} \cdot V = 5,94 \cdot 100400 = 596\,376 \text{ грн/рік.}$$

Рентабельність продукту становитиме:

$$P = \frac{\Pi}{C} \cdot 100\% = \frac{596\,376}{1085775} \cdot 100\% = 54,9 \%$$

Період повернення капіталу:

$$T_{\text{пов}} = \frac{K}{\Pi} = \frac{197000 + 1085775}{596\,376} = 2,15 \text{ роки.}$$

Коефіцієнт економічної ефективності:

$$E = \frac{\Pi}{K} = \frac{596376}{197000+1085775} = 0,46.$$

Для порівняння доцільності застосування синтезованого залізо-алюмінієвого коагулянту ТК визначено вартість 1 мз стічних вод текстильного підприємства та порівняно з відомим коагулянтом FeCl₃.

Кількість стічних вод фарбувального відділення складає 100 мз/добу. Оскільки, в ході лабораторних досліджень встановлена доза коагуляційного реагенту 0,2 кг/мз, то річні витрати залізо-алюмінієвого коагулянту ТК становитимуть:

$$\text{Кількість ТК на рік: } 0,2 \cdot 100 \cdot 251 = 5020 \text{ кг/рік.}$$

$$\text{Вартість ТК на рік: } 9,06 \cdot 5020 = 45\,481 \text{ грн/рік}$$

Витрати відомого коагулянту FeCl₃ при усередненій дозі 0,2 г/мз становитимуть: $0,2 \cdot 100 \cdot 251 = 5020$ кг/рік.

При середній вартості коагулянту FeCl₃ 15 грн/кг загальна вартість коагулянту складе 75 300 грн /рік.

Витрати на NaOH та перемішування під час коагуляції не враховані, оскільки вони однакові при застосуванні існуючого коагулянту та синтезованого ТК.

Отже економічний ефект від використання синтезованого залізо-алюмінієвого твердого коагулянту складе 29 819 грн/рік.

5.2 Основні техніко-економічні показники синтезованого РК

Рідкий залізо-алюмінієвий коагулянт РК отримують кислотно-термічною активацією з подальшим відділенням рідкої фази як продукту. Операції технологічної послідовності такі ж як для ТК (табл. 5.1) і, відповідно, випуск одиниць продукції за рік 100,4 т/рік.

Вартість основних фондів така ж як і для синтезу ТК і складає 197 000 грн, вартість оборотних фондів, зважаючи, на дещо відмінну технологію представлено в табл. 5.4.

Таблиця 5.4

Споживання оборотних фондів (на рік)

Оборотні фонди	Необхідно, грн
Червоний шлам	0
Кислота (HCl)	6750
Пакувальна тара	3400
Електроенергія (250000кВт)	12 000
ЗП	660 000
Витрати на перевезення	200 000
Витрати на ремонт обладнання, обслуговування і перевірку	10 000
Всього	892 150

Всього основні та оборотні фонди для введення технології отримання коагуляційного реагенту складуть: $197\,000 + 892\,150 = 1\,089\,150$ грн.

Плановий термін експлуатації ОФ становить 10 років.

$$A = \frac{\Phi_{\text{пп}} + K}{T_{\text{експ}}} = \frac{197000 + 10000}{10} = 20700 \text{ грн/рік.}$$

Собівартість товарного продукту:

$$C = A + \text{Обз} = 20700 + 892\,150 = 912\,850 \text{ грн/рік.}$$

Питома собівартість товарного продукту:

$$C_{\text{пит}} = \frac{C}{B} = \frac{912\,850}{100\,400} = 9,10 \text{ грн/кг.}$$

Середня ринкова ціна одного кг коагулянту сульфату алюмінію в середньому 15 грн.

Прибуток на одиницю продукції складатиме:

$$P_{\text{пит}} = C_{\text{од}} - C_{\text{пит}} = 15 - 9,1 = 5,9 \text{ грн/кг.}$$

Прибуток:

$$P = P_{\text{пит}} \cdot B = 5,9 \cdot 100400 = 592360 \text{ грн/рік.}$$

Рентабельність продукту становитиме:

$$P = \frac{P}{C} \cdot 100\% = \frac{592\,360}{1\,089\,150} \cdot 100\% = 54,4 \%$$

Період повернення капіталу:

$$T_{\text{пов}} = \frac{K}{P} = \frac{197\,000 + 1\,089\,150}{592\,360} = 2,17 \text{ роки.}$$

Коефіцієнт економічної ефективності:

$$E = \frac{P}{K} = \frac{592\,360}{197000+1089150} = 0,46.$$

Для порівняння доцільності застосування синтезованого рідкого залізо-алюмінієвого коагулянту РК визначено вартість 1 мз стічних вод текстильного підприємства та порівняно з відомим коагулянтом $Al_2(SO_4)_3$.

Кількість стічних вод фарбувального відділення складає 100 мз/добу. Оскільки, в ході лабораторних досліджень встановлена доза коагуляційного реагенту РК 0,04 кг/мз, то річні витрати залізо-алюмінієвого коагулянту РК становитимуть:

$$\text{Кількість РК на рік: } 0,04 \cdot 100 \cdot 251 = 1004 \text{ кг/рік.}$$

$$\text{Вартість РК на рік: } 9,1 \cdot 1004 = 9136,4 \text{ грн/рік.}$$

Враховуючи витрати при усередненій дозі 0,04 г/мз відомого товарного коагулянту $Al_2(SO_4)_3$ та його середню вартість 18,5 грн/кг, загальна вартість коагулянту складе 18 574 грн /рік.

Витрати на NaOH та перемішування не враховані, оскільки вони однакові при застосуванні існуючого коагулянту та синтезованого РК.

Отже економічний ефект від використання синтезованого рідкого залізо-алюмінієвого коагулянту складе 9 437,6 грн/рік.

5.3 Основні техніко-економічні показники синтезованого СМ

Сорбційний матеріал СМ отримують просоченням активованого вугілля розчином рідкого залізо-алюмінієвого коагулянту РК з подальшою термообробкою, висушуванням та охолодженням (табл. 5.5).

Таблиця 5.5

Технологічні операції отримання СМ

№ п/п	Операція	Тривалість, годин
1	Перемішування реагентів	0,25
2	Термообробка	1
3	Розділення	0,75
4	Просочення	24
5	Термообробка	2
6	Висушування	24
7	Термообробка та охолодження	2

Зважаючи на специфіку отримання реагенту (з урахуванням виробничого циклу 100 кг СМ), в якості оптимального виду руху предметів праці обираємо паралельно-послідовний ВРПП. Випуск одиниць продукції за рік: $100 \cdot 3 \cdot 50 = 15$ т/рік.

Розрахунок витрат на реалізацію розробленої технології отримання сорбційного матеріалу із відходів глиноземних виробництв.

Вартість основних та оборотних фондів представлені у таблиці 5.6 та 5.7 відповідно.

Для здешевлення продукту та його конкурентоспроможності запропоновано як носій для сорбційного матеріалу СМ використовувати

відпрацьоване активоване вугілля. Вартість необхідних реагентів, що потребуються для регенерації такого вугілля враховано (табл. 5.7).

Таблиця 5.6

Вартість основних фондів для впровадження технології отримання сорбційного матеріалу

Основні фонди	Необхідно, грн
Приймальний бункер червоного шламу	40 000
Транспортер	1000
Технічні ваги	3000
Приймальний бункер кислоти	40 000
Насос-дозатор	13 000
Шнековий змішувач	45 000
Кульовий млин	30 000
Камера готового продукту	25 000
Парогенератор	29 000
Ємності типу «Єврокуб»	70 000
Всього	296 000

Таблиця 5.7

Споживання оборотних фондів (на рік)

Оборотні фонди	Необхідно, грн
Червоний шлам	0
Кислота (HCl)	2255
Активоване вугілля (відпрацьоване)	4500
NH ₄ OH	8240
Реагенти на регенерацію АВ	100 000
Пакувальні пакети	10 000
Електроенергія (250000кВт)	12 000
ЗП	660 000
Витрати на перевезення	200 000
Витрати на ремонт обладнання, обслуговування і перевірку	10 000
Всього	1 006 995

Всього основні та оборотні фонди для введення технології отримання коагуляційного реагенту складуть: $296\,000 + 1\,006\,995 = 1\,302\,995$ грн.

Плановий термін експлуатації ОФ становить 10 років.

$$A = \frac{\Phi_{\text{пп}} + K}{T_{\text{експ}}} = \frac{297\,000 + 10\,000}{10} = 30\,700 \text{ грн/рік.}$$

Собівартість товарного продукту:

$$C = A + \text{Обз} = 30\,700 + 1\,000\,995 = 1\,334\,695 \text{ грн/рік.}$$

Питома собівартість товарного продукту:

$$C_{\text{пит}} = \frac{C}{B} = \frac{1\,334\,695}{15\,000} = 88,98 \text{ грн/кг.}$$

Середня ринкова ціна одного кг активованого вугілля в середньому 196 грн (ABF300).

Прибуток на одиницю продукції складатиме:

$$P_{\text{пит}} = C_{\text{од}} - C_{\text{пит}} = 196 - 88,98 = 107,02 \text{ грн/кг.}$$

Прибуток:

$$P = P_{\text{пит}} \cdot B = 107,02 \cdot 15\,000 = 1\,605\,300 \text{ грн/рік.}$$

Рентабельність продукту становитиме:

$$P = \frac{P}{C} \cdot 100\% = \frac{1\,605\,300}{1\,334\,695} \cdot 100\% = 120\%.$$

Період повернення капіталу:

$$T_{\text{пов}} = \frac{K}{P} = \frac{297\,000 + 1\,334\,695}{1\,605\,300} = 1,02 \text{ роки.}$$

Коефіцієнт економічної ефективності:

$$E = \frac{P}{K} = \frac{2\,003\,550}{297\,000 + 1\,201\,790} = 0,98.$$

Для порівняння доцільності застосування синтезованого сорбційного матеріалу СМ визначено вартість 1 мз стічних вод текстильного підприємства та порівняно з відомим сорбентом – активованим вугіллям марки Filtrasorb 300.

Кількість стічних вод фарбувального відділення складає 100 мз/добу або 13050 мз/рік.

В лабораторних умовах встановлено, що для видалення барвників витрати СМ становлять 3,333 кг/добу або 8,367 т/рік.

Вартість СМ на рік: $88,98 \cdot 836,58 = 74\,439$ грн.

Витрати відомого сорбенту АВ F300 7,143 кг/добу або 1 792,9 т/рік.

Вартість АВF300 на рік: $1792,89 \cdot 196 = 351\,407$ грн.

Тобто економічний ефект у грошовому еквіваленті від використання сорбційного матеріалу СМ складе 276 968 грн/рік.

5.4 Технологічна послідовність одержання та застосування отриманих реагентів

На основі встановлених раціональних параметрів ведення процесів коагуляції та сорбції була запропонована раціональна технологічна послідовність застосування отриманих реагентів (рис. 5.4), в якій передбачено використання трьох продуктів, які були синтезовані, а саме:

-РК у рідкій формі, який був отриманий кислотною активацією червоного шламу мінеральними кислотами і використовується на стадії коагуляції.

-ТК у твердій формі, який був отриманий частковою кислотною активацією червоного шламу мінеральними кислотами і використовується на стадії коагуляції залежно від умов.

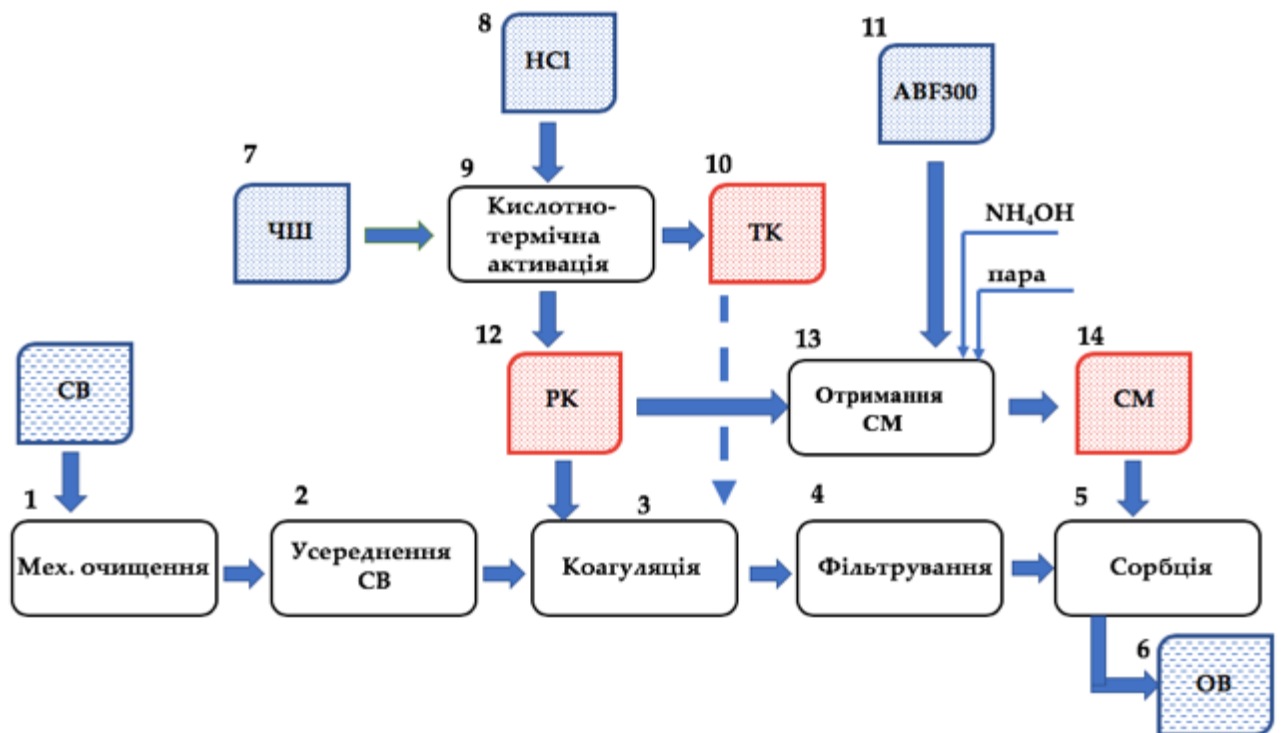
-СМ, який отримують на основі активованого вугілля та РК і який використовується на стадії сорбції для доочищення води.

В результаті кислотно-термічної активації отримуються рідкі коагулянти комплексної дії, в складі яких переважають сполуки заліза, алюмінію та титану і які можуть зберігатись та використовуватись на будь-якому підприємстві, що має процеси водоочищення.

За запропонованою технологічною послідовністю процес відбувається у 5 стадій.

СВ з основних операцій (фарбування) направляється через механічні решітки для відділення мікрОВОЛОКОН (стадія 1) в бак-усереднювач для

вирівнювання концентрації води за забрудниками (стадія 2). Після чого поступає на коагуляцію у відстійник (стадія 3), після якої слідує процес фільтрування на мікрофільтраційній мембрані (стадія 4), яка сприяє відділенню мікропластівців та завислих речовин, а також мікродомішок у разі порушення технологічного режиму. Після відділення, для глибокого вилучення органічних речовин, вода подається на сорбційний фільтр (стадія 5), завантажений сорбційним матеріалом СМ.



1 – решітки; 2 – бак-усереднювач; 3 – відстійник; 4 – МФ/УФ мембрана;
5 – сорбційний фільтр; 6 – бак очищеної води; 7 – приймальний бункер ЧШ;

8 – приймальний бункер кислоти; 9 – реактор кислотно-термічної активації;

10 – приймальний бункер ТК; 11 – приймальний бункер активованого вугілля; 12 – приймальний бункер РК; 13 – реактор отримання СМ; 14 – приймальний бункер СМ

Рис. 5.4 Принципова технологічна схема отримання коагуляційного реагенту з відходів глиноземних виробництв

Висновки до розділу 5

На основі проведених експериментальних досліджень та економіко-організаційних розрахунків запропоновано технологічну послідовність застосування отриманих реагентів в технології очищення стічних вод від поллютантів різного походження. Запропонована технологічна послідовність передбачає використання отриманих як коагуляційних, так і сорбційних (отриманих на основі вже синтезованих коагуляційних реагентів та активованого вугілля) реагентів водоочищення, що дозволить здійснювати глибоке очищення води від домішок води різного походження.

Розраховані основні техніко-економічні показники для синтезованих ТК, РК та СМ, а також доцільність їх застосування в порівнянні з відомими коагулянтами (FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) та сорбентами (активованим вугіллям F300). Економічний ефект від застосування синтезованого залізо-алюмінієвого твердого коагулянту ТК складе 29 819 грн/рік, рідкого залізо-алюмінієвого коагулянту РК – 9 437 грн/рік, сорбційного матеріалу СМ – 276 968 грн/рік за рахунок низької вартості сировини та високої ефективності готового продукту.

ВИСНОВКИ

Запропоновано метод отримання нових реагентів водоочищення з відходів (ЧШ) глиноземного виробництва. На основі детального дослідження складу відходів глиноземних виробництв визначено шляхи їх переробки і оцінено ефективність застосування нових реагентів і сорбентів для очищення природних і стічних вод коагуляційними і сорбційними методами. Встановлено, що за своєю ефективністю та екологічною обґрунтованістю, економічною доцільністю отримані реагенти водоочищення перевищують існуючі товарні продукти аналогічного призначення.

1. Досліджено склад відходів глиноземного виробництва МГЗ. EDX-аналізом встановлено, що основними компонентами ЧШ є оксид заліза (до 56...70%) та алюмінію (до 7,5%).

2. За експериментально встановленими і обґрунтованими режимами активації ЧШ синтезовано різні сорти реагентів водоочищення:

- рідкий залізо-алюмінієвий коагулянт (РК) отриманий кислотнотермічною активацією ЧШ (при масовому співвідношенні кислоти до шламу 1:1, температурі 105 ± 5 °С, тривалості 60 хв) 16%-вою сульфатною кислотою отримано рідкий комплексний коагулянт (РК(SO₄)) з вмістом основних компонентів: Fe - 83,24%, Al - 1,95%; Ti - 1,44% та ін. При синтезі із 15%-вою хлоридною кислотою отримано рідкий комплексний коагулянт (РК(Cl)) із вмістом основних компонентів: Fe - 82,87%, Al - 5,12%, Ti - 0,98%, Ca - 1,78% та ін.

- твердий залізо-алюмінієвий коагулянт (ТК) (вміст Fe₂O₃ 30%, Al₂O₃ 3%; FeCl₃ 15%, AlCl₃ 5%), отриманий частковою кислотною активацією з термічною обробкою. Умови отримання: масове співвідношення кислоти (HCl 15%) до шламу 0,5:1, тривалість активації 60 хв за температури 150 ± 5 °С.

3. Запропоновано і реалізовано метод підвищення сорбційно- і хемосорбційної потужності (ємності) АВ шляхом модифікації його розчином РК з прививанням на поверхні АВ F300 додаткових активних ферумвмісних

центрів і розширення можливостей використання АВ для одночасного вилучення зі стічних вод органічних забрудників та іонів важких металів.

4. Методом ЕСЕМ підтверджено рівномірність розподілення сполук феруму та алюмінію у зразку СМ. Процес сорбції СМ забрудників адекватно описується моделлю Ленгмюра ($R_2 = 0,997$), що свідчить про фізичний характер сорбції. Визначено сумарний об'єм мікропор СМ ($0,483 \text{ см}^3/\text{г}$) та встановлено середній діаметр пор ($1,32 \text{ нм}$), що свідчить про переважаючу мікропористість сорбенту. Визначено питому площу поверхні СМ, що становить $1372 \text{ м}^2/\text{г}$. Збільшення константи Фрейндліха, в порівнянні з товарним АВ, свідчить про енергетичну неоднорідність поверхні, що підтверджує наявність сполук заліза на поверхні СМ.

5. Встановлено високу ефективність СМ по відношенню до природних органічних речовин (ПОР), оскільки величина граничної сорбції складає $57,8 \text{ ммоль}/\text{г}$, що в $23,7$ рази вище в порівнянні з АВ F300. Виявлено підвищення ефективності адсорбції ПОР на 83% та синтетичних органічних речовин, а саме барвника «Активного яскраво-блакитного КХ» на $48,3 \%$, ПАР ОП-10 на 30% на СМ в порівнянні з АВ, що зумовлено наявністю нових активних центрів внаслідок модифікації.

6. Запропоновано ймовірний механізм закріплення компонентів ЧШ на поверхні АВ, а саме: через розкриття лактонних груп та утворення їх зв'язку з сполуками заліза, що підтверджується встановленням наявності поверхневих груп та підвищення АСОС (у $1,15$ раз) та збільшенням кількості фенольних та карбоксильних груп. Виявлено донорно-акцепторну взаємодію між електронною густиною ароматичних кілець біля гетероатомів.

7. Запропоновано технологічну послідовність одержання і застосування отриманих реагентів в процесах очищення забруднених вод від органічних поллютантів різного походження. Апробацією в напівпромислових умовах підтверджено ефективність використання отриманих реагентів (2 акти впровадження) та цінність результатів дисертаційних досліджень для навчального процесу.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. S. Rai et al. Neutralization and utilization of red mud for its better waste management. *Archives of Environmental Science*. 2012. №6. P. 13–33.
2. L. Jie, et al. Novel application of red mud: Facile hydrothermal-thermal conversion synthesis of hierarchical porous AlOOH and Al₂O₃ microspheres as adsorbents for dye removal. *Chemical Engineering Journal*. 2017. №321. P. 622–634.
3. Q. Liu et al. Application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production. *Journal of Environmental Sciences*. 2013. №25. P. 823–829.
4. Kumar S., Kumar R., Bandopadhyay A. Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries. *Resources, Conservation and Recycling*. 2006. №48. P. 301–314.
5. Інтернет ресурс World Aluminium. — Режим доступу: <http://www.world-aluminium.org/statistics/> (дата звернення: 25.11.2018). Назва з екрану.
6. Утворення відходів за класифікаційними угрупованнями державного класифікатора відходів у 2017 році. [Електронний ресурс]. — Режим доступу: www.ukrstat.gov.ua (дата звернення: 20.01.2018). Назва з екрану.
7. Пашккевич М. А. Техногенные массивы и их воздействие на окружающую среду. СПб.: СПГГИ, 2000. 230 с.
8. Последствия техногенной катастрофы в Венгрии [Електронний ресурс] Катастрофы. 2010. Режим доступу до ресурсу: <http://animalworld.com.ua/news/Posledstvija-tehnogennoj-katastrofy-v-Vengrii>. (дата звернення: 17.05.2015). Назва з екрану.
9. Беседин А.А. «Повышение комплексности переработки бокситов за счет утилизации красного шлама в производстве портландцемента», диссертация на соискание степени к.т.н. С- Пб. 2014. 174 с.

10. Губіна В. Г., Кадошніков В. М. Червоний шлам Миколаївського глиноземного заводу – цінна техногенна сировина. *Геолого-мінералогічний вісник*. 2005. №2. С. 122–126.
11. Geyikçi F. et al. Modelling of lead adsorption from industrial sludge leachate on red mud by using RSM and ANN. *Chemical Engineering Journal*. 2012. №183. P. 53–59.
12. Smiljanić S. et al. Study of factors affecting Ni²⁺ immobilization efficiency by temperature activated red mud. *Chemical Engineering Journal*. 2011. №168. P. 610–619.
13. Wang Q. et al. The color removal of dye wastewater by magnesium chloride/red mud (MRM) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. №170. P. 690–698.
14. Корнеев В. И., Сусс А. Г., Цеховой А. И. Красные шламы - свойства, складирование, применение. Москва: Металлургия, 1991. 144 с.
15. Chandra M. et. al. Progress of Red Mud Utilization: An Overview. *Himanshu American Chemical Science Journal*. 2014. Vol. 476. P. 255-279.
16. Sglavo V.M. et al. Bauxite ‘red mud’ in the ceramic industry. Part 1: thermal behavior. *Journal of the European Ceramic Society*. 2000. №20. P.235–244.
17. Altundogan H.S. et al. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste Management*. 2002. №22. P. 357-363.
18. Srikanth S. et al. Phase constitution during sintering of red mud and red mud-fly ash mixtures. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005. №88. P. 2396-2401.
19. Vachon P. et al. Chemical and biological leaching of aluminum from red mud. *Environmental Science and Technology*. 1994. №28. P. 26-30.
20. Snars K., Gilkes R.J. Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications. *Applied Clay Science*. 2009. №46. P. 13-20.

21. Бересневич П.В., Кузменко П.К., Неженцева Н.Г. Охрана окружающей среды при эксплуатации хвостохранилищ. М.:Недра.1993.123 с.
22. Гальперин А. М., Фрестер В., Шеф Х.Ю. Техногенные массивы и охрана окружающей среды. М.: МГГУ. 2001. 534 с.
23. Мазур В. А., Горшар В.І., Конопльов О.В. Екологічні проблеми землеробства. К.: Центр наукової літератури. 2010. 456 с.
24. Пашкевич Л.А., Броневої В.А., Краус И.П. Термография продуктов глиноземного производства. М. Металлургия. 1983. 128 с.
25. Звіт про стан основних споруд діючого шламосховища № 1 МГЗ, Київ Укрводоканал. ГПІ “Укрводоканалпроект”. 2004. 14 с.
26. ДБН А.2.2-1-2003 "Склад і зміст матеріалів оцінки впливів на навколишнє середовище (ОВНС) при проектуванні і будівництві підприємств, будівель і споруд.
27. Г.Г Трохименко, Ц.Р. Ященко. Підвищення екологічної безпеки регіону за рахунок фіторекультивациі шламових масивів МГЗ. Екологічна безпека та збалансоване ресурсовикористання. *Науково-технічний журнал №2*. 2016. №14. С. 122 – 128.
28. Система пылеподавления на шламохранилище № 2 при складировании шламов «сухим способом». Проект. ОАО «Николаевский глиноземный завод». Санкт-Петербург. 2005. 45с.
29. Нечипорук С.О., Косогіна І.В. Отримання реагенту з червоних шламів для очищення стічних вод. Збірка тез доповідей V Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю “Вода в харчовій промисловості”. 2014. м. Одеса. С. 135 –136.
30. Нечипорук С.О., Косогіна І.В., Кирієнко О.Ю. Використання в технології водоочищення реагенту, синтезованого з відходів. Збірка тез доповідей V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. 2014. м. Київ. С. 190.

31. Кирий С.О., Косогіна І.В., Коновалова А.С. Вплив тривалості коагуляції на ефективність очищення стічних вод. Збірка тез доповідей Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології”. 2015. м. Дніпропетровськ. С. 33 – 34.
32. Yang Yang, et all. Recovery of iron from red mud by selective leach with oxalic acid. *Hydrometallurgy*. 2015. Volume 157. P. 239 – 245.
33. Chiara Bonomi, et all. Review of Technologies in the Recovery of Iron, Aluminium, Titanium and Rare Earth Elements from Bauxite Residue (Red Mud). 3rd International Symposium on Enhanced Landfill Mining. Lisbon – Portugal. 8th – 10th February 2016. P.259 – 276.
34. Chenna Rao Borra, et all. Smelting of Bauxite Residue (Red Mud) in View of Iron and Selective Rare Earths Recovery. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2016. Volume 2, issue 1. P. 28-37.
35. Ghosh I., et all. Leaching of metals from fresh and sintered red mud. *Jornal of Hazardous Materials*. 2011. Vol 185. P. 662-668.
36. Gangadhara Reddy, Sarath Chandra. Characterization and Comprehensive Utilization of Red mud - An Overview. *IJSRD*. 2014. Vol. 2, Issue 01. P. 670-673.
37. Sun Y.F. et all. Technology for recovering iron from red mud by bayer process (In Chinese). *Mine*. 2009. №9. P. 176–178.
38. Smirnov D.I. Molchanova V. The investigation of sulfuric acid sorption recovery of scandium and uranium from red mud of alumina production. *Hydrometallurgy*. 1997. №45. P. 249–259.
39. Xue A., Chen X.H., Tang X.N. The technological study and leaching kinetics of scandium from red mud. *Nonferrous Metals Extr. Metall*. 2010. №2. P.51–53.
40. Zhang J.J., Deng Z.G., Xu T.H. Experimental investigation on leaching metals from red mud. *Light Metals*. 2005. №2. P. 13–15.
41. Wang K.Q. et all. Study of hydrochloric acid leaching scandium from red mud. *Chin. Rare Earths*. 2010. №31. P. 95– 98.

42. Qiu X.R., Qi, Y.Y. Reasonable utilization of red mud in the cement industry. *Cem. Technol.* 2011. №6. P. 103–105.
43. Kalkan E. Utilization of red mud as a stabilization material for the preparation of clay liners. *Eng. Geol.* 2006. №87. P. 220–229.
44. Barsherike A.A., Qian, Y.Y. In *New Cement*. China Building Industry Press: Beijing. China. 1983.
45. Cement Research Institute of Construction Engineering. In *Red Mud Sulfate Cement*. Metallurgy Industry Press: Beijing. China. 1960.
46. Pan Z.H. *Research on Solid Activator—Slag and Red Mud Cement*. University of Nanjing Technology: Nanjing. China. 1999.
47. Утков В.А. и др. Промышленные способы переработки красных шламов. Состояние, проблемы и направления использования в народном хозяйстве красного шлама. Николаев. 1999. С. 11.
48. Xing G., Jiao Z.Z. The development of non-autoclaved brick made of red mud and fly ash. *Rare Metals Cemented Carbides*. 1993. №6. 154–163.
49. Yang A.P. The development of brick made of red mud and fly ash. *Light Metals*. 1996. №12. P. 17–18.
50. Zhang P.X. Red mud making tile black granular materials. *Multipurp. Util. Miner. Resour.* 2000. №3. P. 41–43.
51. Nevin Y. Vahdettin, S. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes. *Ceram. Int.* 2000. №26. P. 485–493.
52. Dong-Yan L., Chuan-Sheng W. Stockpiling and Comprehensive Utilization of Red Mud Research Progress. *Materials*. 2012. vol. 5. P. 1232–1246.
53. Yang J.K. et al. Study on glass-ceramics mostly made from red mud and fly ash. *Glass Enamel*. 2004. №32. P. 9–11.
54. Liang, Z.Y. The research on black glass decorative materials made from red mud. *Environ. Protect. Chem. Ind.* 1998. №18. P.50–51.
55. Wu B., Zhang D.C., Zhang Z.Z. The study of producing aerated-concrete blocks from red-mud. *China Resour. Compr. Util.* 2005. №6. P. 29-31.

56. Qi J.Z. Experimental Research on Road Materials of Red Mud; University of Huazhong Science and Technology: Wuhan. China. 2005.
57. Yang J.K., Chen F., Xiao B. Engineering application of basic level materials of red mud high level pavement. *China Munic. Eng.* 2006. №5. P. 7–9.
58. Nan X.L. et al. Comprehensive utilization and analysis of Chinese red mud. *Process Eng.* 2010. №10. P. 264–270.
59. Комов И.Л. Техногенные месторождения минерального сырья. Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер.: Гірничо-геологічна. Донецьк: Вид-во ДонНТУ. 2004. 150 с.
60. Савченко П.В. Биологические особенности продуктивности гречихи, ячменя, кукурузы при внесении красного шлама в почвенно-климатических условиях Жовтневой ГСИС. С. 67-72.
61. Кащенко В.Е. Применение красных шламов при рассолении почв. Состояние, проблемы и направления использования в народном хозяйстве красного шлама. Николаев. 1999. С. 72-75.
62. Роман И.И. Минералоорганические удобрения на основе красных шламов и использование их на песчаных засоленных почвах. Состояние, проблемы и направления использования в народном хозяйстве красного шлама. Николаев. 1999. С. 75-80.
63. Ciccu R. et al. Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. *Miner. Eng.* 2003. №16, 187–192.
64. Gao W.G., Huang Y.Z.; Lei M.J. Effects of compost and red mud addition on bioavailability of Cd and Zn in soil. *Environ. Eng.* 2008. № 2. P. 78–82.
65. Lombi E. et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: Biological effects. *Environ. Pollut.* 2002. №118. P. 445–452.
66. Зборовская Б.А., Косогина И.В., Донцова Т.А., Иваненко И.Н. Влияние условий активации красных шламов на сорбционные характеристики полученных реагентов. «Молодой ученый». 2015. № 5 (20). С. 22-25.

67. Оценка возможностей использования в водоочистке отходов глиноземных производств в Украине / Н. А. Клименко, И. М. Астрелин, С. В. Гречаник, Л. В. Невинная, И. В. Косогина // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2016. № 2. С. 62-71.
68. Косогіна І.В., Астрелін І.М., Стасюк Н.В. Коагуляційний реагент з відходів глиноземних виробництв. Праці Одеського політехнічного університету. 2013. № 3(42). С. 281-285.
69. Kyrii S., Kosogina I., Astrelin I., Kyrienko O. The efficiency of coagulation treatment wastewater by reagent obtained from waste alumina production. *Research bulletin of National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"*. 2015. №6 (104). P. 95–101.
70. Kulishenko et al. The Use of Products of Recycling Waste of Aluminum Manufacturing as a Coagulant when Purifying Highly Colored Natural Water *J. Water Chem. Technol.* 2018. Volume 40, Issue 5, P. 265–271 doi.org/10.3103/S1063455X1805003X.
71. Ying Wang et all. Comparison study of phosphorus adsorption on different waste solids: Fly ash, red mud and ferric–alum water treatment residues. *Journal of environmental science*. 2016. P. 79 – 86.
72. S.O. Kyrii, I.V. Kosogina, I.M. Astrelin, L.S. Obodenko. Investigation of the properties of activated carbon modified by wastes of alumina production. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2018. №2. P. 70- 78.
73. Kyrii S., Kosogina I., Astrelin I., Mosiuk V. Utilization of "red mud" being a part of new effective adsorbent in water treatment. *Journal Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*. 2017. №1. P. 3 – 11.
74. Косогина И.В., Астрелин И.М., Кирий С.О., Носик В.В. Синтез композиционных сорбентов из активированного угля и отходов глиноземных производств. Сборник Материалов V Международного Водного Форума «Водные ресурсы и климат», 2 ч, Беларусь, г. Минск. С. 83 - 87.

75. Шкавро З.М., Антонюк Н.Г. Теорія та практика використання коагулянтів у технології водоочищення. Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології. 2014. Т. 157. С. 65-78.
76. Édith Poulin, Jean-François Blais, Guy Mercier. Transformation of red mud from aluminium industry into a coagulant for wastewater treatment. *Hydrometallurgy*. 2008. №92. P. 16–25.
77. Qi Wanga et all. The color removal of dye wastewater by magnesium chloride/red mud (MRM) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. №170. P. 690–698.
78. Fan Nia et all. Preparation and characterization of a cost-effective red mud/polyaluminum chloride composite coagulant for enhanced phosphate removal from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*. 2015. №6. P. 158–165.
79. Bhatnagar A. et all. A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. *Environmental Technology*. 2011. Vol. 120. P. 231-249.
80. Altundo H.S., Tümen F., Bildik M. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. *Waste Manage*. 2000. P. 761-767.
81. Altundo H.S., Tümen F., Bildik M. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud mud. *Waste Manage*. 2002. P. 357–363.
82. Pradhan J., Das S.N., Thakur R.S. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud. *Colloid Interface Sci*. 1999. P. 137–141.
83. Agrawal A.A., Sahu K.K., and Pandey B.D comparative adsorption study of copper on various industrial solid wastes. *AIChE J*. 2004. P. 2430–2438.
84. Gupta V.K., Sharma S. Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud. *Environ Sci. Technol*. 2002. P. 3612–3617.
85. Gupta V.K., Suhas Ali I., Saini V.K. Removal of rhodamine B, fast green, and methylene blue from wastewater using red mud, an aluminum industry waste. *Eng. Chem*. 2004. P. 1740–1747.

86. Tor A., Cengeloglu Y. Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. *Mater.* 2006. P. 409–415.
87. Wang S. et al. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water Res.* 2005. P. 129–138.
88. Gupta V.K., Ali I., Saini V.K. Removal of chlorophenols from wastewater using red mud: An aluminum industry waste. *Sci. Technol.* 2004. P. 4012–4018.
89. Gupta V.K., Ali I. Removal of 2,4-dinitrophenol from wastewater by adsorption technology: A batch and column study. *Int. J. Environ. Pollut.* 2006. P. 104–120.
90. Tor A., Cengeloglu Y., Ersoz M. Increasing the phenol adsorption capacity of neutralized red mud by application of acid activation procedure. *Desalination.* 2009. P. 19–28.
91. Roberge G., Blais J.F., Mercier G. Phosphorus removal from wastewater treated with red mud-doped peat. *Chem. Eng.* 1999. P. 1185–1194.
92. Liu C-J. et al. Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud. *Environ. Sci.* 2007. P. 1166–1170.
93. Dursun S., Guclu D., Bas M. Phosphate removal by using activated red mud from Seydisehir Aluminium Factory in Turkey. *J. Int. Environmental Application & Science.* 2006. Vol. 1. P. 98-106.
94. Çengelo Y., Kir E., Ersöz M. Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud. *Sep. Purif. Technol.* – 2002. P. – 81–86.
95. Cengeloglu Y., Tor A., Ersoz M., Arslan G. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. *Purif. Technol.* 2006. P. – 374–378.
96. Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon.* 2005. P. –3132–3143.
97. Забнева О.В., Смолин М.К., Клименко Н.А., Швиденко О.Г., Синельникова А.В., Невинная Л.В. Биофильтрация водного раствора хлорфенола через слои активированного угля. *Химия и технология воды.* 2013. Т.35, №1. с.64-75.

98. Клименко Н.А., Гречаник С.В., Безпояско В.А, Савчина Л.А. Повышение эффективности очистки воды при помощи активных углей с улучшенными сорбционными характеристиками. *Химия и технология воды*. 2013. т.35. №6. с.470-481.
99. Котельникова Т.А., Кузнецов Б.В., Морева А.А., Муравьева Г.П. Сорбционные свойства активированного угля, модифицированного микрочастицами серебра, по данным нелинейной газовой хроматографии. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. т.12. №2. С.295-303.
100. Забнева О.В., Смолин С.К., Клименко Н.А., Швиденко О.Г., гречаник С.В., Синельникова А.В. Структурно-сорбционные свойства активированного угля, модифицированного оксидами железа. *Химия и технология воды*. 2012. т.34, №6. С. 450-459.
101. Li Wang, Zhengzheng Chen, Hang Wen, Zhang Cai, Chi He., Microwave assisted modification of activated carbons by organic acid ammoniums activation for enhanced adsorption of acid red 18. *Powder Technology*. 2018. №323. P. 230–237.
102. Yiran Li, Jian Zhang, Hai Liu. In-situ modification of activated carbon with ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt during phosphoric acid activation for enhancement of nickel removal. *Powder Technology*. 2018. №325. P. 113–120.
103. Zizhang Guo, Jian Zhang, Yan Kang, Hai Liu. Rapid and efficient removal of Pb(II) from aqueous solutions using biomass-derived activated carbon with humic acid in-situ modification. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2017. №145. P. 442–448.
104. Tom Sizmur, Teresa Fresno, Gökçen Akgül, Harrison Frost, Eduardo Moreno-Jiménez. Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. *Bioresource Technology*. 2017. №246. P. 34–47.
105. Котельникова Т.А. Модифицирование поверхности адсорбента для очистки воды ионами алюминия и серебра. Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 5, С. 706-715.

106. Ana M. Carvajal-Bernal, Fernando Gómez, Liliana Giraldo, Juan C. Moreno- Pirajá. Chemical modification of activated carbons and its effect on the adsorption of phenolic compounds. *Ingeniería Y Competitividad*. 2015. Volumen 17, №. 1. P. 109 - 119.
107. Zhi Y, Liu J. Surface modification of activated carbon for enhanced adsorption of perfluoroalkyl acids from aqueous solutions. *Chemosphere*. 2016. №144. P. 1224-32. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.09.097.
108. Homa Shafiekhani, Roghiyeh Barjoizadeh. Modification of activated carbon by ZnCl₂, CaCl₂, MgCl₂ and their applications in removal of nitrate ion from drinking water. *Asian Journal of Green Chemistry*. 2019. №3. P. 1-12.
109. Mokhtar Mahdavi, Amir Hossein Mahvi, Ali Fatehizadeh, Mohsen Sadani, Behzad Shahmoradi, Afshin Ebrahimi. A comparison study of granular activated carbon modification by FeCl₃ under the acidic and basic condition for arsenic removal from water. *Desalination and Water Treatment*. 2019. №137. P. 134–142.
110. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 1999. №37. P. 1379–1389.
111. Adhoum N., Monser L. Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon. *Chem. Eng. Process*. 2002. P. 17–21.
112. Добровольская Т.И. Техногенные минералы в глиноземном производстве. Техногенные россыпи. Проблемы. Решения. Труды 1-й Международной научно-практической конференции. Симферополь. 2000. С. 55–59.
113. Калимон А. Б., Гелеш Я.А., О. Є. Яворський. Дослідження вмісту іонів феруму у гідролізній сульфатній кислоті у процесі її упарення. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*. 2013. №761. С. 16–20.

114. Астрелін І.М., Ратнавіра Х. Фізико-хімічні методи очищення води. Керування водними ресурсами. Water Harmony Project. 2015. с.578. ISBN 978-82-999978-3-6.
115. Каталог продукції НПО «Екософт» [Електронний ресурс]: Екософт. Режим доступу до ресурсу: <http://ecosoft.ua>.
116. Antris. Активированные угли для очистки воды в пищевой промышленности [Електронний ресурс].Antris. – 2015. Режим доступу до ресурсу: <http://www.antris.com.ua/Base/Filtermedia/F300-400.pdf>.
117. Natarajan S., Bajaj H., Tayade R. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. *J. Environ. Sci.* 2018. №65. 201–222.
118. Ying Ling Y., Bukhari F., Suah M. Extraction of malachite green from wastewater by using polymer inclusion membrane. *Jour. Envir. Chem. Eng.* 2017. №5(1). P. 785–794. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.01.001>
119. Angelova Ralitsa, Baldikova Eva, Pospiskova Kristyna, Maderova Zdenka, Safarikova Mirka, Safarik Ivo. Magnetically modified Sargassum horneri biomass as an adsorbent for organic dye removal. *Jour. Clean. Prod.* 2016. №137. P. 189-194. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.068>.
120. ГОСТ 20447-75. Красители органические. Активный ярко-голубой КХ. Технические условия. ИПК Издательство стандартов. 2000. С. 2–6.
121. Електронний ресурс Вікіпедія. Поверхнево-активні речовини. Режим доступу: https://uk.wikipedia.org/wiki/Поверхнево-активні_речовини. (дата звернення: 20.10.2016). Назва з екрану.
122. ГОСТ 8433-81. Вещества вспомогательные ОП-7 и ОП-10. Технические условия. М.: Издательство стандартов. – 1981. – С. 1–3.
123. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И. Органическое вещество почв Российской Федерации. Издательство: Наука. 1996. ISBN: 5020036439.
124. Stevenson, F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. John Wiley & Sons, New York. 1982.

125. Орлов Д. С. Химия почв: Учебник. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 376 с.
126. Ødegaard H., Østerhus S., Melin E., Eikebrokk B. NOM removal technologies – Norwegian experiences. *Drinking Water Engineering and Science*. – 2010. vol. 3. P. 1–9.
127. Jaeshin Kim, Qianru Deng, Mark M. Benjamin. Simultaneous removal of phosphorus and foulants in a hybrid coagulation/membrane filtration system. *Water Research*. 2008. №42. P. 2017–2024.
128. Wei Shi, Mark M. Benjamin. Membrane interactions with NOM and an adsorbent in a vibratory shear enhanced filtration process (VSEP) system. *Journal of Membrane Science*. 2008. №312. P. 23–33.
129. Jaeshin Kim, Zhenxiao Cai, Mark M. Benjamin. NOM fouling mechanisms in a hybrid adsorption/membrane system. *Journal of Membrane Science*. 2010. №349. P. 35–43.
130. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – Киев: Наукова Думка. 1981 – с. 200.
131. Powder Diffraction File, International Centre for Powder Diffraction Data. Pennsylvania. 2000.
132. X-ray analysis of the main types of rock-forming minerals (layered and frame silicates). Ed. V.A. Frank-Kameneckij, Leningrad : Nedra. 1983. 359 p. (Rus.)
133. Brindley G.W., Brown G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. London : *Miner. Soc.* 1980. 495 p.
134. Nemeč E. Clay minerals, Budapest : Akademia Kiado. 1981. 547 p.
135. Vasil'ev V.K., Vasil'eva N.P. Radiographic determinant of carbonates. Novosibirsk : Nauka, 1980, P. 143.
136. J. Kim, Z. Cai, M. Benjamin. Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter. *Journal of Membrane Science*. 2008. №310. P. 356–364.

137. . Kim, Z. Cai, M. Benjamin. NOM fouling mechanisms in a hybrid adsorption/membrane system. *Journal of Membrane Science*. 2010. №349. P. 35–43.
138. Liu J., Benjamin M. Effect of water chemistry and operational conditions on μ GAF process performance. *Water Research*. 2016. №105. P. 76–84.
139. Akgul S., Yigit N. Natural organic matter removal by catalytic ozonation using original and surface-modified waste and natural materials. *Desalination and Water Treatment*. 2017. №67. P. 117–124.
140. Konieczny K., Bodzek M., Kopeć A., Szczepanek A. Coagulation – Submerged Membrane System for NOM Removal from Water. *Polish J. of Environ. Stud*. 2007. vol. 16 № 4. P. 563–569.
141. Hach-Lange DR 3900 User Manual User Manual. Режим доступа: <http://www.manualsdir.com/manuals/333091/hach-lange-dr-3900-user-manual.html>.
142. Malvern Zetasizer Nano series User Manual. Режим доступа: <https://www.manualslib.com/manual/1225799/Malvern-Zetasizer-Nano-Series.html>.
143. ДСТУ ISO 6353-1:2012 Хімічні реактиви. Реактиви для хімічного аналізу. Частина 1. Загальні методи випробування (ISO 6353-1:1982, IDT).
144. Запольский А.К. Очистка воды коагулированием: [Монография] – Камеенц-Подольский: ЧП «Медоборы-2006»: 2011. – 296 с.
145. Anna M. Anielak, Milena Grzegorzczuk-Nowacka. Significance of Zeta Potential in the Adsorption of Fulvic Acid on Aluminum Oxide and Activated Carbon. *Pol. J. Environ. Stud*. 2011. Vol. 20, No. 6. 1381-1386.
146. Henning K.D., Schafer S. Impregnated activated carbon for environmental protection. *Sep. Purif. Technol*. 2004. P. 233–239.
147. Torregrosa-Macia R., Martin-Martinez J.M., Mittelmeijer- Hazeleger M.C. Porous texture of activated carbons modified with carbohydrates. *Carbon*. 1997. P. 447–453.

148. Wu S.N., Chen P.J. Modification of a commercial activated carbon for metal adsorption by several approaches. Proceedings of the 2001 International Containment & Remediation Technology Conference and Exhibition. 2001. №28(8). P. 673-675.

149. Касаточкин В.И., Кухаренко Т.А., Золотаревская Э.Ю., Разумова Л.Л. Рентгенографическое исследование гуминовых кислот. докл. АН СССР. – 1950. т.74 №4.

150. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. Под ред. Е.И. Ермакова – СПб.: Издательство С-Петербургского университета, 2004. 248 с.

151. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации: МГУ. 1990. – 325 с.

152. В. А. Лихолобов, Л. Г. Пьянова, О. Н. Бакланова, А. В. Седанова. Модифицированные материалы на основе нанодисперсного углерода. Химия твердого топлива. 2014. № 6, с. 57–66.

153. E. Shakir, Z. Zahraw, A. Hameed, M. J. Al-Obaidy, Environmental and health risks associated with reuse of wastewater for irrigation, Egyptian Journal of Petroleum. 2017. №26 (1). P. 95–102.

<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.01.003>

154. C. Femina Carolin, P. Senthil Kumar, A. Saravanan, G. Janet Joshiba, Mu.Naushad, Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review, Journal of Environmental Chemical Engineering. 5 (3) (2017) 2782–2799.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>

155. P. Väitalo, R. Massei, I. Heiskanen, P. Behnisch, W. Brack, A. J. Tindall, D. Du Pasquier, E. Küster, A. Mikola, T. Schulze, M. Sillanpää, Effect-based assessment of toxicity removal during wastewater treatment, Water Research. 126 (2017) 153–163.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.014>

156. Кагановский А. М. Адсорбция органических веществ из воды. Кагановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Л.: Химия. 1990. – 256 с.

157. Кольцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия. 1984. – 592 с.

ДОДАТКИ

Додаток А

Криві розподілення частинок за розміром

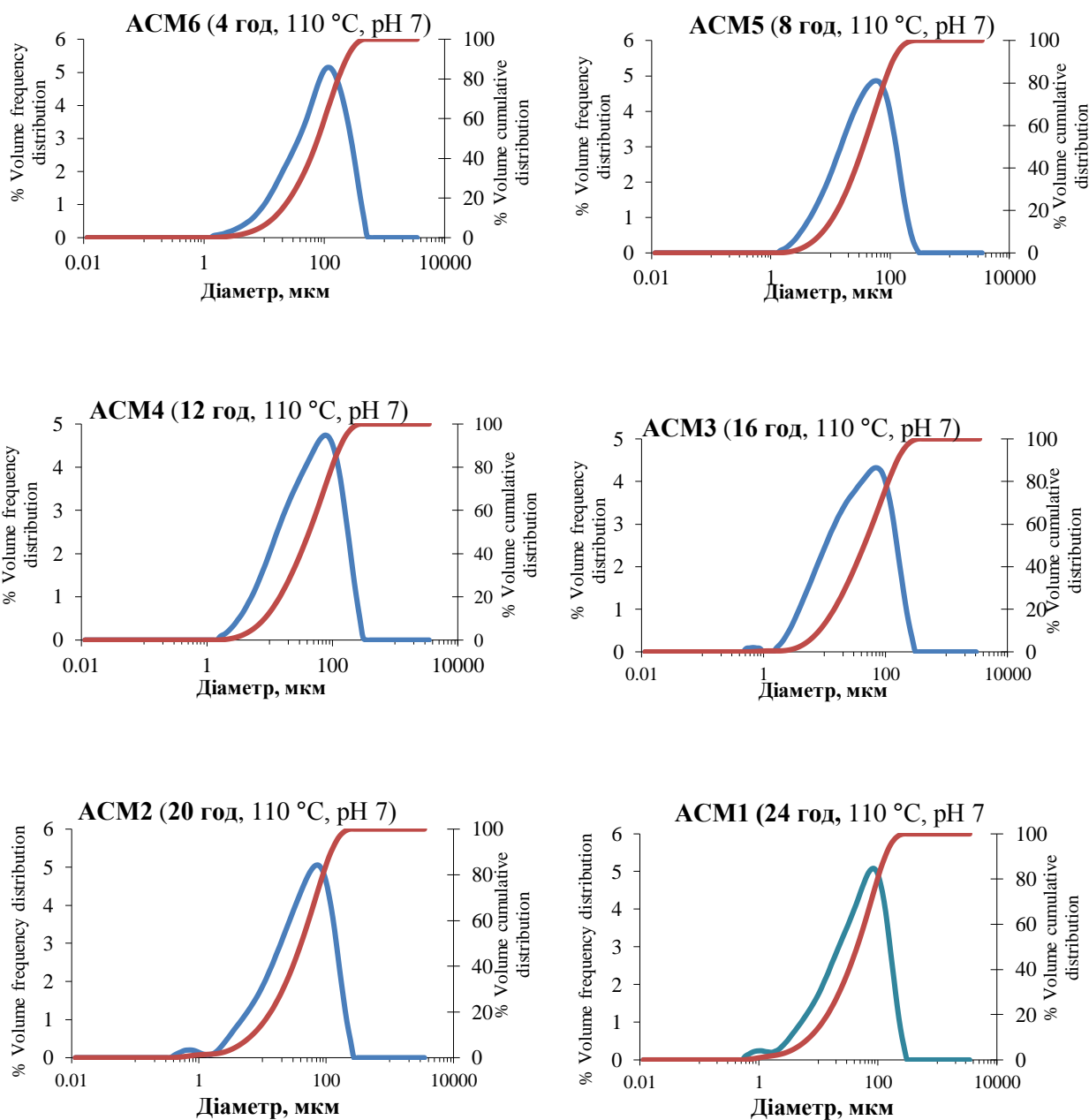


Рис. А.1 PSD криві для серії зразків НАОРs з різним часом синтезу від 4 год до 24 год

Продовж. дод. А

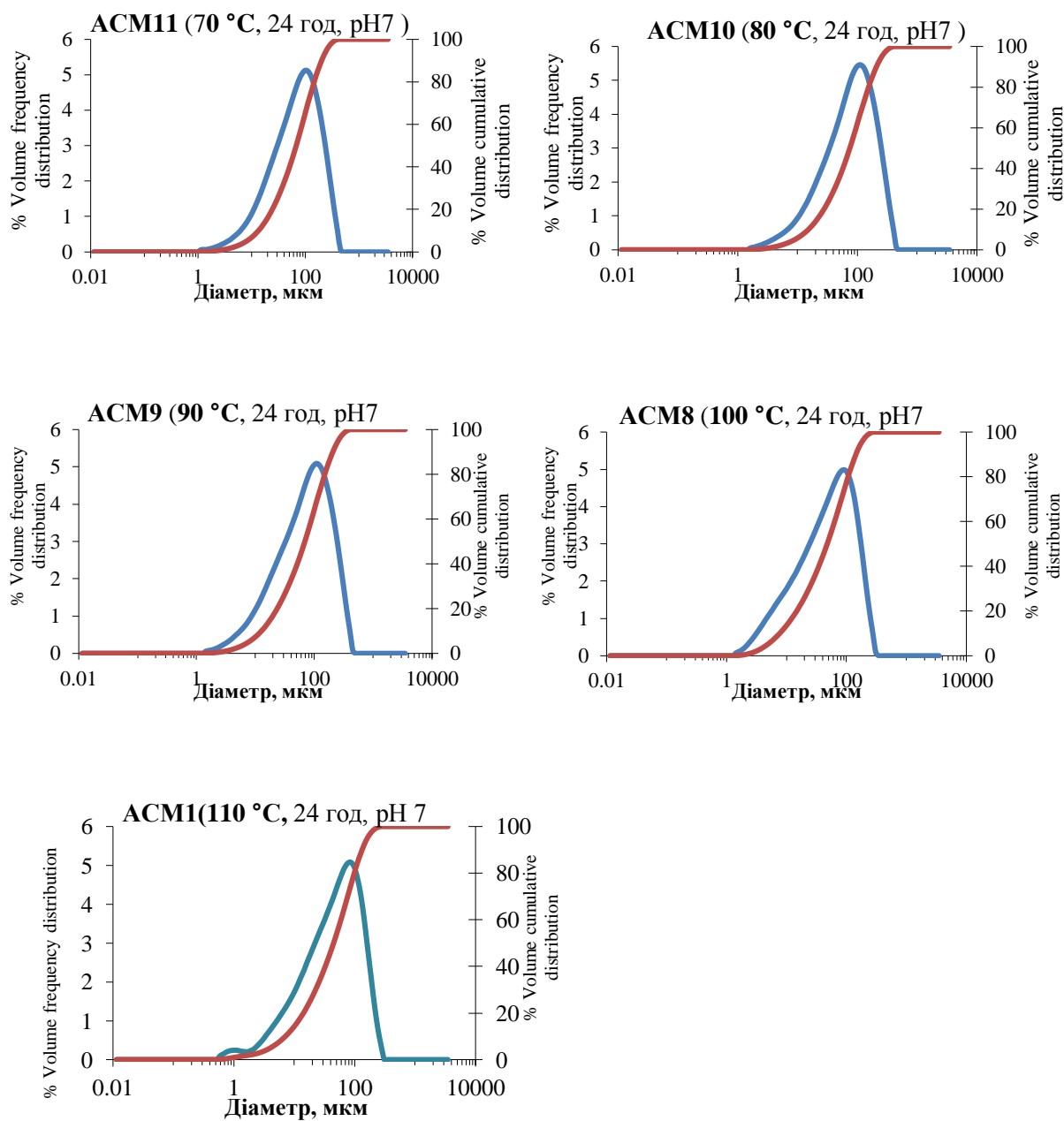


Рис. А.2 Визначення розмірів частинок у суспензії методом PSD за зміни температури синтезу від 70 °С до 110 °С

Продовж. дод. А

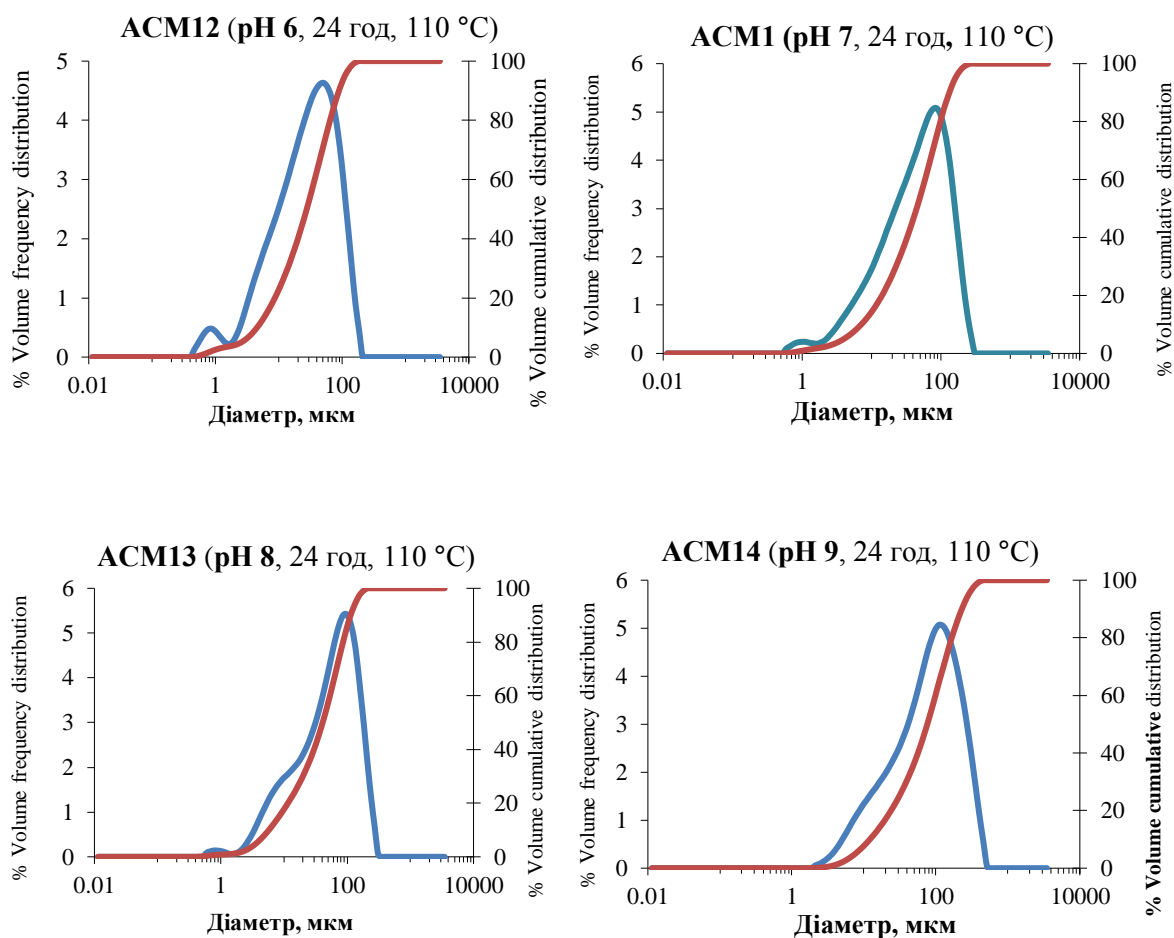


Рис. А.3 PSD криві для серії зразків НАОPs з різним рН середовища від 6 до 9

Додаток Б

Дослідження алюмінійвмісних сорбційних матеріалів методом рентгенівської дифракції

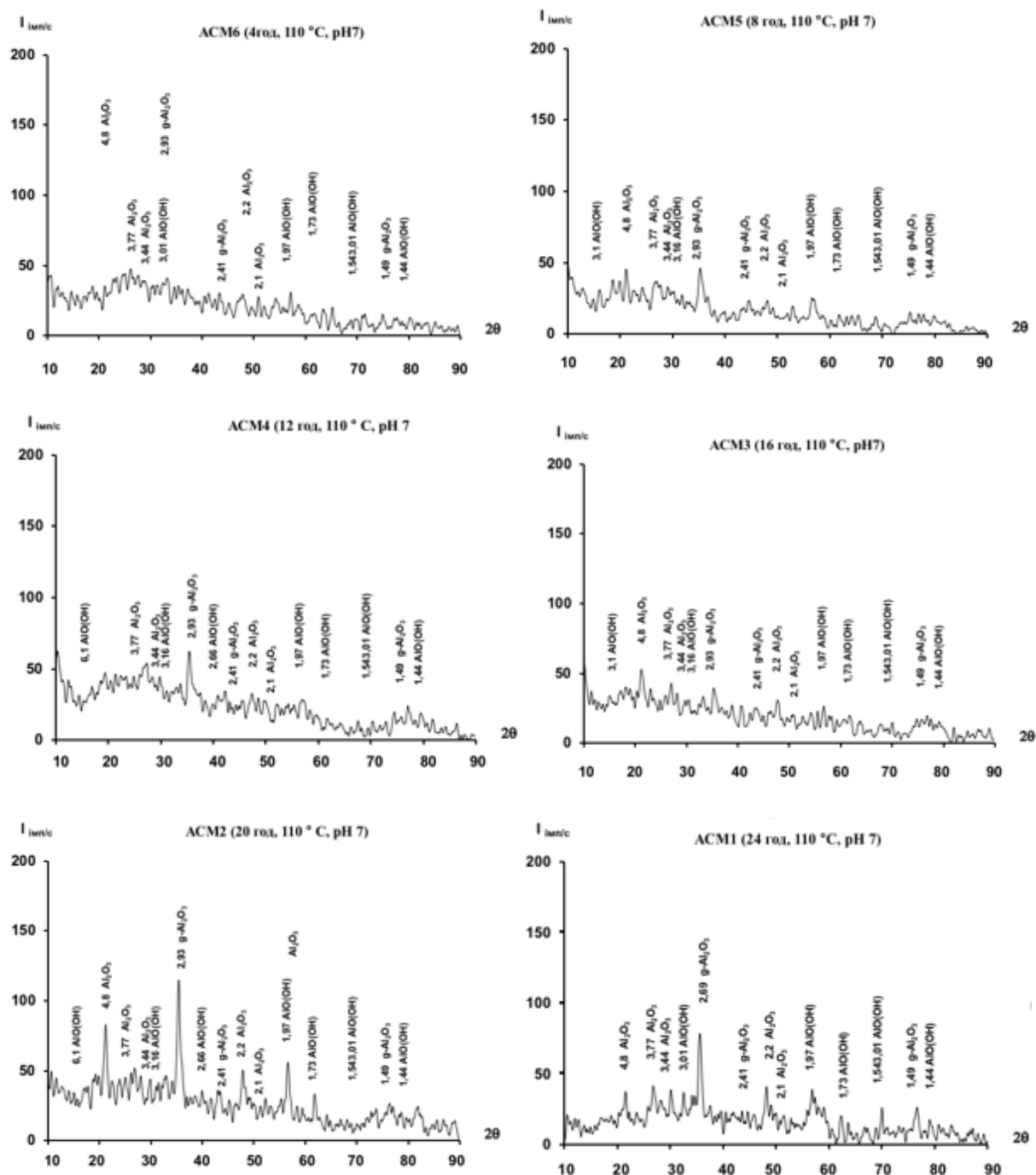


Рис. Б.1 X-гау дифрактограми зразків НАОРs зі змінною тривалістю синтезу від 4 год до 24 год

Продовж. дод. Б

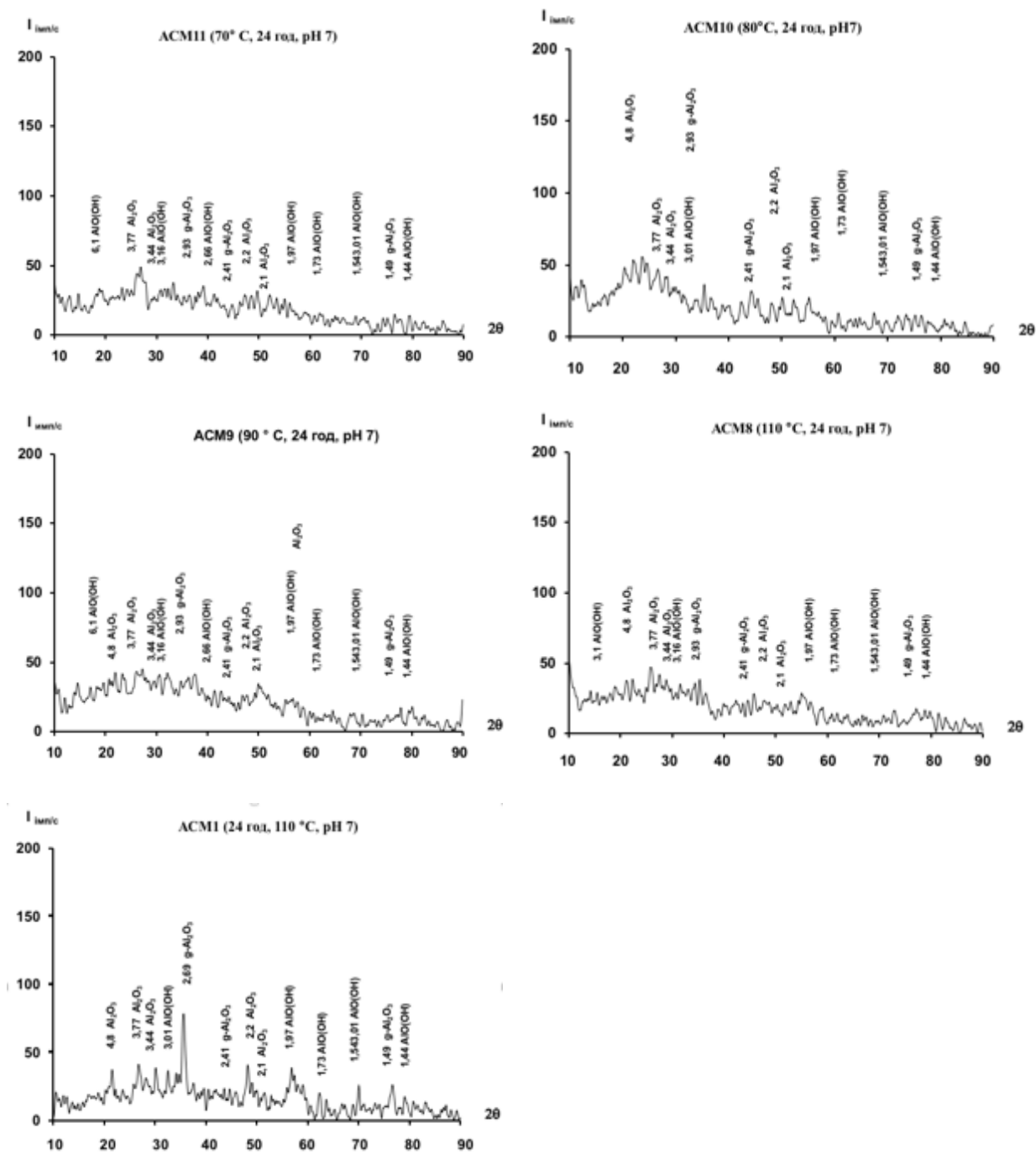


Рис. Б.2 X-рау дифрактограми зразків НАОРs зі змінною температурою синтезу від 70 °C до 110 °C

Продовж. дод. Б

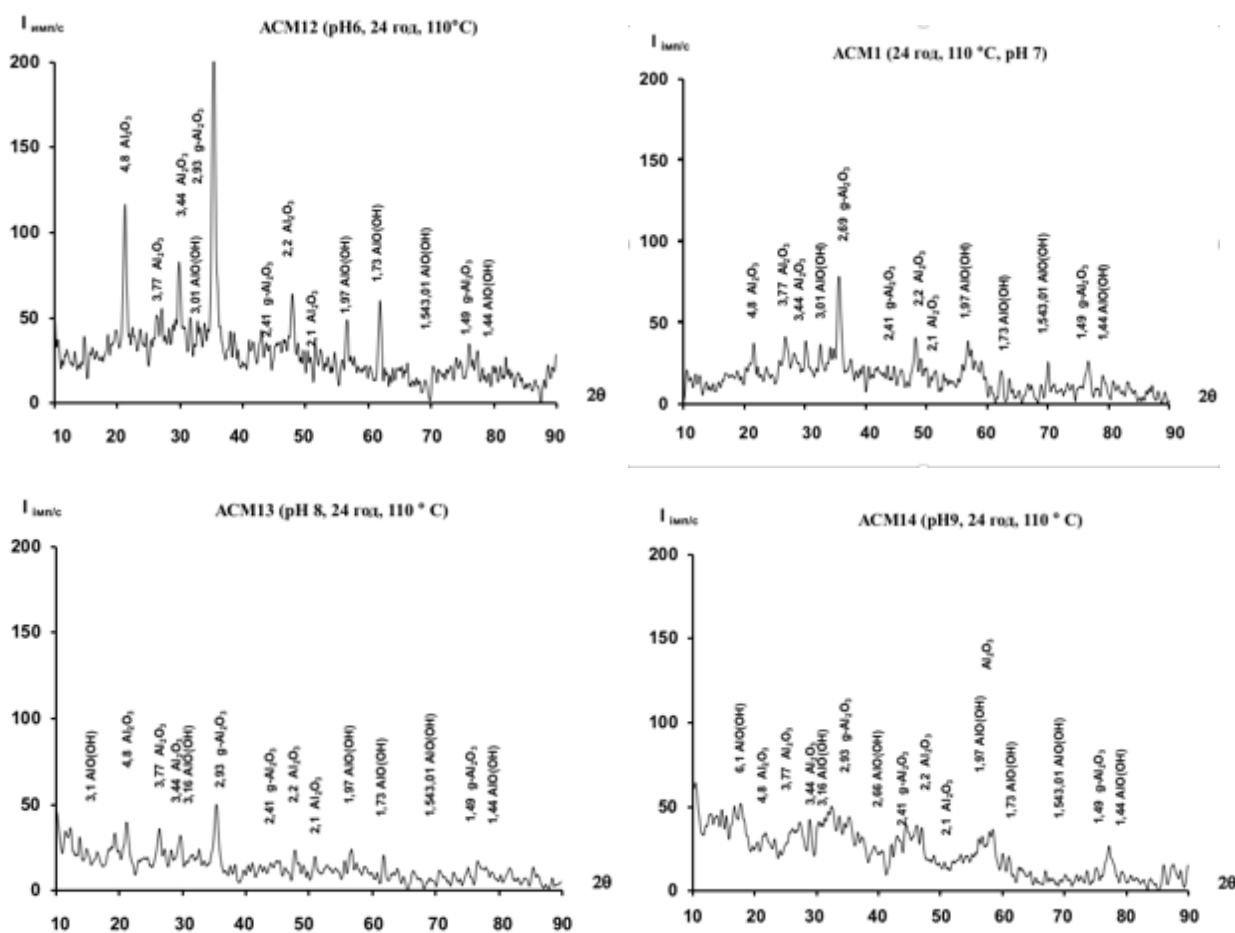


Рис. Б.3 X-ray дифрактограми зразків НАОРs зі змінним рН середовищем під час синтезу від 6 до 9

Додаток В

Список публікацій здобувача

1. Kyrii S., Kosogina I., Astrelin I. (2015). The Efficiency of Coagulation Treatment Wastewater by Reagent Obtained from Waste Alumina Production. Research bulletin of National Technical University of Ukraine “Kyiv Polytechnic Institute”, 6 (104), 95–101. (Особистий внесок здобувача: проведення синтезу коагуляційних реагентів з глиноземних відходів та аналіз даних, отриманих при перевірці їх коагуляційної ефективності, підготовка статті).
2. Kyrii S., Kosogina I., Astrelin I., Mosiuk V. (2017). Utilization of "red mud" being a part of new effective adsorbent in water treatment. Journal Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News, 1, 3 – 11.) (Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів та написання статті).
3. S.O. Kyrii, I.V. Kosogina, I.M. Astrelin, L.S. Obodenko. (2018). Investigation of the properties of activated carbon modified by wastes of alumina production. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2, 70- 78. (Особистий внесок здобувача: проведення модифікації активованого вугілля та його випробування, обговорення результатів та написання статті).
4. Fedenko Yu., Kyrii S., Miakushko L., Pechonchuk I. (2018). Regularities of coagulation purification of natural water by coagulants based on iron (III) chloride. Slovak international scientific journal, 21, 11-13. (Особистий внесок здобувача: обговорення отриманих результатів, аналіз літературних даних).
5. S. Kyrii, A. Tyvonenko, I. Kosogina, T. Dontsova, I. Astrelin, O. Melnichuk. (2018). A comparison of carbon-containing and clay sorption materials and (nano)composites based on them. Norwegian Journal of development of the International Science, 25, 19-27. (Особистий внесок здобувача: обговорення результатів, написання та подання статті).
6. Kyrii S., Krimets G., Kosogina I., Astrelin I., Fedorenko O. Applying AOPs for antibiotics excraction from wastewater. (2019). Norwegian Journal of

development of the International Science, 26, 26-31. (Особистий внесок здобувача: обговорення результатів, написання та подання статті).

7. Патент України на корисну модель № 90780 Україна, МПК (2006.01) C02F 11/14. Спосіб отримання реагенту з червоних шламів для очищення стічних вод: Нечипорук С.О., Косогіна І.В., Астрелін І.М., Верещук Н.В. Заявка № u201315599 від 31.12.2013. Опубл. 10.06.2014, Бюл. №11. (Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні формули винаходу).

8. Нечипорук С.О., Косогіна І.В. (2014). Отримання реагенту з червоних шламів для очищення стічних вод. Збірка тез доповідей V Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю “Вода в харчовій промисловості”, Одеса, 135 –136.

9. Нечипорук С.О., Косогіна І.В., Кирієнко О.Ю. (2014). Використання в технології водоочищення реагенту синтезованого з відходів. Збірка тез доповідей V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 190.

10. Кирій С.О., Косогіна І.В., Коновалова А.С. (2015). Вплив тривалості коагуляції на ефективність очищення стічних вод. Збірка тез доповідей Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології”, Дніпропетровськ, 33 – 34.

11. Kyrii S., Kosogina I., Astrelin I. (2015). Investigation duration of coagulation treatment on the recovery of organic components from wastewater. Сборник материалов Международной научно-практической конференции “Вода для жизни”, Чкалов, Таджикистан, 124–125.

12. Кирій С.О., Косогіна І.В., Носік В.В. (2016). Застосування коагуляційного реагенту, отриманого з промислових відходів у технології водоочищення. Збірка матеріалів III Міжнародної науково-практичної конференції “Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти”, Київ, 94 - 96.

13. Кирий С.О., Косогіна І.В., Ободенко Л.С. (2016). Використання сорбенту синтезованого з промислових відходів у технології водоочищення. Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 196.

14. Кирий С.О., Косогіна І.В., Ободенко Л.С. (2016). Новий коагуляційний реагент у технології очищення стічних вод. Збірка тез доповідей I Всеукраїнської науково-методичної конференції “Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи”, Шостка, 28–29.

15. Кирий С.О., Астрелін І.М., Косогіна І.В. (2016). Новий ефективний сорбент для видалення барвників зі стічних вод. Збірка матеріалів IV Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні і прикладні та промислові аспекти» “Чиста вода 2016”, Київ, 103-104.

16. Кирий С.О., Косогіна І.В. (2017). Дослідження нового реагенту синтезованого з відходів алюмінієвої промисловості «червоний шлам». Збірка тез доповідей VIII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів, Одеса, 75-77.

17. Кирий С.О., Косогіна І.В., Ободенко Л.С. (2017). Модифікація активованого вугілля компонентами червоного шламу. Перший том збірника тез доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», Дніпро, 54-55.

18. Косогіна І.В., Астрелін І.М., Кирий С.О., Носик В.В. (2017). Синтез композиционных сорбентов из активированного угля и отходов глиноземных производств. Сборник Материалов V Международного Водного Форума «Водные ресурсы и климат», 2 ч, Беларусь, Минск, 83 - 87.

19. Кирий С.О., Косогіна І.В., Нечипорук Д.О. (2017). Перевірка ефективності сорбційних матеріалів, отриманих на основі “червоного шламу”. Proceedings of the V International Scientific and Technical Conference “Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects”, Kyiv, 124-125.

20. Kyrii S., Maletskyi Z. (2017). Influence of synthesis conditions on properties of Al-based fine particle adsorbent. Book of abstracts III Ukrainian-Polish

scientific conference “Membrane and sorption processes and technologies”, Kyiv, 162-163.

21. Кирій С.О., Косогіна І.В., Нечипорук Д.О. (2018). Перевірка ефективності сорбційного матеріалу, модифікованого відходами глиноземних виробництв. Збірка тез доповідей VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 104.

22. Kyrii S., Maletskyi Z. (2018). NOM adsorption by Heated Aluminum Oxide Particles (HAOP) obtained at different temperature, pH and synthesis time. Book of abstracts II International Scientific and Technical Conference “Future prospects and reality towards waterproofing technologies”, Kyiv, 114-116.

23. Svitlana Kyrii, Iryna Kosogina. (2018). Study of activated carbon modified with red mud. Book of abstracts 4th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST 2018) & 2nd International Conference on Innovations in Natural Science and Engineering, Kiev, 112.

24. Кирій С.О., Косогіна І.В., Нечипорук Д.О. (2018). Дослідження реагенту водоочищення синтезованого з відходів глиноземних виробництв на стічних водах забруднених барвниками. Збірка матеріалів IV Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», Шостка, 140-143.

25. S.O. Kyrii, D.O. Nechyporuk, I.V. Kosogina, T.A. Dontsova. (2019). Studying the red mud properties as sorbent. Международная конференция «Современные тенденции в развитии водоснабжения и водоотведения», посвященная 145-летнему юбилею УП «Минскводоканал» 13-14 февраля 2019 года.

26. S.O. Kyrii, I.V. Kosogina, M.P. Osmuk, K.V. Okhrimenko. (2019). The study of copper removal by activated carbon modified with red mud. International Scientific and Technical Conference of Young Scientists “Innovation Materials and Technologies”, Republic of Belarus, Minsk, 166-168.

Додаток Г

Акти випробувань та впроваджень

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Декан
 хіміко-технологічного факультету
 КПІ ім. Ігоря Сікорського
 Астрелін І.М.
 «19» 07 2017 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Директор
 ТОВ «ЛІТО»
 ЛЮБІМОВ С.Ф.
 «19» 07 2017 р.

АКТ
 ДОСЛІДНОГО ВИПРОБУВАННЯ

зразків сорбційного композитного реагенту з активованого вугілля та відходів глиноземних виробництв «червоний шлам» для видалення органічних поллютантів різного походження

Ми, що нижче підписалися, аспірант кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології (ТНР, В та ЗХТ) Кириї С.О., к.т.н., доцент кафедри ТНР, В та ЗХТ Косогіна І.В., к.т.н., асистент кафедри ТНР, В та ЗХТ Кримець Г.В., магістрант кафедри ТНР, В та ЗХТ Носік В.В. від Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (КПІ ім. Ігоря Сікорського) та директор Любімов С.Ф., експерт-технолог Гнатко В.І. від ТОВ «ЛІТО» склали цей акт в тому, що було проведено дослідне випробування зразку сорбційного композитного реагенту отриманого з активованого вугілля та відходів глиноземних виробництв «червоний шлам» (1 кг), що використаний для видалення органічних поллютантів природного (природних органічних речовин (натрієва соль гумінових кислот)) та синтетичного походження (барвник «Активний яскраво-блакитний КХ», поверхнево-активна речовина ОП-10).

Технологія очищення полягала у пропусканні забрудненої води через колонку, завантажену сорбентом в розрахунку 1 кг сорбційного композитного реагенту на 1 м³ забрудненої води. В результаті обробки досягнуто ефективність видалення забрудників, яку представлено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Ефективність видалення забрудників

Забрудник	Концентрація до очищення, мг/дм ³	Концентрація після очищення, мг/дм ³	Ступінь очищення, %
Природні органічні речовини	8	0,11	98,6
Барвник «Активний яскраво-блакитний КХ»	10	0,2	98,0
Поверхнево-активна речовина ОП-10	10	0,2	98,0

За даною схемою оброблено 1000 м³ забруднених вод. Таким чином ефективність очищення води досягла 98 %, що свідчить про високу ефективність отриманого модифікаційного сорбенту у технології водоочищення.

Висновок: вважати, що дослідний зразок сорбційного композитного реагенту отриманого з активованого вугілля та відходів глиноземних виробництв «червоний шлам» випробувано в умовах наближених до промислового застосування і може бути рекомендовано до розширеного випробування та впровадження для очищення стічних вод, забруднених органічними поллютантами різного походження.

Від ТОВ «ЛІТО»
 Любімов С.Ф.
 Гнатко В.І.

Від НТУУ «КПІ імені І. Сікорського»
 С.О. Кириї
 І.В. Косогіна
 Г.В. Кримець
 В.В. Носік

Продовж. дод. Г

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Декан
 хіміко-технологічного факультету
 КПІ ім. Ігоря Сікорського
 Астрелін І.М.
 «10» / 10 / 2017 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Директор
 ТОВ «ЛІТО»
 Любимов Є.Ф.
 «10» / 10 / 2017 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ
дослідного зразка – партії сорбційного композитного реагенту з
активованого вугілля та відходів глиноземних виробництв «червоний шлам»
для видалення органічних поллютантів природного походження на
Миколаївській ТЕС

Ми, що нижче підписалися, аспірант кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології (ТНР, В та ЗХТ) Кириї С.О., к.т.н., доцент кафедри ТНР, В та ЗХТ Косогіна І.В., к.т.н., асистент кафедри ТНР, В та ЗХТ Кримець Г.В., магістрант кафедри ТНР, В та ЗХТ Ободенко Л.С. від Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (КПІ ім. Ігоря Сікорського) та директор Любимов Є.Ф. від ТОВ «ЛІТО» склали цей акт в тому, що було проведено випробування та впровадження технології очищення води, забрудненої природними органічними речовинами на Миколаївській ТЕС з метою їх видалення. Очищенню підлягала вода забруднена природними органічними речовинами концентрацією 8 мгРт/дм³ та колірністю 104 мгРт/дм³.

Технологія очищення полягала у пропусканні забрудненої води через колонку, завантажену сорбційним композитним реагентом в розрахунку 1 кг на 1 м³ води. В результаті обробки забрудненої води досягнуто ефективність видалення забрудника на 98,6 % (таблиця 1).

Таблиця 1 – Ефективність застосування сорбційного реагенту

Забрудник	Концентрація до очищення, мг/дм ³	Концентрація після очищення, мг/дм ³	Ступінь очищення, %
Природні органічні речовини	8	0,11	98,6

За даною схемою оброблено 1000 м³ забруднених вод. Таким чином ефективність очищення води досягла 98,6 %, що свідчить про високу ефективність отриманого сорбційного композитного реагенту з відходів глиноземних виробництв «червоний шлам» у технології водоочищення.

Висновок: вважати, що дослідний зразок – партія сорбційного композитного реагенту отриманого з активованого вугілля та відходів глиноземних виробництв «червоний шлам», впроваджено в реальних умовах функціонування виробництва і може бути рекомендовано до розширеного впровадження для очищення вод забруднених органічними поллютантами природного та синтетичного походження.

Від ТОВ «ЛІТО»
 Любимов Є.Ф.

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського
 С.О. Кириї
 І.В. Косогіна
 Г.В. Кримець
 Л.С. Ободенко

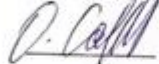
Продовж. дод. Г

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова Методичної комісії ХТФ

Доцент, канд. тех. наук

О.В. Сангінова

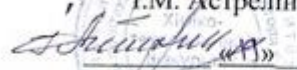
 «22» 09 2017 р.

«ПОГОДЖЕНО»

Декан ХТФ

Професор, д.т.н.

І.М. Астрелін

 «22» 09 2017 р.



АКТ

впровадження у навчальний процес лабораторної роботи


«Очищення стічних вод від органічних сполук сорбційним реагентом на основі відходів глиноземних виробництв»

Ми, що нижче підписалися, засвідчуємо, що лабораторна робота **«Очищення стічних вод від органічних сполук сорбційним реагентом на основі відходів глиноземних виробництв»**, розроблена аспірантом кафедри ТНР,В та ЗХТ Кириї Світланою Олександрівною та доцентом кафедри ТНР,В та ЗХТ Косогіною Іриною Володимирівною, повністю забезпечена як методично, так і матеріально, і може бути використана для навчального процесу в рамках лабораторного практикуму кредитного модулю «Технологія та обладнання очищення стічних вод» для магістрів Іго р.н. ХТФ, спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія.

 Розробники
 аспірант каф. ТНР,В та ЗХТ

 С.О. Кирий

доцент, к.т.н

 І.В. Косогіна

 Заст. зав. кафедрою з метод. роботи
 доцент, к.т.н.

 А.Л. Концевой

Секретар кафедри ТНР,В та ЗХТ

 Т.І. Обушенко

 В.о. зав. кафедри
 ТНР,В та ЗХТ
 доцент, к.т.н.

 Н.М. Толстопалова

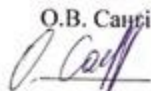
Продовж. дод. Г

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова Методичної комісії ХТФ

Доцент, канд. тех. наук

О.В. Сангінова


 02 09 2017 р.

«ПОГОДЖЕНО»

Декан ХТФ

Професор, д.т.н.

І.М. Астрелін


 02 09 2017 р.

АКТ

впровадження у навчальний процес лабораторної роботи

«Дослідження впливу основних параметрів на ефективність коагуляції та визначення оптимальної дози коагулянту на основі відходів глиноземних виробництв»

Ми, що нижче підписалися, засвідчуємо, що лабораторна робота «Дослідження впливу основних параметрів на ефективність коагуляції та визначення оптимальної дози коагулянту на основі відходів глиноземних виробництв», розроблена аспірантом кафедри ТНР,В та ЗХТ Кирій Світланою Олександрівною, доцентом кафедри ТНР,В та ЗХТ Косогіною Іриною Володимирівною, повністю забезпечена як методично, так і матеріально, і може бути використана для навчального процесу в рамках лабораторного практикуму кредитного модулю «Технологія та обладнання очищення стічних вод» для магістрів Іго р.н. ХТФ, спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія.

Розробники:
аспірант каф. ТНР,В та ЗХТ



С.О. Кирій

доцент, к.т.н.



І.В. Косогіна

Заст. зав. кафедрою з метод. роботи
доцент, к.т.н.



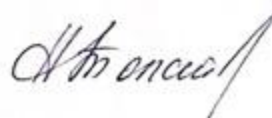
А.Л. Концевой

Секретар кафедри ТНР,В та ЗХТ



Т.І. Обушенко

В.о. зав. кафедри
ТНР,В та ЗХТ
доцент, к.т.н.



Н.М. Толстопалова