

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

ХІМІКО -ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН
ТА ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ "

На правах рукопису"
УДК _543:628.3

«До захисту допущено»

В.о.завідувача кафедри

Толстопалова Н.М.

(підпис) (ініціали, прізвище)

“ ” 2016 р.

МАГІСТЕРСЬКА ДИСЕРТАЦІЯ

зі спеціальності 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин
(код та назва спеціальності)

на тему: Сорбенти на основі відходів глиноземних виробництв

Студент групи ХН – 41 м
(шифр групи)
(підпис)

Кирієнко Ольга Юріївна
(прізвище, ім'я, по батькові)

Науковий керівник к.т.н., доц. Косогіна І. В.
(вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали)

(підпис)

Консультанти:

(назва розділу ДР) (вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали)

(підпис)

Рецензент _____
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних
посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2016

Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”

Факультет хіміко-технологічний
(повна назва)

Кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології
(повна назва)

Освітньо-кваліфікаційний рівень магістр
Напрямок підготовки 6.051301 Хімічна технологія
(шифр і назва)

Спеціальність 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

Толстопалова Н.М. _____
(прізвище ініціали) (підпис)
“ ____ ” _____ 2016 р.

З А В Д А Н Н Я
НА МАГІСТЕРСЬКУ ДИСЕРТАЦІЮ СТУДЕНТУ

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Сорбенти на основі відходів глиноземних виробництв

Науковий керівник к.т.н., доц. Косогіна І. В.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від “ 08 ” квітня 2016 року № 1314 с

2. Строк подання студентом дисертації 17 червня 2016 р.

3. Об'єкт дослідження: процес синтезу сорбенту з відходів глиноземних виробництв; закономірності застосування отриманого сорбенту у технології очищення стічних вод.

4. Предмет дослідження: “червоний шлам” – відходи Миколаївського глиноземного заводу; сорбент, синтезований на основі “червоного шламу” та активованого вугілля.

- 5. Перелік питань, які потрібно розробити: синтез сорбентів на основі «червоного шламу», їх використання в технології водоочищення та порівняння ефективності з активованим вугіллям.
- 6. Перелік ілюстративного матеріалу презентація: предмет і об’єкт дослідження, основні методики, результати експерименту та їх математична обробка, висновки.
- 7. Перелік публікацій: 1 стаття і 5 тез доповідей на міжнародних конференціях

Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	Завдання прийняв

Дата видачі завдання 01 лютого 2016 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів роботи	Примітка

Студент _____
(підпис) (прізвище та ініціали)

Науковий керівник роботи _____
(підпис) (прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 96 с., 28 рис., 8 табл., 6 додатків, 67 посилань.

На сьогоднішній день дослідження можливостей синтезу сорбентів з відходів глиноземних виробництв для очищення стічних вод набувають все більшої популярності.

Метою дослідження є синтез сорбенту з відходів глиноземних виробництв; встановлення типу моделі сорбції сульфанілової кислоти, сполук міді та сульфанілової кислоти в присутності сполук міді на синтезованому сорбенті; розрахунок кількісних характеристик процесу адсорбції та порівняння з кількісними характеристиками процесу адсорбції на активованому вугіллі.

Об'єкт дослідження: процес синтезу сорбенту з відходів глиноземних виробництв; закономірності застосування отриманого сорбенту у технології очищення стічних вод.

Предмет дослідження: “червоний шлам” – відходи Миколаївського глиноземного заводу; сорбент, синтезований на основі “червоного шламу” та активованого вугілля.

Метод дослідження – експериментальний, що включає дослідження процесів сорбції сульфанілової кислоти, сполук міді та сульфанілової кислоти в присутності сполук міді на синтезованому сорбенті шляхом встановлення кількісних характеристик процесів адсорбції; дослідження впливу тривалості адсорбції та дози адсорбенту на ступінь вилучення забрудників; дослідження характеристик синтезованого сорбенту (кількості нанесеного оксида феруму (III), сумарного об'єму пор, питомої площі поверхні, об'єму адсорбційного простору, об'єму макропор).

«ЧЕРВОНИЙ ШЛАМ», ВІДХОДИ, СОРБЕНТ НА ОСНОВІ «ЧЕРВОНОГО ШЛАМУ», АДСОРБЦІЯ, СУЛЬФАНІЛОВА КИСЛОТА, МІДЬ, МОДЕЛЬ ЛЕНГМЮРА

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка 96 с., 28 рис., 8 табл., 6 приложений, 67 ссылок.

На сегодняшний день исследования возможностей синтеза сорбентов из отходов глиноземных производств для очистки сточных вод приобретают все большую популярность.

Целью исследования является синтез сорбента из отходов глиноземных производств установка типа модели сорбции сульфаниловой кислоты, соединений меди и сульфаниловой кислоты в присутствии соединений меди на синтезированном сорбенте; расчет количественных характеристик процесса адсорбции и их сравнение с количественными характеристиками процесса адсорбции на активированном угле.

Объект исследования: процесс синтеза сорбента из отходов глиноземных производств; закономерности применения полученного сорбента в технологии очистки сточных вод.

Предмет исследования: "красный шлам" - отходы Николаевского глиноземного завода; сорбент, синтезированный на основе "красного шлама" и активированного угля.

Метод исследования - экспериментальный, включает исследования процессов сорбции сульфаниловой кислоты, соединений меди и сульфаниловой кислоты в присутствии соединений меди на синтезированном сорбенте путем установления количественных характеристик процессов адсорбции; исследования влияния продолжительности адсорбции и дозы адсорбента на степень извлечения загрязнителей; исследования характеристик синтезированного сорбента (количества нанесенного оксида железа (III), суммарного объема пор, удельной площади поверхности, объема адсорбционного пространства, объема макропор).

«КРАСНЫЙ ШЛАМ», ОТХОДЫ, СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ «КРАСНОГО ШЛАМА», АДСОРБЦИЯ, СУЛЬФАНИЛОВАЯ КИСЛОТА, МЕДЬ, МОДЕЛЬ ЛЕНГМЮРА

ABSTRACT

Explanatory note: 96 p., 28 figures, 8 tables, 6 application, 67 references.

Today research opportunities synthesis of sorbents from waste alumina production for wastewater treatment are becoming more popular.

The purpose of the study is a synthesis of alumina sorbent waste production; installation type model sorption sulfanilic acid, copper compounds, sulfanilic acid in the presence of copper on the synthesized sorbent; calculation of quantitative characteristics of the process of adsorption and comparison of quantitative characteristics of the process of adsorption on activated carbon.

The object of study: the process of synthesis of alumina sorbent from waste production; use patterns resulting in sorbent technology for wastewater treatment.

Purpose of the study: "red mud" - waste Mykolayiv Alumina Plant; sorbent synthesized based on the "red mud" and activated carbon.

The method of research - experimental research processes including sorption sulfanilic acid and copper compounds, sulfanilic acid in the presence of copper in sorbent synthesized by setting quantitative characteristics of adsorption processes; study of the effect duration of adsorption and adsorbent dosage on the degree of removal of pollutants; study the characteristics of the synthesized sorbent (amount deposited oxide of iron (III), the total volume of pores, specific surface area, volume adsorption space volume macropores).

**"RED MUD" WASTE, SORBENT BASED ON "RED MUD" ADSORPTION
SULFANILIC ACID, COPPER, LANGMUIR MODEL**

ЗМІСТ

Вступ	12
1 Сучасний стан проблеми створення сорбентів на основі відходів глиноземних виробництв	13
1.1 «Червоний шлам» як побічний продукт виробництва глинозему	13
1.2 Хімічний склад «червоного шламу»	14
1.3 Гранулометричний та мінеральний склад «червоного шламу»	16
1.4 Використання сорбентів на основі «червоного шламу» для очищення стічних вод	16
1.4.1 Видалення катіонів металів за допомогою сорбентів на основі «червоного шламу»	17
1.4.2 Видалення барвників за допомогою сорбентів на основі «червоного шламу»	21
1.4.3 Видалення фенолу за допомогою сорбентів на основі «червоного шламу»	22
1.4.4 Видалення неорганічних аніонів за допомогою сорбентів на основі «червоного шламу»	23
1.4.5 Переваги та недоліки застосування сорбентів на основі «червоного шламу»	25
1.5 Модифікація активованого вугілля	26
1.5.1 Модифікація кислотних властивостей активованого вугілля	28
1.5.2 Кислотна обробка	30
1.5.3 Основна обробка активованого вугілля	32
1.5.4 Модифікація фізичних характеристик активованого вугілля	33
1.5.5 Біосорбція	34
1.5.6 Поверхнева модифікація активованого вугілля	35
1.5.7 Просочування активованого вугілля	35

2 Обґрунтування і вибір теоретичних та експериментальних методів дослідження поставлених задач	38
2.1 Об'єкти та предмети дослідження.....	38
2.1.1 «Червоний шлам»	38
2.1.2 Активоване вугілля марки Filtrasorb 300.....	39
2.1.3 Сорбент на основі активованого вугілля марки F 300 та «червоного шламу».....	39
2.1.4 Модельний розчин стічної води з концентрацією сульфанілової кислоти 50 ммоль/дм ³	40
2.1.5 Модельний розчин стічної води з концентрацією сполук міді 1 г/дм ³	41
2.2 Методики дослідження	42
2.2.1 Методика синтезу сорбенту на основі «червоного шламу» та активованого вугілля марки F 300	42
2.2.2 Методика підготовки сорбенту.....	44
2.2.3 Методика побудови ізотерм сорбції сульфанілової кислоти на активованому вугіллі марки F 300 та сорбенті на основі «червоного шламу»...	44
2.2.4 Методика визначення впливу тривалості процесу сорбції на ефективність вилучення сульфанілової кислоти за допомогою активованого вугілля марки F 300 та сорбента на основі «червоного шламу»	45
2.2.5 Методика визначення впливу маси активованого вугілля марки F 300 на ступінь вилучення сульфанілової кислоти.....	45
2.2.6 Методика визначення впливу маси сорбента на основі «червоного шламу» на ступінь вилучення сульфанілової кислоти	46
2.2.7 Методика визначення впливу початкової концентрації сульфанілової кислоти на ефективність вилучення сульфанілової кислоти за допомогою активованого вугілля марки F 300 при раціональних умовах	46

2.2.8 Методика визначення впливу початкової концентрації сульфанілової кислоти на ефективність вилучення сульфанілової кислоти за допомогою синтезованого сорбенту при раціональних умовах.....	46
2.2.9 Методика визначення залишкової концентрації сульфанілової кислоти.....	47
2.2.10 Методика побудови ізотерм сорбції сполук міді на активованому вугіллі марки F 300 та сорбенті на основі «червоного шламу».....	47
2.2.11 Методика визначення впливу тривалості процесу сорбції на ефективність вилучення міді за допомогою активованого вугілля марки F 300 та сорбента на основі «червоного шламу».....	48
2.2.12 Методика визначення впливу маси активованого вугілля марки F 300 на ступінь вилучення міді.....	48
2.2.13 Методика визначення впливу маси синтезованого сорбенту на ступінь вилучення міді.....	49
2.2.14 Методика визначення впливу рН на ступінь вилучення міді	49
2.2.15 Методика визначення впливу початкової концентрації міді на ефективність вилучення міді за допомогою активованого вугілля марки F 300 при раціональних умовах.....	50
2.2.16 Методика визначення впливу початкової концентрації міді на ефективність вилучення міді за допомогою сорбенту на основі «червоного шламу» при раціональних умовах.....	50
2.2.17 Методика визначення залишкової концентрації міді методом добавок.....	51
2.2.18 Методика побудови ізотерм сорбції сульфанілової кислоти в присутності міді на активованому вугіллі марки F 300 та сорбенті на основі «червоного шламу»	51
2.2.19 Методика визначення кількості нанесеного оксида феруму (III) ...	52

2.2.20 Методика визначення сумарного об'єму пор активованого вугілля та сорбенту на основі «червоного шламу» 53

2.2.21 Методика визначення питомої поверхні активованого вугілля та сорбенту на основі «червоного шламу»..... 55

2.3 Обладнання 57

2.3.1 Спектрофотометр UV-4802 з подвійним променем 57

2.3.2 Апарат АБУ-6 для струшування рідин в колбах 57

2.3.3 Шафа сушильна вакуумна ШСВ-45 58

3 Результати експериментальних досліджень **Ошибка! Закладка не определена.**

3.1 Видалення сульфанілової кислоти з модельних розчинів стічних вод за допомогою активованого вугілля марки F 300 та сорбенту на основі «червоного шламу» **Ошибка! Закладка не определена.**

3.1.1 Ізотерма сорбції сульфанілової кислоти на активованому вугіллі марки F 300 **Ошибка! Закладка не определена.**

3.1.2 Ізотерма сорбції сульфанілової кислоти на сорбенті на основі «червоного шламу» **Ошибка! Закладка не определена.**

3.1.3 Вплив тривалості процесів сорбції на значення рівноважної концентрації сульфанілової кислоти під час сорбції на активованому вугіллі марки F 300 та сорбенті на основі «червоного шламу» **Ошибка! Закладка не определена.**

3.1.4 Вплив маси активованого вугілля марки F 300 та сорбента на основі «червоного шламу» на ефективність вилучення сульфанілової кислоти **Ошибка! Закладка не определена.**

3.2 Видалення сполук міді з модельних розчинів стічних вод за допомогою активованого вугілля марки F 300 та сорбенту на основі «червоного шламу» **Ошибка! Закладка не определена.**

3.2.1 Ізотерма сорбції сполук міді **Ошибка! Закладка не определена.**

3.2.2 Вплив тривалості процесу сорбції на значення рівноважних концентрацій сполук міді під час сорбції за допомогою активованого вугілля марки F 300 та сорбента на основі «червоного шламу» **Ошибка! Закладка не определена.**

3.2.3 Вплив маси активованого вугілля марки F 300 та сорбента на основі «червоного шламу» на ефективність вилучення сполук міді **Ошибка! Закладка не определена.**

3.2.4 Вплив маси рН середовища на ефективність вилучення сполук Cu^{2+} **Ошибка! Закладка не определена.**

3.2.5 Вплив початкової концентрації міді на ефективність вилучення міді за допомогою активованого вугілля та сорбенту на основі «червоного шламу» при раціональних умовах..... **Ошибка! Закладка не определена.**

3.3 Видалення сульфанілової кислоти з модельних розчинів стічних вод в присутності сполук міді за допомогою активованого вугілля марки F 300 та сорбенту на основі «червоного шламу»..... **Ошибка! Закладка не определена.**

3.3.1 Ізотерма сорбції сульфанілової кислоти **Ошибка! Закладка не определена.**

3.3.2 Ізотерма сорбції сполук міді **Ошибка! Закладка не определена.**

3.4 Кількість нанесеного оксида феруму (III) **Ошибка! Закладка не определена.**

3.5 Сумарний об'єм пор активованого вугілля та сорбенту на основі «червоного шламу» **Ошибка! Закладка не определена.**

3.6 Питома поверхня активованого вугілля та сорбенту на основі «червоного шламу» **Ошибка! Закладка не определена.**

4 Опис технологічної схеми виробництва сорбенту на основі «червоного шламу» та активованого вугілля **Ошибка! Закладка не определена.**

Висновки 59

Перелік посилань 62

Додатки.....94

ВСТУП

На сьогоднішній день дослідження можливостей синтезу сорбентів з відходів глиноземних виробництв для очищення стічних вод набувають все більшої популярності. «Червоний шлам», як побічний продукт процесу переробки бокситів в глинозем, є джерелом цінних компонентів, а саме Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , TiO_2 , Na_2O та елементів-домішок, є основою для таких досліджень. Незважаючи на високу ефективність сорбентів на основі «червоного шламу», на сьогоднішній день технологія очищення стічних вод від забрудників за допомогою таких сорбентів знаходиться на стадії розробки.

Основними причинами цього є проблеми, пов'язані з використанням сорбентів на основі «червоного шламу», такі як: дрібний розмір частинок «червоного шламу», складна хімічна будова «червоного шламу», висока лужність «червоного шламу», проблема адаптації технології отримання сорбентів для «червоних шламів» різного складу.

Таким чином, синтез сорбенту на основі «червоного шламу» без вищезазначених недоліків є актуальним.

Метою дослідження є синтез сорбенту з відходів глиноземних виробництв; встановлення типу моделі сорбції сульфанілової кислоти, сполук міді та сульфанілової кислоти в присутності сполук міді на синтезованому сорбенті; розрахунок кількісних характеристик процесу адсорбції та порівняння з кількісними характеристиками процесу адсорбції на активованому вугіллі.

Задачами дослідження є: порівняння ізотерм сорбції сульфанілової кислоти, сполук міді та сульфанілової кислоти в присутності сполук міді на синтезованому сорбенті та активованому вугіллі; визначення кількісних характеристик процесу сорбції за допомогою моделей Ленгмюра, Фрейндліха, Тьомкіна та Дубініна-Радушкевича; встановлення типу моделі, яка найкраще описує процес сорбції сульфанілової кислоти, сполук міді та сульфанілової кислоти в присутності сполук міді на синтезованому сорбенті та активованому вугіллі; дослідження впливу тривалості сорбції та дози сорбенту на ефективність вилучення сульфанілової кислоти та сполук міді; визначення характеристик синтезованого сорбенту: кількості нанесеного оксида феруму (III), сумарного об'єму пор, питомої площі поверхні, об'єму адсорбційного простору, об'єму макропор.

1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ СТВОРЕННЯ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ГЛИНОЗЕМНИХ ВИРОБНИЦТВ

1.1 «Червоний шлам» як побічний продукт виробництва глинозему

«Червоний шлам» - побічний продукт промислового процесу переробки бокситів у глинозем. В залежності від якості бокситу і особливостей його переробки утворений «червоний шлам» містить оксиди металів Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , TiO_2 , Na_2O , а також елементи-домішки: Cu , Be , B , S , Co , Ga , Sc , La , Ce , Mo , Y , Ni , As , Pb , Hg , Cd , Cr , Ba , Zn , Mn . Виробництво однієї тони глинозему супроводжується утворенням 1,2 - 2 т «червоного шламу».

Щорічно у світі виробляється близько 70 млн т «червоного шламу», з них 0,7 млн т в Греції, 2 млн т в Індії, 30 млн т в Австралії і майже 30 млн т в Китаї [1].

Оскільки задовільного методу переробки «червоного шламу» досі не знайдено; він в величезних кількостях накопичується в шламосховищах, що може призвести до аварій та катастроф.

Прикладом таких аварій може бути аварія на алюмінієвому заводі в Угорщині - екологічна катастрофа, яка сталася 4 жовтня 2010 на великому заводі Ajkai Timfoldgyar Zrt з виробництва алюмінію в районі міста Айка, в 160 кілометрах від Будапешта. В результаті вибуху на заводі була зруйнована гребля, стримуюча резервуар з отруйними відходами. Таким чином, відбувся витік приблизно 1,1 мільйона кубометрів «червоного шламу». В результаті прориву греблі затопленими виявилися території трьох областей (Веспрем, Ваш і Дьйор-Мошон-Шопрон). У районі лиха угорською владою було оголошено надзвичайний стан. Станом на 5 листопада 2010 року жертвами аварії стали десять осіб. Загальна кількість постраждалих в результаті розливу отрутохімікатів перевищила 140 осіб [2].

В Миколаївській області стався витік на глиноземному заводі. Прорвало сховище, в результаті стався викид «червоного шламу». Через морози він перетворився в пил, а через сильний вітер його рознесло по селам (2011 р.).

Крім того, шламосховища є потенційними джерелами забруднення поверхневих та ґрунтових вод.

«Червоний шлам» може бути сировиною для багатьох галузей промисловості (будівельної, металургійної, хімічної) та приносити певний прибуток. Під час використання шламу збільшується економічна ефективність основного виробництва та зменшується собівартість глинозему.

На сьогоднішній день все більшої популярності набувають дослідження можливостей використання «червоного шламу» для синтезу сорбентів для очищення стічних вод.

Однак розробка шляхів використання «червоного шламу» у якості сорбенту для вилучення забрудників зі стічних супроводжується рядом проблем, основними з яких є висока лужність (рН на рівні 10 - 13) та малі розміри частинок «червоного шламу», що значно ускладнює процеси відділення отриманих сорбентів від стічних вод. Крім того, «червоний шлам» має складний хімічний та мінералогічний склад, що значно збільшує кількість факторів, які впливають як на процеси синтезу сорбентів з «червоного шламу», так і на процеси очищення стічних вод за допомогою сорбентів на основі «червоного шламу».

1.2 Хімічний склад «червоного шламу»

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 сіліцію. Саме ці сполуки, оксид натрію, зв'язана волога, а також оксид кальцію, який спеціально вводиться в технологічний цикл визначають склад «червоного шламу» [3].

Незалежно від того, яким саме способом здійснюють процес виробництва глинозему, «червоний шлам» містить шість основних елементів – Si, Al, Fe, Ca, Ti, Na, а також наступний перелік мікроелементів, а саме K, Cr, V, Ba, Cu, Mn, Pb, Zn, P, F, S, As і ін. Основний хімічний склад «червоного шламу»,

утвореного при виробництві глинозему методом Байєра у різних країнах світу наведений в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Основний хімічний склад «червоного шламу», утвореного при виробництві глинозему у різних країнах світу [4]

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
Санада	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»	49,5	18,3	4,76	7,16	3,25	6,5

Вміст додаткових компонентів в «червоному шламі» Миколаївського глиноземного заводу наведено в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Вміст додаткових компонентів «червоного шламу» [4]

Вміст додаткових компонентів, %								
FeO	MgO	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	K ₂ O	MnO	ZrO ₂		
0,08	2,8	0,16	0,19	0,12	0,015	0,15		
Вміст елементів-домішок, %								
Sc	Cr	As	Cd	Ni	Co	Zn	Pb	Cu
0,05	0,38	0.00005	0,0056	0,013	0,004	0,011	0,006	0,004

1.3 Гранулометричний та мінеральний склад «червоного шламу»

Гранулометричний та мінеральний склад «червоного шламу» можуть значно відрізнятися, в залежності від якості бокситів і методів їх обробки.

Гранулометричний склад і питома поверхня «червоного шламу» залежать від чотирьох основних чинників: тонкості помелу бокситів, хімічного диспергування частинок бокситу в процесі автоклавного вилуговування, розміру утворених фаз та агрегації частинок шламу в процесі промивки та згущення під впливом коагулянтів-флокулянтів.

Основним компонентом байерівського шламу ТОВ «Миколаївський глиноземний завод» 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 $\text{A} - \text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$; $\text{B} - \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$); 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 ($\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{CO}_3)_2|\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), гідрогранат, вторинний карбонат, алюмогетит з вмістом алюмінію до 25 % (мол.), дисперсний гематит, рутил (TiO_2) [3].

1.4 Використання сорбентів на основі «червоного шламу» для очищення стічних вод

Використання «червоного шламу» у 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 1.1.

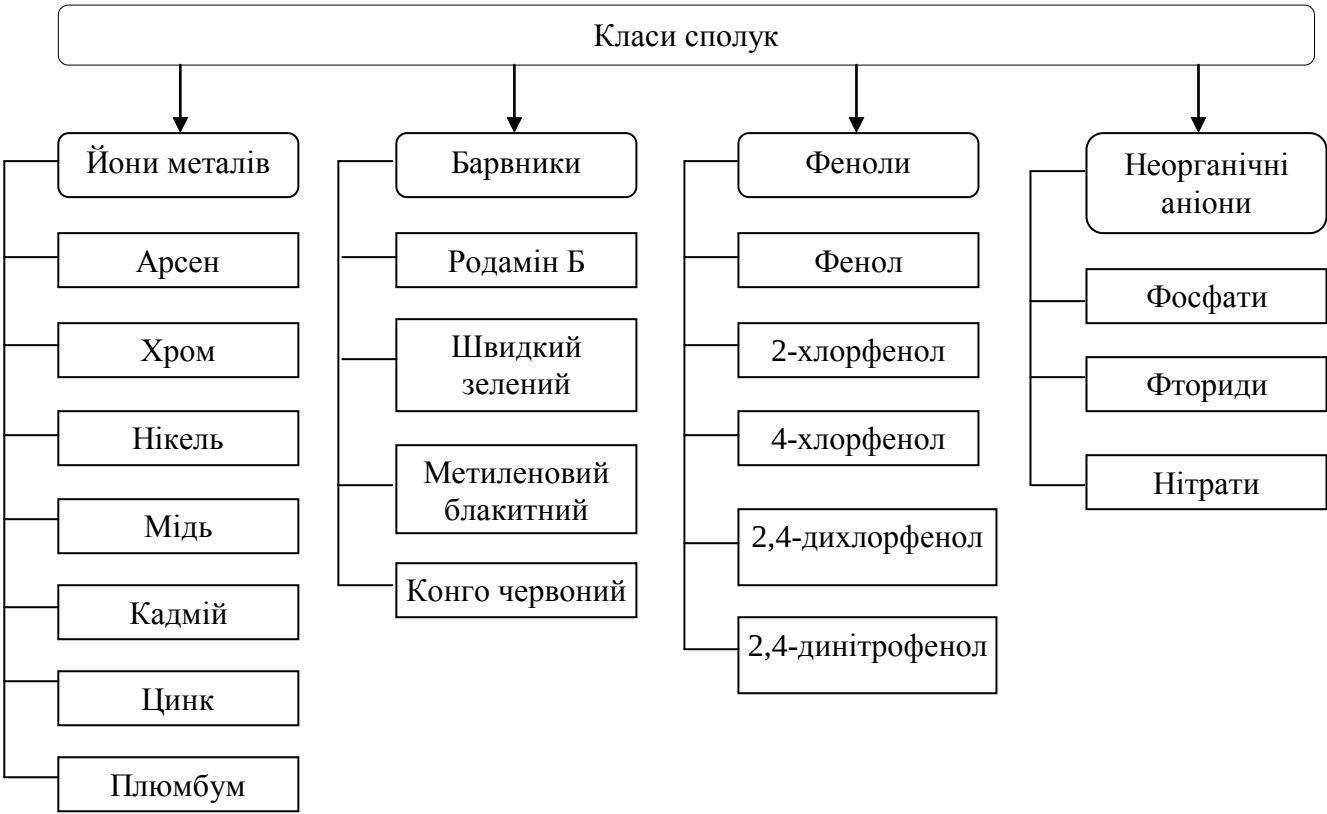


Рисунок 1.1 - Класи сполук, які можна видаляти з водних розчинів за допомогою «червоного шламу» [5].

1.4.1 Видалення катіонів металів за допомогою сорбентів на основі «червоного шламу»

Видалення сполук арсену за допомогою сорбентів на основі «червоного шламу»

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 можливість використання сорбентів на основі «червоного шламу» для видалення сполук арсену з водних розчинів.

В роботі [6] «червоний шлам» застосовували для видалення сполук As (III) і As (V) з води.

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 - $133,5 \text{ мкмоль/дм}^3$ (10 мг/дм^3), а доза «червоного шламу» - 20 г/дм^3 .

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 $6,86 \text{ мкмоль/дм}^3$ відповідно, при цьому процес адсорбції 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. Вчені прийшли до висновку, що природа сорбції сполук As (III) є фізичною, а сполук As (V) – хімічною.

В іншому дослідженні [7] з метою збільшення адсорбційної ємності «червоного шламу» були здійснені термообробка (за 200 , 400 , 600 і 800 °C впродовж 4 год) та кислотна обробка (HCl з концентрацією $2,00 \text{ моль/дм}^3$ при перемішуванні впродовж 2 год). Результати показали, що адсорбційна здатність «червоного шламу» може бути збільшена шляхом кислотної обробки.

Було виявлено, що збільшення концентрації хлоридної кислоти до $1,0 \text{ моль/дм}^3$ призвело до збільшення ефективності адсорбції. Підвищення ефективності адсорбції внаслідок кислотної обробки пояснюється вилуговуванням сполук содаліту, які, можливо, блокували активні центри неактивованого «червоного шламу». Видалення содаліту було підтверджено аналізом дифрактограми кислотно-активованого «червоного шламу». Обробка «червоного шламу» хлоридною кислотою з концентрацією більше, ніж $1,0 \text{ моль/дм}^3$ призводила до розчинення деяких дрібних частинок, що в свою чергу призводило до зменшення площі поверхні, і, як наслідок, до зменшення ефективності вилучення сполук арсену.

Активація «червоного шламу» хлоридною кислотою з концентрацією 0,25 і 0,50 моль/дм³ призводила до зниження адсорбційної здатності через блокування активних оксидних центрів кремнієвою кислотою.

Було виявлено, що 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, час контакту – 60 хв; температура - 25 °С.

Видалення сполук хрому за допомогою сорбентів на основі «червоного шламу»

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

Було вивчено можливість використання сорбентів на основі «червоного шламу» для видалення сполук хрому (VI) з водних розчинів [8].

Активованій «червоний шлам» було отримано шляхом розчиненням в кислоті з подальшим осадженням аміаком та висушуванням за 110° С.

Сорбція проводилась за рН 5,2 та температури 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 «червоного шламу» 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 рН 6.

Видалення сполук міді за допомогою сорбентів на основі «червоного шламу»

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 розвиватися при недостатньому надходженні цього елемента (1 мг/добу і менше), а поріг токсичності для людини дорівнює 200 мг/добу.

При надлишковому надходженні міді в організм людини відбувається функціональні розлади нервової системи (погіршення пам'яті, депресія, безсоння).

Вміст міді в питній воді не має перевищувати 1 мг/дм³.

Було вивчено можливість використання сорбентів на основі «червоного шламу» для видалення сполук міді з водних розчинів.

Максимальний ступінь видалення сполук міді спостерігався за рН 5,5 [9]; адсорбційна ємність сорбенту на основі «червоного шламу» склала 2,28 мг/г.

Було виявлено, що адсорбційна здатність сорбенту на основі «червоного шламу» збільшувалася зі збільшенням рН, а максимальне значення адсорбції було досягнуто при рН розчину 5,5. Це пояснюється поверхневою реакцією комплексоутворення під впливом електростатичної сил взаємодії між міддю і поверхнею адсорбенту.

Видалення сполук цинку та кадмію за допомогою сорбентів на основі «червоного шламу»

Було вивчено можливість використання сорбентів на основі «червоного шламу» для видалення сполук цинку та кадмію з водних розчинів [10].

«Червоний шлам» було оброблено перекисом водню за кімнатної температури протягом 24 год, промито дистильованою водою, висушено за температури 100 °С та охолоджено. Отриманий зразок було висушено в муфельній печі за температури 500 °С протягом 3 год.

Кінцевий сорбент мав кращі адсорбційні властивості в порівнянні з нативним «червоним шламом».

Високий ступінь видалення сполук Cd і Zn було досягнуто в області низьких концентрацій, в той час як за високих концентрацій ефективність адсорбції склала 60-65 % при значеннях рН 4,0 і 5,0 відповідно, дозі адсорбенту 10 г/дм^3 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.

1.4.2 Видалення барвників за допомогою сорбентів на основі «червоного шламу»

Було вивчено можливість використання сорбентів на основі «червоного шламу» для видалення барвників з водних розчинів.

Було проведено дослідження ефективності видалення Родаміну Б, Швидкого зеленого і Метиленового синього за допомогою сорбентів на основі «червоного шламу». Ступінь видалення Родаміну Б склав 92,5 %, Швидкого зеленого 94,0 %, Метиленового синього - 75,0 %. Найвищий ступінь вилучення Родаміну Б було досягнуто за рН 1,0; Швидкого зеленого – 7,0; Метиленового синього – 8,0 [11].

Зменшення питомої адсорбції барвників спостерігалось за наявності у вихідних розчинах катіонних і аніонних поверхнево-активних речовин. Встановлено, що десорбція барвників легко відбувається в присутності ацетону.

Також було проведено дослідження використання сорбентів на основі «червоного шламу» для видалення Конго червоного з водних розчинів [62]. За ізотермою Ленгмюра встановлено, що адсорбційна ємність «червоного шламу» склала 4,05 мг/г за рН 2,0. Дослідження показали, в основному адсорбція протікає за йонним механізмом.

В роботі [12] «червоний шлам», активований хлоридною кислотою, було використано для видалення Конго червоного з водних розчинів. Найефективніше процес адсорбції відбування за рН 7,0. Було виявлено, що

рівновага була досягнута протягом 90 хв. Адсорбційна ємність за барвником склала 7,08 мг/г.

«Червоний шлам» та летючу золу після попередньої термообробки (800 °С впродовж ночі) та кислотної активації (1 моль-екв/дм³ HNO₃ впродовж 24 год), було використано в якості адсорбенту для видалення Метиленового блакитного з водних розчинів [13]. Активація нітратною кислотою призвела до збільшення адсорбційної здатності летючої золи, та зниження адсорбційної здатності «червоного шламу». Це пояснюється тим, що під час температурної обробки зазнали розкладу деякі органічні і гідроксильні групи, які в основному були ефективними центрами для адсорбції. З іншого боку, обробка кислотою призводить до розчинення мінералів в золі і, отже, сприяє збільшенню обсягу пор і питомої площі поверхні, що призводить до збільшення адсорбційної здатності. У випадку активації «червоного шламу» нітратною кислотою, відбувається нейтралізація йонів гідроксиду, що сприяє підвищенню ступеня адсорбції барвника.

1.4.3 Видалення фенолу за допомогою сорбентів на основі «червоного шламу»

«Червоний шлам» також використовували для видалення фенолу, 2-хлорфенолу, 4-хлорфенолу і 2,4 дихлорфенол зі стічних вод [14]. 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 змінювався в межах від 94 до 97 %, в той час як ступінь вилучення 2-хлорфенолу і фенолу змінювався в межах 50-81%.

Було встановлено, що адсорбція має ендотермічний характер і описується як моделями Ленгмюра, так і моделями Фрейндліха.

Крім того «червоний шлам» було використано для адсорбції 2,4-динітрофенолу, при цьому ефективність видалення склала 95% [15].

Було проведено дослідження використанням нейтралізованого «червоного шламу» для видалення фенолу з водних розчинів. Для нейтралізації «червоний шлам» спочатку було суспендовано в дистильованій воді з масовим співвідношенням рідкої фази до твердої - 2: 1, а потім доведено до рН 8,0-8,5, після чого отриманий зразок було висушено. Експерименти показали, що максимальний ступінь видалення фенолу було досягнуто в широкому діапазоні рН 1-9 при часі контакту 10 год. Ємність моношару за ізотермою Ленгмюра склала 4,12 мг/г.

Також було розглянуто ефект конкуруючих йонів, таких як хлориди, сульфати та нітрати. Було виявлено, що ступінь сорбції фенолу зменшилася з 66% до 32% і 15% в присутності нітратів та сульфатів, відповідно. Тим не менш, підвищення концентрації йонів хлору не мало несприятливого впливу на адсорбцію фенолу за допомогою «червоного шламу».

В роботі [16] було розглянуто видалення фенолу з водного розчину з використанням активованого хлоридною кислотою «червоного шламу». Було виявлено, що максимальний ступінь видалення було отримано при рН нижче 8 і часові контакту 10 год. Адсорбційна ємність за моделлю Ленгмюра склала 8,156 мг/г. Було відмічено, що хемосорбція є визначальним процесом при видаленні фенолу активованим «червоним шламом».

1.4.4 Видалення неорганічних аніонів за допомогою сорбентів на основі «червоного шламу»

Неорганічні аніони є одним з важливих класів водних забруднювачів.

Було вивчено можливість використання сорбентів на основі «червоного шламу» для видалення різних неорганічних аніонів з водних розчинів

У роботі [17] ефективність видалення фосфору торфом знаходиться в межах від 17 до 21 %, а «червоним шламом» з додаванням до нього торфу - 95 %.

Поглинання фосфатів термо-кислотно-активованим «червоним шламом» досліджено у роботі [18]. Результати показали, що видалення фосфатів за

допомогою активованого хлоридною кислотою ($0,25 \text{ моль/дм}^3$) «червоного шламу» є найбільш ефективним.

Також була досліджена активація «червоного шламу» за температури 700°C протягом 2 год без кислотної обробки. Встановлено, що видалення фосфатів найбільш ефективно за рН 7. За ізотермою Ленгмюра було визначено ємність моношару: для термокисотно-активованого «червоного шламу» – $202,9 \text{ мг/г}$; для термічно активованого «червоного шламу» – $155,2 \text{ мг/г}$.

У роботі [19] «червоний шлам» було оброблено концентрованою сульфатною кислотою, відфільтровано, промито до рН 7, висушено залишок. Далі отриманий зразок було подрібнено, а потім застосовано для видалення фосфатів. При цьому було досліджено вплив співвідношення кислоти і шламу та час контакту між ними на ступінь видалення фосфатів. До 1 г «червоного шламу» додавали 20 см^3 концентрованої H_2SO_4 .

Видалення фторидів з водних розчинів з використанням нативного і активованого хлоридною кислотою «червоного шламу» також було вивчено [20]. Сорбційна здатність активованого «червоного шламу», в порівнянні з нативним, показала кращий результат. Максимальний ступінь видалення фторид-йонів було досягнуто за рН 5,5. Час, потрібний для встановлення рівноваги адсорбції, склав 2 год. Видалення фторид-йонів за допомогою сорбентів на основі «червоного шламу» був пояснено хімічною природою і специфічною взаємодією з оксидами металів на поверхні адсорбенту.

У роботі [21] було досліджено видалення нітратів з водних розчинів за допомогою нативного і активованого хлоридною кислотою «червоного шламу». Рівновага була досягнута за 60 хв. Адсорбційна ємність активованого «червоного шламу» була вища, ніж нативного, при цьому вона зменшується при рН вище 7. Адсорбційна ємність нативного і активованого хлоридною кислотою «червоного шламу» склала $1,859$ і $5,858 \text{ ммоль/г}$, 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 пояснюється хімічною природою «червоного шламу» і взаємодією між оксидами металів і нітрат-йонів на поверхні.

1.4.5 Переваги та недоліки застосування сорбентів на основі «червоного шламу»

Підсумовуючи вищесказане можна зробити висновок, що активований «червоний шлам» може бути використаний у якості сорбента для очищення стічних вод від йонів важких металів, неорганічних аніонів (нітратів, фосфатів, фторидів), органічних барвників, фенолу та фенолпохідних, а також 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 модельних розчинах стічних вод.

Незважаючи на високу 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 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 додаткове забруднення.

«Червоні шлами» з різних заводів-виробників глинозему значно відрізняються за своїм хімічним та фазово-мінералогічним складом, оскільки на різних заводах використовується бокситна руда різної якості та декілька технологій отримання глинозему. Через це процес отримання сорбенту на основі «червоного шламу» з певним набором характеристик з «червоних шламів» різних значно ускладнюється. До того ж, фазово-мінералогічний склад

«червоного шламу» значно залежить від тривалості зберігання в шламосховищі, що призводить до неоднорідності у складі «червоного шламу» навіть на одному й тому самому заводі.

Також «червоний шлам» має високу лужність, що вимагає додаткових витрат на нейтралізацію. Крім того, частинки «червоного шламу» мають дрібний розмір, що значно ускладнює процес відділення сорбентів на основі «червоного шламу» від розчинів стічних вод.

Таким чином, необхідно вирішити такі проблеми, пов'язані з використанням сорбентів на основі «червоного шламу», як дрібний розмір частинок, складна хімічна будова, висока лужність, проблема адаптації технології отримання сорбентів для «червоних шламів» різного складу.

Одним із шляхів вирішення цих проблем може бути вилучення з «червоного шламу» активних компонентів (оксидів металів) та їх нанесення на пористий гранульований носій. Це дозволить легко відділяти отриманий сорбент від розчинів стічних вод, вирішить проблему додаткового забруднення, оскільки сорбент буде містити тільки цільові компоненти, спеціально нанесені на пористий носій, та полегшить процес адаптації технології отримання сорбенту з «червоних шламів» різних заводів.

У якості пористого носія було вирішено використати активоване вугілля, завдяки таким його характеристикам, як велика площа питомої поверхні, та розвиненій внутрішній мікроструктурі. Крім того, важливою перевагою вибору у якості пористого носія активованого вугілля є можливість вибору марки активованого вугілля з певним гранулометричним складом.

1.5 Модифікація активованого вугілля

Активоване вугілля (АВ) – це ефективний адсорбент для видалення великої кількості органічних та неорганічних забрудників з рідкофазних чи газофазних середовищ. АВ широко використовується у якості адсорбенту для очищення стічних вод, завдяки великій площі питомої поверхні, що коливається від 500 до 1500 м²/г, добре розвиненій внутрішній мікропористій

структурі, а також наявності широкого спектру поверхневих функціональних груп [22]. На сьогоднішній день все більше вчених зацікавлені в модифікації активованого вугілля з метою збільшення кількості сполук, які можна видаляти за його допомогою та їх подальшої сорбції зі стічних вод.

Тому важливо розуміти, яким чином різні фактори, а саме питома площа поверхні, розподіл пор за розмірами, об'єм пор та наявність поверхневих функціональних груп, впливають на адсорбційну здатність активованого вугілля. Як правило, адсорбційна здатність зростає зі збільшенням питомої площі поверхні у зв'язку зі збільшенням «місць» для адсорбції, тоді як розмір пор та їх розподіл тісно пов'язані з композицією активованого вугілля, типом сировини, способом активації та частотою регенерацій.

Розрізняють хімічну, фізичну та біологічну модифікацію. Більш широко види модифікації активованого вугілля представлені на рисунку 1.2.

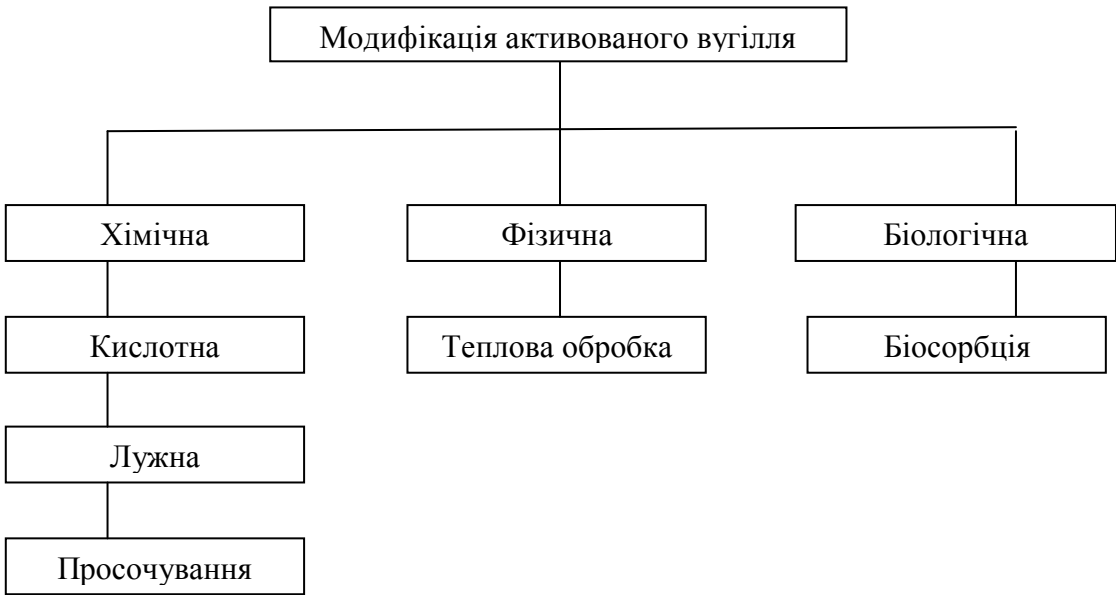


Рисунок 1.2 - Види модифікації активованого вугілля.

Ці методи призначені для того, щоб значно змінити характеристики активованого вугілля. При цьому треба розуміти, що зміна однієї певної характеристики приведе до ненавмисних змін інших характеристик.

В таблиці 1.3 представлені переваги та недоліки представлених способів модифікації активованого вугілля

Таблиця 1.3 - Переваги та недоліки представлених способів модифікації активованого вугілля

№	Модифікація	Обробка	Переваги	Недоліки
1	Хімічна	Кислотна	Зростає кількість кислотних функціональних груп на поверхні активованого вугілля. Збільшується здатність до комплексоутворення	Може зменшитись площа поверхні за БЕТ та об'єм пор; має несприятливий вплив на сорбцію органічних 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 БЕТ та об'єм пор
2	Фізична	Теплова обробка	Збільшується площа поверхні за БЕТ 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

1.5.1 Модифікація кислотних властивостей активованого вугілля

Давно встановлено, що поверхня активованого вугілля може мати кислотні, основні і/або нейтральні характеристики залежно від присутності кислотних функціональних груп [23].

Як правило під модифікацією хімічних характеристик мається на увазі модифікація поверхневих груп активованого вугілля. Видалення сполук за допомогою сорбції на активованому вугіллі відбувається внаслідок формуванням поверхневих комплексних сполук між забрудником і поверхневими функціональними групами. Особливо це прослідковується у

випадку видалення неорганічних сполук та металів з водних розчинів, де активоване вугілля менш ефективне, особливо у порівнянні з видаленням органічних сполук [24]. Це пояснюється тим, що метали у водних розчинах існують, як правило у вигляді йонів або йонних комплексів, оточених водною оболонкою.

Структура активованого вугілля може бути представлена у вигляді закручених шарів гексагонального карбону (як правило 5 нм завширшки), які з'єднані за допомогою аліфатичних місткових груп. Гетероатом міститься в мережі цих шарів і також зв'язаний з ними. Тип зв'язку гетероатома з поверхнею визначає характер функціональних груп, які містяться в ароматичних сполуках і реагують з різними сполуками за схожими механізмами [25].

Кислотні та основні групи надають поверхні активованого вугілля полярний характер при взаємодії з водою [26, 27, 28]. Іонізація цих поверхневих груп залежить від рН розчину і веде до побудови зарядженої поверхні поділу фаз між активованим вугіллем та розчином. На додаток до простої іонізації або деіонізації поверхневих функціональних груп шляхом реакції асоціації/дисоціації йонів гідрогену та гідроксид йонів відбувається формування комплексів. Ця теорія показує, що існування функціональних груп на карбоновій матриці може впливати на термічну або хімічну обробку у виробництві адсорбенту, а збільшення або зменшення їх кількості може призвести до зменшення або збільшення іонізаційної здатності активованого вугілля. Це призводить до підвищення або зниження сорбційної ємності адсорбенту, а також його селективності під час видалення сполук з рідкої або газової фази [29].

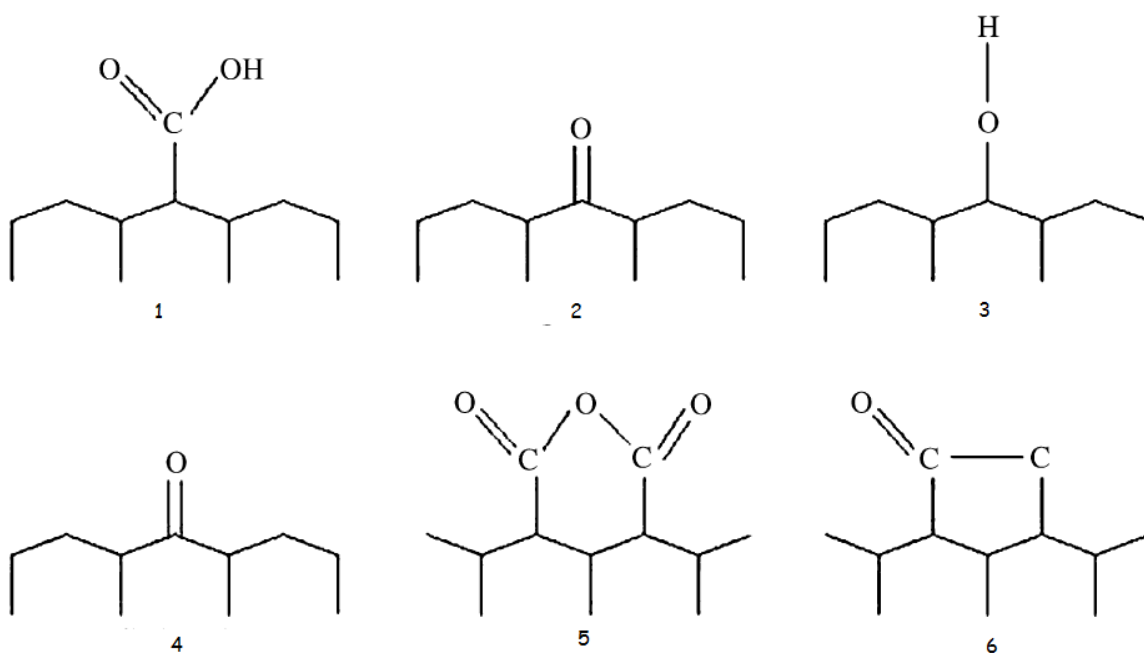
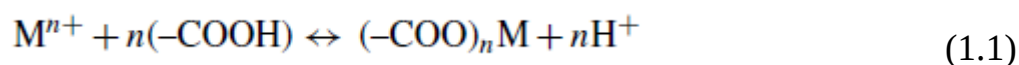
Переважаючим типом поверхневих функціональних груп є карбонільні групи.

Поверхневі оксисенові комплекси можуть бути утворені двома основним шляхами, а саме сухим та вологим окисненням. Метод сухого окиснення полягає у взаємодії вугілля з газами-окисниками (пара, CO_2 та інші) за температур вище $700\text{ }^\circ\text{C}$ [30, 31]. Під методом вологого окиснення розуміють

взаємодію між поверхнею активованого вугілля та розчином окисника (такого як HNO_3 , H_2O_2 , NaOCl і $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$) за відносно м'яких умов.

1.5.2 Кислотна обробка

Багато досліджень, які акцентуються на видаленні металів з водних розчинів, направлені на модифікацію поверхні вугілля з метою збільшення кількості кислотних функціональних груп [32], а саме карбоксильних, хінонових, карбонілових, лактонних, гідроксильних та ангідриду карбонової кислоти (зображені на рисунку 1.3). Ці специфічні функціональні групи є необхідними для адсорбції важких металів завдяки своїй халатній частині, яка вступає у взаємодію з йонами лужноземельних металів з утворенням комплексів, як показано в рівнянні [32]:



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

Рисунок 1.3 – Кислотні функціональні групи.

Реакція відбувається за обмінним механізмом, в якому катіон металу заміщує йон гідрогену. На додачу до використання сильнокислотних окисників

таких як нітратна кислота, інші окислювальні агенти, такі як гідроксид водню, оцтова кислота також використовуються для збільшення кількості кислотних груп на поверхні активованого вугілля, проте з меншою ефективністю [33, 34].

Незважаючи на те, що кислотна модифікація активованого вугілля має позитивний вплив на сорбцію йонів металів, її використання призводить до зменшення питомої площі поверхні за БЕТ та зменшення сумарного об'єму пор. У більшості випадків обробки АВ окисниками відбувається зміна їх текстурних характеристик, що може стати значним недоліком матеріалів з малою кількістю мікропор [35].

Деякі дослідники повідомляють про те, що при обробці АВ окисниками питома площа поверхні за БЕТ та загальний об'єм пор зменшуються відповідно на 9,2 % та 8,8%, що пояснюється частковою або повною закупоркою пор оксигеновими комплексами [36]. Схожий ефект прослідковується при обробці АВ концентрованою нітратною кислотою та сумішшю нітратної та сульфатної кислот впродовж 38 (24) годин. Було визначено, що питома площа поверхні за БЕТ зменшилась на 33,7% та 6,5 % відповідно. Щоб пояснити такий вплив, було висунуто припущення про те, що під час обробки АВ нітратною кислотою відбувається руйнування пористої структури [37].

Так як традиційні методи, які заключаються в обробці АВ окисниками можуть призвести до зменшення питомої поверхні АВ, то необхідно було знайти інший альтернативний метод збільшити кількість кислотних поверхневих функціональних груп без руйнівного ефекту або закупорки пор.

Одним із таких методів є метод обробки АВ плазмою оксисену [38]. Дослідження показують, що даний метод дає можливість міняти зовнішню поверхню АВ (утворення кислотних груп), тоді як внутрішня поверхня лишається незмінною. Існує гіпотеза про те, що плазма не може проникати у внутрішню структуру вугілля через високу реакційну здатність моно-оксигенових радикалів, які взаємодіючи із зовнішньою поверхнею не змінюють мікропористість. Внаслідок дослідження вищезгаданого процесу було виявлено, що кислотні поверхневі функціональні групи, утворені шляхом обробки вугілля оксигеновою плазмою знаходяться на поверхні АВ, а кислотні

поверхневі функціональні групи, утворені шляхом обробки АВ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ H_2O_2 – розміщені як на зовнішній, так і на внутрішній поверхні.

Під час обробки АВ гелієво-кисисеновою плазмою, було виявлено, що незважаючи на зростання ступеня адсорбції катіонів металів, все одно відбувається зменшення питомої площі поверхні за БЕТ, внаслідок закупорки пор та руйнування їх стінок в процесі газифікації.

Дані експериментів показала, що різні методи обробки плазмою призводять до різних результатів.

В той час як кислотна модифікація переважно використовується для вилучення йонів металів, вона погіршує вилучення органіки (особливо фенолу) з водних розчинів. Причиною для погіршення вилучення фенолу може бути руйнування основних поверхневих функціональних груп під час кислотної модифікації, яке призводить до зменшення каталітичної активності фенолу [39]. Дана гіпотеза узгоджується з даними експерименту видалення з води низьких концентрацій фенолу. Однак під час проведення досліджень на високих концентраціях отримані інші дані, а саме підвищення ступеню вилучення фенолу з води за допомогою АВ, обробленого нітратною кислотою. Це пояснюється високим ступенем взаємодії адсорбат-адсорбат та високими концентраціями фенолу, що впливає на кислотні поверхневі функціональні групи.

1.5.3 Основна обробка активованого вугілля

З метою виявлення впливу основної обробки АВ на сорбцію металів з розчинів була проведена низка досліджень.

Так, ступінь видалення хрому з водного розчину зменшується приблизно в два рази, внаслідок основної обробки активованого вугілля. Такий ефект пояснюють зменшенням питомої площі поверхні або об'єму мікропор. Вважається, що в лужному середовищі OH^- вступає у взаємодію з поверхневими функціональними групами АВ. Таке припущення було підтверджене результатами експерименту, під час якого, внаслідок лужної

обробки АВ відбулося зростання концентрації фенольних функціональних груп на поверхні [40].

Однак, аналіз результатів досліджень показує, що обробка АВ розчинами лугу збільшує ступінь вилучення органічних сполук з водних розчинів. Так внаслідок обробки АВ газоподібним аміаком при температурах від 400 °С до 800 °С, ступінь сорбції фенолу збільшився на 29 % (700 °С) [41]. В іншому дослідженні було визначено, що внаслідок обробки АВ газоподібним аміаком при високих температурах, збільшився ступінь сорбції перхлорату з водного розчину, при чому процес обробки пройшов без руйнування пористої структури. Найкращі результати показали зразки модифікація яких була здійснена при температурах від 650 С до 750 °С.

1.5.4 Модифікація фізичних характеристик активованого вугілля

Всі методи модифікації мають певний вплив на фізичні характеристики активованого вугілля. Однак існують дослідження, які здійснюються безпосередньо з метою зміни фізичних характеристик, таких як площа поверхні за БЕТ та об'єм пор для збільшення ступеня видалення забрудників, особливо у випадку адсорбції органічних речовин. Варто зазначити, що в більшості випадків для цього використовується термічна обробка для досягнення необхідних характеристик. Однак існують й інші методи, такі як просочування АВ карбогідратами (розчинами глюкози та глюкозаміну) з подальшою карбонізацією при температурі 1173 К та активацією CO_2 . В результаті відбулось збільшення об'єму макропор АВ без помітного зменшення розмірів інших пор [42].

Суттєвим недоліком термічної обробки є те, що кисневі поверхневі функціональні групи, які є термічно нестійкими, можуть бути зруйновані за високих температур [43]. Внаслідок цього знижується здатність до утворення хелатів з металами, що приводить до суттєвого зменшення ступеня видалення металів за допомогою активованого вугілля.

Тим не менш, АВ, як правило, набуває основного характеру під час обробки високими температурами (вище 700 °С) в інертному середовищі. Таким чином можна стверджувати, що термічну обробку АВ варто застосовувати з метою підвищення ступеня видалення з водних розчинів органічних сполук, оскільки АВ набуває основних властивостей за високих температур.

1.5.5 Біосорбція

Як природні, так і стічні води містять мікроорганізми, які можуть адсорбуватися на поверхні АВ під час очищення води, особливо під час очищення стічних вод, завдяки високонеоднорідній поверхні [44].

Адсорбція мікроорганізмів на АВ, вимушена чи самовільна, широко досліджується впродовж останніх десятиріч. Як правило, такі дослідження направлені на вивчення процесу біосорбції сполук з малою молекулярною масою, які піддаються біорозкладу.

Біосорбція може призвести до утворення колоній бактерій завдяки адсорбційним властивостям карбону, завдяки яким відбувається збільшення концентрації живильних речовин та кисню; присутності на поверхні карбону великої кількості функціональних груп, що збільшує адгезію мікроорганізмів [45, 46]. В результаті бактерії, що адсорбуються на поверхні АВ мають високу стійкість до дезінфікантів. Однак адсорбція мікроорганізмів на поверхні АВ може бути корисною в декількох випадках. Одним із таких випадків може бути збільшення терміну служби АВ за рахунок перетворення частини стійких органічних сполук в такі, що піддаються біорозкладу. Після чого мікроорганізми, що містяться на поверхні АВ перетворюють дані сполуки у вуглекислий газ та більш прості сполуки, до того як, вони займуть частину поверхні АВ.

Крім того, біоплівка, що утворюється на поверхні АВ може змінити поверхневу густину заряду на АВ, головним чином, збільшити його від'ємне

значення, що може підвищити його адсорбційну ємність для деяких забрудників, наприклад більшості важких металів [47-48].

Так було визначено, що рН точки нульового заряду (ТНЗ) активованого карбобактеріального комплексу був знижений, через присутність бактерій на поверхні АВ. Це впливає на електростатичну взаємодію між йонами, що містяться у розчині та активованим карбобактеріальним комплексом.

Основним недоліком біосорбції є можливість присутності герметизуючого ефекту: якщо біоплівка стане занадто товстою, то можуть виникнути труднощі під час переміщення адсорбату через біоплівку, що може призвести до зниження швидкості адсорбції [49].

1.5.6 Поверхнева модифікація активованого вугілля

Були проведені численні дослідження з вивчення адсорбції аніонних та катіонних ПАВ на активованому вугіллі. Головною метою таких досліджень було вивчення механізму адсорбції. З'ясувалося, що важливою частиною механізму адсорбції ПАВ на АВ була гідрофобна взаємодія між ПАВ та АВ. При чому ПАВ для модифікації поверхні активованого вугілля з метою видалення забрудників з водних розчинів майже не застосовується [50].

Були проведені дослідження з модифікації поверхні активованого вугілля ПАВ катіонного типу з метою підвищення ступеня видалення перхлоратів з ґрунтових вод. Результати дослідження показали, що ступінь вилучення перхлоратів збільшився в 30 разів в порівнянні з вилученням перхлоратів за допомогою не модифікованого активованого вугілля [51].

1.5.7 Просочування активованого вугілля

Вважається, що адсорбційна ємність активованого вугілля для видалення небезпечних сполук може бути суттєво збільшена, внаслідок просочування АВ відповідними речовинами [52].

Термін «просочування» не має чіткого визначення. Одні вчені вважають, що просочування – це тонкий розподіл хімічних сполук по внутрішній поверхні

АВ. Однак є вчені, які вважають, що кислотна та основна обробки АВ, внаслідок яких збільшується кількість кислотних/основних функціональних груп, також є одним із варіантів просочування [53].

В загальному випадку, вважається, що просочування здійснюється речовинами, які не мають суттєвого впливу на зімну рН, або поверхні активованого вугілля. Такими сполуками можуть бути метали, або полімерні матеріали, застосування яких не пов'язано зі значними змінами рН.

Основними причинами для просочування АВ є оптимізація його властивостей, внаслідок підвищення вбудованої здатності до каталітичного окиснення, збільшення адсорбційної ємності АВ за рахунок синергізму АВ та просочувального розчину, з метою використання АВ, як пористого носія [54].

Остання причина є дуже важливою, оскільки просочувальний розчин може розподілитися по великій площі внутрішньої поверхні.

В деяких випадках, в якості просочувальних розчинів використовуються гідроксиди, карбонати, нітрати або хромати, після чого АВ піддається термічній обробці (150-200 °C) для розкладу гідроксидів, карбонатів та ін.

Були проведені дослідження з видалення Cu (II), Zn(II), Cr(VI), CN^- активованим вугіллям, просоченим розчинами тетрабутилу амонію (ТБА) та діетилдитіокарбаматом натрію (ДДКН). Внаслідок досліджень було виявлено, що в першому випадку ефективність видалення збільшилась в 5 разів, а в другому випадку ефективність видалення міді зросла в 4 рази, цинку – в 4 рази, хроматів в два рази в порівнянні з вихідним активованим вугіллям. Такі результати пояснюються комбінацією адсорбційної ємності вихідного АВ та обмінної ємності йонів, адсорбованих на АВ.

Також були проведені дослідження з видалення ціанідів з водних розчинів за допомогою АВ, на який нанесено йони срібла та нікелю. Результати показали, що в першому випадку відбулося збільшення ступеню видалення ціанідів в 4 рази в порівнянні з вихідним АВ, а в другому – в два рази. Такі результати пояснюються або адсорбцією, обміном з позитивно зарядженими йонами, зосередженими на поверхні АВ і/або утворенням комплексу у формі $\text{Ag}(\text{CN})_2$ і $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$.

Також була досліджена ефективність видалення фталатів зі стічних вод АВ, просоченим ТБА та АВ, на поверхню якого нанесено йони міді. Результати досліджень показали, що у першому випадку ефективність сорбції зросла в 2 рази, а в другому випадку 1,7 рази.

Нанесення на поверхню активованого вугілля металів з метою збільшення адсорбційної ємності також привертає увагу дослідників. Було досліджено просочення АВ розчинами солей заліза, з метою збільшення ступеня видалення арсену, результати показали десятикратне збільшення ступеня видалення в порівнянні з вихідним АВ. Такі результати пояснюються адсорбцією йонів заліза та утворенням арсенат-комплексів [55].

Були проведені дослідження ефективності видалення фторидів з водних розчинів за допомогою активованого вугілля, просоченого розчином нітрату алюмінію. Просочення проводилось при фіксованому рН з подальшим прожарюванням в інертному середовищі при температурі 300 °С. Було виявлено, що просочене активоване вугілля мало адсорбційну ємність за фторидом в 3-5 разів вищу в порівнянні з вихідним активованим вугіллем; при чому рН процесу також впливав на ступінь вилучення нітрату алюмінію. Так, оптимальний ступінь вилучення спостерігався за рН 3,5; якщо рН було нижче 3 – алюміній не сорбувався, а при рН вище 4 адсорбція алюмінію була неможлива через перебігання процесів осадження.

Досліджувався вплив просочування активованого вугілля сполуками заліза з метою збільшення ступеня вилучення природних органічних сполук з природних вод. Результати показали, що просочення активованого вугілля сполуками заліза при високих температурах та обробці аміаком збільшувало ступінь вилучення на 50 – 120 % (за масою) [56].

Сировиною для отримання солей заліза з метою просочування ними активованого вугілля, можуть бути «червоні шлами», оскільки вони містять близько 40 – 55 % Fe_2O_3 .

2 ОБҐРУНТУВАННЯ І ВИБІР ТЕОРЕТИЧНИХ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОСТАВЛЕНИХ ЗАДАЧ

2.1 Об’єкти та предмети дослідження

2.1.1 «Червоний шлам»

«Червоний шлам» - побічний продукт в процесі переробки бокситів за методом Байєра. Незалежно від того, яким саме способом здійснюють процес виробництва глинозему, «червоний шлам» містить шість основних елементів – Si, Al, Fe, Ca, Ti, Na. Хімічний склад «червоного шламу», утвореного при виробництві глинозему методом Байєра наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 - Хімічний склад «червоного шламу»

Компонент	Вміст компоненту в ЧШ, % мас.
Fe_2O_3	49, 5
Al_2O_3	18, 3
SiO_2	7, 16
CaO	6, 5
TiO_2	4, 76
Na_2O	3, 25

Основний вміст елементів-домішок «червоного шламу» Миколаївського глиноземного заводу наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Основний вміст елементів-домішок «червоного шламу» Миколаївського глиноземного заводу

Вміст елементів-домішок, г/т											
Cu	Be	B	S	Co	Ga	Sc	La	Ce	Mo	Y	Ni
5	10	50	4	0,2	30	30	20	30	20	80	20

2.1.2 Активоване вугілля марки Filtrasorb 300

Filtrasorb 300 – це гранульоване активоване вугілля марки Filtrasorb, яке отримане шляхом парової активації бітумінозного вугілля шляхом агломерації найдрібнішої фракції вугілля (вугільного пилу), а не шляхом подрібнення крупних фракцій. Filtrasorb 300 має велику адсорбційну ємність та велику кількість транспортних пор, що дає можливість видаляти з води органічні сполуки [57]. Технічні характеристики активованого вугілля марки Filtrasorb 300 наведено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 - Технічні характеристики активованого вугілля марки Filtrasorb 300

№	Характеристики	Показники
1	Адсорбційна активність за йодом, мін., мг/г	950
2	Активність за метиленовим блакитним, мін., мг/г	230
3	Міцність на стирання, мін., %	75
4	Масова частка вологи, макс., %	2,0
5	Ефективний розмір зерен, мм	0,80 – 1,0
6	Фракційний склад: Масова частка залишку на ситі з розміром гранул (стандарт США): >8 комірки (2,36 мм), макс., % >12 комірки (1,7 мм), макс., % <30 комірки (0,6 мм), макс., % <40 комірки (0,425 мм), макс., %	 15 - 4 -

2.1.3 Сорбент на основі активованого вугілля марки F 300 та «червоного шламу»

Характеристики сорбенту на основі активованого вугілля марки F 300 та «червоного шламу» наведені в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 - Характеристики сорбенту на основі активованого вугілля марки F 300 та «червоного шламу»

№	Характеристики	Показники
1	Фракційний склад: Масова частка залишку на ситі з розміром гранул (стандарт США): >8 комірки (2,36 мм), макс., % >12 комірки (1,7 мм), макс., % <30 комірки (0,6 мм), макс., % <40 комірки (0,425 мм), макс., %	- 5 - 4
2	Кількість нанесеного оксида феруму (III), %	8, 78
3	Сумарний об'єм пор, см ³ /г	0, 676
4	Питома площа поверхні, м ² /г	1320
5	Об'єм адсорбційного простору, см ³ /г	0, 500
6	Об'єм макропор, см ³ /г	0, 176

2.1.4 Модельний розчин стічної води з концентрацією сульфанілової кислоти 50 ммоль/дм³

Сульфанілова кислота (п-амінобензолсульфо кислота, 4-амінофенолсульфонова кислота, анілін-4-сульфонова кислота) – це внутрішня сіль, в якій аміногрупа нейтралізована залишком сульфокислоти. Вона не утворює солей з мінеральними кислотами, але повністю нейтралізується лугами. Температура плавлення складає 288 °С, а розчинність у воді при 20 °С – 1 г/100 см³ води [58].

Використовується у виробництві барвників та лікарських сульфаніламідних препаратів.

Структурна формула сульфанілової кислоти знаходиться на рисунку 2.1.

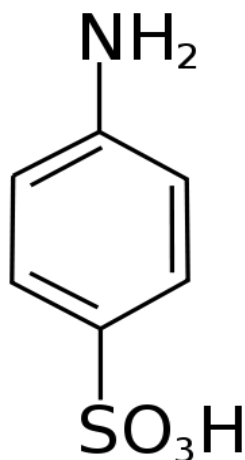


Рисунок 2.1 - Структурна формула сульфанілової кислоти.

Для приготування модельного розчину стічної води з концентрацією сульфанілової кислоти 50 ммоль/дм^3 $8,67 \text{ г}$ кристалічної сульфанілової кислоти було розчинено в 1 дм^3 дистильованої води. Для приготування розчинів з концентрацією сульфанілової кислоти $0,005 \text{ моль/дм}^3$; $0,01 \text{ моль/дм}^3$; $0,015 \text{ моль/дм}^3$; $0,02 \text{ моль/дм}^3$; $0,025 \text{ моль/дм}^3$; $0,03 \text{ моль/дм}^3$; $0,035 \text{ моль/дм}^3$; $0,04 \text{ моль/дм}^3$; $0,045 \text{ моль/дм}^3$ та $0,05 \text{ моль/дм}^3$ модельний розчин розводили у необхідну кількість разів.

2.1.5 Модельний розчин стічної води з концентрацією сполук міді 1 г/дм^3

Основними джерелами міді в стічній воді (СВ) є гальванічні цехи, наявні майже на всіх машинобудівних і приладобудівних підприємствах, а також стоки гірничо-збагачувальної та шахтні води гірничодобувної мідної промисловості [59].

Йони міді та її сполук володіють яскраво вираженою токсичною дією на живі організми, тому її ГДК для скидання у водойми рибогосподарського призначення становить $0,001 \text{ мг/дм}^3$, а вміст міді в питній воді за ГОСТ 2874-82 не має перевищувати 1 мг/дм^3 .

Концентрація міді в техногенних СВ мідно-колчеданних родовищ за даними відділів охорони природи підприємств досягає 1 г/дм^3 , концентрація

міді в техногенних гальванічних виробництва коливається в межах від 10 до 50 мг/дм³.

Для приготування модельного розчину стічної води з концентрацією сполук міді 1 г/дм³ 3,9 г CuSO₄·5H₂O було розчинено в 1 дм³ дистильованої води. Для приготування розчинів з концентрацією міді 10 мг/дм³; 20 мг/дм³; 30 мг/дм³; 40 мг/дм³; 50 мг/дм³; 60 мг/дм³; 70 мг/дм³; 80 мг/дм³; 90 мг/дм³ та 100 мг/дм³ модельний розчин розводили у відповідну кількість разів.

2.2 Методики дослідження

2.2.1 Методика синтезу сорбенту на основі «червоного шламу» та активованого вугілля марки F 300

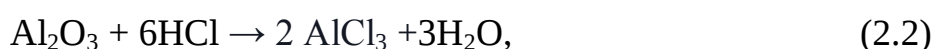
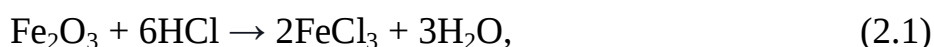
Активацію «червоного шламу» було проведено шляхом додавання до порошку «червоного шламу» 15 % - вого водного розчину хлоридної кислоти у співвідношенні 1:10. Отриману суспензію кип'ятили впродовж 2 годин та охолоджували.

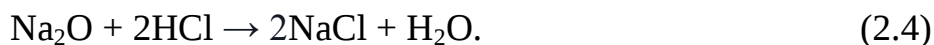
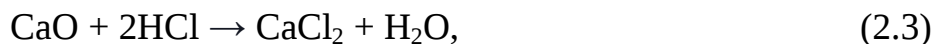
Далі методом фільтрування було проведено розділення суспензії на тверду (нерозчинний залишок) та рідку (розчини хлоридів металів) фази. Отриманий розчин було змішано з чистим F 300 в співвідношенні 5:1; суспензію було залишено на 48 годин для перебігу процесу просочення.

Після цього просочений зразок було відділено від розчину та промито однією порцією дистильованої води в співвідношенні 1:1

Далі зразок було перенесено в скляну ємність та оброблено 12 % - вим розчином NH₄OH відповідно стехіометрії. Температурна обробка отриманого розчину здійснювалась за 60 °С, після цього шляхом декантації зразок було відділено від розчину та висушено при кімнатній температурі впродовж 36 годин. Висушений зразок було оброблено потоком водяної пари при температурі 320°C впродовж 90 хвилин та охолоджено.

Активація «червоного шламу» супроводжувалась наступними реакціями:





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

Схема синтезу сорбенту на основі «червоного шламу» та активованого вугілля марки F 300 наведена на рисунку 2.2.

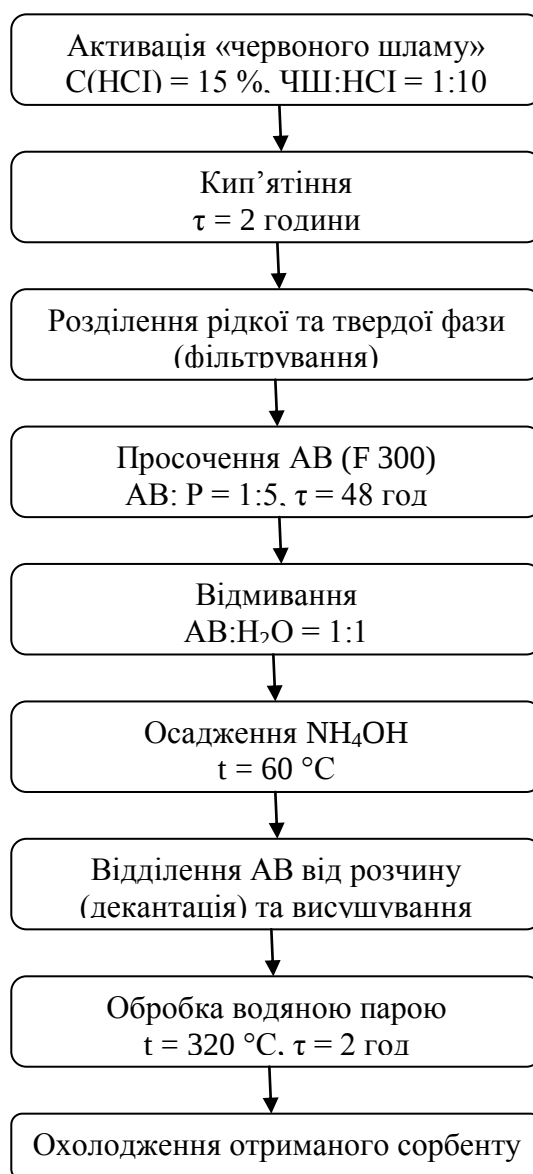
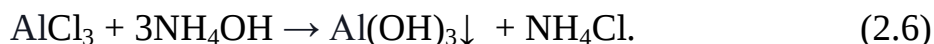
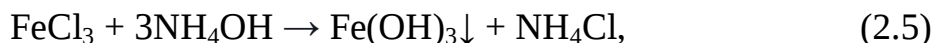


Рисунок 2.2 - Схема синтезу сорбенту на основі «червоного шламу» та активованого вугілля марки F 300.

Обробка зразку розчином NH_4OH супроводжується наступними реакціями:



Хлорид натрію (NaCl), отриманий в ході реакції 2.4 не взаємодіє з NH_4OH .

2.2.2 Методика підготовки сорбенту

Зразки активованого вугілля марки F 300 (або отриманого сорбенту) було попередньо замочено в дистильованій воді на одну добу, відмито на воронці Бюхнера та висушено за температури 105°C впродовж 5 годин в сушильній шафі. Безпосередньо перед процесом сорбції зразки було додатково висушено при температурі 105°C впродовж 0,5 год.

2.2.3 Методика побудови ізотерм сорбції сульфанілової кислоти на активованому вугіллі марки F 300 та сорбенті на основі «червоного шламу»

В десять пронумерованих колб було внесено точну наважку активованого вугілля марки F 300 (або отриманого сорбенту) масою 0,1 г та розчини сульфанілової кислоти з концентрацією $0,005 \text{ моль/дм}^3$; $0,01 \text{ моль/дм}^3$; $0,015 \text{ моль/дм}^3$; $0,02 \text{ моль/дм}^3$; $0,025 \text{ моль/дм}^3$; $0,03 \text{ моль/дм}^3$; $0,035 \text{ моль/дм}^3$; $0,04 \text{ моль/дм}^3$; $0,045 \text{ моль/дм}^3$ та $0,05 \text{ моль/дм}^3$ відповідно. Колби було закрито притертими пробками та залишено в режимі інтенсивного перемішування на 5 годин для встановлення адсорбційної рівноваги. Після цього вміст колб було відфільтровано в сухі колби через складчасті фільтри. Із отриманих фільтратів було відібрано проби та визначено концентрації кислоти, що встановились в результаті досягнення адсорбційної рівноваги.

Питому адсорбцію кислоти Γ було визначено за формулою, моль/г:

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{поч}} - C_{\text{рівн}}) \cdot V}{m}, \quad (2.7)$$

де V – об'єм розчину, взятий для адсорбції, дм^3 ;

$C_{\text{поч}}$ - молярна концентрація кислоти в розчині до адсорбції, моль/дм^3 ;

$C_{\text{рівн}}$ - молярна концентрація кислоти в розчині після адсорбції, моль/дм^3 ;

m – маса сорбенту, г.

2.2.4 Методика визначення впливу тривалості процесу сорбції на ефективність вилучення сульфанілової кислоти за допомогою активованого вугілля марки F 300 та сорбента на основі «червоного шламу»

В десять пронумерованих колб було внесено точну наважку сорбенту масою 0,1 г та розчини сульфанілової кислоти з концентрацією 0,025 моль/дм^3 . Колби було закрито притертими пробками та залишено в режимі інтенсивного перемішування. Залишкова концентрація сульфанілової кислоти визначалась через кожні 0,5 години. Для цього вміст колб було відфільтровано в сухі колби через складчасті фільтри. Із отриманих фільтратів було відібрано проби та визначено концентрації сульфанілової кислоти, що встановилась в даний момент часу.

2.2.5 Методика визначення впливу маси активованого вугілля марки F 300 на ступінь вилучення сульфанілової кислоти

В десять пронумерованих колб було внесено точні наважки сорбенту масою 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 та 1 г та розчини сульфанілової кислоти з концентрацією 0,025 моль/дм^3 . Колби було закрито притертими пробками та залишено в режимі інтенсивного перемішування на 1 годину. Після цього вміст колб було відфільтровано в 10 сухих колб через складчасті фільтри. Із отриманого фільтрату було відібрано проби та визначено концентрацію кислоти, що встановилась в результаті досягнення адсорбційної рівноваги.

Аналогічний дослід було проведено для тривалості 2 години.

2.2.6 Методика визначення впливу маси сорбента на основі «червоного шламу» на ступінь вилучення сульфанілової кислоти

В десять пронумерованих колб було внесено точні наважки сорбенту масою 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 та 1 г та розчини сульфанілової кислоти з концентрацією 0,025 моль/дм³. Колби було закрито притертими пробками та залишено в режимі інтенсивного перемішування на 2 години. Після цього вміст колб було відфільтровано в 10 сухих колб через складчасті фільтри. Із отриманих фільтратів відібрано проби та визначено концентрації кислоти, що встановились в результаті досягнення адсорбційної рівноваги.

Аналогічний дослід було проведено для тривалості 4 години.

2.2.7 Методика визначення впливу початкової концентрації сульфанілової кислоти на ефективність вилучення сульфанілової кислоти за допомогою активованого вугілля марки F 300 при раціональних умовах

В десять пронумерованих колб було внесено точну наважку сорбенту масою 0,5 г та розчини сульфанілової кислоти з концентрацією 0,005 моль/дм³; 0,01 моль/дм³; 0,015 моль/дм³; 0,02 моль/дм³; 0,025 моль/дм³; 0,03 моль/дм³; 0,035 моль/дм³; 0,04 моль/дм³; 0,045 моль/дм³ та 0,05 моль/дм³ відповідно. Колби було закрито притертими пробками та залишено в режимі інтенсивного перемішування на 1 годину для встановлення адсорбційної рівноваги. Після цього вміст колб було відфільтровано в 10 сухих колб через складчасті фільтри. Із отриманих фільтратів відібрано проби та визначено концентрації кислоти, що встановились в результаті досягнення адсорбційної рівноваги.

2.2.8 Методика визначення впливу початкової концентрації сульфанілової кислоти на ефективність вилучення сульфанілової кислоти за допомогою синтезованого сорбенту при раціональних умовах

В десять пронумерованих колб було внесено точну наважку сорбенту масою 0,5 г та розчини сульфанілової кислоти з концентрацією 0,005 моль/дм³; 0,01 моль/дм³; 0,015 моль/дм³; 0,02 моль/дм³; 0,025 моль/дм³; 0,03 моль/дм³;

0,035 моль/дм³; 0,04 моль/дм³; 0,045 моль/дм³ та 0,05 моль/дм³ відповідно. Колби було закрито притертими пробками та залишено в режимі інтенсивного перемішування на 2 години для встановлення адсорбційної рівноваги. Після цього вміст колб було відфільтровано в 10 сухих колб через складчасті фільтри. Із отриманих фільтратів було відібрано проби та визначено концентрації кислоти, що встановились в результаті досягнення адсорбційної рівноваги.

2.2.9 Методика визначення залишкової концентрації сульфанілової кислоти

Із фільтрату в конічну було відібрано 1 см³ розчину сульфанілової кислоти, до розчину кислоти було додано 10 см³ 0,01 Н розчину NaOH та 0,2 см³ 1-% -вого спиртового розчину фенолфталеїну. Вміст колби було відтитровано 0,01 Н розчином HCl до повного зникнення рожевого забарвлення [60].

Залишкова концентрація сульфанілової кислоти була визначена за формулою, моль/дм³:

$$C_{\text{рівн}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{ал}}}, \quad (2.8)$$

де C_{NaOH} – концентрація розчину NaOH, 0,01 моль/дм³;

V_{NaOH} - об'єм розчину NaOH, що було додано до аліквоти сульфанілової кислоти, 0,01 дм³;

C_{HCl} - концентрація розчину HCl, 0,01 моль/дм³;

V_{HCl} - об'єм розчину HCl, що пішов на титрування розчину NaOH, який не прореагував з сульфаніловою кислотою, дм³;

$V_{\text{ал}}$ - об'єм аліквоти розчину сульфанілової кислоти, дм³.

2.2.10 Методика побудови ізотерм сорбції сполук міді на активованому вугіллі марки F 300 та сорбенті на основі «червоного шламу»

В десять пронумерованих колб було внесено точну наважку активованого вугілля марки F 300 (або отриманого сорбенту) масою 0,1 г та розчини з

концентрацією міді 10 мг/дм³; 20 мг/дм³; 30 мг/дм³; 40 мг/дм³; 50 мг/дм³; 60 мг/дм³; 70 мг/дм³; 80 мг/дм³; 90 мг/дм³ та 100 мг/дм³ відповідно. Колби було закрито притертими пробками та залишено в режимі інтенсивного перемішування на 5 годин для встановлення адсорбційної рівноваги. Після цього вміст колб було відфільтровано в 10 сухих колб через складчасті фільтри. Із отриманих фільтратів відібрано було проби та визначено концентрацію міді, що встановилась в результаті досягнення адсорбційної рівноваги.

Питому адсорбцію міді Γ було визначено за формулою, мг/г:

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{поч}} - C_{\text{рівн}}) \cdot V}{m}, \quad (2.9)$$

де V – об'єм розчину, взятий для адсорбції, дм³;

$C_{\text{поч}}$ - концентрація міді в розчині до адсорбції, мг/дм³;

$C_{\text{рівн}}$ - концентрація міді в розчині після адсорбції, мг/дм³;

m – маса сорбенту, г.

2.2.11 Методика визначення впливу тривалості процесу сорбції на ефективність вилучення міді за допомогою активованого вугілля марки F 300 та сорбента на основі «червоного шлам»

В десять пронумерованих колб було внесено точну наважку наважку активованого вугілля марки F 300 (або отриманого сорбенту) масою 0,1 г та розчини з концентрацією міді 50 мг/дм³. Колби було закрито притертими пробками та залишено в режимі інтенсивного перемішування. Залишкова концентрація міді визначалась через кожні 0,5 години. Для цього вміст колб було відфільтровано в сухі колби через складчасті фільтри. Із отриманих фільтратів було відібрано проби та визначено концентрації міді, що встановились в дані момент часу.

2.2.12 Методика визначення впливу маси активованого вугілля марки F 300 на ступінь вилучення міді

В десять пронумерованих колб було внесено точні наважки активованого вугілля масою 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 та 1 г та розчини з

концентрацією міді 50 мг/дм^3 . Колби було закрито притертими пробками та залишено в режимі інтенсивного перемішування на 3 години. Після цього вміст колб було відфільтровано в 10 сухих колб через складчасті фільтри. Із отриманих фільтратів було відібрано проби та визначено концентрацію міді, що встановилась в результаті досягнення адсорбційної рівноваги.

2.2.13 Методика визначення впливу маси синтезованого сорбенту на ступінь вилучення міді

В десять пронумерованих колб було внесено точні наважки сорбенту масою 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 та 1 г та розчини з концентрацією міді 50 мг/дм^3 . Колби було закрито притертими пробками та залишено в режимі інтенсивного перемішування на 3,5 години. Після цього вміст колб було відфільтровано в 10 сухих колб через складчасті фільтри. Із отриманих фільтратів відібрано проби та визначено концентрації Cu^{2+} , що встановились в результаті досягнення адсорбційної рівноваги.

2.2.14 Методика визначення впливу рН на ступінь вилучення міді

В десять пронумерованих колб було внесено точну наважку активованого вугілля марки F 300 (або отриманого сорбенту) масою 0,1 г та розчини з концентрацією міді 50 мг/дм^3 ; рН розчинів було доведено до значень 1; 2; 3; 4; 5; 5,5; 6; 7; 8; 9.

Колби було закрито притертими пробками та залишено в режимі інтенсивного перемішування. Залишкова концентрація міді була визначена через 3 години у випадку сорбції міді на активованому вугіллі та 3,5 години – на синтезованому сорбенті. Для цього вміст колб було відфільтровано в сухі колби через складчасті фільтри. Із фільтратів було відібрано проби та визначено концентрації міді, що встановились в дані момент часу.

2.2.15 Методика визначення впливу початкової концентрації міді на ефективність вилучення міді за допомогою активованого вугілля марки F 300 при раціональних умовах

В десять пронумерованих колб було внесено точну наважку активованого вугілля масою 0,8 г та розчини з концентрацією міді 10 мг/дм³; 20 мг/дм³; 30 мг/дм³; 40 мг/дм³; 50 мг/дм³; 60 мг/дм³; 70 мг/дм³; 80 мг/дм³; 90 мг/дм³ та 100 мг/дм³ відповідно, рН склало 5,5. Колби було закрито притертими пробками та залишено в режимі інтенсивного перемішування на 3 години для встановлення адсорбційної рівноваги. Після цього вміст колб було відфільтровано в 10 сухих колб через складчасті фільтри. Із отриманих фільтратів відібрано проби та визначено концентрації міді, що встановились в результаті досягнення адсорбційної рівноваги.

2.2.16 Методика визначення впливу початкової концентрації міді на ефективність вилучення міді за допомогою сорбенту на основі «червоного шламу» при раціональних умовах

В десять пронумерованих колб було внесено точну наважку синтезованого сорбенту масою 0,8 г та розчини з концентрацією міді 10 мг/дм³; 20 мг/дм³; 30 мг/дм³; 40 мг/дм³; 50 мг/дм³; 60 мг/дм³; 70 мг/дм³; 80 мг/дм³; 90 мг/дм³ та 100 мг/дм³ відповідно, рН склало 5,5. Колби було закрито притертими пробками та залишено в режимі інтенсивного перемішування на 3,5 години для встановлення адсорбційної рівноваги. Після цього вміст колб було відфільтровано в 10 сухих колб через складчасті фільтри. Із отриманих фільтратів було відібрано проби та визначено концентрації міді, що встановились в результаті досягнення адсорбційної рівноваги.

2.2.17 Методика визначення залишкової концентрації міді методом добавок

Визначення концентрації розчину за методом добавок засноване на порівнянні оптичної густини досліджуваного розчину та розчину з добавкою відомої кількості визначуваної речовини. Метод добавок зазвичай використовується для визначення малих кількостей різноманітних елементів в присутності великих кількостей сторонніх речовин в аналізах сольових розчинів [61].

Для визначення залишкової концентрації міді методом добавок в першу мірну колбу із фільтрату було відібрано 10 см³ розчину міді невідомої концентрації та 25 см³ 5%-вого розчину аміаку і доведено до мітки дистильованою водою. В другу мірну колбу з фільтрату було відібрано 10 см³ розчину міді невідомої концентрації, 2 см³ стандартного розчину міді з концентрацією міді 1г/дм³ та см³ 5%-вого розчину аміаку і доведено до мітки дистильованою водою. Отримані розчини фотометрують відносно води при довжині хвилі 590 нм.

Концентрацію міді визначають за формулою, мг/дм³:

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{C_{\text{доб}} \cdot A_x}{(A_{x+\text{доб}} - A_x)}, \quad (2.10)$$

де $C_{\text{доб}}$ - концентрація добавки в розчині, мг/дм³,

A_x - оптична густина аналізованого розчину;

$A_{x+\text{доб}}$ - оптична густина аналізованого розчину з добавкою.

2.2.18 Методика побудови ізотерм сорбції сульфанілової кислоти в присутності міді на активованому вугіллі марки F 300 та сорбенті на основі «червоного шламу»

В десять пронумерованих колб було внесено точну наважку активованого вугілля марки F 300 (або отриманого сорбенту) масою 0,1 г; по 50 см³ розчину сульфанілової кислоти з концентрацією 0,025 моль/дм³; по 5 см³ розчину міді з концентрацією міді 1 г/дм³. Вміст колб було доведено до мітки дистильованою

водою. Таким чином концентрації сульфанілової кислоти склали 0,005 моль/дм³; 0,01 моль/дм³; 0,015 моль/дм³; 0,02 моль/дм³; 0,025 моль/дм³; 0,03 моль/дм³; 0,035 моль/дм³; 0,04 моль/дм³; 0,045 моль/дм³ та 0,05 моль/дм³, а концентрації міді 10 мг/дм³; 20 мг/дм³; 30 мг/дм³; 40 мг/дм³; 50 мг/дм³; 60 мг/дм³; 70 мг/дм³; 80 мг/дм³; 90 мг/дм³ та 100 мг/дм³. Колби було закрито притертими пробками та залишено в режимі інтенсивного перемішування на 5 годин для встановлення адсорбційної рівноваги. Після цього вміст колб було відфільтровано в 10 сухих колб через складчасті фільтри. Із отриманих фільтратів відібрано проби та визначено концентрації кислоти та Cu²⁺, що встановились в результаті досягнення адсорбційної рівноваги.

Питому адсорбцію кислоти Г було визначено за формулою 2.7, міді - за формулою 2.9.

2.2.19 Методика визначення кількості нанесеного оксида феруму (III)

Тигель випалюють в печі за температури 1000 °С 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 (ІІІ) визначають за формулою:

$$W = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \%, \quad (2.11)$$

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

m_3 – маса тигля з випалом, г;

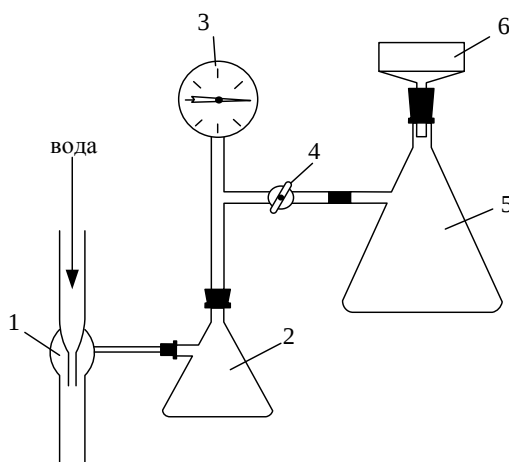
m_1 – маса тигля, г;

m_2 – маса тигля з пробєю, г.

2.2.20 Методика визначення сумарного об'єму пор активованого вугілля та сорбенту на основі «червоного шламу»

Метод визначення сумарного об'єму пор по воді оснований на заповненні водою пор розміром від 0,3 до 10^4 нм при кип'ятінні наважки вугілля у воді та видалення надлишку води з поверхні зерен шляхом відсмоктування при певних умовах [62].

Для визначення сумарного об'єму пор по воді збирають пристрій, загальний вигляд якого представлений на рисунку 2.3.



1 – водоструминний насос; 2 – проміжна буферна ємність; 3 – манометр; 4 – кран з'єднувальний скляний; 5 – лійка Бюхнера; 6 – колба Бунзена.

Рисунок 2.3 - Схема лабораторної установки для визначення сумарного об'єму пор.

При роботі водоструминного насосу 1 шляхом зміни витрати води водопровідним краном регулюють розрідження, яке вимірюють манометром 3. Колба 2 слугує буферною ємністю. Запірний кран 4 (з скляним отвором діаметром 6-8 мм) пристосований для відключення колби 5, до якої кріпиться порцелянова лійка Бюхнера 6.

Перед початком визначення зразок відсіюють від пилу на ситі з полотном № 05, потім висушують в сушильній шафі при температурі 105 °С в шарі не більше 5 мм протягом 1 години у порцеляновій чашці. Із висушеної проби насипають в мірний циліндр при слабкому струшуванні 10 см³ вугілля і пересипають в попередньо зважений бюкс, закривають кришкою і зважують з похибкою не більше 0,01 г.

Після зважування вугілля кількісно переносять до конічної колби, заливають 100 см³ води і відмічають її рівень. Вміст колби кип'ятять протягом 15 хвилин, після чого додають холодну дистильовану воду до початкового об'єму і зовнішню поверхню колби охолоджують водою з крану до кімнатної температури.

На дно порцелянної лійки 6 вкладають паперовий фільтр і змочують його водою. При закритому крані 5 в системі створюють розрідження $8 \cdot 10^{-3}$ МПа, потім поворотом крану 5 створюють розрідження в колбі, після чого колбу знову відключають. Увесь час уважно стежать за тим, щоб при відсмоктуванні фільтр щільно прилягав до дна лійки і щоб з'єднувальні шланги не перетискались.

Вміст конічної колби обережно без втрат переносять в лійку Бюхнера і розрівнюють вугілля по поверхні фільтру шпателем. Поворотом крану починають відсмоктування, одночасно запускаючи секундомір, і протягом 3 хвилин підтримують розрідження 60 мм рт. ст.

Після закінчення цього часу зразок зсипають в бюкс, в якому проводили початкове зважування, для чого колбу з лійкою обережно нахиляють при відкритому крані, слідкуючи за тим, щоб вода не потрапила у лійку. Зерна, що залишились на фільтрі, акуратно знімають шпателем, переносять в бюкс без втрат і закривають кришкою. Бюкс з вологим вугіллям зважують з похибкою не

більше 0,01 г не пізніше чим через 3 хвилини після закінчення відсмоктування.

Перекривають кран, знімають фільтр, із колби виливають воду та підготовлюють установку для наступного досліду. Результати двох паралельних дослідів не повинні розрізнятися між собою більше ніж на 5 %. Розрахунок сумарної поруватості ведуть за формулою, $\text{см}^3/\text{г}$:

$$V_{\Sigma} = (m_p - m_o) / m_o \cdot d_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (2.12)$$

де m_p – маса вологого активного вугілля (без бюкса), г;

m_o – маса вихідного активного вугілля (без бюкса), г;

$d_{\text{H}_2\text{O}}$ – густина води при даній температурі, $\text{г}/\text{см}^3$.

2.2.21 Методика визначення питомої поверхні активованого вугілля та сорбенту на основі «червоного шламу»

Визначення питомої поверхні є одним з найбільш поширених методів дослідження показників дисперсності адсорбційних реагентів.

Питому поверхню виражають відношенням загальної поверхні пористого або диспергованого тіла до його маси, або, рідше, одиниці об'єму.

Зазвичай розділяють зовнішню та внутрішню питому поверхню. Таке розділення в певній мірі умовне. Проте, під зовнішньою зазвичай розуміють загальну поверхню всіх частинок з врахуванням їх шорсткості, під внутрішньою – загальну поверхню всіх глибоких тріщин, пор, відкритих до поверхні. Закриті пори, недоступні для проникнення в них молекул газу або рідини, при цьому не враховуються. Загальна поверхня дорівнює сумі зовнішньої та внутрішньої. В той час як зовнішню поверхню можна визначити за допомогою мікроскопічних методів аналізу, для визначення внутрішньої поверхні найбільш точними і широко поширеними на сьогодні є адсорбційні методи[70].

Питому поверхню зразків визначали методом адсорбції бензолу з газової фази.

Перед початком досліджень наважку активованого вугілля (синтезованого сорбенту) масою 2 г, взяту із точністю до 0,001 г, поміщали в

попередньо зважений (разом з кришкою) скляний бюкс і висушували з відкритою кришкою у вакуумній сушарці за температури $373 \div 383$ К протягом години.

Бюкс з наважкою поміщали в ексікаторі з бензолом і через кожні 30 хвилин зважували на аналітичних терезах до встановлення постійної маси. Після цього проводили розрахунок питомої поверхні.

Розрахунок питомої поверхні ($\text{м}^2/\text{г}$) за методом адсорбції бензолу проводили після встановлення постійної маси наважки зразку за формулою, $\text{м}^2/\text{г}$:

$$S_{\text{пит}} = \frac{\Delta g \cdot N_A \cdot S_0}{g_{\text{сорб}} \cdot M_{\text{бенз}}}, \quad (2.13)$$

де Δg – маса сорбованого бензолу, г;

N_A – число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$;

S_0 – площа, яку займає одна молекула бензолу, $39 \cdot 10^{-20}$ м 2 ;

$g_{\text{сорб}}$ – маса наважки активованого вугілля (сорбенту на основі «червоного шламу»), г;

$M_{\text{бенз}}$ – молярна маса бензолу, 78 г/моль.

Об'єм адсорбційного простору розраховують за формулою:

$$a_s = (m_p - m_o) / m_o \cdot d_o, \quad (2.14)$$

де m_p – маса вугілля після контакту із бензолом (без бюкса), г;

m_o – маса вихідного (сухого охолодженого) активного вугілля (без бюкса), г;

d_o – густина бензолу при даній температурі, г/см 3 .

Об'єм макропор розраховують за формулою, см $^3/\text{г}$:

$$V_{\text{мак}} = V_{\Sigma} - a_s, \quad (2.15)$$

де V_{Σ} – сумарною пористістю, см $^3/\text{г}$;

a_s – об'єм адсорбційного простору, см $^3/\text{г}$.

2.3 Обладнання

2.3.1 Спектрофотометр UV-4802 з подвійним променем

Спектрофотометр UV-4802 – автономна модель з фіксованою смугою пропускання, яка складає 1,8 нм. Два детектори вимірюють необхідні характеристики зразку, що дає змогу збільшити точність вимірювання. Дана модель має високу точність в діапазоні довжин хвиль від 190 до 1100 нм [63]. Спектрофотометр можна використовувати для проведення аналізу сполук в фармацевтиці, біохімії; проводити сканування спектра, виявлення сполук в сумішах і тд. Прикладне програмне забезпечення Windows® робить прилад універсальним. Спектрофотометр UV-4802 зображений на рисунку 2.4.



Рисунок 2.4 - Спектрофотометр UV-4802.

2.3.2 Апарат АБУ-6 для струшування рідин в колбах

Призначений для струшування рідини в колбах з метою механічного перемішування. Апарат АБУ-6 застосовується в науково-дослідних інститутах, лабораторіях, клініках та інших медичних установах [64].

Технічні характеристики: потужність не більше 220 Вт; максимально допустиме навантаження на платформ апарату – 6 кгс; діапазон частот коливань платформ - 100-150 коливань/хв. Кількість одночасно встановлюваних посудин: 6. Встановлювані колби ємністю по 100, 250, 500, 1000 см³. Маса не більше 22 кг.

2.3.3 Шафа сушильна вакуумна ШСВ-45

Шафа сушильна вакуумна ШСВ-45 призначена для сушіння біологічних та хімічних речовин, які не можна нагрівати до високої температури без розрідження [65].

Задана температура в робочій камері підтримується за допомогою двохпозиційного терморегулятора. Для більш високого досягнення заданої температури передбачений прискорений нагрів.

Виконання: УХЛ4.2. ГОСТ 20790 – 82.

ВИСНОВКИ

Підібрано метод синтезу сорбенту на основі «червоного шламу» та активованого вугілля, у якості кислотного агенту для активації поверхні «червоного шламу» обрано хлоридну кислоту, оскільки її застосування забезпечує найвище значення питомої площі поверхні, в порівнянні з іншими кислотними агентами.

Перевірено можливість використання отриманого сорбенту в технології водоочищення.

Визначено кількісні характеристики процесів сорбції сульфанілової кислоти на синтезованому сорбенті та активованому вугіллі за допомогою моделей Ленгмюра, Фрейндліха, Тьомкіна, Дубініна-Радущкевича.

Константа рівноваги адсорбції за моделлю Ленгмюра у випадку вилучення сульфанілової кислоти за допомогою активованого вугілля склала $0,28 \text{ дм}^3/\text{г}$, тоді як у випадку вилучення сульфанілової кислоти за допомогою сорбенту на основі «червоного шламу» – $0,27 \text{ дм}^3/\text{г}$. Ємність моношару активованого вугілля склала $1,28 \text{ г/г}$, сорбенту на основі «червоного шламу» – $1,85 \text{ г/г}$, що свідчить про більшу кількість активних центрів на поверхні сорбенту на основі «червоного шламу».

Константа Фрейндліха, у випадку вилучення сульфанілової кислоти за допомогою активованого вугілля склала $3,13 \text{ дм}^3/\text{г}$, а у випадку вилучення сульфанілової кислоти за допомогою сорбенту на основі «червоного шламу» – $2,45 \text{ дм}^3/\text{г}$, що говорить про те, що за моделлю Фрейндліха енергія взаємодії між адсорбатом і адсорбентом більша у випадку вилучення сульфанілової кислоти за допомогою активованого вугілля. При цьому n для першого випадку склало – $1,95$, а для другого – $1,7$, обидва показники лежать в межах від 1 до 10, що говорить про те, що дану адсорбцію можна описати за моделлю Фрейндліха.

Константа рівноваги адсорбції за моделлю Тьомкіна у випадку вилучення сульфанілової кислоти за допомогою сорбенту на основі «червоного шламу» склала $2,4 \text{ дм}^3/\text{г}$, тоді як у випадку вилучення сульфанілової кислоти за

допомогою активованого вугілля – $2,3 \text{ дм}^3/\text{г}$. Константа теплоти адсорбції B у випадку адсорбції на активованому вугіллі склала $0,3 \text{ кДж/моль}$, на синтезованому сорбенті – $0,43 \text{ кДж/моль}$. Обидва значення притаманні для процесів фізичної адсорбції.

За моделлю Дубініна-Радускевича було розраховано граничну адсорбцію, яка склала $1,2 \text{ г/г}$ для процесу вилучення сульфанілової кислоти за допомогою активованого вугілля і $2,96 \text{ г/г}$ для процесу вилучення сульфанілової кислоти за допомогою синтезованого сорбенту, що говорить про високу ефективність вилучення сульфанілової кислоти за допомогою синтезованого сорбенту. Вільна енергія адсорбції для процесу вилучення сульфанілової кислоти за допомогою активованого вугілля склала 1 кДж/моль , а для процесу вилучення сульфанілової кислоти за допомогою синтезованого сорбенту – $1,58 \text{ кДж/моль}$, що говорить про протікання процесів фізичної адсорбції, оскільки значення вільної енергії адсорбції лежить в інтервалі від 1 до 8 кДж/моль .

Процес видалення сульфанілової кислоти з модельних розчинів стічних вод за допомогою отриманого сорбенту та процес видалення сульфанілової кислоти в присутності сполук міді описуються ізотермами класу L (ізотерма Ленгмюра), що свідчить про мономолекулярний характер адсорбції, обумовлений силами близькими до хімічних. Мономолекулярна адсорбція локалізована, відбувається на активних центрах синтезованого сорбенту – особливих ділянках поверхні, які мають рівну енергію. Активні центри незалежні і здатні насичуватися: на одному активному центрі може адсорбуватися одна молекула.

Процес видалення сполук міді на синтезованому сорбенті та процес видалення сполук міді в присутності сульфанілової кислоти описуються ізотермами класу S , які мають ввігнуту початкову ділянку. При збільшенні концентрації сполук міді в розчині різко збільшується адсорбційна ємність сорбенту, що може бути пов'язано зі зміною орієнтації адсорбованих частинок міді відносно поверхні сорбенту або зі швидким переходом до полімолекулярної адсорбції. Далі йде точка перегину і з'являється друге плато,

що надає ізотермам S-подібного вигляду. При цьому сила взаємодії між адсорбованими частинками міді більше сили взаємодії між адсорбтивом та адсорбентом, а частинки розчиненої речовини прагнуть розташуватись на поверхні у вигляді ланцюжків або кластерів.

Підібрано раціональні умови сорбції сульфанілової кислоти: тривалість адсорбції сульфанілової кислоти на сорбенті на основі «червоного шламу» $\tau = 2$ год, доза сорбенту склала 5 г/дм^3 .

Підібрано раціональні умови сорбції сполук міді: тривалість адсорбції сульфанілової кислоти на сорбенті на основі «червоного шламу» $\tau = 3,5$ год, доза сорбенту склала 8 г/дм^3 ; рН 5,5.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Губіна В.Г., Червоні шлами Миколаївського глиноземного заводу – цінна техногенна сировина [Текст] / В.Г. Губіна, В.М. Кадошніков– Геолого-мінералогічний вісник. – № 2. – 2005 – 102 с.
2. Последствия техногенной катастрофы в венгрии [Електронний ресурс] // Катастрофы. – 2010. – Режим доступа до ресурсу: <http://animalworld.com.ua/news/Posledstvija-tehnogennoj-katastrofy-v-Vengrii>.
3. Корнеев В. И., Красные шламы - свойства, складирование, применение. / В. И. Корнеев, А. Г. Сусс, А. И. Цеховой. – Москва: Металлургия, 1991. – 144 с.
4. Chandra M., Progress of Red Mud Utilization: An Overview [Text] / M. Chandra, S.Harekrushna, K.Santosh, et. al. / Himanshu American Chemical Science Journal – 2014; Vol. 476. – P. 255-279.
5. Bhatnagar A. A, review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater [Text] / Amit Bhatnagar , Vitor J.P. Vilar , Cidália M.S. Botelho & Rui A.R. Boaventura /Environmental Technology – 2011, Vol. 120. – P. 231-249.
6. Altundo H.S. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud [Text] / Altundo H.S., Tümen F., and Bildik M. / Waste Manage - 2000, P. 761-767.
7. Altundo H.S. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud mud [Text] / Altundo H.S., Tümen F., and Bildik M. / Waste Manage. - 2002, P. 357–363.
8. Pradhan J. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud [Text] / Pradhan J., Das S.N., and Thakur R.S. / J. Colloid Interface Sci. - 1999, P. 137–141.
9. Agrawal A. A comparative adsorption study of copper on various industrial solid wastes[Text] / Agrawal A., Sahu K.K., and Pandey B.D. / AIChE J. – 2004, P. 2430–2438.

10. Gupta V.K. Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud, Environ [Text] / Gupta V.K., Sharma S. / Sci. Technol. – 2002, P. 3612–3617.
11. Gupta V.K. Removal of rhodamine B, fast green, and methylene blue from wastewater using red mud, an aluminum industry waste [Text] / Gupta V.K., Suhas, Ali I., Saini V.K. / Eng. Chem. – 2004, P. 1740–1747.
12. Tor A. Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud [Text] / Tor A., Cengeloglu Y. / Mater. – 2006, P. 409–415.
13. Wang S., Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud [Text] / Wang S., Boyjoo Y., Choueib A., Zhu Z.H. / Water Res – 2005, P. 129–138.
14. Gupta V.K. Removal of chlorophenols from wastewater using red mud: An aluminum industry waste [Text] / Gupta V.K., Ali I., Saini V.K. / Sci. Technol. – 2004, P. - 4012–4018.
15. Gupta V.K. Removal of 2,4-dinitrophenol from wastewater by adsorption technology: A batch and column study [Text] / Gupta V.K., Ali I. / Int. J. Environ. Pollut. – 2006, P. -104–120.
16. Tor A. Increasing the phenol adsorption capacity of neutralized red mud by application of acid activation procedure [Text] / Tor A., Cengeloglu Y., Ersoz M. / Desalination – 2009, P. - 19–28.
17. Roberge G. Phosphorus removal from wastewater treated with red mud-doped peat [Text] / Roberge G., Blais J.F., Mercier G. / Chem. Eng. – 1999, P. - 1185–1194.
18. Liu C-J. Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud [Text] / Liu C-J., Li Y-Z., Luan Z-K., Chen Z.Y., Zhang Z-G., Jia Z-P. / Environ. Sci. – 2007, P. - 1166–1170.
19. Koumanova B. Phosphate removal from aqueous solutions using red mud wasted in bauxite Bayer's process [Text] / Koumanova B., Drame M., Popangelova M. / Resour. Conserv. Recycl. – 1997, P. – 11 - 20.
20. Çengelo Y. Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud [Text] / Çengelo Y., Kir E., Ersöz M. / Sep. Purif. Technol. – 2002, P. – 81–86.

21. Cengeloglu Y. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud [Text] / Cengeloglu Y., Tor A., Ersoz M., Arslan G. / Purif. Technol. – 2006, P. – 374–378.
22. Chingombe P. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon [Text] / Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J. / Carbon. – 2005, P. – 3132–3143.
23. Kinoshita K. Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties [Text] / Wiley – 1988.
24. Adhoum N. Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon [Text] / Adhoum N., Monser L. . / Chem. Eng. Process. – 2002, P. - 17–21.
25. Yang R.T. Adsorption [Text] / John Wiley & Sons Inc. – 2003.
26. Kinoshita K. Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties [Text] / Wiley. - 1988.
27. Leon L.Y. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon [Text] / Leon L.Y., Solar C.A., Calemme J.M., Radovic L.R. / Carbon. – 1991, P.- 797 – 811.
28. Seke M.D. Effects of the textural and surface properties of activated carbon on the adsorption of gold di-cyanide [Text] / Seke M.D., Sandenbergh R.F., Vegter N.M. / Miner. Eng. – 2000, P. - 527–540.
29. Zhao N. Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr(VI) [Text] / Zhao N., Na W., Li J., Qiao Z., Jing C., Fei H. / Chem. Eng. – 2005, P. - 133–138.
30. Smisek M. Active Carbon: Manufacture, Properties and Applications [Text] / Smisek M., Cerny S. / Active Carbon: Manufacture, Properties and Applications. – 1970.
31. Jiang Z. Activated carbons chemically modified by concentrated H₂SO₄ for the adsorption of the pollutants from wastewater and the dibenzothiophene from fuel oils [Text] / Jiang Z., Liu Y., Sun X., Tian F., Sun F., Liang C., You W., Han C., Li C. / Langmuir. – 2003, P. - 731–736.

32. Wu S.N. Modification of a commercial activated carbon for metal adsorption by several approaches [Text] / Wu S.N., Chen P.J. / Proceedings of the 2001 International Containment & Remediation Technology Conference and Exhibition. – 2001.
33. Aggarwal D. Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution [Text] / Aggarwal D., Goyal M., Bansal R.C. / Carbon. – 1999.
34. Hoang H.B. Adsorption of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ from aqueous solutions on the surface of activated carbons modified with acetic acid [Text] / Hoang H.B., Abanto-Chavez H.J., Kozhemyakina I.A. / Chem. – 2003, P. - 1418–1422.
35. Domingo-Garcia M. Effect of some oxidation treatment on the textural characteristics and surface chemical nature of an activated carbon [Text] / Domingo-Garcia M., Lopez-Garzon F.J., Perez-Mendoza M. / Colloid Interface Sci. – 2000, P. – 233 – 240.
36. Marato-Valer M.M. Effect of adsorbate polarity on thermodesorption profiles from oxidized and activated carbons [Text] / Marato-Valer M.M., Dranca I., Lupascu T., Nastas R. / Carbon. – 2004, P. - 2655–2659.
37. Aburub A. Phenobarbital interactions with derivatized activated carbon surfaces [Text] / Aburub A., Wurster D.E. / J. Colloid Interface Sci. – 2006, P. - 79–85.
38. Garcia A.B. Modification of the surface properties of an activated carbon by oxygen plasma treatment [Text] / Garcia A.B., Martinez-Alonso A., Leon C.A.L.Y. / Tascon J.M.D. – 1998, P. - 613–624.
39. Santiago M. Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol [Text] / Santiago M., Stuber F., Fortuny A., Fabregat A., Font J. / Carbon. – 2005, P. - 2134–2145.
40. Chiang H.L. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment [Text] / Chiang H.L., Huang C.P., Chiang P.C. / Chemosphere. – 2002, P. - 257–265.
41. Przepiorski J. Enhanced adsorption of phenol from water by ammoniatreated activated carbon [Text] / Przepiorski J. / J. Hazard. Mater.

42. Torregrosa-Macia R. Porous texture of activated carbons modified with carbohydrates [Text] / Torregrosa-Macia R., Martin-Martinez J.M., Mittelmeijer-Hazeleger M.C. – 1997, P. - 447–453.

43. Attia A.A. Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment [Text] / Attia A.A., Rashwan W.E., Khedr S.A. / Dyes Pigment. - 2006, P. - 128–136.

44. Abu-Salah K. Microbial degradation of aromatic and polyaromatic toxic compounds adsorbed on powdered activated carbon [Text] / Abu-Salah K., Shelef G., Levanon D., Armon R., Dosoretz C.G. / J. Biotechnol. – 1996, P. - 265– 272.

45. Rivera-Utrilla. Bioadsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions [Text] / Rivera-Utrilla, Bautista-Toledo I., Ferro-Garcia M.A., Moreno- Castilla C. / Carbon. – 2003, P. - 323– 330.

46. Stewart M.H. Assessment of the bacteriology activity associated with granular activated carbon treatment of drinking water [Text] / Stewart M.H., Woffe R.L., Means E.G. / Appl. Environ. Microbiol. – 1990, P. - 3822–3829.

47. Rivera-Utrilla J. Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption [Text] / Rivera-Utrilla J., Bautista-Toledo I., Ferro-Garcia M.A., Moreno- Castilla C. / J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2001, P. - 1209–1215.

48. Radovic L.R. Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions [Text] / Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J. / Chemistry and Physics of Carbon. – 2000, P. - 227–405.

49. Lowry J.D. The role of adsorption in biologically extended carbon columns [Text] / Lowry J.D., Burkhead C.E. / J. Water Pollut. Contam. Fed. – 1980, P. - 389–399.

50. Hu S.W. Adsorption of anionic surfactant by activated carbon: effect of surface chemistry, ionic strength and hydrophobicity [Text] / Hu S.W., Pendleton P. / Colloid Interface Sci. – 2001. – P. - 306–315.

51. Parette R. The removal of perchlorate from groundwater by activated carbon tailored with cationic surfactants [Text] / Parette R., Cannon F.S. / Water Res. – 2005. – P. - 4020–4028.

52. Adhoum N. Removal of phthalate on modified activated carbon: application to the treatment of industrial wastewater: application to the treatment of industrial wastewater [Text] / Adhoum N., Monser, L.

53. Henning K.D. Impregnated activated carbon for environmental protection [Text] / Henning K.D., Schafer S. / Sep. Purif. Technol. – 2004, P. - 233–239.

54. Torregrosa-Macia R. Porous texture of activated carbons modified with carbohydrates [Text] / Torregrosa-Macia R., Martin-Martinez J.M., Mittelmeijer-Hazeleger M.C. / Carbon. – 1997, P. - 447–453.

55. Huang C.P. Enhancing As^{5+} removal by a Fe^{2+} —treated activated carbon [Text] / Huang C.P., Vane L.M. / J.Water Pollut. Contam. – 1989, P. - 1596–1603.

56. Ghorishi S.B. Development of a Cl-impregnated activated carbon for entrained-flow capture of elemental mercury [Text] / Ghorishi S.B., Keeney R.M. / Environ. Sci. – 2002. P. - 4454–4459.

57. Antris. Активированные угли для очистки воды в пищевой промышленности [Электронный ресурс] / Antris. – 2015. – Режим доступа до ресурсу: <http://www.antris.com.ua/Base/Filtermedia/F300-400.pdf>.

58. Кацнельсон М. М. Приготовление синтетических химико-фармацевтических препаратов / М. М. Кацнельсон. – Москва: Государственное техническое издательство, 1923. – 300 с.

59. Дорофеева О. Медь в сточных водах [Электронный ресурс] / О. Дорофеева. – 2015. – Режим доступа до ресурсу: https://nomitech.ru/articles-and-blog/med_v_stochnykh_vodakh/.

60. ГОСТ 5821 – 78. Реактивы. Кислота сульфаниловая. Технические условия [Текст]. Действующий от 01.01.1979. – М: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 6 с.

61. Алесковский В. Б. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство / В. Б. Алесковский, В. В. Бардин, Е. С. Бойчинова. – Л: Химия, 1988. – 376 с.

62. Іваненко І. М. Спеціальні розділи хімічної технології неорганічних речовин. 2. Теоретичні основи, технологія і обладнання адсорбційних і

водоочисних процесів. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт: [Електронний ресурс] / І. М. Іваненко, Т. А. Донцова. – 2012.

63. UV/Visible Spectrophotometers [Електронний ресурс]. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.unicosci.com/pdfs/2800.pdf>.

64. Аппарат АВУ-6 для встряхивания жидкостей в колбах [Електронний ресурс]. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: <http://mmt-zp.prom.ua/p29420136-apparat-avu-dlya.html>.

65. Вакуумный сушильный шкаф ШСВ-45 [Електронний ресурс]. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: http://www.eurolab.ru/shkaf_sushilnyy_vakuumnyy_shsv45

66. Нецкина О. В. Адсорбция из растворов на твердой поверхности / О. В. Нецкина // Новосибирск. – 2015.

67. Зеленцов В. И. Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксид алюминия– фтор / В. И. Зеленцов, Т. Я. Дацко. // Электронная обработка материалов. – 2012. – №6. – С. 65 – 73.

Додатки