

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА»

На правах рукописи



ИЕВЛЕВА ЕЛЕНА СЕРГЕЕВНА

**ПЕРЕРАБОТКА ШЛАМОВЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА  
ГОФРОТАРЫ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ВОДООЧИСТКЕ**

4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и  
переработки древесины

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
профессор Свергузова С.В.

Белгород – 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	9
1.1. Древесина и деревообработка .....	9
1.2. Бумага и картон как части продукции деревообработки .....	11
1.3. Древесина как сырье для целлюлозно-бумажной промышленности	15
1.4. Значение и проблемы использования макулатуры .....	18
1.5. Целлюлозосодержащий отход производства гофротары как сорбционный материал для водоочистки .....	26
1.6. Термическая деструкция целлюлозы .....	28
1.7. Загрязнение водных объектов .....	30
1.8. Экологическая опасность красителей .....	32
1.9. Тяжелые металлы в окружающей среде и их трансформация .....	37
1.10. Очистка сточных вод .....	39
1.11. Проблема накопления отходов в мире .....	43
1.12. Сорбенты для очистки сточных вод .....	46
1.13. Применение отходов деревообработки в качестве нетрадиционных материалов в водоочистке .....	49
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	53
2.1. Объекты исследований .....	53
2.2. Методы исследований .....	59
3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДА ПЕРЕРАБОТКИ МАКУЛАТУРЫ ДЛ Я ОЧИСТКИ РАСТВОРОВ .....	63
3.1. Исследование физико-химических свойств отхода гофротары .....	63
3.2. Энергодисперсионные исследования .....	63
3.3. Микроскопические исследования .....	71
3.4. Рентгенофазовые исследования .....	71
3.5. Определение возможности использования материала ШОПГ в водоочистке .....	72
4. АДСОРБЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	80
4.1. Адсорбция красителя метиленового голубого сорбционным материалом .....	80
4.2. Адсорбция ионов $\text{Cu}^{2+}$ .....	83
4.3. Адсорбция ионов $\text{Ni}^{2+}$ .....	89

4.4. Исследование кинетики адсорбции .....	97
4.5. Построение регрессионной модели для ионов $\text{Cu}^{2+}$ .....	119
4.6. Построение регрессионной модели для ионов $\text{Ni}^{2+}$ .....	120
5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	125
5.1. Получение сорбционного материала на основе шлама ООО "Гофротара" .....	125
5.2. Разработка технологической схемы .....	126
5.3. Обоснование выбранного оборудования .....	127
5.4. Расчет и подбор оборудования .....	127
5.5. Утилизация осадка водоочистки .....	131
5.6. Оценка экологической опасности керамических изделий с добавкой осадка водоочистки .....	135
5.7. Определение токсичности вод методом биотестирования .....	137
6. РАСЧЕТ ПРЕДОТВРАЩЕННОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО УЩЕРБА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА .....	140
6.1. Оценка предотвращенного экологического ущерба .....	140
6.2. Расчет параметров $M_i$ .....	141
6.3. Расчет платы за сброс загрязняющих веществ по сезонам .....	142
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	148
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	150
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	151
ПРИЛОЖЕНИЯ .....	168
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Протокол производственных испытаний .....	169
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Акт внедрения .....	171

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Деревья и изделия из них сопровождают человека с древних времен. В нашей стране ежегодно заготавливается и перерабатывается огромное количество древесины. В соответствии с данными отраслевой формы отчетности объем заготовки древесины фактически составляет 225 млн м<sup>3</sup>/год. Важное место в продукции деревообработки занимают бумага и картон.

В России существует 93 предприятия, принимающих на утилизацию использованную бумагу и картон. Одним из таких предприятий является ООО "Гофротара" (г. Белгород).

Макулатура имеет все возрастающее значение в процессе изготовления бумаги, 1 т макулатуры заменяет 3 – 4 м<sup>3</sup> стволовой древесины. При этом макулатура является дешевым сырьем, а строительство завода данной производительности на макулатуре обходится в 1,5 раза дешевле, чем на древесном сырье. Доля макулатуры в твердых коммунальных отходах (ТКО) составляет около 30 %.

Учитывая, что в настоящее время около 40 % перерабатываемой древесины поступает в отвал, создание новых способов переработки отходов деревообработки является актуальной задачей.

К одним из не востребуемых в настоящее время отходов деревопереработки относится шламовый отход производства гофротары (ШОПГ), который в значительных количествах образуется на предприятиях, занимающихся переработкой макулатуры. Поскольку ШОПГ содержит большое количество целлюлозных волокон, в высушенном и модифицированном виде он может быть использован для получения сорбционных материалов (СМ), пригодных к применению в практике водоочистки.

Работа выполнялась при финансовой поддержке гранта в рамках Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова

на тему "Разработка многофункционального сорбционного материала на основе органосодержащих отходов для извлечения широкого спектра загрязнителей из сточных вод" по договору № А– 60/20 от 15.01.2020 г.

**Степень разработанности темы.** В процессе диссертационного исследования были проанализированы работы, посвящённые переработке целлюлозосодержащих материалов, получаемых из отходов переработки древесины. Среди соотечественников, которые внесли значительный вклад в развитие теории и практики по переработке целлюлозосодержащих отходов, можно выделить работы Шайхиева И.Г., Никифоровой Т.Е., Ольшанской Л.Н., Политаевой Н.А. и др.

**Целью исследования** являлась разработка научных и технологических основ получения эффективного СМ на основе целлюлозосодержащего отхода производства гофротары.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработка способа получения СМ из шлама производства гофротары и выбор рациональных условий ведения процесса.
2. Исследование физико-химических и сорбционных свойств полученных СМ в растворах, содержащих ионы тяжелых металлов (ИТМ) и краситель марки "Метиленовый голубой" и выбор оптимальных параметров водоочистки.
3. Выявление механизма сорбционных процессов на полученных СМ по ионам  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и красителя "Метиленовый голубой".
4. Определение эффективности очистки модельных растворов с помощью разработанных СМ при различных технологических условиях.
5. Разработка технологической схемы очистки, проведение расчетов основных аппаратов, оценка предотвращенного экологического ущерба от внедрения различных рекомендаций.

**Предмет и объект исследований.** Предметом исследования является технология переработки ШОПГ в СМ. Объектом исследований является

ШОПГ.

### **Научная новизна результатов работы.**

1. Впервые исследована возможность использования для очистки воды от ионов меди и никеля и красителя "Метиленовый голубой" нативного и термообработанного ШОПГ. Определено, что нативный СМ обладает максимальной сорбционной емкостью по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  – 0,616 ммоль/г,  $\text{Ni}^{2+}$  – 0,78 ммоль/г и красителю "Метиленовому голубому" в пределах 1,17 ммоль/г.

2. Выявлено, что термообработка ШОПГ способствует увеличению сорбционной емкости по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  в 2,53 раза,  $\text{Ni}^{2+}$  в 2,28 раз и красителю "Метиленовому голубому" в 1,33 раза.

3. Установлены оптимальные условия для проведения процессов адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и красителя "Метиленовый голубой" термомодифицированным ШОПГ при использовании многофакторного планирования эксперимента с помощью ротатабельного плана второго порядка ЦКРП-2<sup>n</sup> полнофакторного эксперимента – длительность контакта СМ с водной средой 20 мин; доза сорбента – 4 г/дм<sup>3</sup>; температура водной среды – 40 °С.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Впервые определены сорбционные свойства ШОПГ как СМ, установлены механизмы сорбционного взаимодействия исследуемых ИТМ и красителя, получены значения эффективности очистки модельных растворов и промышленных сточных вод (СВ) от названных загрязнений.

Практическая значимость работы заключается в разработке технологии получения СМ на основе ШОПГ; доказана его эффективность в процессах водоочистки; разработана принципиальная технологическая схема процесса очистки СВ с использованием разработанного СМ, определен предотвращенный экологический ущерб при использовании разработанного сорбента.

**Методы и методология исследования.** В работе использованы

рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, метод низкотемпературной адсорбции азота, а также фотоэлектроколориметрический и весовой анализы.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Способ получения СМ на основе ШОПГ.
2. Сорбционные свойства полученного СМ и оптимальные параметры проведения процесса сорбции в зависимости от дозы сорбента, длительности контакта, состава модельных растворов.
3. Характер механизма процесса адсорбции ИТМ и красителя "Метиленового голубого" СМ.
4. Зависимость эффективности очистки вод от ИТМ и красителя "Метиленового голубого" СМ от дозы СМ, длительности контакта, температуры водной среды, температуры термообработки шламowego отхода.
5. Способ утилизации обработанного СМ в производстве строительных керамических изделий
6. Технологическая схема очистки СВ от ионов металлов и красителя метиленового голубого СМ на основе ШОПГ.

**Достоверность результатов исследования** обеспечивается использованием аттестованных методик измерения основных определяемых параметров, применением современного оборудования, прошедшего поверку и удовлетворяющего основным метрическим характеристикам.

**Личный вклад автора** заключался в проведении экспериментов, анализе полученных данных и интерпретации результатов, разработке плана экспериментальных испытаний результатов в производственных условиях, в подготовке основных публикаций по выполненной работе, включая статьи, доклады и презентации на конференциях и семинарах. Автору принадлежат основные идеи работ, опубликованных в соавторстве.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности.** Результаты диссертации соответствуют паспорту научной специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и

переработки древесины по п. 4 "Технология и продукция в производстве: лесохозяйственном, лесозаготовительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, механическом и сопутствующих им производствах".

**Апробация работы.** Основные материалы и результаты диссертационного исследования докладывались на международных и всероссийских конференциях: Международная научная конференция "Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология" (Алушта, 2022, 2021); Всероссийская научная конференция с международным участием "Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире" (Казань, 2021); Всероссийская научная конференция с международным участием "Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности" (Казань, 2023).

**Публикации.** По теме диссертационного исследования автором опубликовано 12 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных изданиях из Перечня ВАК и 2 статьи в изданиях, входящих в реферативную базу Scopus, 7 публикаций – в прочих изданиях.

**Структура и объём диссертационной работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 171 странице машинописного текста, включает 106 рисунков, 67 таблиц. Список литературы содержит 148 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

# 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Древесина и деревообработка

Значение дерева (древесины) в жизни человека трудно переоценить. Деревья и изделия из них сопровождают человека с древних времен. Это и сооружение жилья, и детали машин и механизмов, обустройство быта, жилища для скота и птицы, транспорт, посуда и многое другое (рисунок 1.1).

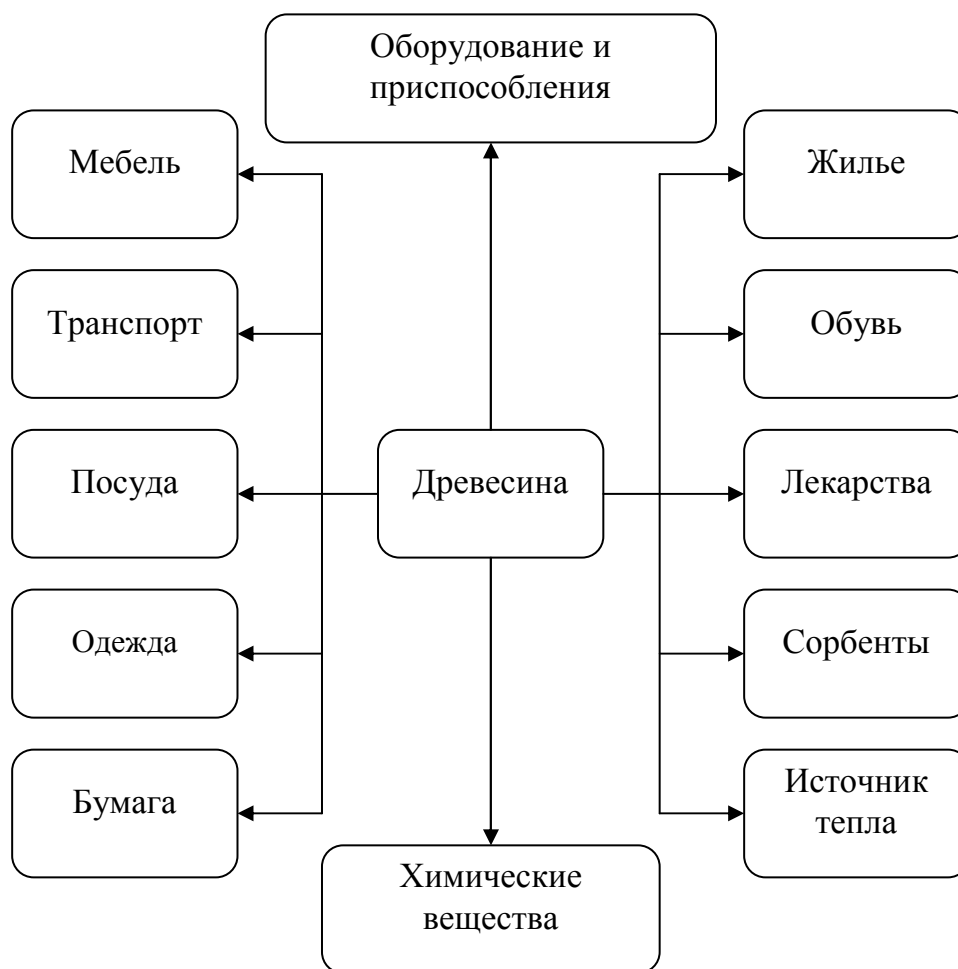


Рисунок 1.1 – Примеры использования древесины

В нашей стране ежегодно заготавливается и перерабатывается огромное количество древесины. Так, в соответствии с [1, 2] по данным отраслевой формы отчетности 12-ОИП объем заготовки древесины в 2021 г. фактически составил 225 млн м<sup>3</sup>.

Практически половина объема заготовки древесины приходится на долю 3 субъектов российской Федерации – это Иркутская область

(32,7 млн м<sup>3</sup> – 14,5 %), Красноярский край (24,7 млн м<sup>3</sup>) и республика Коми (9,7 млн м<sup>3</sup>).

В последние годы отмечается увеличение объема заготовки древесины. Такая динамика главным образом объясняется ростом цен на пиломатериалы в 2021 г., снятием многих ограничительных мер, связанных с распространением новой коронавирусной инфекции, а также более благоприятными погодными условиями для заготовки древесины.

Обработка древесины осуществляется по многим направлениям (таблица 1.1) [1-3].

Таблица 1.1 – Обработка древесины и производство изделий из дерева

	2019	2020	2021	2022
Лесоматериалы, продольно распиленные или расколотые, разделенные на слои или лущеные, толщиной более 6 мм; деревянные железнодорожные или трамвайные шпалы, непропитанные, млн м <sup>3</sup>	30,0	29,3	32,3	29,8
Фанера, тыс. м <sup>3</sup>	4 146	4 198	4 550	3 301
Плиты древесностружечные и аналогичные плиты из древесины или других одревесневших материалов, тыс. условных м <sup>3</sup>	10 012	9 953	11 524	10 428
Плиты древесноволокнистые из древесины или других одревесневших материалов, млн условных м <sup>2</sup>	691	648	739	659
Домики садовые и постройки хозяйственные приусадебные, тыс. шт.	11,9	4,9	10,5	9,9
Окна и их коробки деревянные, тыс. м <sup>2</sup>	522	456	468	408
Двери, их коробки и пороги деревянные, млн м <sup>2</sup>	14,3	16,6	21,5	21,3

При переработке древесины образуются многочисленные отходы (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 – Отходы переработки древесины

## 1.2. Бумага и картон как части продукции деревообработки

Важное место в продукции деревообработки занимают бумага и картон [3] (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Производство важнейших видов картонно-бумажной тары

	2017	2018	2019	2020	2021	2022	
Мешки и сумки бумажные, млн шт.	1404	1585	2131	2279	4179	4590	
Ящики и коробки из гофрированной бумаги или гофрированного картона:							
	млн м <sup>2</sup>	5388	5741	5991	6376	7249	7824
	тыс. т	2218	2440	2513	3291	3246	3315
Ящики и коробки складывающиеся из негофрированной бумаги или негофрированного картона:							
	млн м <sup>2</sup>	815	775	813	832	781	763
	тыс. т	329	449	346	361	329	365

При этом следует выделить следующие тенденции на рынке бумаги [3]:

- рост потребления макулатуры. Переработка вторичного сырья экономически оправдана и позволяет получить бумажную массу с минимальными затратами и экономить ресурсы;

- рост спроса на упаковочные бумаги и картон, что обусловлено растущим производством товаров различного назначения и, как следствие, спросом на упаковочные материалы.

Рост производства и использования бумажно-картонных изделий неизбежно влечет за собой увеличение объема бумажных отходов (макулатуры). Так, по данным [3] объем переработки макулатуры в России достиг 4,1 млн т в год.

В России существует 93 предприятия, принимающих на утилизацию бумагу и картон. Одним из таких предприятий является ООО "Гофротара" (г. Белгород), расположенное в Белгородской области.

ООО "Гофротара" специализируется на производстве гофрированного картона, бумаги из макулатуры для гофрирования, бумажной и картонной тары.

Основным сырьем для производства гофрированного картона, бумажной и картонной тары является бумага, изготовленная из макулатуры, принимаемой от сторонних организаций. Марки принимаемой макулатуры: МС-5Б, МС-6Б.

Как известно, макулатура – это отходы производства и потребления всех видов бумаги и картона, пригодные для применения в качестве волокнистого полуфабриката.

Макулатура является крупным резервом вторичных волокон, используемых в качестве полноценного заменителя свежих волокон в производстве бумаги и картона. Использование макулатуры приводит к значительному сокращению расхода древесного сырья и, следовательно, к сохранению лесных богатств. Кроме того, сокращаются удельные расходы электроэнергии, тепла, химикатов, воды, затрат живого и общественного труда.

Использование макулатуры имеет большое экологическое значение в связи с сохранением лесных массивов, санитарной очисткой населенных пунктов от твердых отходов, подвергающихся гниению в мусорных ящиках, предотвращения разведения различных грызунов.

По литературным данным, при переработке древесины в отходы поступает около 40 % от первоначального объема древесного сырья. Совершенно очевидно, что переработка разнообразных древесных отходов и получение ценных материалов позволят расширить ассортимент изготавливаемых изделий, вернуть в кругооборот материальных ресурсов ценные материалы и перевести часть отходов в категорию "вторичные сырьевые материалы". Кроме того, переработка отходов древесины, их использование в производстве не только сохранит первичный древесный материал, но и уменьшит отходы древесины, что позволит значительно сократить вырубку лесов.

Бумажная масса, прошедшая подготовку в соответствии с технологической схемой, должна соответствовать ГОСТ 7377 "Бумага для гофрирования" (рисунок 1.3).

Макулатура в водной среде подвергается роспуску, очистке и размолу. Бумажная масса с отрегулированной концентрацией аккумулируется в машинном бассейне. Далее осуществляют разбавление бумажной массы оборотной водой, т.е. водой, возвращаемой в технологический процесс и взятой из-под сеточной части бумагоделательной машины (БДМ), на которой осуществлялось обезвоживание и формование бумажного полотна, что снижает расход свежей воды и мелких волокон.

После очистки от посторонних включений бумажная масса поступает на БДМ, где происходит формование бумажного полотна, сопровождаемое его обезвоживанием на сетке, прессование, сушка, проклеивание, досушка, охлаждение перед намоткой бумаги на тамбурный вал на накате.

Готовую бумагу разрезают на рулоны и отправляют для изготовления гофрированного картона на гофроагрегате.

Процесс изготовления гофрокартона включает в себя выработку полотна на гофрировальном станке, резку полотна, переработку.

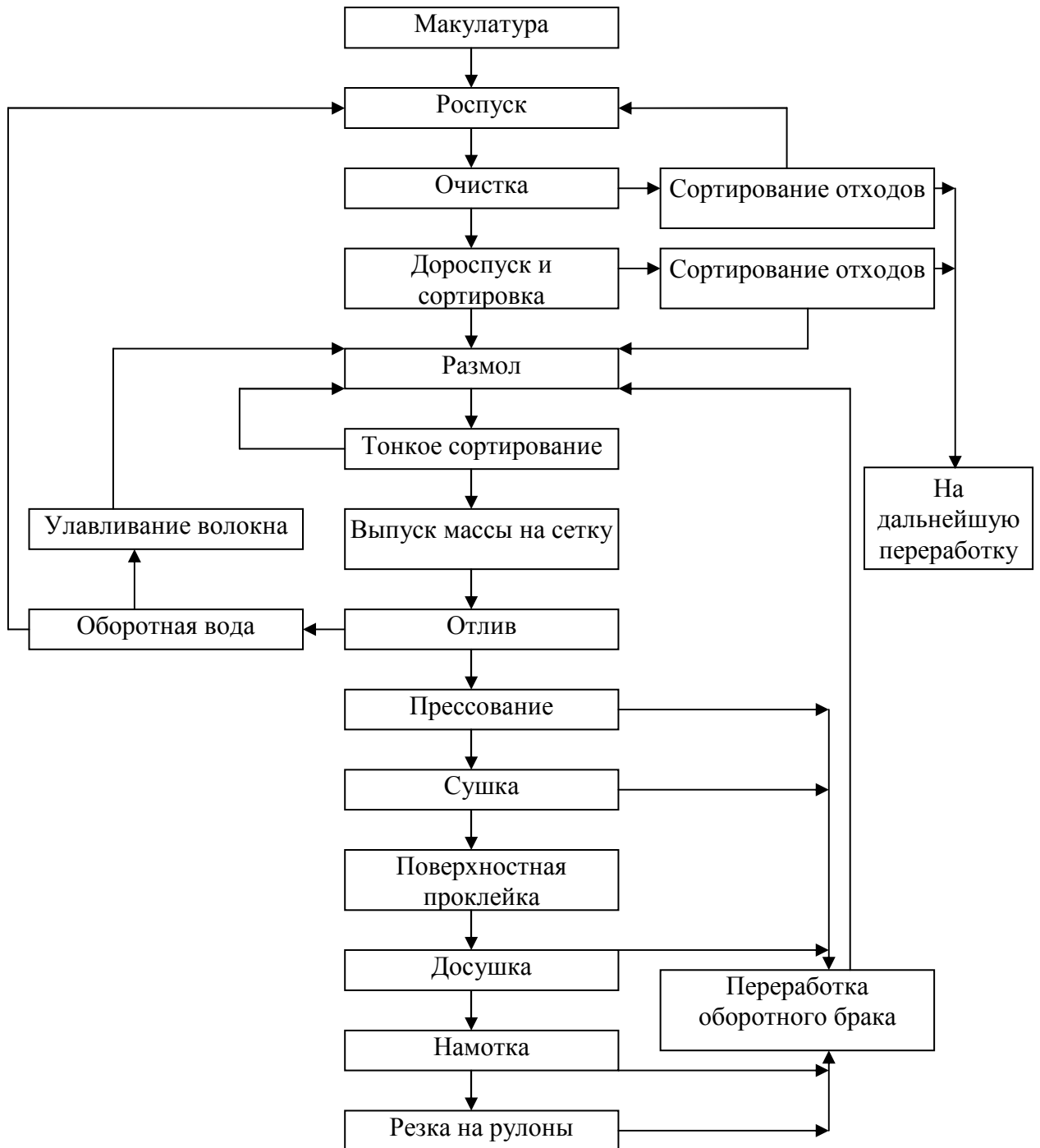


Рисунок 1.3 – Технологическая схема подготовки бумажной массы

Одним из видов отходов ООО "Гофротара" является осадок механической очистки сточных вод производства бумаги и картона из вторичного сырья и представляет собой волокносодержащую массу, которой образуется около 0,1 % от производимой продукции. В настоящее время

данный отход не нашел рационального применения и являет собой невостребованный материал. На ООО "Гофротара" данного отхода ежегодно образуется около 9,0 т [4].

Учитывая необходимость рационального использования природных ресурсов и снижения общего количества образующихся отходов в стране, поиск возможностей использования осадка механической очистки сточных вод является актуальной задачей [5-11].

### **1.3. Древесина как сырье для целлюлозно-бумажной промышленности**

В качестве сырья в целлюлозно-бумажной промышленности используется различного сорта древесина: стволовая древесина, так называемый "баланс" (стволы деревьев с диаметром в верхней части 60 – 240 мм и возрастом 50 – 200 лет), низкокачественная древесина, дрова для технологических нужд, различные отходы лесопильных заводов и других деревообрабатывающих предприятий [12].

Древесина производится семеноносными растениями, имеет сложную иерархическую структуру. В настоящее время известно около 30 000 видов покрытосеменных и около 500 видов хвойных деревьев, большинство покрытосеменных растет в тропических регионах. Наиболее распространенными видами древесины, используемой для варки целлюлозы, являются ель (*Picea abies*), сосна (*Pinus sylvestris*) и береза (*Betula verrucosa*). По структуре дерево может быть разделено на несколько основных частей, обычно называемых кроной, стволом и корневой системой, каждая часть в свою очередь состоит из различных тканей, которые в конечном итоге состоят из отдельных древесных клеток.

Ствол можно разделить на:

- а) кору – омертвевший слой, который и обеспечивает защиту от физического, механического и биологического повреждения;
- б) флоэма, которая является живой и позволяет транспортировать

питательные вещества и продукты хранения;

в) сосудистый камбий, тонкий слой клеток, который при повторном делении производит клетки флоэмы снаружи и ксилемы (вторичные) внутри,

г) вторичный ксилемы, которые составляют основную часть древесного материала;

д) наконец, в центре ствола обычно присутствует сердцевина, представляющая ткани, развитые в первые годы роста деревьев. Ксилема обычно организована в отдельные концентрически ориентированные кольца, которые называются годовыми кольцами роста; каждое кольцо представляет рост за один год.

Каждая древесная ткань состоит из множества различных типов клеток, играющих разные роли в живом дереве (то есть опоре, транспортировке, хранении) и которые могут вести себя по-разному в пиломатериалах и бумажных изделиях. Различия возникают из-за различий в физической структуре различных типов клеток, а также из-за различий в индивидуальной организации клеточной стенки (то есть микроструктура и надмолекулярная организация) и химического состава [13].

Для изготовления бумаги необходим материал с низким содержанием лигнина (рисунок 1.4), поэтому часть технологических операций направлена на его удаление. С другой стороны, ведутся разработки по выведению пород деревьев с низким содержанием лигнина в тканях.

Будущая эксплуатация генетически модифицированных лесных деревьев будет зависеть от ответов на научные и этические вопросы, а также от диалога и консенсуса, достигнутых между промышленностью и общественностью, особенно в Европе. Тем не менее, базовое понимание биосинтетических механизмов древесных компонентов и волокон поможет улучшить качество волокна даже с помощью традиционных технологий разведения, уже используемых в лесном хозяйстве.

Ведутся исследования в сфере биотехнологий, связанных с расщеплением лигнина, например, микробным ферментам.

Технологии биомеханической варки целлюлозы еще не разработаны в полной мере, но исследования ведутся достаточно интенсивно [15].

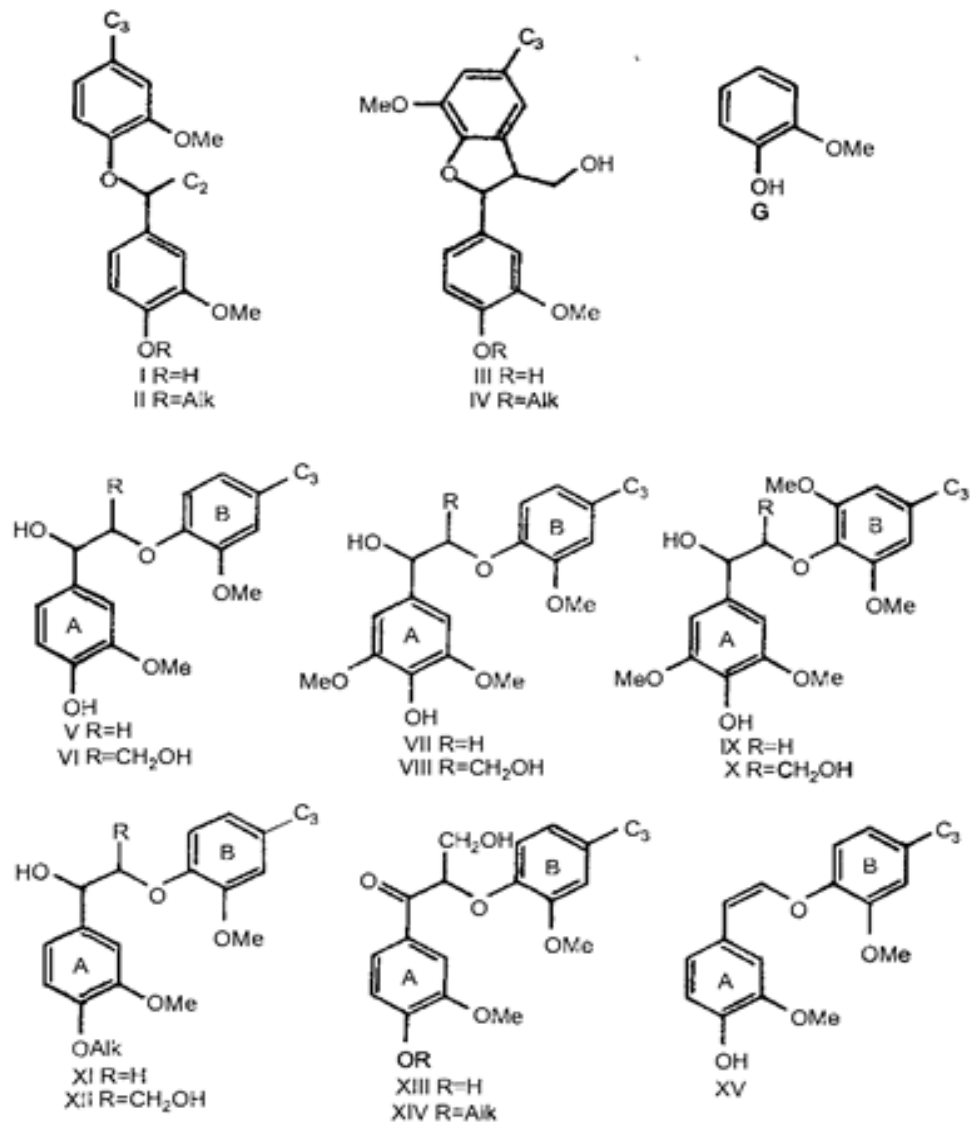


Рисунок 1.4 – Типичные структурные элементы лигнина хвойных и лиственных пород, содержащие α- и β-алкиларильные простые эфирные связи и некоторые продукты, образующиеся в ходе реакций их расщепления [14]

Помимо древесины, в производстве используется также недревесное растительное сырьё. Основу этой группы составляют однолетние культуры. Интерес к ним обусловлен совокупностью полезных характеристик – высокой белизной, гладкостью поверхности, непрозрачностью и другими качествами. Однако ключевым преимуществом такого сырья является его

быстрая возобновляемость: урожай можно получать ежегодно.

Значительную роль в целлюлозно-бумажной промышленности играет и вторичное сырьё. В первую очередь это макулатура и тряпьё. Хлопчатобумажные ткани, бывшие в употреблении, применяются главным образом для производства особо прочных сортов бумаги — например, бумаги для денежных купюр, официальных документов, географических карт, чертежей и других изделий, где требуется повышенная долговечность.

#### **1.4. Значение и проблемы использования макулатуры**

Макулатура приобретает всё большее значение для целлюлозно-бумажной промышленности, особенно на фоне увеличивающегося объёма потребления бумажной продукции. Одна тонна переработанной макулатуры способна заменить от трёх до четырёх кубических метров древесины. Кроме того, данный вид сырья отличается низкой себестоимостью: строительство предприятия, рассчитанного на переработку макулатуры, обходится примерно в полтора раза дешевле, чем создание аналогичного завода, работающего на древесном сырье. Основная проблема использования макулатуры заключается в экономической нецелесообразности ее специального сбора и сортировки. Это должно производиться непосредственно при окончании эксплуатации изделий. Так, в странах Европы, Японии, Кореи и частично в США, сортировка целлюлозных отходов производится самими потребителями в момент их утилизации. Так что, здесь все упирается в культуру и сознательность граждан [12].

Европейской конфедерации производителей бумаги (СЕРІ) с начала 90-х годов объемы переработки макулатуры в мире возросли более чем на 69 %, в Европе на 55 %. При общих запасах макулатурной массы, оцениваемой в 230 – 260 млн. т, в 2000 году было собрано примерно 150 млн. т.

Объем образующихся отходов в России составляет по данным НИЦПУРО (Научно-исследовательский центр по проблемам

ресурсосбережения и отходам) 3,4 млрд. т в год. Доля макулатуры в промотходах по данным на 2000 год составляет 0,9 %, в ТКО доля макулатуры обычно составляет около 30 %.

По мнению некоторых экспертов промышленно развитых стран, в настоящее время, с точки зрения экономики, целесообразно перерабатывать до 56 % макулатурного сырья от общего количества макулатуры. В России может собираться около 35 % этого сырья, тогда как остальная макулатура в основном в виде бытового мусора попадает на свалку, в связи с чем необходимо совершенствовать систему ее сбора и заготовки [16].

Целлюлозно-бумажная промышленность играет важную роль в европейской экономике и обеспечивает около 8 % добавленной стоимости в обрабатывающей промышленности ЕС, хотя и с большими различиями в разных частях региона (рисунок 1.5).

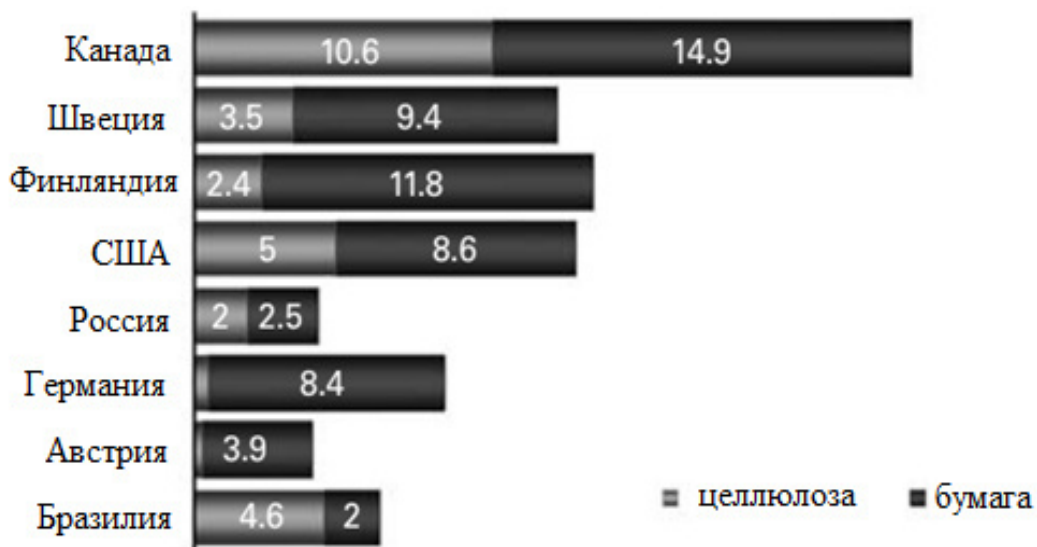


Рисунок 1.5 – Страны, лидирующие в экспорте целлюлозы и бумаги в мире (2003 г.), млн. т. [13]

В восточных районах производится более половины российской целлюлозы, однако из-за отсутствия мощностей не выпускаются высококачественная бумага и бумажная продукция [17].

На рисунке 1.6 отображена динамика производства бумаги и картона в России в 1991-2014 г.г. [18].

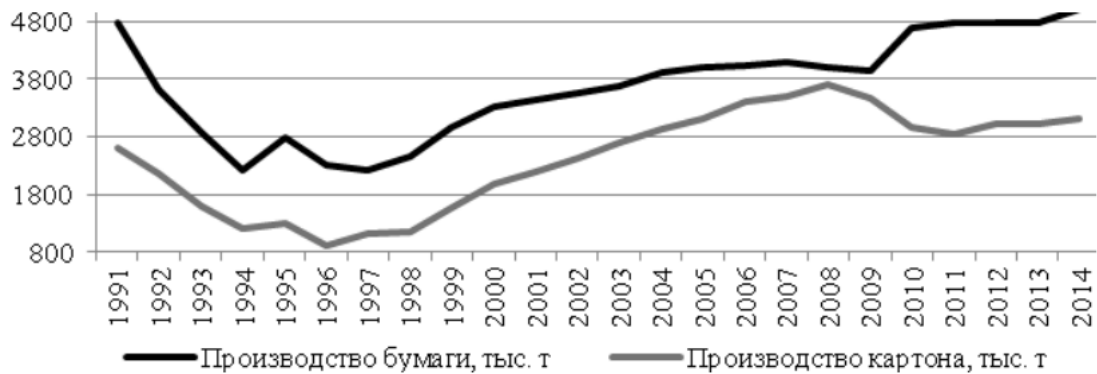


Рисунок 1.6 – Динамика производства бумаги и картона  
в России в 1991–2014 г.

Бумага (предполож. от лат. *bombacium* – "хлопок") – материал, состоящий в основном из специально обработанных растительных волокон, беспорядочно соединенных между собой в тонкий лист. В качестве сырья для производства бумаги первоначально использовались волокна тростника (камыш), хлопка, льна и пеньки. Можно применять солому, бамбук и сахарный тростник. Из остатков тряпичных волокон получают бумагу высших сортов. Однако наиболее удобным материалом считается древесина, главным образом темнохвойных пород (ели и пихты).

Растительная ткань используется в производстве не полностью, так как необходимы лишь ее клетки, состоящие из собственно целлюлозы, или клетчатки  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Присутствие нецеллюлозных веществ (лигнина, смол, пигментов) снижает качество бумаги, делает ее чувствительной к свету. По этой причине в России в целлюлозно-бумажном производстве фактически не используется древесина сосны (смолянистая) и большинства лиственных пород.

Картон (бумага из толстых растительных волокон) производится на основе переработки чурок как хвойных, так и лиственных пород (прежде всего березы и осины). В производстве бумаги и картона в последние годы растет использование макулатуры (до 30 %), что увеличивает экологическую составляющую производств [18].

Современная целлюлозно-бумажная промышленность вырабатывает широкий ассортимент бумаг и картонов, который постоянно расширяется. В мире выпускается около 600 видов бумаги и картона, хотя круг "массовых" видов этой продукции значительно уже.

Целлюлозно-бумажное производство обычно подразделяется на изготовление полуфабрикатов (различные виды целлюлозы и древесной массы) и выработку разнообразных видов и сортов бумаги.

Обеспечение необходимых, весьма разнообразных свойств отдельных видов бумаги или картона достигается многими технологическими приемами и, в немалой степени, применением определенного вида полуфабрикатов или их композиций. Набор вырабатываемых промышленностью волокнистых полуфабрикатов весьма широк и постоянно пополняется новыми разновидностями [19,20].

Целлюлозно-бумажный комбинат является наиболее распространенным видом предприятия по переработке древесины в целлюлозу, бумагу и картон. Обычно он включает в свой состав следующие цеха [18]:

- 1) склад сырья;
- 2) по производству древесной массы;
- 3) варки целлюлозы;
- 4) бумагоделательный.

При производстве целлюлозы для бумаги и картона используются механические (в том числе термомеханические), химико-механические и химические методы переработки сырья.

Механическая варка отделяет волокна друг от друга посредством механической энергии, прикладываемой к древесной матрице, что вызывает постепенный разрыв связей между волокнами и освобождение пучков волокон, отдельных волокон их фрагментов. Варка может быть прямой, под давлением, химико-термомеханическая и др.

Химико-механические процессы включают механическое истирание и использование химикатов, позволяют осуществлять процесс с меньшим

использованием механической энергии, но требуют дополнительного размягчения целлюлозы при помощи сульфитов, карбонатов или гидроксида натрия.

Механические методы измельчения целлюлозы менее продуктивны, но дешевле в производстве (до 50 % затрат).

Тем не менее, химическая варка целлюлозы используется в настоящее время в большинстве бумажных производств в мире [21].

Схема производства сульфатной целлюлозы приведена на рисунке 1.7 [22], общая схема производства сульфитной целлюлозы на рисунке 1.8 [23].

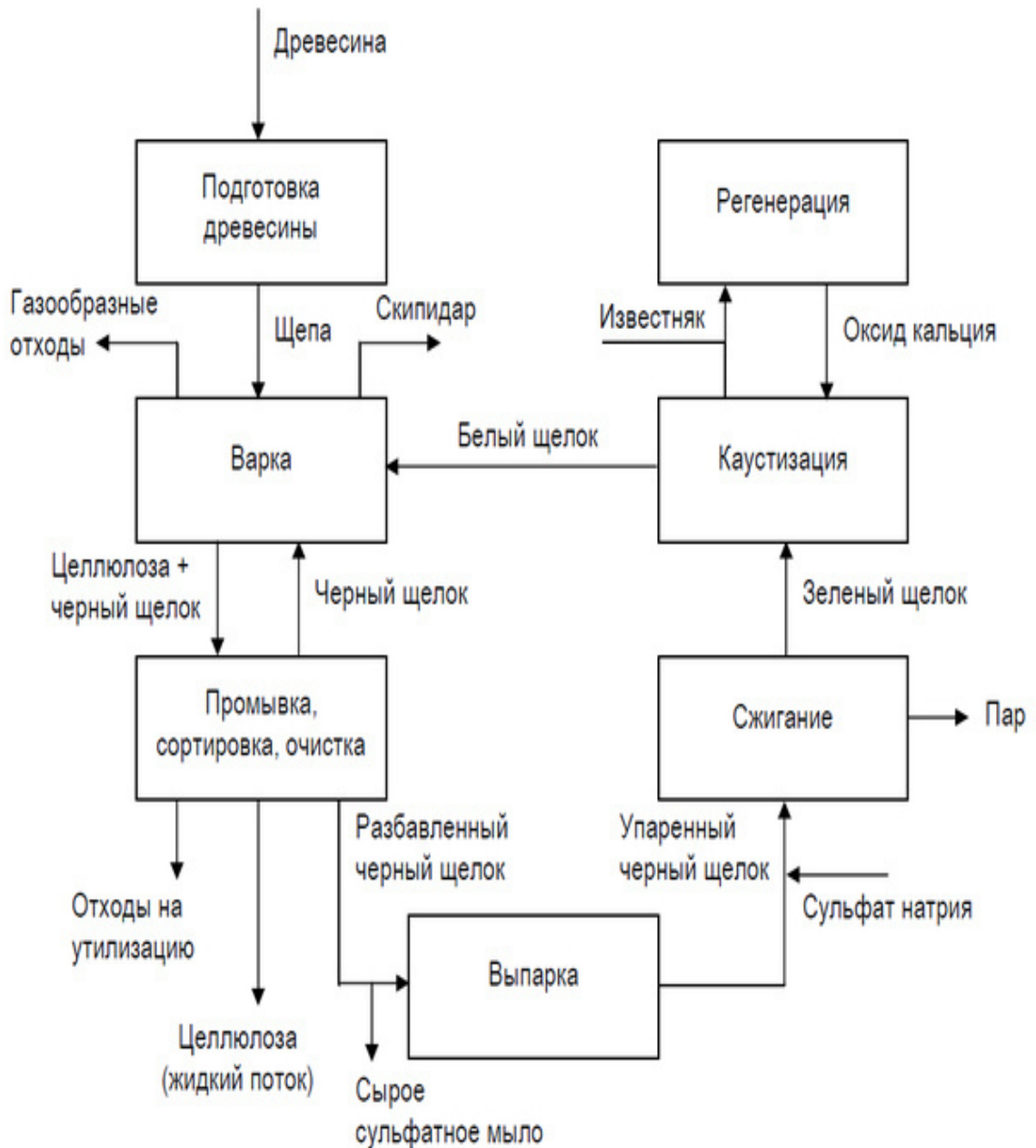


Рисунок 1.7 – Схема производства сульфатной целлюлозы

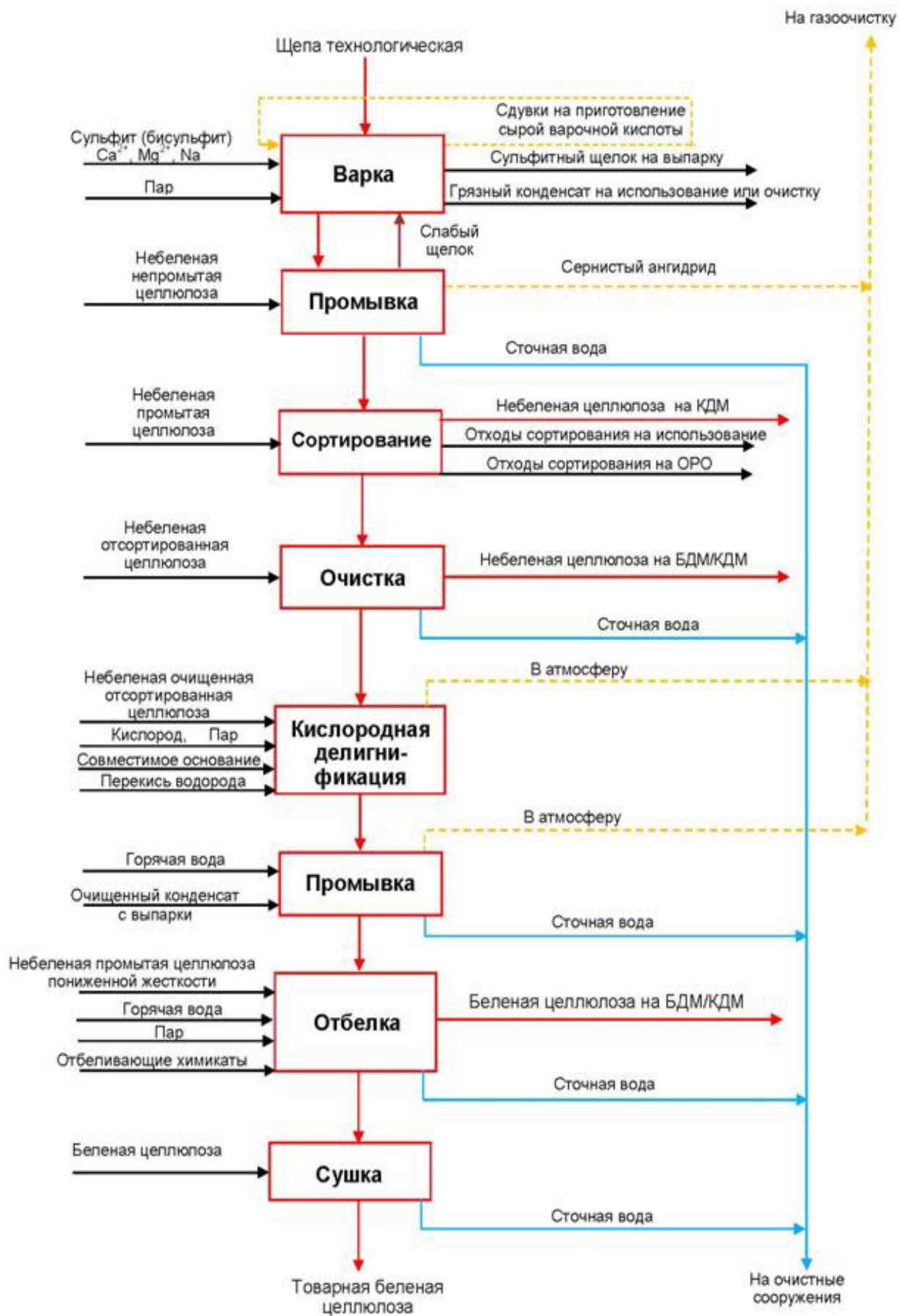


Рисунок 1.8 – Общая схема производства сульфитной целлюлозы

Древесную массу сортируют, обезвоживают и собирают на сеточном барабане с вращающимся цилиндром, или шнек-прессе, и, в конечном итоге, отбеливают, так как древесная масса быстро темнеет под действием света, воздуха и тепла. Основным источником темных пигментов в массе является лигнин, который в процессе пропарки только частично конденсируется, но в основном остается в древесных волокнах. Для его обесцвечивания применяют перекиси водорода или натрия, а также бисульфиты натрия и кальция, гидросульфит натрия [18].

Кислород, перекись водорода, озон, перуксусная кислота, гипохлорит натрия, диоксид хлора, хлор и другие химические вещества используются для превращения лигнина в щелочно-растворимую форму. Щелочь, такая как гидроксид натрия, необходима в процессе отбеливания для извлечения растворимой в щелочи формы лигнина.

Следующая стадия создания бумаги - секция прессования и сушки, где происходит частичное обезвоживание. Когда бумага выходит из секции пресса, лист обычно имеет влажность около 65 %. Бумажное полотно продолжает проходить через сушилки с паровым нагревом, теряя влагу на каждом этапе пути.

В конце бумагоделательной машины бумага продолжает наматываться на катушку до нужного диаметра рулона. Для сортов бумаги, используемых при производстве гофрированного картона, это финальная стадия процесса. Для тех бумаг, которые используются для других целей, будут выполняться операции отделки и преобразования [21].

Процесс изготовления бумаги из макулатуры имеет некоторые отличия (рисунок 1.9) [24].

На рисунке 1.10 представлена принципиальная схема целлюлозно-бумажного комбината [25].

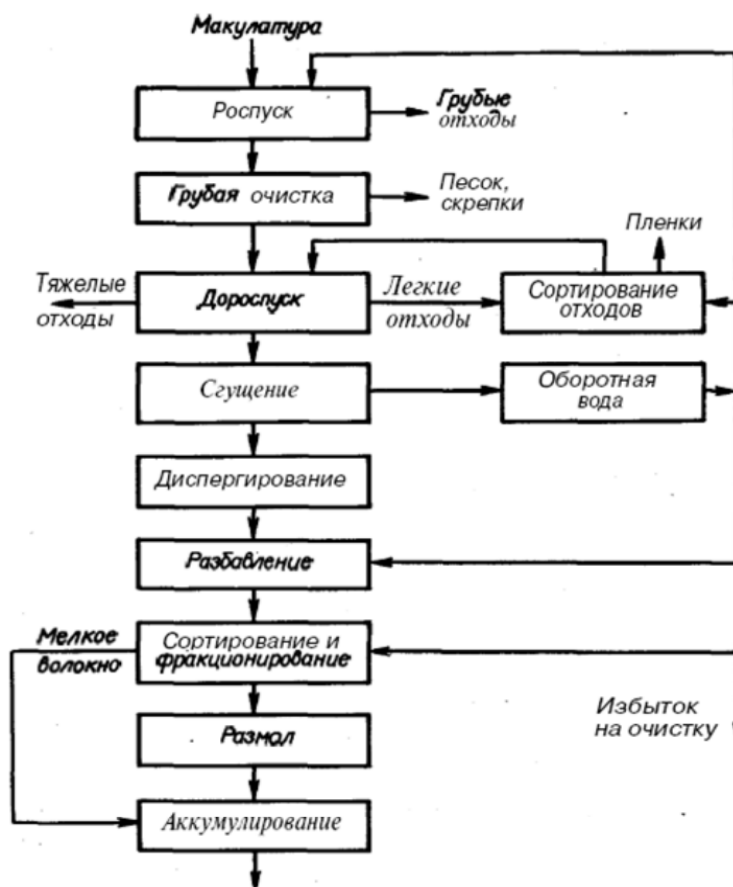


Рисунок 1.9 – Общая технологическая схема переработки макулатуры

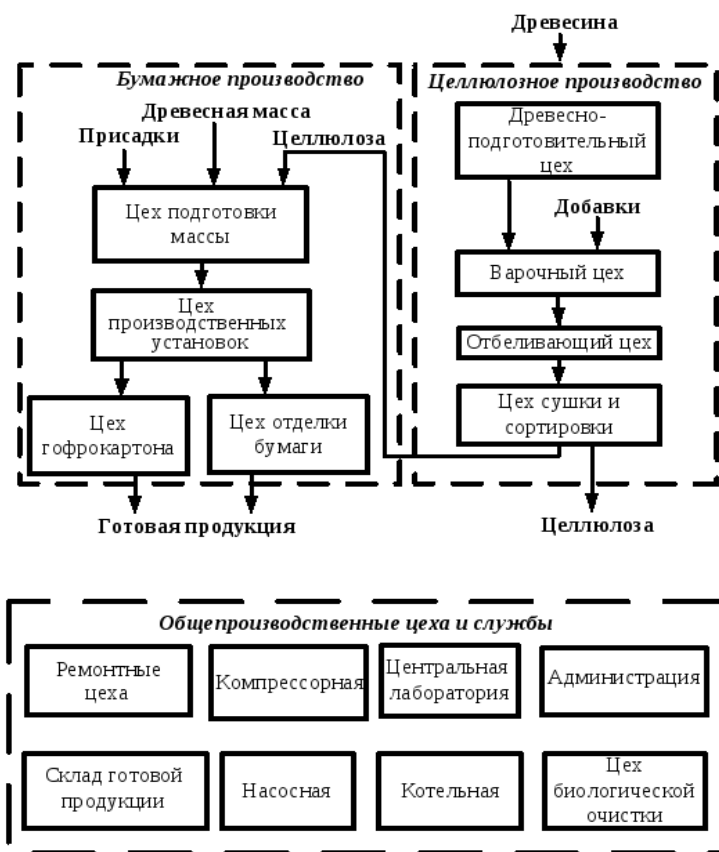


Рисунок 1.10 – Структурная схема целлюлозно-бумажного комбината

### **1.5. Целлюлозосодержащий отход производства гофротары как сорбционный материал для водоочистки**

Древесина и продукты её переработки занимают значимое место в повседневной жизни человека, сопровождая его на всех этапах жизнедеятельности. Ассортимент продукции деревообрабатывающей промышленности чрезвычайно широк и разнообразен: к нему относятся строительные материалы, мебель, бумага и многие другие изделия. Однако даже после первичного использования целлюлозосодержащие материалы могут служить ценным источником вторичных ресурсов. Примером может служить шлам, образующийся в процессе переработки макулатуры при производстве гофротары.

По данным исследований, в Российской Федерации ежегодный объём выпуска гофрокартона превышает 3 млрд м<sup>2</sup>. Вместе с тем, лишь около 63 % выпускаемой продукции соответствует техническим и технологическим требованиям перерабатывающих предприятий. Около 28 % картона характеризуются нестабильными показателями качества, а порядка 9 % считаются лишь условно пригодными для дальнейшей переработки. В пересчёте на массу это означает, что более 218 тыс. т макулатуры не соответствуют современным стандартам по физико-механическим свойствам и геометрическим параметрам и, как следствие, относятся к категории отходов [26].

В аналитическом обзоре [27] рассмотрен ряд устойчивых подходов к утилизации бумажных отходов, выходящих за рамки традиционного рециклинга. Отмечается возможность трансформации бумажных отходов в энергию и ценные продукты: биотопливо, биоводород, биометан, тепловую энергию, наноцеллюлозу, гидроуголь, строительные материалы и почвенные добавки.

Кроме того, принимая во внимание, что основой структуры подобных отходов является целлюлоза, данный материал благодаря своим физико-

химическим свойствам может эффективно применяться для сорбции различных загрязняющих веществ из водных сред [28-31].

Тяжёлые металлы представляют собой одну из наиболее острых экологических проблем современности вследствие их высокой токсичности, способности к биоаккумуляции и аддитивного воздействия. Среди наиболее опасных элементов данного класса особое место занимает никель, широко применяемый в различных отраслях промышленности.

Никель характеризуется выраженной биохимической активностью и канцерогенными свойствами, обладает способностью образовывать устойчивые органические соединения и накапливаться в живых организмах. Продолжительное воздействие соединений никеля на человека может приводить к развитию нефропатий, нарушению функций нервной системы, а у детей – к задержке умственного развития. В связи с этим актуальной задачей является снижение поступления никеля в окружающую среду. Одним из основных источников его загрязнения выступают никельсодержащие производственные сточные воды, требующие глубокой и эффективной очистки [32-34].

Для удаления ионов тяжёлых металлов из сточных вод широкое применение находят сорбционные методы, отличающиеся простотой реализации, экономичностью и высокой эффективностью. Особый интерес в этом контексте представляют отходы растительного и промышленного происхождения, содержащие целлюлозу [35-44].

Несмотря на большое количество исследований, посвящённых применению сорбентов различной природы, задача поиска новых доступных, экологически безопасных и экономически оправданных материалов остаётся актуальной. В последние годы внимание учёных всё чаще обращается к использованию вторичных целлюлозосодержащих отходов, обладающих подходящими физико-химическими характеристиками для процессов водоочистки.

К числу таких материалов можно отнести целлюлозосодержащий шлам,

образующийся при производстве ООО «Гофротара» (г. Белгород), далее обозначаемый как отход ШОПГ. Данный отход представляет собой серую спутанную массу комковато-волокнутой структуры, потенциально пригодную для применения в качестве сорбционного материала.

### **1.6. Термическая деструкция целлюлозы**

При нагревании целлюлозы в диапазоне температур 140 – 220 °С наблюдается снижение степени полимеризации и незначительная потеря массы. Интенсивный термический распад материала с выраженной массопотерей начинается при температурах около 270 – 280 °С [45].

В промежуточной температурной области – выше 220 °С, но ниже 270 °С – происходят процессы дегградации, сопровождающиеся уменьшением степени полимеризации, изменением химической структуры элементарных звеньев и перестройкой надмолекулярной организации целлюлозы.

Процесс термической деструкции целлюлозы при конечной температуре нагрева до 900 °С условно делится на три этапа: 200 – 300 °С – стадия первичных структурных изменений; 300 – 600 °С – активная фаза разложения органических соединений; свыше 600 °С – формирование углеродистого остатка, для которого характерны иные физико-химические свойства.

Термопревращения начинаются с перестройки физической структуры целлюлозы. Отмечено, что степень полимеризации высоковлажной целлюлозы после термообработки при 200 °С остаётся примерно на 200 единиц выше по сравнению с исходным материалом [46].

При динамическом нагреве деструкция целлюлозы с интенсивной потерей массы начинается около 280 °С. В условиях продолжительного изотермического нагрева её термическая стабильность определяется физико-химическими характеристиками исходного образца.

Основную часть летучих продуктов составляет вода, доля которой в общей потере массы достигает 78 %. При температуре 245 °С в продуктах термического разложения целлюлозы фиксируется присутствие левоглюкозана. Однако наряду с его образованием протекают и другие реакции термораспада, сопровождающиеся формированием летучих соединений, что обуславливает более значительную потерю массы по сравнению с выходом левоглюкозана [46].

Формирование левоглюкозана начинается при температурах, превышающих температуру стеклования целлюлозы (порядка 220 °С). При дальнейшем нагреве до 275 °С скорость термо деструкции резко возрастает, а выход летучих продуктов достигает 17,7 %.

На начальной стадии нагрева целлюлозы основной, хотя и не единственной, реакцией является дегидратация, сопровождающаяся удалением химически связанной влаги. Таким образом, при температурах в диапазоне 220 – 280 °С процессы деструкции целлюлозы начинаются с разрушения элементарных звеньев её структуры [47].

При дальнейшем повышении температуры до 350 °С наблюдается увеличение выхода ацетальдегида, фурана и ацетона, в то время как количество фурфурола снижается, что коррелирует с ростом общей массы летучих продуктов.

В условиях кислородсодержащей атмосферы термическое разложение целлюлозы протекает значительно интенсивнее [48, 49]. Влияние кислорода на процесс пиролиза во многом определяется скоростью нагрева. При быстром нагреве (порядка 10 °С/мин) потери массы до температуры 320 °С практически не различаются в атмосфере азота и кислорода. Однако при более медленном нагреве (около 1 °С/мин) уже при 270 °С скорость деструкции в кислородной среде становится существенно выше, чем в инертной [50].

Скорость нагрева оказывает значительное влияние на соотношение твёрдых, жидких и газообразных продуктов пиролиза [51]. Так, при скорости

нагрева 1000 °C/с выход твёрдого углеродистого остатка постепенно уменьшается с ростом температуры и при 750 °C составляет около 6 %. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается небольшой рост его количества. Максимальный выход жидких продуктов (смолы) достигается при 700 °C и составляет порядка 60 %. Доля газообразных соединений возрастает постепенно и при 900 °C выходит на стабилизированное значение – около 42 % от исходной массы целлюлозы.

Высокотемпературный пиролиз целлюлозы протекает в две основные стадии. На первой происходит разрушение аморфных участков структуры, при этом степень полимеризации снижается до предельных значений при сравнительно небольшой потере массы. На второй стадии преобладают цепные процессы термической деполимеризации в кристаллитах, и состав твёрдого остатка длительное время остаётся практически неизменным. Кинетические закономерности выделения газообразных продуктов подробно описаны в работах [52, 53].

При воздействии теплового удара соотношение твёрдых, жидких и газообразных продуктов резко изменяется. При температуре около 900 °C до 98 % целлюлозы переходит в неконденсируемые газы, среди которых доминируют монооксид углерода (до 63 %), водород (около 21 %) и этилен (примерно 8,2 %).

### **1.7. Загрязнение водных объектов**

Большинство водных объектов Российской Федерации подвергаются значительной антропогенной нагрузке, что приводит к постепенному ухудшению их экологического состояния. По данным Министерства природных ресурсов и экологии, в поверхностные воды страны продолжают поступать загрязняющие вещества, концентрации которых во многих случаях существенно превышают предельно допустимые значения (рисунки 1.11, 1.12) [54, 55].

На рисунке 1.13 представлены сведения об объёмах сброса сточных вод в Белгородской области в период с 2010 по 2018 гг. Анализ этих данных показывает, что значительная часть сточных вод поступает в водоёмы без должной степени очистки, что отрицательно сказывается на качестве речных экосистем региона.

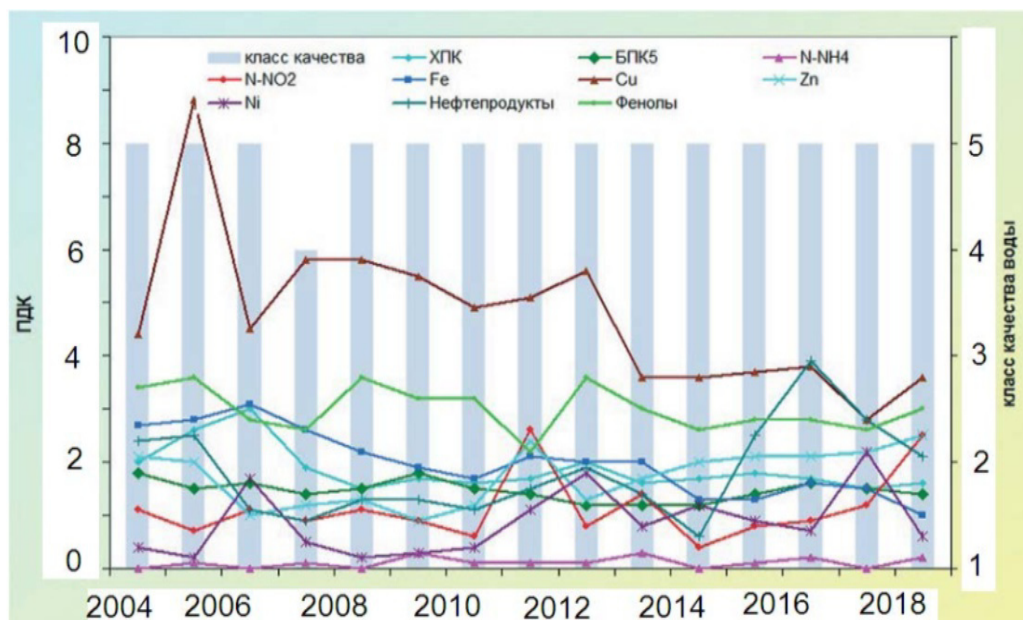


Рисунок 1.11 – Среднегодовые концентрации загрязняющих веществ в р. Волга, 5,5 км ниже г. Астрахань

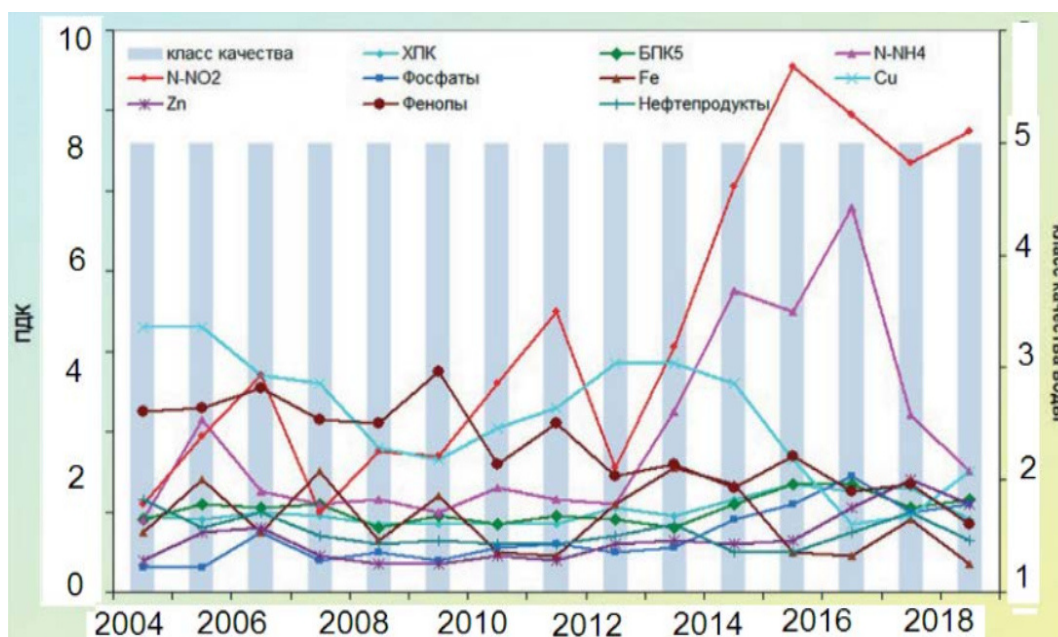


Рисунок 1.12 – Динамика среднегодовых концентраций отдельных ингредиентов и показателей качества воды р. Ока г. Коломна



Рисунок 1.13 – Водоотведение и сброс загрязненных сточных вод в Белгородской области

Таким образом, загрязнение водных ресурсов остаётся одной из наиболее острых экологических проблем современности, актуальной как для Российской Федерации, так и для мирового сообщества в целом [56].

### 1.8. Экологическая опасность красителей

Чистая вода является одним из ключевых факторов, определяющих здоровье человека и устойчивое развитие общества. Среди множества загрязнителей сточных вод особую опасность представляют токсичные тяжёлые металлы и органические красители, которые оказывают выраженное негативное воздействие на экосистемы и живые организмы [57].

В последние десятилетия наблюдается значительный рост объёмов образования красильных сточных вод. По оценкам исследователей, ежегодный мировой выпуск красителей превышает 100 тыс. тонн, при этом около 10 % от общего количества попадает в окружающую среду вместе с промышленными отходами. Такое загрязнение приводит к серьёзным

экологическим последствиям, включая угнетение водных экосистем и потенциальную угрозу здоровью человека.

В производстве красителей широко применяются органические соединения, такие как бензол, нафталин, анилин, антрахинон и другие ароматические углеводороды. В процессе технологических операций эти вещества часто образуют устойчивые комплексы с металлами или их солями, в результате чего сточные воды содержат не только красители, но и широкий спектр сопутствующих загрязнителей – кислоты, щёлочи, соли, галогенсодержащие соединения, углеводороды и промежуточные продукты синтеза.

Особую опасность представляют продукты разложения некоторых красителей, так как они могут трансформироваться в канцерогенные или токсичные соединения – ароматические амины, производные пиридина, фенолы, цианиды, а также соединения тяжёлых металлов, таких как ртуть, кадмий и хром [58].

Высокая устойчивость красителей к воздействию света, воды, окислителей и других реагентов объясняется их сложным химическим строением. Для удаления таких веществ из сточных вод разработан широкий спектр методов очистки, включающий фотокаталитическую и электрохимическую деградацию, процессы Фентона, ультрафильтрацию, использование катионообменных мембран, биологическую обработку и адсорбцию на активированных углеродных материалах [59].

В большинстве случаев для эффективного удаления всех загрязняющих компонентов из сточных вод требуется комбинированное применение различных методов очистки. Среди них особое место занимает адсорбция, зарекомендовавшая себя как один из наиболее результативных способов обесцвечивания и удаления красителей из текстильных сточных вод [59, 60].

Несмотря на широкое распространение адсорбционных технологий, активированный уголь, используемый в качестве стандартного адсорбента, остаётся дорогостоящим материалом. Экономический аспект играет

ключевую роль при выборе оптимального сорбента, особенно в промышленных масштабах, где стоимость обработки напрямую влияет на эффективность системы очистки сточных вод.

В связи с этим в последние годы активно ведутся исследования, направленные на поиск альтернативных адсорбирующих материалов, обладающих высокой сорбционной способностью при более низкой себестоимости. Особое внимание уделяется использованию природных и вторичных ресурсов – отходов сельского хозяйства, биомассы, целлюлозосодержащих материалов и других дешёвых источников сырья.

Необходимость разработки и внедрения локально доступных, экономически эффективных и экологически безопасных адсорбентов становится всё более очевидной. Применение таких материалов позволит существенно снизить капитальные и эксплуатационные затраты на процессы очистки сточных вод, обеспечивая при этом высокий уровень удаления красителей и других органических загрязнителей [60].

Во всем мире 3,6 миллиарда человек живут в городских районах. Следующие несколько десятилетий станут самым быстрым периодом роста городов в истории человечества, и к 2050 году ожидается увеличение численности городских жителей на 2,6 миллиарда. Это увеличение общего муниципального водопотребления обусловлено не только увеличением городского населения, но и тенденцией для экономического развития - увеличение доли городского населения, которое использует муниципальные ресурсы, а не другие источники, такие как местные колодцы или частные поставщики воды. Экономическое развитие увеличивает потребление воды на душу населения, так как новые технологии, такие как душевые, стиральные и посудомоечные машины, увеличивают потребление воды в жилых помещениях. Данные о потреблении пресной воды на человека в некоторых европейских странах представлены в таблице 1.3.

Функционирование крупных городов связано с образованием огромных объемов сточных вод, например, в столичном городе Москве в 2014 году на

очистные сооружения было поставлено 862,86 млн м<sup>3</sup> сточных вод.

Таблица 1.3 – Потребление пресной воды на душу населения в некоторых странах, м<sup>3</sup>/год

Страна	Годы		
	2011	2012	2013
Россия	480	463	454
Болгария	866	780	751
Польша	313	302	295
Словакия	110	123	118
Чехия	180	175	157

Учитывая большие объемы очищаемых сточных вод, сорбционные материалы в то же время должны иметь низкую себестоимость, обеспечивающую высокую эффективность очистки [61].

Во многих странах ужесточаются стандарты и правила контроля качества воды против опасных загрязнителей. Красители широко используются в текстильной, пищевой, косметической, фармацевтической, кожевенной промышленности, на гальванических фабриках и в других отраслях промышленности. Эти цветные соединения обычно имеют синтетическое происхождение и сложные ароматические структуры. Красители (более  $7 \times 10^5$  метрических тонн синтетических красителей) производятся ежегодно во всем мире для окрашивания и печати, и около 5-10% этого количества сбрасывается в сточные воды. Большинство из этих красителей токсичны и потенциально имеют канцерогенный характер и их удаление из промышленных стоков является серьезной экологической проблемой. Методы удаления цвета из промышленных стоков включают биологическую очистку, химическую коагуляцию с последующим осаждением, флотацию, адсорбцию, окисление и фотокаталитическое обесцвечивание. Среди этих методов сорбционные процессы являются предпочтительными. Доказано, что адсорбция является отличным методом удаления красителей из водных растворов и стойкостью в экосистемах. В отличие от органических соединений, металлы не разрушаются под

действием биологических или химических процессов, а лишь перераспределяются между различными природными средами – водой, почвой и атмосферой [65, 66].

По оценкам специалистов, ежегодно при промывке изделий после гальвано-химических покрытий из рабочих ванн выносится значительное количество тяжёлых металлов: около 2500 т меди, 3300 т цинка, 2400 т никеля, а также десятки тонн других металлов, кислот и щелочей [67].

Наибольшую опасность для живых организмов и экосистем представляют подвижные формы металлов, обладающие высокой биологической активностью и способностью легко вовлекаться в биогеохимические циклы [68].

В природных условиях соединения тяжёлых металлов подвергаются различным видам трансформаций под действием физических, химических, биологических и геологических факторов [70]. Существенное влияние на поведение металлов и металлоидов оказывают межфазные взаимодействия, происходящие между почвой, водой и атмосферой. Минеральный состав почв также способен ускорять абиотические процессы, например, полимеризацию фенольных соединений, что влияет на миграцию и устойчивость загрязнителей [69].

Поступление тяжёлых металлов в живые организмы может происходить несколькими путями. Один из основных – ингаляционный, при котором загрязняющие вещества попадают в дыхательные пути с естественными и техногенными аэрозолями. Второй путь – пероральный, через употребление питьевой воды, загрязнённой ионами металлов. Такая вода может поступать в организм как напрямую, так и косвенно — при использовании её для приготовления пищи или орошения сельскохозяйственных культур.

Следует отметить, что проблема дефицита безопасной питьевой воды остаётся чрезвычайно актуальной. Более трети населения Земли не имеет стабильного доступа к чистой воде для питья, приготовления пищи и санитарных нужд, что представляет особую угрозу для здоровья детей.

Одним из наиболее острых примеров подобной экологической катастрофы является ситуация в Западной Индии и Бангладеш, где свыше 20 миллионов человек из 120 миллионов населения страдают от хронического отравления мышьяком вследствие употребления загрязнённой воды.

Третий прямой путь поступления тяжёлых металлов в организм человека связан с потреблением продуктов, содержащих природные или биоаккумуляированные металлы. Одним из ключевых механизмов включения загрязнителей в пищевую цепочку является их накопление растениями.

В почве тяжёлые металлы могут находиться в различных формах: в виде частиц, жидких плёнок, поглощённых ионов, адсорбированных соединений или растворённых фаз в порах. Исследования выделяют пять твёрдых фаз, в которых элементы, такие как Mo, Zn, Cd, Cu, Pb, Ni и Cr, способны проникать в биосферу. При этом каждый металл демонстрирует уникальное распределение по фазам. Так, хром преимущественно локализуется в остаточной фазе, а доля его в легкорастворимой форме составляет лишь около 2 %. Напротив, более 20 % кадмия содержится в легкорастворимых и обменных фазах, что делает его более биодоступным [71-77].

Эти данные подчёркивают острую необходимость снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду. Одним из эффективных подходов к уменьшению поступления тяжёлых металлов в водные экосистемы является проведение глубокой очистки сточных вод промышленных предприятий, содержащих ионы этих токсичных элементов.

### **1.9. Тяжелые металлы в окружающей среде и их трансформация**

Среди множества негативных последствий промышленной деятельности человека особое место занимает загрязнение окружающей среды ионами тяжёлых металлов [63, 64]. Большинство этих элементов отличаются высокой токсичностью и стойкостью в экосистемах. В отличие от органических соединений, металлы не разрушаются под действием

биологических или химических процессов, а лишь перераспределяются между различными природными средами – водой, почвой и атмосферой [65, 66].

По оценкам специалистов, ежегодно при промывке изделий после гальвано-химических покрытий из рабочих ванн выносятся значительное количество тяжёлых металлов: около 2500 т меди, 3300 т цинка, 2400 т никеля, а также десятки тонн других металлов, кислот и щелочей [67].

Наибольшую опасность для живых организмов и экосистем представляют подвижные формы металлов, обладающие высокой биологической активностью и способностью легко вовлекаться в биогеохимические циклы [68].

В природных условиях соединения тяжёлых металлов подвергаются различным видам трансформаций под действием физических, химических, биологических и геологических факторов [70]. Существенное влияние на поведение металлов и металлоидов оказывают межфазные взаимодействия, происходящие между почвой, водой и атмосферой. Минеральный состав почв также способен ускорять абиотические процессы, например, полимеризацию фенольных соединений, что влияет на миграцию и устойчивость загрязнителей [69].

Поступление тяжёлых металлов в живые организмы может происходить несколькими путями. Один из основных – ингаляционный, при котором загрязняющие вещества попадают в дыхательные пути с естественными и техногенными аэрозолями. Второй путь – пероральный, через употребление питьевой воды, загрязнённой ионами металлов. Такая вода может поступать в организм как напрямую, так и косвенно — при использовании её для приготовления пищи или орошения сельскохозяйственных культур.

Следует отметить, что проблема дефицита безопасной питьевой воды остаётся чрезвычайно актуальной. Более трети населения Земли не имеет стабильного доступа к чистой воде для питья, приготовления пищи и санитарных нужд, что представляет особую угрозу для здоровья детей.

Одним из наиболее острых примеров подобной экологической катастрофы является ситуация в Западной Индии и Бангладеш, где свыше 20 миллионов человек из 120 миллионов населения страдают от хронического отравления мышьяком вследствие употребления загрязнённой воды.

Третий прямой путь поступления тяжёлых металлов в организм человека связан с потреблением продуктов, содержащих природные или биоаккумуляированные металлы. Одним из ключевых механизмов включения загрязнителей в пищевую цепочку является их накопление растениями.

В почве тяжёлые металлы могут находиться в различных формах: в виде частиц, жидких плёнок, поглощённых ионов, адсорбированных соединений или растворённых фаз в порах. Исследования выделяют пять твёрдых фаз, в которых элементы, такие как Mo, Zn, Cd, Cu, Pb, Ni и Cr, способны проникать в биосферу. При этом каждый металл демонстрирует уникальное распределение по фазам. Так, хром преимущественно локализуется в остаточной фазе, а доля его в легкорастворимой форме составляет лишь около 2 %. Напротив, более 20 % кадмия содержится в легкорастворимых и обменных фазах, что делает его более биодоступным [71-77].

Эти данные подчёркивают острую необходимость снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду. Одним из эффективных подходов к уменьшению поступления тяжёлых металлов в водные экосистемы является проведение глубокой очистки сточных вод промышленных предприятий, содержащих ионы этих токсичных элементов.

### **1.10. Очистка сточных вод**

Для очистки сточных вод используются различные методы в зависимости от концентрации и состава загрязнителей (рисунок 1.14, таблица 1.4) [78,79].

Механическая очистка как самостоятельный метод освобождения от загрязнений сточных вод может быть использован только как предварительная стадия перед дальнейшей очисткой.



Рисунок 1.14 – Классификация методов очистки сточных вод

Таблица 1.4 – Классификация примесей воды по их физико-дисперсному состоянию и процессы, используемые для их удаления [78]

Фазовая характеристика	Гетерогенные системы		Гомогенные системы	
	I	II	III	IV
Группа	I	II	III	IV
Форма нахождения веществ в водоемах	Взвеси	Золи и высокомолекулярные соединения	Молекулярные растворы (газы, органические вещества)	Вещества, диссоциированные на ионы
Размер, см	$10^{-3} - 10^{-4}$	$10^{-5} - 10^{-6}$	$10^{-6} - 10^{-7}$	$10^{-7} - 10^{-8}$
Характерные представители загрязнений	Крупная взвесь; тонкая взвесь; планктон; бактерии	Органоминеральные комплексы; гумусовые вещества; вирусы	Летучие вещества и газы, органические вещества; вещества, продуцируемые микроорганизмами	Катионы и анионы минеральных и органических соединений
Методы удаления примесей из воды	Окисление хлором, озонном и др.	Окисление хлором, озонном и др.	Окисление хлором, оксидом хлора (IV), озонном, перманганатом калия	Перевод ионов в малорастворимые формы
	Флотация суспензий и эмульсий	Коагуляция коллоидных примесей	Экстракция органическими растворителями	Сепарация ионов при различном фазовом состоянии воды

Продолжение таблицы 1.4

	Адгезия на гидрооксидах алюминия или железа и высокодисперсных материалах	Адсорбция на гидрооксидах алюминия, железа и на глинистых материалах	Адсорбция на активированных углях и других материалах	Фиксация ионов на твердой фазе ионитов
	Агрегация с помощью флокулянтов	Агрегация с помощью флокулянтов катионного типа	Ассоциация молекул	Перевод молекул в малодиссоциированные соединения
	Электро-фильтрация суспензий и электрокоагуляция	Электрофорез и электродиализ	Поляризация молекул в электрическом поле	Очистка в электрическом поле
	Бактерицидное воздействие на патогенные микроорганизмы и споры	Вирулицидное воздействие	Биохимический распад	Микробное выделение ионов металлов

Для очистки стоков широко применяются такие сооружения, как: песколовки, решетки, отстойники и жируловители, сита и гидроциклоны.

Очистка вод от поллютантов, не растворяющихся в воде и имеющих небольшую плотность, по сравнению с водой (масло, нефть, жир), производят на жироловушках [80].

Примеси в воде делят на два типа: устойчивые частицы, окружённые гидратной оболочкой и не коагулирующие при добавлении электролитов, и агрегативно-устойчивые частицы, для которых слипание затруднено из-за наличия электрического заряда на поверхности. В природных цветных водах преобладают именно агрегативно-устойчивые коллоидные и тонкодисперсные частицы. Для их эффективного удаления необходимо сначала нарушить их агрегативную устойчивость и создать условия, благоприятные для коагуляции.

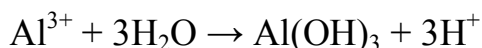
Введение коагулянта в воду снижает электрический заряд частиц (уменьшает  $\zeta$ -потенциал), ослабляет силы взаимного отталкивания и способствует нарушению их агрегативной устойчивости, что ведёт к объединению частиц в более крупные структуры. Первоначально образуются

хлопья коагулянта, на которых затем адсорбируются загрязнения. Кроме того, хлопья могут прилипать к поверхности более крупных частиц, усиливая процесс осаждения.

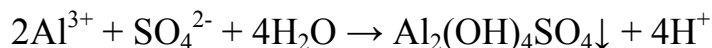
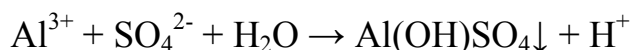
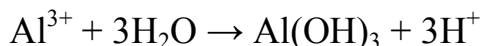
Наибольшее распространение в водоочистке получили коагулянты на основе сульфата алюминия что обусловлено их высокой эффективностью и доступностью [81]. Первоначально происходит образование хлопьев из коагулянта, затем на их поверхности адсорбируются примеси воды. Так же хлопья могут прилипать к поверхности более крупных примесей.

Наибольшее распространение получило применение в качестве коагулянта – сульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ .

Уравнение гидролиза сульфата алюминия выглядит следующим образом:



От условий процесса гидролиза зависит возможность образования малорастворимых оснований солей алюминия  $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$  и  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$



Среди недостатков использования данного коагулянта отмечают медленное формирование хлопьев и низкую скорость их осаждения при пониженных температурах воды. Это обстоятельство требует увеличения дозы коагулянта и усиленного перемешивания воды на стадиях смешения и флокуляции [81].

Химический способ очистки основан на способности реагентов вступать в целенаправленные химические взаимодействия с загрязняющими веществами, что способствует их нейтрализации, осаждению или преобразованию в менее опасные соединения.

Необходимо также отметить и отрицательные стороны обработки стоков с помощью химических реагентов, которые несмотря на высокую эффективность очистки, требуют большого количества дорогостоящих

препаратов, что увеличивает эксплуатационные и капитальные затраты. Более того в ходе химического взаимодействия реагентов с загрязняющими веществами образуется большое количество выпадаемого осадка. Так при влажности до 99 % количество осадка составляет 1,8 – 10 % от расхода сточных вод, обработка которого требует дополнительных технических и материальных затрат.

Химическую очистку чаще всего проводят совместно с механической или биологической.

Электрохимический метод очистки воды, в отличие от традиционных реагентных технологий, обладает рядом преимуществ: компактностью оборудования, сокращением производственных площадей, простотой эксплуатации и обслуживания, а также независимостью от температурных параметров обрабатываемых стоков. Метод также предоставляет возможность корректировать физико-химические свойства жидкости в процессе очистки.

Однако наряду с достоинствами следует учитывать и определённые ограничения данного подхода:

- высокая энергозатратность и металлоёмкость процесса;
- относительно низкая производительность;
- образование значительного объёма шлама, хотя вторичные отходы нередко обладают хорошими структурно-механическими характеристиками [78].

### **1.11. Проблема накопления отходов в мире**

Во многих странах мира, включая Россию, основная часть отходов накапливается на специализированных складах или захоранивается. В некоторых государствах для этой цели используют морские акватории. Организация хранения и удаления отходов обходится промышленным предприятиям дорого, так как требует значительных эксплуатационных расходов и выплат штрафов в соответствии с классом токсичности отходов и

требованиями экологических служб.

При рациональном и комплексном использовании сырья отходы одного производства или побочные продукты могут служить ценным сырьём для других производственных процессов, что позволяет снизить нагрузку на окружающую среду и повысить эффективность ресурсопотребления [82].

Большое количество побочных продуктов, накопленных в ряде ведущих отраслей промышленности, свидетельствует о незавершенности технологических схем и отраслевого подхода к переработке природного сырья, направленного только на добычу целевого продукта.

Многие ученые по всему миру работают над решением этой проблемы. Исследования показывают, что можно производить строительные материалы из отходов различных отраслей промышленности, которые не уступают по качеству традиционным.

Так, в работе [83] приводятся исследования по использованию отхода сахарной промышленности в качестве мелкодисперсного наполнителя для сухих строительных смесей.

Известны и другие исследования по использованию различных отходов для производства строительных материалов.

Предложено использовать карбонатный шлам сахарной промышленности при производстве полимербетона в качестве заменителя природного кварцевого песка. Исследователи делают вывод, что 15 – 20 % осадка в смеси следует считать рациональным количеством добавки. Термически модифицированный карбонатный шлам представляет собой нанокompозитный материал, что делает его ценным вторичным сырьем для использования в строительстве и производстве полимерных изделий. Проведенные исследования позволили установить, что полимербетон, изготовленный с добавлением модифицированного шлама в количестве до 20 %, не хуже по качеству по прочности на сжатие и изгиб контрольных образцов, изготовленных на основе чистого кварцевого песка [84].

Пыль с воздушных фильтров керамзитового производства является крупнотоннажным отходом, объем его образования может достигать 7 – 8 т. пыли в сутки, что составляет 10 – 15 % массы сырья. В работе [85] представлены данные об исследованиях по использованию производственной пыли керамзита в качестве наполнителя-пигмента в составе смешанной грунтовки красно-коричневого цвета. Для сравнения использовали красный железоксидный пигмент (Pg FGM). Результаты показали, что грунтовка с использованием керамзитовой пыли характеризуется коротким временем высыхания и соответствует всем нормативным требованиям.

Перспективным и активно развивающимся направлением является создание и использование новых сорбционных материалов на основе различных отходов. Такие подходы позволяют одновременно снижать нагрузку на окружающую среду и экономить природные ресурсы, превращая отходы в ценное вторичное сырье.

Для повышения сорбционной способности и возможности очистки многокомпонентных сточных вод исходные материалы модифицируют либо комбинируют с другими высокоэффективными сорбентами. Чаще всего для модификации используют термические и химические методы, как по отдельности, так и в комплексе. Для улучшения механических характеристик и удобства применения сорбенты гранулируют или создают композиты с введением связующего компонента [86].

Так, исследователи Казанского национального исследовательского технологического университет (КНИТУ) разработали композитный сорбент на основе отходов зерновых культур шелухи гречихи, риса и подсолнечника в сочетании с пенополиуретаном. Полученный материал используют для сбора нефти, нефтепродуктов и масел. Добавление до 45 % шелухи гречихи придаёт сорбенту гидрофобные и олеофильные свойства.

В Пакистане в качестве сорбента для очистки сточных вод применяются листья кофе, чая и фикуса. Листья фикуса обладают высокой сорбционной способностью к органическим и неорганическим загрязнителям благодаря

содержанию целлюлозы, гемицеллюлозы, пектина и лигнина. В них также присутствуют хлорофилл, каротин, антоцианы и танины, функциональные группы которых (карбоксильные, карбонильные, амино- и нитро группы) способны хемосорбировать тяжёлые металлы. Дополнительно листья содержат ионы кальция, магния и натрия, которые могут обмениваться с ионами свинца в процессе сорбции.

Известен также метод получения сорбента из потемневшей кожуры банана. Для этого кожуру отделяют от мякоти, обрабатывают кислотой, промывают и сушат. Полученный материал применяют для удаления из стоков ионов тяжёлых металлов [87].

### **1.12. Сорбенты для очистки сточных вод**

Одним из наиболее эффективных и простых методов очистки многокомпонентных сточных вод является сорбционная очистка.

Адсорбция является эффективным методом удаления как органических, так и неорганических загрязнителей из водной среды, что позволяет получать воду высокой степени очистки [88].

Суть процесса заключается в перераспределении вещества на границе раздела фаз, при котором сорбируемые частицы концентрируются на поверхности адсорбента. Благодаря этому адсорбция считается одним из наиболее результативных способов очистки сточных вод от растворённых соединений.

Для характеристики адсорбционных свойств твердых материалов используют изотермы адсорбции, которые показывают зависимость адсорбционной ёмкости от давления или концентрации при постоянной температуре. Классическая классификация Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) выделяет пять основных типов изотерм, схематично представленных на рисунке 1.15 [89-93].

Изотермы адсорбции разных типов характеризуются особенностями

строения адсорбентов. Так, I тип изотермы характерен для микропористых материалов, практически не содержащих макропор II тип соответствует полимолекулярной адсорбции, при этом начальные выпуклые участки изотерм типов II и IV связаны с наличием микропор в сорбентах, преимущественно мезо- и микропористых.

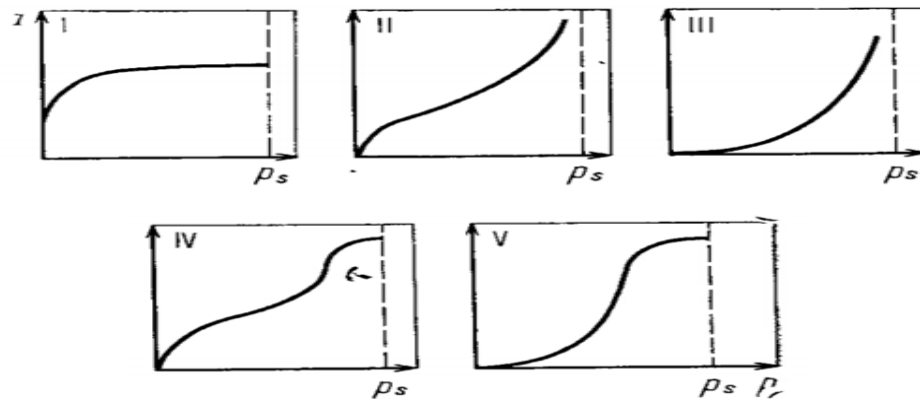


Рисунок 1.15 – Основные типы изотерм сорбции по БЭТ

Начальные выгнутые участки редко встречающихся изотерм типов III и V характерны для систем, где взаимодействие молекул адсорбата с адсорбентом слабее, чем межмолекулярное взаимодействие между молекулами адсорбата.

Адсорбция широко используется для очистки сточных вод от растворимых органических соединений на предприятиях целлюлозно-бумажной, химической, нефтехимической, текстильной и других отраслей. Метод эффективен при удалении фенолов, гербицидов, пестицидов, ароматических нитросоединений, ПАВ, красителей и других загрязнителей. Его преимущества заключаются в высокой эффективности, возможности очистки многокомпонентных стоков, рекуперации веществ, простоте и относительно низкой стоимости.

Процессы адсорбции могут выполняться в статическом или динамическом режимах. В статическом варианте вода смешивается с сорбентом в течение определённого времени, после чего адсорбент отделяют методом отстаивания или фильтрации. При последовательном введении свежих порций сорбента можно достигать практически любой требуемой

степени очистки.

Динамический режим обладает рядом технологических, эксплуатационных и экономических преимуществ: более полно используется адсорбционная ёмкость, уменьшается число регенераций сорбента, упрощается аппаратное оформление процесса и его автоматизация.

Для восстановления сорбентов обычно применяют десорбцию. При деструктивной регенерации органические вещества удаляют окислением химическими реагентами или термической обработкой. Химическая регенерация проводится промывкой адсорбента растворами кислот или щелочей [82].

Промышленные сорбенты на основе активированного угля изготавливают из угля, древесины и её отходов, материалов животного происхождения и других органических материалов. Наиболее перспективным направлением остаётся разработка недорогих эффективных сорбентов из промышленных отходов, что позволяет снизить антропогенную нагрузку на окружающую среду и улучшить экономическую эффективность очистки сточных вод [88,90,94-98].

Главными требованиями, предъявляемыми к сорбентам, предназначенным для очистки водных сред, являются:

- безвредность для окружающей среды;
- высокая сорбционная емкость по отношению к загрязнителю;
- экологическая чистота при производстве;
- регенерация, безопасная утилизация;
- технологичность при использовании;
- низкая стоимость, доступность, сезонность, срок годности.

В последнее время растет количество сорбентов на основе легкодоступных материалов, таких как кора хвойных пород, опилки, солома и др. Особую популярность завоевали природные полимеры и волокна. Как показывает обзор мировой литературы, в настоящее время имеется большое количество публикаций, посвященных удалению поллютантов из водных

сред отходами деревопереработки, как правило, опилками [78, 99-107].

Известны исследования по использованию карбонатного осадка сахарной промышленности для производства сорбента. Материал подвергли перварительной карбонизации при температуре 600 °С. На рисунке 1.16 представлены результаты экспериментов по очистке модельных вод от пищевых масел [108].

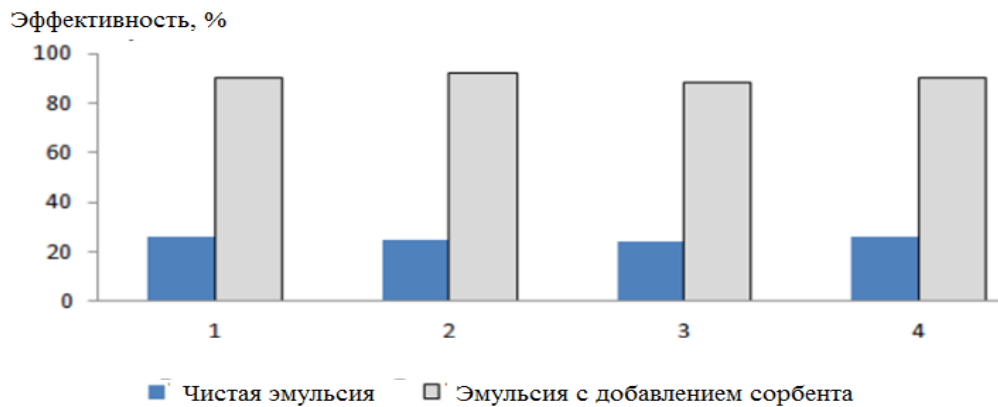


Рисунок 1.16 – Результаты очистки сточных вод от пищевых масел отходом сахарной промышленности. Эмульсии: 1 – подсолнечное масло; 2 – горчичное; 3 – касторовое; 4 – льняное

### 1.13. Применение отходов деревообработки в качестве нетрадиционных материалов в водоочистке

В последнее время в практике водоочистки интенсивно развивается новое инновационное направление – использование отходов промышленного и сельскохозяйственного производства в качестве сорбционных материалов для удаления различных загрязнителей, в том числе и различных красителей, из водных сред [43, 128-130]. Особый интерес в качестве сорбционных материалов для извлечения красителей и ионов тяжелых металлов из водных сред представляют целлюлозосодержащие отходы растительного происхождения [131-136].

Применение целлюлозосодержащих отходов производств выгодно экономически, поскольку не требуют затрат на производство новых материалов, а являются ежегодно возобновляемым растительным ресурсом.

Использование подобных материалов целесообразно также с экономической точки зрения, поскольку являются природными материалами и не содержат в своем составе каких-либо вредных веществ.

Целлюлозосодержащие материалы растительного и промышленного происхождения, которые накапливаются в больших количествах, могут быть использованы в качестве сырья для получения сорбционных материалов. Большое количество сырья, низкая стоимость, простая технология обработки обуславливают перспективность исследований, направленных на получение новых сорбционных материалов на основе целлюлозосодержащего сырья. Содержание целлюлозы в бумаге – около 85 %.

Нетрадиционными материалами, которые не нашли в настоящее время квалифицированного применения, могут служить целлюлозосодержащие отходы предприятий по переработке макулатуры. В мировой литературе имеется несколько сообщений об использовании таких отходов в качестве сорбционных материалов для удаления нефти, масел и органических соединений из водных сред [137,138]. Сведений об использовании твердых отходов переработки макулатуры в качестве сорбционных материалов красителей и ионов тяжелых металлов в мировой литературе не обнаружено.

В ходе технологических процессов переработки макулатуры (первичный роспуск, разволокнение, сортирование макулатурной массы, грубая очистка, дополнительное разволокнение, сортировка, тонкая очистка, тонкая сортировка) происходит образование сточных вод, содержащих в виде взвеси тонкие целлюлозные волокна. После очистки стоков, образуется волокнистый шлам, не нашедший рационального применения и выбрасываемый на промышленные полигоны отходов.

В свете вышеизложенного, в настоящем сообщении исследовалась возможность использования волокнистого шлама от переработки макулатуры, образующегося на ООО "Гофротара", для очистки модельных сточных вод от красителя "Метиленовый голубой" и ионов тяжелых металлов.

Таблица 1.5 – Предприятия, занимающиеся сбором и переработкой макулатуры

№	Название предприятия	Вид деятельности	Место расположения
1	ПЭП Вторсырье	Прием на вывоз макулатуры	г. Москва
2	ООО "Базальт"	Сбор и переработка вторичного сырья, в т.ч. макулатуры	г. Краснодар
3	Компания "Макулатура Серпухов"	Приемка и утилизация макулатуры	г. Серпухов
4	ООО ""Вторресурс"	Прием макулатуры и пластмассы	г. Грозный
5	ООО "Вторсервис"	Прием стеклотары, макулатуры, пластмассы	г. Тюмень
6	ООО "Санэко"	Перерабатывает макулатуру	г. Новосибирск
7	ООО "Урал-Макулатура"	Сбор макулатурного сырья и бумажных отходов	г. Челябинск
8	ГК "Стимул"	Сбор и переработка вторичных ресурсов	г. Нижний Новгород
9	МАК "Подольск"	Прием и утилизация макулатуры	г. Подольск
10	ПК "Вторсырье"	Заготовка и переработка макулатуры	г. Ярославль
11	АО "Ростовпереработка", МК "Картон"	Заготовка и переработка макулатуры	г. Ростов-на-Дону
12	Компания "РусМак"	Сбор и переработка макулатуры	г. Москва
13	ООО "ЮВИ СПб"	Сбор и переработка макулатуры и полиэтилена	г. Санкт-Петербург
14	Компания "Быстроф"	Сбор и переработка бумаги	Республика Татарстан
15	ООО "Вега"	Прием макулатуры	г. Тула
16	ЛЕРО СОМ	Прием макулатуры, картона, пластика	г. Белгород
17	ООО "Вторресурс"	Сбор и переработка макулатуры	г. Москва
18	ООО "Курсктарпереработка"	Прием макулатуры	г. Курск
19	ЮВИ МСК	Сбор и обработка бумаги и картона	г. Москва
20	ООО "Перммакулатура"	Прием и переработка макулатуры	г. Пермь
21	ООО "Гофротара"	Прием и переработка макулатуры	г. Белгород
22	АО "БУПАК"	Сбор макулатуры и производство гофротары	г. Белгород

Предприятия по производству бумаги и картона потребляют и сбрасывают большое количество сточных вод, а также производят много шламовых отходов. Эти отходы нуждаются в утилизации, одним из способов которой может быть использование для изготовления сорбентов.

С использованием современных методов и приборов, обеспечивающих достоверность научных данных, были получены следующие сведения: основными элементами, входящими в состав отхода гофротары, являются углерод и кислород, которые составляют основную структуру органических волокон – лигнина и целлюлоза. Предварительные исследования позволили установить, что отход гофротары может сорбировать ионы тяжелых металлов и краситель из водного раствора, но для повышения эффективности очистки рекомендуется провести модификацию материала.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Объекты исследований

Объектами исследований являлись:

- шламовый отход производства гофротары (ШОПГ), содержащий в качестве основных компонентов лигнин и остатки целлюлозы;
- модельные воды, содержащие краситель "метиленовый голубой", ионы  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ .

#### Отход производства гофротары

Лигнин и целлюлоза – биополимеры, являющиеся основными компонентами растительных клеток, обеспечивающие защитные и структурно-механические свойства.

Лигноцеллюлозная биомасса является наиболее распространенным наземным растительным материалом.

Целлюлоза - линейный гомополимер, состоящий из 7000 – 15000 единиц  $\beta$ -(1-4) связанной D-глюкозы. Очень регулярная структура позволяет целлюлозе образовывать кристаллическую область через водородные связи внутри и между молекулами. Целлюлоза обладает высокой стабильностью, поскольку обладает энергией кристаллической решетки при 20 ккал моль<sup>-1</sup> глюкозы. Она нерастворима в воде и почти во всех традиционных растворителях. Кристаллическая структура также вызывает устойчивость к ферментативному или химическому гидролизу.

Гемицеллюлоза представляет собой двумерный сополимер с более низкой степенью полимеризации ( $n = 500 - 3000$ ). Он состоит из различных гексоз и пентоз. Гидроксильные группы на ветвях также могут образовывать ацетаты или глюкурониды. Гемицеллюлоза структурно нерегулярна, слабо растворима в воде и легче гидролизуеться.

Лигнин способствует укреплению клеточной стенки растений, склеивая целлюлозу и гемицеллюлозу вместе. Это трехмерный гетерогенный сополимер трех фенилпропаноидных мономеров, включая кониферилловый спирт, кумарилловый спирт и синапилловый спирт. Каждый мономер имеет несколько уровней полимеризации, что позволяет использовать множество различных связей между мономерами. Содержание лигнина зависит от вида растения. Например, мягкая древесина состоит из 45 – 50 % целлюлозы, 25 – 35 % гемицеллюлозы и 25 – 35 % лигнина. Мономерный состав лигнина также зависит от вида растения.

На рисунках 2.1 и 2.2 представлены схематические изображения участков макромолекул лигнина и целлюлозы [109,110].

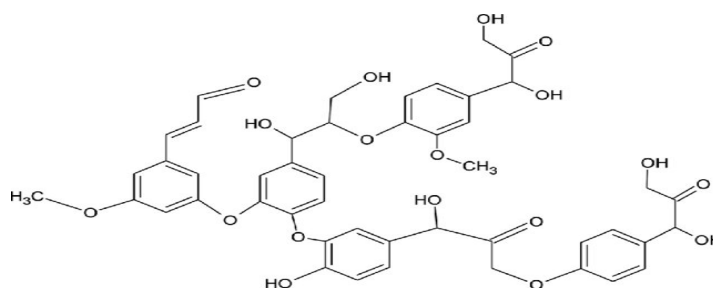


Рисунок 2.1 – Структурная формула участка молекулы лигнина

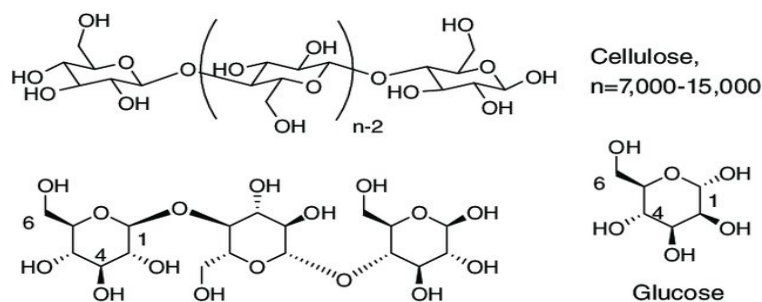


Рисунок 2.2 – Структурная формула участка молекулы целлюлозы

Производственные отходы представляют собой шлам с влажностью свыше 80 %, включающий волокна различной длины и толщиной до 0,5 мм, которые попадают в воду в процессе прессования бумажно-волокнистой массы.

Перед применением шлам подвергают удалению избыточной влаги, после чего высушивают при температуре 105 °С до достижения постоянной

массы и измельчают до частиц размером менее 5 мм.

Основной компонент бумажной массы — целлюлозные волокна. Целлюлоза относится к классу полиацеталей, представляющих собой гетероцепные полимеры, и является природным полимером. В качестве стереоповторяющейся единицы в молекулярной цепи целлюлозы выступает остаток целлобиозы (рисунок 2.3).

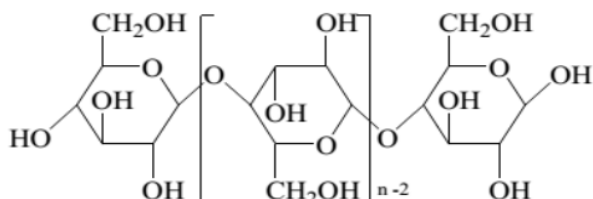


Рисунок 2.3 – Структура целлюлозы

При низкотемпературной термической обработке, проводимой при температурах 200 – 230 °С, разрушение целлюлозы протекает преимущественно в аморфных участках, тогда как кристаллическая фаза в значительной мере сохраняется. Степень полимеризации снижается достаточно быстро и достигает предельного значения, зависящего от происхождения целлюлозы и её полиморфной структуры. В процессе низкотемпературной деструкции цепи полимера расщепляются по гликозидным связям с одновременным протеканием реакций дегидратации, сопровождающихся отщеплением молекул воды, а в присутствии кислорода - также окислительных превращений. Дегидратация частично разрушает глюкопиранозные звенья, что подтверждается образованием диоксида углерода и низкомолекулярных летучих альдегидов. Окисление гидроксильных групп приводит к формированию карбонильных и карбоксильных групп в полимерной цепи. Медленный нагрев способствует более интенсивному развитию дегидратационных процессов. В результате формируется так называемая ангидроцеллюлоза, обладающая отличным от исходной целлюлозы ИК-спектром и изменёнными физико-химическими свойствами [6].

При дальнейшем повышении температуры до 270 – 280 °С и выше начинает разрушаться и кристаллическая часть целлюлозы. Температура начала декристаллизации определяется структурой кристаллической решетки и, соответственно, полиморфной модификацией полимера. При достижении около 340 °С наблюдается полная аморфизация с потерей массы до 60 %. После этого аморфизированная целлюлоза переходит в карбонизированное состояние, формируя углеродную структуру. Экзотермические реакции сопровождаются выделением тепла и образованием газообразных и жидких продуктов распада. В диапазоне 400 – 450 °С выделение жидких компонентов прекращается, и формируется целлюлозный уголь, сохраняющий фибриллярную структуру. При дальнейшем увеличении температуры фибриллярная структура может трансформироваться в графитоподобную [6].

Схема механизма термической деполимеризации целлюлозы представлена на рисунке 2.4

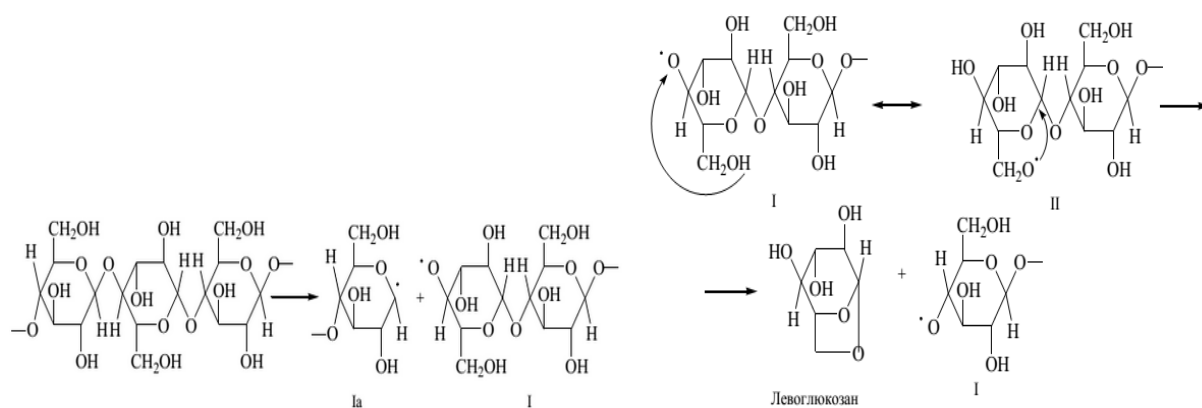


Рисунок 2.4 – Механизм термической деполимеризации целлюлозы

Первым этапом данного процесса является гомолитическое расщепление гликозидной связи 1→4 между атомом углерода C1 и гликозидным кислородом в случайной точке цепи целлюлозы, что приводит к образованию двух макрорадикалов I и Ia.

На рисунке 2.5 показана динамика потери массы при повышении температуры.

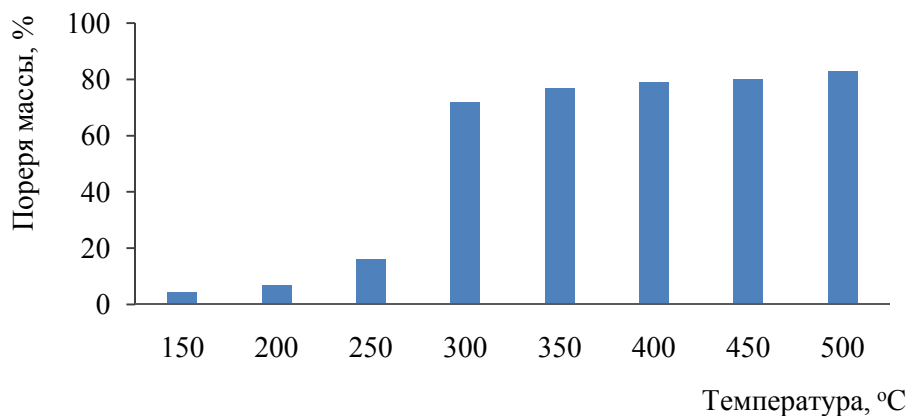


Рисунок 2.5 – Влияние температуры обжига отхода производства гофротары на потерю массы

При воздействии температуры около 120 °С наблюдается разрыв полимерных цепей с соответствующим снижением степени полимеризации. Дальнейшее повышение температуры до 280 °С инициирует разрушение кристаллической фазы целлюлозы, а при продолжении нагрева формируется углеродный остаток.

Так, при обжиге отхода предприятия ООО «Гофротара» до 500 °С на поверхности частиц образовался характерный угольный слой, свидетельствующий о завершении процессов карбонизации.

### Метиленовый голубой

Метиленовый голубой – основной краситель, химическая формула  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , молярная масса 319,9 г/моль, темно-зеленые кристаллы или кристаллический порошок с бронзовым блеском (рисунок 2.6).

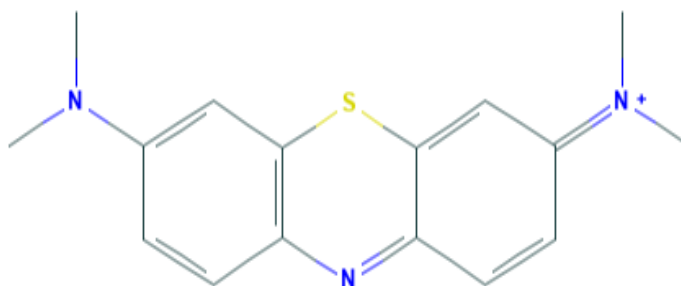


Рисунок 2.6 – Метиленовый голубой, структурная формула

Непахуч; стабилен на воздухе. Растворим в воде и хлороформе; немного растворим в спирте. В воде или спирте образует темно-синий раствор.

Метиленовый голубой используется в качестве красителя бумаги, шелка, в косметике, химических лабораторных процедурах, а также в медицинских и ветеринарных процедурах для людей [111]. Большое количество органических сточных вод образуется в процессах полиграфической и красящей промышленности. Сточные воды с красителями обладают такими характеристиками, как большой расход, высокая цветность, высокая концентрация органических веществ и плохая способность к биологическому разложению, и значительно влияют на здоровье водоема и фотосинтез в водной среде [112].

Раствор метиленового голубого (МГ) готовили путем растворения реактива МГ, квалификации "ч".

### **Ионы тяжелых металлов**

Ощутимый вклад в загрязнение водных объектов вносят соединения тяжелых металлов. Одними из наиболее распространенных являются ионы никеля  $Ni^{2+}$  и меди  $Cu^{2+}$ . Они относятся к высокотоксичным веществам, образуют стойкие органические соединения, а благодаря их хорошей растворимости широко мигрируют в природных объектах. О токсичности этих ионов можно судить по величине их ПДК в воде. Так, для рыбохозяйственных объектов ПДК по никелю  $0,01 \text{ мг/дм}^3$ ; по меди  $0,001 \text{ мг/дм}^3$ ; для хозяйственно-питьевых вод ПДК по ионам  $Ni^{2+}$ , и по  $Cu^{2+}$  составляет  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ . Загрязнение воды в реках ионами тяжелых металлов приводит к возникновению у жителей ряда заболеваний желудочно-кишечных, желчевыводящих путей, мочеполовой системы, аллергических, кожных и других заболеваний.

Растворы, содержащие ионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , готовили путем растворения солей  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , х.ч.

## 2.2. Методы исследований

**Насыпную плотность ШОПГ** определяли после предварительного высушивания при температуре  $105\text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы [113].

**Для определения истинной плотности** использовали пикнометрический метод. Для этого измерили объем жидкости, вытесненной пробой испытуемого материала из сосуда с известной вместимостью.

**Определение потерь при прокаливании.** Навеску ОГ постепенно нагревали в предварительно прокаленном и взвешенном в муфельной печи при  $950 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$  в тигле до постоянной массы. Нагрев вели сначала при невысокой температуре, а затем постепенно повышали до указанной с выдержкой в течение 30 мин. Повторное прокаливание вели в течение 5 мин.

Потерю при прокаливании определяли по формуле

$$P_{\text{п.п}} = \frac{G_1 \cdot 100}{G_2} \quad (1)$$

где  $P_{\text{п.п}}$  – потери при прокаливании;  $G_1$  – разность в массе тигля с навеской до и после прокаливания, г;  $G_2$  – масса исходной навески, г [114].

**pH водной вытяжки.** Для измерения величины pH водной вытяжки использовался pH-метр (рисунок 2.7, таблица 2.1) [115].

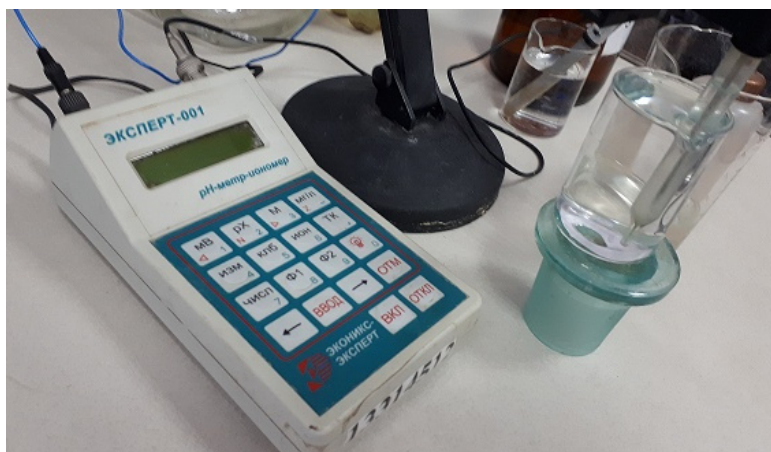


Рисунок 2.7 – Фотография pH-метра

Таблица 2.1 – Технические характеристики иономера

<b>Основные характеристики</b>	<b>Значения</b>
Число измерительных каналов	1
Диапазон измерения pH, ед. pH	0...14
Диапазон измерения рХ, ед рХ	-2... +20
Точность, pH (рХ)	±0,005
Диапазон измерения ЭДС, мВ	±4000
Точность, мВ	±0,2
Диапазон измерения температуры, °С	-5...+150
Точность, °С	± 0,5
Термокомпенсация ручная и автоматическая	+
Питание аккумуляторное/сетевое	+
Питание магнитной мешалки	+
Режим измерение ХПК	+
Выход на ПК	+
Масса, кг, не более	0,95

**Термическая модификация ШОПГ** проводилась в муфельной печи LOIP LF-7/13-62 путем обжига порций материала в жаропрочных керамических тиглях в диапазоне температур от 100 до 800 °С с шагом в 50 °С.

Муфельная печь представляет собой устройство, обеспечивающее создание контролируемых условий для лабораторных исследований и производственных процессов. Она применяется для различных операций, включая термическую обработку металлов (закалку, отпуск, плавку), обжиг керамических изделий, озоление, сушку химических и биологических веществ, проведение аналитических исследований, а также для изготовления ювелирных изделий и сувениров, связанных с нагревом материалов.

Муфельные печи классифицируют по нескольким признакам: назначению (промышленные, лабораторные, ювелирные, учебные), конструктивному типу (с горизонтальной или вертикальной загрузкой, трубчатые), среде обработки (воздушная, газовая, вакуумная), массе и объему рабочей камеры, а также по диапазону рабочих температур (умеренный, средний, высокотемпературный) [116].

## Методика очистки модельных растворов

При изготовлении модельных растворов использовались навески красителя "метиленовый синий" и солей  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , которые растворяли в дистиллированной воде.

Очистку модельных стоков с помощью ШОПГ осуществляли следующим образом: необходимый объем (100 мл) раствора известной концентрации наливали в коническую колбу, куда добавляли навеску сорбционного материала ШОПГ. Затем осуществлялось перемешивание, время определялось секундомером. После очистки модельные воды фильтровали через бумажный фильтр. Формула, применявшаяся для расчета степени очистки:

$$Y = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{нач}}} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $Y$  – степень очистки раствора, %;  $C_{\text{нач}}$  и  $C_{\text{кон}}$  – концентрации загрязняющих веществ в растворе,  $\text{мг/дм}^3$ , до и после очистки.

**Фотоколориметрические исследования** проводили по методике, изложенной в [117].

Метод фотоколориметрии основан на способности некоторых веществ избирательно поглощать электромагнитны излучения различных участков спектра. Закон Бугера-Ламберта-Бера гласит, что растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой концентрации этого вещества, толщине слоя раствора и других равных условиях поглощают одну и ту же долю падающего на них света, т.е. светопоглощение таких растворов одинаковое, а оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора [118].

Исследование **особенностей химического состава и внутреннего строения образца** проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU (таблица 2.2) [119].

Таблица 2.2 – Характеристики сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения

Характеристика	Значения, устройства
Источник электронов	Катод Шоттки высокой яркости (катод с полевой эмиссией)
Разрешение	до 1,0 нм
Увеличение	при 30 кВ: от 2 × до 1 000 000 (увеличение указано для изображения шириной 5 дюймов, непрерывное изменение увеличения во всем диапазоне)
Максимальное поле обзора	20 мм при WD = 30 мм
Ускоряющее напряжение	от 200 В до 30 кВ / от 50 В до 30 кВ при наличии опции BDT (технологии торможения пучка электронов)
Ток пучка электронов	от 2 пА ( $2 \cdot 10^{-12}$ А) до 200 нА ( $200 \cdot 10^{-9}$ А)
Скорость сканирования	От 20 нс до 10 мс на пиксель, регулируется ступенчато или непрерывно
Режимы сканирования	Сканирование по линии и в точке. Форма, размер и положение Окна Фокусировки плавно меняются. Динамический фокус вплоть до наклона плоскости на $\pm 70^\circ$ , двойной динамический фокус (для объектов, расположенных ребром). Сдвиг и вращение области сканирования. Коррекция наклона образца. 3D пучок – поворот оси сканирования на заданный угол вокруг ХУ оси. "Живое" стереоскопическое изображение.

Применяемые аппараты типа ARL9900 Intellipower Workstation и TESCAN MIRA 3 LMU внесены в список об утвержденных типах средств измерений Росстандарт РФ.

Обработка данных, расчет концентраций фазового и последовательного анализа элементов осуществляется с помощью программных комплексов: UniQuant 5.56, Siroquant version 3.0, ICDD DDVIEW 2010, ICDD PDF-2 Release 2010, Difwin, Crystallographica Search Match.

### 3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДА ПЕРЕРАБОТКИ МАКУЛАТУРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ РАСТВОРОВ

#### 3.1. Исследование физико-химических свойств отхода гофротары

Ряд физико-химических свойств ШОПГ представлены в таблице 3.1

Таблица 3.1 – Физико-химические свойства ШОПГ

Характеристики	Размерность	Значение
Насыпная плотность, $\rho_{\text{нас}}$	г/см <sup>3</sup>	0,1193
Потери при прокаливании, П.п.п.	%	16,16
Влажность, W	%	92,7
pH фильтрата		5,19

#### 3.2. Энергодисперсионные исследования

Для более подробного выяснения свойств шлама гофротары, были проведены его энергодисперсионные исследования в центре высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

Таблица 3.2 – Элементный состав шлама ООО "Гофротара"

Номер спектра	Температура термообработки	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe
1	200 °С	68,23	29,17	0,14	0,24	0,22	0,20		0,20		1,60		
2		6,57	44,67	0,30	0,93	13,45	17,71		0,38	7,06	6,41		2,52
3		8,07	51,11	0,17	0,54		39,55				0,56		
4		6,51	50,88		17,26		25,03				0,32		
5		11,77	47,30	0,32	1,04	12,74	16,76		0,27	6,25	1,85	0,20	1,48
6		19,38	30,82	0,61	0,36	2,15	5,98		0,54	0,14	4,68	13,12	22,22
7		64,66	29,66	0,43	0,29	0,93	0,91		0,42	0,08	2,42	0,12	
8		11,31	54,31				33,73				0,66		
9		15,73	52,41		0,31	0,43	0,42				30,71		
10		15,51	49,58	6,65		7,19	20,38				0,70		
11		17,51	45,88	0,21	1,79	3,94	3,39		1,06		11,22	14,60	0,39
12		13,62	48,72		0,32	5,08	5,06		0,51		26,69		
13		76,15	19,22	1,15	0,16	0,37	0,45		0,49		2,01		
14		27,28	38,17	0,49	5,62	4,35	9,89		0,61	5,09	6,98		1,52
15		76,23	21,17	1,15		0,24	0,24	0,10	0,12		0,76		
16		9,80	53,45		16,30	7,86	11,11				0,59		0,89
17		6,57	38,77	1,26		7,62	38,76			5,76	1,26		
18		41,65	37,24	4,05	0,79	2,08	2,16	0,34	1,20		9,35		1,15

Продолжение таблицы 3.2

19		72,81	23,07	2,72		0,19	0,19	0,12	0,16		0,75		
20		17,85	45,49	0,91		16,76	16,54				0,64	1,38	0,44
21		12,05	50,34			11,17	11,20				15,24		
22		10,36	41,40		16,93		30,81				0,49		
23		14,95	43,97		0,70	15,28	16,53		0,39	0,31	6,70	0,21	0,97
24		6,42	43,45	0,44	1,52	6,48	25,81			0,22	15,29		0,37
25		11,94	44,07	2,94			39,99				1,06		
среднее		25,72	41,37				14,91				5,96		

Таблица 3.3 – Элементный состав шлама ООО "Гофротара"

Номер спектра	Температура термообработки	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe
1	250 °С	68,46	28,20		1,10		0,36	0,33		0,35		1,20		
2		27,96	46,77		0,39	0,24	1,13	12,35		0,18		10,73		0,25
3		7,45	45,76	2,14			2,67	1,79	10,98			23,78	5,08	0,34
4		23,41	35,34		0,89	0,40	5,96	6,88	0,52	0,37	0,86	3,21	4,59	16,97
5		25,15	42,48		1,75	0,30	13,00	13,67		0,37	0,18	2,57		0,53
6		15,50	47,52		0,39		7,03	19,06		0,38	7,45	2,67		
7		14,34	49,44		0,35	0,32	0,90	0,85		0,19		33,60		
8		14,94	47,77			16,20	1,21	13,76		0,45		5,29		0,39
9		56,49	35,10		1,90	0,28	1,11	1,11		0,35	0,08	3,32		0,25
10		28,11	43,18		2,56	0,86	3,55	3,55	0,14	1,40	0,27	15,45		0,77
11		10,43	45,28			16,62		27,16				0,51		
12		11,74	47,01			0,36	9,28	10,23				20,92		0,46
13		40,01	38,02		4,88	0,66	2,79	2,87		1,59	0,20	8,39		0,39
14		65,65	29,22		1,72	0,29	0,36	1,23		0,29		1,24		
15		22,49	34,10		1,19	0,53	13,40	13,77		0,95	0,68	10,75	0,45	1,69
16		8,27	33,05		1,30		0,98	2,33		0,76		2,25		51,07
17		14,14	24,18			0,27	1,45	1,27		3,53		2,32		0,87
18		9,97	51,01		1,05	1,15	5,51	27,06		0,37	0,84	0,74	0,41	1,89
19		16,94	52,56				0,18	0,19		0,28		29,84		
20		17,51	52,48				11,98	0,19	0,11			17,75		
21		16,88	41,02		0,80	1,17	4,62	5,32	0,18	1,53		27,13		1,33
среднее		24,56	41,40					16,85				10,65		

Таблица 3.4 – Элементный состав шлама ООО "Гофротара"

Номер спектра	Температура термообработки	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe
1	400 °С	5.80	46.40	0.14	0.29	2.44	1.80		2.77		8.66	31.07	0.63
2		4.06	50.85				44.89				0.20		
3		5.86	48.59	0.31	16.26	0.85	25.46				2.27		0.40
4		9.65	43.59	1.54	1.55	6.85	13.32		1.92	3.18	17.24		1.16
5		13.56	51.90	0.16	0.21	0.57	0.29		0.38		32.26		0.67
6		6.32	51.42	0.87	0.29	17.93	19.12		0.20	0.49	2.93		0.42
7		11.21	47.35	0.41	1.27	10.26	13.68		1.00	4.57	8.97		1.27
8		12.57	53.07	0.25	0.58	1.12	0.80		1.07		29.80		0.74
9		11.00	46.20	0.90	2.58	3.16	4.24		4.84		25.37	1.15	0.56
10		8.53	48.95	0.54	0.71	15.38	15.95		0.96	0.23	7.38		1.38
11		13.44	46.80	1.20	1.66	4.92	6.52	0.19	1.21	0.36	21.90	0.43	1.25
12		4.65	52.38		0.38	16.92	19.54			5.22	0.43		0.48

Продолжение таблицы 3.4

13			6.69	40.93	1.21	1.53	2.87	4.21		1.05	0.28	10.65	0.84	29.73
14			4.04	49.96		17.79		27.45				0.27		0.49
15			3.81	43.26	1.81	0.43	9.47	28.55			10.35	0.86		1.47
16			9.45	45.09	2.61	1.84	8.41	9.92		2.15	0.43	18.83	0.35	0.91
17			5.13	51.47				42.95				0.46		
среднее			7,99	48,13				16,39				11,09		

Исходя из результатов энергодисперсионного исследования, абсолютное большинство элементов в образцах содержится примерно на одном уровне, кроме углерода. Так, углерода содержится 25,72 %; в образце, обработанном при 250 °С углерода 24,56 %, а в образце, обработанном при 400 °С углерода только 7,99 %. Это можно объяснить тем, что при температуре 400 °С происходит неполное сгорание целлюлозных волокон.

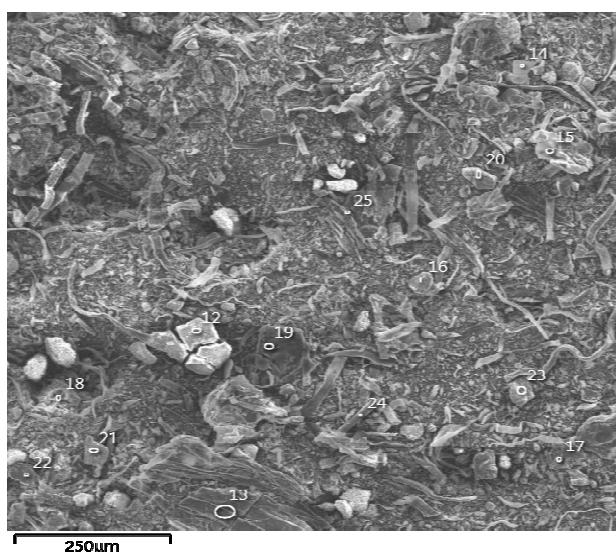
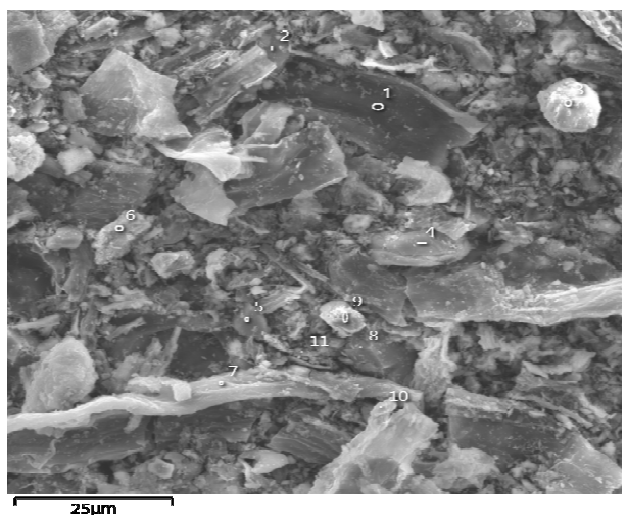


Рисунок 3.1 – ШОПГ после обжига при 200 °С при разных увеличениях

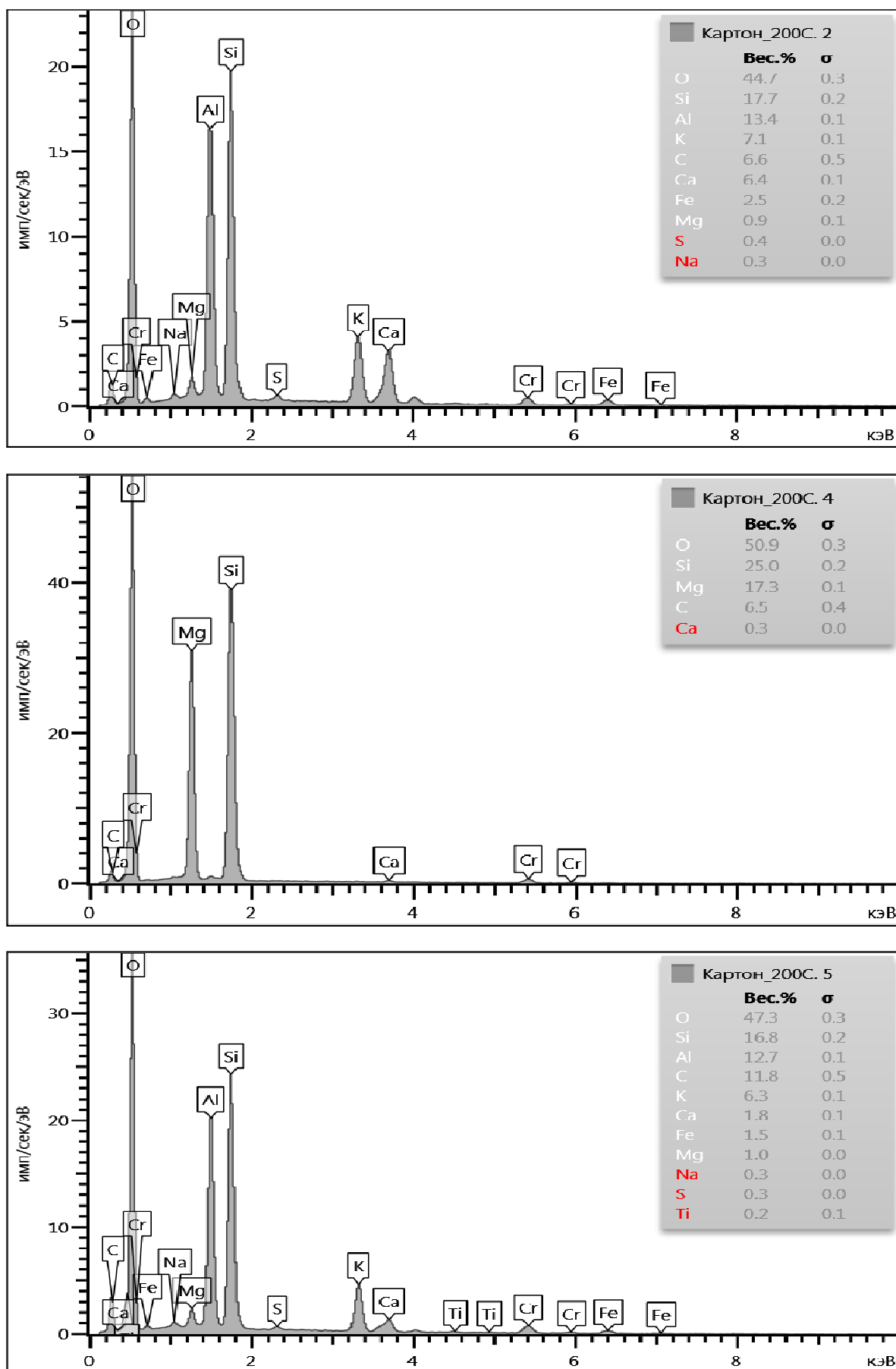


Рисунок 3.2 – Энергодисперсионные спектры ШОПГ  
после обжига при 200 °С

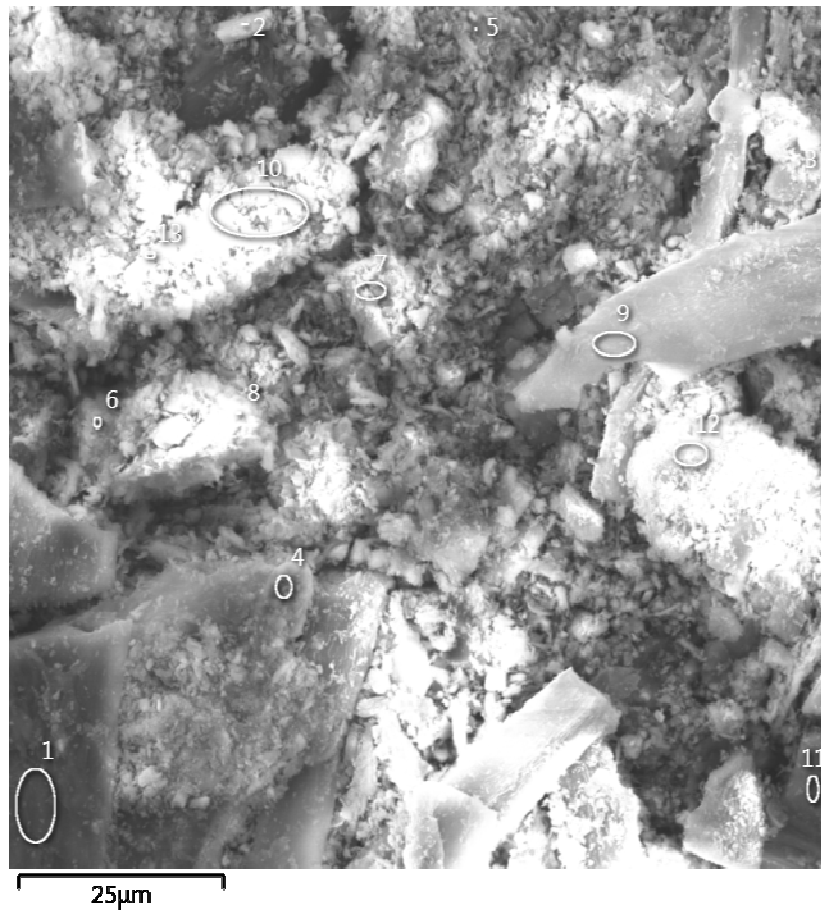


Рисунок 3.3 – ШОПГ после обжига при 250 °С при разных увеличениях

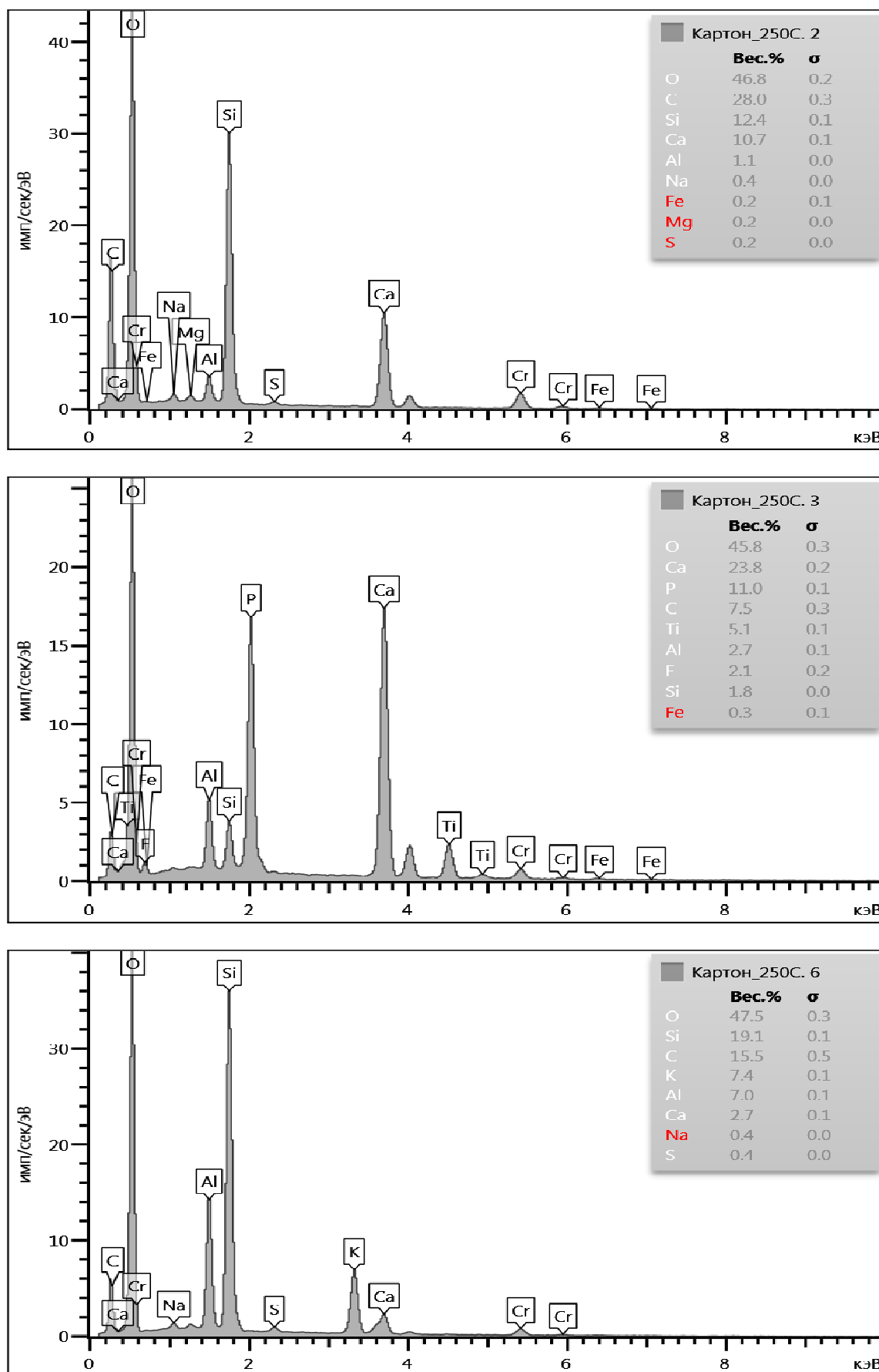


Рисунок 3.4 – Энергодисперсионные спектры шлама ШОПГ после обжига при 250 °С

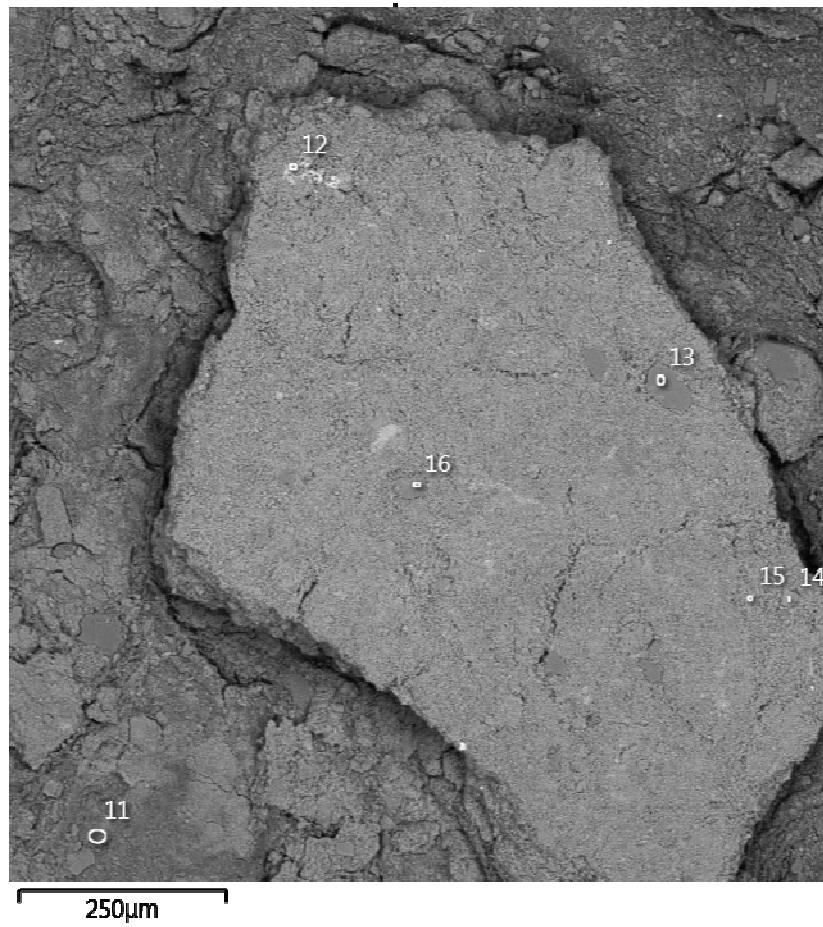
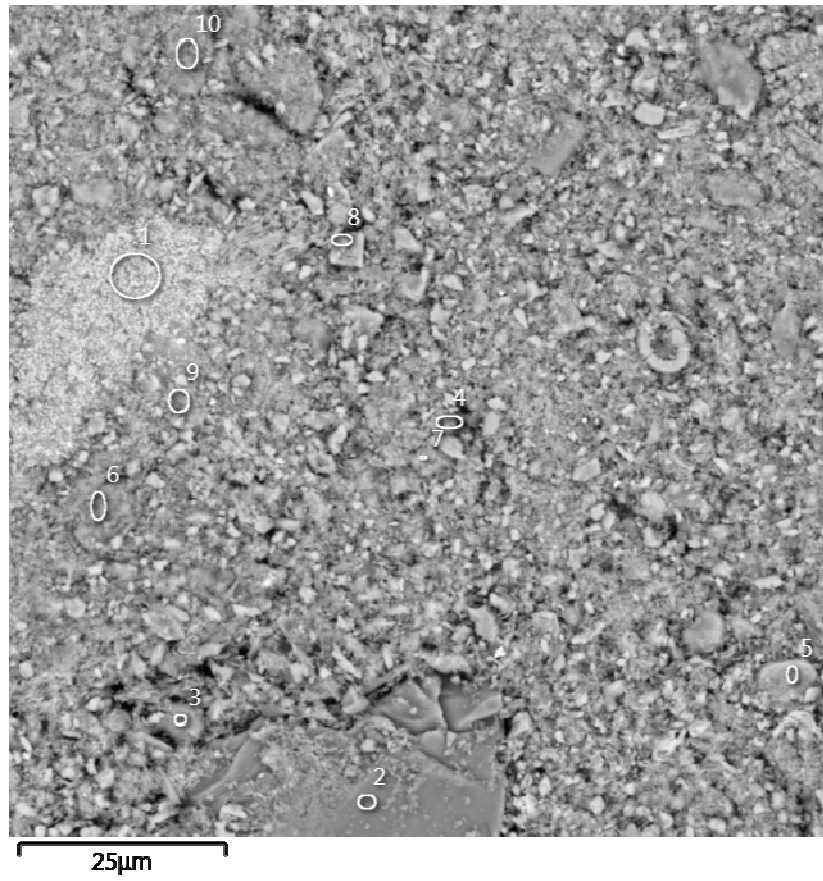


Рисунок 3.5 – ШОПГ после обжига при 400 °С при разных увеличениях

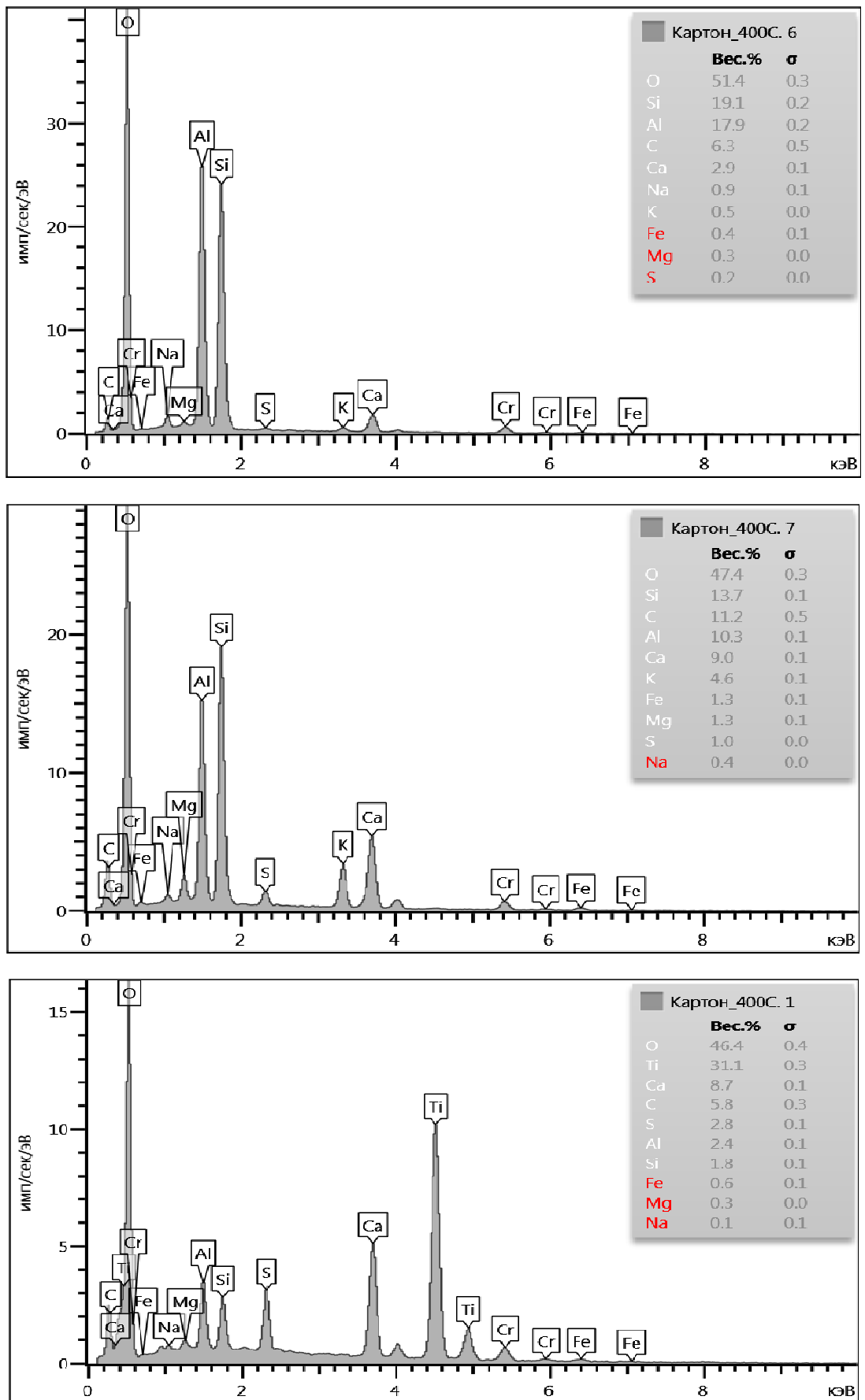


Рисунок 3.6 – Энергодисперсионные спектры ШОПГ  
после обжига при 400 °С

### 3.3. Микроскопические исследования

Для определения особенностей структуры поверхности частиц шлама были проведены исследования на электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU (Польша). Как видно на микрофотографии (рисунок 3.7), хаотично переплетенные волокна ШОПГ имеют толщину не более 25 нм.

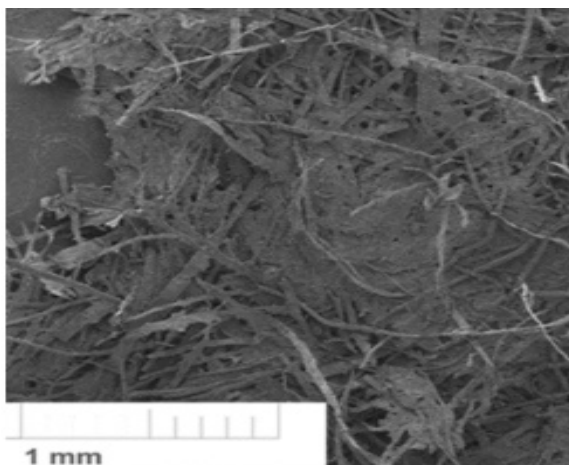


Рисунок 3.7 – Микрофотографии поверхности

### 3.4. Рентгенофазовые исследования

Минеральную составляющую шламового осадка ООО "Гофротара" определяли с помощью рентгенофазового анализа по методике, указанной ранее. Минеральный состав представлен, в основном, карбонатом кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) и оксидом кремния ( $\text{SiO}_2$ ) (рисунок 3.8).

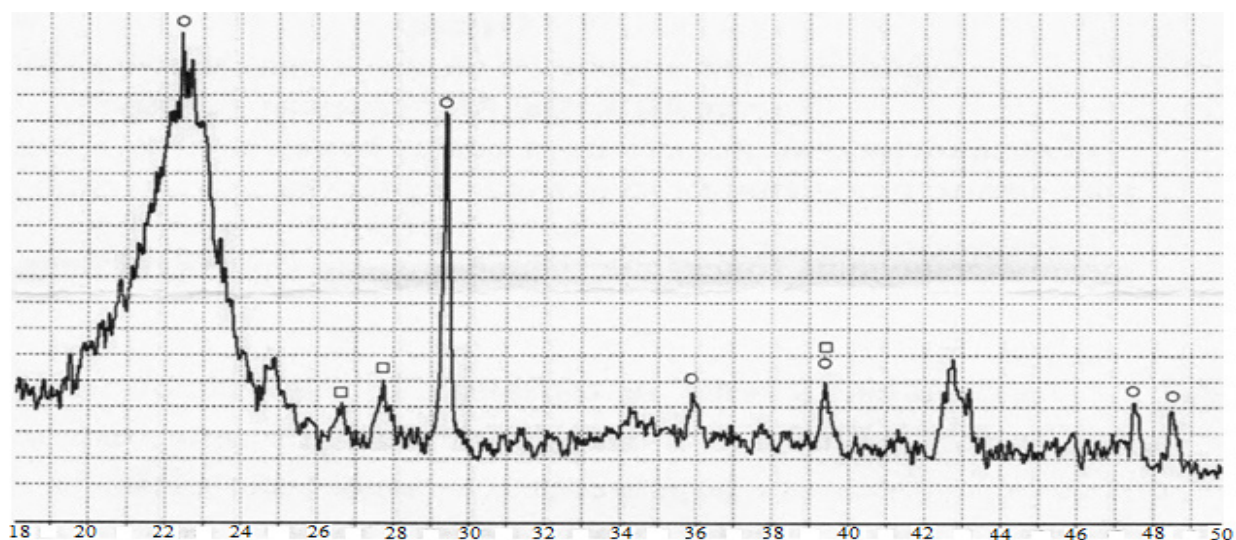


Рисунок 3.8 – Рентгенограмма шламового осадка: ○ –  $\text{CaCO}_3$ ; □ –  $\text{SiO}_2$

Исходя из структурных особенностей поверхности частиц ШОПГ и отсутствию токсичных включений в его состав, высушенная масса может быть использована в качестве сорбционного материала для извлечения из водных сред загрязненных веществ, например, ионов тяжелых металлов.

### **3.5. Определение возможности использования материала ШОПГ в водоочистке**

Красители, особенно синтетические, в настоящее время широко применяются в различных отраслях промышленного производства. Их применение приводит к образованию большого количества окрашенных сточных вод, попадание которых в результате недостаточной очистки в природные водоемы, нарушает в последних ход естественных биологических процессов.

Для разложения красителей в водных средах применяют различные химические и физико-химические процессы, такие как окисление [120], коагуляция [121] и электрокоагуляция [122], адсорбция [123,124], мембранное разделение [125,126] и другие. Как показывает анализ литературных источников, наиболее часто для очистки окрашенных сточных вод применяют сорбционные методы. В промышленном производстве для этих целей используют активированные угли [127]. Однако, использование последних, наряду с высокой эффективностью очистки сточных вод от красителей, имеет существенный недостаток – высокую стоимость активированных углей. Необходимость регенерации последних способствует увеличению стоимости очистки и усложнению технологического процесса, что не всегда приемлемо в промышленных условиях.

В последнее время в практике водоочистки интенсивно развивается новое инновационное направление – использование отходов промышленного и сельскохозяйственного производства в качестве сорбционных материалов для удаления различных загрязнителей, в том числе и различных красителей,

из водных сред [128-130, 43]. Особый интерес в качестве сорбционных материалов для извлечения красителей из водных сред представляют целлюлозосодержащие отходы растительного происхождения [131-136].

Применение целлюлозосодержащих отходов производств выгодно экономически, поскольку не требуют затрат на производство новых материалов, а являются ежегодно возобновляемым растительным ресурсом. Использование подобных материалов целесообразно также с экономической точки зрения, поскольку являются природными материалами и не содержат в своем составе каких-либо вредных веществ.

Целлюлозосодержащие материалы растительного и промышленного происхождения, которые накапливаются в больших количествах, могут быть использованы в качестве сырья для получения сорбционных материалов. Большое количество сырья, низкая стоимость, простая технология обработки обуславливают перспективность исследований, направленных на получение новых сорбционных материалов на основе целлюлозосодержащего сырья.

Нетрадиционными материалами, которые не нашли в настоящее время квалифицированного применения, могут служить целлюлозосодержащие отходы предприятий по переработке макулатуры. В мировой литературе имеется несколько сообщений об использовании таких отходов в качестве сорбционных материалов для удаления нефти, масел и органических соединений из водных сред [137,138]. Сведений об использовании твердых отходов переработки макулатуры в качестве сорбционных материалов красителей в мировой литературе не обнаружено.

В ходе технологических процессов переработки макулатуры (первичный роспуск, разволокнение, сортирование макулатурной массы, грубая очистка, дополнительное разволокнение, сортировка, тонкая очистка, тонкая сортировка) происходит образование сточных вод, содержащих в виде взвеси тонкие целлюлозные волокна. После очистки стоков, образуется волокнистый шлам, не нашедший рационального применения и выбрасываемый на промышленные полигоны отходов.

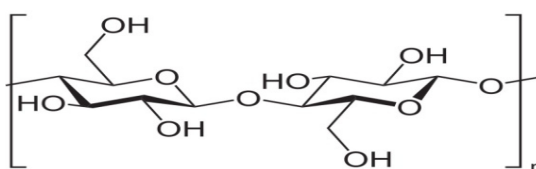
В свете вышеизложенного, в настоящей работе исследовалась возможность использования волокнистого шлама от переработки макулатуры, образующегося на ООО "Гофротара", для очистки модельных сточных вод от красителя "Метиленовый голубой".

Отходы ООО "Гофротара" представляют собой волокнистую массу серого цвета (рисунок 3.9).



Рисунок 3.9 – Общий вид отхода ООО "Гофротара"

Упрощенная структурная формула целлюлозы, которая входит в состав отхода ООО "Гофротара", представлена на рисунке 3.10.



Рисунке 3.10 – Структурная формула целлюлозы

Наличие у целлюлозы многочисленных ОН-групп делает возможным ее взаимодействие с многими химическими веществами как по месту разрыва О-Н связей, так и за счет возникновения водородных связей между атомами водорода, входящими в молекулу целлюлозы атомами водорода, принадлежащими другим соединениям.

Образующийся отход высушивался до постоянной массы при температуре 105 °С в сушильном шкафу, далее измельчался и использовался в ходе проведения экспериментов. У измельченного волокнистого шлама

определялись некоторые физико-химические показатели.

Насыпную плотность ( $\rho_{\text{нас}}$ ) высушенного ШОПГ определяли по методике [139].

Потери при прокаливании (п.п.п.) определяли путем последовательного нагревания пробы в прокаленном тигле при температуре 950-1000 °С до постоянной массы. Нагрев вели в муфельном тигле "Loip LF-7/13-G2" (Россия). Потери при прокаливании, %, вычисляют по формуле:

$$\text{П. п. п.} = \frac{G_1 \cdot 100}{G_2}, \quad (3)$$

где П.п.п. – потери при прокаливании, %;  $G_1$  – разность в массе тигля с навеской до и после прокаливания, г;  $G_2$  – масса исходной навески, г [140].

Краситель метиленовый голубой (МГ) выбран как хорошо изученное вещество и часто используемое при исследовании сорбционных свойств. МГ – основной краситель, химическая формула  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , молярная масса 319,9 г/моль, структурная формула показана на рисунке 3.11.

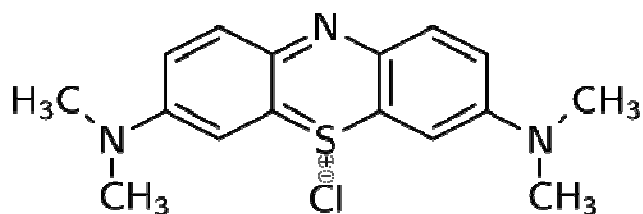


Рисунок 3.11 – Структурная формула красителя МГ

Модельные растворы с различным содержанием красителя готовились путем растворения навесок МГ (х.ч.) в дистиллированной воде.

Измерение рН водной вытяжки проводили с использованием рН-метр модели "Ионометрический преобразователь И-500" (Россия).

Для исследования сорбционных свойств ШОПГ в плоскодонные колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup> вносили навески сорбционного материала массой по 0,5 г, туда же заливались модельные растворы в концентрациях от 0,034 до 6,998 ммоль/дм<sup>3</sup>.

Колбы с навесками ШОПГ и модельными растворами плотно закрывались пробками и энергично встряхивались в течение 4 ч. Затем

содержимое колб фильтровали, в фильтрах определяли остаточные концентрации МГ фотоколориметрическим методом на фотоколориметре марки "КФК-3".

Количество МГ, сорбированное 1 г сорбционного материала, моль/г, рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot 100}{1 \cdot 1000}, \quad (4)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация МГ, ммоль/дм<sup>3</sup>;  $C_p$  – конечная (равновесная) концентрация МГ, ммоль/дм<sup>3</sup>; 100 – объем раствора, см<sup>3</sup>; 1 – вес сорбционного материала, г; 1000 – переход от см<sup>3</sup> к дм<sup>3</sup>.

Ряд физико-химических свойств ШОПГ представлены в таблице 3.1.

При оценке возможности использования материала ШОПГ в водоочистке нами были получены следующие зависимости (рисунок 3.12-3.15).

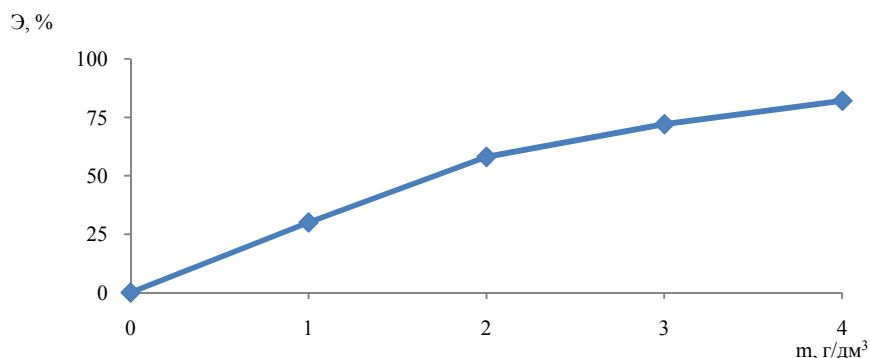


Рисунок 3.12 – Влияние дозы ШОПГ на эффективность очистки;

$$C_{\text{исх}} = 10 \text{ мг/дм}^3; \tau = 20 \text{ мин}$$

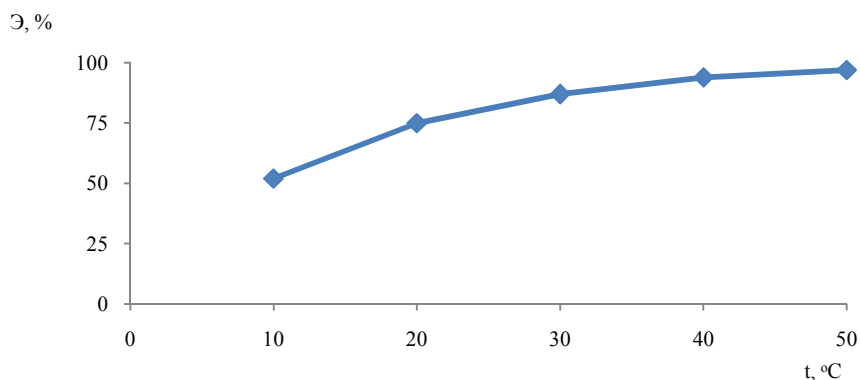


Рисунок 3.13 – Влияние температуры раствора на эффективность

$$\text{очистки; } C_{\text{исх}} = 10 \text{ мг/дм}^3; m = 4 \text{ г/дм}^3; \tau = 20 \text{ мин}$$

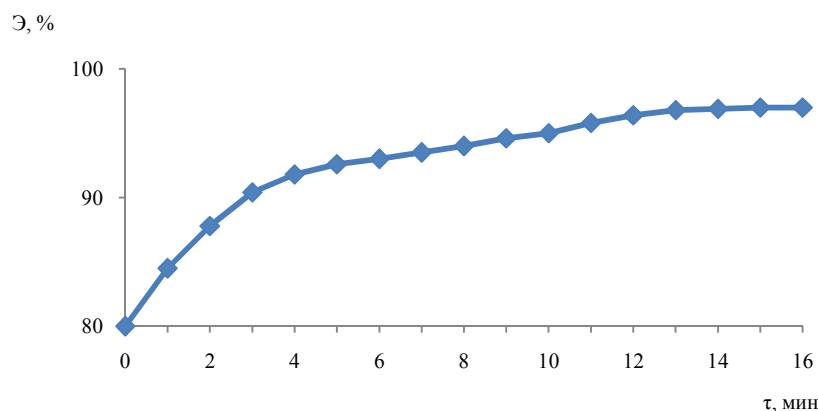


Рисунок 3.14 – Влияние длительности перемешивания на эффективность очистки от МГ

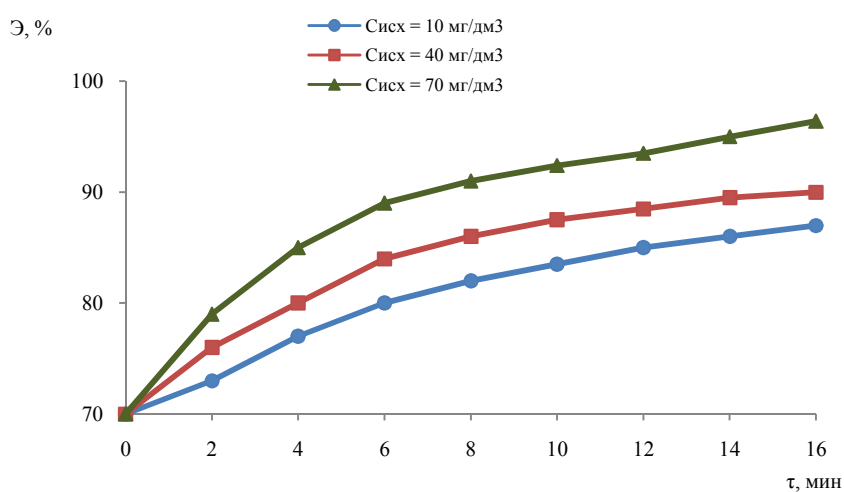


Рисунок 3.15 – Эффективность очистки модельных растворов при разных исходных концентрациях

Для изучения влияния температуры термической обработки шлама от отходов производства гофротары (ШОПГ) на эффективность адсорбции модельного раствора, содержащего краситель метиленовый голубой, был приготовлен раствор исходной концентрацией 30 мг/дм<sup>3</sup>.

В экспериментах использовали как необожжённый ШОПГ, так и образцы, подвергнутые термообработке при температурах от 200 до 500 °С для повышения сорбционной способности. В конические колбы объёмом 250 см<sup>3</sup> помещали по 0,1 г материала и добавляли 100 см<sup>3</sup> модельного раствора. Смесь перемешивали в течение 30 минут, после чего фильтровали через бумажный фильтр. Остаточную концентрацию метиленового голубого

в фильтрате определяли фотоколориметрически при длине волны 720 нм. Эффективность очистки рассчитывали по соответствующей формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{(C_n - C_k)}{C_n} \cdot 100, \quad (5)$$

где  $C_n$  – начальная концентрация, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_k$  – конечная концентрация, мг/дм<sup>3</sup>.

Результаты исследований отображены в таблице 3.5 и на рисунках 3.16, 3.17.

Таблица 3.5 – Влияние температуры обжига ШОПГ на эффективность очистки

№	Температуры обжига, °С	Эффективность очистки, %
1	без обжига	60,1
2	200	67,2
3	250	84,3
4	270	84,1
5	300	76,8
6	350	72,1
7	400	70,0
8	450	65,3
9	500	64,6

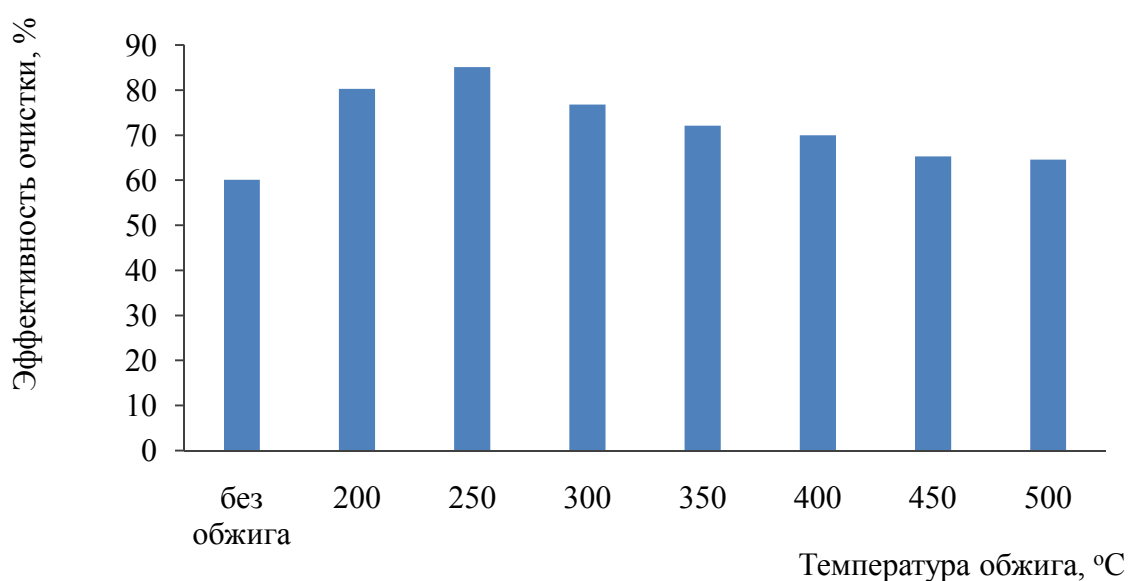


Рисунок 3.16 – Изменение эффективности очистки в зависимости от температуры обжига

а) исходный



б) 105 °С



в) 200 °С



г) 250 °С



д) 400 °С



е) 600 °С



Рисунок 3.17 – Изменение окраски ШОПГ в зависимости от температуры обжига

## 4. АДсорбЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 4.1. Адсорбция красителя метиленового голубого сорбционным материалом

По полученным значениям равновесных концентраций МГ в растворе и значениям сорбционной емкости,  $A$ , строилась изотерма адсорбции в координатах  $A = f(C_p)$  (рисунок 4.1).

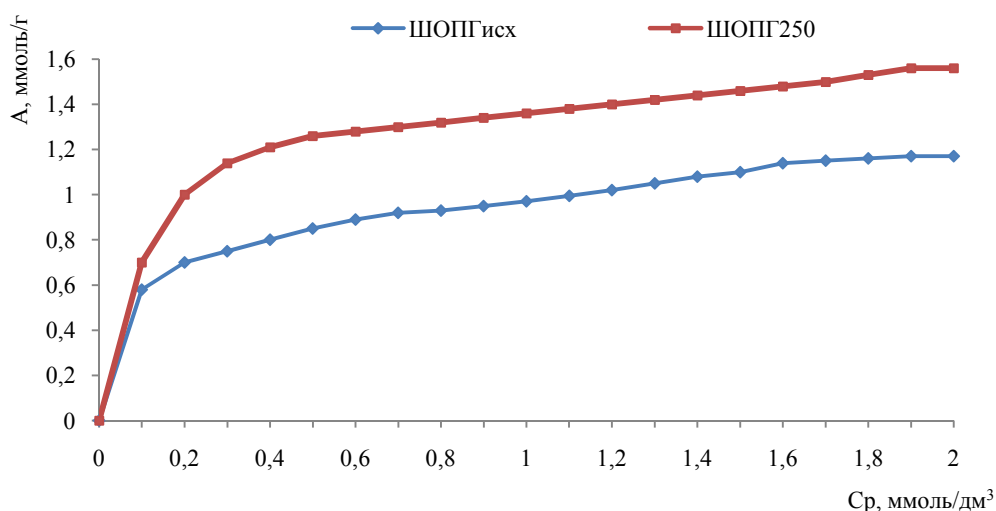


Рисунок 4.1 – Изотерма адсорбции МГ отходом ШОПГ<sub>исх</sub> и ШОПГ<sub>250</sub>

Установлено, что максимальная сорбционная емкость ( $A_{\max}$ ) материала ШОПГ составляет 1,17 ммоль/г по МГ, для ШОПГ<sub>250</sub> – 1,56 ммоль/г.

Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) ШОПГ определяли по формуле:

$$S = \frac{A_{\infty} \cdot N_A \cdot Q}{M}, \quad (6)$$

где  $N_A$  – число Авогадро ( $6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>);  $Q$  – площадь поперечного сечения молекулы метиленового голубого ( $0,57 \cdot 10^{-18}$  м<sup>2</sup>);  $M$  – молекулярная масса метиленового голубого (319,86 г/моль);  $A_{\infty}$  – максимальная сорбционная емкость (ШОПГ<sub>исх</sub> по метиленовому голубому 1,17 ммоль/г; для ШОПГ<sub>250</sub> – 1,56 ммоль/г).

Расчеты показали, что  $S_{уд}$  для ШОПГ<sub>исх</sub> составляет 401,5 м<sup>2</sup>/г, а для ШОПГ<sub>250</sub> – 535,33 м<sup>2</sup>/г.

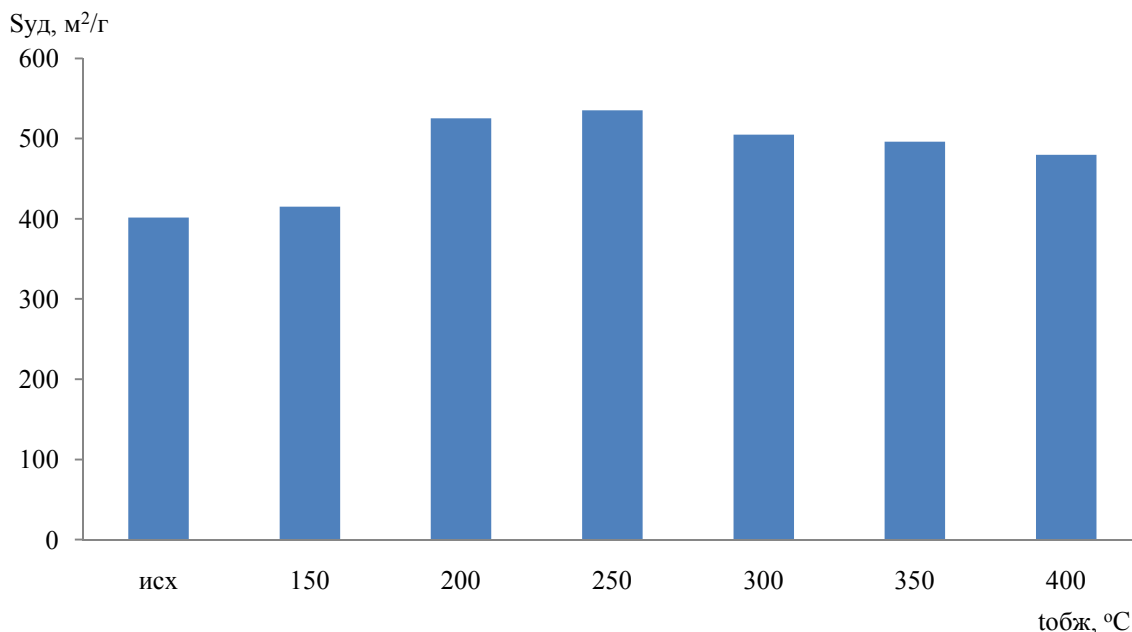


Рисунок 4.2 – Изменение  $S_{уд}$  в зависимости от температуры обжига ШОПГ

С целью определения механизма адсорбции полученная изотерма была обработана в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича (таблица 4.1, рисунок 4.2).

Таблица 4.1 – Характеристика моделей адсорбции

№	Модель	Уравнение модели
1	Ленгмюра	$1/A = 1/A_{\infty} + 1/(K_L \cdot A_{\infty} \cdot C_p)$
2	Фрейндлиха	$\log A = \log K_F + n \cdot \log C_p$
3	Дубинина-Радушкевича	$\ln A = \ln A_{\infty} - (RT/E)^2 \cdot (\ln(C_{исх}/C_p))^2$

где  $A$  – сорбционная ёмкость (ммоль/г);  $A_{\infty}$  – ёмкость монослоя;  $K_L$  – константа сорбционного равновесия (дм³/ммоль);  $C_{исх}$ ,  $C_p$  – начальная концентрация и равновесная концентрация после сорбции ионов  $Cu^{2+}$  (ммоль/дм³);  $E$  – энергия сорбции (Дж/(моль));  $T$  – абсолютная температура в Кельвинах;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $8,314 \cdot 10^{-3}$  кДж/(моль·К).

По результатам обработки изотермы следует, что процесс адсорбции наилучше описывается изотермой Ленгмюра ( $R^2 = 0,79$ ), что соответствует протеканию процесса адсорбции на поверхности участков, каждый из которых может адсорбировать только одну молекулу адсорбата, т.е.

мономолекулярную адсорбцию. Линеаризация моделей Ленгмюра (а), Фрейндлиха (б), Дубинина-Радушкевича (в) представлена на рисунке 4.3.

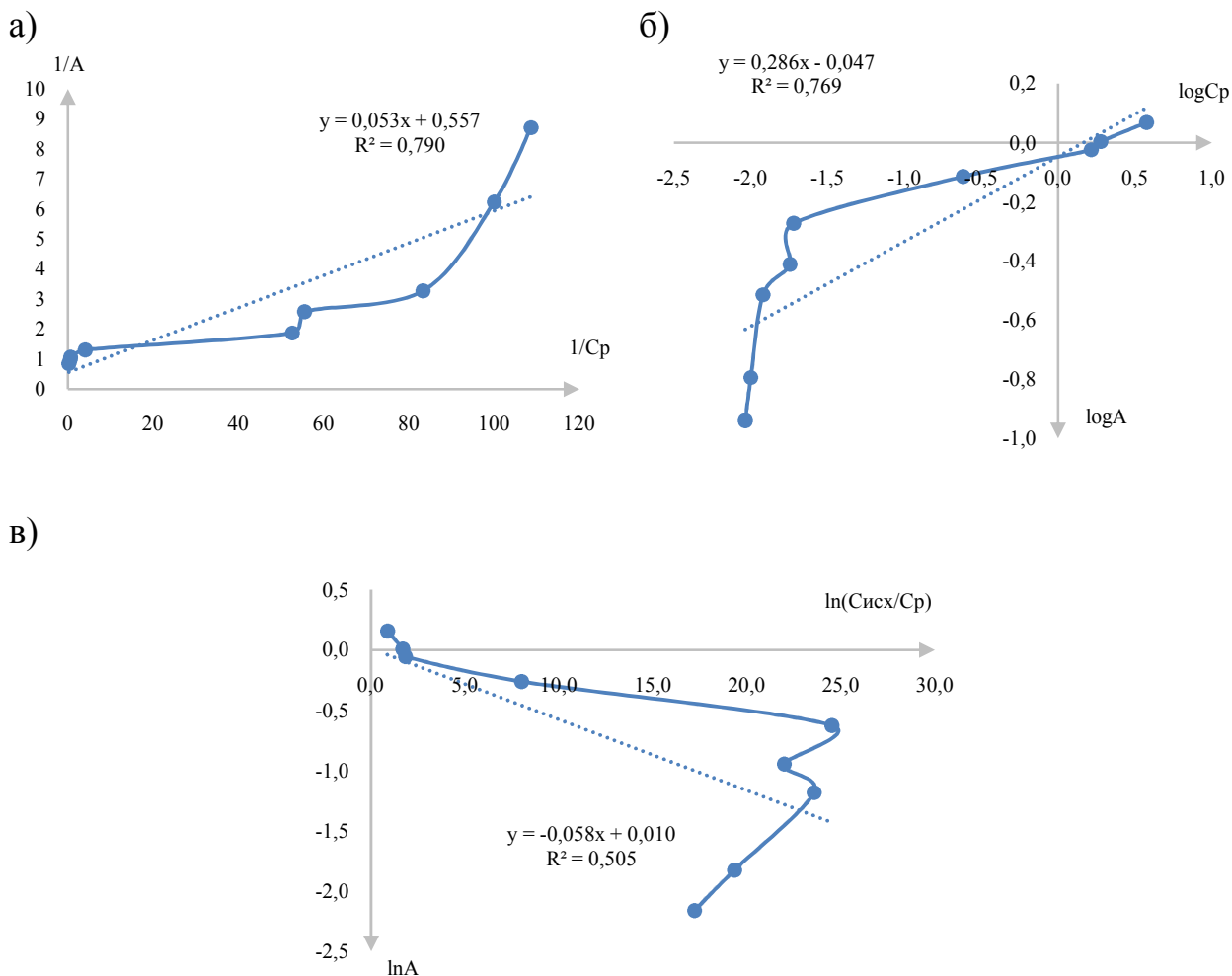


Рисунок 4.3 – Модели Ленгмюра (а), Фрейндлиха (б), Дубинина-Радушкевича (в)

С помощью константы Ленгмюра ( $K_L = 10,36$ ), полученной при вычислениях, была определена энергия Гиббса,  $\Delta G^\circ$ , процесса адсорбции по уравнению:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_L = -8,314 \cdot 298 \cdot 2,34 = -5,79 \text{ кДж/моль} \quad (7)$$

Отрицательный знак  $\Delta G^\circ$  свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса.

В ходе обработки изотермы адсорбции была получена величина энергии адсорбции, которая составила 2,462 кДж/моль, из чего следует, что процесс адсорбции имеет физическую природу.

## 4.2. Адсорбция ионов $\text{Cu}^{2+}$

Изотермы адсорбции строили аналогично предыдущим случаям. Изотермы адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  материалом ШОПГ<sub>исх</sub> и ШОПГ<sub>250</sub> представлены на рисунке 4.4.

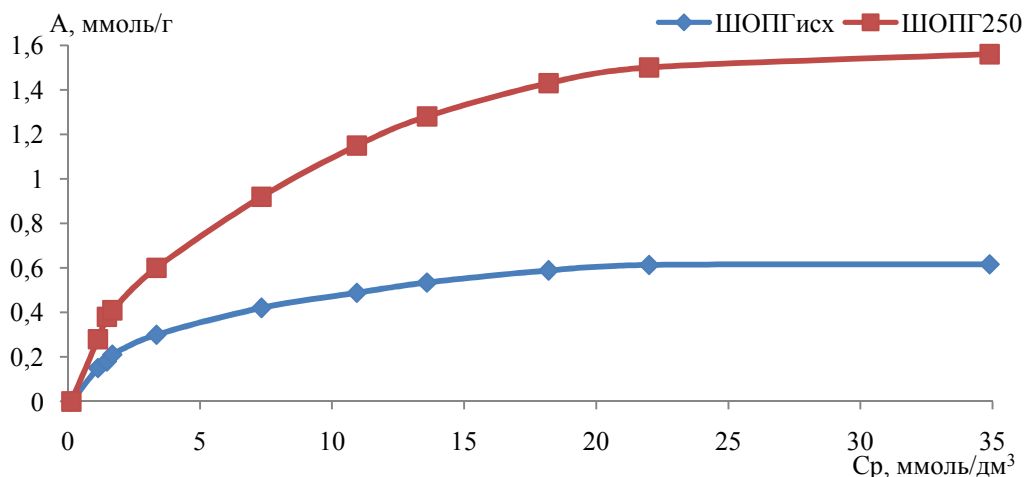


Рисунок 4.4 – Изотерма адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  материалом ШОПГ<sub>исх</sub> и ШОПГ<sub>250</sub>

### Адсорбция ионов $\text{Cu}^{2+}$ материалом ШОПГ<sub>исх</sub>

С целью определения механизма процесса изотерма была обработана в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  материалом ШОПГ<sub>исх</sub> представлены на рисунках 4.5-4.7, исходные данные для построения в таблицах 4.2-4.7.

Таблица 4.2 – Изотерма Ленгмюра

С <sub>исх</sub> , ммоль/дм <sup>3</sup>	С <sub>р</sub> , ммоль/дм <sup>3</sup>	А, ммоль/г	1/С <sub>р</sub>	1/А
0,625	0,133	0,049	7,519	20,408
2,110	1,140	0,096	0,877	10,417
2,340	1,140	0,120	0,877	8,333
3,125	1,480	0,164	0,676	6,098
4,060	1,690	0,247	0,592	4,049
6,880	3,360	0,344	0,298	2,907
10,940	7,330	0,361	0,136	2,770
14,860	10,940	0,392	0,091	2,551

## Продолжение таблицы 4.2

18,940	13,600	0,534	0,074	1,873
23,860	18,200	0,568	0,055	1,761
28,130	22,000	0,613	0,045	1,631
41,050	34,890	0,616	0,029	1,623

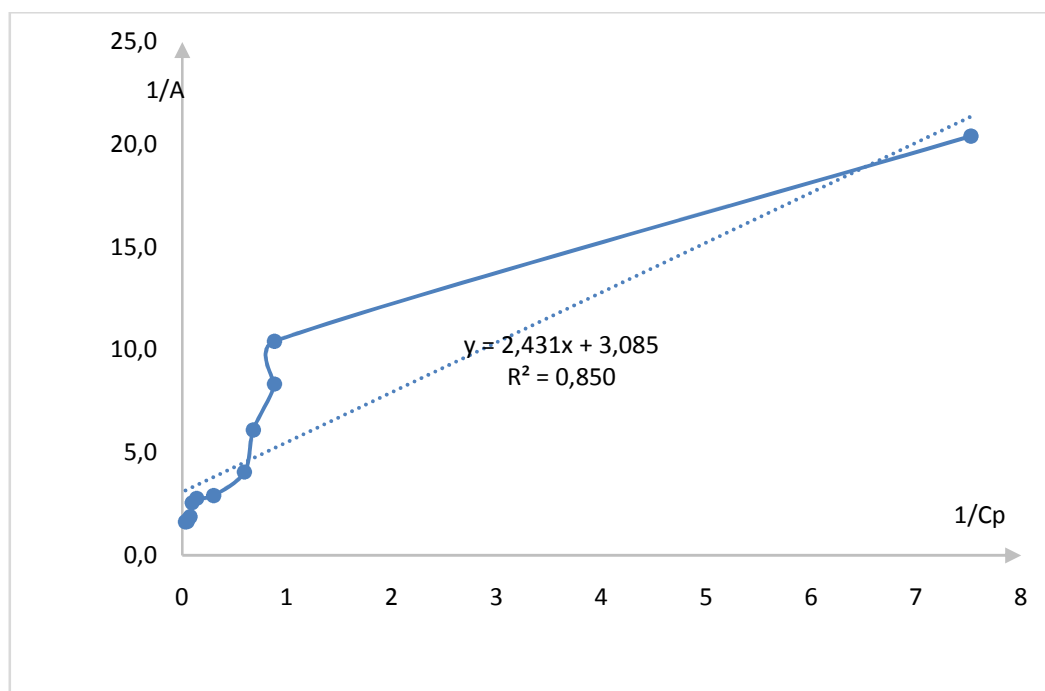
Рисунок 4.5 – Зависимость  $A=f(1/C_p)$ 

Таблица 4.3 – Константы Ленгмюра

$1/A = 1/A_{\infty} + 1/(K_L A_{\infty} C_p)$			
$y = 3,085 + 2,4316x$			
$1/A_{\infty} =$	3,08496	$1/(K_L A_{\infty}) =$	2,43160
$A_{\infty} =$	0,32415	$K_L =$	1,26870

Коэффициент корреляции:  $R = 0,922111984$ 

Таблица 4.4 – Изотерма Фрейндлиха

Сисх, ммоль/дм <sup>3</sup>	Ср, ммоль/дм <sup>3</sup>	А, ммоль/г	logCp	logA
0,625	0,133	0,049	-0,876	-1,310
2,110	1,140	0,096	0,057	-1,018
2,340	1,140	0,120	0,057	-0,921
3,125	1,480	0,164	0,170	-0,785
4,060	1,690	0,247	0,228	-0,607
6,880	3,360	0,344	0,526	-0,463
10,940	7,330	0,361	0,865	-0,442

Продолжение таблицы 4.4

14,860	10,940	0,392	1,039	-0,407
18,940	13,600	0,534	1,134	-0,272
23,860	18,200	0,568	1,260	-0,246
28,130	22,000	0,613	1,342	-0,213
41,050	34,890	0,616	1,543	-0,210

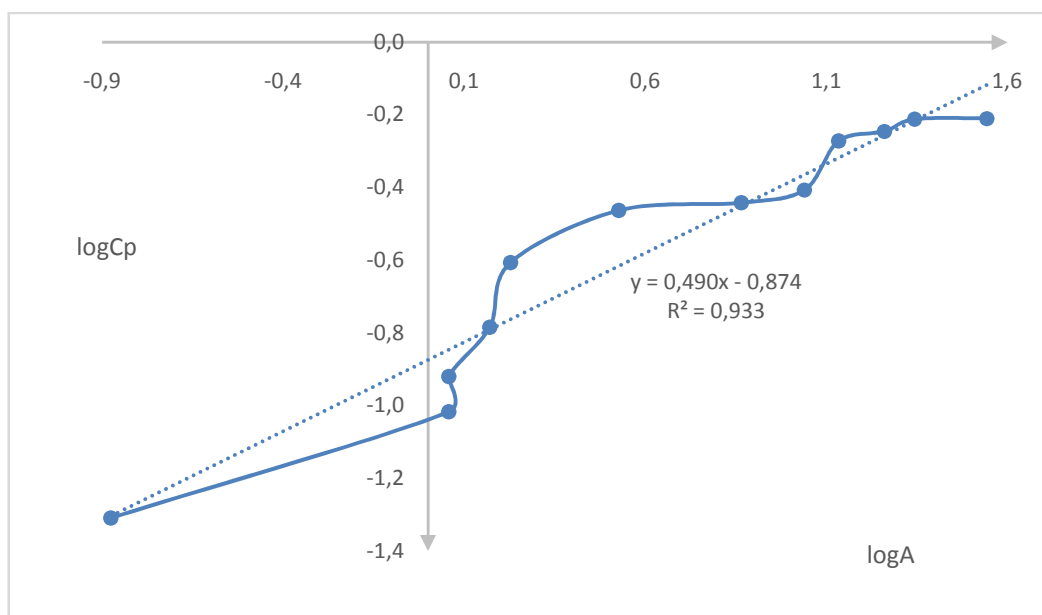
Рисунок 4.6 – Зависимость  $\log A = f(\log C_p)$ 

Таблица 4.5 – Константы Фрейндлиха

$\log A = \log K_F + 1/n \log C_p$			
$y = -0,8748 + 0,4906x$			
$\log K_F =$	-0,87483	$1/n =$	0,49060
$K_F =$	0,13340	$n =$	2,03834

Коэффициент корреляции:  $R = 0,966041499$ 

Таблица 4.6 – Изотерма Дубинина-Радускевича

Сисх, ммоль/дм <sup>3</sup>	Ср, ммоль/дм <sup>3</sup>	А, ммоль/г	$\ln(\text{Сисх}/C_p)^2$	$\ln A$
0,625	0,133	0,049	2,394	-3,016
2,110	1,140	0,096	0,379	-2,343
2,340	1,140	0,120	0,517	-2,120
3,125	1,480	0,164	0,559	-1,808
4,060	1,690	0,247	0,768	-1,398
6,880	3,360	0,344	0,514	-1,067
10,940	7,330	0,361	0,160	-1,019

Продолжение таблицы 4.6

14,860	10,940	0,392	0,094	-0,936
18,940	13,600	0,534	0,110	-0,627
23,860	18,200	0,568	0,073	-0,566
28,130	22,000	0,613	0,060	-0,489
41,050	34,890	0,616	0,026	-0,485

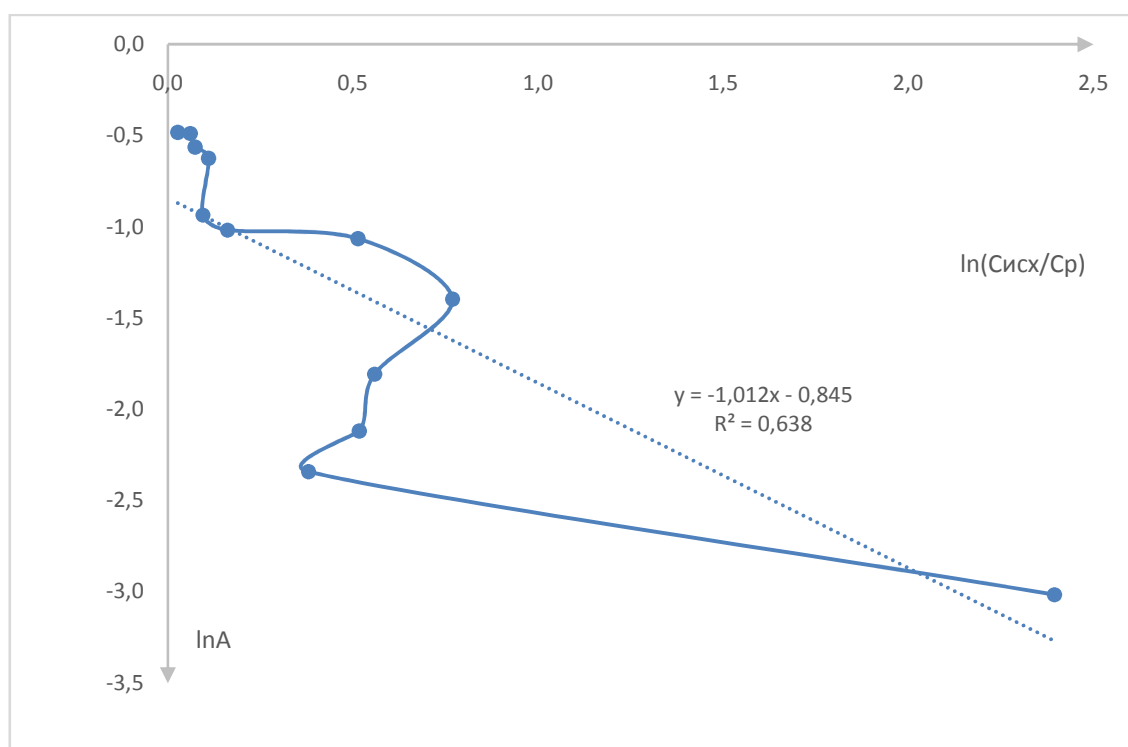
Рисунок 4.7– Зависимость  $\ln A = f(\ln C_{исх}/C_p)$ 

Таблица 4.7 – Константы Дубинина-Радушкевича

$\ln A = \ln A_{\infty} - (R \cdot T/E)^2 \cdot (\ln(C_{исх}/C_p))^2$			
$y = -0,8457 - 1,0126x$			
$\ln A_{\infty} =$	-0,84574	$(R \cdot T/E)^2 =$	1,01260
$A_{\infty} =$	0,42924	$E =$	2462,24188

Коэффициент корреляции:  $R = -0,79927397$ 

### Адсорбция ионов $Cu^{2+}$ материалом ШОПГ<sub>250</sub>

Изотермы сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича ионов  $Cu^{2+}$  материалом ШОПГ<sub>250</sub> представлены на рисунках 4.8-4.10, исходные данные для построения в таблицах 4.8-4.13.

Таблица 4.8 – Изотерма Ленгмюра

Сисх, ммоль/дм <sup>3</sup>	Ср, ммоль/дм <sup>3</sup>	А, ммоль/г	1/Ср	1/А
36,56	35,00	1,56	0,029	0,641
26,55	25,00	1,55	0,040	0,645
21,42	20,00	1,42	0,050	0,704
16,31	15,00	1,31	0,067	0,763
11,07	10,00	1,07	0,100	0,935
5,76	5,00	0,76	0,200	1,316
2,52	2,00	0,52	0,500	1,923

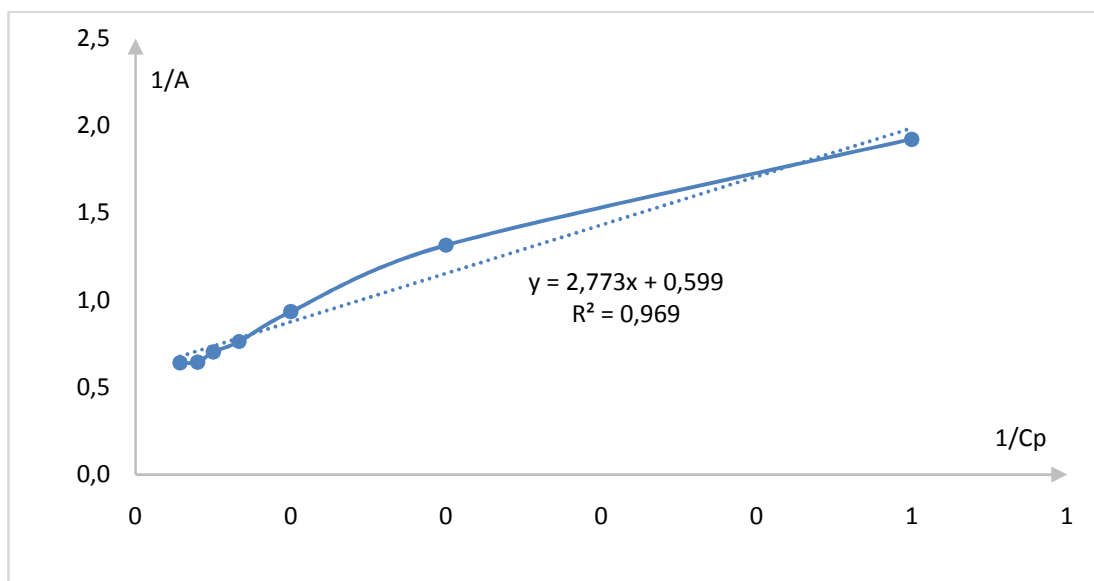
Рисунок 4.8 – Зависимость  $A=f(1/C_p)$ 

Таблица 4.9 – Константы Ленгмюра

$1/A = 1/A_\infty + 1/(K_L A_\infty C_p)$			
$y = 0,5993 + 2,7734x$			
$1/A_\infty =$	0,59926	$1/(K_L A_\infty) =$	2,77335
$A_\infty =$	1,66873	$K_L =$	2,1608

Коэффициент корреляции:  $R = 0,984845929$ 

Таблица 4.10 – Изотерма Фрейндлиха

Сисх, ммоль/дм <sup>3</sup>	Ср, ммоль/дм <sup>3</sup>	А, ммоль/г	logСр	logА
36,56	35,00	1,56	1,544	0,193
26,55	25,00	1,55	1,398	0,190
21,42	20,00	1,42	1,301	0,152
16,31	15,00	1,31	1,176	0,117
11,07	10,00	1,07	1,000	0,029
5,76	5,00	0,76	0,699	-0,119
2,52	2,00	0,52	0,301	-0,284

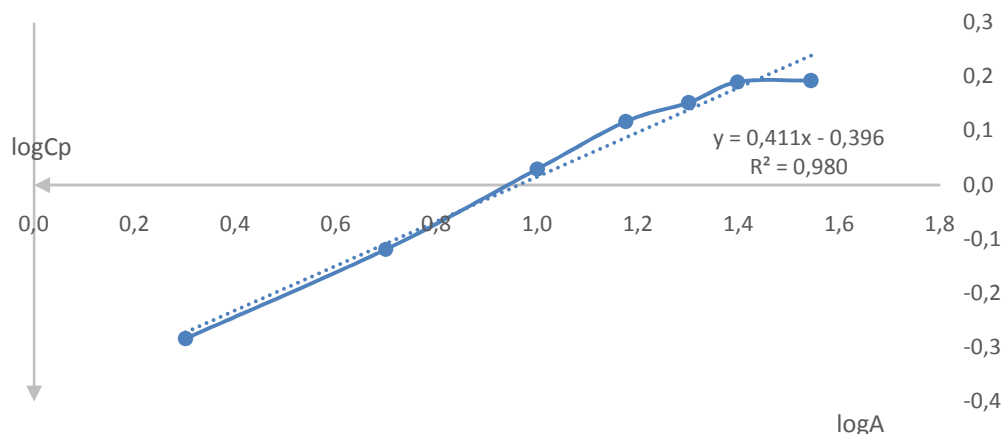
Рисунок 4.9 – Зависимость  $\log A = f(\log C_p)$ 

Таблица 4.11 – Константы Фрейндлиха

$\log A = \log K_F + 1/n \log C_p$			
$y = -0,3962 + 0,4115x$			
$\log K_F =$	-0,39620	$1/n =$	0,41145
$K_F =$	0,40161	$n =$	2,43041

Коэффициент корреляции:  $R = 0,990369911$ 

Таблица 4.12 – Изотерма Дубинина-Радускевича

Сисх, ммоль/дм <sup>3</sup>	Ср, ммоль/дм <sup>3</sup>	A, ммоль/г	$\ln(\text{Сисх}/C_p)^2$	$\ln A$
36,56	35,00	1,56	0,002	0,445
26,55	25,00	1,55	0,004	0,438
21,42	20,00	1,42	0,005	0,351
16,31	15,00	1,31	0,007	0,270
11,07	10,00	1,07	0,010	0,068
5,76	5,00	0,76	0,020	-0,274
2,52	2,00	0,52	0,053	-0,654

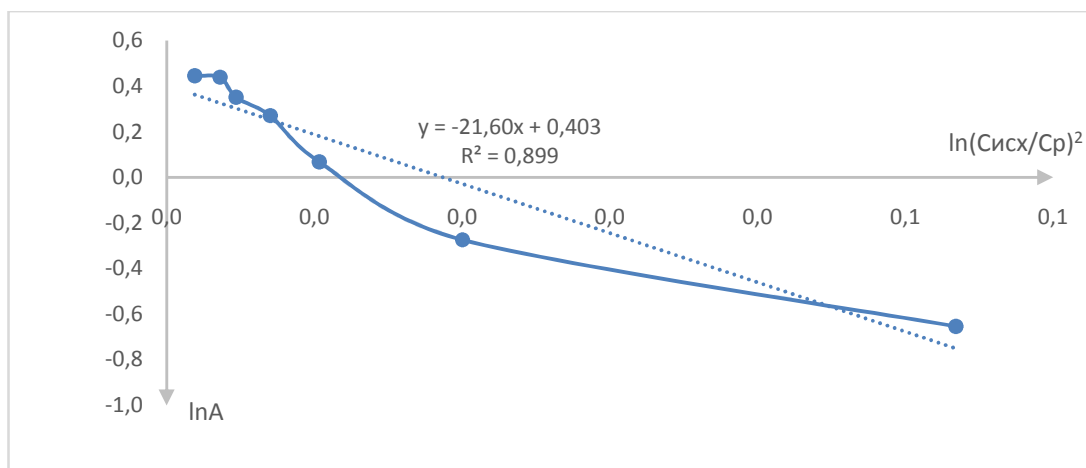
Рисунок 4.10 – Зависимость  $\ln A = f(\ln \text{Сисх}/C_p)$

Таблица 4.13 – Константы Дубинина-Радушкевича

$\ln A = \ln A_{\infty} - (R \cdot T / E)^2 \cdot (\ln(C_{\text{исх}} / C_p))^2$			
$y = 0,4036 - 21,6084x$			
$\ln A_{\infty} =$	0,40364	$(R \cdot T / E)^2 =$	21,60839
$A_{\infty} =$	1,49726	$E =$	533,01482

Коэффициент корреляции:  $R = -0,948167557$

### 4.3. Адсорбция ионов $\text{Ni}^{2+}$

В качестве сорбционного материала использовался отход гофротары исходный и подвергнутый термическому воздействию при  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Полученные изотермы адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  представлены на рисунке 4.11.

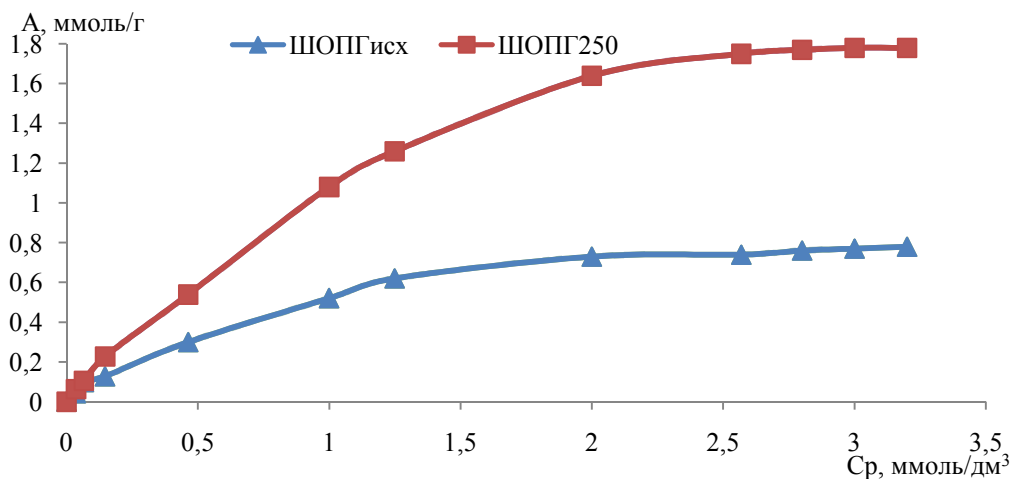


Рисунок 4.11 – Изотерма адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  ШОПГ<sub>исх</sub> и ШОПГ<sub>250</sub>

На рисунке 4.12 - зависимость эффективности очистки от соотношения  $m/C_{\text{исх}}$ .

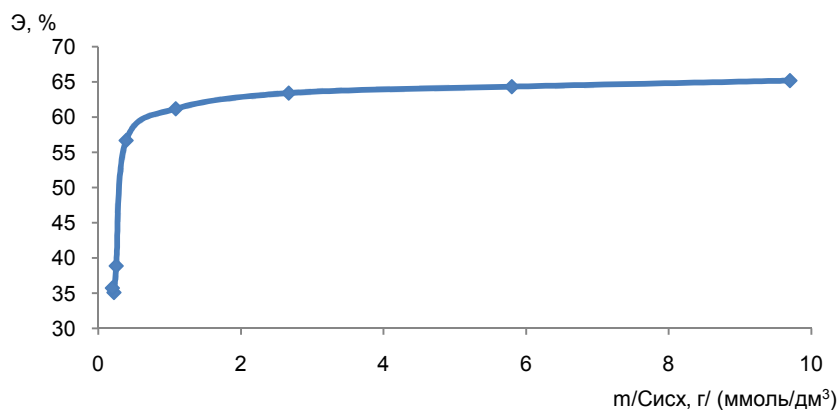


Рисунок 4.12 – Зависимость эффективности очистки от соотношения  $m/C_{\text{исх}}$

### Адсорбция ионов $Ni^{2+}$ материалом ШОПГ<sub>исх</sub>

С целью определения возможного механизма протекания сорбционного процесса, полученная изотерма адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  отходом от производства ШОПГ линеаризировалась в рамках математических моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича [24], особенности которых описаны ранее.

Изотермы сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича ионов  $Ni$  материалом ШОПГ<sub>исх</sub> представлены на рисунках 4.13-4.15, исходные данные для построения в таблицах 4.14-4.19.

Таблица 4.14 – Изотерма Ленгмюра

Сисх, ммоль/дм <sup>3</sup>	Ср, ммоль/дм <sup>3</sup>	А, ммоль/г	1/Ср	1/А
4,78	4,00	0,78	0,250	1,282
3,76	3,00	0,76	0,333	1,316
2,73	2,00	0,73	0,500	1,370
2,16	1,50	0,66	0,667	1,515
1,53	1,00	0,53	1,000	1,887
0,74	0,50	0,24	2,000	4,167

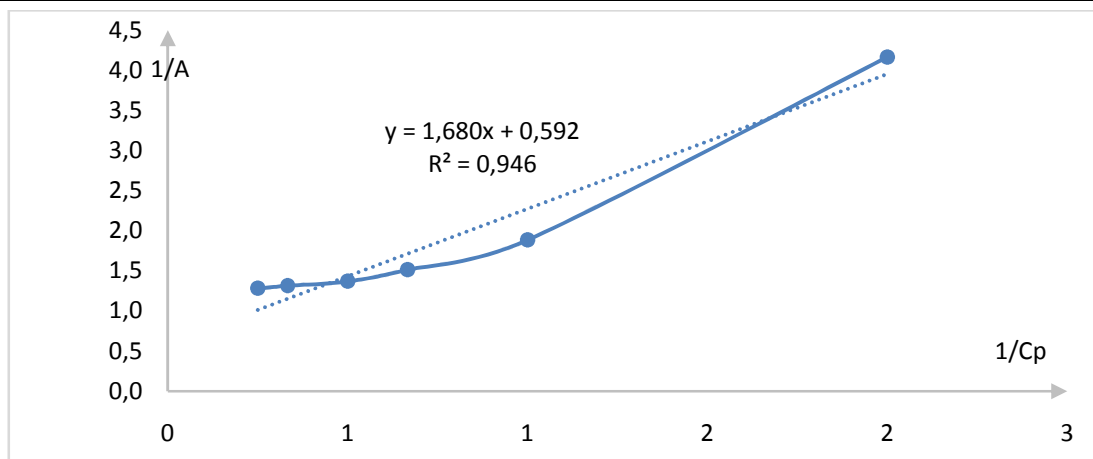


Рисунок 4.13 – Зависимость  $1/A = f(1/C_p)$

Таблица 4.15 – Константы Ленгмюра

$1/A = 1/A_{\infty} + 1/(K_L A_{\infty} C_p)$			
$y = 0,5925 + 1,6802x$			
$1/A_{\infty} =$	0,59252	$1/(K_L A_{\infty}) =$	1,68025
$A_{\infty} =$	1,68769	$K_L =$	3,5264

Коэффициент корреляции:  $R = 0,972844325$

Таблица 4.16 – Изотерма Фрейндлиха

Сисх, ммоль/дм <sup>3</sup>	Ср, ммоль/дм <sup>3</sup>	А, ммоль/г	logCp	logA
4,78	4,00	0,78	0,602	-0,108
3,76	3,00	0,76	0,477	-0,119
2,73	2,00	0,73	0,301	-0,137
2,16	1,50	0,66	0,176	-0,180
1,53	1,00	0,53	0,000	-0,276
0,74	0,50	0,24	-0,301	-0,620

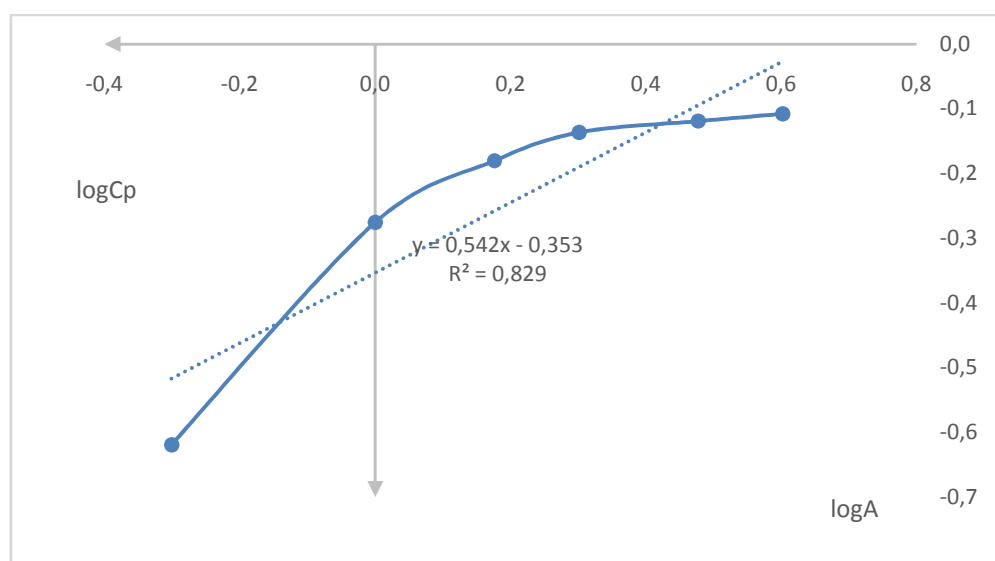


Рисунок 4.14 – Зависимость  $\log A = f(\log C_p)$

Таблица 4.17 – Константы Фрейндлиха

$\log A = \log K_F + 1/n \log C_p$			
$y = -0,3535 + 0,5429x$			
$\log K_F =$	-0,35354	$1/n =$	0,54291
$K_F =$	0,44306	$n =$	1,84194

Коэффициент корреляции:  $R = 0,910787505$

Таблица 4.18 – Изотерма Дубинина-Радускевича

Сисх, ммоль/дм <sup>3</sup>	Ср, ммоль/дм <sup>3</sup>	А, ммоль/г	$\ln(\text{Сисх}/C_p)^2$	$\ln A$
4,78	4,00	0,78	0,032	-0,248
3,76	3,00	0,76	0,051	-0,274
2,73	2,00	0,73	0,097	-0,315
2,16	1,50	0,66	0,133	-0,416
1,53	1,00	0,53	0,181	-0,635
0,74	0,50	0,24	0,154	-1,427

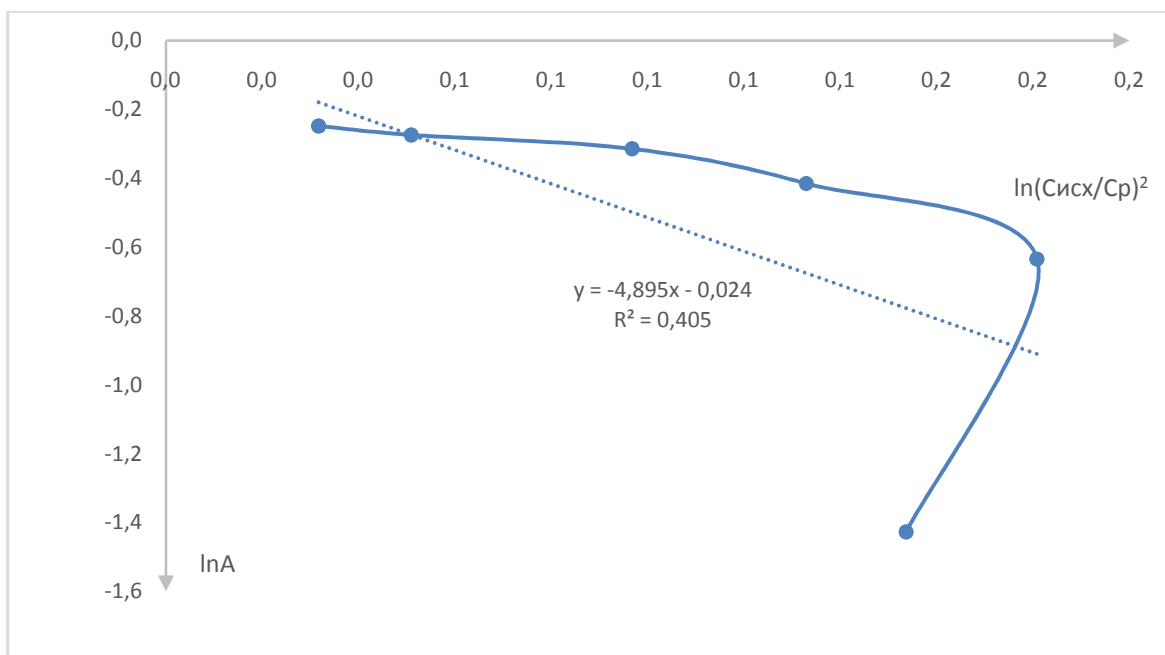
Рисунок 4.15 – Зависимость  $\ln A = f(\ln C_{исх}/C_p)^2$ 

Таблица 4.19 – Константы Дубинина-Радушкевича

$\ln A = \ln A_{\infty} - (R \cdot T / E)^2 \cdot (\ln(C_{исх} / C_p))^2$			
$y = -0,0246 - 4,8952x$			
$\ln A_{\infty} =$	-0,02461	$(R \cdot T / E)^2 =$	4,89521
$A_{\infty} =$	0,97569	$E =$	1119,86318

Коэффициент корреляции:  $R = -0,6368637$ 

### Адсорбция ионов $Ni^{2+}$ материалом ШОПГ<sub>250</sub>

Изотермы сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича ионов Ni материалом ШОПГ<sub>250</sub> представлены на рисунках 4.16-4.18, исходные данные для построения в таблицах 4.20-4.25.

Таблица 4.20 – Изотерма Ленгмюра

Сисх, ммоль/дм <sup>3</sup>	Ср, ммоль/дм <sup>3</sup>	А, ммоль/г	1/Ср	1/А
0,1030	0,0390	0,064	25,641	15,625
0,3750	0,1470	0,228	6,803	4,386
2,5420	1,2490	1,293	0,801	0,773
4,5800	2,8000	1,780	0,357	0,562
4,9820	3,2000	1,782	0,313	0,561

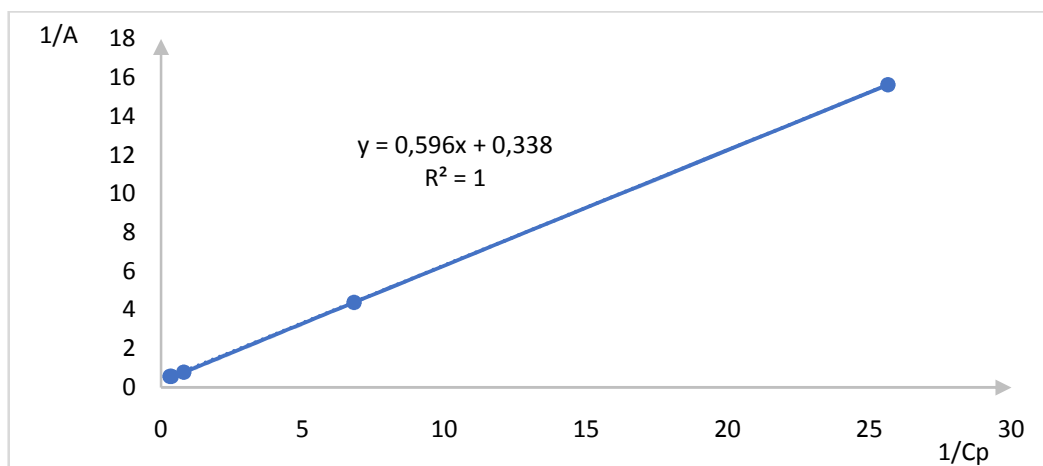
Рисунок 4.16 – Зависимость  $1/A = f(1/C_p)$ 

Таблица 4.21 – Константы Ленгмюра

$1/A = 1/A_{\infty} + 1/(K_L A_{\infty} C_p)$			
$y = 0,3384 + 0,5961x$			
$1/A_{\infty} =$	0,3384	$1/(K_L A_{\infty}) =$	0,5961
$A_{\infty} =$	2,95485	$K_L =$	5,6776

Коэффициент корреляции:  $R = 0,99999024$ 

Таблица 4.22 – Изотерма Фрейндлиха

Сисх, ммоль/дм <sup>3</sup>	Ср, ммоль/дм <sup>3</sup>	А, ммоль/г	logCp	logA
0,1030	0,0390	0,064	-1,409	-1,194
0,3750	0,1470	0,228	-0,833	-0,642
2,5420	1,2490	1,293	0,097	0,112
4,5800	2,8000	1,780	0,447	0,250
4,9820	3,2000	1,782	0,505	0,251

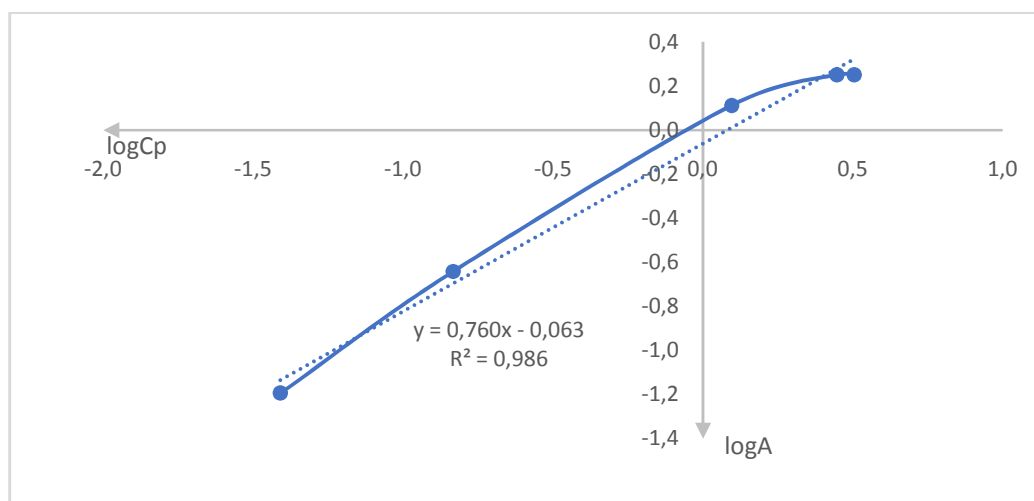
Рисунок 4.17 – Зависимость  $\log A = f(\log C_p)$

Таблица 4.23 – Константы Фрейндлиха

$\log A = \log K_F + 1/n \log C_p$			
$y = -0,0631 + 0,7607x$			
$\log K_F =$	-0,0631	$1/n =$	0,7607
$K_F =$	0,86472	$n =$	1,31455

Коэффициент корреляции:  $R = 0,993316018$

Таблица 4.24 – Изотерма Дубинина-Радушкевича

Сисх, ммоль/дм <sup>3</sup>	Ср, ммоль/дм <sup>3</sup>	А, ммоль/г	$\ln(\text{Сисх}/\text{Ср})^2$	$\ln A$
0,1030	0,0390	0,064	0,943	-2,749
0,3750	0,1470	0,228	0,877	-1,478
2,5420	1,2490	1,293	0,505	0,257
4,5800	2,8000	1,780	0,242	0,577
4,9820	3,2000	1,782	0,196	0,578

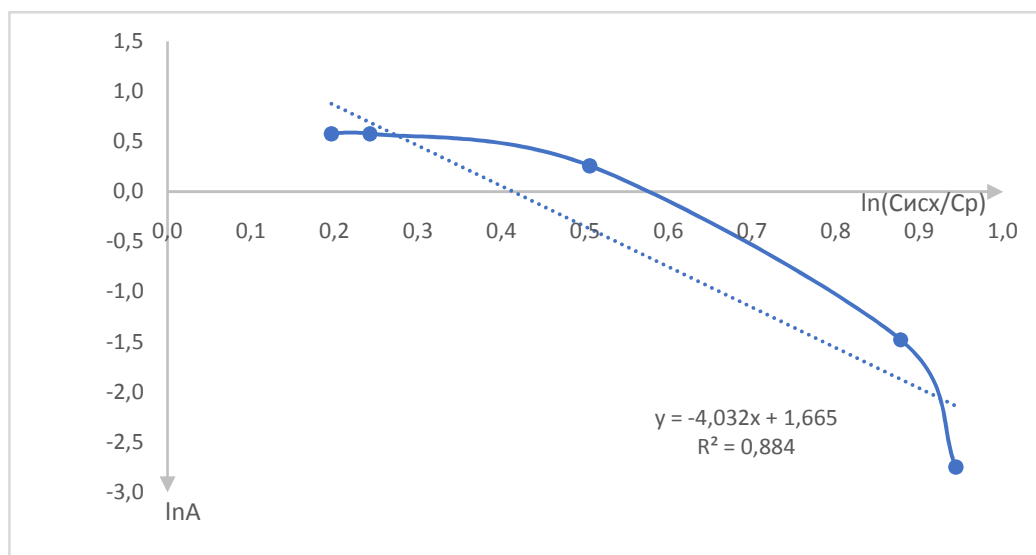
Рисунок 4.18 – Зависимость  $\ln A = f(\ln \text{Сисх}/\text{Ср})$ 

Таблица 4.25 – Константы Дубинина-Радушкевича

$\ln A = \ln A_\infty - (R \cdot T/E)^2 \cdot (\ln(C_{\text{исх}}/C_p))^2$			
$y = -1,6655 - 4,0328x$			
$\ln A_\infty =$	-1,6655	$(R \cdot T/E)^2 =$	4,0328
$A_\infty =$	5,28855	$E =$	1233,80526

Коэффициент корреляции:  $R = -0,940706402$

Энергия Гиббса,  $\Delta G^\circ$ , рассчитанная по уравнению, указана в таблице 4.26:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \cdot \ln K_L, \quad (8)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура; K – константа равновесия.

Таблица 4.26 – Энергия Гиббса исследуемых процессов

№	Адсорбируемый ион	Материал	Константа Ленгмюра, $K_L$	$\Delta G^{\circ}$ , кДж/моль
1	$Ni^{2+}$	ШОПГ <sub>исх</sub>	3,5264	-3,053
2	$Ni^{2+}$	ШОПГ <sub>250</sub>	5,6775	-0,356
3	$Cu^{2+}$	ШОПГ <sub>исх</sub>	1,2687	-3,141
4	$Cu^{2+}$	ШОПГ <sub>250</sub>	2,1608	-1,865

Значения энергии сорбции представлены в таблице 4.27

Таблица 4.27 – Энергия сорбции

№	Сорбируемый ион	Сорбционный материал	$A_{max}$ , моль/г	Энергия сорбции, E, кДж/моль
1	$Ni^{2+}$	ШОПГ <sub>исх</sub>	0,780	1,119
2	$Ni^{2+}$	ШОПГ <sub>250</sub>	1,782	1,233
3	$Cu^{2+}$	ШОПГ <sub>исх</sub>	0,616	2,462
4	$Cu^{2+}$	ШОПГ <sub>250</sub>	1,56	0,533

Результаты расчетов сведены в таблицу 4.28.

Таблица 4.28 – Результаты расчетов по изотермам

Исследуемые вещества	Показатели	Значения
Метиленовый голубой	$R^2$ (Л)	0,790
	$K_L$	10,36
	$R^2$ (Ф)	0,769
	$R^2$ (Д-Р)	0,505
	E	10,22 кДж/моль
	$A_{max}$	1,174 ммоль/г
	$\Delta G^{\circ}$	-5,79 кДж/моль
Ионы $Ni^{2+}$ (исх)	$R^2$ (Л)	0,946
	$K_L$	3,5264
	$R^2$ (Ф)	0,829
	n	1,8419
	$R^2$ (Д-Р)	0,405
	E	1,119 кДж/моль
	$A_{max}$	0,780 ммоль/г
	$\Delta G^{\circ}$	-3,053 кДж/моль

Продолжение таблицы 4.28

Ионы Ni <sup>2+</sup> (250 °С)	R <sup>2</sup> (Л)	0,999
	K <sub>L</sub>	5,677
	R <sup>2</sup> (Ф)	0,986
	n	1,314
	R <sup>2</sup> (Д-Р)	0,884
	E	1,233 кДж/моль
	A <sub>max</sub>	1,782 ммоль/г
	ΔG <sup>0</sup>	-0,356 кДж/моль
Ионы Cu <sup>2+</sup> (исх)	R <sup>2</sup> (Л)	0,850
	K <sub>L</sub>	1,268
	R <sup>2</sup> (Ф)	0,933
	n	2,038
	R <sup>2</sup> (Д-Р)	0,6338
	E	2,462 кДж/моль
	A <sub>max</sub>	0,616 ммоль/г
	ΔG <sup>0</sup>	-3,141 кДж/моль
Ионы Cu <sup>2+</sup> (250 °С)	R <sup>2</sup> (Л)	0,969
	K <sub>L</sub>	2,1608
	R <sup>2</sup> (Ф)	0,980
	n	2,4304
	R <sup>2</sup> (Д-Р)	0,899
	E	0,533 кДж/моль
	A <sub>max</sub>	1,56 ммоль/г
	ΔG <sup>0</sup>	-1,865 кДж/моль

Анализируя результаты, представленные в таблице 3.33, можно сделать вывод, что во всех случаях (МГ, ионы Ni<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup>) процесс протекает самопроизвольно, т.к. значение ΔG<sup>0</sup> везде ниже нуля; энергия адсорбции, E, для всех трех исследуемых компонентов ниже или близка к 10 кДж/моль, что свидетельствует о физической природе адсорбции. Значение A<sub>max</sub> для ионов Ni<sup>2+</sup> выше, чем у ионов Cu<sup>2+</sup>, что очевидно, связано с химической природой ионов.

В результате проведенных исследований по адсорбции ионов меди, никеля и метиленового голубого образцами шлама ООО "Гофротара" выявлено следующее: с увеличением концентрации исходного раствора сорбционная емкость для всех исследуемых компонентов возрастает до достижения предельного значения A<sub>max</sub>. При термообработке шлама ШОПГ

установлено, что на примере МГ эффективность очистки возрастает при повышении температуры термообработки и достигает 84,3 %. Сорбционная емкость по МГ достигает 1,17 ммоль/г; по ионам  $\text{Cu}^{2+}$  - 1,56 ммоль/г и по ионам  $\text{Ni}^{2+}$  - 1,78 ммоль/г.

Процессы адсорбции для МГ и ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  более точно описываются изотермами Ленгмюра.

Рассчитанная по результатам расчетов энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ) для всех исследуемых веществ ниже нуля, что свидетельствует о самопроизвольном протекании процессов адсорбции.

Энергия сорбции ( $E$ , кДж/моль), вычисленная при обработке результатов в рамках изотермы Дубинина-Радущкевича, составляет 10,22 кДж/моль (МГ), 0,533 кДж/моль ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и 1,233 кДж/моль ( $\text{Ni}^{2+}$ ), что свидетельствует о физической природе процесса адсорбции.

#### 4.4. Исследование кинетики адсорбции

Кинетические особенности адсорбции ионов никеля (II), меди (II) и метиленового голубого изучались методом статического контактирования. Для экспериментов в конические колбы объемом 250 см<sup>3</sup> помещали модельные растворы с заданной концентрацией загрязняющих веществ и определённой массой сорбента. Смесь интенсивно перемешивали на автоматическом шейкере в течение 4 часов. Пробы раствора отбирали через заранее установленные интервалы времени и анализировали остаточную концентрацию целевых веществ. По завершении эксперимента сорбционный материал отделяли фильтрованием, а полученный фильтрат подвергали анализу на содержание оставшихся загрязнителей. На основе измеренных промежуточных и конечных концентраций рассчитывали сорбционную ёмкость материала.

Кинетические кривые  $A = f(t)$  для ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  представлены на рисунке 4.19.

Обработка кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  материалом ШОПГ осуществлялось в рамках моделей внешнедиффузионной и внутридиффузионной моделей адсорбции, строились кинетические кривые псевдопервого и псевдвторого порядков, рассчитывался коэффициент  $B_i$  (Био).

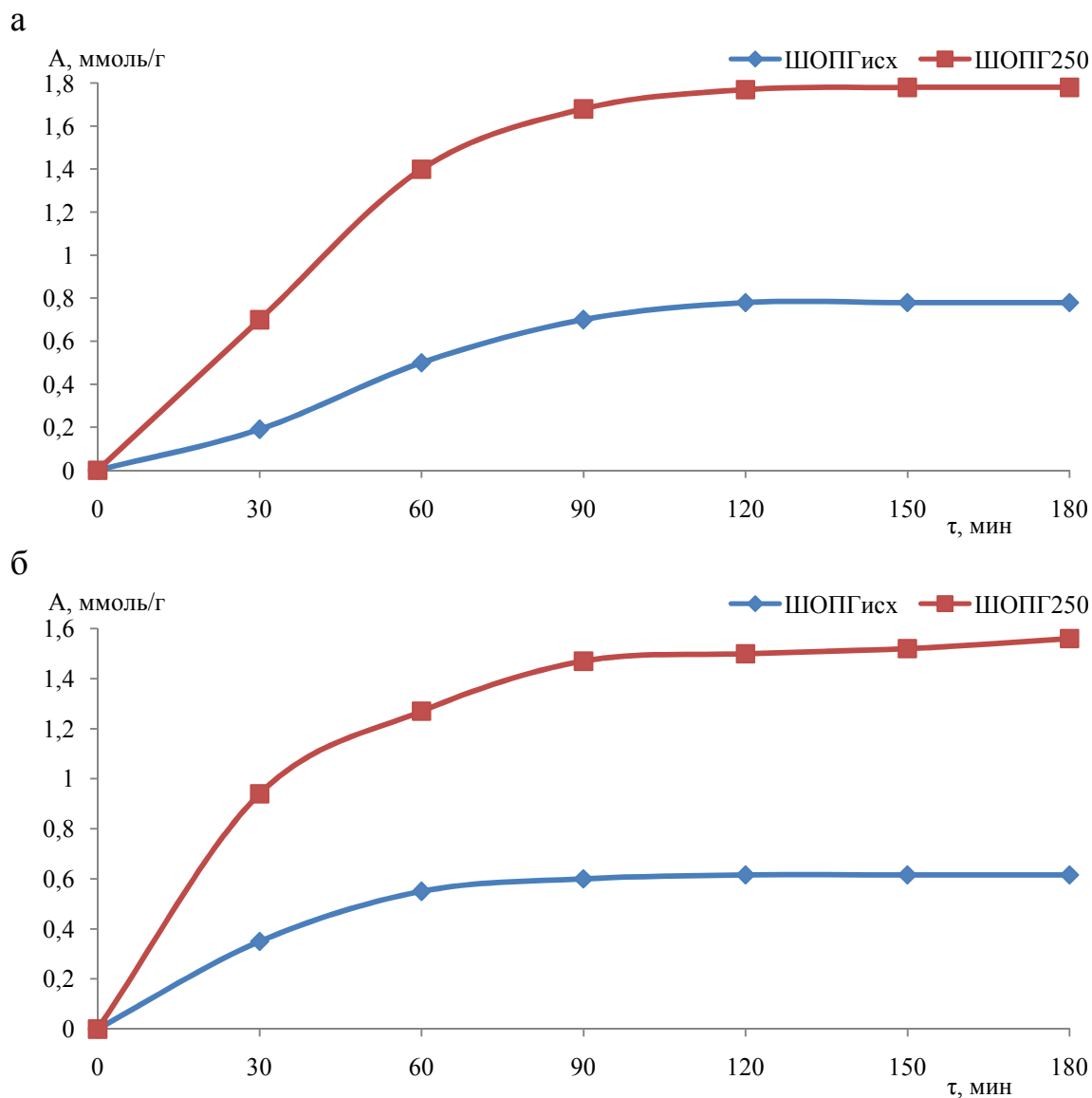


Рисунок 4.19 – Кинетическая кривая процесса адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  (а) и  $\text{Cu}^{2+}$  (б)

### Построение диффузионной модели для ионов $\text{Ni}^{2+}$ при адсорбции на материале ШОПГ<sub>исх</sub>

График зависимости  $-\log(1-F) = f(t)$  представлен на рисунке 4.20.

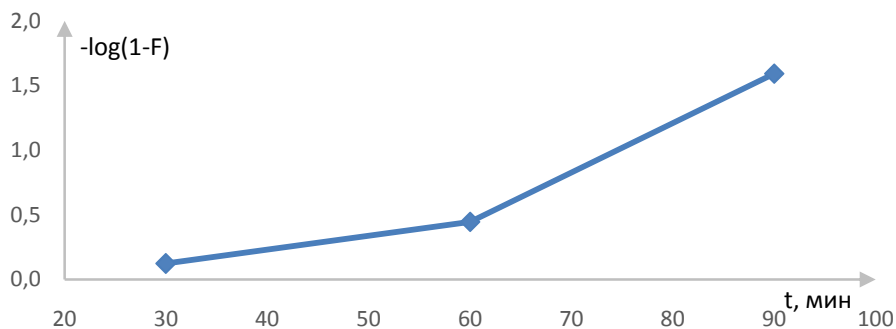
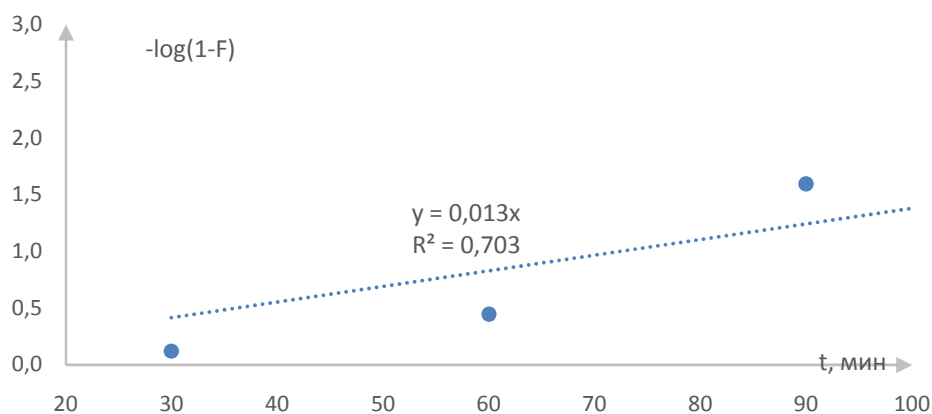
Рисунок 4.20 – График зависимости  $-\log(1-F) = f(t)$ 

Рисунок 4.21 – Внешнедиффузионная кинетическая модель сорбции

Константа внешнедиффузионной кинетической модели сорбции

$\log(1-F) = -Y \cdot t$	
$y = 0,0138x$	
$Y =$	0,0138

Коэффициент аппроксимации  $R^2 = 0,703$ .

### Построение графика зависимости $A = f(t^{1/2})$

Начальные данные для построения внутридиффузионной кинетической модели сорбции

Ср, ммоль/дм <sup>3</sup>	$\tau$ , мин	A, ммоль/г	$t^{1/2}$
0,3	30	0,19	5,477
1,2	60	0,5	7,746
2,5	90	0,76	9,487
2,75	120	0,78	10,954
3	150	0,78	12,247
3,25	180	0,78	13,416

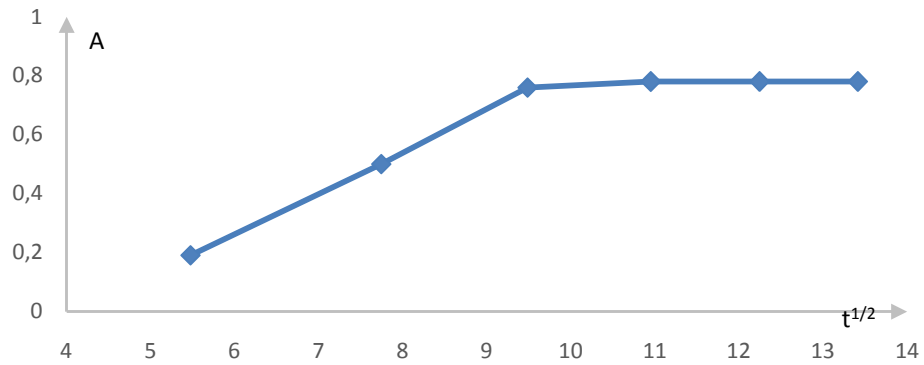
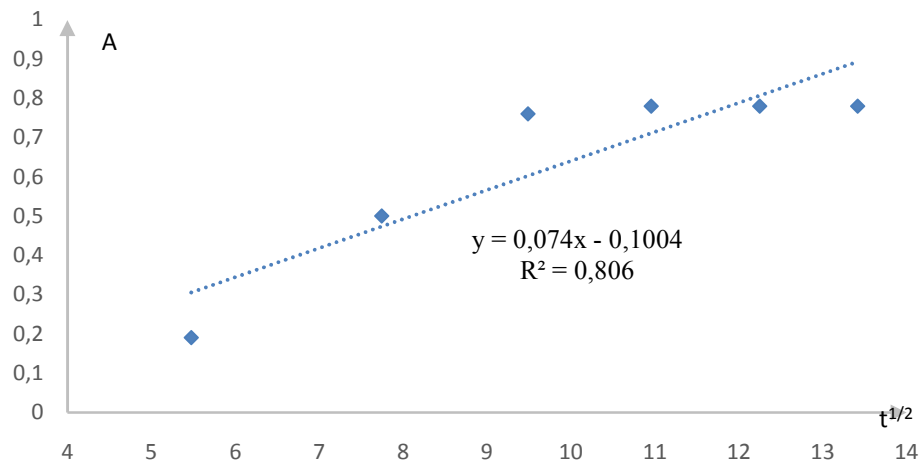
Рисунок 4.22 – График зависимости  $A = f(t^{1/2})$ 

Рисунок 4.23 – Внутридиффузионная кинетическая модель сорбции

Константы внутридиффузионной кинетической модели сорбции

$A = K_d \cdot t^{1/2} + L$			
$y = 0,074x - 0,1004$			
$K_d =$	0,074	$L =$	-0,1004

Коэффициент аппроксимации  $R^2 = 0,806$ .

### Построение графика зависимости $B_t = f(t)$

Начальные данные для построения графика зависимости  $B_t = f(t)$

$C_p$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$\tau$ , мин	$A$ , ммоль/г	$A_\infty$	$F = A/A_\infty$	$B_t$
0,3	30	0,19	0,78	0,244	0,0693
1,2	60	0,5	0,78	0,641	0,5801
2,5	90	0,76	0,78	0,974	3,2179
2,75	120	0,78	0,78	1,000	3,5000
3	150	0,78	0,78	1,000	3,5000
3,25	180	0,78	0,78	1,000	3,5000

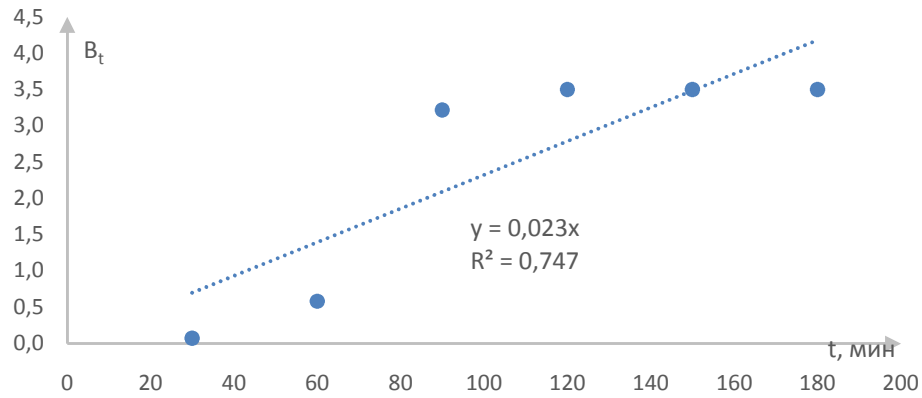


Рисунок 4.24 – График зависимости  $B_t = f(t)$

Коэффициент внутренней диффузии

$B_t = (D_i \cdot \pi^2/r^2) \cdot t$	
$y = 0,0232x$	
$D_i \cdot \pi^2/r^2 =$	0,0232

Коэффициент аппроксимации  $R^2=0,7471$ .

**Построение кинетической кривой псевдопервого порядка**

Начальные данные для построения кинетической кривой псевдопервого порядка

$C_p$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$\tau$ , мин	$A$ , ммоль/г	$A_\infty$	$A_\infty - A$	$-\log(A_\infty - A)$
0,3	30	0,19	0,78	0,59	0,229
1,2	60	0,5	0,78	0,28	0,553
2,5	90	0,76	0,78	0,02	1,699
2,75	120	0,78	0,78	0	
3	150	0,78	0,78	0	
3,25	180	0,78	0,78	0	

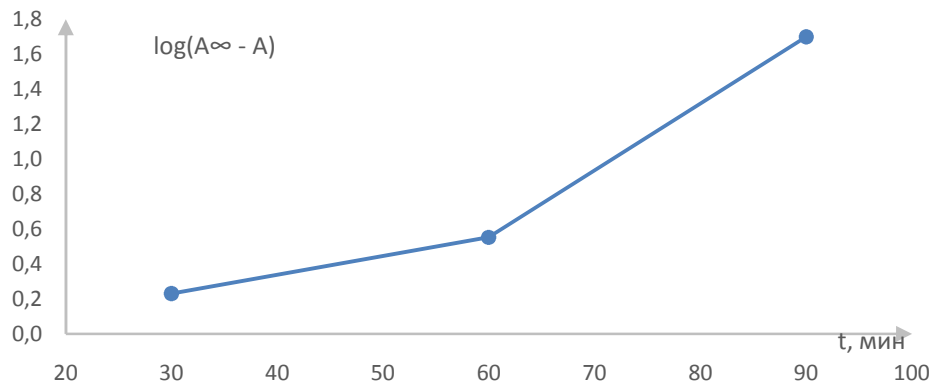


Рисунок 4.25 – График зависимости  $\log(A_\infty - A) = f(t)$

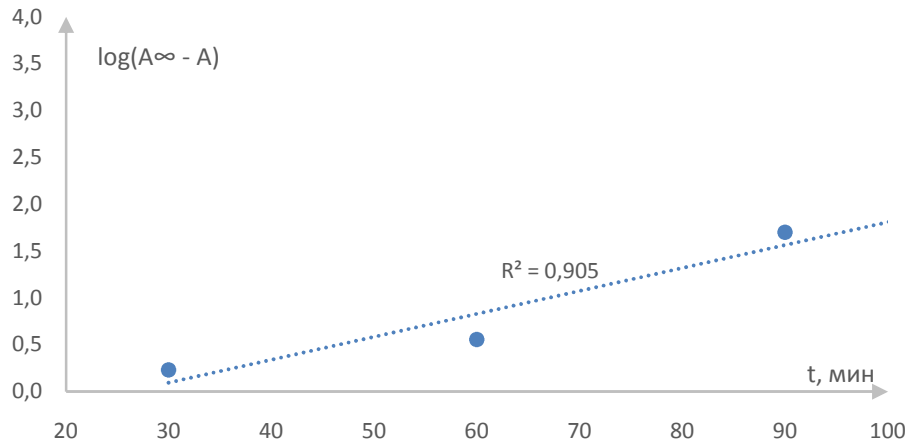


Рисунок 4.26– Кинетическая модель сорбции псевдопервого порядка

Коэффициент аппроксимации  $R^2 = 0,9055$ .

### Построение кинетической кривой псевдовторого порядка

Начальные данные для построения кинетической модели псевдовторого порядка

Ср, ммоль/дм <sup>3</sup>	$\tau$ , мин	A, ммоль/г	t/A
0,3	30	0,19	157,895
1,2	60	0,5	120,000
2,5	90	0,76	118,421
2,75	120	0,78	153,846
3	150	0,78	192,308
3,25	180	0,78	230,769

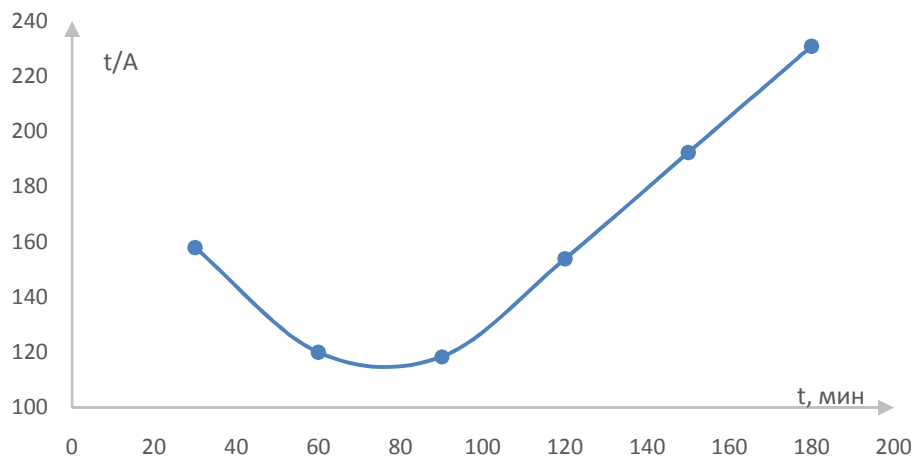


Рисунок 4.27 – График зависимости  $t/A = f(t)$

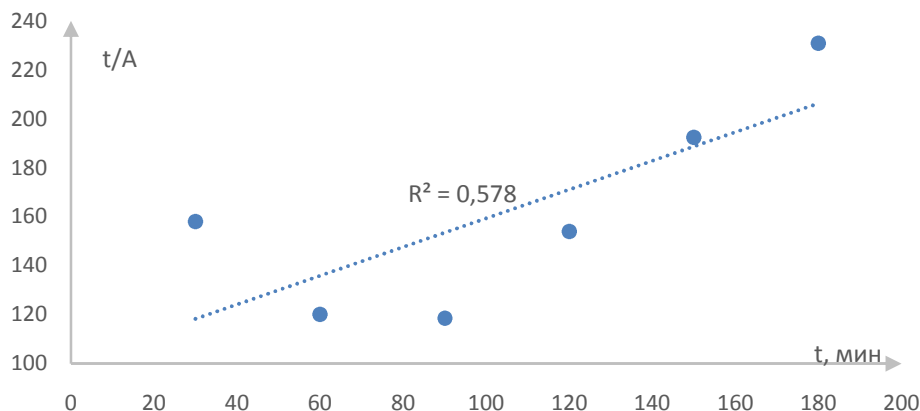


Рисунок 4.28 – Кинетическая модель сорбции псевдвторого порядка

Коэффициент аппроксимации  $R^2 = 0,5784$ .

### Расчёт коэффициента Био ( $Bi$ )

$$Bi = \frac{D_{вн} \cdot r}{D_i \cdot \delta \cdot K_p} \quad (9)$$

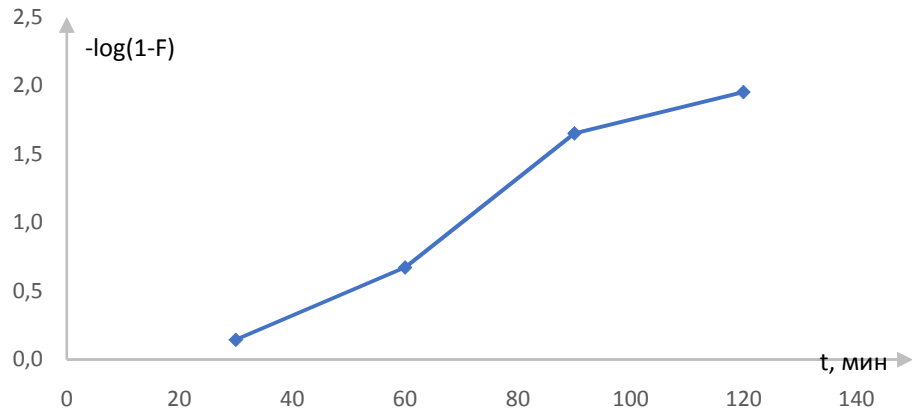
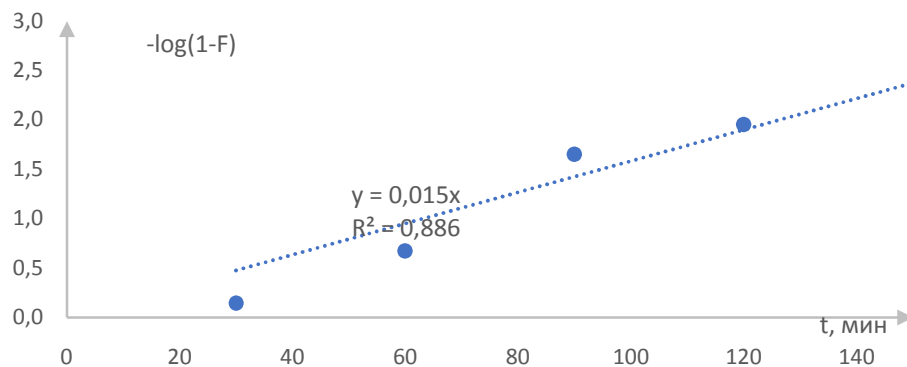
Радиус частиц сорбента $r$ (м)	0,00008
Толщина плёнки раствора вокруг гранул сорбента $\delta$ (см)	0,005
Коэффициент распределения $K_p$	0,24
Коэффициент внешней диффузии $D_{вн}$	$4,416 \cdot 10^{-10}$
Коэффициент внутренней диффузии $D_i$	$1,50442 \cdot 10^{-11}$
Коэффициент Био $Bi$	1,956904321

Значение коэффициента Био указывает на смешанно-диффузионный характер процесса.

### Построение диффузионной модели для ионов $Ni^{2+}$ при адсорбции на материале ШОП<sub>250</sub>

Начальные данные для построения внешнедиффузионной кинетической модели сорбции

$C_p$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$\tau$ , мин	$A$ , ммоль/г	$A_\infty$	$F = A/A_\infty$	$-\log(1-F)$
0,3	30	0,5	1,78	0,281	0,143
1,2	60	1,4	1,78	0,787	0,671
2,5	90	1,74	1,78	0,978	1,648
2,75	120	1,76	1,78	0,989	1,949
3	150	1,78	1,78	1,000	
3,25	180	1,78	1,78	1,000	

Рисунок 4.29 – График зависимости  $-\log(1-F) = f(t)$ 

Рисунки 4.30 – Внешнедиффузионная кинетическая модель сорбции

Константа внешнедиффузионной кинетической модели сорбции

$\log(1-F) = -\Upsilon \cdot t$	
$y = 0,0158x$	
$\Upsilon =$	0,0158

Коэффициент аппроксимации  $R^2 = 0,8867$ .

### Построение графика зависимости $A = f(t^{1/2})$

Начальные данные для построения внутридиффузионной кинетической модели сорбции

$C_p$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$\tau$ , мин	A, моль/г	$t^{1/2}$
0,3	30	0,5	5,477
1,2	60	1,4	7,746
2,5	90	1,74	9,487
2,75	120	1,76	10,954
3	150	1,78	12,247
3,25	180	1,78	13,416

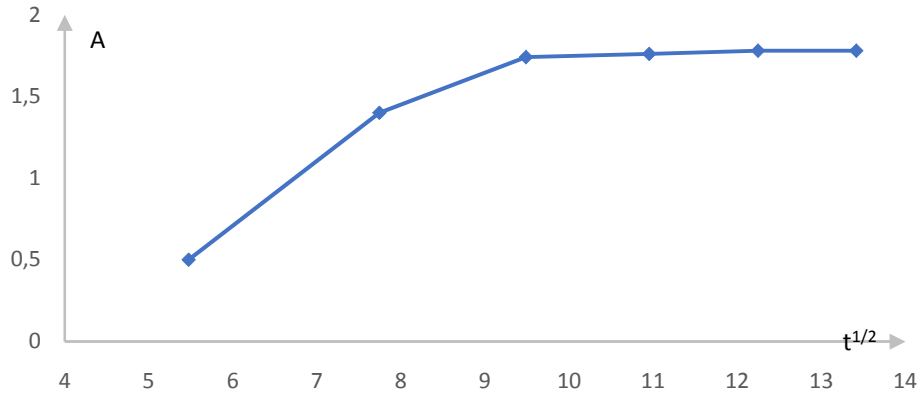
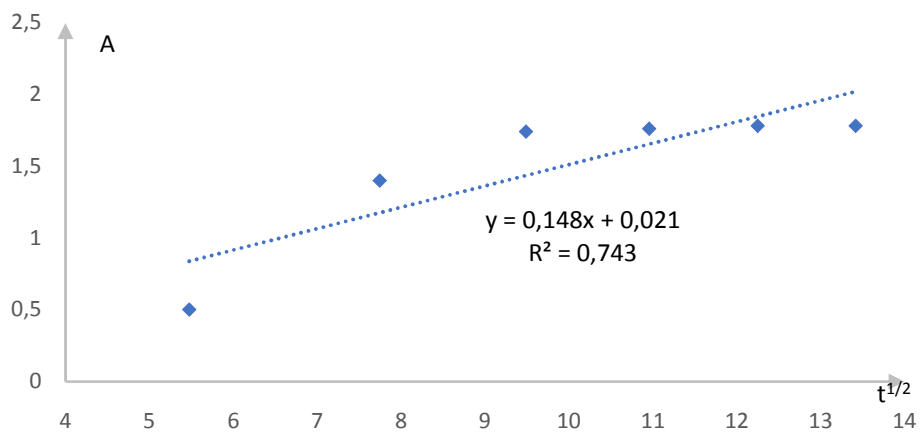
Рисунок 4.31 – График зависимости  $A = f(t^{1/2})$ 

Рисунок 4.32 – Внутридиффузионная кинетическая модель сорбции

Константы внутридиффузионной кинетической модели сорбции

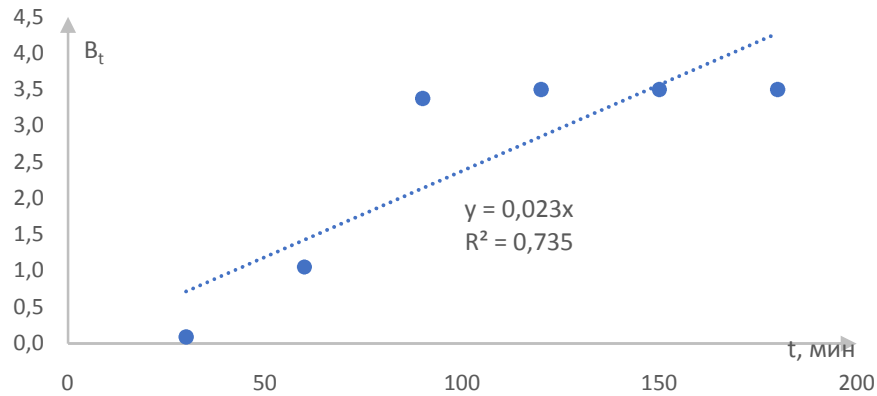
$A = K_d \cdot t^{1/2} + L$			
$y = 0,1489x + 0,0213$			
$K_d =$	0,1489	$L =$	0,0213

Коэффициент аппроксимации  $R^2 = 0,7439$ .

### Построение графика зависимости $B_t = f(t)$

Начальные данные для построения графика зависимости  $B_t = f(t)$

$C_p$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$\tau$ , мин	A, ммоль/г	$A_\infty$	$F = A/A_\infty$	$B_t$
0,3	30	0,5	1,78	0,281	0,0891
1,2	60	1,4	1,78	0,787	1,0536
2,5	90	1,74	1,78	0,978	3,3764
2,75	120	1,76	1,78	0,989	3,5000
3	150	1,78	1,78	1,000	3,5000
3,25	180	1,78	1,78	1,000	3,5000

Рисунок 4.33 – График зависимости  $V_t = f(t)$ 

Коэффициент внутренней диффузии

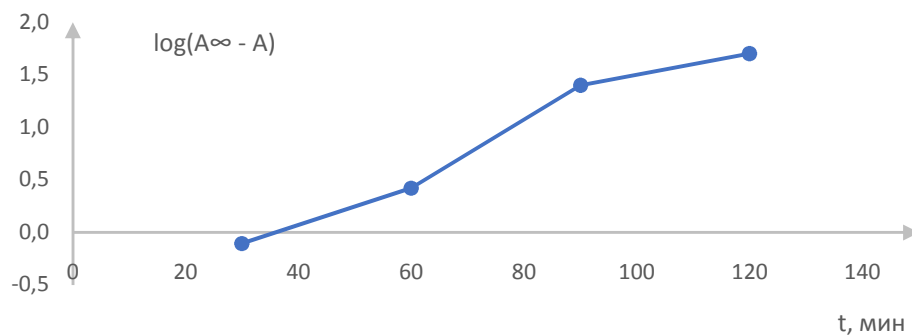
$V_t = (D_i \cdot \pi^2/r^2) \cdot t$	
$y = 0,0237x$	
$D_i \cdot \pi^2/r^2 =$	0,0237

Коэффициент аппроксимации  $R^2=0,7354$ .

### Построение кинетической кривой псевдопервого порядка

Начальные данные для построения кинетической кривой псевдопервого порядка

Ср, ммоль/дм <sup>3</sup>	$\tau$ , мин	$A$ , ммоль/г	$A_\infty$	$A_\infty - A$	$-\log(A_\infty - A)$
0,3	30	0,5	1,78	1,28	-0,107
1,2	60	1,4	1,78	0,38	0,420
2,5	90	1,74	1,78	0,04	1,398
2,75	120	1,76	1,78	0,02	1,699
3	150	1,78	1,78	0	
3,25	180	1,78	1,78	0	

Рисунок 4.34 – График зависимости  $\log(A_\infty - A) = f(t)$

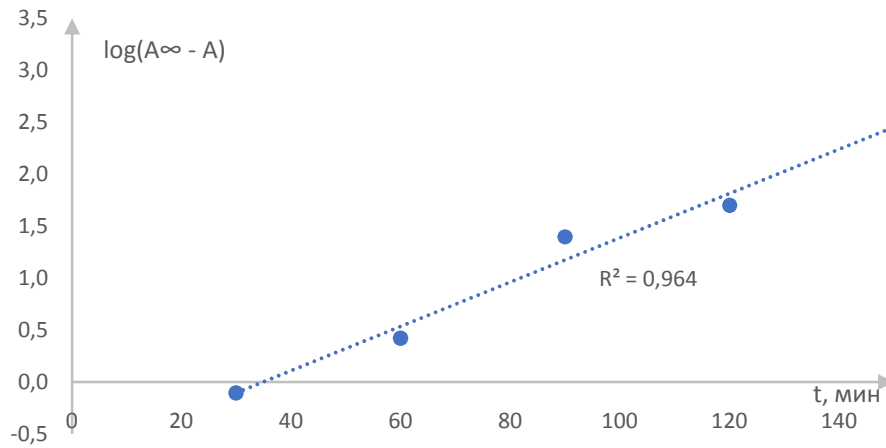


Рисунок 4.35 – Кинетическая модель сорбции псевдопервого порядка

Коэффициент аппроксимации  $R^2 = 0,964$ .

### Построение кинетической кривой псевдовторого порядка

Начальные данные для построения кинетической модели псевдовторого порядка

$C_p$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$\tau$ , мин	$A$ , ммоль/г	$t/A$
0,3	30	0,5	60,000
1,2	60	1,4	42,857
2,5	90	1,74	51,724
2,75	120	1,76	68,182
3	150	1,78	84,270
3,25	180	1,78	101,124

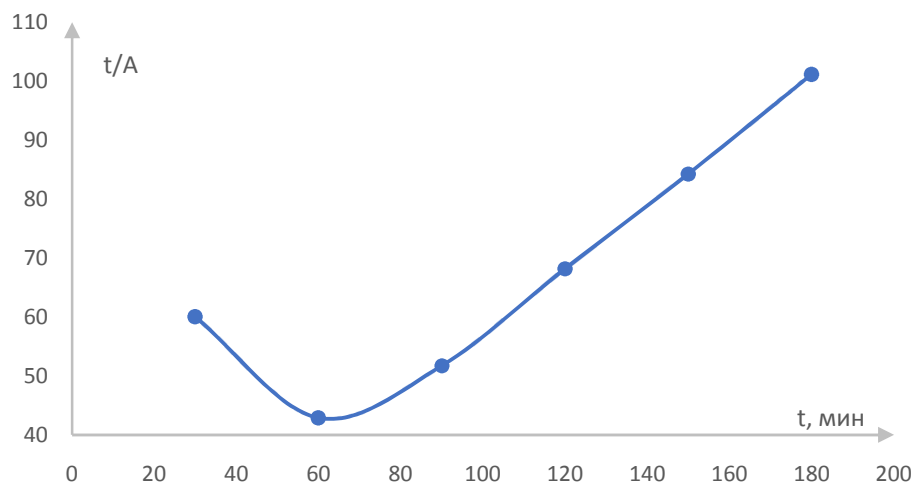


Рисунок 4.36 – График зависимости  $t/A = f(t)$

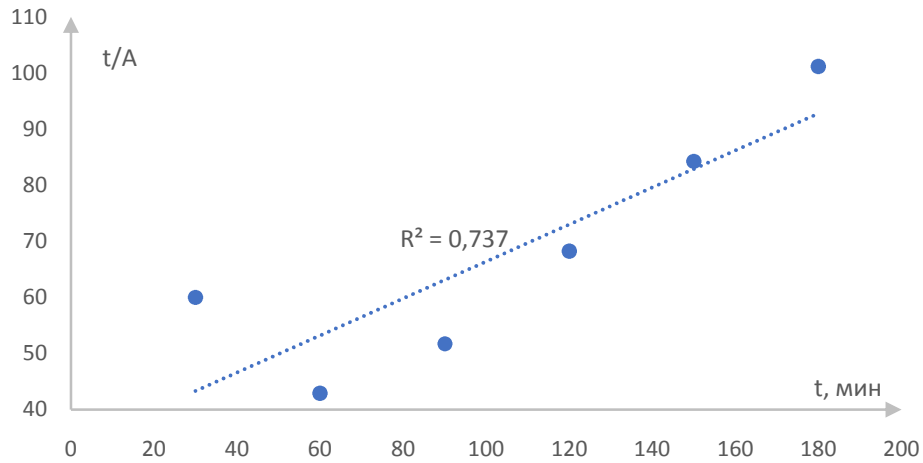


Рисунок 4.37 – Кинетическая модель сорбции псевдовторого порядка

Коэффициент аппроксимации  $R^2 = 0,7376$ .

### Расчёт коэффициента Био (Bi)

$$Bi = \frac{D_{\text{вн}} \cdot r}{D_i \cdot \delta \cdot K_p} \quad (10)$$

Радиус частиц сорбента r (м)	0,00008
Толщина плёнки раствора вокруг гранул сорбента $\delta$ (см)	0,005
Коэффициент распределения $K_p$	0,547692308
Коэффициент внешней диффузии $D_{\text{вн}}$	$1,15381 \cdot 10^{-9}$
Коэффициент внутренней диффузии $D_i$	$1,53684 \cdot 10^{-11}$
Коэффициент Био Bi	2,193245422

Значение коэффициент Био указывает на смешано-диффузионный характер процесса.

### Построение диффузионной модели для ионов $\text{Cu}^{2+}$ при адсорбции на материале ШОП<sub>исх</sub>

Начальные данные для построения внешнедиффузионной кинетической модели сорбции

Ср, ммоль/дм <sup>3</sup>	$\tau$ , мин	A, ммоль/г	$A_\infty$	$F = A/A_\infty$	$-\log(1-F)$
5	30	0,35	0,616	0,568	0,365
14	60	0,55	0,616	0,893	0,970
22	90	0,6	0,616	0,974	1,585
25	120	0,616	0,616	1,000	
30	150	0,616	0,616	1,000	
35	180	0,616	0,616	1,000	

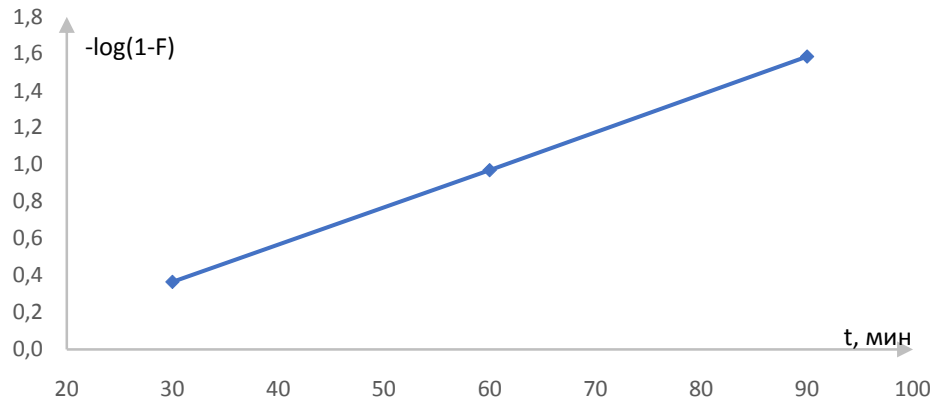
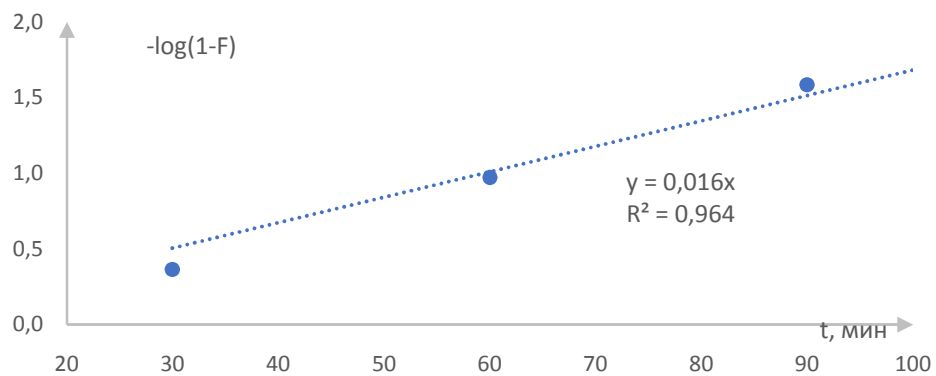
Рисунок 4.38 – График зависимости  $-\log(1-F) = f(t)$ 

Рисунок 4.39 – Внешнедиффузионная кинетическая модель сорбции

Константа внешнедиффузионной кинетической модели сорбции

$\log(1-F) = -\Upsilon \cdot t$	
$y = 0,0168x$	
$\Upsilon =$	0,0168

Коэффициент аппроксимации  $R^2 = 0,9648$ .

### Построение графика зависимости $A = f(t^{1/2})$

Начальные данные для построения внутридиффузионной кинетической модели сорбции

$C_p$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$\tau$ , мин	A, ммоль/г	$t^{1/2}$
5	30	0,35	5,477
14	60	0,55	7,746
22	90	0,6	9,487
25	120	0,616	10,954
30	150	0,616	12,247
35	180	0,616	13,416

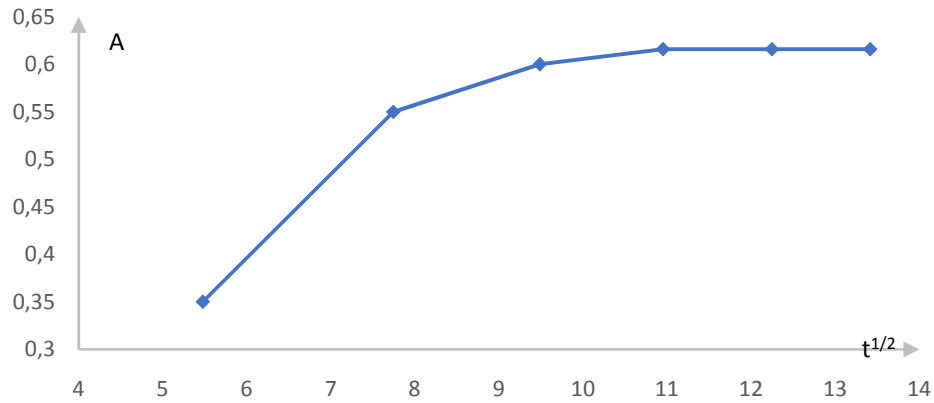
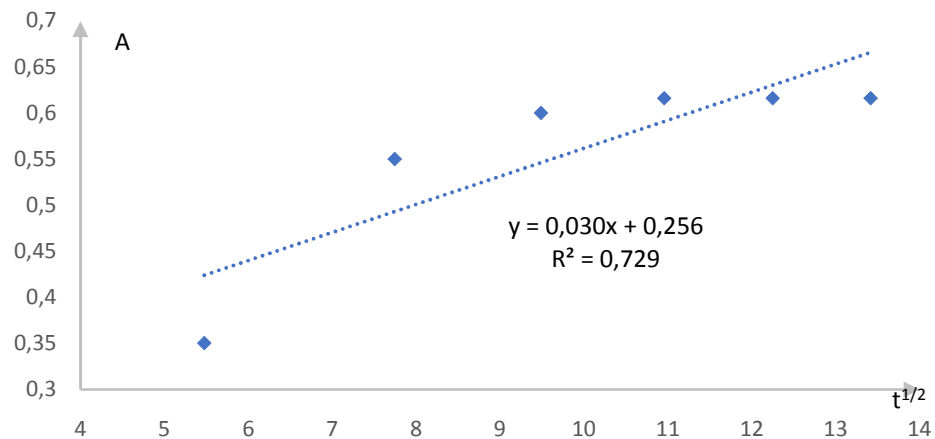
Рисунок 4.40 – График зависимости  $A = f(t^{1/2})$ 

Рисунок 4.41 – Внутридиффузионная кинетическая модель сорбции

Константы внутридиффузионной кинетической модели сорбции

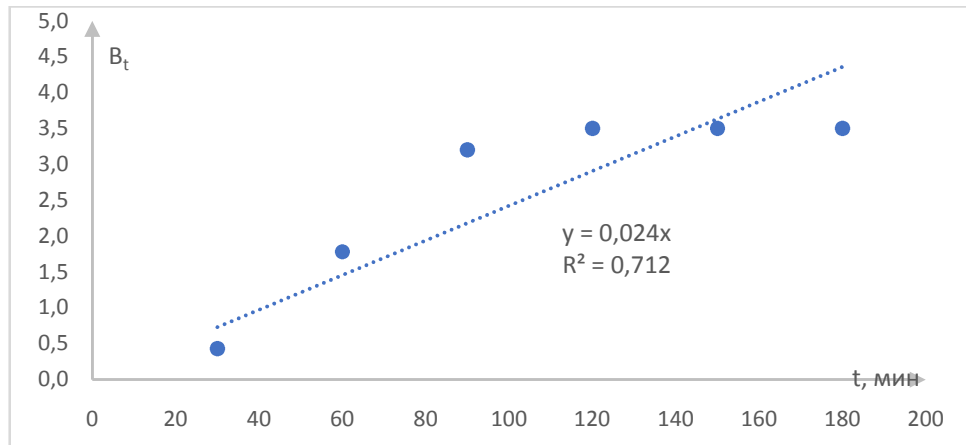
$A = K_d \cdot t^{1/2} + L$			
$y = 0,0305x + 0,2567$			
Kd=	0,0305	L=	0,2567

Коэффициент аппроксимации  $R^2=0,7294$ .

### Построение графика зависимости $B_t = f(t)$

Начальные данные для построения графика зависимости  $B_t = f(t)$

$C_p$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$\tau$ , мин	A, моль/г	$A_\infty$	$F = A/A_\infty$	$B_t$
5	30	0,35	0,616	0,568	0,4264
14	60	0,55	0,616	0,893	1,7786
22	90	0,6	0,616	0,974	3,2013
25	120	0,616	0,616	1,000	3,5000
30	150	0,616	0,616	1,000	3,5000
35	180	0,616	0,616	1,000	3,5000

Рисунок 4.42 – График зависимости  $V_t = f(t)$ 

Коэффициент внутренней диффузии

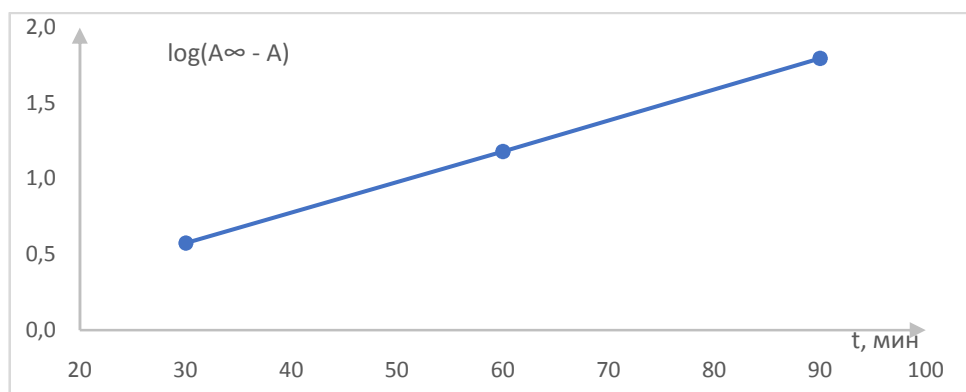
$V_t = (D_i \cdot \pi^2 / r^2) \cdot t$	
$y = 0,0242x$	
$D_i \cdot \pi^2 / r^2 =$	0,0242

Коэффициент аппроксимации  $R^2 = 0,7127$ .

### Построение кинетической кривой псевдопервого порядка

Начальные данные для построения кинетической кривой псевдопервого порядка

Ср, ммоль/дм <sup>3</sup>	τ, мин	A, ммоль/г	A <sub>∞</sub>	A <sub>∞</sub> - A	-log(A <sub>∞</sub> -A)
5	30	0,35	0,616	0,266	0,575
14	60	0,55	0,616	0,066	1,180
22	90	0,6	0,616	0,016	1,796
25	120	0,616	0,616	0	
30	150	0,616	0,616	0	
35	180	0,616	0,616	0	

Рисунок 4.43 – График зависимости  $\log(A_{\infty} - A) = f(t)$

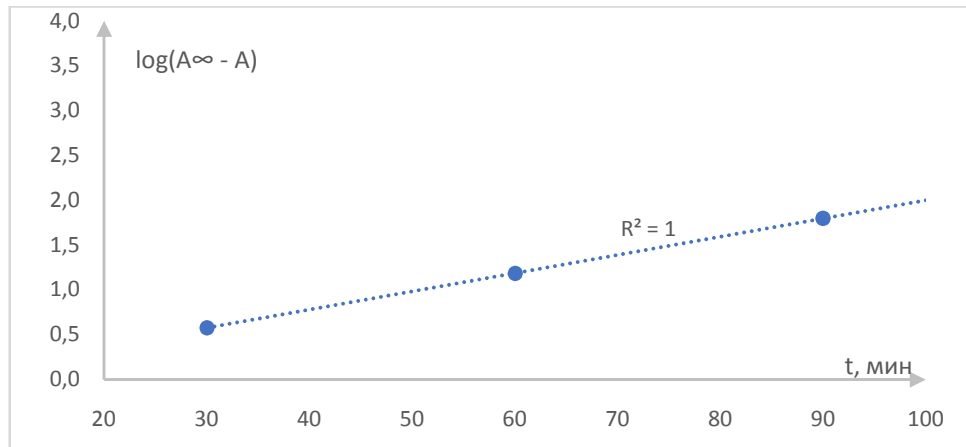


Рисунок 4.44 – Кинетическая модель сорбции псевдопервого порядка

Коэффициент аппроксимации  $R^2 = 1$ .

### Построение кинетической кривой псевдвторого порядка

Начальные данные для построения кинетической модели псевдвторого порядка

$C_p$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$\tau$ , мин	$A$ , ммоль/г	$t/A$
5	30	0,35	85,714
14	60	0,55	109,091
22	90	0,6	150,000
25	120	0,616	194,805
30	150	0,616	243,506
35	180	0,616	292,208

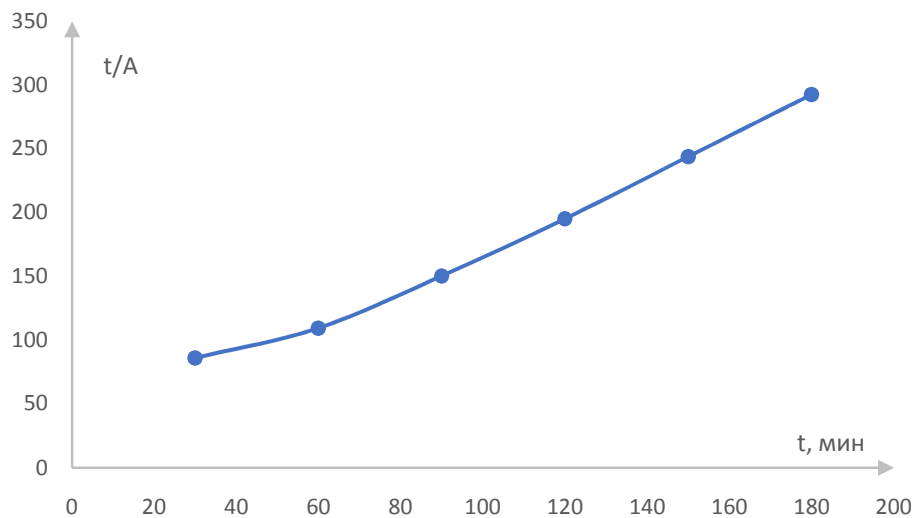


Рисунок 4.45 – График зависимости  $t/A = f(t)$

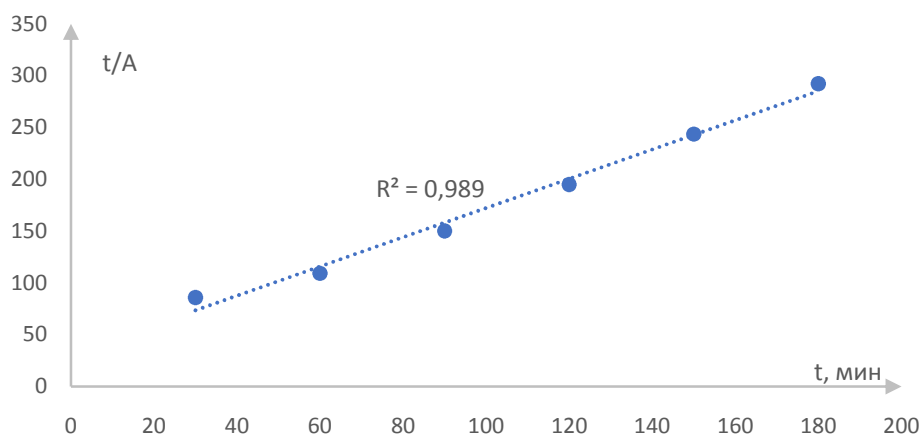


Рисунок 4.46 – Кинетическая модель сорбции псевд второго порядка

Коэффициент аппроксимации  $R^2 = 0,9891$ .

### Расчёт коэффициента Био (Bi)

$$Bi = \frac{D_{вн} \cdot r}{D_i \cdot \delta \cdot K_p} \quad (11)$$

Радиус частиц сорбента r (м)	0,00008
Толщина плёнки раствора вокруг гранул сорбента $\delta$ (см)	0,005
Коэффициент распределения $K_p$	0,0176
Коэффициент внешней диффузии $D_{вн}$	$3,9424 \cdot 10^{-11}$
Коэффициент внутренней диффузии $D_i$	$1,56926 \cdot 10^{-11}$
Коэффициент Био Bi	2,283875399

Значение коэффициента Био указывает на смешанно-диффузионный характер процесса.

### Построение диффузионной модели для ионов $\text{Cu}^{2+}$ при адсорбции на материале ШОПГ<sub>250</sub>

Начальные данные для построения внешнедиффузионной кинетической модели сорбции

$C_p$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$\tau$ , мин	A, ммоль/г	$A_\infty$	$F = A/A_\infty$	$-\log(1-F)$
2	5	0,6	1,56	0,385	0,211
5	30	0,94	1,56	0,603	0,401
10	60	1,27	1,56	0,814	0,731
15	90	1,47	1,56	0,942	1,239
20	120	1,5	1,56	0,962	1,415
30	150	1,56	1,56	1,000	

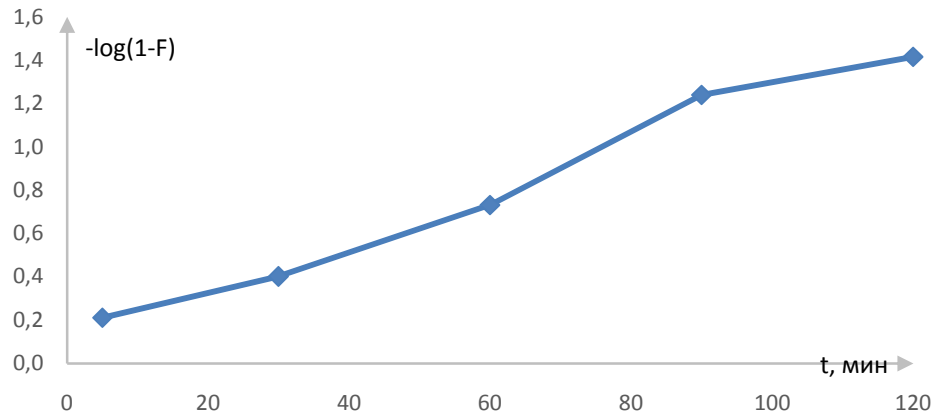
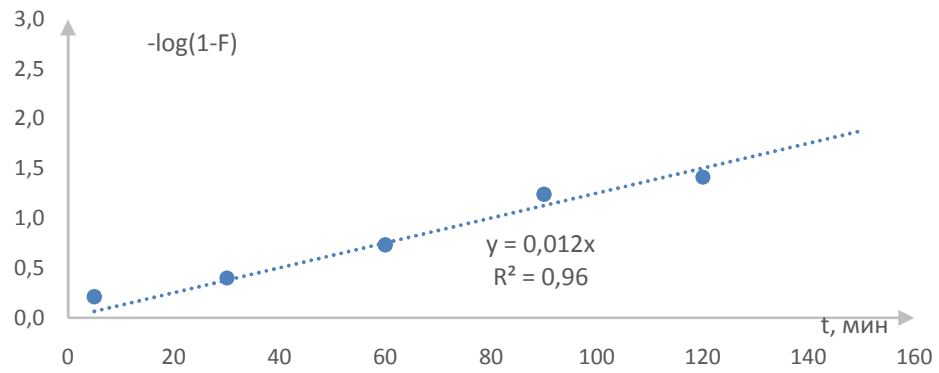
Рисунок 4.47 – График зависимости  $-\log(1-F) = f(t)$ 

Рисунок 4.48 – Внешнедиффузионная кинетическая модель сорбции

Константа внешнедиффузионной кинетической модели сорбции

$\log(1-F) = -\Upsilon \cdot t$	
$y = 0,0125x$	
$\Upsilon =$	0,0125

Коэффициент аппроксимации  $R^2 = 0,96$ .

### Построение графика зависимости $A = f(t^{1/2})$

Начальные данные для построения внутридиффузионной кинетической модели сорбции

$C_p$ , моль/дм <sup>3</sup>	$\tau$ , мин	$A$ , моль/г	$t^{1/2}$
2	5	0,6	2,236
5	30	0,94	5,477
10	60	1,27	7,746
15	90	1,47	9,487
20	120	1,5	10,954
30	150	1,56	12,247

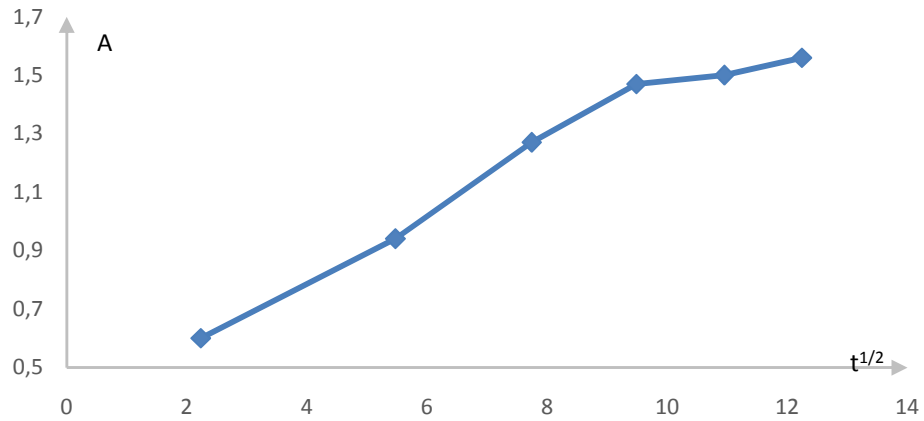


Рисунок 4.49 – График зависимости  $A = f(t^{1/2})$

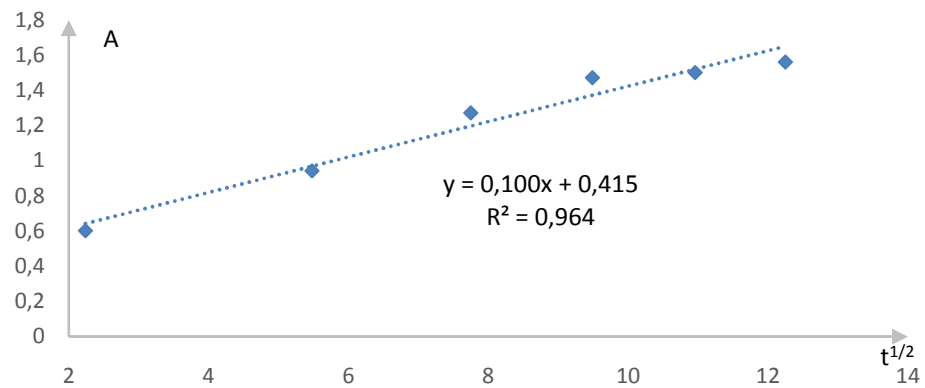


Рисунок 4.50 – Внутридиффузионная кинетическая модель сорбции

Константы внутридиффузионной кинетической модели сорбции

$A = K_d \cdot t^{1/2} + L$			
$y = 0,1007x + 0,4154$			
$K_d =$	0,1007	$L =$	0,4154

Коэффициент аппроксимации  $R^2 = 0,964$ .

### Построение графика зависимости $B_t = f(t)$

Начальные данные для построения графика зависимости  $B_t = f(t)$

$C_p$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$\tau$ , мин	A, ммоль/г	$A_\infty$	$F = A/A_\infty$	$B_t$
2	5	0,6	1,56	0,385	0,1678
5	30	0,94	1,56	0,603	0,4951
10	60	1,27	1,56	0,814	1,1819
15	90	1,47	1,56	0,942	2,3901
20	120	1,5	1,56	0,962	2,7885
30	150	1,56	1,56	1,000	3,5000

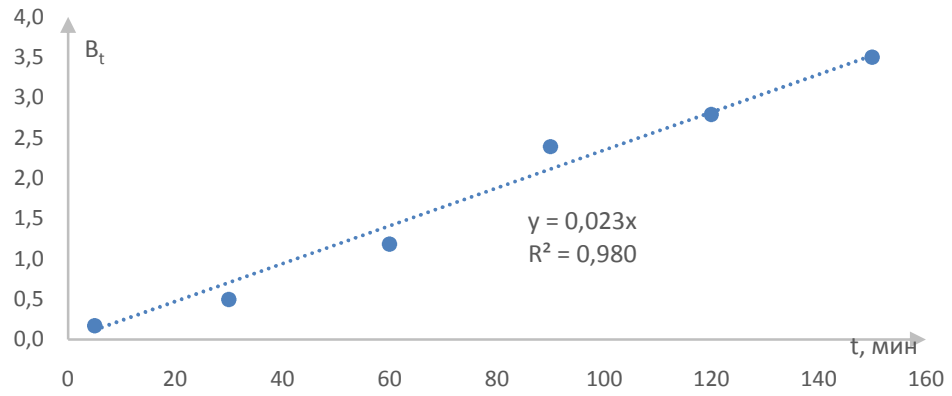


Рисунок 4.51 – График зависимости  $B_t = f(t)$

Коэффициент внутренней диффузии

$B_t = (D_i \cdot \pi^2 / r^2) \cdot t$	
$y = 0,0234x$	
$D_i \cdot \pi^2 / r^2 =$	0,0234

Коэффициент аппроксимации  $R^2=0,9804$ .

**Построение кинетической кривой псевдопервого порядка**

Начальные данные для построения кинетической кривой псевдопервого порядка

Ср, ммоль/дм <sup>3</sup>	τ, мин	A, ммоль/г	A∞	A∞ - A	-log(A∞-A)
2	5	0,6	1,56	0,96	0,018
5	30	0,94	1,56	0,62	0,208
10	60	1,27	1,56	0,29	0,538
15	90	1,47	1,56	0,09	1,046
20	120	1,5	1,56	0,06	1,222
30	150	1,56	1,56	0	

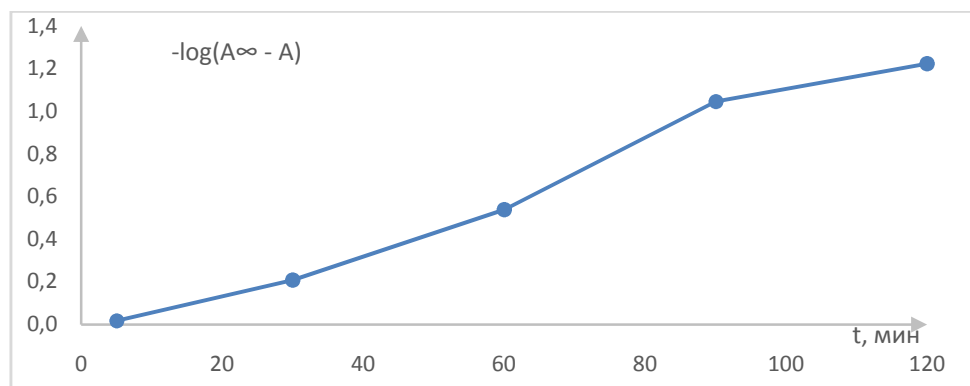


Рисунок 4.52 – График зависимости  $\log(A_\infty - A) = f(t)$

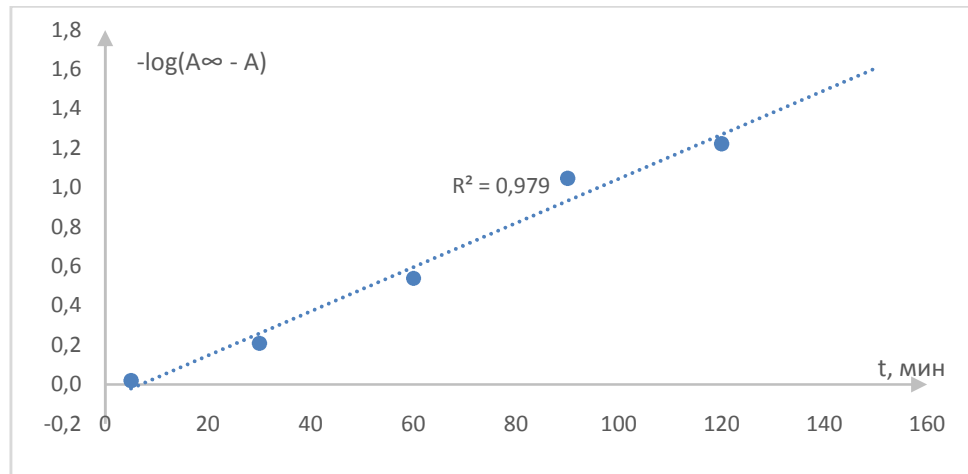


Рисунок 4.53 – Кинетическая модель сорбции псевдопервого порядка

Коэффициент аппроксимации  $R^2 = 0,9791$ .

### Построение кинетической кривой псевдвторого порядка

Начальные данные для построения кинетической модели псевдвторого порядка

$C_p$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$\tau$ , мин	$A$ , ммоль/г	$t/A$
2	5	0,6	8,333
5	30	0,94	31,915
10	60	1,27	47,244
15	90	1,47	61,224
20	120	1,5	80,000
30	150	1,56	96,154

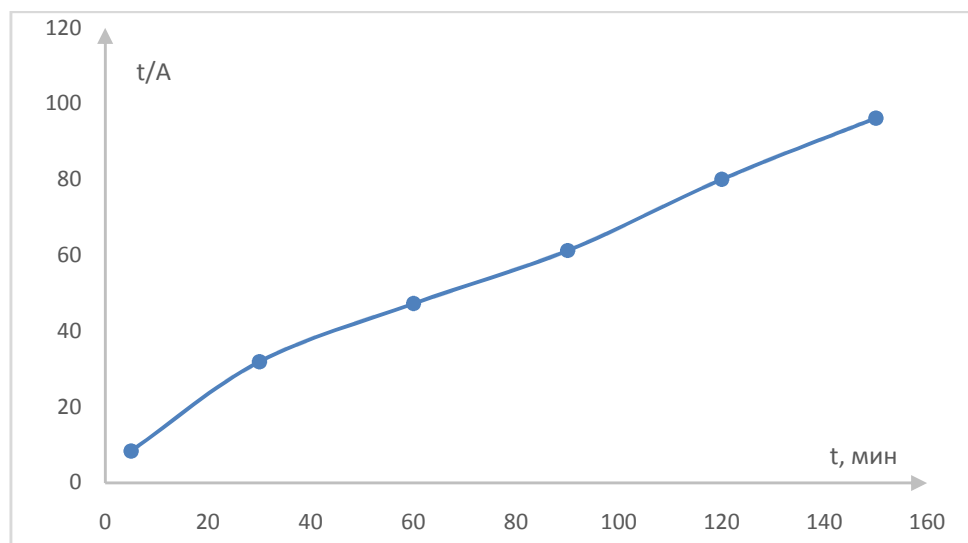


Рисунок 4.54 – График зависимости  $t/A = f(t)$

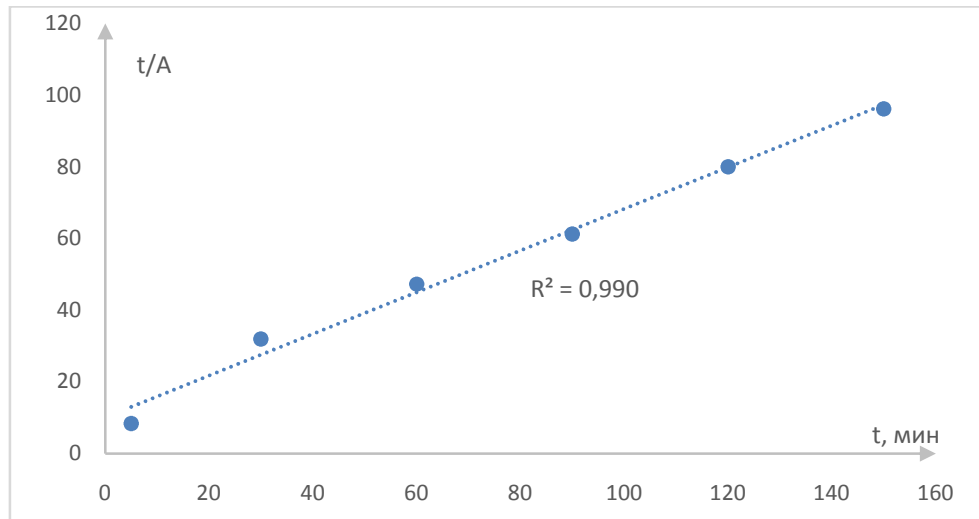


Рисунок 4.55 – Кинетическая модель сорбции псевд второго порядка

Коэффициент аппроксимации  $R^2 = 0,9905$ .

### Расчёт коэффициента Био (Bi)

$$Bi = \frac{D_{вн} \cdot r}{D_i \cdot \delta \cdot K_p} \quad (12)$$

Радиус частиц сорбента r (м)	0,00008
Толщина плёнки раствора вокруг гранул сорбента $\delta$ (см)	0,005
Коэффициент распределения $K_p$	0,052
Коэффициент внешней диффузии $D_{вн}$	$8,66667 \cdot 10^{-11}$
Коэффициент внутренней диффузии $D_i$	$1,51739 \cdot 10^{-11}$
Коэффициент Био Bi	1,757408191

Коэффициенты Био, рассчитанные в рамках диффузионной модели Бойда, представлены в таблице 4.29. Значения коэффициентов Био указывают на смешанно-диффузионный характер протекания процессов адсорбции ионов никеля, меди и красителя метиленового голубого [142].

Таблица 4.29 – Результаты обработки кинетических зависимостей адсорбции ионов никеля, меди и красителя метиленового голубого

Характеристика процесса	Bi	Лимитирующая стадия
Ионы $Ni^{2+}$ (ШОП <sub>исх</sub> )	1,956	Смешанная диффузия
Ионы $Ni^{2+}$ (ШОП <sub>250</sub> )	2,193	
Ионы $Cu^{2+}$ (ШОП <sub>исх</sub> )	2,283	
Ионы $Cu^{2+}$ (ШОП <sub>250</sub> )	1,757	
Метиленовый голубой	2,193	

#### 4.5. Построение регрессионной модели для ионов $\text{Cu}^{2+}$

С целью оптимизации результатов исследований полученные результаты экспериментов были обработаны в рамках полного факторного эксперимента в соответствии с ротатабельным планом второго порядка ЦКПР- $2^n$ , где  $n$  – число независимых переменных, что позволяет получить математическую модель процесса, объясняющей поведение целевой переменной у использовалась функция вида:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_1x_2 + a_5x_1x_3 + a_6x_2x_3 + a_7x_1^2 + a_8x_2^2 + a_9x_3^2 \quad (13)$$

где  $a_0$  – независимый коэффициент;  $a_1, a_2, a_3$  – коэффициенты линейного влияния исходных факторов  $x_1, x_2, x_3$ ;  $a_4, a_5, a_6$  – коэффициенты, показывающие влияние взаимосвязи между факторами  $x_1$  и  $x_2, x_1$  и  $x_3, x_2$  и  $x_3$  соответственно;  $a_7, a_8, a_9$  – коэффициенты, показывающие нелинейную квадратичную зависимость от факторов  $x_1, x_2, x_3$  соответственно.

Уровни варьирования факторов приведены в таблице 4.30.

Таблица 4.30 – Уровни варьирования факторов

Обозначение факторов	Уровни варьирования		
	-1	0	+1
$x_1$ , длительность контакта, мин	5	15	25
$x_2$ , температура обжига, °С	250	300	350
Фаза ШОПГ, г/дм <sup>3</sup>	0,25	0,5	0,75

Получена регрессионная модель (с округлёнными коэффициентами):

$$y = 159.415 + 3.4466x_1 - 0.8136x_2 - 8.9061x_3 - 0.005x_1x_2 - 0.4618x_1x_3 + 0.1119x_2x_3 - 0.0309x_1^2 + 0.0016x_2^2 - 8.8669x_3^2$$

Некоторые результаты анализа регрессионной модели приведены в таблице 4.31.

Таблица 4.31 – Результаты анализа регрессионной модели

Показатели		Значения	
Среднее значение отклика в центре плана, $\bar{y}$		85,15	
Среднеквадратичные ошибки (СКО)	Об адекватности	t-Стьюдента	$5,088 \cdot 10^{-8}$
		F	1,0357

По результатам анализа следует, что полученная модель имеет высокую степень адекватности.

### Анализ важности факторов регрессионной модели

Был проведён анализ важности каждого из факторов.

$x_1$	$a_1 = -26,51146570806267$	$x_1x_3$	$a_5 = -2,5365935255456495$
$x_2$	$a_2 = 7,039519658407915$	$x_2x_3$	$a_6 = -1,6624346953908375$
$x_3$	$a_3 = 9,503215994905222$	$x_1^2$	$a_7 = 30,838794448427073$
$x_1x_2$	$a_4 = 0,03837170921184274$	$x_2^2$	$a_8 = -3,8549512437568136$
	$x_3^2$	$a_9 = -4,526403405761787$	

Пояснение: близкие к нулю коэффициенты – неважные факторы. Чем дальше от нуля – тем сильнее влияние; положительные коэффициенты – прямая зависимость; отрицательные коэффициенты – обратная зависимость. При уменьшении значения фактора – уменьшается выходной параметр  $y$ .

По итогам проведённого анализа можно сказать, что основное влияние на целевую переменную оказывает фактор  $x_1$ . Зависимость от факторов  $x_2$  и  $x_3$  в 3-4 раза меньше.

На рисунке 4.56 показаны области разных уровней для показателей качества ведения процесса очистки стоков при различных технологических ситуациях.

### 4.6. Построение регрессионной модели для ионов $Ni^{2+}$

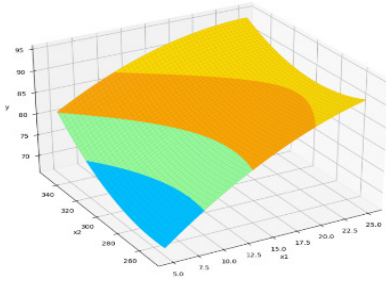
Регрессионная модель строилась аналогично предыдущему опыту.

Получена регрессионная модель (с округлёнными коэффициентами):

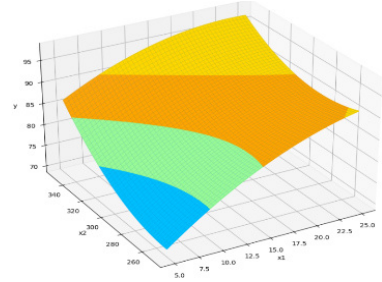
$$y = 195.706 + 3.4403x_1 - 1.0583x_2 - 12.9772x_3 - 0.0043x_1x_2 - 0.4607x_1x_3 + 0.1269x_2x_3 - 0.0426x_1^2 + 0.0020x_2^2 - 11.7386x_3^2$$

Некоторые результаты анализа регрессионной модели приведены в таблице 4.32.

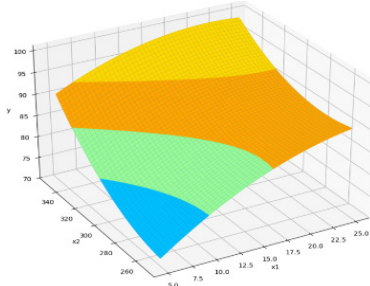
0)  $x_3 = 0,25$



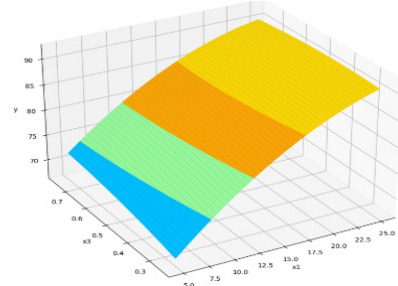
1)  $x_3 = 0,5$



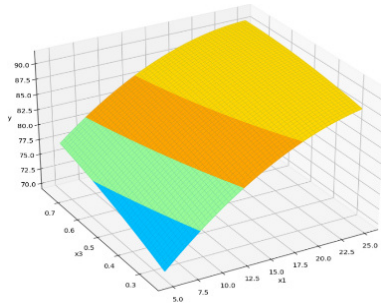
2)  $x_3 = 0,75$



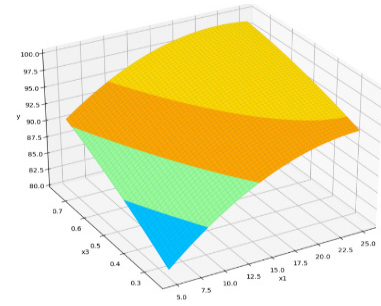
3)  $x_2 = 250$



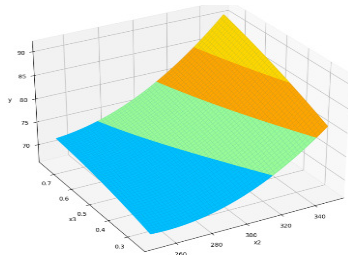
4)  $x_2 = 300$



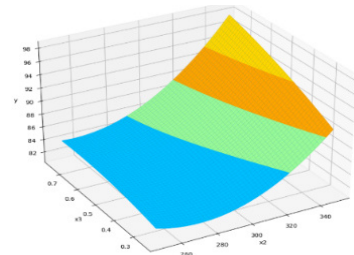
5)  $x_2 = 350$



6)  $x_1 = 5$



7)  $x_1 = 15$



8)  $x_1 = 25$

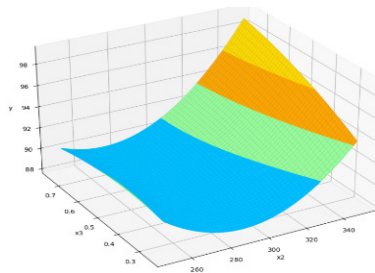


Рисунок 4.56 – Поверхности отклика регрессионной модели при фиксированных переменных для ионов  $\text{Cu}^{2+}$

Таблица 4.32 – Результаты анализа регрессионной модели

Показатели			Значения
Среднее значение отклика в центре плана, $\bar{y}$			82,85
Среднеквадратичные ошибки (СКО)	Об адекватности	t-Стьюдента	$1,82 \cdot 10^{-8}$
		F	1,0198

По результатам анализа следует, что полученная модель имеет высокую степень адекватности.

Важность факторов и их влияние на модель приведены ниже:

$x_1$	$a_1 = 27.68330526529134$	$x_1x_3$	$a_5 = -2.4028478122339365$
$x_2$	$a_2 = -44.273719001771$	$x_2x_3$	$a_6 = 8.285371287821535$
$x_3$	$a_3 = -2.714377678499788$	$x_1^2$	$a_7 = -10.39025654765264$
$x_1x_2$	$a_4 = -11.25045367238798$	$x_2^2$	$a_8 = 49.1942230885317$
	$x_3^2$	$a_9 = -2.478221252051628$	

Близкие к нулю коэффициенты – неважные факторы. Чем дальше от нуля – тем сильнее влияние. При уменьшении значения фактора – уменьшается выходной параметр  $y$ .

Из линейных связей наибольшее влияние на целевую переменную оказывает отрицательная линейная связь фактора  $x_2$ . Влияние положительной линейной зависимости фактора  $x_1$  немного меньше. Влияние фактора  $x_3$  значительно меньше.

Взаимодействие факторов  $x_1$  и  $x_2$ , а также  $x_2$  и  $x_3$  между собой оказывает некоторое влияние на целевую переменную. Среди квадратических зависимостей целевой переменной наиболее высоко влияние фактора  $x_2$ .

По итогам проведённого анализа можно сказать, что основное влияние на целевую переменную оказывает фактор  $x_2$  и фактор  $x_1$ . Зависимость от фактора  $x_3$  намного меньше.

На рисунке 4.57 показаны области разных уровней для показателей качества ведения процесса очистки стоков при различных технологических ситуациях.

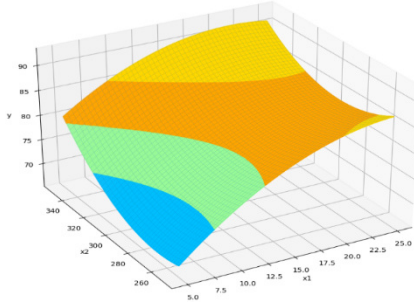
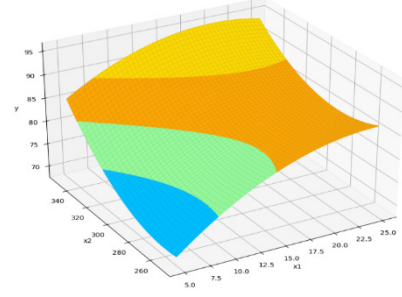
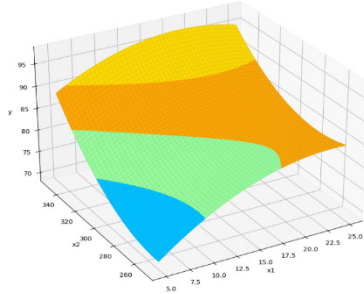
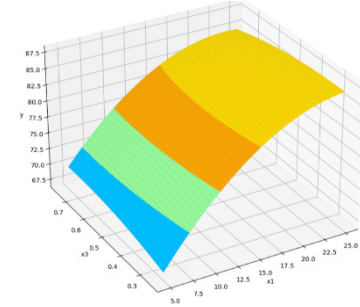
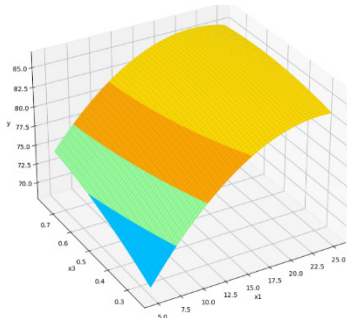
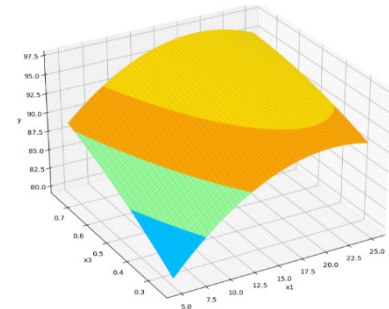
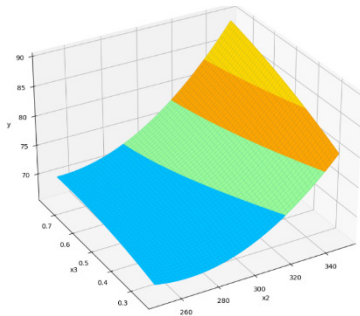
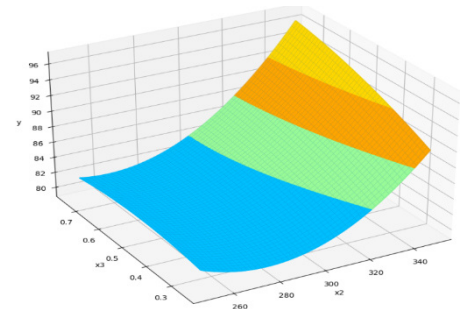
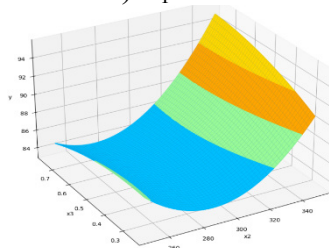
0)  $x_3 = 0,25$ 1)  $x_3 = 0,5$ 2)  $x_3 = 0,75$ 3)  $x_2 = 250$ 4)  $x_2 = 300$ 5)  $x_2 = 350$ 6)  $x_1 = 5$ 7)  $x_1 = 15$ 8)  $x_1 = 25$ 

Рисунок 4.57 – Поверхности отклика регрессионной модели при фиксированных переменных для ионов  $Ni^{2+}$

Выводы, полученные при анализе уравнения регрессии, могут быть использованы при определении рациональных параметров ведения процесса водоочистки, а также при автоматизации ведения процесса. Полученные данные могут быть использованы при разработке технологического регламента.

В четвертой главе изложены результаты исследований сорбционных свойств материала ШОПГ по ионам  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и метиленовому голубому.

Рассчитана удельная поверхность  $S_{уд}$  для ШОПГ<sub>исх</sub> и ШОПГ<sub>250</sub>. Для ШОПГ<sub>исх</sub>  $S_{уд}$  составила 401,5 м<sup>2</sup>/г, а для ШОПГ<sub>250</sub> – 535,33 м<sup>2</sup>/г, что больше  $S_{уд}$  для ШОПГ<sub>исх</sub> на 33,3 %.

Установлено, что сорбционная емкость ионов  $\text{Ni}^{2+}$  составляет 0,78 ммоль/г для нативного материала и 1,78 ммоль/г для ШОПГ<sub>250</sub>; сорбционная емкость по ионам  $\text{Cu}^{2+}$  составляет 0,616 ммоль/г для нативного и 1,56 ммоль/г для ШОПГ<sub>250</sub>. Для МГ сорбционная емкость равна 1,17 ммоль/г.

Выявлено, что для всех исследуемых веществ ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , МГ) процесс протекает самопроизвольно ( $\Delta G < 0$ ); энергия сорбции,  $E$ , близка к 10 кДж/моль, что свидетельствует о физической природе адсорбции.

Процессы адсорбции более точно описываются изотермами Ленгмюра.

Исследована кинетика процессов адсорбции. Обработка кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  осуществлялась в рамках моделей внешнедиффузионной и внутридиффузионной моделей, построены кинетические кривые псевдопервого и псевдвторого порядков, рассчитан коэффициент  $B_i$  (Био).

По значениям коэффициента  $B_i$  установлено, что для ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  как на ШОПГ<sub>исх</sub>, так и ШОПГ<sub>250</sub>, и для МГ лимитирующей стадией является смешанная диффузия.

Построены регрессионные модели процессов очистки растворов от ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , полученные поверхности отклика для искомой переменной – эффективности очистки.

## 5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 5.1. Получение сорбционного материала на основе шлама ООО "Гофротара"

Технология получения сорбционного материала из ШОПГ заключается в следующем: 1 – фильтрование сырого шлама; 2 – сушка при температуре 105 °С; 3 – измельчение до размеров менее 5 мм; 4 – термомодифицирование ШОПГ при температуре 250 °С.

На рисунке 5.1 приведена принципиальная технологическая схема приготовления ШОПГ<sub>250</sub>.

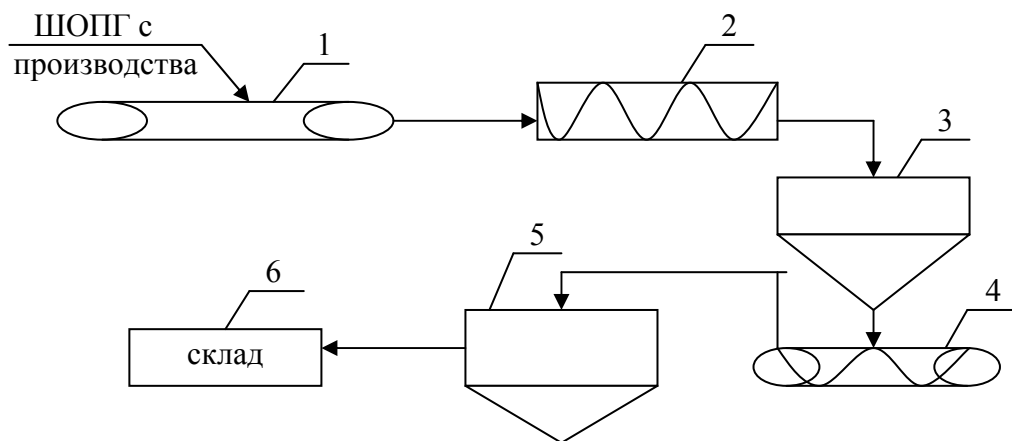


Рисунок 5.1 – Принципиальная технологическая схема получения ШОПГ<sub>250</sub>: 1 – ленточный фильтр-пресс; 2 – шнековая сушилка; 3 – мельница-измельчитель; 4 – туннельная печь; 5 – бункер готового ШОПГ<sub>250</sub>; 6 – склад

ШОПГ, образующийся на предприятии и имеющий влажность более 80%, поступает на ленточный пресс-фильтр, где попадает вначале на устройство предварительного обезвоживания, где отделяется избыток жидкости; затем частично обезвоженный ШОПГ распределяется по конвейерной ленте, где происходит дальнейшее обезвоживание ШОПГ. Шлам с остаточной влажностью 30 – 35% поступает в сушильное отделение.

Технические характеристики ленточных пресс-фильтров указаны в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Технологические характеристики ленточных пресс-фильтров

Комплектация	Материал	Значение	Ед. изм.
Ширина ленты	Полипропилен	1000	мм
Скорость движения ленты	-	2-8	м/мин
Производительность	-	5-8	м <sup>3</sup> /ч
Мощность привода	-	2,5	кВт
Мощность компрессора	-	3,0	кВт
Расход воды	-	40-60	л/мин
Габаритные размеры	-	5000x1750x2350x	мм
Давление воздуха в пневмосистеме	-	0,6-0,7	МПа
Влажность ШОПГ на выходе	-	30-35	%

Для выбора типа сушилки пользовались РД РТМ 26-01-131-81. Сушилка предназначена для сушки сыпучих продуктов с контактом подводом тепла. В цилиндрическом корпусе сушилки установлен ротор в виде теплообменных трубок. Технологические параметры сушилки приведены в таблице 5.2

Таблица 5.2 - Технические характеристики сушилки для ШОПГ

Комплектация	Тип материала	Значение	Ед. изм.
Производительность	-	0,3-0,5	т/час
Объём сушилки	-	9	м <sup>3</sup>
Диапазон температур	-	50-300	°С
Частота вращения барабана	-	5-10	об/мин
Мощность электродвигателя	-	4	кВт

## 5.2. Разработка технологической схемы

Для очистки сточных вод рекомендуемая схема очистки, которая состоит из следующих аппаратов: усреднитель; центробежный насос; винтовой питатель; бункер; смеситель; вертикальный отстойник (рисунок 5.2).

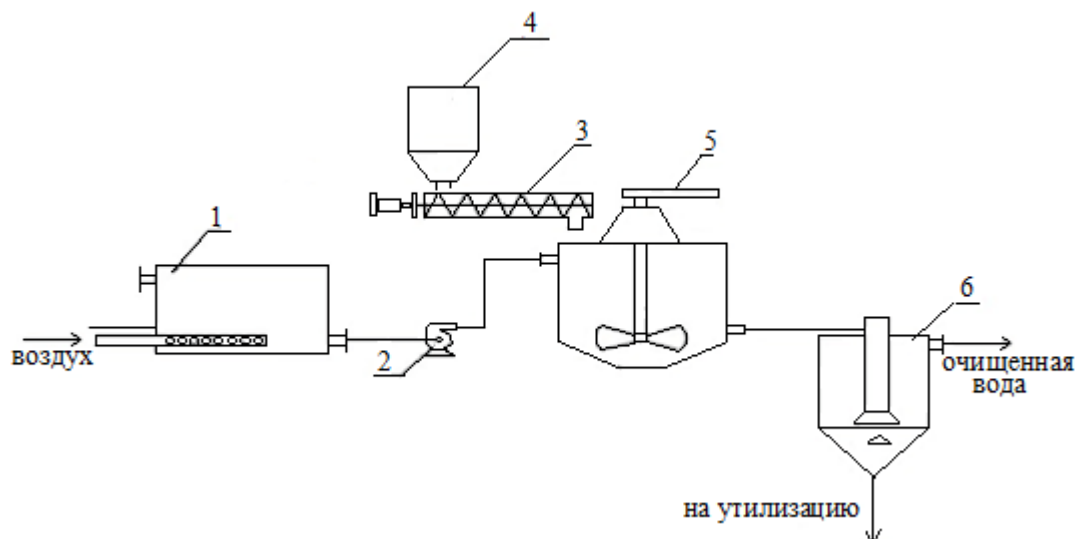


Рисунок 5.2 – Технологическая схема очистки сточных вод: 1 – усреднитель; 2 – центробежный насос; 3 – винтовой питатель; 4 – бункер; 5 – смеситель; 6 – вертикальный отстойник

### 5.3. Обоснование выбранного оборудования

В ходе очистки сточные воды поступают в усреднитель, с помощью центробежного насоса 2 они попадают в смеситель 5. Из бункера 4 подается сорбционный материал на винтовой питатель 3 и далее в смеситель 5, где перемешивается с СВ. Далее СВ попадают в вертикальный отстойник 6, где происходит отстаивание. После отстаивания осадок отправляют на утилизацию.

### 5.4. Расчет и подбор оборудования

#### Подбор усреднителя.

Большинство цехов различных предприятий характеризуются постоянством расхода и состава сточных вод, однако в ряде технологических процессов имеют место кратковременные изменения, что может существенно повлиять на эффективность работы очистных сооружений или вывести их из строя. К таковым относятся залповые сбросы отработанных технологических растворов и другие. Для обеспечения нормальной эксплуатации очистных

сооружений необходимо усреднение концентраций и расхода сточных вод. Усреднение проводят в контактных и проточных усреднителях. В большинстве случаев на предприятиях используют проточные усреднители из-за их надёжности и простоты конструкции. В нашем случае также выбран усреднитель проточного типа.

Усреднитель представляет собой простую ёмкость, усреднение воды в которой осуществляется барботажем воздуха через перфорированные трубы (барботеры).

Полученные в результате расчетов размеры усреднителя приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Размеры усреднителя

Обозначение	Название	Значение
$b_1$	Расстояние барботера от стенки	1,5 м
$B$	Ширина	6 м
$L$	Длина	4,26 м
$Q_{\text{возд}}$	Удельный расход воздуха	0,002 м <sup>3</sup> /ч
$Q_{\text{возд}}$	Общее количество воздуха	0,0068 м <sup>3</sup> /ч

### Расчет бункера.

Бункеры представляют собой емкости для кратковременного хранения материалов, в местах перегрузок, а также используют в качестве промежуточных емкостей, обеспечивающих стабильную работу оборудования [144].

По форме принимаем конусно-цилиндрические бункеры с нормальной разгрузкой материалов, т.е. с разгрузкой материала, находящегося над выходным отверстием.

Объем бункера:

$$V_6 = Q \cdot \tau, \quad (14)$$

где  $Q$  – объемная производительность, м<sup>3</sup>/ч;  $\tau$  – время работы без догрузки (4 – 8 ч).

$$Q = G/\rho, \quad (15)$$

где  $G$  – массовая производительность, кг/ч (исходные данные);  $\rho$  – насыпная плотность материала, кг/м<sup>3</sup> [60].

$$Q = 2/119,3 = 0,017 \text{ м}^3/\text{ч},$$

$$V_{\text{б}} = 0,017 \cdot 8 = 0,136 \text{ м}^3,$$

$$V_{\text{б}} = V_{\text{ц}} + V_{\text{к}}.$$

Объем цилиндрической части:

$$V_{\text{ц}} = 2/3V_{\text{б}} = 2/3 \cdot 0,136 = 0,09 \text{ м}^3.$$

Объем конусной части:

$$V_{\text{к}} = 1/3V_{\text{б}} = 1/3 \cdot 0,136 = 0,05 \text{ м}^3.$$

Высота цилиндрической части равно диаметру цилиндра  $D = H_{\text{ц}}$

$$D_{\text{ц}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot V_{\text{ц}}}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 0,09}{3,14}} = 0,34 \text{ м}. \quad (16)$$

Высоту конусной части рассчитываем из формулы объема конусной части

$$H_{\text{к}} = \frac{12V_{\text{к}}}{\pi D^2} = \frac{12 \cdot 0,05}{3,14 \cdot 0,34^2} = 1,65 \text{ м}. \quad (17)$$

### Расчет винтового питателя.

Винтовой питатель представляет собой трубу или желоб, в котором материал перемешивают при помощи вращающегося винта или шнека. Применяют как конвейеры и дозаторы, а также для транспортировки пылящих и вредных материалов [145].

Производительность определяется по формуле:

$$Q = \frac{nD}{4} \cdot t \cdot n \cdot \Psi, \quad (18)$$

где  $D$  – диаметр винта,  $t$  – шаг винта,  $\Psi$  – коэффициент заполнения.

$$\Psi = 1; t = D; n = 1.$$

Диаметр винта равен:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot n \cdot \psi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,5}{3,14 \cdot 1 \cdot 1}} = 0,86 \text{ м}. \quad (19)$$

Шаг винта равен:

$$t = 0,86 \text{ м.}$$

### Расчет смесителя.

Конструкция устройства позволяет ему выполнять следующие функции: растворять и превращать в эмульсии любые виды по вязкости жидкости; поднимать и взмучивать твердый осадок в жидкости, при массовом его содержании не более 10% и размере частиц до 0,1 мм; перемешивать волокнистые материалы; оптимизировать температурные параметры в жидкости; увеличивать интенсивность теплообмена [146].

Геометрические размеры бака определить из формулы [147].

$$V = Q \cdot \tau, \quad (20)$$

где  $Q$  – объемная производительность,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;  $\tau$  – время перемешивания, ч.

$$V = 0,5 \cdot 0,33 = 0,165 \text{ м}^3$$

Технологические параметры работы представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Параметры работы

Обозначение	Название	Значение
V	Объем	0,165 $\text{м}^3$
D	Диаметр	0,59 м
dv	Диаметр винта мешалки	0,2 м
n	Число оборотов мешалки	705 об/мин
N	Мощность привода	21,3 кВт

### Расчет вертикального отстойника.

Вертикальные отстойники конструктивно не отличаются от первичных, но, преимущественно, имеют меньшую высоту. Вертикальные отстойники применяют на станциях производительностью до 15 тыс.  $\text{м}^3/\text{сут}$ . Это круглые в плане резервуары с коническим днищем. Наиболее распространены отстойники с выпуском воды через центральную трубу с раструбом. Скорость движения воды в трубе принимают равной до 30 мм/с, а с

отражательным щитом до 100 мм/с. Расстояние между щитом и раструбом выбирают таким, чтобы скорость поступления воды в отстойную зону была не более 20 мм/с. Рекомендуется диаметр раструба и его высоту принимать равными 1,35 диаметра центральной трубы, а диаметр отражательного щита – 1,3 диаметра раструба [147].

Параметры размеров отстойника указаны в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Размеры отстойника

Обозначение	Название	Значение
R	Радиус	0,22 м
$\tau$	Время отстаивания	1,5 ч
V	Объем воды в отстойнике	0,75 м <sup>3</sup>
H	Высота	1,3 м
Wвосх	Скорость восхождения воды	0,875 мм/с
Dтр	Диаметр центральной трубы	0,25 м
dраст	Диаметр раструба	0,34 м
dщит	Диаметр отражательного щита	0,442 м
h	Расстояние между раструбом подающей трубы и отражательным щитом	0,02 м

### 5.5. Утилизация осадка водоочистки

С целью утилизации шлама исследовали возможность использования шлама в качестве упрочняющей добавки в шихту для производства керамических изделий. Осадок добавляли к глине перед формовкой цилиндров методом пластичного прессования.

На рисунке 5.3 представлена предполагаемая схема производства керамических изделий с использованием осадка водоочистки.

В исследованиях использовали глину Аркадьевского месторождения (Губкинский р-н), северо-восток Белгородской области, минеральный состав которой представлен на рисунке 5.4.

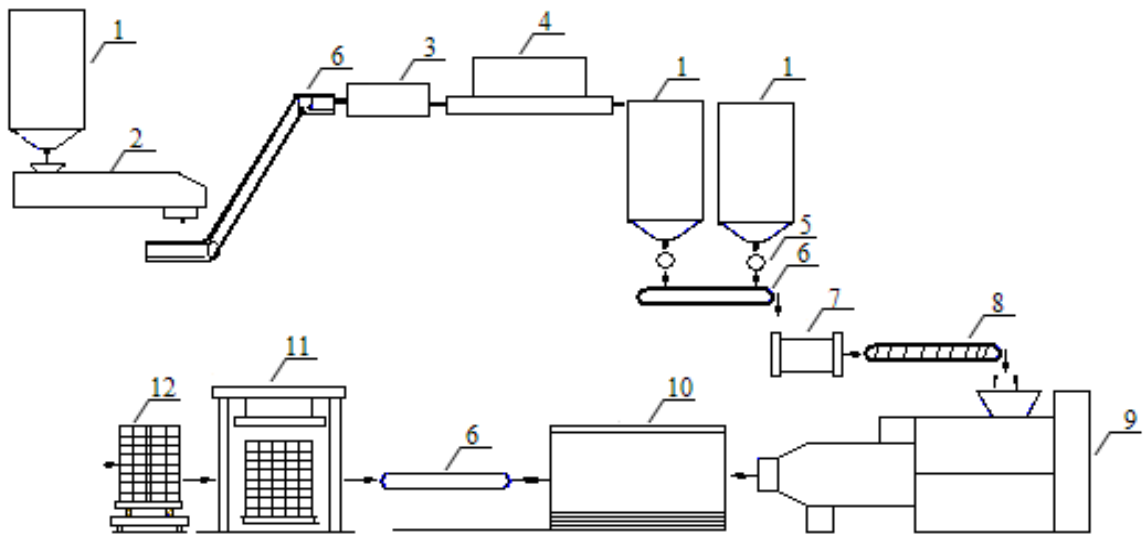


Рисунок 5.3 – Предполагаемая схема производства керамических изделий: 1 – бункер; 2 – грохот; 3 – бегуны; 4 – сита; 5 – дозаторы; 6 – ленточный конвейер; 7 – смеситель; 8 – шнековый конвейер; 9 – пресс; 10 – сушиллка; 11 – обжиговая печь; 12 – готовая продукция.

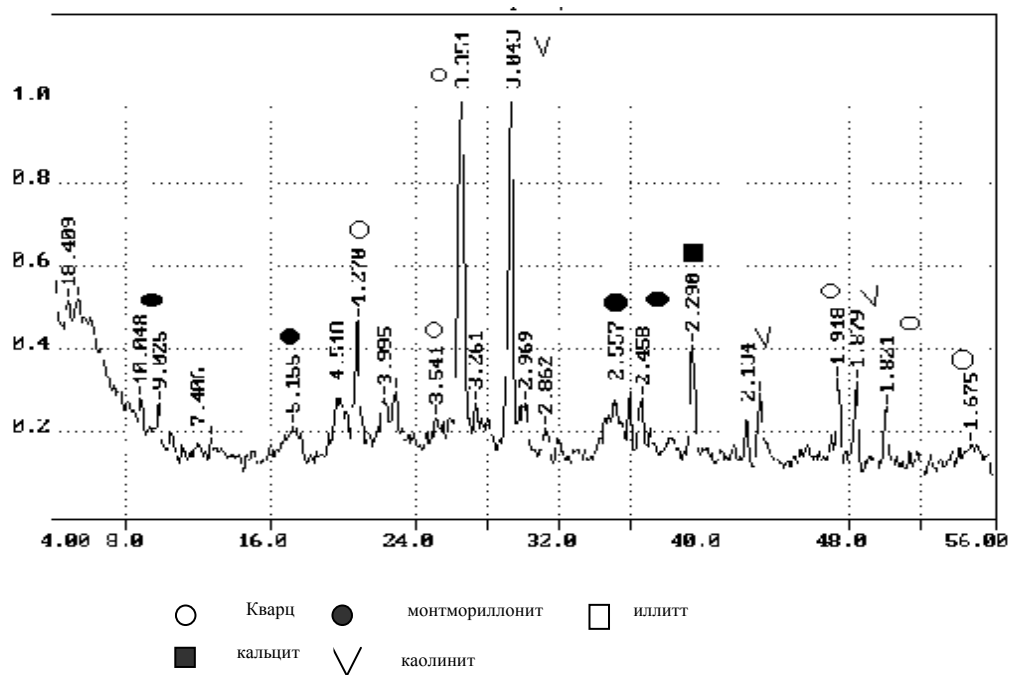


Рисунок 5.4 – Рентгенограмма глины Аркадьевского месторождения

Состав аркадьевской глины представлен в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Состав аркадьевской глины

Глинистая составляющая, %	Песок, %	CaCO <sub>3</sub> (на 1г-экв), %
81	10,6	8.4

Температура обжига 900 °С, длительность 90 мин. предположительно, при спекании происходит разложение соединений меди и никеля – гидроксидов и основных карбоновых солей с выделением CO<sub>2</sub> и паров воды, что способствует порообразованию и снижает плотность образцов (рисунок 5.5).

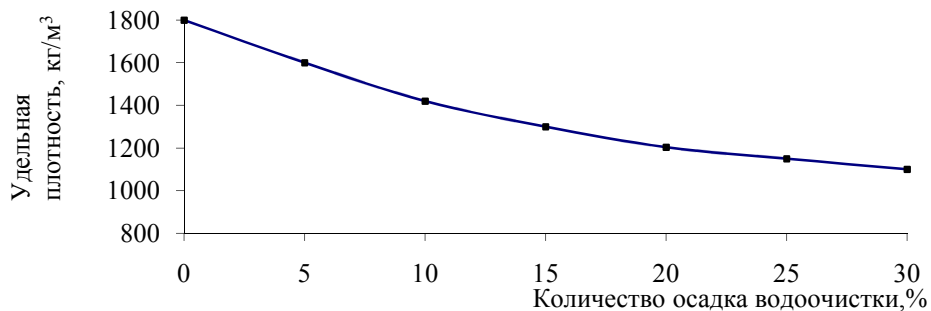


Рисунок 5.5 – Зависимость удельной плотности от количества добавленного шлама

В таблице 5.7 показано влияние количества добавляемого шлама на водопоглощения изделий.

Таблица 5.7 – Водопоглощение образцов

Количество добавляемого шлама, %	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Водопоглощение, %	11,2	11,6	11,7	12,4	12,9	13,1	13,6	13,8	14,1	14,3	14,7

Как видно из полученных результатов, при увеличении массовой доли добавляемого осадка водоочистки водопоглощение образцов повышается. Эти результаты хорошо согласуются с данными по снижению удельной плотности образцов.

Увеличение порообразования наблюдается также на микрофотографиях (рисунок 5.6). Масштаб фотоснимка равен общему увеличению системы применяемых объективов и окуляров. При фотографировании использовался объектив 9×0,2; объект – микрометр с

ценой деления, равной  $10 \text{ мкм} = 0,01 \text{ мм}$ .

При добавлении небольших количеств осадков сточных вод ( $\approx 15 \%$ ) происходит незначительное порообразование, а при увеличении содержания осадка СВ до  $20 \%$  наблюдается увеличение стекломассы на поверхности частиц глинистого тела, что отрицательно сказывается на процессе образования сферических пор, а, следовательно, и на качестве полученной керамики.

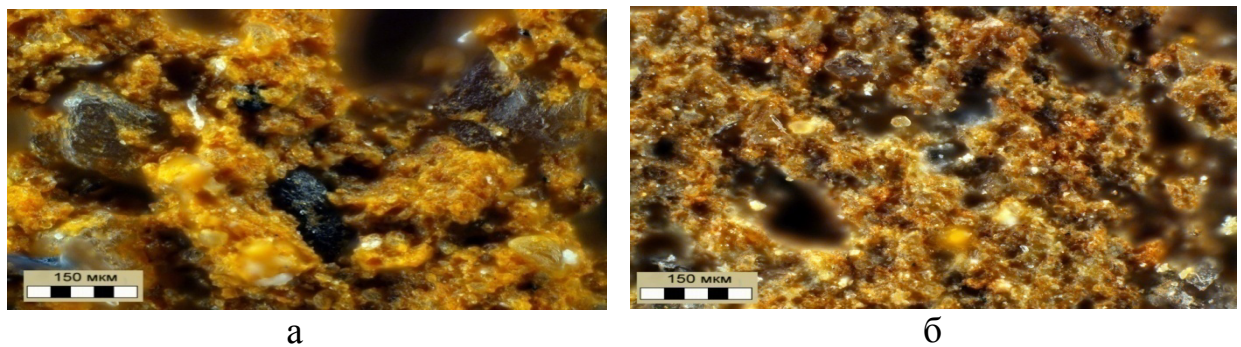


Рисунок 5.6 – Микрофотографии полученных образцов: а) контрольный образец; б) образец, содержащий  $15 \%$  осадка водоочистки

При добавлении осадка к сырьевой смеси в количестве до  $15 \%$  прочность образцов незначительно повышается с  $19,2$  до  $19,98 \text{ мПа}$ , а затем начинает понижаться (рисунок 5.7).

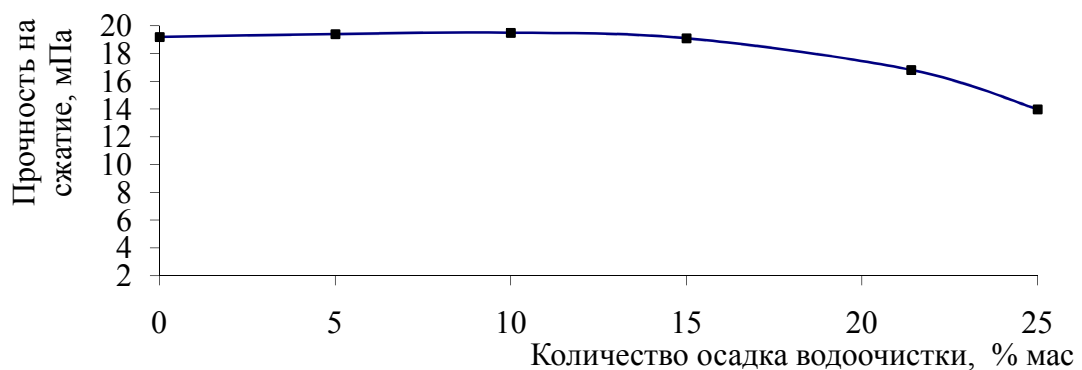


Рисунок 5.7 – Зависимость прочности образцов от количества добавленного шлама

Оптимальной является добавка в количестве  $15 \%$  от массы сырья.

Таким образом, осадки СВ, содержащие ионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , с успехом можно использовать в качестве добавки в составах керамических смесей в количестве  $15 \%$ .

## 5.6. Оценка экологической опасности керамических изделий с добавкой осадка водоочистки

Учитывая высокую экологическую опасность тяжелых металлов для объектов окружающей среды, полученные образцы керамических изделий с добавками осадков водоочистки исследовали на вымываемость тяжелых металлов [149]. Измельченные образцы керамических изделий выдерживали в водной среде при температуре 20 °С, после чего в фильтрате определяли содержание меди и никеля атомно-адсорбционным методом. Установлено, что образцы обладают значительной стойкостью к выщелачиванию (таблица 5.4). Степень выщелачивания, которая оценивалась концентрацией в экстракте, с увеличением продолжительности экспозиции остается практически на одном уровне. Причем концентрация  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  в фильтрате меньше их ПДК в воде.

Результаты исследований вымывания ионов  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  при добавлении измельченной массы к водной среде с различными значениями рН показали, что в растворах с рН от 5 до 7 вымывание ионов металлов не происходит (таблица 5.8).

Таблица 5.8 – Вымывание ионов  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  из керамических образцов

Время	рН 3-4		рН 4-5		рН 5-6		рН 6-7	
	$Cu^{2+}$ мкг/дм <sup>3</sup>	$Ni^{2+}$ мкг/дм <sup>3</sup>	$Cu^{2+}$ мкг/дм <sup>3</sup>	$Ni^{2+}$ мкг/дм <sup>3</sup>	$Cu^{2+}$ мкг/дм <sup>3</sup>	$Ni^{2+}$ мкг/дм <sup>3</sup>	$Cu^{2+}$ мкг/дм <sup>3</sup>	$Ni^{2+}$ мкг/дм <sup>3</sup>
0,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10,0	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
15,0	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000

При более низких значениях рН и с содержанием ШОПГ<sub>250</sub> 10; 15 % наблюдается вымывание ионов металлов на уровне ПДК для  $Cu^{2+}$  и < ПДК для  $Ni^{2+}$ .

Таким образом, в керамических изделиях оптимального состава ионы тяжелых металлов прочно связаны в малорастворимые соединения, что

исключает их попадание в окружающую среду.

С целью проверки экологической безопасности исследовалась токсичность водных вытяжек из материала керамических изделий методом биотестирования. В качестве тест-объектов использовали культуру лук севок (*Allium Сера*) и дафний (*Daphnia Magna Straus*).

Как видно на рисунках 5.8 и 5.9, длина корневой системы тест-объекта является примерно одинаковой во всех пробирках, причем в пробирках с более разбавленной вытяжкой (1:50) длина корней оказывается даже несколько короче, по сравнению с вытяжкой, разбавленной, например, в 30 раз. Из этого можно сделать вывод, что более разбавленные вытяжки имеют меньше минеральных веществ, способствующих развитию растений.

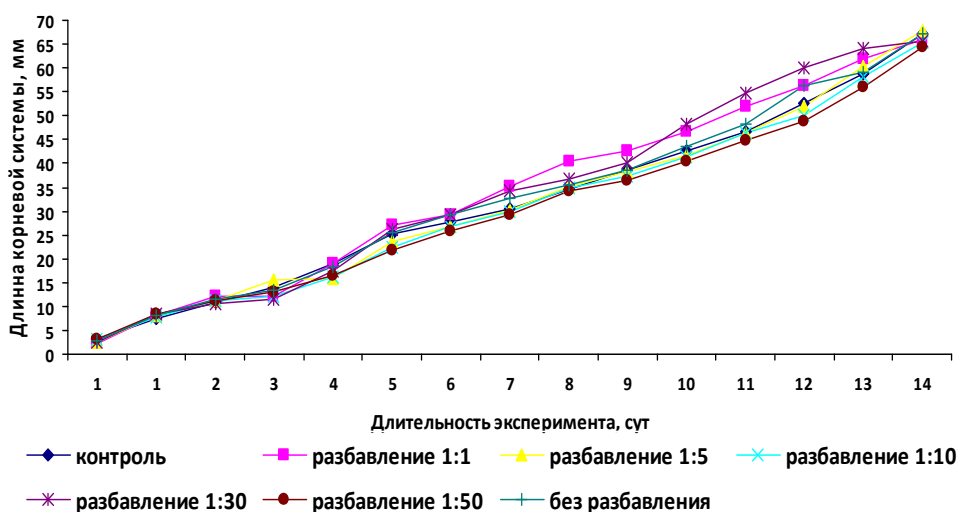


Рисунок 5.8 – Зависимость роста корневой системы от длительности наблюдения



Рисунок 5.9 – Фотографии биотестирования полученных керамических материалов с использованием культуры *Allium Сера*

Выявлено, что полученные керамические материалы оптимальных составов не содержат токсикологических веществ, которые могли бы оказать вредное воздействие на окружающую среду и живые организмы.

### **5.7. Определение токсичности вод методом биотестирования**

С целью проверки экологической безопасности керамических образцов с добавкой отработанного ШОПГ-250 нами исследовалась токсичность водных вытяжек из материала методом биотестирования.

Тест-объектом являлись ракообразные *Daphnia Magna Straus* (ПНД Ф 14.1:2.3:4.7-02).

Водные вытяжки для биотестирования готовили на растёртых в порошок керамических образцах с размером частиц менее 0,1 мм. Порошки добавляли к дистиллированной воде с исходными значениями рН = 7 в соотношениях 1:1...1:50. Полученные суспензии настаивали сутки при  $t^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$ .

После настаивания суспензии фильтровали через бумажный фильтр и проводили процедуру биотестирования.

При испытании дафний критерием острой летальной токсичности является гибель 50% и более рачков в опыте по сравнению с контролем за 48 ч. биотестирования. В исследованиях использовали односуточных дафний, плотность посадки рачков в опыте и контроле составляла 10 особей на 100 см<sup>3</sup>.

Неразбавленную водную вытяжку образцов кирпича, а также разбавленные растворы вытяжки кратностью разбавления 1:1, 1:3, 1:7, 1:15 и контрольную культивационную воду наливали в стеклянные сосуды ёмкостью 100 см<sup>3</sup>. Повторность эксперимента трёхкратная (таблица 5.9).

Критерием острой токсичности является гибель 50 % и более рыб по сравнению с контрольным образцом за 96 ч. биотестирования. В процессе исследований протестированы неразбавленная водная вытяжка, а также вытяжка с разбавлением 1:1.

Таблица 5.9 – Результаты биотестирования с использованием *Daphnia Magna* Straus

Опыт	Количество выживших дафний, шт			Усреднённое значение	Выжившие особи, %
	1	2	3		
Контроль	10	10	10	10,0	100
Разбавленная	9	9	10	9,3	93,3
1:1	9	10	10	9,7	96,7
1:3	10	10	10	10,0	100
1:7	10	10	10	10,0	100
1:15	10	10	10	10,0	100

Контрольной средой выступала культивационная вода, отстоянная в течение 4 ч. Объём каждой пробы составлял 50 дм<sup>3</sup>, все пробы дополнительно аэрировались компрессором. В качестве биообъекта использовались двухдневные дафнии, плотность посадки составляла 10 особей на каждую пробу. Во время эксперимента дафний не кормили.

Результаты биотестирования с использованием *Daphnia magna* Straus показали отсутствие токсического воздействия. Продолжительность эксперимента составляла 96 ч.

В главе предложена схема очистки, которая состоит из: усреднителя, центробежного насоса, винтового питателя, смесителя, вертикального отстойника. Подобрано основное оборудование.

С целью утилизации осадка водоочистки исследована возможность использования осадка в качестве выгорающей порообразующей добавки к глиняным смесям при производстве керамического кирпича. Установлено, что добавка шлама водоочистки до 15 % масс. увеличивает порообразование, что приводит к снижению удельной плотности изделий на 27,7 % и практически не приводит к снижению прочности.

Была исследована предполагаемая экологическая опасность керамических изделий с добавкой  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  - содержащего шлама. Определялась токсичность водных вытяжек из материала керамических

изделий методом биотестирования. При биотестировании с помощью *Allium* *Sera* в качестве тест-объекта установлено, что полученные образцы не оказывают токсического действия.

Эксперименты с использованием *Dalhnia Magna* в качестве тест-объекта подтвердили отсутствие токсического действия.

## 6. РАСЧЁТ ПРЕДОТВРАЩЁННОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО УЩЕРБА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

### 6.1. Оценка предотвращенного экологического ущерба

Сброс осуществляется в р. Северский Донец, величина УКИЗВ 4,24; класс качества воды 4а, грязная. Категория водного объекта – рыбохозяйственная.

Для оценки предотвращенного экологического ущерба используются региональные показатели, представляющие собой удельные стоимостные оценки ущерба в расчете на одну условную тонну загрязняющего вещества, поступающего в водный объект со сточными водами.

Предварительный экологический ущерб водным ресурсам рассчитывается по формуле [148].

Значение коэффициента  $K_{вг}$ , учитывающего природно-климатические условия, приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Значение коэффициента  $K_{вг}$

№	Месяцы	$K_{вг}$
1	Декабрь, январь, февраль	1,15
2	Март, апрель, май	1,25
3	Июнь, Июль, август	1,10
4	Сентябрь, октябрь, ноябрь	1,15

Длительность сброса в каждом квартале составляет 2190 часов.

$K_{из}$  – коэффициент, учитывающий интенсивность негативного воздействия вредных веществ на водный объект, определяется по таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Коэффициент учета интенсивности загрязнения

Кратность превышения фоновых концентраций	Коэффициент $K_{из}$
Превышение до 10 раз	1
Превышение от 10 до 50 раз	2
Превышение более 50 раз	5
Для БП $K_5$ при превышении n раз	5

Таксы для исчисления размера вреда от сброса загрязненных веществ в водные объекты указаны в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Таксы для исчисления размера вреда

№	Вещества с ПДК в интервале, мг/дм <sup>3</sup>	Н <sub>і</sub> , тыс. руб/т
1	>40	5
2	5,0-39,9	10
3	2,0-4,9	170
4	0,2-1,9	280
5	0,06-0,19	510
6	0,02-0,05	670
7	0,006-0,019	4350
8	0,003-0,005	4800
9	Менее 0,001-0,0007	240100
10	Взвешенные вещества	30

## 6.2. Расчет параметров М<sub>і</sub>

Принятое к расчету количество сточных вод – 4380 м<sup>3</sup>/год, 0,5 м<sup>3</sup>/час. Состав исходных сточных вод перед очисткой, мг/дм<sup>3</sup>: взвешенные вещества – 48; ионы Ni<sup>2+</sup> – 0,64; ионы Cu<sup>2+</sup> – 0,59.

Объект, принимающий сточные воды – р. Северский Донец.

Фоновые концентрации в р. Северский Донец указаны в таблице 6.4.

Таблица 6.4 – Концентрации веществ

№	Ингредиенты	Ед. измер.	Концентрации	Фон	ПДК <sub>(р.х)</sub>	Превышение
1	Взвешенные вещества	мг/дм <sup>3</sup>	48,0	26,0	+ 0,25	в 1,83 раза
2	Ni <sup>2+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	0,64	0,017	0,01	в 64 раза
3	Cu <sup>2+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	0,59	0,0012	0,001	в 590 раз

Расчет массы сбрасываемых веществ рассчитывали в соответствии с [148]. Результаты расчетов сведены в таблицу 6.5.

Таблица 6.5 – Значение  $M_i$  (в квартал)

№	Ингредиенты	Значение, т/квартал	Интервал ПДК	$N_i$ тыс. руб./т
1	$M_i$ взвешенных веществ	52,16	5,0-39,9	10
2	$M_i$ по $Ni^{2+}$	1,51	0,006-0,019	4350
3	$M_i$ по $Cu^{2+}$	1,41	0,001-0,0007	240100

### 6.3. Расчёт платы за сброс загрязняющих веществ по сезонам

Для расчёта необходимо установить значения коэффициента  $K_{из}$ , учитывающего интенсивность негативного воздействия. Значение  $K_{из}$ , установленные исходя из кратности превышения  $C_d$  акт над  $C_{док}$  (таблица 6.6).

Таблица 6.6 – Кратность превышения и значения  $K_{из}$ 

№ п/п	Вещества	Кратность превышения $n$ , раз	$K_{из}$
1.	Взвешенные вещества	1,82	1
2.	$Ni^{2+}$	64	5
3.	$Cu^{2+}$	590	5

### Расчёт ущерба по веществам за месяцы: декабрь, январь, февраль

$$K_{вг}=1,15; K_{в}=1,29.$$

Взвешенные вещества:  $Y=1,15 \cdot 1,29 \cdot 10 \cdot 0,0238 \cdot 1 = 0,353$  тыс. руб.

$Ni^{2+}$ :  $Y=1,15 \cdot 1,29 \cdot 4350 \cdot 689 \cdot 10^{-6} \cdot 5 = 22,23$  тыс. руб.

$Cu^{2+}$ :  $Y=1,15 \cdot 1,29 \cdot 240100 \cdot 644 \cdot 10^{-6} \cdot 5 = 1146,93$  тыс. руб.

Сводная таблица 6.7 размеров платы за наносимый ущерб представлена ниже.

Таблица 6.7 – Сводная таблица размеров ущерба за декабрь, январь, февраль

№	Вещества	Размер платы, тыс. руб.
1.	Взвешенные вещества	0,353
2.	$Ni^{2+}$	22,23
3.	$Cu^{2+}$	1146,93
Итого		1169,513

### Расчёт ущерба по веществам за март, апрель, май

$$K_{\text{вг}} = 1,25; K_{\text{в}} = 1,29.$$

Взвешенные вещества:  $Y = 1,25 \cdot 1,29 \cdot 10 \cdot 0,0238 \cdot 1 = 0,384$  тыс. руб.

$\text{Ni}^{2+}$ :  $Y = 1,25 \cdot 1,29 \cdot 4350 \cdot 689 \cdot 10^{-6} \cdot 5 = 24,16$  тыс. руб.

$\text{Cu}^{2+}$ :  $Y = 1,25 \cdot 1,29 \cdot 240100 \cdot 644 \cdot 10^{-6} \cdot 5 = 1246,66$  тыс. руб.

Результаты расчетов сведены в таблицу 6.8.

Таблица 6.8 – Размеры ущерба за март, апрель, май

№п/п	Вещества	Размеры ущерба, тыс. руб.
1	Взв. вещества	0,384
2	$\text{Ni}^{2+}$	24,16
3	$\text{Cu}^{2+}$	1246,66
Итого:		1271,204

### Расчет ущерба за июнь, июль, август

$$K_{\text{вг}} = 1,10; K_{\text{в}} = 1,29.$$

Расчет ущерба проводили аналогично представленному ранее, результаты представлены в таблице 6.9.

Таблица 6.9 – Размеры ущерба за июнь, июль, август

№ п/п	Вещества	Размеры ущерба, тыс. руб.
1	Взв. вещества	0,338
2	$\text{Ni}^{2+}$	21,26
3	$\text{Cu}^{2+}$	1097,06
Итого:		1118,658

### Расчет ущерба за сентябрь, октябрь, ноябрь

$$K_{\text{вг}} = 1,15; K_{\text{в}} = 1,29.$$

В связи с тем, что величина  $K_{\text{вг}}$  за данный период и за месяцы декабрь, январь, февраль совпадают, величина ущерба за эти месяцы составит 1169,513 тыс. руб.

Сумма ущерба за год от сброса сточных вод, не прошедших очистку, складывается путем прибавления рассчитанных ущербов отдельно по кварталам:

$$Y_{\Sigma} = 1169,513 + 1271,204 + 1118,658 + 1169,513 = 4728,888 \text{ тыс. руб/год}$$

### **Расчет ущерба, наносимого водному объекту сточными водами, прошедшими очистку**

Состав сточных вод после 1 степени очистки показан в таблице 6.10.

Таблица 6.10 – Состав сточных вод после 1 степени очистки, мг/дм<sup>3</sup>

№ п/п	Вещества	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>	Эффекты очистки, %	Концентрация после очистки
1	Взв. вещества	48,0	94,8	2,5
2	Ni <sup>2+</sup>	0,64	98,3	0,011
3	Cu <sup>2+</sup>	0,59	99,8	0,0012

Таким образом, принятые к расчету концентрации загрязненных веществ в сточных водах составляют, мг/дм<sup>3</sup>:

$$\text{Взв. вещества} - 2,5; \text{Ni}^{2+} - 0,011; \text{Cu}^{2+} - 0,0012$$

Расчет ущерба по веществам производили аналогично описанным выше примерам согласно сезонам года.

Расчет параметра  $M_i$  после очистки

Взвешенные вещества:  $M_i = 1095(2,5 - 26,25) \cdot 2190 \cdot 10^{-6}$  расчет не имеет смысла

$$\text{Ni}^{2+}: M_i = 1095(0,011 - 0,01) \cdot 2190 \cdot 10^{-6} = 0,00239 \text{ т.}$$

$$\text{Cu}^{2+}: M_i = 1095(0,0012 - 0,001) \cdot 2190 \cdot 10^{-6} = 0,000239 \text{ т.}$$

### **Ущерб, наносимый в декабре, январе, феврале (после очистки)**

$$K_{\text{вр}} = 1,15$$

Взвешенные вещества: нет превышения.

$$\text{Ni}^{2+}: Y = 1,15 \cdot 0,00239 \cdot 670 \cdot 1 \cdot 1,29 = 2,376 \text{ тыс. руб.}$$

$$\text{Cu}^{2+}: Y = 1,15 \cdot 0,000239 \cdot 240100 \cdot 1 \cdot 1,29 = 85,12 \text{ тыс. руб.}$$

Результаты расчетов сведены в таблицу 6.11.

Таблица 6.11 – Ущерб за декабрь, январь, февраль (после очистки)

№	Вещества	Размеры ущерба, тыс. руб.
1	Взв. вещества	-
2	Ni <sup>2+</sup>	2,376
3	Cu <sup>2+</sup>	85,12
Итого:		87,496

**Ущерб, наносимый в марте, апреле, мае (после очистки)**

$$K_{\text{вг}}=1,25$$

Взвешенные вещества: нет превышения

$$\text{Ni}^{2+}: \quad Y=1,25 \cdot 670 \cdot 0,00239 \cdot 1 \cdot 1,29=2,58 \text{ тыс. руб.}$$

$$\text{Cu}^{2+}: \quad Y=1,25 \cdot 240100 \cdot 0,000239 \cdot 1 \cdot 1,29=92,53 \text{ тыс. руб.}$$

Результаты расчетов сведены в таблицу 6.12.

Таблица 6.12 – Ущерб за март, апрель, май (после очистки)

№	Вещества	Размеры ущерба, тыс. руб.
1	Взв. вещества	-
2	Ni <sup>2+</sup>	2,58
3	Cu <sup>2+</sup>	92,53
Итого:		95,11

**Ущерб, наносимый в июне, июле, августе (после очистки)**

$$K_{\text{вг}}=1,1$$

Взвешенные вещества: нет превышения

$$\text{Ni}^{2+}: \quad Y=1,1 \cdot 670 \cdot 0,00239 \cdot 1 \cdot 1,29=2,27 \text{ тыс. руб}$$

$$\text{Cu}^{2+}: \quad Y=1,1 \cdot 240100 \cdot 0,000239 \cdot 1 \cdot 1,29=81,43 \text{ тыс. руб}$$

Результаты расчетов сведены в таблицу 6.13.

Таблица 6.13 – Ущерб за июнь, июль, август

№ п/п	Вещества	Размеры ущерба, тыс. руб.
1	Взвешенные вещества	-
2	Ni <sup>2+</sup>	2,27
3	Cu <sup>2+</sup>	81,43
Итого:		83,7

### Ущерб, наносимый в сентябре, октябре, ноябре (после очистки)

$$K_{\text{вг}}=1,15$$

В связи с тем, что  $K_{\text{вг}}$  в сентябре, октябре и ноябре равен величине  $K_{\text{вг}}$  в декабре, январе и феврале, примем величину наносимого ущерба, равную 87,496 тыс. руб.

Вычислим размер ущерба, наносимого водному объекту при сбросе сточных вод после очистки.

$$U_{\text{п}}=87,496+95,11+83,7+87,496=353,802 \text{ тыс. руб/год}$$

Тогда предотвращенный ущерб при сбросе очищенных сточных вод составляет:

$$\Delta U=U_{\text{до}}-U_{\text{п}}=4728,888 -353,802 =4375,086 \text{ тыс. руб/год.}$$

Результаты расчетов представлены в таблице 6.14.

Таблица 6.14 – Предотвращенный экологический ущерб (итоговые данные\*)

№	Месяцы	Величина ущерба, тыс. руб.
1	До очистки	
2	Декабрь, январь, февраль	1169,513
3	Март, апрель, май	1271,204
4	Июнь, июль, август	1118,658
5	Сентябрь, октябрь, ноябрь	1169,513
6	Итого	4728,888
7	После очистки	
8	Декабрь, январь, февраль	87,496
9	Март, апрель, май	95,11
10	Июнь, июль, август	83,7
11	Сентябрь, октябрь, ноябрь	87,496
12	Итого	353,802
13	$\Delta U$	4375,086

\* Расчет выполнен на расход сточных вод 4380 м<sup>3</sup>/год.

Исходя из выполненных расчетов, предотвращенный экологический ущерб составит около 4 млн руб/год.

В главе приведен расчет предотвращенного экологического ущерба от

загрязнения природного водного объекта сточными водами путем сброса более качественно очищенными сточными водами предприятия. С учетом региональных показателей предотвращенный экологический ущерб составляет около 4 млн руб/год.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ получения СМ из шлама производства гофротары, пригодных к использованию в водоочистке, определены условия тепловой модификации реагента, при которых достигаются наилучшие сорбционные показатели: температура термообработки шлама – 250 °С, длительность – 30 мин.

2. Исследованы физико-химические свойства нативного и термомодифицированного образцов ШОПГ. Установлено, что ШОПГ обладает развитой структурой поверхности, содержит множество волокон целлюлозы, характеризующихся большим количеством функциональных групп ОН, способных к образованию химических связей с различными поллютантами (ионы металлов, красители).

3. Выявлен механизм сорбционных процессов на ШОПГ по ионам  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , красителю марки "Метиленовый голубой". Установлено, что максимальная сорбционная емкость ШОПГ, термообработанного при температуре 250 °С, составляет 1,174 ммоль/г по МГ; 1,56 ммоль/г – по ионам  $\text{Cu}^{2+}$  и 1,782 ммоль/г – по ионам  $\text{Ni}^{2+}$ . Выявлено, что процесс адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и МГ носит смешанно-диффузионный характер, т.к. коэффициент Био (Bi) для исследуемых загрязнителей лежит в интервале 1,7 – 2,3. Рассчитаны термодинамические параметры (E,  $\Delta G^\circ$ ) процессов адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и красителя МГ термообработанным ШОПГ. Определено, что преобладающей природой процесса является физическая адсорбция, процесс протекает спонтанно. Доказано, что термообработка нативного материала ШОПГ приводит к возрастанию эффективности очистки с помощью ШОПГ<sub>250</sub> в 1,4 раза по МГ, в 2,5 раз по ионам  $\text{Ni}^{2+}$  и в 2,3 раза по ионам  $\text{Cu}^{2+}$ .

4. Методом многофакторного планирования эксперимента определена эффективность очистки модельных растворов с помощью разработанного СМ – ШОПГ<sub>250</sub> в зависимости от различных технологических условий – температуры обжига ШОПГ; добавки ШОПГ<sub>250</sub>; длительности контакта

ШОПГ с водной средой. Подобраны условия проведения процесса адсорбции: доза ШОПГ – 4 г/дм<sup>3</sup>, длительность контакта – 20 мин; температура водной среды – 40 °С, при которых достигается наибольшая эффективности извлечения исследуемых загрязняющих веществ.

5. Разработана принципиальная технологическая схема очистки сточных вод с помощью ШОПГ<sub>250</sub>; проведен расчет основных аппаратов. В качестве способа утилизации отработанного ШОПГ предложено добавлять его в глиняные смеси при производстве керамического кирпича в количестве 15 мас.%, что увеличивает пористость кирпича и уменьшает его удельную плотность при высокой прочности. Дан расчет предотвращенного экологического ущерба, составляющего около 4 млн. руб./год.

**Перспективы дальнейшей разработки темы** состоят в исследовании и внедрении полученного материала ШОПГ<sub>250</sub> на основании модифицированного шлама ООО «Гофротара» (г. Белгород) в технологиях очистки сточных вод от различных органических и неорганических загрязняющих веществ.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ШОПГ – шламовый отход производства гофротары;

СМ – сорбционный материал;

СВ – сточные воды;

ШОПГ<sub>исх</sub> – шламовый отход производства гофротары исходный;

ШОПГ<sub>250</sub> – шламовый отход производства гофротары, термообработанный при 250 °С;

ИТМ – ионы тяжелых металлов;

МГ – метиленовый голубой;

ХПК – химическое потребление кислорода;

ТКО – твердые коммунальные отходы.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Российский статистический ежегодник 2023.: стат. сб. – М.: Росстат, 2023. – 701 с.
2. Воронцова Е.А. Анализ российского рынка бумаги и бумажных изделий / Е.А. Воронцова // Вопросы студенческой науки. – 2020. – № 2. – С. 7-12 с.
3. Промышленное производство в России. 2023: стат. сб. – М.: Росстат, 2023. – 259 с.
4. Иевлева Е.С. Образование волокнистых отходов при производстве гофрированной бумаги / Е.С. Иевлева, Ю.С. Воронина, С.В. Свергузова // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология: сб. мат. Международной научной конференции (Алушта-Белгород, 30 мая-3 июня 2022 г.). – Белгород: изд-во БГТУ, 2022. – С. 21-26.
5. Свергузова С.В. Целлюлозосодержащий отход производства гофротары как сорбционный материал для водоочистки / С.В. Свергузова, Е.С. Иевлева, И.Г. Шайхиев, Ю.С. Воронина // Деревообрабатывающая промышленность. – 2024. – № 2. – С. 66-76.
6. Свергузова С.В. Целлюлозосодержащие отходы промышленности – ценное сырье для получения сорбционных материалов / С.В. Свергузова, Е.С. Антюфеева, Р.Р. Гафаров, Е.С. Иевлева // Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире: мат. Всероссийской научной конференции с международным участие молодых ученых и специалистов (Казань, 18-19 марта 2021г.). – Казань: изд-во КНИТУ, 2021. – С. 429-433.
7. Свергузова С.В. Использование отхода переработки макулатуры в качестве сорбционного материала для удаления красителя "метиленовый голубой" из модельных растворов / С.В. Свергузова, Ж.А. Сапронова,

И.Г. Шайхиев, Ю.С. Воронина, Е.С. Иевлева // Российский химический журнал. – 2023. – Т. 67. – № 2. – С. 67-73.

8. Свергузова С.В. Термические превращения при температурной модификации целлюлозосодержащего отхода ООО "Гофротара" / С.В. Свергузова, Е.С. Иевлева, Ю.С. Воронина // Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности: сб. мат. Всероссийской научной конференции с международным участием молодых ученых и специалистов. – Казань: изд-во КНИТУ, 2023. – С. 789-794.

9. Свергузова С.В. Исследования сорбционных свойств отходов производства гофротары / С.В. Свергузова, Е.С. Иевлева, Р.Р. Гафаров, В.В. Жабский // Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире: мат. Всероссийской научной конференции с международным участием молодых ученых и специалистов (Казань, 18-19 марта 2021г.). – Казань: изд-во КНИТУ, 2021. – С. 437-441.

10. Свергузова С.В. Использование шлама производства гофротары для очистки растворов от красителя "метиленовый голубой" / С.В. Свергузова, Е.С. Иевлева, Р.Р. Гафаров, В.В. Жабский // Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире: мат. Всероссийской научной конференции с международным участием молодых ученых и специалистов (Казань, 18-19 марта 2021г.). – Казань: изд-во КНИТУ, 2021. – С. 442-447.

11. Свергузова С.В. Получение эффективного сорбционного материала на основе термически модифицированного отхода производства гофротары / С.В. Свергузова, Е.С. Иевлева // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология: сб. мат. Международной научной конференции (Алушта-Белгород, 1-5 июня 2021 г.). – Белгород: изд-во БГТУ, 2021. – С. 286-290.

12. Сырье для целлюлозно-бумажного производства [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.chemfive.info/news/syre\\_dlja\\_/2013-](http://www.chemfive.info/news/syre_dlja_/2013-)

09-12-125.

13. Ek M. Pulp and Paper Chemistry and Technology. Volume 1. Wood Chemistry and Wood Biotechnology / M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson. – Walter de Gruyter GmbH & Co. – 2009. – 320 p.

14. Технология целлюлозно-бумажного производства: справ. материалы. Т.1. Сырье и производство полуфабрикатов // СПб.: Политехника. – 2003. – 633 с.

15. Viikari L. Biotechnology in the Pulp and Paper Industry / L. Viikari, R. Lantto // Elsevier Science. Trends in pulp and paper biotechnology. – 2002. – p. 1-5.

16. Макулатура – основное сырье бумажной промышленности XXI века [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://pressmax.ru/articles/29/2341>.

17. Целлюлозно-бумажная промышленность [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://studme.org/20030323/ekonomika/tsellyulozno-bumazhnaya\\_promyshlennost](https://studme.org/20030323/ekonomika/tsellyulozno-bumazhnaya_promyshlennost).

18. Казаков Б.А. География и экономика видов деятельности. Основы промышленных производств: учеб. пособие / Б.А. Казаков // Пермь: Перм. гос. нац. исслед. ун-т. – 2017. – 248 с.

19. Дудкин М.С. Гемичеселлюлозы / М.С. Дудкин, В.С. Громов, Н.А. Ведерников // Рига: Зинатне, 1991. – 488 с.

20. Вольф И.В. Химия и микробиология природных и сточных вод / И.В. Вольф, Н.И. Ткаченко // Ленинград: Изд. ЛГУ, 1973. – 239 с.

21. Vajpai P. Biotechnology for Pulp and Paper Processing / P. Vajpai // Springer Science+Business Media. – 2012. – 426 p.

22. Сульфатный процесс [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/1383362>.

23. Технология переработки древесины: получение технической целлюлозы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://studbooks.net/1864363/tovarovedenie/tehnologiya\\_pererabotki\\_drevesiny\\_poluchenie\\_tehnicheskoy\\_tsellyulozy](https://studbooks.net/1864363/tovarovedenie/tehnologiya_pererabotki_drevesiny_poluchenie_tehnicheskoy_tsellyulozy).

24. Пестова Н.Ф. Технология бумаги и картона / Н.Ф. Пестова // Сыктывкар: СЛИ, 2013. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://lib.sfi.komi.com>.

25. Целлюлозно-бумажная промышленность [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://studfile.net/preview/6761245>.

26. Ставская Э.А. Анализ способов утилизации отходов в системе тароупаковочного комплекса / Э.А. Ставская // Вестник ЮРГТУ (НПИ). – 2011. – № 4. – С. 123-128.

27. Abushammala H. On the conversion of paper waste and rejects into high-value materials and energy / H. Abushammala, M.A. Masood, S.T. Ghulam, J. Mao // Sustainability. – 2023. – Vol. 15. – Article 6915. – P. 1-21.

28. Peretz R. Making cardboard and paper recycling more sustainable: Recycled paper sludge for energy production and water-treatment applications / R. Peretz, H. Mamane, E. Wissotzky, E. Sterenzon, Y. Gerchman // Waste and Biomass Valorization. – 2021. – Vol. 12. – P. 1599-1608.

29. Grebenkin A.N. Use of fibrous and mineral pulp and paper wastes as sorbents for spilled oil products / A.N. Grebenkin, E.L. Akim, A.A. Grebenkin, A.A. Pekarets, A.V. Demidov // Fibre Chemistry. – 2021. – Vol. 53. – P. 82-87.

30. Ruello J.L.A. Microwave-induced fabrication of fiber-reinforced adsorbent from waste cardboard and chitosan for effective dye removal / J.L.A. Ruello, H. Kim // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2022. – Vol. 10. – No 6. – Article 108724. – P. 1-11.

31. Liugè M. Experimental studies on the removal of textile dyes from artificially contaminated water using sorbent synthesized from paper waste / M. Liugè, D. Paliulis, V. Šerevičienė // 2022 International Conference and Utility Exhibition on Energy, Environment and Climate Change (ICUE). – 2022. – P.1. – 7 p.

32. Осипова Н.А. Тяжелые металлы в почве и овощах как фактор риска для здоровья человека / Н.А. Осипова, Е.Г. Языков, Е.П. Янкович // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8. – Ч. 3. – С. 681-686.

33. Raithel H.J. Toxicity and carcinogenicity of nickel and its compounds. A review of the current status (author's transl) / H.J. Raithel, K.H.Schaller // Zentralblatt fur Bakteriologie, Mikrobiologie und Hygiene. 1. Abt. Originale B, Hygiene. – 1981. – Vol. 173. – No 1-2. – P. 63-91.

34. Яковлева М.Н. Генотоксические эффекты соединений никеля и возможности модификации никель-индуцированного мутагенеза в клетках человека / М.Н. Яковлева, Е.В. Перминова // Токсикологический вестник. – 2007. – № 4. – С. 19-22.

35. Juela Quintuña D.M. Promising adsorptive materials derived from agricultural and industrial wastes for antibiotic removal: a comprehensive review/ D.M. Juela Quintuña // Separation and Purification Technology. – 2022. – Vol. 284. – Article 120286. – P. 1-29.

36. Kausar A. Cellulose-based materials and their adsorptive removal efficiency for dyes: a review / A. Kausar, S.T. Zohra, S. Ijaz, M. Iqbal, J. Iqbal, I. Bibi, S. Nouren, N. El Messaoudi, A. Nazir // International Journal of Biological Macromolecules. – 2023. – Vol. 224. – P. 1337-1355.

37. Rocky M.M.H. Cellulose-based materials for scavenging toxic and precious metals from water and wastewater: A review / M.M.H. Rocky, I.M. Rahman, F.B. Biswas, S. Rahman, M. Endo, K.H. Wong, A.S. Mashio, H. Hasegawa // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 472. – Article 144677. – P. 1-28.

38. Jiang Z. Application of biodegradable cellulose-based biomass materials in wastewater treatment / Z. Jiang, S.H. Ho, X. Wang, Y. Li, C. Wang // Environmental Pollution. – 2021. – Vol. 290. – Article 118087. – P. 1-9.

39. Jamshaid A. Cellulose-based materials for the removal of heavy metals from wastewater – an overview / A. Jamshaid, A. Hamid, N. Muhammad, A. Naseer, M. Ghauri, J. Iqbal, S. Rafiq, N.S. Shah // ChemBioEng Reviews. – 2017. – Vol. 4. – No 4. – P. 240-256.

40. Shi R.J. Multifunctional cellulose and cellulose-based (nano) composite adsorbents / R.J. Shi, T. Wang, J.Q. Lang, N. Zhou, M.G. Ma // Frontiers in

Bioengineering and Biotechnology. – 2022. – Vol. 10. – Article 891034. – P. 1-14.

41. Peng B. Cellulose-based materials in wastewater treatment of petroleum industry / B. Peng, Z. Ya, X. Wan, M. Crombee, D.G. Sweene // Green Energy & Environment. – 2020. – Vol. 5. – No 1. – P. 37-49.

42. Nguyen T.T. Modified methods of oil cleanup with cellulose-based adsorbents: a review / T.T. Nguyen, N.D. Loc, T. Van Nam // Vietnam Journal of Hydrometeorology. – 2023. – Vol. 14. – P. 96-120.

43. Степанова С.В. Очистка модельных стоков, содержащих ионы тяжелых металлов, шелухой пшеницы / С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, С.В. Свергузова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 6. – С. 183-186.

44. Nag S. Cellulose-based adsorbents for heavy metal removal / S. Nag, S. Biswas // Green Adsorbents to Remove Metals, Dyes and Boron from Polluted Water. – 2021. – P. 113-142.

45. Ellwood E.L. Properties of american beech in tension and compression perpendicular to the grain and their relation to drying / E.L. Ellwood // Yale Univ., School of Forestry. Bull. – 1954. – № 61.

46. Chan R.W.C. Kinetics of dielectric-loss microwave degradation of polymers: lignin / R.W.C. Chan, B.B. Krieger // Journal of Applied Polymer Science 26.5 – 1981. – P 1533-1553.

47. Elder T.J. Pyrolysis of lignocellulosic materials. Phenolic cornu luent of a wood pyrolytic oil / T.J. Elder, E.J. Soltes // Wood and Fiber. – 1980. – V. 12. – N 4. – P. 217-226.

48. Cardwell R.D. Thermogravimetric analysis of pulp. Kinetic treatment of dynamic pyrolysis of papermaking pulps / R.D. Cardwell, P. Luner // Tappi. – 1978. – V. 61, N 8. – P. 81-84.

49. Capart R. Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose / R. Capart, L. Khezami, A.K. Burnham // Thermochemica Acta 417.1. – 2004. – P. 79-89.

50. Чудинов Б.С. Вода в древесине / Б.С. Чудинов; отв. ред.

В. А. Баженов. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-нис, 1984. – 270 с.

51. Валеев И.А. Комплексная переработка всей биомассы деревьев в местах лесоразработок / И.А. Валеев, Р.Г. Сафин, В.Н. Башкиров // Химико-лесной комплекс: сб. статей. – Красноярск, 2002. – С. 146-147.

52. Дикерсон Р. Основные законы химии / Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт. – М.: Мир, 1982. – Т. 2. – 620 с.

53. Доброхотов И.Н. Расчет газогенераторов и генераторного процесса / И.Н. Доброхотов // Петроград. "Северо-Западное промышленное бюро В.С.Н.Х.". – 1922. – 34 с.

54. Свергузова С.В. Адсорбционные свойства пыли электросталеплавильного производства / С.В. Свергузова, Л.А. Порожнюк, И.Г. Шайхиев, Д.Ю. Ипанов, В.Д. Мухачева // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 7. – С. 92-94.

55. Sverguzova S.V. Coagulant on the base of industrial ferriferous waste for the preliminary treatment of multi-component sewage / S.V. Sverguzova, Zh.A. Sapronova, A.V. Svyatchenko, E.V. Fomina, A.A. Malysheva // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 552. – 2019. – 9 p.

56. Sapronova Zh.A. Physical and Chemical Features of Aqueous Media Treatment Process from Components of Cow Milk with a Milled Waste of Corn / Zh.A. Sapronova, S.V. Sverguzova, A.K. Aksenov, E.V. Fomina // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – 272. – 7 p.

57. Shah A.H. Removal of chromium from aqueous solution by porous  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6@ \text{BiOCl}$  nanostructure / A.H. Shah, W. Gu, Z.U. Abideen, F. Teng // Journal of Solid-State Chemistry. – 2020. – No. 292. – P. 121719.

58. Gao Y. Biodegradation and decolorization of dye wastewater: a review / Y. Gao, B. Yang, Q. Wang // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science – 2018. – V. 178. – P. 012013.

59. Gunturu B. Decolorisation of Basic Textile Dye from Aqueous Solutions using a Biosorbent derived from *Thespesia populnea* used Biomass / B. Gunturu, N.R. Palukuri, R. Sahadevan // IOP Conf. Series: Materials Science and

Engineering. – 2018. – V. 330. – P. 012036.

60. Sivamani S. Removal of dyes from wastewater using adsorption – a review / S. Sivamani, G.B. Leena // International Journal of BioSciences and Technology. – 2009. – No. 2(4). – P. 47–51.

61. Saprionova Zh. Sewage treatment in megacities by modified chestnut tree waste / Zh. Saprionova, S. Sverguzova, K. Sulim, A. Svyatchenko, E. Chebotaeva // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 365. – 2018. – 6 p.

62. Taha N.A. Magnetic peanut hulls for methylene blue dye removal: isotherm and kinetic study / N.A. Taha, A. El-Maghraby // Global NEST Journal. – 2016. – Vol 18, No 1. – pp 25-37.

63. Теплая Г.А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды / Г.А. Теплая // Астраханский вестник экологического образования. – 2013. – № 1(23). – С. 182-192.

64. Чикенева И.В. Последствия влияния тяжелых металлов на окружающую среду в зоне воздействия промышленных предприятий / И.В. Чикенева // Концепт. – 2013. – № 12.

65. Барышников И.И. Тяжелые металлы в окружающей среде – проблема экологической токсикологии / И.И. Барышников // Экологическая химия. – 1997. – № 6. – С.102-105.

66. Белоногова Ю.В. Экологические последствия влияния тяжелых металлов на гидробионтов: автореф. дис... канд. биол. наук. / Ю.В. Белоногова. – Волгоград. 1999. – 22 с.

67. Илялетдинов А.Н. Микробиология превращения металлов / А.Н. Илялетдинов. – А-Ата.: Наука, 1982. – 268 с.

68. Ильин В.И. Минимизация негативного воздействия гальванического производства на окружающую среду / В.И. Ильин, А.Ф. Губин // Астраханский вестник экологического образования. – 2014. – № 3(29). – С. 55-60.

69. Долина Л.Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов / Л.Ф. Долина. – Днепропетровск:

Континент, 2008. – 254 с.

70. Violante A. Biophysico-chemical processes of heavy metals and metalloids in soil environments / A. Violante, P.M. Huang, G. M. Gadd // A John Wiley & Sons, Inc., publication. – 2008. – 631 p.

71. Шилова Н.А. Влияние тяжелых металлов на представителей пресноводного фито- и зоопланктона в условиях засоления. Дисс...канд. биол. наук: 03.02.08 / Н.А. Шилова. – Саратов, 2014. – 126 с.

72. Hubbard A. Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation / A. Hubbard // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – Volume 291. – Issue 1. – P. 307.

73. Свергузова С.В. Извлечение ионов цинка из растворов пылью производства строительных материалов / С.В. Свергузова, Ю.Н. Малахатка, А.В. Шамшуров // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 3. – С. 175–177.

74. Свергузова С.В. Эффективность очистки сточных вод гальванического производства адсорбционным методом / С.В. Свергузова, М.С. Мальованый, Г.В. Сакалова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 4. – С. 153-156.

75. Свергузова С.В. Очистка модельных стоков, содержащих ионы тяжелых металлов, шелухой пшеницы / С.В. Свергузова, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 6. – С. 183-186.

76. Брусницына Л.А. Извлечение тяжелых цветных металлов из промышленных стоков и их утилизация из технологических растворов / Л.А. Брусницына, С.М. Мурзин // Техносферная безопасность. – 2016. – № 3. – 5 с.

77. Гимаева А.Р. Сорбция ионов тяжёлых металлов из воды активированными углеродными сорбентами / А.Р. Гимаева, Э.Р. Валинурова, Д.К. Игдавлетова, Ф.Х. Кудашева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т.11. – № 3. – С. 350-356.

78. Шаймарданова А.Ш. Очистка вод от ионов железа

модифицированными сорбционными материалами на основе листового опада: Дисс....канд. техн. наук:03.02.08 / А.Ш. Шаймарданова. – Казань, 2017. – 183 с.

79. Когановский А.В. Очистка промышленных сточных вод / А.В. Когановский, Л.А. Кульский, Е.В. Сотникова, В.Л. Шмарчук // Техніка. – 1974. – 257 с.

80. Игнаткина Д.О. Разработка технологии очистки многокомпонентных сточных вод предприятия табачной промышленности. Дисс...канд. техн. наук.: 05.23.04 / Д.О. Игнаткина. – Волгоград, 2019. – 138с.

81. Хиршиева И.В. Интенсификация процесса коагуляции при очистке маломутных цветных вод. Дисс...канд. техн. наук.: 05.23.04 / И.В. Хиршиева. – Санкт-Петербург, 2014. – 188 с.

82. Исхакова Р.Я. Очистка сточных вод предприятий химической промышленности карбонатным шламом (на примере ОАО "Казанский завод синтетического каучука"). Дисс...канд. техн. наук.: 03.02.08 / Р.Я. Исхакова.– Казань, 2014. – 136 с.

83. Sapronova Zh. A. About a Possibility of Usage of Sugar Beet Industrial CarbonateContaining Byproducts in Dry Construction Mixtures and Oil Paints Manufacturing / Zh.A. Sapronova, S.V. Sverguzova and A.V. Svyatchenko // Solid State Phenomena. – Vol. 284. – Pp 899-904.

84. Sapronova Zh.A. Carbonate-containing precipitate of sugar production from sugar beet as filler for polymer concrete / Zh.A. Sapronova, S.V. Sverguzova, E.V. Fomina, E. Fokina // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering - XXI International Scientific Conference on Advanced in Civil Engineering "Construction - The Formation of Living Environment" (FORM 2018) (25-27 April 2018, Moscow). – Vol. 365. – 032042 – 7 p.

85. Sverguzova S.V. The use of expanded clay dust in paint manufacturing / S.V. Sverguzova, Zh.A. Sapronova, Yu.L. Starostina, E.A. Belovodskiy // IOP Conference series: Earth And Environmental science - 3rd International Conference Environment and Sustainable Development of Territories: Ecological

Challenges of the 21st Century (27–29 September 2017, Kazan). – 2018. – Vol. 107. – 012078. – 6 p.

86. Чиркова В.С. Сорбенты на основе отходов агропромышленного комплекса для очистки сточных вод / В.С. Чиркова, Н.А. Собгайда, Ф.А. Рзазаде // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – № 20. – С. 263-266.

87. Ульянова В.В. Адсорбенты на основе отхода машиностроительного предприятия / В.В. Ульянова, Н.А. Собгайда, С.В. Степанова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 22. – С. 107-110.

88. Sapronova, Zh.A. Nanocomposite carbon-bearing sorption material / Zh.A. Sapronova, S.V. Svergunova, E.V. Fomina // Advances in Engineering Research. – 2017. – Vol. 133. – P. 728-733.

89. Фетисов Р.О. Сорбционная очистка сточных вод от СПАВ отходом производства сахарной промышленности – сатурационным осадком. Дисс..канд.техн. наук: 03.02.08 / Р.О. Фетисов. – Белгород, 2015. – 148 с.

90. Гомес М.Ж. Ультрафиолетовая (УФ) активация природных глин Ангольских месторождений для повышения их сорбционной активности в процессах водоочистки. Дисс...Канд. техн. наук: 02.00.11 / М.Ж. Гомес. – Белгород, 2015. – 167 с.

91. Свергузова Ж.А. Очистка жиро- и нефтесодержащих сточных вод отходом сахарной промышленности: монография / Ж.А. Свергузова, А.М. Благадырева. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2011. – 197 с.

92. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.

93. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – М.: Химия, 1976. – 512 с.

94. Алексеева А.А. Применение листового опада для удаления пленки нефти с поверхности воды / А.А. Алексеева, Степанова С.В. // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 22. – С. 304-306.

95. Собгайда Н.А. Сорбционные материалы для очистки сточных и

природных вод от нефтепродуктов / Н.А. Собгайда // Вестник ХНАДУ. – 2011. – № 52. – С. 120-124.

96. Al Zubaidy I. A. Adsorption Study of Bio-Degradable Natural Sorbents for Remediation of Water from Crude Oil / I.A. Al Zubaidy, U. Zaffar, N. Chowdhury, N. Mustafa, V. Varughese, R. Ahmed, R.A. Alharmoudi, A. Shahid, E.E. Gomes // 6th International Conference on Environmental Science and Technology. – 2015. – Vol. 84. – P. 138-142.

97. Behnood R. Application of natural sorbents in crude oil adsorption / R. Behnood, B. Anvaripour, N. J. H. Fard, M. Farasati // Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology. – 2013. – Vol. 2, N 4. – P. 01-11.

98. Wang S. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment / S. Wang, Y. Peng // The Chemical engineering journal. – 2010. – N 156. – P. 11-24.

99. Багишов Н.Ш. Биотрансформация сточных вод предприятий пищевой промышленности с целью получения горючего газа и кормовых продуктов / Н.Ш. Багишов, В.А. Матисон, Л.А. Чурмасова // Известия ВУЗов. Пищевая технология. – 2000. – № 4. – С. 115-117.

100. Шайхиев И.Г. Использование компонентов деревьев рода *Acacia* для удаления поллютантов из природных и сточных вод / И.Г. Шайхиев, Н.К.Т. Тхоа, К.И. Шайхиева // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 11. – С. 153-155.

101. Осокин В.М. Исследования по получению новых сорбентов из растительного сырья для очистки воды / В.М. Осокин, В.А. Сомин // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 280-282.

102. Хмылко Л.И. Сорбенты на основе лигнина и целлюлозосодержащих материалов / Л.И. Хмылко, С.Е. Орехова // Свиридовские чтения: сб. ст. Минск. – 2012. – № 8. – С. 232-239.

103. Шайхиев И.Г. Исследование хвои сосновых деревьев в качестве сорбционных материалов для удаления нефти и масел с водной поверхности / И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова, К.И. Шайхиева // Вестник технологического

университета. – 2017. – Т.20. – № 3. – С. 183-186.

104. Веприкова Е.В. Магнитные сорбенты на основе коры сосны для сбора нефти и нефтепродуктов / Е.В. Веприкова, С.И. Цыганова, Е.А. Терещенко // Химия растительного сырья. – 2015. – № 2. – С. 219-224.

105. Дейнеко И.П. Получение катионообменных сорбентов обработкой еловых опилок серной кислотой /И.П. Дейнеко, А.С. Хакало, А.В. Пранович// Химия растительного сырья. – 2011. – № 4. – С. 33-38.

106. Веприкова Е.В. Оптимизация процесса получения нефтяных сорбентов из отходов окорки осины / Е.В. Веприкова, Е.А. Терещенко // Химия растительного сырья. – 2013. – № 2. – С. 219-222.

107. Николаева Л.А. Адсорбционная очистка промышленных сточных вод модифицированным карбонатным шламом. Дисс. д-ра техн. наук: 03.02.08 / Л.А. Николаева. – Казань, 2016. – 267 с.

108. Denisova T.R. Investigation of Interaction Features of Oil Emulsions and Sorption Material Based on Beet Processing Waste / T.R. Denisova, M.N. Miftahov, S.V. Sverguzova, Zh.A. Sapronova, M.N. Spirin // International Journal of Engineering & Technology. – 7 (4.7). – 2018. – Pp. 223-226.

109. Lignin Trends and Applications / Edited by Matheus Poletto. – 2018. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.intechopen.com/books/lignin-trends-and-applications>.

110. Tao Li. The current and emerging sources of technical lignins and their applications / Tao Li, S. Takkellapati // Biofuels, Bioprod. Bioref. – 2018. – 33 p.

111. Methylene blue [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylene-blue>.

112. Yu Kuang. Adsorption of Methylene Blue in Water onto Activated Carbon by Surfactant Modification / Yu Kuang, X. Zhang, S. Zhou // Water. – 2020. – 12. 587. – 19 p.

113. ГОСТ 16190-70. Сорбенты. Методы определения насыпной плотности. – М.: Изд-во стандартов, 1971. – 7 с.

114. ГОСТ 9758-2012. Заполнители пористых неорганические для строительных работ. Методы испытаний – Введ. 2013-11-01. – М.: Стандартиформ, 2013. – 112 с.
115. ГОСТ 26423-85 Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки. – М.: Стандартиформ, 1985. – 3 с.
116. Муфельная печь: назначение, устройство, применение, изготовление [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://labor-snol.ru/news/mufelnaya-pech-naznachenie-ustroystvo-primenenie-izgotovlenie>.
117. Алесковский В.Б. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство / В.Б. Алесковский, В.В. Бардин, М.И. Булатов. – Л.: Химия, 1988. – 376 с.
118. Герасимова Н.С. Фотоколориметрические методы анализа / Н.С. Герасимова. – М.: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2010. – 40 с.
119. TESCAN MIRA LMU [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://tescan.ru/products/mira-sem/mira-3-lm>.
120. Javaid R. Catalytic oxidation process for the degradation of synthetic dyes: an overview / R. Javaid, U.Y. Qazi // International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2019. – Vol. 16. – № 11. – 2066.
121. Verma A.K. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. / A.K. Verma, R.R. Dash, P. Bhunia // Journal of Environmental Management. – 2012. – Vol. 93. – Is. 1. – P. 154-168.
122. Линников О. Очистка растворов от ионов никеля при использовании в качестве коагулянта хлорида железа(III) / О. Линников, И. Родина // Российский химический журнал. – 2021. – Т. 65. – № 2. – С. 83-89.
123. Singh A.T.S. New trends in electrocoagulation for the removal of dyes from wastewater: a review / A.T.S. Singh, S.T. Ramesh // Environmental Engineering Science. – 2013. – Vol. 30. – Is. 7. – P. 333-349.

124. Yagub M.T. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review / M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2014. – Vol. 209. – P. 172-184.

125. Dutta S. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review / S. Dutta, B. Gupta, S.K. Srivastava, A.K. Gupta // *Materials Advances*. – 2021. – Vol. 2. – Is. 14. – P. 4497-4531.

126. Al-Alawy R.M.J. Removal of dyes from wastewater by ceramic membrane / R.M.J. Al-Alawy, B. M. Abod, F.H. Kamar, A.C. Nechifor // *Revista de Chimie -Bucharest- Original Edition*. – 2019. – Vol. 70. – № 5. – P. 1715-1719.

127. Moradihamedani P. Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: a review / P. Moradihamedani // *Polymer Bulletin*. – 2021. – № 79. – P. 1-29.

128. Moosavi S. Application of efficient magnetic particles and activated carbon for dye removal from wastewater / S. Moosavi, C.W. Lai, S. Gan, G. Zamiri, A.O. Pivezhzani, M.R. Johan // *ACS Omega*. – 2020. – Vol. 5. – Is. 33. – P. 20684-20697.

129. Gupta V.K. Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review / V.K. Gupta // *Journal of Environmental Management*. – 2009. – Vol. 90. – Is. 8. – P. 2313-2342.

130. Crini G. Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal / G. Crini // *Bioresource Technology*. – 2006. – Vol. 97. – № 9. – 1061-1085.

131. Gupta V.K. Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment – a review / V.K. Gupta, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, Suhas// *Critical reviews in environmental science and technology*. – 2009. – T. 39. – №. 10. – C. 783-842.

132. Dada E.O. Biosorption of bromo-based dyes from wastewater using low-cost adsorbents: A review / E.O. Dada, I.A. Ojo, A.O. Alade, T.J. Afolabi, M.O. Jimoh, M.O. Dauda // *Journal of Scientific Research and Reports*. – 2020. – T. 26. – №. 8. – C. 34-56.

133. Bharathi K.S. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost

adsorbents: a review / K.S. Bharathi, S.T. Ramesh // *Applied Water Science*. – 2013. – Т. 3. – P. 773-790.

134. Амонова М.М. Использование адсорбентов при очистке сточных вод текстильной промышленности / М.М. Амонова // *Актуальные научные исследования в современном мире*. – 2021. – № 1-3(69). – С. 163-165.

135. Галимова Р.З., Инновационные подходы в решении очистки сточных вод с использованием сорбционных материалов на основе возобновляемого растительного сырья / Р.З. Галимова, Д.О. Буркеев, И.Г. Шайхiev // *Экономика и предпринимательство*. – 2022. – № 8 (145). – С. 1273-1276.

136. Shaikhiev I.G. Using cucurbits by-products as reagents for disposal of pollutants from water environments (a literature review) / I.G. Shaikhiev, N.V. Kraysman, S.V. Svergzova // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. – 2021. – Vol. 11. – Is. 5. – P. 12689-12705.

137. Сиволобова Н.О. Очистка сточных вод адсорбентами на основе растительных отходов / Н.О. Сиволобова, Н.В. Грачева, В.Ф. Желтобрюхов, К.Е. Букреева // *Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура*. – 2019. – № 1. – С. 104-112.

138. Кушнir А.А. Применение шелухи риса (*oryza sativa*) в качестве сорбционного материала для удаления поллютантов из водных сред / А.А. Кушнir, К.С. Сыпко, А.С. Губин, К.О. Сизо, П.Т. Суханов // *Химия растительного сырья*. – 2022. – № 3. – С. 5–26.

139. Bi H. Carbon microbelt aerogel prepared by waste paper: an efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents / H. Bi, X. Huang, X. Wu, X. Cao, C. Tan, Z. Yin, X. Lu, L. Sun, H. Zhang // *Small*. – 2014. – Т. 10. – № 17. – С. 3544-3550.

140. Bayik G.D. Production of sorbent from paper industry solid waste for oil spill cleanup / G.D. Bayik, A. Altın // *Marine Pollution Bulletin*. – 2017. – Vol. 125. – Is. 1–2. – P. 341-349.

141. Лоренц В.И. Очистка сточных вод предприятий пищевой промышленности: учебное пособие. / В.И. Лоренц. – Киев: Будивельник, 1972. – 186 с.
142. Galimova R.Z. A study of  $Zn^{2+}$  ions adsorption by native and chemically modified pea (*Pisum sativum*) pods / R.Z. Galimova, K.I. Shaikhieva, S.V. Stepanova, N.V. Kraysman // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Innovative Technologies for Environmental Protection in the Modern World. – 2021. – 815. – 012021.
143. Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты защиты гидросферы / А.Г. Ветошкин. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2004. – 188 с.
144. Родионов А.И. Техника защиты окружающей среды / А.И. Родионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торочешников. – М.: Химия, 1989. – 512 с.
145. Соколов М.П. Очистка сточных вод / М.П. Соколов. – Набережные Челны: КамПИ, 2005. – 213 с.
146. Чебакова И.Б. Очистка сточных вод / И.Б. Чебакова. – Омск, ОмГТУ, 2001. – 84 с.
147. Гудков А.Г. Механическая очистка сточных вод / А.Г. Гудков. – Вологда: ВоГТУ, 2003. – 152 с.
148. Приказ Минприроды России от 13.04.2009 № 87 (ред. от 26.08.2015) "Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства" (Зарегистрировано в Минюсте России 25.05.2009 № 13989).

**ПРИЛОЖЕНИЯ**

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «Гофротара»

А.Н.Лагутин

" 15 " 10 2025 г.

**ПРОТОКОЛ****производственных испытаний в условиях лаборатории  
ООО "Гофротара"**

Сточные воды, смешанные после цеха сгущения и ремонтного цеха.  
Объем смешанных стоков – 0,5 м<sup>3</sup>/ч.

Смешанные стоки поступают на предварительную очистку с помощью негашеной извести СаО, которая осуществляется в емкости с мешалкой, откуда после перемешивания в течение 60 мин поступает в отстойник, после отстойника осветленная вода поступает на сброс.

Состав смешанных стоков после отстойника указан в таблице 1.

Таблица 1

Состав сточных вод

Вещества	Размерность	Концентрация	ПДКр.х.	Класс опасности	Фон
Взвешенные вещества	мг/дм <sup>3</sup>	48,0	+0,25 к фону	-	26
Ni <sup>2+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	0,64	0,01	3	0,017
Cu <sup>2+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	0,59	0,001	3	0,0012

Для установления эффективности очистки сточных вод предлагаемым методом с использованием отхода ООО "Гофротара" к сточным водам, прошедшим очистку с помощью СаО, добавляли определенную навеску сорбционного материала (указано в таблице 2), после перемешивания содержимое рекреационной емкости фильтровали через бумажный фильтр, в фильтрате определяли концентрацию взвешенных веществ нефелометрическим, а содержание Ni<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> - фотоколориметрическим методом.

Объем сточных вод, используемых в работе – 5 дм<sup>3</sup>; длительность перемешивания – 30 мин; температура водной среды - 20±0,5 °С.

Результаты исследования, представленные в таблице 2, свидетельствуют о высокой эффективности процесса очистки с использованием отхода ООО "Гофротара". Как видно из таблицы 2, во всех трех опытах эффективность очистки по взвешенным веществам составляет не ниже 95,1 %, по ионам Ni<sup>2+</sup> - не ниже 98,6%, а по ионам Cu<sup>2+</sup> - не ниже 99,8%. После очистки во всех трех опытах концентрация ионов Ni<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> ниже ПДК.

Таблица 2

Результаты исследований				
Добавка сорбционного материала Δm = 4 г/дм <sup>3</sup>				
Вещества	Размерность	До очистки	После очистки	Эффективность очистки, %
Взвешенные вещества	мг/дм <sup>3</sup>	48,0	2,35	95,1
Ni <sup>2+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	0,64	0,0096	98,5
Cu <sup>2+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	0,59	0,0012	99,7
Добавка сорбционного материала Δm = 3,8 г/дм <sup>3</sup>				
Взвешенные вещества	мг/дм <sup>3</sup>	49,0	2,47	94,9
Ni <sup>2+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	0,64	0,0098	98,6
Cu <sup>2+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	0,59	0,0011	99,8
Добавка сорбционного материала Δm = 3,7 г/дм <sup>3</sup>				
Взвешенные вещества	мг/дм <sup>3</sup>	49,0	2,52	94,8
Ni <sup>2+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	0,54	0,009	98,3
Cu <sup>2+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	0,46	0,0008	99,8

Метод очистки сточных вод с использованием отхода ООО «Гофротара», предлагаемый Иевлевой Е.С., планируется к внедрению в ООО «Гофротара» в 2027 году.

от ООО "Гофротара"


Главный инженер

 И.Д. Сокур

Главный технолог

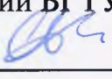
 А.А. Шрубченко

Специалист по экологической безопасности

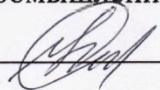
 Н.Д. Емельянова

от БГТУ им. В.Г. Шухова

Зав. кафедрой Промышленной экологии БГТУ им. В.Г. Шухова

 Ж.А. Сапронова

Зав. лабораторией кафедры Промышленной экологии

 С.Ю. Рыбина

Аспирант

 Е.С. Иевлева

УТВЕРЖДАЮ

директор химико-технологического

института БГТУ им. В.Г. Шухова

д-р техн. наук, профессор

Р.Н. Ястребинский



09 2025 г.

Акт

**внедрения результатов исследований по очистке сточных вод  
от ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащим отходом в учебный процесс**

**Комиссия в составе:**

- заведующая кафедрой промышленной экологии – д-р техн. наук, доц. Сапронова Ж.А.
- профессор кафедры промышленной экологии – д-р техн. наук, проф. Свергузова С.В
- доцент кафедры промышленной экологии – канд. техн. наук, доц. Токач Ю.Е.

составили настоящий акт о том, что результаты научных исследований по очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащим отходом, полученные аспирантом кафедры промышленной экологии Иевлевой Еленой Сергеевной, внедрены в учебный процесс кафедры промышленной экологии при изучении таких дисциплин, как «Промышленная экология», «Научно-исследовательская работа в семестре», при подготовке дипломных работ по направлениям 20.03.01, 20.03.02, 20.04.02.

Заведующая кафедрой  
промышленной экологии

Ж.А. Сапронова

Профессор кафедры  
промышленной экологии

С.В. Свергузова

Доцент кафедры  
промышленной экологии

Ю.Е. Токач