

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
ИНСТИТУТ**

УДК 577.4(575.1)+631.6.02

**Ибрагимов Аброр Ахрорович**

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Работа бакалавра по специальности 5850100 – Защита окружающей среды  
(по отраслям)

Научный руководитель:

доц. Турсунов Т.Т.

Работа рассмотрена и допущена  
к защите на заседании кафедры  
«Промышленная экология»

Протокол №\_\_ от «\_\_»\_\_\_\_\_2012 г.  
Зав. кафедры

доц. Турсунов Т.Т.

**Ташкент – 2012**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b>	
1.1. Современное представление о механизме адсорбции электролитов на поверхности адсорбентов.....	10
1.2. Реагентные методы очистки сточных и артезианских вод .....	12
1.3. Очистка сточных и артезианских вод методом ионного обмена...	13
Выводы литературного обзора, цель и задачи работы	15
<b>ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b>	
2.1. Объекты исследования.....	17
2.2. Методы исследования.....	19
<b>ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	
3.1. Влияния термической обработки и окисления угля на его сорбционную емкость.....	20
3.2. Исследование химической природы поверхности угольных адсорбентов и адсорбционных взаимодействий .....	24
3.3. Дифференциально-термический анализ гуминовых препаратов	25
3.4. Получение угольных адсорбентов для очистки сточных вод металлургической промышленности от неорганических солей и нефтепродуктов.....	28
3.5. Способ получения композиционных угольных адсорбентов для очистки сточных вод и снижение их жесткости.....	32
3.6. Опытнo-промышленное испытание технологии адсорбционной очистки сточных вод АПО «Узметкомбинат» .....	33
ВЫВОДЫ.....	38
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	40

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Угольные адсорбенты широко используются для очистки сточных вод в металлургической, нефтегазовой, химической, биохимической и других областях народного хозяйства. В связи с ростом потребности в Республике в угольных адсорбентах различного ассортимента целесообразно организация их их производства на основе местного сырья. Поэтому проблема очистки производственных стоков и снижения их жесткости решает не только природоохранную задачу, но и экономическую, содействуя сбережению сырьевых и материальных ресурсов страны.

В связи с выше изложенным, с учетом высказывания Президента Узбекистана И.А.Каримова, где он перед отраслями экономики страны поставил ряд задач по импортозамещению сырья и ресурсов на местное сырьё [1], получение новых эффективных угольных адсорбентов на основе местных ангренских углей, исследование их коллоидно-химических и адсорбционных свойств, а также изыскание новых областей эффективного их практического применения для очистки сточных и артезианских вод представляют большой научно-практический интерес и является задачей весьма актуальной.

Использование угольных адсорбентов, полученных на основе ангренских бурых углей, позволит не только снизить жесткость и очистить сточные воды от неорганических примесей, но и утилизировать, при наличии в них, тяжелые металлы. Нами установлена возможность использования полученных угольных адсорбентов для очистки сточных вод АПО «Узметкомбинат».

**Цель исследования** – разработка способа получения новых эффективных адсорбентов из ангренских углей путем их термо- и парогазовой активацией с последующим применением для снижения жесткости и очистки сточных вод от ионов неорганических солей и нефтепродуктов. Изучение адсорбционных и коллоидно-химических свойств, полученных адсорбентов.

**Задачи исследования:**

- анализ химического состава, коллоидно-химических и адсорбционных свойств углей, пригодных для получения из них адсорбентов;

- исследование влияния физико-химических свойств углей на селективную активность получаемых адсорбентов;
- изучение текстуры (удельная поверхность, пористость и концентрация кислородсодержащих групп) полученных активированных адсорбентов;
- разработка эффективного способа получения адсорбентов из местных углей ангреноского месторождения;
- создание эффективных композиций адсорбентов для селективной очистки и снижения жесткости сточных и артезианских вод;
- оценка технико-экономической эффективности получения и применения активированных адсорбентов для очистки сточных и артезианских вод.

**Объект исследования.** Объектом исследования будут: местные ангреноские угли и их активированные производные, производственные сточные и артезианские воды металлургической промышленности, в которых содержание ионов неорганических солей – хлоратов, сульфатов и других примесей превышает нормы ПДК.

**Методы исследования.** Для выполнения работ были использованы комплекс физико- и коллоидно-химических методов исследования таких, как адсорбционные, дериватографические и др.

**Научная новизна:** Впервые разработаны способы получения из ангреноских углей композиционных адсорбентов, а также адсорбентов термо- и парогазовой активацией. Установлено, что термообработка и парогазовая активация значительно повышают содержание активных центров адсорбции и объемы мезо и микропор, что обуславливают повышение селективности и степени избирательности адсорбентов. Созданы эффективные композиционные адсорбенты из ангреноских углей для снижения жесткости и очистки сточных вод. Установлены закономерности адсорбции катионов на адсорбентах из ангреноского угля. Исследованные катионы располагаются в следующий ряд по силе их сорбции:  $\text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Sn}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}, \text{Al}^{3+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Hg}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$ .

Приведенный «ряд по силе сорбции» катионов на ангреном угле отличается «от ряда сорбции» катионов на сильно-кислотном катионите типа КУ-2.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Выявленные закономерности адсорбции катионов и нефтепродуктов на адсорбентах, полученных из ангреном углей, имеют важное значение при совершенствовании технологии очистки сточных вод.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Вода является одним из наиболее ценных природных богатств. Без воды немислима жизнь. Огромное значение имеет вода в промышленном и сельскохозяйственном производстве. Общеизвестна необходимость ее для бытовых потребностей человека, всех видов растений и животных.

Рост городов, бурное развитие промышленности, интенсификации сельского хозяйства усложняют проблемы обеспечения водой. Много воды потребляют химические, металлургические и др. отрасли народного хозяйства. Дефицит пресной воды уже сейчас становится мировой проблемой и заставляет ученых мира искать разнообразные средства для её решения. Наряду с разработкой новых технологических процессов, позволяющих предотвратить загрязнения водоёмов, уделяется огромное внимание очистке сбросных вод промышленных и коммунальных предприятий, отходов производства рудных ископаемых и т.д.[2]. Загрязняющие вещества (органические и неорганические примеси) попадая в природные водоемы, приводят к изменению не только физических свойств воды (появление неприятных запахов, привкусов и т.д.), но и химического состава воды, что зачастую приводит к повышению ее жесткости [3].

Производственные сточные воды загрязнены в основном отходами и выбросами производства. Количественный и качественный состав их разнообразен и зависит от отрасли промышленности, ее технологических процессов. Их можно разделить на две основные группы, содержащие неорганические примеси, в том числе и токсические, и содержащие яды. К первой группе относятся сточные воды содовых, сульфатных, азотно-туковых заводов, обогатительных фабрик свинцовых, цинковых, никелевых, медно-молибденовых руд и т.д., в которых содержатся кислоты, щелочи, ионы тяжелых металлов и др.[4-6]. Концентрации примесей в сточных водах различны и степень вредности сточных вод зависит от токсичности загрязняющих веществ. Особенно токсичны соли тяжелых металлов, которые по степени токсичности можно расположить так:  $Sb > Ag > Cu > Hg > Co > Ni > Pb > Cr > Cd > Zn > Fe$  [7].

Сточные воды второй группы сбрасывают нефтеперерабатывающие, нефтехимические заводы, предприятия органического синтеза, коксохимические и др. В стоках содержатся разные нефтепродукты, смолы, фенолы и другие вредные вещества. Нефть и нефтепродукты являются основными загрязнителями внутренних водоемов, рек, морей и мирового океана. Попадая в водоемы, они создают разные формы загрязнения: плавающую на воде нефтяную пленку, а так же растворенное или эмульгированное в воде.

Поскольку значительная часть стойких загрязнителей поступают в водоемы с промышленными, сельскохозяйственными и бытовыми сточными водами, то очистка и повторное использование этих вод имеют большое экологическое значение.

Отдельную группу химических закрепителей составляют неорганические соли. Несмотря на малую токсичность многих растворенных солей, все возрастающее накопление их в природных пресных водах вызывает ряд серьезных экономических и экологических проблем: увеличение затрат на водоподготовку на электростанциях и промышленных предприятиях, уменьшение запасов пресной воды, пригодной для полива сельскохозяйственных угодий, ухудшение условий нероста рыб, ухудшение качества питьевой воды и т.д.[4]. Основными источниками поступления солей в водоемы являются дренажные сельскохозяйственные воды и промышленные сточные воды. Они просачиваясь в нижние слои почвы вызывают увеличение содержания ионов кальция и магния в подземных – артезианских водах, что способствуют росту их жесткости .[3].

**Методы очистки сточных вод.** В реках и других водоемах происходит естественный процесс самоочищения воды. Однако он протекает медленно. Пока промышленные бытовые сбросы были невелики, реки сами справлялись с ними. В настоящее время в связи с резким увеличением отходов водоемы уже не справляются со столь значительным загрязнением. Возникла необходимость обезвреживать, очищать сточные воды и утилизировать ценные отходы. Очистка сточных вод – обработка сточных вод с целью

разрушения или удаления из них вредных веществ. Освобождение сточных вод от загрязнения сложное производство. Реальные сточные воды – это не чистые стабильные растворы, а гетерогенная смесь растворенных, коллоидных и взвешенных в воде примесей органического и неорганического характера.

Методы очистки сточных вод можно разделить на механические, химические, физико-химические и биологические, когда же они применяются вместе, то метод очистки и обезвреживания сточных вод называется комбинированным [8]. Применение того или иного метода в каждом конкретном случае определяется характером загрязнения и степени вредности примесей.

Сущность механического метода состоит в том, что из сточных вод путем отстаивания и фильтрации удаляются механические примеси. Химический метод заключается в том, что в сточные воды добавляют различные химические реагенты, которые вступают в реакцию с загрязнителями и осаждают их в виде нерастворимых осадков [8]. При физико-химическом методе обработки из сточных вод удаляются тонкодисперсные и растворенные неорганические примеси. Чаще всего из физико-химических методов применяется коагуляция, окисление, сорбция и т.д. [8]. Среди методов очистки сточных вод большая роль отводится биологическому методу. Выбор оптимального способа очистки сточных вод – достаточно сложная задача, обусловленная многообразием находящихся в воде примесей и высокими требованиями, предъявляемыми к качеству воды. Технологические схемы очистки сточных вод разрабатываются в зависимости от концентрации загрязнителей и в соответствии с требованиями, которые должны удовлетворять очищенные воды: при сбросе в водоем – ПДС (предельно допустимые сбросы) и ПДК (предельно допустимые концентрация веществ) при использовании очищенных сточных вод в производстве – те требования, которые необходимы для осуществления конкретных технологических процессов, например, в тех процессах, где

допустимо использование воды с некоторым содержанием солей, ее жесткость ограничивается еще меньшим значением 0,03-0,05 мг·экв/л.

**Адсорбенты, используемые в процессах водоподготовки.** Самым универсальным адсорбентом для удаления их сточных вод растворенных органических веществ являются активированные угли [9]. Но активированный уголь является дорогим материалом и применяется на коммунальных водопроводах, главным образом, для удаления веществ, обуславливающих запахи и привкусы воды, а также для удаления из воды органических загрязнений - различных нефтепродуктов и других токсичных веществ. Одно из направлений использования активных углей в водоподготовке является дехлорирование питьевой воды.

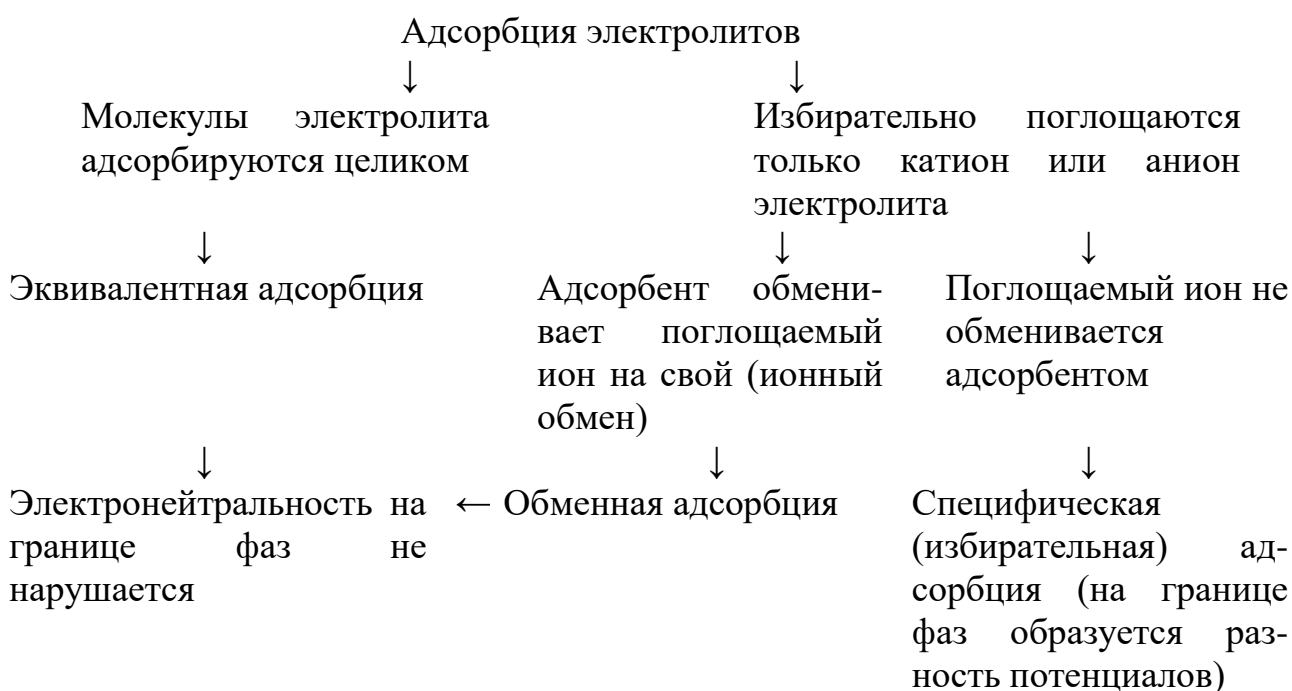
Для очистки воды используется и неуглеродные сорбенты естественного происхождения (глинистые породы, цеолиты и некоторые другие материалы). Наибольшее распространение глинистые материалы получили для снижения жесткости и обесцвечивания воды, удаления неорганических примесей. Природные цеолиты используются в виде порошков и фильтрующих материалов для очистки воды от ПАВ, ароматических и канцерогенных органических соединений, красителей, пестицидов и коллоидных загрязнений [10]. Наиболее распространенные природные цеолиты: шабазит ( $\text{Na}_2\text{Ca}$ )  $0\text{Al}_2\text{O}_3\text{4SiO}_2\text{6H}_2\text{O}$ , морденит ( $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca}$ )  $0\text{Al}_2\text{O}_3\text{10SiO}_2\text{7H}_2\text{O}$ , клиноптиломит ( $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca}$ )  $0\text{Al}_2\text{O}_3\text{10SiO}_2\text{8H}_2\text{O}$  [7].

Многие цеолиты и глинистые минералы могут работать только в солевых формах (натриевой, кальциевой и т.д.). они не могут быть переведены в водородную форму, т.к. при этом разрушается их структура, и не могут применяться в технологии обессоливания [11]. Эти обстоятельства способствовали развитию синтеза органических ионитов на основе синтетических органических соединений, получивших широкие применения в технологии обессоливания воды, в гидрометаллургии благородных и цветных металлов и в других отраслях. Большинство органических ионитов получают на основе стирола и дивинилбензола. Главный недостаток

синтетических ионообменных смол – их высокая стоимость, а для очистки сточных вод необходимы более дешевые сорбенты.

### 1.1. Современное представление о механизме адсорбции электролитов на поверхности адсорбентов

Адсорбцией называется явление самопроизвольного повышения концентрации одного из компонентов гетерогенной системы на поверхности раздела фаз этой системы. В зависимости от характера взаимодействия адсорбционных и электрических сил различают следующие основные типы адсорбции электролитов



Адсорбируемость катионов и анионов электролита, как правило, неодинакова. Это зависит от химической природы иона, его валентности (размера заряда) и гидратируемости, а также от растворимости адсорбционного комплекса, образуемого ионом с адсорбентом.

Для объяснения сущности адсорбции предложено много различных теорий [12]. Все предложенные теории адсорбции обычно подразделяются на физические, которые рассматривают адсорбцию как процесс физического взаимодействия между поглотителем и поглощаемым веществом, и химические, рассматривающие адсорбцию как химическое взаимодействие [13].

Физическая адсорбция обуславливается силами взаимного притяжения молекул. Эти силы называют вандерваальсовыми, поэтому физическую адсорбцию называют также вандерваальсовой адсорбцией [13].

При физической адсорбции поглощенное вещество не взаимодействует с поглотителем. Физическая адсорбция не избирательна, т.е. индивидуальные свойства поглощаемого вещества и поглотителя не имеют значения.

Физическая адсорбция полностью обратима, она протекает молекулярно, т.е. преимущественно адсорбируются соединения в недиссоциированном состоянии [14]. К вандерваальсовым силам относятся: 1) взаимодействие молекул с постоянным (жестким) диполем (ориентационный эффект); 2) взаимодействие молекул с постоянным диполем и молекул с индуцированным диполем (индукционный эффект); 3) взаимодействие между неполярными молекулами (дисперсионный эффект); 4) силы, обуславливающие водородную связь. Все эти силы имеют электрическую природу [12].

Наряду с типичной физической адсорбции существует химическая адсорбция, т.е. адсорбция осуществляющаяся за счет химических сил [15-17]. Примером хемосорбции является адсорбция электролитов из раствора твердыми адсорбентами.

Адсорбент может по различному механизму адсорбировать ионы, на которые распадается молекула электролита в растворе. На адсорбцию электролитов существенным образом сказывается как природа адсорбента, так природа ионов [12,17]. Так, катионы различной валентности по их возрастающей адсорбционной способности располагаются в следующий ряд:



Если на поверхности адсорбента, приводимого в контакт с раствором электролита, уже адсорбирован другой электролит, то почти всегда в той или иной степени наблюдается обменная адсорбция.

Обменная адсорбция имеет ряд особенностей. Во-первых, обменная адсорбция специфична, т.е. к обмену способны только определенные ионы. На обменную адсорбцию влияет как природа адсорбента, так и природа

адсорбируемого иона. При обменной адсорбции различают кислотные и основные адсорбенты. Кислотные адсорбенты обменивают катионы, а основные адсорбенты обменивают анионы. Во-вторых, обменная адсорбция не всегда обратима. В-третьих, обменная адсорбция протекает медленно. В-четвертых, при обменной адсорбции может происходить изменение pH среды.

Обменная адсорбция используется для очистки и умягчения воды, а также для извлечения ценных веществ из разбавленных растворов. Например, медь, серебро из рудничных вод, хром из электролитических хромовых ванн и т.д. На практике отдельные виды сорбционного взаимодействия протекают одновременно. Поэтому количество адсорбируемых ионов не подчиняется стехиометрическому закону и может колебаться в широких пределах в зависимости от различных факторов: природы и величины общей поверхности адсорбента, природы адсорбируемых ионов, концентрации их в растворе и условий осаждения – температуры, длительности процесса и т.д. Например, в работе [17] показано, что неорганические кислоты адсорбируются на углях по ионному механизму, органические слабодиссоциирующие – по молекулярному, а хорошо диссоциируемые – по смешанному механизму; на молекулярную адсорбцию накладывается электрохимическое взаимодействие.

В зависимости от состава неорганических примесей и их концентрации в сточных водах применяются различные адсорбенты и методы очистки: реагентные [19-22] электрохимические [23-25] ионообменные [26-31], флотационные [32-34], экстракционные [32,35-39]. Наибольшее практическое применение получили способы очистки сточных вод сорбционные и реагентные [40-42].

## **1.2. Реагентные методы очистки сточных и артезианских вод**

К реагентным методам очистки вод относятся: нейтрализация кислот и щелочей, перевод ионов в малорастворимые соединения, соосаждение минеральных примесей с солями и т.д. Наибольшее применение для нейтрализации сточных вод получили гашеная и негашеная известь. При

нейтрализации сточных вод образуются соли хорошо растворимые в воде ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  и др.) или плохо растворимые и практически нерастворимые в воде ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  и др.)

Метод очистки сточных вод путем перевода ионов в малорастворимые соединения используется в химических производствах для выделенные ионов тяжелых металлов и др. элементов. Так, ионы цинка, хрома, свинца, меди и кадмия образуют со щелочами трудно растворимые гидроксиды [43].

Известны способы извлечение тяжелых металлов никеля, кобальта и меди из сульфидного флотационного концентрата, стимулируемого хлором, путем окислительного выщелачивания серной кислотой под давлением [32]. Способ трудоемкий и сложен. Разработаны цементационный способ извлечения меди из кислых шахтных вод на железной стружке. Недостатком данного способа является низкая степень извлечения меди (не более 50%) [32,44].

Проведены исследования по экстракции цветных металлов из водных растворов с использование смеси олеиновой кислоты и триэтанолamina [35]. Разработаны комплекс электрохимических способов для утилизации цветных металлов из сточных вод [36,45].

### **1.3. Очистка сточных вод методом ионного обмена**

В настоящее время все большее распространение получает очистка сточных вод методом ионного обмена, так как этот метод позволяет добиться глубокой очистки воды до норм ПДК и утилизировать ценные примеси. Достоинство метода заключается еще в возможности проводить адсорбцию веществ из многокомпонентных смесей, а также высокая эффективность, особенно при очистке низкоконцентрированных сточных вод.

Метод ионного обмена используется для очистки сточных вод многих химических производств. Практическое применение для очистки сточных вод получили синтетические ионообменные смолы, представляющие собой пространственно сшитые нерастворимые в воде углеводородные цепи с фиксированными на них активными ионногенными группами.

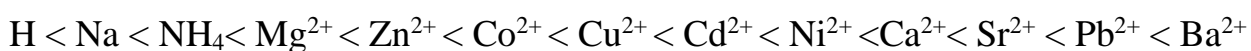
Различают следующие виды ионитов [9]:

1. Сильнокислотные катиониты, содержащие сульфогруппы  $-\text{SO}_3\text{H}$  и сильноосновные аниониты, содержащие четвертичные аммониевые основания  $-\text{N}^+(\text{R})_3$ . К данному виду ионитов относятся, например, катионит КУ-2 и анионит АВ-17. Равновесная обменная емкость этих ионитов по отношению к различным ионам остается постоянной в широком интервале рН.

2. Слабокислотные катиониты, содержащие карбоксильные  $-\text{COOH}$  и фенольные группы, диссоциирующие при  $\text{pH} > 7$  (например, катиониты КБ-2 и КБ-4), а также слабоосновные аниониты, содержащие первичные  $-\text{NH}_2$  и вторичные  $-\text{NH}-$  аминогруппы (например, аниониты АН-23 и АН-2Ф), диссоциирующие при  $\text{pH} < 7$ .

3. Иониты смешанного типа, проявляющие свойства смеси сильной и слабой кислот или оснований. Так, катионит КУ-1 содержит сульфогруппу и фенольную группу. Сильнокислотные катиониты позволяют проводить процесс очистки вод в любых средах, а слабокислотные в щелочных и нейтральных. Обычно в сточных водах содержится не один катион, а сложная их смесь. Поэтому большое значение имеет селективность поглощения катионов.

При обмене на сильнокислотном сульфокатионите, например, КУ-2 установленные следующие ряды катионов по энергии их вытеснения из катионита друг другом [9].



При обмене на слабокислотном катионите, например, КБ-4 ряд катионов отличаются от приведенных выше данных:  $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$

На обменную емкость катиониты могут оказывать влияние абсолютная концентрация всех катионов, конкурирующих за места в ионите. Например, динамическая емкость катионита КУ-2 по цинку для сточной воды, содержащей  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , резко увеличивается с повышением степени разбавления сточной воды [9].

## **Выводы литературного обзора, цель и задачи диссертационной работы**

Литературные материалы по очистке сточных и артезианских вод говорят о необходимости организации работы таким образом, чтобы образующиеся сточные воды по содержанию различных вредных производственных примесей должны отвечать нормам ПДК. В связи с этим проблема очистки производственных стоков и снижения жесткости сточных вод промышленных предприятий приобретает особое значение, так как решает природоохранную задачу и содействуя при этом сбережению сырьевых и материальных ресурсов страны.

Поэтому получение новых эффективных угольных адсорбентов на основе местных ангренских углей, исследование их коллоидно-химических и адсорбционных свойств, а также эффективного их практического применения для очистки производственных стоков вод представляют большой научно-практический интерес. Исходя из сказанного цель и задачи исследований настоящей диссертационной работы заключаются в следующем:

Цель исследования – разработка способа получения новых высокоэффективных угольных адсорбентов на основе местных ангренских углей, изучение их адсорбционных, коллоидно-химических свойств и использование их для очистки и снижения жесткости сточных и артезианских вод.

Задачи исследований:

- анализ химического состава, коллоидно-химических и адсорбционных свойств углей, пригодных для получения из них адсорбентов;
- исследование влияния физико-химических свойств углей на селективную активность получаемых адсорбентов;
- изучение текстуры (удельной поверхности, пористости и концентрации кислородсодержащих групп) полученных активированных адсорбентов;

- разработка эффективного способа получения адсорбентов из местных углей ангреноского месторождения;
- создание эффективных композиций адсорбентов для селективной очистки и снижения жесткости сточных вод;

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Бурые ангренские угли отличаются по физико-химическим свойствам от каменных углей. Они содержат реакционно-способные кислородсодержащие группы (карбоксильные и гидроксильные - фенольные). В задачу наших исследований выходило изучение некоторых закономерностей механизма сорбции ионов из жидкой среды адсорбентами, полученных на основе бурых ангренских углей и рекомендация путей их использования для очистки и снижения жесткости сточных и артезианских вод. Сложность структуры углей, разная степень окисленности в пласте даже для углей для одного и то же месторождения усложняет изучение сорбционных процессов, протекающих на ископаемом угле.

### 2.1. Объекты исследования

Объектами исследования служили:

1. Бурые ангренские угли – исходные рядовые и природно-окисленные (выветрелые).
2. Гуминовые кислоты ангренских углей.
3. Модифицированные различной обработкой бурые угли Ангрена

Для сравнения были взяты каменные угли Шаргуньские, а также бурые угли Киргизии (Кизыл-Кийские) и Таджикистана (Шурабские).

Сорбционные свойства угля нами изучались в зависимости от ряда показателей: содержания кислородсодержащих групп – (карбоксильных, гидроксильных - фенольных), термической обработки, изменения pH среды, природы адсорбируемых ионов, их концентрации, условий проведения процесса сорбции (статических и динамических) и длительности сорбции.

*Общие сведения об «Ангренском» угольном разрезе.* Угольный разрез «Ангренский» состоит из двух пластов: «Мощного» и «Верхнего» комплексов. «Мощный» комплекс представлен в основном одним однородным низкочольным (до 20%) угольным пластом мощностью от 10 до 35 м. технология отработки угольного пласта «Мощного» комплекса предусматривает выемку угля уступами высотой 10 м экскаваторами, что

позволяет добывать и отгружать потребителям уголь, соответствующим стандартам. «Верхний» комплекс – сложного строения, представлен многочисленными (около 100) угольными пластами, промпластками и породными прослойками. Технологией отработки «Верхнего» комплекса предусмотрена селективная отработка 8 угольных пластов, имеющих мощность от 1,0 до 5,0 м. Однако, из-за отсутствия специальных машин для эффективной селективной выемки маломощных угольных пластов, большая часть угля «Верхнего» комплекса извлекается вместе с породой в виде горной массы с зольностью до 50% и более при установленной техническими условиями норме зольности 25%.

Для снижения потерь угля при отработке пластов «Верхнего» комплекса, наряду с селективной выемкой 8 угольных пластов, проектом предусмотрена: шихтовка высокозольных горной массы с низкозольным углем «Мощного» комплекса на усреднительном комплексе разреза с доведением зольности исходного угля до установленной нормы зольности;- обогащение высокозольной горной массы на гидрообогатительной фабрике, однако, из-за низкой эффективности установки (извлекается не более 40% угля), сложностей с размещением гидроотвал в гористой местности и транспортировкой к ним отходов гидрообогащения фабрика с 1987 года остановлена и не работает.

На разрезе «Ангренский » скопилось:

- горной массы на внутренних отвалах около 1,5 млн. т.
- отходов гидрообогащения на внутренних и внешних отвалах около 7 млн. т.

Помимо углей пласта «Мощного» и «Верхнего» комплекса геологами на месторождении найдены большие запасы природно-окисленных углей (более млн. т). Окисленный уголь и отходы горной массы и гидрообогащения, из-за высокой их зольности и низкой калорийности, как энергетическое топливо практического интереса не представляет. Поэтому использование их для очистки сточных вод позволит отчасти решить и вопрос их утилизации.

**Физико-химическая характеристика Ангренских углей.** Для проведения лабораторных исследований на разрезе «Ангренский» были отобраны пробы углей гидроотвала, горной массы, рядового угля, марки БСШ, а также окисленного (выветренного).

Угли были подвергнуты техническому анализу: содержанию влаги, золы, летучих веществ, а также химическому анализу - содержанию гуминовых кислот и суммы кислых групп (карбоксильных и гидроксильных - фенольных). Результаты приведены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что содержание влаги в углях колеблется в пределах 25-30 %, а содержания золы на сухую массу в углях марки БСШ и рядовом, соответственно, составляет 30 и 14 %. Зольность углеотходов и окисленных высокая: в пробах гидроотвала составляет 70 %, в пробах горной массы 73 %, а в окисленном 44 %. Высокое содержание минеральных веществ в углеотходах обуславливает высокий выход летучих веществ до 48-57 %, в сравнении с углями марки БСШ и рядовым 35-36 %.

## **2.2. Методы исследования**

Для исследования химической природы поверхности углей и адсорбционных взаимодействий применялись химические, а также физико-химические и физические методы: адсорбционные, потенциометрическое титрование, ИК-спектроскопические, методы ЭПР и ЯМР и др.

Таким образом, с помощью различных физических и химических методов установлено, что на поверхности углей находятся кислородсодержащие функциональные группы. Эти поверхностные образования и обуславливают особенности сорбционного и ионообменного поведения углей.

Исходя из выше изложенного при исследовании адсорбентов, полученных на основе ангренового угля, нами были использованы различные методы.

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1. Влияния термической обработки и окисления угля на его сорбционную емкость

Общеизвестно, что содержание в угле кислородсодержащих групп при термической обработке снижается, а при окислении повышается. Поэтому были проведены исследования влияния термообработки и окисления угля на его сорбционную емкость.

**Влияние термообработки.** Ангренский уголь марки БСШ подвергался термообработке при температурах 120, 200, 300, 400, 500 и 600°C. В термообработанных пробах угля определялось содержание карбоксильных и фенольных гидроксидов, а также сорбционная емкость к ионам “Cu”.

Результаты сведены в табл. 6, из которой видно, как, по мере возрастания температуры обработки угля, в нем снижается сумма кислых групп (карбоксильных и гидроксильных - фенольных) и, соответственно, падает сорбция ионов меди и она снижается до нуля у пробы угля, термообработанного при 600°C.

Таблица 6.

Влияние термической обработки Ангреного угля на его сорбционные свойства

№	Угли	рН в воде	Содержание мг.экв/г			Сорбционная емкость
			сумма	COOH	OH	по Cu <sup>2+</sup> г/кг на сух. массу
1	Ангрэн, БСШ в Н-форме	3,5	4,64	1,49	3,15	36,4
2	Ангрэн, БСШ исход.	6,2	3,60	0,52	3,10	28,6
3	То же, прогрет. до 120 <sup>0</sup>	6,2	3,67	0,48	3,19	28,3
4	до 200 <sup>0</sup>	-	3,63	0,43	3,20	25,8
5	до 300 <sup>0</sup>	6,5	2,54	0,02	2,52	10,1

6	до 400 <sup>0</sup>	6,7	0,60	0,0	0,60	0,0
7	до 500 <sup>0</sup>	6,7	0,25	0,0	0,25	0,0
8	до 600 <sup>0</sup>	6,6	0,07	0,0	0,07	0,0

**Влияние окисления.** Пробы ангренских углей искусственно окисляли 6%-ым раствором перекиси водорода, взятой в трехкратном отношении к углю. Окисленные пробы подвергали анализу на содержание карбоксильных и гидроксильных (фенольных) групп и определяли в них сорбционную ёмкость к ионам меди. Из полученных данных, представленных в табл. 7, видно, что при окислении углей возрастает в них содержание кислых групп и, соответственно, увеличивается сорбционная ёмкость к ионам меди.

Таблица 7.

Изменение содержания кислых групп и сорбционной емкости углей при обработке их перекисью водорода

№	Наименование проб	рН угля	A <sup>a</sup>	COOH	OH	Сумма	Сорбция Cu <sup>2+</sup> /кг сух. угля
				мгэкв/г			
1	Ангрен исход. (БСШ) до обработки угля перекисью водорода	6,1	19,4	0,3	2,8	3,0	32,0
	То же, после обработки перекисью водорода	6,0	9,6	1,4	3,5	4,9	59,0
2	Ангрен исходный в Н- форме (обработанный НСI) до обработки перекисью водорода	3,9	14,4	1,1	2,0	3,1	21,5
	То же, после обработки перекисью водорода	-	13,5	2,1	3,5	5,6	41,0
3	Кзыл-Кия, выветрившийся до обработки перекисью водорода	5,4	30,0	1,3	5,7	7,0	40,0
	То же, после обработки перекисью водорода	5,3	29,1	3,8	5,8	9,6	74,7

Таким образом, результаты полученные в опытах с термообработкой и окислением угля, служат доказательством связи сорбционной ёмкости угля с наличием в нем кислых групп, главным образом карбоксильных.

**Ионный обмен на ангреном угле и его особенности** Были проведены серии опытов для прямого доказательства ионного обмена на ангреном угле. С этой целью уголь аммонизировали обработкой аммиачным раствором. В аммонизированный уголь вносили раствор хлористых солей кальция, алюминия и железа, образующиеся при этом осадки промывали дистиллированной водой до удаления ионов хлора. Полученные осадки высушивали на воздухе до воздушно-сухого состояния, измельчали до 5 мм. Анализ полученных продуктов показал, что они содержат катионы  $\text{Ca}^{2+}$  - 4;  $\text{Al}^{3+}$  - 10,2;  $\text{Fe}^{3+}$  - 10,3 мг·экв/г. После сорбции меди (из водного 2,5% раствора) эти значения снизились, соответственно, до 0,8; 9,2 и 9,6 мг·экв/г, что свидетельствует об обмене катионов испытуемых солей на катион меди. (см. табл. 8).

Таблица 8.

Ионный обмен в гуматах кальция, алюминия и железа при сорбции меди

№	Наименование	Содержание в гуматах		
		$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$
1	До сорбции меди, мг·экв/г	4,0	10,2	10,3
2	После сорбции меди, мг·экв/г	0,8	9,2	9,6
3	Доля обмена на ион меди, %	80	10	7

Отсюда видно, что в большей степени медь обменивается на кальций (80%) в меньшей на алюминий (10%) и железо (7%).

Таким образом, ангрениский уголь обладает ионообменными свойствами, однако, величины сорбции отдельных ионов из водных растворов существенно различны.

В сточных водах всегда присутствует смесь различных катионов. Поэтому представлял практический интерес исследование ионного обмена широкого круга катионов различной природы и валентности ангрениским углем. В табл.9 приводятся результаты сорбционной емкости ангрениского угля к различным катионам из 0,1 N водных растворов их солей в статических условиях.

Таблица 9

Статическая сорбционная емкость ангрениского угля к различным катионам

№	Катион	Сорбционная емкость, г/кг	№	Катион	Сорбционная емкость, г/кг	№	Катион	Сорбционная емкость, г/кг	№	Катион	Сорбционная емкость, г/кг
1	$\text{NH}_4^+$	8,0	6	$\text{Sr}^{2+}$	14,3	11	$\text{Ni}^{2+}$	16,0	16	$\text{Cu}^{2+}$	30,0
2	$\text{Na}^+$	8,5	7	$\text{Fe}^{2+}$	15,0	12	$\text{Al}^{3+}$	16,0	17	$\text{Hg}^{2+}$	41,7
3	$\text{Mg}^{2+}$	12,3	8	$\text{Ca}^{2+}$	15,0	13	$\text{Ba}^{2+}$	16,6	18	$\text{Fe}^{3+}$	46,0
4	$\text{Cd}^{2+}$	13,9	9	$\text{Zn}^{2+}$	15,0	14	$\text{Cr}^{3+}$	19,0			
5	$\text{Mn}^{2+}$	14,0	10	$\text{Co}^{2+}$	15,6	15	$\text{Pb}^{2+}$	19,3			

Из табл.9 видно, что величины сорбции на угле отдельных катионов из водных растворов существенно различны. Величины сорбции катионов щелочных металлов близки между собой, а поливалентные катионы поглощаются углем сильнее. При адсорбции ионов различной валентности одну из основных ролей играет число зарядов, которые несет ион [12,17]. Чем больше валентность иона, тем сильнее он притягивается противоположно заряженными микроучастками поверхности. Однако, из ионов одинаковой валентности максимальную адсорбционную способность

проявляют ионы наибольшего радиуса. Причина этого явления с одной стороны, заключается в большой поляризуемости таких ионов и, следовательно, их способности притягиваться поверхностью, состоящей из ионов, с другой стороны, чем больше радиус иона, тем меньше при одной и той же величине заряда, гидратация иона. Последняя препятствует адсорбции ионов, так как наличие гидратной оболочки уменьшает электрическое взаимодействие [12]. Полученные результаты говорят о селективности поглощения катионов ангрениским углем.

Если расположить исследованные катионы в ряд по возрастанию способности поглощаться ангрениским углем, то этот ряд выглядит следующим образом:  $\text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Sn}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}, \text{Al}^{3+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Hg}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$ . Приведенный «ряд по силе сорбции» катионов на ангрениском угле отличается «от ряда сорбции» катионов на сильно-кислотном сульфо-катионите КУ-2 ( $\text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ ) и он ближе к «ряду по силе сорбции» катионов, характерный для слабокислотного катионита КБ-4 ( $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ )[9]. Полученные данные свидетельствуют о том что ангрениский уголь является типичным слабокислотным ионообменником

### **3.2. Исследование химической природы поверхности угольных адсорбентов и адсорбционных взаимодействий**

Для исследования химической природы поверхности адсорбентов из ангрениских углей и адсорбционных взаимодействий были использованы ИК – спектроскопия, потенциометрическое титрование, ЭПР – электронное парамагнитный резонанс, термография и др.

В качестве исходного сырья для исследования получили рядовой и окисленный (выветренный) в пласте ангрениские угли, содержащие:

1. Гуминовые кислоты – свободные (в Н форме) и связанные в виде гуматов Са, Mg, Al, Fe и др. элементов.

2. Остаточный уголь, который не растворяется в щелочном растворе, из – за низкого содержания в нем кислородсодержащих групп.

3. Минеральные примеси в виде солей Ca, Al, Fe и др. элементов, а также SiO<sub>2</sub> (песок).

По данным технического и химического анализов см. табл. 2 и 3 окисленный ангреский уголь содержит: влаги (W<sup>п</sup>) – 12,0; золы (A<sup>п</sup>) – 40,0% и гуминовых кислот 50,0% - в пересчете на горючую массу.

Таким образом, окисленный ангреский уголь содержит около 40,0% минеральных солей и 50,0% гуминовых кислот. Чтобы исключить влияние – минеральных примесей на результаты анализа, из угля были выделены в чистом виде гуминовые кислоты, которые в дальнейшем были подвергнуты физико-химическим исследованиям.

Для выделения гуминовых кислот из угля, в начале он обрабатывается 2%-ным раствором HCl, чтобы перевести связанные с минеральной частью гуматы в «Н» форму, далее гуминовые кислоты извлекались из угля 2% раствором NaOH в виде гуматов натрия.

После отделения гуматов натрия (фильтрацией) от остаточного угля, щелочной раствор гуминовых кислот обрабатывается соляной кислотой, с целью выделения г.к. в виде осадка. Осадок декантируется многократно дистиллированной водой до pH = 6 единиц (до отсутствия в фильтрате ионов «Cl»). Полученный осадок гуминовых кислот высушивается в термостате при 100°C и подвергается анализу на содержание влаги, золы, карбоксильных и гидроксильных групп. Полученные препараты гуминовых кислот подверглись исследованиям различными физико-химическими методами.

### **3.3. Дифференциально-термический анализ гуминовых препаратов**

Дифференциально-термический анализ гуминовых кислот, гуматов натрия, кальция и алюминия, полученных из окисленного ангреского угля проводился на приборе Паулик-Паулик-Эрдей Венгерского производства. Полученные термограммы представлены на рис.9, из которых видно, что вначале нагревание приводит к эндотермическому эффекту около 140°C. Это эффект относится к удалению связанной функциональными группами водородной связью воды. Разложение поверхностных функциональных групп при

дальнейшем повышении температуры происходит непрерывно с экзотермическими эффектами. По-видимому, это связано с тем что на поверхности гуминовых веществ имеется много типов функциональных групп, близких по термической стабильности. Следует отметить, что начало и конец интенсивного термического разложения для гуминовых кислот лежат в пределах температур 200 – 400°C, а для гуматов натрия, кальция и алюминия этот интервал сдвинут в сторону высоких температур и составляет 320-540°C. Это говорит о том, что в гуматах катионы Na, Ca, и Al химически связаны с кислородсодержащими группами гуминовых кислот, что обуславливает их термостойкость

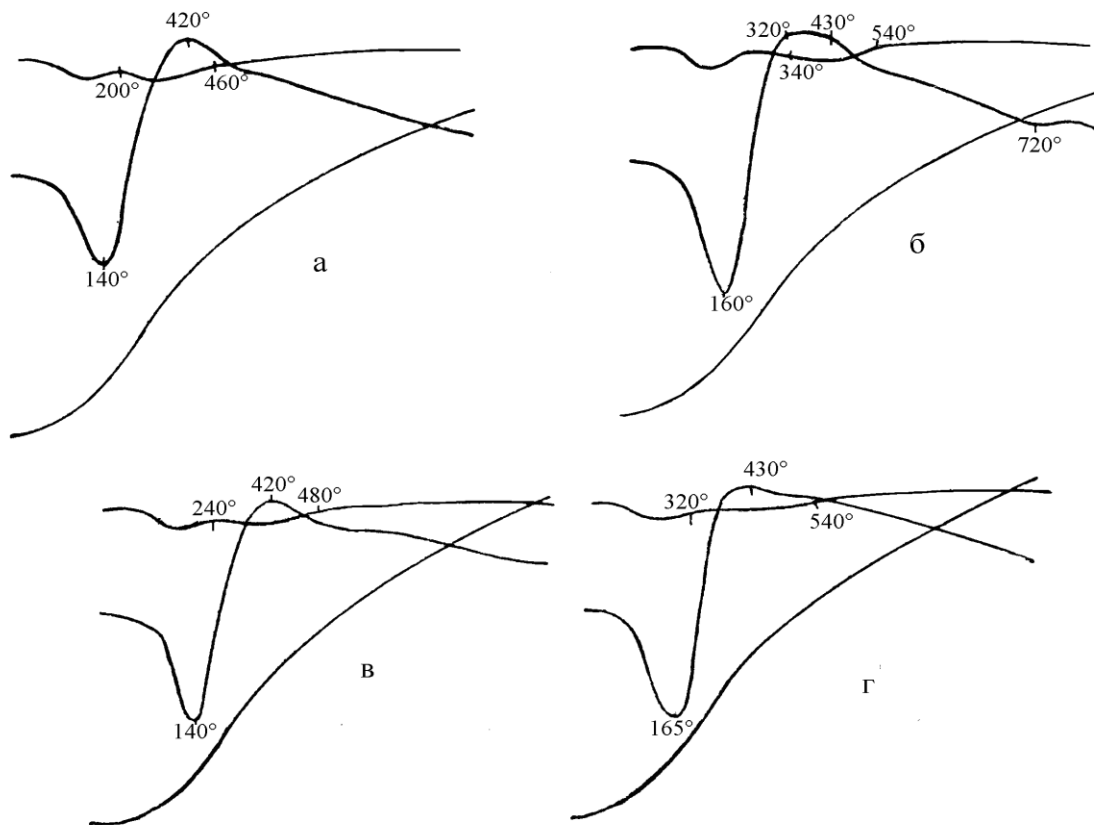


Рис.9. Термограммы гуминовых кислот (а) и гуматов: б – натрия; в – кальция; г – алюминия.

Ниже приведена схема взаимодействия одновалентного  $\text{Na}^+$  и двухвалентного  $\text{Ca}^{2+}$  с кислородсодержащими группами угля (рис.11).

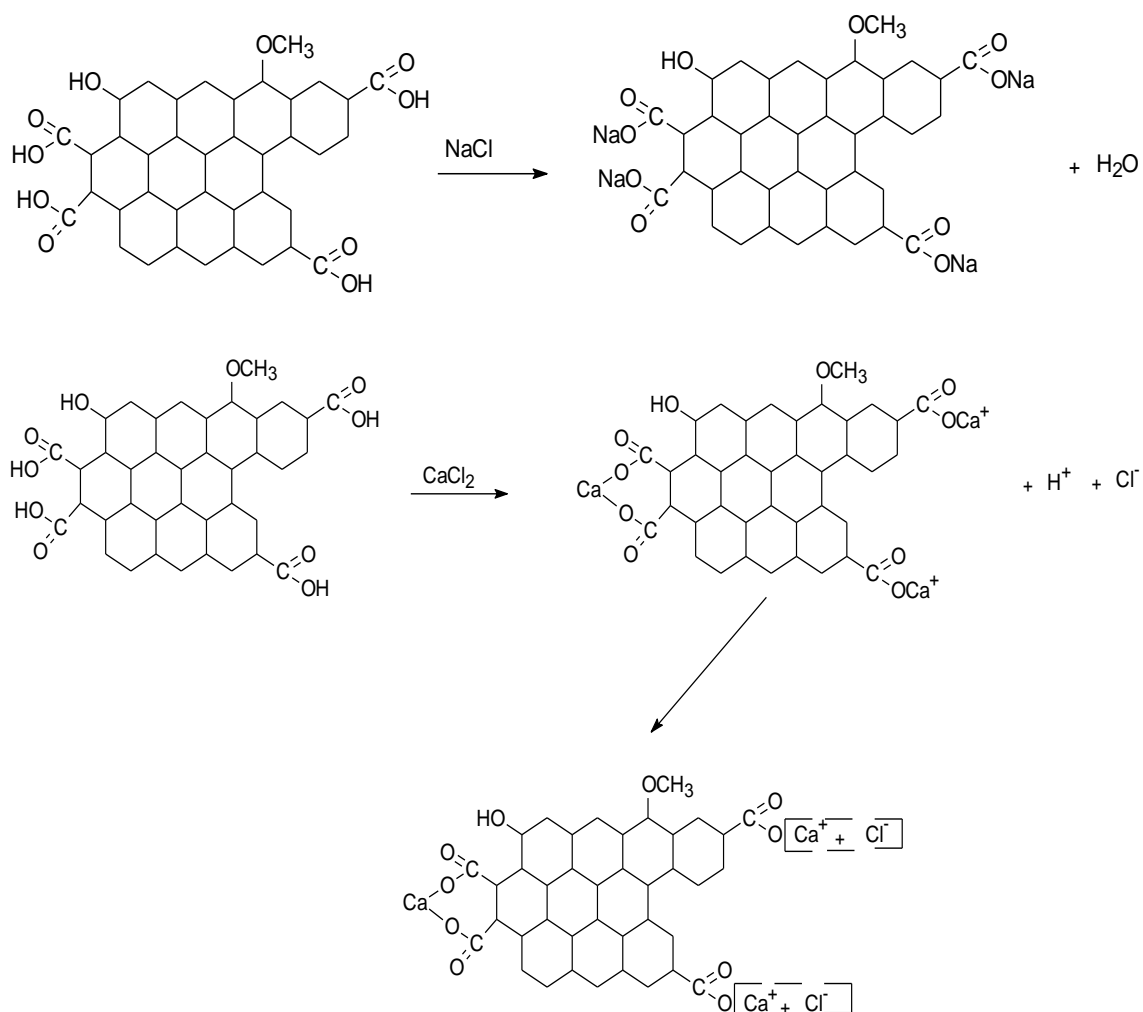


Рис.11. Схема взаимодействия одно и двух валентных катионов с кислородсодержащими группами угля.

И так, если одновалентные катионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и др.) при сорбции реализуют полностью свои валентности, то поливалентные катионы при сорбции на окисленном угле не всегда могут реализовать все свои валентности из-за стерического фактора. Согласно электрофоретическим опытам при сорбции гуминовыми кислотами поливалентных катионов, ионы  $\text{Ca}^{2+}$  недосыщают 50-70%, а ионы  $\text{Fe}^{3+}$  30 – 70% своих валентностей [46], что может вызвать перезарядку поверхности адсорбента. Будучи сорбированным углем, такие катионы притягивают потом из раствора эквивалентное количество анионов противоположенного знака, что создает впечатление сорбции целых молекул.

На адсорбентах из ангренового угля при поглощении из смесей катионов сорбция сильнее поглощаемых ионов практически проходит так, как будто менее сорбируемый ион в смеси просто отсутствует. Подобные эффекты на сульфо и карбоксильных ионитах не наблюдаются.

Таким образом обмен катионов на окисленных углях характеризуется рядом особенностей, из которых наиболее важной является высокая избирательность такого обмена.

### **3.4. Получение угольных адсорбентов для очистки сточных вод металлургической промышленности от неорганических солей и нефтепродуктов**

*Получение адсорбентов из ангреновых углей термической активацией.* Сточные воды металлургической промышленности сильно загрязнены отходами производства, концентрация которых обычно колеблется от десятков граммов до сотой и даже тысячных долей миллиграмм в литре [47].  
Общепринятая схема очистки включает три стадии [9]:

- механическая очистка от грубодисперсных примесей (твердых и жидких);
- физико-химическая очистка, от коллоидных частиц;
- биологическая очистка, от растворенных примесей.

Механическая очистка сточных вод от грубодисперсных частиц осуществляется путем их пропускания через песколоушки и нефтеловушки. Продолжительность пребывания воды в нефтеловушке обычно составляет 2 ч при расчетной скорости протока 3-8 мм/с. Остаточное содержание нефтепродуктов после нефтеловушек при осветлении сточных вод составляет 50-150 мг/л. Уловленные нефтепродукты содержат 40-70% нефти. Осадок из нефтеловушек состоит из механических примесей (20-25%), нефтепродуктов (10-15%) и воды (60-70%). Следует отметить, что перекачивание сточных вод центробежными насосами приводит к эмульгированию, содержащихся в воде нефтепродуктов и снижению эффективности осветления воды. В зарубежной практике для доочистки сточных вод, прошедших нефтеловушку, применяют пруды дополнительного отстаивания. Продолжительность отстаивания сточных

вод в прудах составляет от 3 ч до 2-3 суток. Сбор и удаление нефтепродуктов с поверхности прудов осуществляется обычно с помощью нефтесборных труб и механическими методами (скребками и т.п.). Пруды дополнительного отстоя имеют существенные недостатки, ограничивающие их применение: трудность удаления нефтепродуктов и осадков; необходимость больших территорий для их строительства; высокая стоимость; загрязнение атмосферы испаряющимися нефтепродуктами и др. [6].

Для очистки поверхности сточных вод от нефтепродуктов в работе [129] предложено применять в качестве адсорбента термически обработанный (около 500<sup>0</sup>С) каменный уголь шаргуньского месторождения. В связи с этим большой интерес представляет исследование возможности использования для очистки сточных вод от нефтепродуктов адсорбентов, полученных на основе ангренового угля.

Ангреновый уголь – гидрофилен, хорошо смачивается водой, благодаря наличию в нем кислородсодержащих групп. Поэтому исходный уголь нельзя непосредственно использовать для очистки сточных вод от нефтепродуктов. Необходимо придать углю гидрофобные свойства, например, путем термообработки его без доступа воздуха. В процессе термообработки, содержащиеся в угле карбоксильные и гидроксильные группы разлагаются, что приводит к гидрофобизации его органической массы. Поэтому, нами были проведены исследования влияния температуры обработки на физико-химические свойства ангренового угля. Для исследования был взят ангреновый уголь с влажностью 15% и зольностью 20%, с содержанием летучих веществ 35%. Отсеянный измельченный уголь размером 2-5 мм подвергался термообработке без доступа воздуха при температурах 300, 400, 500, 550, 600, 700 и 800<sup>0</sup>С на лабораторной установке (см. рис.12), состоящей из вертикальной печи (1) с электрообогревом, реактора (2), термометра (3) с милливольтметром (4), стеклянной трубки (5), отводящей газы и жидкие продукты из реактора, газосборника (7), стеклянной колбы «Вюрца» (6), охлаждаемой льдом (8) для улавливания смолы и пирогенетической воды,

мерника (9) для замера выхода газа и газоанализатора ВТИ-2 (10) для анализа газов. Опыты проводились следующим образом. Навеска воздушно-сухой пробы весом 50 г засыпалась в реактор, представляющий собой цилиндрической формы емкость из жаропрочного материала закрытой с одного конца. Проба в реакторе нагревалась до заданной температуры и выдерживалась около 30 минут (до прекращения выделения газов из реактора). Газы собирались в газосборнике, а смола и пирогенная вода улав-

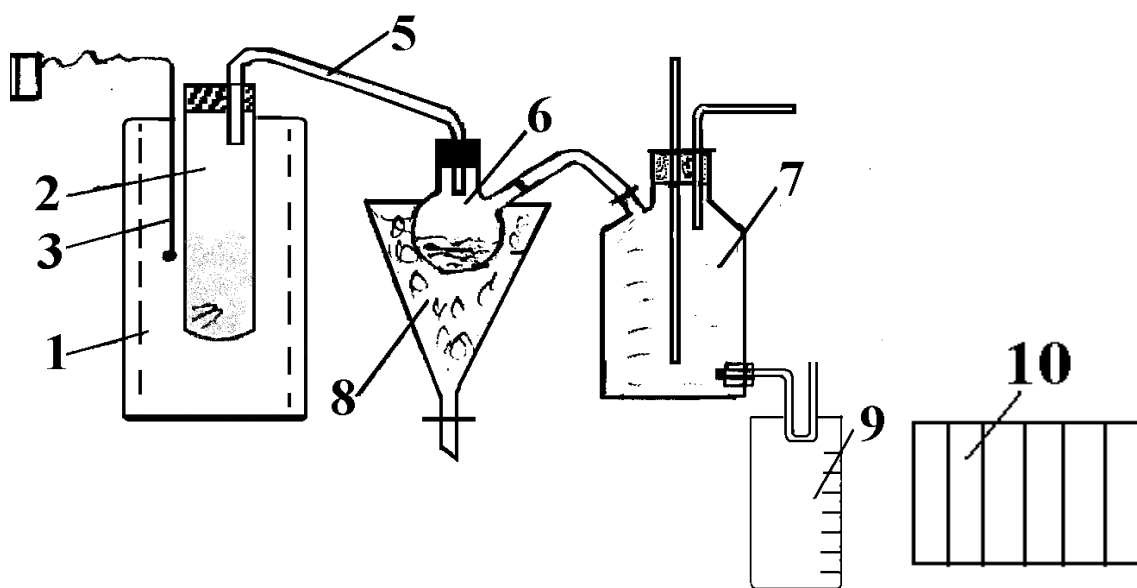


Рис. 12. лабораторная установка для термообработки ангреского угля без доступа воздуха: 1. Печь электрическая, 2. Реактор, 3. Термопара, 4. Милли-вольтметр, 5. Отводящая трубка для газа и жидких продуктов, 6. Колба Вюрца, 7. Газосборник, 8. Лед для охлаждения, 9. Емкость для замера газа, 10. Газоанализатор ВТИ – 2.

ливались в стеклянной колбе «Вюрца», которая с наружи охлаждалась льдом. Газы анализировались на приборе ВТИ-2 последовательным поглощением в сосудах, заполненных различными растворителями:  $\text{CO}_2$  поглощают раствором  $\text{KOH}$ ,  $\text{O}_2$  – раствором пирогаллола,  $\text{CO}$  – аммиачным раствором  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . На  $\text{CuO}$  при температуре  $300\text{--}350^\circ\text{C}$  сжигают  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , при температуре  $850\text{--}900^\circ\text{C}$  метан и его гомологи. Образующийся  $\text{CO}_2$ , при сжигании  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ , определяли адсорбционным способом [49]. Твердые обуглероженные продукты и, выделяющиеся в процессе термообработки ангреского угля, газы подвергались дальнейшему исследованию и

испытаниям для определения возможности их практического использования. Твердый обуглероженный продукт изучался с целью использования его в качестве адсорбента для очистки сточных вод от нефтепродуктов. Адсорбция нефтепродуктов на твердой поверхности угля осложняется наличием воды, молекулы которой могут также адсорбироваться на поверхности адсорбента и, следовательно, являться конкурентами молекул адсорбата. Интенсивность взаимодействия между молекулами определяется явлением их смачивания, которое служит предварительным условием адсорбции [12].

В результате проведенных исследований установлено, что если пористость и емкость к керосину адсорбентов, полученных из шаргунского угля, соответственно, равные 12 и 9 %, то эти характеристики для адсорбентов из ангренского угля составляют 30 и 24 %, т.е. почти в 2,5 раза выше. Следует отметить, что удельная поверхность термообработанных образцов достигает максимального значения около 600 °С (см. рис. 14).

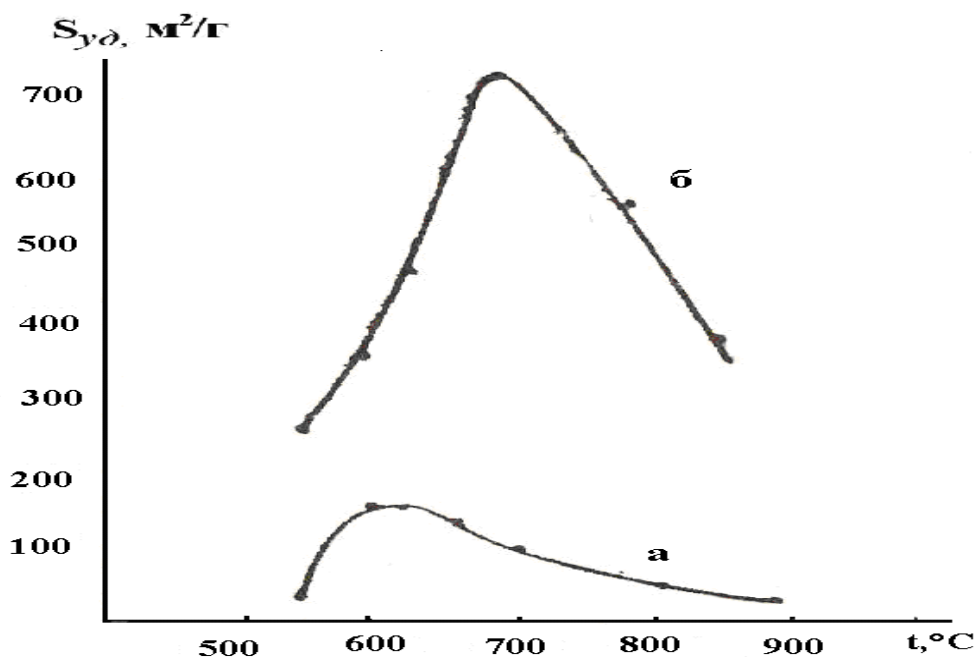


Рис. 14. Зависимость удельной поверхности от температуры обработки ангренских углей: а – термообработанный; б – активированный

Таким образом, полученный нами адсорбент термообработкой (при 550°С) ангренского угля, при применении в процессах очистки сточных вод загрязненных нефтепродуктами, проявляет в 2,5 раза большую эффектив-

ность по сравнению с шаргунским углем и может быть несомненно рекомендован для использования в производстве.

### ***Получение адсорбентов из ангренских углей парогазовой активацией.***

Современная промышленная технология позволяет получать угольные адсорбенты с заданными свойствами различного назначения. Возрастающая потребность в активированных углях требует расширения их ассортимента и сырьевой базы для их получения. В связи с этим были поставлены исследования возможности получения гранулированных активированных углей (АУ) из бурых ангренских углей.

Таким образом, можно сделать вывод, что угольные адсорбенты полученные парогазовой активацией (образцы АУ-3 и АУ-4) по своим адсорбционно-структурным характеристикам не уступают, широко используемых при очистке производственных сточных вод, промышленными активными углями марок АРВ и АГ-3.

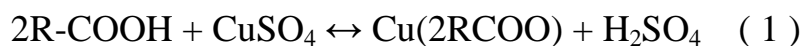
### **3.5. Способ получения композиционных угольных адсорбентов для очистки сточных вод и снижение их жесткости**

Известны способы снижения жесткости и очистки сточных вод от ионов неорганических солей путем связывания их оксидами щелочных металлов [34] и золой [47] с переводом в трудно растворимые соединения. Недостатком этих способов является низкая эффективность очистки и сложность технологического процесса [9].

Одним из наиболее эффективных методов очистки сточных вод является адсорбционная очистка ионообменными смолами. Этот метод успешно используется в схеме комплексной глубокой очистки сточных вод, включающей механическую, физико-химическую и биологическую очистку.

Наиболее близким и дешевым способом к предлагаемому является способ очистки сточных вод от ионов неорганических солей природным бурым углем [50]. На его сорбционную емкость влияет содержание в нем кислых функциональных групп (карбокислых и фенольных гидрок-сил). Для угля одного и того же месторождения существует зависимость между

содержанием кислых групп и сорбционной способностью. Но при использовании бурого угля в качестве адсорбента, не полностью реализуется его сорбционная емкость. Это объясняется тем, что процесс сорбции ионов металлов сопровождается выделением кислоты, которая приводит к обратному процессу-десорбции (см. реакция 1).



Чтобы предотвратить это явление необходимо нейтрализовать, выделяющуюся кислоту. Задачей изобретения является полученная композиционного угольного адсорбента с реализацией в полном объеме его сорбционной емкости.

Поставленная задача решается внесением в состав угольного адсорбента углекислого кальция (известняка или мела). Последний нейтрализует, выделяющуюся кислоту, в процессе сорбции угольным адсорбентом ионов меди и других тяжелых металлов, тем самым предотвращает процесс десорбции меди, сорбированной угольным адсорбентом (см. реакция 2).



Способ получения композиционного угольного адсорбента заключается в следующем. Опыты проводились на двух углях: рядовом и окисленном, содержащие соответственно 0,2 и 3,2 мг.экв/г карбоксильных групп, с введением в них от 2 до 10 % CaCO<sub>3</sub>. Сорбцию ионов меди композиционным угольным адсорбентом проводили из 2,5 % ого раствора CuSO<sub>4</sub>, содержащего 0,5 % меди.

Таким образом при введении в рядовой уголь 5 % CaCO<sub>3</sub> его сорбционная емкость к ионам меди возрастает с 30 до 56 г/кг, а в случае окисленного угля максимум сорбционной емкости достигается при введении 7% CaCO<sub>3</sub> (от 90 до 157 г/кг).

### **3.6. Лабораторное испытание адсорбционной очистки сточных вод АПО «Узметкомбинат»**

Сточные воды металлургической промышленности, выбрасываемые в водоемы, содержат различные растворенные неорганические вещества и неф-

тепродукты, которые ухудшают качество воды и содержание их превышают нормы ПДК (см.табл.26). Очистка производственных сточных вод адсорбентами является одним из наиболее эффективных методов очистки.

Для очистки сточных вод АПО «Узметкомбинат» были испытаны термообработанные, активированные и композиционные адсорбенты, полученные из ангренских углей. Адсорбенты термообработанные были получены из ангренского угля при температуре 550°C без доступа воздуха в течение 30 минут (см.стр.76), активированные парогазовой активацией – при температуре 800°C в течение 60 минут (см.стр.85), а композиционные адсорбенты – с добавкой в уголь углекислых солей щелочноземельных металлов (см.стр.88). Установлено, что при термообработке угля получают гидрофобные, высокопористые (объем пор 30%) адсорбенты с емкостью 25% к керосину. А при парогазовой активации угля получают адсорбенты с микропористой структурой с активностью по метиленовому голубому не менее 225 мг/г и с удельной поверхностью более 700 м<sup>2</sup>/г (см. рис.14). Полученные адсорбенты были испытаны для очистки сточных вод от растворенных неорганических примесей и нефтепродуктов. Испытания проводились в три этапа в статических и динамических условиях на лабораторной установке. Первый этап проведен в статических условиях, с использованием термообработанного ангренского угля, а второй и третий этапы в динамических условиях с активированным углем и композиционным адсорбентом. Результаты лабораторных исследований приведены в табл.26. Из полученных данных (табл.26) видно, что при очистке сточной воды АПО «Узметкомбинат» термообработанным, активированным и композиционным адсорбентами, степень очистки достигает до норм ПДК. Нефтепродукты адсорбируются на термообработанных и активированных адсорбентах, а композиционный адсорбент адсорбирует катионы растворенных неорганических примесей и снижает жесткость воды.

Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод состоит из следующих аппаратов (см. рис.16): отстойника с мешалкой (1) и адсорбцион-

ных аппаратов (4 и 5). Подготовка сырья и адсорбентов включает анализ компонентов на соответствие их требованиям качества, приготовление растворов требуемой концентрации и загрузка в дозаторы - мерники. В осадительную емкость с мешалкой (1) через расходомер (2) поступает сточная вода подлежащая очистке. После заполнения емкости (1) сточной водой туда же порциями подается, расчетное количество термообработанного угля, взвешенного на весах (3). В нижней части емкости осаждаются адсорбент с нефтепродуктами. Очищенная вода самотеком поступает на доочистку в адсорбционные колонки заполненные активированным углем (4) и композиционным адсорбентом (5).

Таблица 26

Результаты очистки сбросных вод АПО «Узметкомбинат» термообработанным, активированным и композиционным угольными адсорбентами

№	Наименование видов загрязнений	Состав сточной воды АПО «Узметкомбинат» мг/л	После очистки термообработанным углем (I – стадия) мг/л	После очистки активированным углем (II – стадия) мг/л	После очистки композиционным адсорбентом, (III – стадия) мг/л
1	Нефтепродукты	12,9	2,5	-	-
2	Калий	3,0	2,8	2,6	1,0
3	Натрий	40,0	38,6	34,5	17,3
4	Кальций	100,4	95,6	90,2	26,2
5	Магний	22,7	22,6	21,0	8,2
6	Хлориды	53,2	52,0	48,7	8,4
6	Сульфаты	169,8	167,0	158,0	42,0
7	pH	7,9	8,0	8,1	8,0
8	CO <sub>2</sub>	2,5	2,4	1,5	Не.обн
9	Сухой остаток	531,0	490,6	418,8	188,6
10	Жесткость общая, мг.эquiv./л	8,9	8,4	8,0	0,5

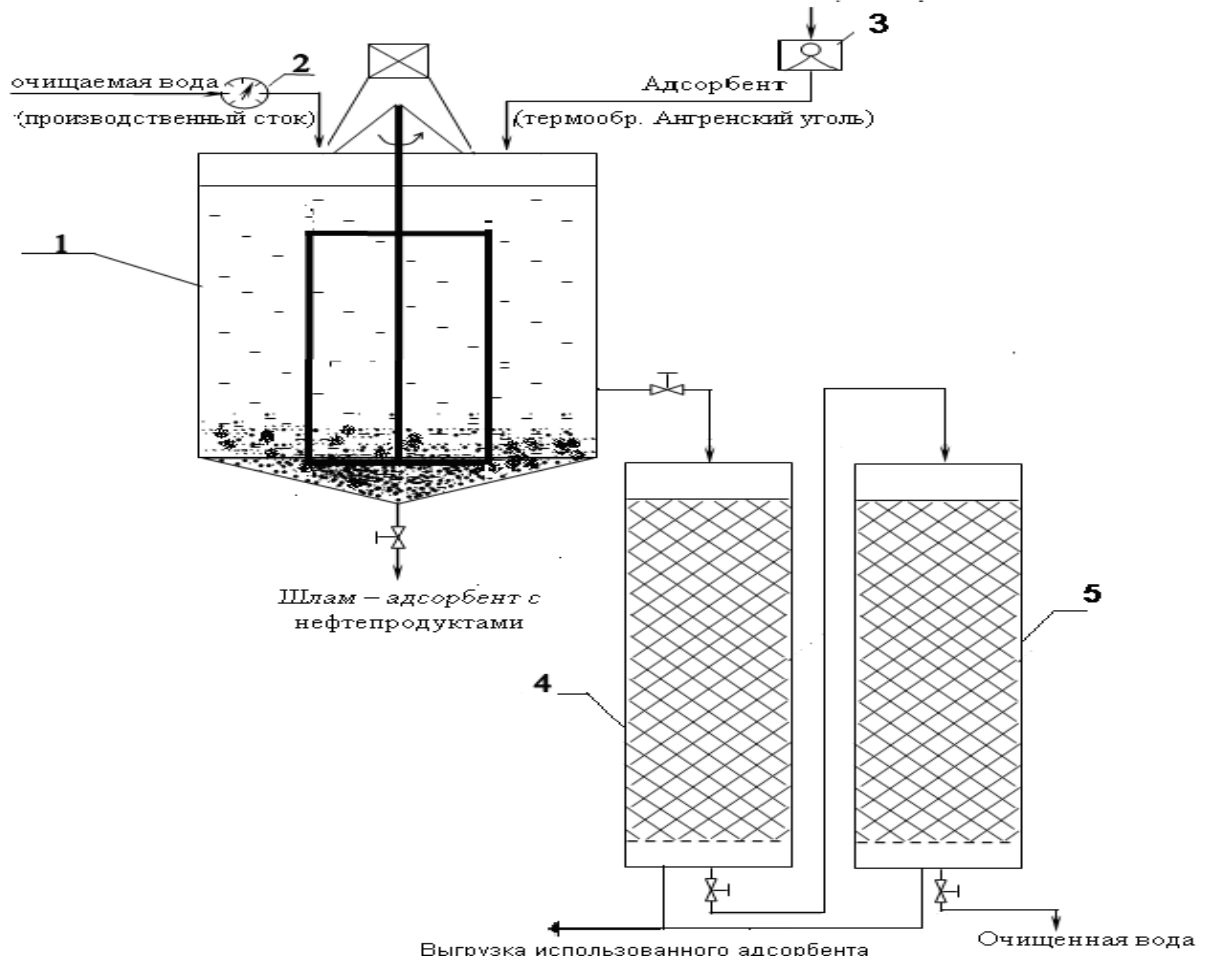


Рис. 16. Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод от растворенных неорганических примесей и нефтепродуктов: 1 – отстойник с мешалкой; 2 – расходомер для сточных вод; 3 – весы; 4 – адсорбционная колонка с активированным угольным адсорбентом; 5 – адсорбционная колонка с композиционным адсорбентом.

Проведено 3-х стадийное опытно-промышленное испытание предложенных адсорбентов при очистке сточных вод АПО «Узметкомбинат». Установлено, что на первой стадии степень очистки сточных вод достигает 90 %, а на второй и третьей стадиях очистки, проведенных с использованием активированного угля и композиционного адсорбента, степень очистки сточной воды очищенной на первой стадии, достигает норм ПДК (акт опытно-промышленных испытаний прилагается). Ожидаемый экономический эффект, от внедрения предлагаемых адсорбентов

при очистке и смягчении сточных вод АПО «Узметкомбинат», составляет 425,0 млн. сум в год.

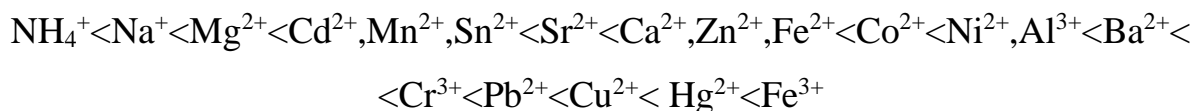
Таким образом, впервые разработаны способы получения композиционных адсорбентов из ангренских углей и активацией их термо- и парогазовой обработкой. Предложена принципиальная технологическая схема 3-х стадийной очистки сточных вод, содержащие растворенные неорганические примеси и нефтепродукты.

Исследования по очистке сточной воды АПО «Узметкомбинат» от загрязнений 3-х стадийным адсорбционным способом, показали, что на первой стадии очистки термообработанным ангренским углем степень очистки достигает до 90%. На второй и третьей стадиях очистки, с использованием активированного ангренского угля и композиционного адсорбента, степень очистки сточной воды, очищенной на первой стадии, достигает норм ПДК.

## Выводы

1. Исследование сырьевой базы для получения адсорбентов показало, что на ангренском месторождении кроме углей пластов «Мощного» и «Верхнего» комплексов имеются угли природно-окисленные (выветренные), гидроотвала и горной массы; исследованы их физико-химические свойства и установлены содержания в них гуминовых кислот – 30-50% и суммы кислых групп (карбоксильных и гидроксильных – фенольных) доходят до 3,5 мг.экв/г;

2. Исследование ионообмена катионов различной валентности на ангренских углях показало, что величины сорбции отдельных катионов из водных растворов существенно различны и укладываются в следующий «ряд по силе сорбции», который отличается от «ряда сорбции» на сильно-кислотных катионитах типа КУ-2:



3. Впервые разработаны способы получения угольных адсорбентов:

- композиционных, с добавкой в уголь углекислых солей щелочно-земельных металлов, позволяющих повысить сорбционную ёмкость адсорбента на 70-80%, и использовать его для очистки сточных вод от ионов неорганических примесей и снижения жесткости артезианских вод с 35 мг·экв/л до нуля;

- термообработкой угля при 550<sup>0</sup>С, с гидрофобными свойствами (с углом смачивания  $\alpha = 90^0$ ), ёмкостью к керосину до 25% и удельной поверхностью 150 м<sup>2</sup>/г, пригодных для очистки поверхности сточных вод от нефтепродуктов;

- парогазовой активацией гранулированного угля при 800<sup>0</sup>С с активностью по метиленовому голубому не менее 225 мг/г, с удельной поверхностью более 700 м<sup>2</sup>/г, для очистки сточных вод от растворенных органических примесей;

- окислением воздухом при 180-200<sup>0</sup>С, предварительно термообработанного ангренового угля при 550<sup>0</sup>С, с высокой ионообменной селективностью, ёмкостью 1,8 мг·экв/г. Показано применение его для очистки сточных вод от ионов неорганических микропримесей.

4. Впервые предложена технологическая схема 3-х стадийной очистки сточных вод, содержащие растворенные неорганические примеси и нефтепродукты. Установлено, что на первой стадии очистки термообработанным ангреновым углем степень очистки достигает 90%. На второй и третьей стадиях очистки с использованием активированного ангренового угля и композиционного адсорбента степень очистки сточной воды, очищенной на первой стадии, достигает норм ПДК.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И.А. Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана. Ташкент: Узбекистан. 2009.– 48 с.
2. Комплексное использование и охрана водных ресурсов, под редакцией Юшманова О.А. М.: Агроиздат. 1985.- 126 с.
3. Капинос П.И., Панисенко Н.А. Охрана природы. Киев: Выща школа. 1991. – 144 с.
4. Охрана окружающей природной среды, под редакцией Дуганова Г.В. Киев: Выща школа. 1990. – 162 с.
5. Беспямятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л.: Химия. 1987. – 97 с.
6. Жуков А.И., Монгайт И.Л., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод. М.: Стройиздат. 1989. – 223 с.
7. Беспямятнов Г.П., Богушевская К.К., Беспямятнова А.В. и др. Предельно-допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. Л.: Химия. 1975. – С. 456-486.
8. Аширов А.Г. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия.1983.- 295 с.
9. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод химической промышленности. Л.: Химия. 1997. – 463 с.
10. Клячков В.А., Апельцин И.Э. Очистка природных вод. М.: Стройиздат. 1971. - 579 с.
11. Решетников Ю. В., Козлов П. А., Затонский А. В., Кубасов В. Л., Паньшин А. М. // Исследование и обоснование технологии очистки стоков от анионов в гидрометаллургическом производстве цинка // Ж. Цветная металлургия. 2008. № 4. – С.423-429.
12. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия. 1964. – 576 с.
13. Сержеонова Е.Н. Промышленная адсорбция газов и паров. М.: Высшая школа. 1969. – 384 с.

14. Бренауэр С. Адсорбция газов и паров, пер. с англ. М.-Л.: ИЛ. 1948.– С. 263.
15. Дубинин М.М. //Поверхностные окислы и адсорбционные свойства углей//. – В кн.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбция. М.: МГУ, 1957. – С. 187.
16. Трепнел Б. Хемосорбция М.-Л.: ИЛ. 1958. – 322 с.
17. Зубкова Ю.Н., Басенкова В.Л., Кучер Р.В., Адсорбция электролитов из водных растворов ископаемыми углями // Журн. Химии твердого топлива. 1979. № 1. – С.32-37.
18. Тарковская И.А., Емельянов В.Б., Рубаник С.К. и др. Ионный обмен на окисленном угле и его применения. – В кн.: Синтез и свойства ионообменных минералов. М.: Наука, 1968. – С. 248-255.
19. Баймаханов М.Т., Лебедев К.Б., Антонов В.Н., Озеров А.И. Очистка и контроль сточных вод предприятий цветной металлургии. М.: Металлургия. 1983. – 191 с.
20. Игнаткина В. А., Стрижко В. С., Шехиров Д. В. Очистка водных растворов от катионов Co, Ni, Cu, Zn реагентом диэтилдитиокарбаматом // Ж. Цветная металлургия. 1999. №1. – С.72-74.
21. Рандин О.И., Афолина Т.Ю., Дударев В.И., Москаева Н.Ю., Сырых Ю.С. О природе активных центров при сорбции цианидных комплексов благородных металлов на углеродных сорбентах // Ж. Цветная металлургия. 2008. № 4. – С.484-487.
22. Решетников Ю. В., Козлов П. А., Затонский А. В., Кубасов В. Л., Панышин А. М. // Исследование и обоснование технологии очистки стоков от анионов в гидрометаллургическом производстве цинка // Ж. Цветная металлургия. 2008. № 4. – С.423-429.
23. Bohan P. Bussett W. Calver B. A. Электрохимическое регенерирование кадмия в промышленных условиях // Plat and Surface Finish. 1986. 73. № 4. –Р.68-70.

24. Патент РФ №2144962. Способ извлечения меди из растворов// Лолейт С.Т., Калмаков Ю.Н. // Щелковский завод вторичных драг. металлов ОБ №35/2003.

25. Холтурина Т. И., Болдырова Е.А. Электрохимическая технология очистки медьсодержащих сточных вод // Ж. Цветная металлургия. 1999. № 2. –С.190-196.

26. Копылова В. Д., Вальдман А.И., Вальдман Д.И., Портных И.В., Иванова Т.И. Способ очистки сточных вод с использованием карбоксил катионов ионообменного волокна ВИОН КН-1 // Ж. прикладная химия. 1996. № 2. – С.302.

27. Патент РФ №2161136. Способ извлечение ионов металлов из растворов. // Гаджиев Г.Р., Тужиков О.И. // Волгоградский государства тех. университет. ОБ № 12/2003

28. Патент РФ №2223143. Способ получения сорбента для очистки растворов от тяжёлых металлов. // Гельрман М.И., Шевченко Т.В., Тарасова Ю.В. // ОБ. №30/2006.

29. Патент РФ №2292305. Способ извлечения ионов тяжёлых металлов из водных растворов. // Земпухова Л.А., Федорисуева Г.А. и др. ОБ-№23/2008.

30. Патент РФ – 2075444. Способ очистки сточных вод от ионов свинца. // Черношевского Н.Г., Ильина Л.А., Казамуева Н.М. и др.// Научно исследов. Институт химии Саратовского государства университете. ОБ-№33/2001.

31. Гельфферих Ф. Иониты. – М., Изд – во: ИЛ, 1962. – 490 с.

32. Патент РФ №2221881. Способ выделения, экстракции и извлечения никеля, кобальта и меди из сульфидного флотационного концентрата, стимулированного хлором, путем окислительного выщелачивания серной кислотой под давлением / Керфут Д.Э./.. Дата публикации 20.01.2004.

33. Зубаров М.П., Зуберова Г.И., Торохов М., Костин Л.П. Технология очистки сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов // Ж. Цветная металлургия. 1999. № 6. – С.621-627.

34. Патент РФ Цементационный способ извлечения меди из кислых шахтных вод на железной стружке. – 2186135. 2000.
35. Воронова Л.А. Обезвреживание стоков, содержащих ионы цветных металлов, путем экстракции их смесью олеиновой кислоты и триэтанол амина // Ж. Цветная металлургия. 2001. №5. – С.512-514.
36. Ильин В.И. Утилизация цветных металлов из сточных вод промышленных предприятий электрохимическим способом. //Ж. Цветная металлургия. 2002. №6. – С.623-625.
37. Гиганов Г.П., Травкин В.Ф., Котухов С.Б. Экстракция кобальта и никеля из сульфатных растворов кислыми фосфорорганическими реагентами, Ж. Цветная металлургия. 1989. № 7. – С. 58-62.
38. Стрижко В.С., Шехирев Д.В., Алимова Р.Э., Абрютин Д.В. «Исследование процесса очистки кислых шахтных вод методом ионной флотоэкстракции с использованием диэтилдитиокарбамата натрия в качестве собирателя». Ж. Цветная металлургия. 2000. №1. –С. 58-62.
39. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. – М.: ИЛ. 1963. 499 с.
40. Софиев И.С., Горленко К.А., Семашева И.Н. Очистка производственных сточных вод химической промышленности // Журнал Геохимия. 1964. № 4. – С.68-74.
41. Лепин Л.К. Поверхностные окисные угля и адсорбция растворенных веществ // Журнал физ. хим. 1934. 5. вып. 2. –С. 276 – 283.
42. Очилов Г.М., Салиханова Д.С., Гумаров Г.Х., Агзамходжаев А.А. Адсорбционная очистка шахтных стоков с использованием местных углей и композиций на их основе // Узб.хим.журн. Ташкент. 2009. № 5. – С. 25-28.
43. Фишман Г.И., Литвак А.А. Водоснабжение и очистка сточных вод предприятий химических волокон. М.: Химия. 1971. – С.160.
44. Рогов Б.М., Пинигин В.К. Совершенствование технологии очистки рудничных вод Кировоградского медеплавильного комбината. Свердловск: Наука. 1990. – С.142.

45. Патент РФ №2144962. Способ извлечения меди из растворов // Лолейт С.Т., Калмаков Ю.Н. // Щелковский завод вторичных драг. металлов. ОБ №35/2003.

46. Гамаюнов Н.И., Геращенко О.А. Адсорбционные свойства окисленных углей // Журн. Химия твердого топлива. 1972. №6 – С.114-118.

47. Проскуряков В.А.. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, Ленинградское отделение. 1977. - 241 с.

48. Календарев И.М. Автореферат дисс...канд. техн. наук. Ташкент. 1984. – 22 с.

49. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1961. т.I. – С. 1015.

50. Алексеев И.Е., Давыдов А.Т., Румянцева З.А. О кинетике обмена разновалентных катионов на угольных сорбентах на основе бурых углей // Журнал химия твердого топлива. 1972. №5. - С.111-116.