

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН  
ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. академика М.С.Осими

На правах рукописи  
УДК 628. 35 (043)

**Бокиев Боки Рахимович**

**ОЧИСТКА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЕНТОНИТОВЫХ  
ГЛИН ТАДЖИКИСТАНА**

Специальность 05.23.04 – Водоснабжение, канализация  
и строительные системы охраны водных ресурсов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

**Научный руководитель**  
кандидат технических наук,  
доцент Давлатмиров Джангибек

Душанбе – 2013

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ</b> .....	4
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>ГЛАВА 1. ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ СТОЧНЫЕ ВОДЫ ИХ ОЧИСТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДСОРБЦИЕЙ.</b>	
1.1. Особенности сточных вод предприятий легкой промышленности.....	10
1.1.1 Сточные воды текстильных предприятий.....	11
1.1.2 Сточные воды трикотажных предприятий.....	18
1.1.3 Сточные воды прядильно-ниточных предприятий.....	24
1.2 Очистка сточных вод предприятий и сорбенты.....	28
1.2.1 Очистка сточных вод адсорбцией и сорбенты.....	31
1.3 Природные сорбенты и их и их технологические характеристики.....	42
<b>ВЫВОДЫ ПО ПЕРВОЙ ГЛАВЕ</b> .....	46
<b>ГЛАВА 2. АНАЛИЗ СОРБЕНТОВ И МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ОБРАБОТКИ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ</b>	
2.1. Методы определения технологических характеристик исследуемых сорбентов.....	48
2.2. Анализ физико-химических характеристик глин и их изменения в процессе очистки сточных вод.....	49
2.3. Методы активирования бентонитовых глин.....	54
2.4. Методы математической обработки результатов экспериментальных исследований.....	59
<b>ВЫВОДЫ ПО ВТОРОЙ ГЛАВЕ</b> .....	61
<b>ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД И ИХ РЕГЕНЕРАЦИИ</b>	
3.1. Сорбция загрязнений, содержащихся в производственных сточных водах бентонитовой глиной.....	63
3.1.1. Сорбция комплексных соединений ионов хрома (III) на бентонитовых глинах.....	64
3.1.2. Сорбция анионных комплексных соединений хрома (VI) на бентонитовых глинах.....	65
3.1.3. Сорбция ионов кобальта (II) на бентонитовых глинах.....	68
3.1.4. Сорбция ионов никеля (II) на бентонитовых глинах.....	71

3.1.5. Сорбция комплексных соединений цинка на бентонитовых глинах.....	74
3.2. Результаты экспериментальных исследований по использованию бентонитовых глин для очистки производственных сточных вод г. Душанбе...	78
3.2.1. Способ концентрирования ионов хрома, цинка, кобальта и никеля в сточных водах производственного объединения «Таджиктекстиль».....	79
3.2.2. Использование активированных бентонитовых глин для умягчения воды.....	81
3.3. Характер и термодинамика процесса регенерации бентонитовых глин.	85
3.3.1. Термодинамические характеристики процесса десорбции сорбата из бентонита - месторождения Каратага .....	87
3.3.2. Термодинамическая характеристика десорбции метанола из бентонита месторождения Султонабада.....	89
<b>ВЫВОДЫ ПО ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ.....</b>	<b>90</b>

#### **ГЛАВА 4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НА БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИНАХ**

4.1. Кинетика процесса сорбции красителей .....	93
4.2. Механизм процесса сорбции минеральных соединений.....	96
4.3. Теоретические основы очистки производственных сточных вод на бентонитовых глинах.....	99
<b>ВЫВОДЫ ПО ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ.....</b>	<b>101</b>

#### **ГЛАВА 5. РАЗРАБОТАННАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ТАДЖИКИСТАНА И ЕЁ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ**

5.1. Разработанная технологическая схема для очистки производственных сточных вод с использованием бентонитовых глин.....	102
5.2. Технико-экономическая эффективность разработанной технологической схемы очистки сточных вод с использованием бентонитовых глин.....	107
<b>ВЫВОДЫ ПО ПЯТОЙ ГЛАВЕ.....</b>	<b>117</b>

<b>ЗАКЛЮЧЕНИЯ.....</b>	<b>119</b>
------------------------	------------

<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>123</b>
----------------------------------------------	------------

<b>ПРИЛОЖЕНИЯ.....</b>	<b>136</b>
------------------------	------------

## ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

**Активность сорбента** – количества поглощаемого вещества на единицу объема или массы сорбента.

**Аутогенные бентониты** – образованные в результате изменения вулканного материала(пепла), частично из других силикатов в неглубоких водных бассейнах.

**Бентониты** – глины в состав которых входят минералы, более 70% материалов из группы монтмориллонита.

**Бентонитовые глины** – адсорбенты, которым свойственны процессы как адсорбций, так и десорбций, они как минералы образуют очень маленькие и несовершенные кристаллы.

**Гидротермальные бентониты** - образованны под действием термальных вод и фумаролей на магматические породы.

**Монтмориллонит** – микропористый адсорбент.

**Монтмориллонитовые глины** – бентонитовые глины с различными содержаниями кремния, аммония, кальция, кальция и других минеральных веществ.

**Сорбция** – способ очистки сточных вод от растворенных органических и минеральных веществ, когда адсорбированное вещество может переходить с сорбента обратно в раствор.

**Сорбенты** – искусственный или природные пористые материалы с большим поверхностным зарядом и разветвленной площадью уделенной поверхности.

**Субаэральные бентониты** – образованные вследствие горообразовательных процессов, развитых на континентах, сложенных главным образом магматическими породами.

**Терригенные бентониты** – образованные путем переотложенное в водных бассейнах (во вторичном залегании) монтмориллонитовых скоплений, развитых на водосборных площадях в результате межслоевого замещения или механическая сортировка.

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность исследования.** В свете требований законодательных, нормативных, инструктивных и др. документов Республики Таджикистана требуются эффективное и рациональное решение проблем очистки сточных вод промышленности, в первую очередь производственных сточных вод текстильной промышленности. Это требует поиска и внедрения новых, научно обоснованных методов очистки производственных сточных вод с применением местных природных сорбентов.

Поверхностные водные ресурсы Таджикистана берут начало из горных рек и ледников Таджикистана и составляет около 60% стоков поверхностных вод ледников Центральной Азии. В свою очередь около 93% территорий Республики Таджикистан является горной частью общей территорий республики.

В реальной экономике Республики Таджикистан такие отрасли промышленности, как горная, химическая, текстильная и металлургическая имеет решительную роль в экономике Республики и является приоритетными. Эти отрасли промышленности являются водоёмкими и используют большого объема воды различного качества для удовлетворения производственных нужд. Использованные природные воды после технологических процессов сильно загрязняется и содержат много ценных продуктов исходного сырья и других вредных веществ в стоках. Образующиеся производственные сточные воды становятся источниками загрязнения окружающей среды, в первую очередь гидросферы [1,2].

На территории Республики Таджикистан выявлены огромные залежи глинистых адсорбентов в частности – бентонитовых глин обладающих сорбционными свойствами по отношению красителей – органических веществ и минеральных соединений. В решении экологических задач в развитии промышленности республики и охраны окружающей среды Таджикистана созрела задача позволяющая использование местных бентонитовых глин, в место завозимых в Республику Таджикистан импортных сорбентов. Это

полностью относится и к очистке производственных сточных вод перед сбросом их в водоемы или водоотводящую сеть населенного пункта, а так же в создании схемы водоснабжения предприятия вторичным использованием очищенной сточной воды.

В свете изложенного, всестороннее использование местных бентонитовых глин, для практического использования их для очистки производственных сточных вод и утилизация ценных производственных отходов является актуальной задачей реальной экономики РТ.

Данная исследовательская тема входила тематический план научно-исследовательских работ министерство образования РТ и выполнялась в рамках перспективного плана НИР кафедры «Водоснабжения и водоотведения» и «Общей и неорганической химии» Таджикского технического университета им. академика М.С. Осими.

**Объект исследования:** карьерные и активирование бентонитовые глины юго-западного региона РТ и производственные сточные воды отдельных промышленных предприятие г. Душанбе.

**Цель диссертационной работы**– определение физико-химических основ, технологических характеристик природных сорбентов Таджикистана и разработка технологий очистки производных сточных вод с использованием бентонитовых глин.

**В ходе исследований решались следующие задачи:**

- изучение особенности производственных сточных вод объектов исследований и существующие методы их очистки;
- разработка методов выполнения экспериментальных исследований и способа химико-математического анализа полученных результатов;
- определение состава, структуры и физико-химических свойств (дисперсность, набухаемость, обмена емкости и т.д.), технологических характеристик бентонитовых глин;
- выполнение теоретических исследований и экспериментальное изучение сорбционных способностей бентонитовых глин на модельных растворах;

- анализ процесса сорбции и десорбции органических веществ и ионов тяжелых металлов присутствующих в производственных сточных вод на бентонитовых глинах;
- определение теоретических основ удаления органических красителей и комплексных соединений различных металлов с помощью бентонитовых глин;
- разработка технологической схемы для очистки производственных сточных вод с использованием бентонитовых глин;
- разработка технологической схемы для очистки производственных стоков с использованием бентонитовых глин и определение её технико-экономической и экологической эффективности;
- внедрение результатов исследований на практике водоочистки.

#### **Научная новизна полученных результатов в работе:**

- дано дальнейшее развитие теории и практики использования Таджикских природных сорбентов для очистки производственных сточных вод от органических веществ и ионов тяжелых металлов;
- установлен механизм координационного взаимодействия сорбируемых веществ с поверхностно-активными центрами поверхности частиц бентонита;
- усовершенствована технология активирования бентонитовых глин для производственных условий;
- разработана технологическая схема очистки производственных сточных вод с использованием бентонитовых глин Таджикистана.

**Практическая значимость научных результатов.** В диссертации приведены: сведения о составе, структуре и сорбционных свойствах бентонитовых глин юго-западного региона РТ; изменения сорбционной способности частиц бентонита в различных технологических условиях; возможность использования бентонитовых глин для очистки производственных сточных вод; практическая возможность использования результатов диссертаций для очистки производственных сточных вод от органических красителей и ионов

тяжелых металлов до требуемых норм, обеспечивая экологическую и экономическую эффективность.

**Экономическая значимость полученных результатов.** Результаты диссертационной работы обеспечивает экологические и экономические преимущества по сравнению с ранее известных методов и устройств очистки производственных сточных вод текстильной промышленности. Использование рекомендаций данной диссертации обеспечивает – экономическую эффективность более 270 тысяч сомони в год.

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

- теоретические и практические материалы и установленные механизмы координационного взаимодействия сорбируемых веществ производственных сточных вод на поверхности частиц бентонитовых глин;
- разработанной способ активирования бентонитовых глин, которые позволяют эффективно проводить процесс сорбции и десорбции веществ, удаляемых из производственных сточных вод;
- разработанная технологическая схема очистки производственных сточных вод г. Душанбе с использованием бентонитовых глин юго-западного региона Таджикистана.

**Личный вклад соискателя** заключается в выборе цели исследования и решения поставленных задач; разработке методов проведения исследований; в использование отдельных химических процессов как прикладное в технологии очистки сточных вод; в выполнении теоретических и экспериментальных исследований обработки полученных результатов; организации обсуждения и внедрения результатов исследований и опубликовании основных результатов в разрезе данной работы.

**Апробация результатов диссертации:** Основные положения работы и полученные результаты исследований докладывались и обсуждались на международных научно-практических конференциях: «Перспективы развития науки и образования в XXI в», ТТУ. – Душанбе, 2006; «Наука, техника и технология в современном строительстве», ТТУ. – Душанбе, 2009;

«Перспективы развития науки и образования в XXI в», ТГУ. – Душанбе, 2010; «Стимулирование потенциала общества, науки и неправительственных организации к сохранению биоразнообразия и охраны окружающей среды» МО РТ.-Душанбе, 2011; «Архитектура, дизайн и строительство в условиях высокогорья», КРСУ. – Бишкек, 2012. Кроме того, докладывалось на пяти республиканских и региональных научно-практических конференциях.

**Полнота отражения результатов диссертации в публикациях.** Основные результаты исследований опубликованы в 13 научно-технических изданиях, в том числе в 6 статьях рекомендованных ВАК Кыргызской Республики. Из всех публикаций 5 статьи опубликованы единолично.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографии и приложения. Текст изложен на 136 страницах компьютерного набора, включая 23 табл. и 29 рис.

# ГЛАВА 1. ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ СТОЧНЫЕ ВОДЫ, ИХ ОЧИСТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЕНТОВ

## 1.1. Особенности сточных вод предприятий легкой промышленности

Практически все виды производственных предприятий и сферы обслуживания ответственны, хотя и в разной мере, за сброс БСЗВ со сточными водами, однако наибольшая доля ПАВ и других стойких органических веществ приходится на предприятия легкой промышленности, перерабатывающие натуральные и химические волокна. Предприятия этого профиля всегда входят в структуру системы водоотведения населенного пункта. Известно много примеров, когда именно система водоотведения предприятия является основой систем отведения и очистки сточных вод населенного пункта.

Основная часть предприятий легкой промышленности, специализирующихся на выпуске товаров и изделий из натуральных, искусственных и синтетических волокон, сбрасывает до 350 м<sup>3</sup> сточных вод на каждую тонну выпущенной продукции. Поэтому свойства веществ, образующих систему загрязняющих веществ этой группы предприятий, оказывают непосредственное влияние на работоспособность очистных сооружений и состояние поверхностных водоемов и подземных вод.

Эта отрасль производства относится к одной из наиболее старых, что обуславливает многообразие действующего технологического оборудования, региональную ориентацию, режимы работы и многое другое. Существующая в настоящее время профильная классификация базируется на основных видах перерабатываемых волокон, способах производства и видах выпускаемой продукции.

По виду перерабатываемых волокон предприятия условно делятся на четыре основные группы: хлопчатобумажные, шелковые, шерстяные и льняные.

Причем предприятия каждой группы разделяются на подгруппы по подвидам изделий.

По способу производства принято деление предприятий на текстильные, трикотажные, прядильно-ниточные, по выпуску ваты и нетканых материалов.

Основной объем производства и соответственно, масса загрязняющих веществ, отводимых со сточными водами, приходится на текстильные, трикотажные и прядильно-ниточные предприятия, выпускающие продукцию из основных видов волокон и их смесей.

Изучением сточных вод предприятий легкой промышленности занимались многие исследователи: Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М., Пугачев П.П., Карелин Я.А., Лукиных В.А., Ласков Ю.М., Калицун В.И., Воронов Ю.В., Алексеев Е.В. и др., которые пришли к выводу исходя из особенности изученных объектов. Кроме того были разработаны различные нормы: типовые нормы водопотребления и водоотведения для основных видов красильно-отделочного оборудования шелковой промышленности. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности. Особенности сточных вод предприятий легкой промышленности каждый раз изменяется в зависимости совершенствования технологии производства и состава отделочных материалов и красителей.

### **1.1.1. Сточные воды текстильных предприятий**

Предприятия текстильной промышленности традиционно разделяются по выпуску продукции ткачества из волокон в основном определенного происхождения. В связи с широким использованием в текстильном производстве смесей натуральных волокон с искусственными и синтетическими существенные отличия сохраняются в оборудовании ткацкого производства. В то же время водные технологии обработки суровых тканей в значительной мере сблизились. Поэтому структуру водного хозяйства текстильного производства удобно рассматривать на примере предприятий шелковой промышленности, использующих практически все виды волокон.

Шелковой отраслью текстильной промышленности выпускаются декоративные, плательные, сорочечные, плащевые, жаккардовые, подкладочные, ворсовые ткани, а также различные виды технических тканей из натуральных, искусственных и синтетических волокон. Объем продукции из натурального шелка в целом по промышленности в настоящее время не превышает 3%. Среди искусственных волокон наибольшее применение приходится на долю вискозных, диацетатных и триацетатных, а среди синтетических - на долю полиамидных, полиэфирных и полиакрилнитрильных волокон.

В составе предприятий имеются прядильные, крутильные, ткацкие и красильно-отделочные производства. Каждое производство является либо самостоятельным предприятием, либо составной частью комбината, включающего несколько производств.

Прядильные производства вырабатывают пряжу из различных химических волокон, а также из отходов кокономотального производства. Готовая пряжа передается на ткацкие производства. Крутильные производства выпускают нити различной степени крутки, которые также поступают на ткацкие производства. В ткацком производстве вырабатывают суровые ткани, поступающие далее в красильно-отделочное производство.

Использование воды на технологические цели в прядильных, крутильных и ткацких производствах незначительно и приходится в основном на поддержание заданного температурно-влажностного режима в цехах и мокрое пылеулавливание. Производственные сточные воды образуются только от системы пылеулавливания.

Красильно-отделочное производство шелкового комбината включает четыре основных цеха: красильный, печатный, аппретурно-отделочный и складально-уборочный.

В красильно-отделочном производстве суровые ткани приобретают качества товарного продукта. Подготовка суровых тканей к отвариванию и белению заключается в опаливании пуха, ворса и стрижке поверхности ткани, очистке ее

от выступающих нитей и узелков. Вода используется для охлаждения тепловыделяющего оборудования и увлажнения.

Основной операцией по обработке суровых тканей является отварка.

Нити, из которых изготавливают ткань, в зависимости от завода-изготовителя содержат от 2 до 6% замасливателя. Основным компонентом замасливающих препаратов является вазелиновое масло (табл. 1.1).

Таблица 1.1 - Пример состава замасливающих препаратов

Компонент	Содержание в составе, препарата, %	Примечание
Вазелиновое масло	84	Нефтепродукт, нерастворимый в воде
Олеиновая кислота	3	Растворима в воде
Триэтаноламин	1	То же
Стеарокс 6	6	Неионогенное ПАВ
ОП-Ю	6	Тоже

Назначение отварки - удаление замасливателей, механических примесей и подцветок, улучшение смачиваемости и частичной релаксации внутренних напряжений в волокнах и нитях. Операции отваривания суровых тканей являются общими для всех красильно-отделочных производств и всей продукции ткачества, в том числе и той, которая выпускается белой неокрашенной.

Отваривание проводят в щелочной или нейтральной среде (в зависимости от степени устойчивости волокна к действию щелочей и от характера сопутствующих веществ) при температуре от 70 до 100°C, в присутствии анионных или неионогенных ПАВ, обладающих смачивающими и эмульгирующими свойствами. ПАВ являются важным компонентом отварочной жидкости, обеспечивающим удаление масел, жиров, воскообразных веществ и твердых примесей. Концентрация ПАВ в отварочных растворах в зависимости от вида ткани колеблется в пределах 0,5.. 2,5 г/л. В процессе отварки суровых тканей замасливатель снимается с полотна практически полностью (до 99,9%),

накапливаясь в основном в отварочных ваннах. Причем в первой отварочной ванне снимается до 95% замасливателя.

Ткани в зависимости от сырьевого состава и ткацкого оборудования, на котором они изготовлены, содержат различное количество замасливателей, низкомолекулярных и других загрязняющих веществ. Поэтому замена отварочного раствора на различных предприятиях производится от одного раза в смену до одного раза в неделю. Динамика изменения содержания ПАВ в отварочной ванне имеет циклический вид (рис. 1.3). Периодическое снижение концентрации ПАВ в растворе обусловлено уносом некоторого его количества с тканью. Потери ПАВ в течение смены восполняются периодической подпиткой отварочной ванны свежим маточным раствором. Все операции по отварке тканей, включая промывные операции, осуществляются на умягченной воде.

Водопотребление отделения отварки обусловлено видом ткани, объемом производства и типом установленного отварочного оборудования и изменяется от 18 до 52 м<sup>3</sup>/т. Процесс отваривания проводится на машинах периодического и непрерывного действия. Все аппараты имеют практически одинаковый набор оборудования - отварочные ванны и промывную часть.

Сточные воды от операций отварки и беления образуются в результате периодического сброса отработанных растворов из отварочных ванн и относительно равномерного стока промывных вод из промывных коробок. Объем отработанных растворов не превышает 7 - 23% сточных вод от операций отварки. Состав загрязняющих веществ определяется рецептурой отварочной ванны и качеством отвариваемых суровых тканей. Промывные воды от процессов отварки содержат практически те же виды примесей, но в значительно меньших количествах. Показатели сточных вод от отварочного оборудования приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2 - Характеристика сточных вод от процессов отварки в шелковой промышленности

Наименование показателя	Отработанные	Промывные воды
-------------------------	--------------	----------------

	отварочные растворы	
Активная реакция среды, рН	7,5... 10,5	7,2... 7,8
Общая жесткость, мг-экв/л	1.0...1.5 1,1	2.4...4.0 2,8
Взвешенные вещества, мг/л	300...450 350	40...60 50
БПК <sub>п</sub> , мгО <sub>2</sub> /л	1200...3500 1600	80...450 200
ХПК, мгО/л	4000...6500 5200	200...900 400
Неионогенные ПАВ, мг/л	1200...1350 1260	25...45 30
Анионные ПАВ, мг/л	1350...1550 1400	30...65 42
Нефтепродукты, мг/л	300...2500 900	15...60 32
<i>Примечание.</i> Над чертой приведен интервал изменения показателей; под чертой - среднестатистическое значение.		

Несмотря на относительно малый объем отработанных-отварочных растворов, масса загрязняющих веществ, вносимых ими в сточные воды предприятия, составляет около 70% ПАВ, 60% нефтепродуктов и других веществ.

Отработанные отварочные растворы представляют собой высококонцентрированные (до 2,5 г/л) эмульсии нефтепродуктов в водной среде. Высокая стабильность этих сточных вод определяется эмульгирующими и стабилизирующими свойствами ПАВ, содержание которых достигает 2,0 г/л.

Наибольшее количество потребляемой воды и, соответственно, отводимых сточных вод текстильных производств приходится на красильные и печатные цеха.

Основными компонентами красильных ванн и, соответственно, загрязняющими веществами сточных вод являются синтетические красители и текстильные вспомогательные вещества (ТВВ).

Классы красителей, применяемых в производстве, обусловлены волокнами, используемыми в изделиях. Поэтому они являются общими для всех видов производств текстильной и трикотажной промышленности. Различия в формировании сточных вод и их показателях обусловлены только особенностями

технологического оборудования предприятий. Эти особенности оказывают влияние не столько на химический состав загрязняющих веществ, отводимых в сточные воды, сколько на их количественные соотношения.

Наибольшее практическое применение в красильно-отделочных производствах шелковой промышленности получили такие классы синтетических красителей, как прямые (субстантивные), кислотные, дисперсные, кубовые, кубозоли и активные. Концентрация красителей в красильном растворе зависит от интенсивности окраски ткани. Для крашения тканей в светлые цвета массу красителя обычно берут 0,1 - 0,5% от массы ткани, для крашения в средние цвета - 0,5—2,0%, для получения окрасок темных цветов - 2,0 - 5,0% и более.

Для улучшения подбора красителей, равномерности окраски и повышения ее устойчивости в красильные растворы вводится значительное количество ТВВ и других химических препаратов, таких как хлорид натрия, сульфат натрия, гексаметафосфат натрия, диспергаторы, солубилизаторы, закрепители, выравниватели, ПАВ, кислоты и др.

В общем случае потока сточных вод включает отработанные красильные растворы и промывные воды, а также небольшое количество загрязненных вод химстанций.

Отработанные красильные растворы аппаратов периодического действия, как правило, постепенно вымываются промывными водами, направляемыми в красильную ёмкость после окончания процесса крашения. Разделение этого потока сточных вод по концентрации загрязняющих веществ может быть принято достаточно условно, так как технологически сложно определить момент отмывания основной массы примесей. Поэтому принято определять эту категорию сточных вод как отработанные красильные растворы и первые промывные воды.

Отработанные красильные растворы агрегатов непрерывного действия сбрасываются залпом после «прохода» заданной партии ткани. В некоторых случаях проводят «подкрепление» этих растворов для повторного их использования.

Значительная часть продукции текстильных предприятий выпускается окрашенной печатным способом. Основная масса воды в этом процессе расходуется на намыливание и промывку тканей после печати. При этом используются ПАВ различных классов, уксусная кислота, перекись водорода, мочевины, карбонат натрия и др. Кроме этих веществ в сточные воды от операций промывки после печати поступают незакрепившиеся красители, загустители и другие непрореагировавшие вещества.

Заключительная отделка состоит в придании тканям потребительских и специальных свойств путем их обработки текстильными вспомогательными веществами. В сточные воды от операций заключительной отделки переходят карбомол, гликазин, хлористый алюминий, мочевины, ортофосфорная кислота, поливинилацетатные эмульсии. Кроме вышеуказанных в сточные воды поступают все неорганические электролиты, вводимые в технологические растворы.

Показатели, характеризующие загрязненность сточных вод, отводимых от красильного и печатного оборудования, а также от оборудования по заключительной отделке, обусловлены многими факторами. В их числе ассортимент окрашиваемых тканей, тип красильного оборудования, эффективность использования красильных растворов, степень внедрения противотока при промывках и др. Ориентировочные значения показателей сточных вод предприятий шелковой промышленности приведены в табл. 1.3.

Соотношение долей отдельных потоков сточных вод конкретных предприятий может отличаться от приведенного. Это обусловлено сырьем, ассортиментом тканей, установленным технологическим оборудованием, долей повторного и обратного использования воды и многими другими причинами.

Таблица 1.3 - Характеристика сточных вод от процессов крашения, печати и заключительной отделки шелковой ткани

Наименование показателей	работанные красильные растворы	Промывные воды после крашения, печати и отделки
--------------------------	--------------------------------	-------------------------------------------------

Активная реакция среды, рН	<u>3.5...7,5</u> 5,2	<u>6,8-7.5</u> 7,0
Окраска по разбавлению, 1:У	<u>1:3000... 1:7500</u> 1:5000	<u>1:30.. 1:50</u> 1:40
Общая жесткость, мг-экв/л	<u>0.5... 1.5</u> 1,2	<u>1.5...4.5</u> 2,4
Взвешенные вещества, мг/л	<u>900...1200</u> 1100	<u>45...85</u> 55
БПК <sub>5</sub> , мгО <sub>2</sub> /л	<u>900...2800</u> 1700	<u>100...220</u> 160
ХПК, мгО <sub>2</sub> /л	<u>2000...6000</u> 4500	<u>250-450</u> 380
Неионогенные ПАВ, мг/л	<u>50... 160</u> 80	<u>5...20</u> 10
Анионные ПАВ, мг/л	<u>120...300</u> 150	<u>12.-.24</u> 16
Нефтепродукты, мг/л	<u>60...180</u> 120	<u>5,-15</u> 10
<i>Примечание.</i> Над чертой приведен интервал изменения показателей; под чертой - среднестатистическое значение.		

При формировании схемы отведения сточных вод предприятия решается несколько задач, определяемых многими факторами.

### 1.1.2. Сточные воды трикотажных предприятий

Предприятия трикотажной промышленности выпускают большой ассортимент продукции по двум основным группам - товары бытового назначения, товары и изделия технического назначения. В трикотажной отрасли производства сложилось традиционное деление. Предприятий по основному виду выпускаемой продукции. В первую группу предприятий входят производства бельевого трикотажа, верхнего трикотажа, чулочно-носочных изделий, перчаток, искусственного меха на трикотажной основе, спортивных и медицинских изделий и др.

Во вторую группу входят предприятия, выпускающие техническое трикотажное полотно, применяемое в резиновой, обувной, швейной, медицинской и

ряда других отраслей промышленности, а также изделия специального назначения.

В зависимости от вида волокон, из которых изготавливается продукция, ее ассортимент подразделяется на изделия из хлопчатобумажной, шерстяной и полушерстяной пряжи, синтетических и искусственных волокон, а также из смеси волокон.

Процесс производства трикотажных изделий включает значительную долю операций с использованием воды. В общем случае их можно разделить на подготовительные операции, операции, связанные с нанесением на изделия окрасок, и операции по заключительной отделке.

Все водные операции технологического процесса осуществляются в красильно-отделочном производстве, в котором используется основная масса химических препаратов и реагентов.

Подготовка трикотажных полотен и изделий к крашению и печатанию включает в себя ряд технологических операций, предназначенных для удаления природных примесей, сопутствующих натуральным волокнам, а также веществ, наносимых в процессе производства, перематывания и вязания, случайных примесей. В результате подготовки изделия приобретают способность равномерно смачиваться, что способствует равномерному нанесению растворов красителей, печатных красок и других веществ при осуществлении последующих технологических операций, приобретают устойчивую белизну и другие свойства.

Основными видами обработки на подготовительных операциях являются отваривание и беление. Для обработки отдельных видов волокнистых материалов применяют специфические операции, такие как мерсеризация (хлопковое волокно), термостабилизация (синтетические и триацетатные волокна), валка (шерсть).

Операция отваривания в трикотажном производстве имеет ту же цель, что и в текстильном. Состав варочных растворов также аналогичен текстильным, применяемым для соответствующих волокон. Существенное отличие состоит в том, что промывка после отваривания, как правило, не проводится. В сточные

воды сбрасываются загрязненные отварочные растворы, содержащие остатки реагентов, дисперсные примеси, уайт-спирит, бутила-цетат, керосин и другие нефтепродукты, используемые по технологии для замачивания волокна перед вязанием.

После отваривания проводится операция беления, цель которой состоит в придании волокнистым материалам устойчивой белизны. Это достигается разрушением окрашенных веществ на волокнистых материалах.

Для беления применяют чаще всего окислители, такие как пероксид водорода, гипохлорит натрия, хлорит натрия, надкислоты. В последнее время иногда используют твердые пир оксидные соединения, а также восстановители: дитионит и гидросульфит натрия.

Наряду с окислителем в раствор для беления добавляют смачивающие вещества (ПАВ), щелочи, стабилизаторы (силикат или метасиликат натрия). В среднем массовое отношение окислителя и добавок составляет 1:2 г/л.

После операции отбеливания изделия промывают. Продукция, выпускаемая в белом виде, после промывки отжимается и просушивается. Таким образом, в операции беления формируются потоки концентрированных и промывных сточных вод, а также вода после отжима. Сточные воды содержат ПАВ, остатки окислителей, силикаты и др. органические и минеральные компоненты.

В трикотажной промышленности мерсеризации подвергают хлопчатобумажную пряжу и полотна. Мерсеризация - это процесс обработки волокнистых материалов из хлопка концентрированными растворами щелочей с последующей промывкой для удаления щелочи. В результате мерсеризации изделия приобретают шелковистость, увеличиваются их окрашиваемость, гигроскопичность, реакционная способность, эластичность.

Мерсеризация осуществляется в горячих водных растворах щелочей концентрацией 200 - 300 г/л. В качестве дополнительных реагентов используют смачиватели в концентрации 3 - 5 г/л и антивспениватели. Промывка изделий и полотна после мерсеризации не обеспечивает полного удаления щелочи из материала.

Поэтому проводят дополнительную их обработку (кисловку) в 30%-ном растворе уксусной кислоты с последующей промывкой. Формирование сточных вод в операциях мерсеризации происходит в результате сброса отработанных щелочных и кислых растворов и промывных вод.

Получение цветных трикотажных изделий осуществляется тремя технологическими процессами: крашением в массе, печатанием и изготовлением из предварительно окрашенной пряжи.

Для крашения трикотажных полотен и изделий применяют красители почти всех видов, что объясняется многообразием видов волокон, используемых для изготовления трикотажа.

В красильно-отделочных производствах трикотажных предприятий используется оборудование периодического действия с непрерывным технологическим процессом. Это означает, что все технологические операции проводятся в одном аппарате без выгрузки полотна или изделий. В связи с этим отводимые сточные воды достаточно трудно сформировать по виду загрязняющих веществ. Особенно это проявляется в последнее время вследствие увеличения ассортимента одновременно выпускаемой продукции и уменьшения объема отдельных партий.

При крашении печатным способом в сточные воды поступают загрязняющие вещества от операций промывки изделий после закрепления красителей, от отделений приготовления красок и гальванических мастерских. В сточные воды поступают примеси, характерные для аналогичных производств текстильной промышленности. Для печатания используют преимущественно прямые, дисперсные, кислотные и сернистые красители. Характерными загрязняющими веществами сточных вод являются ПАВ, красители, вспомогательные химические реагенты, тяжелые металлы (Pb, Zn, Си, Fe, Cr), попадающие со сточными водами от процессов заливки и восстановления сеток для печати.

Заключительная отделка трикотажных изделий и полотен осуществляется для придания им красивого внешнего вида, приятного туше, устойчивости к различным химическим и механическим воздействиям в процессе эксплуатации,

снижения электроизлучаемости, а также некоторых специфических свойств: огнестойкости, гидрофобности, устойчивости к действию микроорганизмов и др.

Все процессы заключительной отделки осуществляются механическими и химическими способами. При механических видах обработок вода не используется. Химические способы отделки заключаются в нанесении на полотна различных химических веществ (аппретов), которые придают волокну или полотнам те или иные свойства: мягкость или жесткость, малосминаемость и формоустойчивость, малоусадочность, несвойлачиваемость, отсутствие электризуемости и пиллингуемости и т.д.

Аппретирование, как правило, проводят в том же оборудовании, что и предшествующие ему жидкостные обработки (отваривание, беление, крашение) - в жгутовых машинах, эжекторных машинах и аппаратах навойного типа. Аппреты вводят в последнюю промывную ванну и обрабатывают ими в течение 15 - 20 мин. Затем полотно выгружают из машины, отжимают и подвергают различным механическим и влажно-тепловым обработкам в соответствии с заданной технологией отделки.

Сточные воды от операций заключительной отделки включают отработанные аппретирующие растворы и сточные воды от мытья оборудования.

Количество загрязняющих веществ, отводимых со сточными водами предприятий трикотажной промышленности, существенно зависит от используемого сырья, вида выпускаемой продукции и ее количества (табл. 1.4).

Сточные воды предприятий, выпускающих трикотажные полотна и изделия, существенно различаются по объемам и показателям отводимых вод.

Это обусловлено различиями в использовании волокон, в ассортименте выпускаемой продукции, в организации технологических процессов, в установленном оборудовании и многим др.

Ориентировочные показатели сточных вод предприятий, выпускающих разные виды трикотажной продукции, приведены в табл. 1.5.

Формирование потоков сточных вод трикотажных производств имеет особенности, которые необходимо учитывать при разработке и проектировании системы водоотведения:

Таблица 1.4 - Удельные показатели по группам загрязняющих веществ, поступающих в сточные воды от трикотажных производств

Показатели	Вид выпускаемой продукции	
	Трикотажное полотно	Чулочно-носочные изделия
	Величина показателя, кг	
	на 1 т продукции	на 1 тыс. пар
Взвешенные вещества	25...500	0,1...4,5
Красители	2...6	0,1...0,15
ПАВ	9...25	0,3...0,9
Органические препараты	10...30	0,3...0,4
Неорганические препараты	80...110	0,7...0,8
<i>Примечание.</i> Меньшие значения показателей соответствуют выпуску продукции из синтетических волокон, большие - из натуральных.		

- разделение потоков сточных вод по виду и концентрации загрязняющих веществ практически невозможно вследствие использования оборудования периодического действия с проведением технологических процессов без выгрузки обрабатываемого материала;

- совокупность загрязняющих веществ в сточных водах определяется видом используемых волокон и близка к составу сточных вод соответствующих текстильных предприятий.

Таблица 1.5 - Характеристика общего потока технологических сточных вод трикотажных производств по видам выпускаемой продукции

Показатели	Трикотажное полотно	Бельевой трикотаж	Верхний трикотаж	Чулочно-носочные изделия	Искусственный мех на трикотажной основе
Окраска по разбавлению, I:У	1:150	1:80	1:150	1:200	1:100
Взвешенные вещества, мг/л	100	45	, 200	210	250
рН	7,0	7,7	6,1...8,8	7,5	9,2
БПК <sub>5</sub> , мгО <sub>2</sub> /л	250	384	360	280	240
ХПК, мгО <sub>2</sub> /л,.	600	800	650	550	640
ПАВ, мг/л	45	25	40	55	32
Хлориды, мг/л	70	300	270	50	88
Сульфаты, мг/л	170	220	260	260	117
Нефтепродукты, мг/л	14,2	25	16	10	11

### 1.1.3. Сточные воды прядильно - ниточных предприятий

Прядильно-ниточные предприятия вырабатывают широкий ассортимент синтетической и хлопчатобумажной пряжи, швейных ниток и ниточных изделий. В зависимости от объема производства предприятия могут быть одноцеховыми, выпускающими весь ассортимент изделий (фабрики, производства) или многоцеховыми, со специализированными цехами по видам выпускаемой продукции (комбинаты).

Технологические процессы с использованием воды в основном аналогичны текстильным с переработкой соответствующих видов волокон. Специфика производства обусловлена технологическим оборудованием, используемым для выработки пряжи, ниток и ниточных изделий.

Наибольшее количество потребляемой воды и сбрасываемых со сточными водами загрязняющих веществ приходится на отбельно-красильные процессы.

В отбельно-красильном цехе производится промывка пряжи, отбелка и крашение швейных ниток. Отбелка выполняется в аппаратах с использованием пероксида водорода, метасиликата натрия и смачивателей. Для окрашивания швейных ниток применяют прямые и сернистые красители.

Производство ниточных изделий включает операции отварки, отбелки, мерсеризации и крашения.

В операциях отварки ниточных изделий и пряжи используют смачиватели, силикат натрия, каустическую соду. После отварки производится пероксидная или гипохлоридная отбелка. Затем изделия подаются на мерсеризацию, где обрабатываются концентрированным раствором едкого натра с последующей промывкой для удаления щелочи.

Крашение ниточных изделий ведется с использованием прямых, кубовых, активных и сернистых красителей. Промывки осуществляют мылосодержащими растворами, горячей и холодной водой.

Основной поток производственных сточных вод отводится от операций отварки и крашения (табл. 1.6).

Кроме технологических нужд значительное количество воды расходуется на охлаждение подшипников насосов и сушильных агрегатов.

Загрязнение сточных вод прядильно-ниточных производств происходит вследствие поступления в них ПАВ, применяемых в качестве смачивающих, моющих и отделочных веществ, красителей, не вступивших во взаимодействие с волокнами, и препаратов для повышения устойчивости окрасок к мокрым обработкам. Кроме того, в сточные воды поступают широко используемые при отбелке и крашении кислоты, щелочи, перекись водорода, сернистый натрий, поваренная соль, формалин, крахмал и другие вещества.

Значения удельных показателей загрязняющих веществ сточных вод от основных операций производства приведены в табл. 1.7.

Парк технологического оборудования прядильно-ниточных производств состоит из аппаратов периодического действия. Это обуславливает значительные колебания химического состава и количества сточных вод.

Приведенные в табл. 1.7 данные показывают, что формирование потоков сточных вод прядильно-ниточных производств обусловлено установленным оборудованием и видом выпускаемой продукции. Наибольшее удельное количество сточных вод и масса отводимых загрязняющих веществ приходится на производство окрашенной пряжи и ниточных изделий.

Таблица 1.6 - Формирование *сточных вод* в технологическом процессе производства ниточных изделий

Вид продукции	Операция	Удельный объем сбросов технологических вод, м <sup>3</sup> /т
Нитки швейные хлопчатобумажные	Отваривание с пероксидным отбеливанием	114
	Крашение прямыми красителями	84
	Крашение сернистыми красителями	218
Ниточные изделия	Пероксидное отбеливание	34
	Мерсеризация	30
	Кисловка	57
	Крашение кубовыми красителями	302
	Крашение азотолами	220
	Крашение активными красителями	119
	Крашение сернистыми красителями	264

Таблица 1.7 - Удельные показатели загрязняющих веществ, поступающих в сточные воды от прядильно-ниточных производств

Показатели	Операции технологического процесса				
	Отбелка пероксидом	Прямое черное крашение	Прямое цветное крашение	Сернистое крашение	Крашение ниточных изделий
	Величина показателя, кг на 1 т продукции				

Взвешенные вещества	15	15	7	650	40
ХПК	300	130	75	350	250
ПАВ	5,5	1	1,5	0,6	8
Хлориды	20	45	15	200	470
Сульфаты	5,5	7,5	3,5	350	60

Показатели, характеризующие загрязненность сточных вод прядильно-ниточных производств, обусловлены видом волокон, используемых при выпуске продукции, и схожи с соответствующими в сточных водах текстильных и трикотажных предприятий. Проведенный анализ формирования сточных вод трех групп производств, а также имеющиеся данные по другим видам производств позволяют заключить следующее:

В структуре технологических процессов текстильного, трикотажного, ниточного и других производств независимо от вида используемых волокон общими операциями являются подготовительные и красильно-отделочные. В период прохождения подготовительных операций в сточные воды отводится большое количество первичных загрязняющих веществ, снятых с тканей, трикотажных полотен или пряжи, и значительное количество препаратов, составляющих моющие растворы, главным образом ПАВ.

Проведение красильно-отделочных операций обуславливает присутствие в сточных водах всех компонентов окрашивающих и моющих растворов. При этом массовые доли красителей и ПАВ в сбрасываемых сточных водах могут существенно различаться в зависимости от вида выпускаемой продукции.

Таблица 1.8 - Характеристика общего потока технологических сточных вод

Показатели	Отбельно-красильное производство	Прочное крашение пряжи
Окраска по разбавлению, 1:У	1:30...1:80	1:100...1:500
Взвешенные вещества, мг/л	30...40	70...140
рН	7,3... 7,8	7...10
Сухой остаток, мг/л	640...750	1000...4000

БЩС <sub>5</sub> , мЮ <sub>2</sub> /л	55...80	200...350
ХПК, мгО/л	140...180	1000...1200
ПАВ, мг/л	20...45	70...215
Хлориды, мг/л	200...270	600...2000
Сульфаты, мг/л	170	100...200

## 1.2. Очистка сточных вод предприятий и сорбенты.

Применяемые в настоящее время процессы обработки сточных вод легкой и других отраслей промышленности, содержащих синтетические органические соединения, включают различные комбинации механической, физико-химической, химической и биологической технологий.

Сооружения и установки, осуществляющие механическую очистку сточных вод, как правило, устанавливаются на цеховых выпусках и локальных потоках. Их функциональное предназначение - облегчение работы водоотводящих систем и регулирующих сооружений. Выполняя важную технологическую функцию, тем не менее задачу очистки воды от стойких органических веществ в полной мере они не решают.

Сооружения биологической очистки по определению не предназначены для удаления из воды биологически стойких соединений. Опыт их эксплуатации показывает, что биологической очисткой удаляются в основном сопутствующие загрязняющие вещества. В последнее время делаются попытки расширения области применения биологических процессов в направлении увеличения глубины очистки и распространения их на биорезистентные вещества. Анализ таких технологий позволяет выделить два характерных направления. Это сочетание биохимических и физико-химических воздействий на систему загрязняющих веществ и применение в качестве биодеструкторов анаэробных реакторов [9].

Следует принять во внимание также то, что предприятия, как правило, сбрасывают сточные воды в коммунальные системы водоотведения, конечным звеном которых являются станции биологической очистки сточных вод. Поэтому

задачи систем очистки производственных сточных вод, содержащих БСЗВ, должны определяться не только технологическими требованиями к качеству оборотной или повторно используемой воды, но и условиями минимизации содержания биологически стойких компонентов при отведении воды в коммунальные системы.

Учитывая особенности водоотведения многих предприятий, главные функциональные нагрузки в очистке производственных сточных вод, содержащих БСЗВ, приходится на технологические процессы, базирующиеся на физико-химических методах. Это обусловлено рядом особенностей этих технологий:

- достаточный выбор процессов, оказывающих воздействие на многие виды загрязняющих веществ, различающихся как по химическому составу, так и по фазово-дисперсному, обеспечивает принципиальную возможность их применения для очистки сточных вод до требуемых значений лимитирующих показателей;

- возможность эффективной работы как при постоянном, так и периодическом режиме эксплуатации за счет малого периода вывода системы на номинальные параметры в соответствии с регламентом процесса;

- технологическая гибкость системы очистки воды при изменении показателей поступающей воды или изменении требований к качеству ее очистки;

- возможность полной автоматизации и диспетчеризации технологического процесса очистки воды и ряд других технологий.

Современные технологии очистки воды отличаются большим разнообразием методов. Все существующие методы очистки воды делятся на две группы по принципу воздействия на загрязняющие вещества - разделительные и деструктивные.

- При осуществлении разделительного метода уменьшение величин санитарно-химических показателей обусловлено уменьшением массы загрязняющих веществ вследствие извлечения их из воды. Если в результате применения разделительных методов появляется возможность получения утили-

лизируемых продуктов или регенерации технологических растворов, то такие методы очистки воды называются регенеративными.

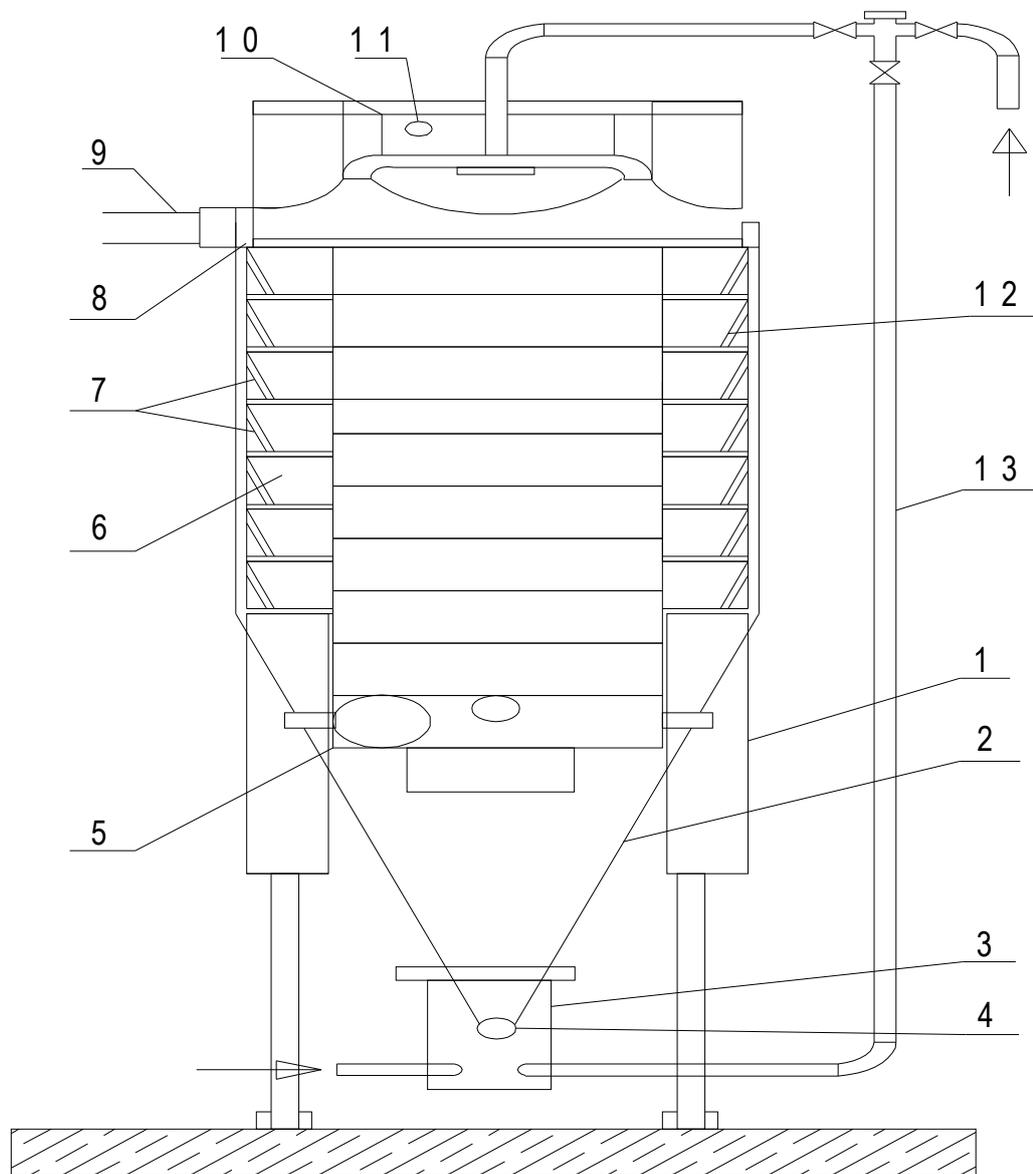


Рис.1.1. Фильтр конструкции используемого на практике

- 1- цилиндрическая часть; 2 – конусная часть; 3 – клапанная коробка;  
4 – гидроэлеватор; 5 – отвод профильтрованной воды; 6 – песок;  
7 – дренажные плитки; 8 – кольцевая труба; 9 – подача исходной воды;

10 – гидравлический сепаратор; 11 – отвод промывной воды; 12 – дренаж; 13- труба для подачи песка в сепаратор.

Для очистки сточных вод от красителей, ПАВ и других БСЗВ широко применяются разделительные методы, основанные на таких физико-химических процессах, как сорбция, коагуляция и флотация. Реже используются мембранные и ионообменные процессы.

Применение деструктивных процессов воздействия на систему загрязняющих веществ также приводит к снижению значений показателей сточных вод. Однако это сопряжено с разрушением первоначальных веществ и появлением в воде продуктов деструкции. Поэтому в строгом смысле деструктивные процессы методами очистки сточных вод являются условно.

К группе деструктивных методов отнесены окислительно-восстановительные процессы с использованием химических окислителей, подаваемые в обрабатываемую воду в виде реагентов или образующихся в ней в результате физико-химических реакций.

В настоящее время накоплен опыт применения нескольких видов процессов с участием хлора и хлор-кислородных соединений, озона, кислорода, пероксида водорода и других окислителей: Кроме того, разработан ряд процессов с использованием сильных физико-химических воздействий, которые в настоящее время широко не применяются вследствие их высокой энергоемкости.

### **1.2.1. Очистка сточных вод адсорбцией и сорбенты**

Очистка промышленных сточных вод адсорбционным методом находит широкое применение как в России, так и за рубежом. С помощью этого метода достигается высокая степень извлечения органических загрязняющих веществ, что значительно облегчает дальнейшую биологическую очистку сточных вод или полностью ее заменяет, но для этого необходимо правильно учитывать многие факторы, влияющие на адсорбционный процесс. Далек не все

растворенные в сточной воде вещества могут быть удалены адсорбцией. Прежде всего эффективность адсорбции определяется химическим строением молекул извлекаемых веществ и их состоянием в водных растворах в присутствии сильных электролитов [48]. Хорошо адсорбируются те вещества, в молекулах которых имеются ненасыщенные и особенно сопряженные связи, а также ароматические соединения. К таким соединениям относятся ПАВ, органические красители, хлорорганические соединения, фенол и т.п. Адсорбция молекул растворенных органических веществ на поверхности адсорбента возможна тогда, когда энергия взаимодействия с поверхностью адсорбента будет значительно больше энергии взаимодействия растворенного вещества с водой, то есть больше энергии гидратации.

Адсорбция ПАВ и других органических соединений, способных к обратимости состояния в воде: молекулярно-дисперсному или мицеллярному, существенно отличается по явлениям, происходящим на поверхности раздела фаз. В зависимости от концентрации ПАВ и ряда других факторов на поверхности сорбции возможно формирование как двухмерных монослоев, так и трехмерных ассоциатов. Это подтверждается наличием полувогн на изотермах сорбции ПАВ при их равновесном содержании в области критических концентраций мицеллообразования (ККМ).

**Показатели процесса сорбции.** Для описания сорбционных процессов очистки воды используют показатели, обеспечивающие возможность расчета технологического оборудования и режимов его работы.

Одним из основных показателей процесса адсорбционного взаимодействия является изотерма сорбции, отражающая функциональную зависимость удельной адсорбции загрязняющих веществ от их равновесной концентрации в воде:

$$a_m = f(C_a)_t = \text{const}, \quad (1.1)$$

где:  $a_m$  - удельная сорбция - количество загрязняющих веществ (в единицах массы или объема), извлекаемых сорбентом (в единицах массы, объема или поверхности);  $C_a$  - равновесная концентрация - содержание извлекаемого

вещества в воде при равновесном состоянии распределения его между жидкой и твердой фазами для данной температуры системы ( $t$ ).

Известно несколько типов изотерм сорбции линейного и нелинейного видов. Однако во всех случаях они демонстрируют уменьшение удельной сорбции в области малых концентраций извлекаемых веществ. Изотермы сорбции характеризуют статическое равновесное состояние системы.

Скорость достижения равновесного состояния отражают динамические показатели сорбции. К ним относятся скорость адсорбции для адсорбера-смесителя и скорость перемещения фронта адсорбционной волны для адсорбционного фильтра.

Скорость адсорбции зависит от концентрации, природы и структуры извлекаемых веществ, температуры воды и свойств адсорбента. В общем случае процесс адсорбции включает три стадии: перенос веществ из объема сточной воды на поверхность адсорбента (внешнедиффузионная область), собственно адсорбционный процесс, перенос вещества в поровое пространство зерен адсорбента (внутридиффузионная область). Экспериментально установлено, что лимитирующая стадия адсорбции ПАВ в большинстве случаев лежит во внешнедиффузионной области массопереноса.

Тогда общее уравнение динамики внешнедиффузионной адсорбции может быть представлено в следующем виде:

$$\frac{da}{dt} = \beta(C - C_a), \quad (1.2)$$

где:  $\beta$  - коэффициент внешней массоотдачи;  $C$  - текущая концентрация извлекаемого вещества в воде;  $C_a$  - равновесная концентрация на границе раздела твердой (сорбент) и жидкой (сточная вода) фаз.

Коэффициент внешней массоотдачи характеризует скорость поглощения сорбтива единицей объема адсорбента.

Следовательно, в адсорбере-смесителе динамика процесса зависит от турбулентности потока при перемешивании.

Скорость перемещения фронта адсорбционной волны отражает физическое перемещение в толще слоя адсорбента граничной поверхности, разделяющей зону активной сорбции от сорбента с полностью исчерпанной сорбционной емкостью, м/ч:

$$u = C_{en} V_c / a_{\infty}, \quad (1.3)$$

где  $C_{en}$  - концентрация извлекаемого вещества в поступающей воде, кг/м<sup>3</sup>;  $V_c$  - средняя скорость движения воды в колонне адсорбера, м/ч;  $a_{\infty}$  - предельная динамическая емкость сорбента по извлекаемому веществу, кг/м<sup>3</sup>.

Откуда период защитного действия адсорбера, имеющего высоту фильтрующего слоя  $H$ , м, составит, ч

$$\tau_a = H/u. \quad (1.4)$$

**Технология сорбционной очистки сточных вод.** В технологии очистки сточных вод используют процессы статической и динамической сорбции.

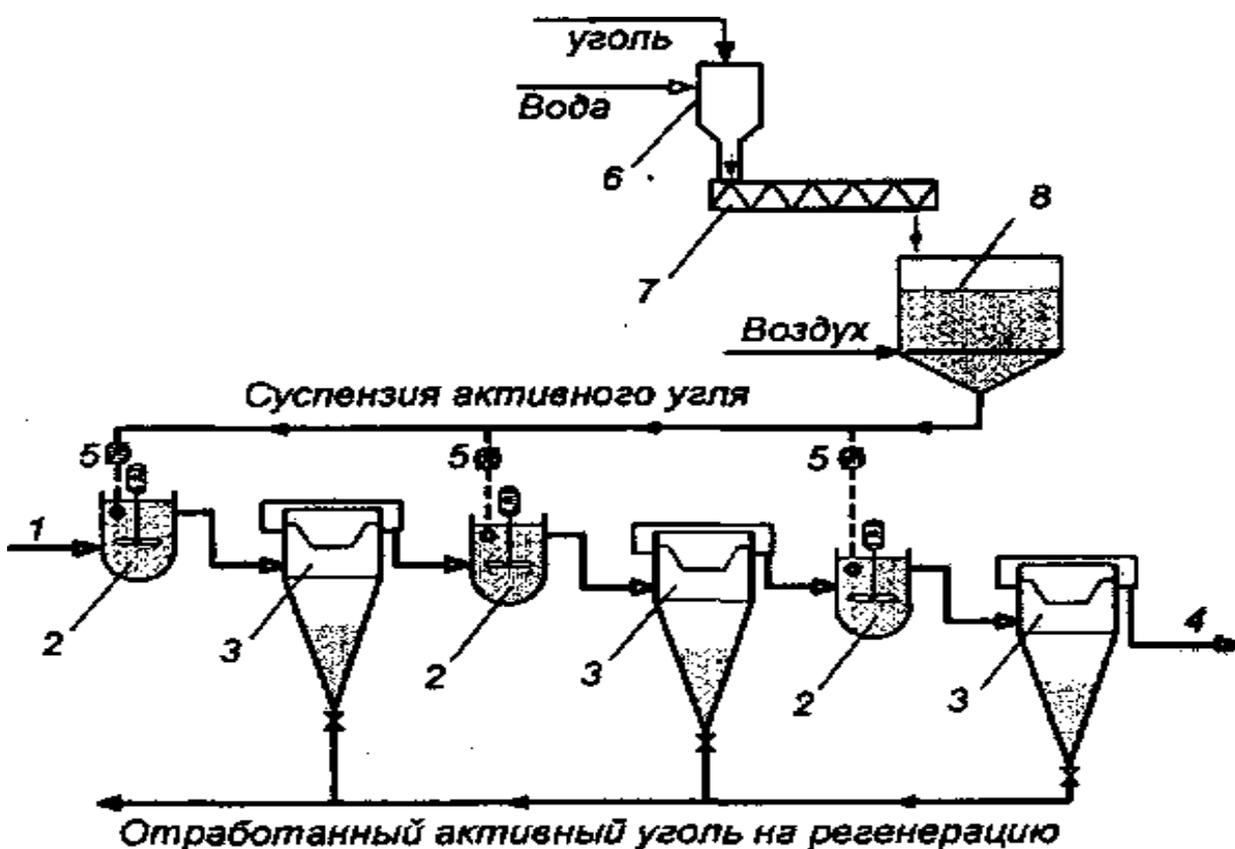
Процесс статической сорбции осуществляется в контактных реакторах, в которые сорбент подается в определенной пропорции к сорбтиву и находится с ним в контакте необходимый период времени. За этот период устанавливается динамическое равновесие в содержании извлекаемых веществ в воде и на поверхности сорбента. Для обеспечения наибольшей скорости массообмена сорбент и обрабатываемая вода поддерживаются в подвижном состоянии.

Очистка воды с использованием процессов статической сорбции может осуществляться по трем принципиальным схемам: прямоточной с однократным использованием сорбента, противоточной с многократным использованием сорбента, циркуляционной с использованием псевдооживленного слоя. Полный технологический процесс сорбционной очистки воды может осуществляться в одну и более ступеней.

В прямоточной и противоточной схемах, как правило, используют порошкообразные сорбенты.

**Прямоточная схема** не требует больших капитальных затрат на строительство, позволяет вести процесс с использованием разных сорбентов, осуществлять очистку воды постоянно или периодически (рис. 1.2).

В проточной схеме адсорбционная способность активного угля или другого сорбента используется только частично, что обусловлено низкой удельной адсорбцией в области малых концентраций извлекаемых загрязняющих веществ. Главный ее недостаток - высокий расход адсорбента, который в данном случае



является функцией остаточной концентрации органических примесей.

Рис. 1.2. Схема трехступенчатого адсорбционного процесса с проточным однократным использованием активного угля: 1, 4- поступающая и очищенная вода; 2 - смесительный аппарат с мешалкой; 3 - открытый гидроциклон; 5 - насос-дозатор; 6 - загрузочный бункер; 7 - смеситель; 8 - расходная емкость

Так, для снижения содержания ПАВ с 2 до 1 мг/л требуется в среднем 10 мг/л угля, до 0,1 мг/л - около 75 мг/л, до 0,01 мг/л требуется около 150 мг/л угля. Уменьшить общий расход сорбента в проточной схеме можно, применив дробное дозирование в сочетании с устройством нескольких последовательных ступеней обработки воды.

**Противоточная схема с многократным использованием сорбента позволяет достичь существенного снижения его расхода (рис. 1.3).**

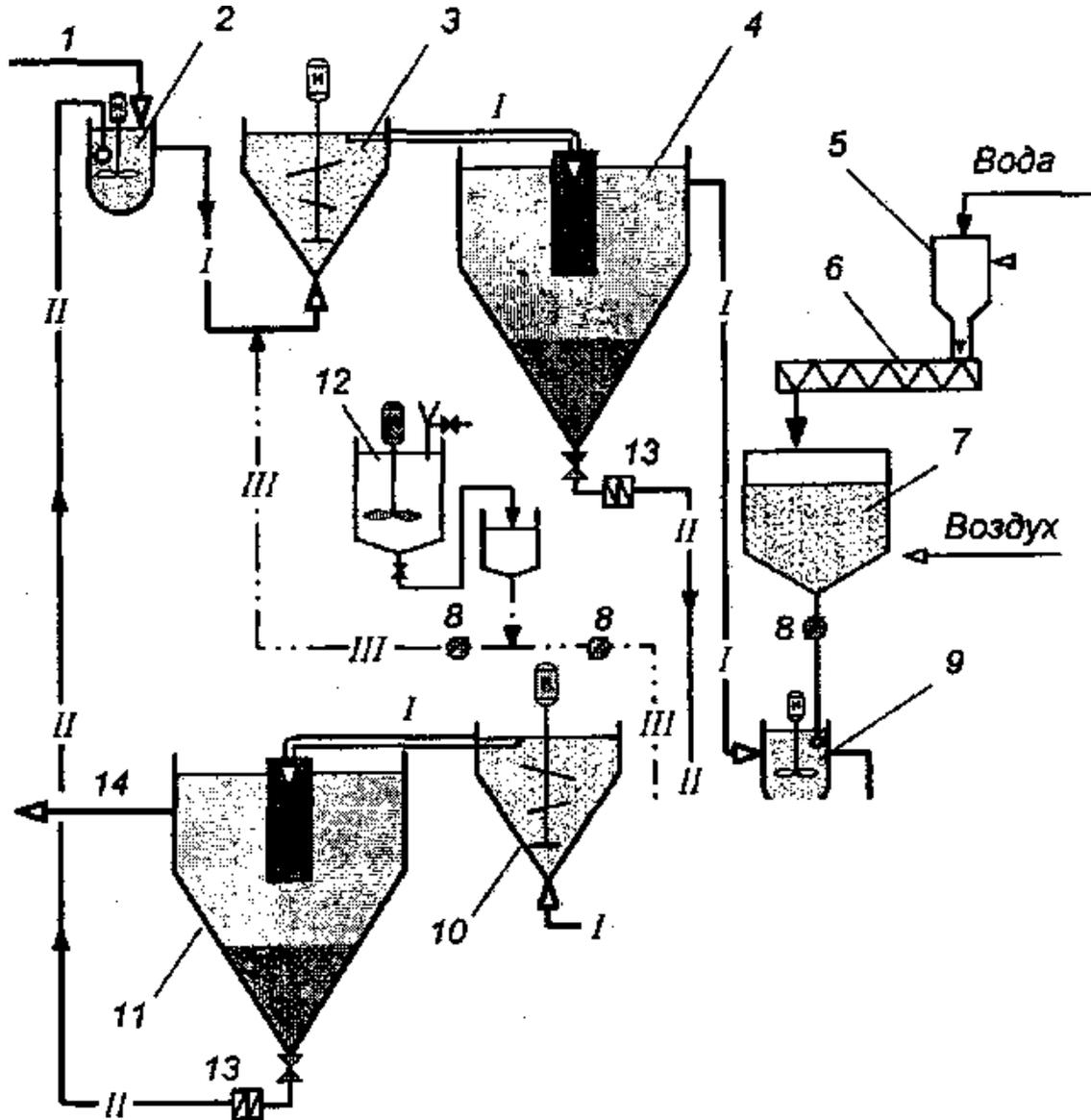


Рис. 1.3. Схема двухступенчатого адсорбционного процесса' с противоточным использованием активного угля:  
 I, 14 - поступающая и очищенная вода; 2 - смеситель 1-й ступени; 3 - контактная камера; I- ступени; 4 - отстойник 1-й ступени; 5 - загрузочный бункер порошкообразного угля; 6 - смеситель; 7 - расходная емкость; 8 - насос-дозатор; 9 - смеситель II-й ступени; 10 - контакткамера II-й ступени; 11 - отстойник II-й ступени; 12 - узел приготовления раствора полиэлек

тролита; 13 - насос подачи угольной суспензии; I - обрабатываемая вода; II - суспензия угля III - раствор полиэлектrolита

В этой схеме введение свежего сорбента осуществляется перед последней ступенью, в которой устанавливается адсорбционное равновесие, соответствующее концентрации загрязняющих веществ в очищенной воде. В соответствии с изотермами сорбции сорбционная емкость в этом случае используется незначительно. Дальнейшее последовательное перемещение отделенного сорбента по ступеням очистки воды к первой, в которой содержание загрязняющих веществ соответствует начальному, обеспечивает более полное использование сорбционной емкости. Наибольший эффект экономии сорбента в этой схеме достигается при использовании нескольких контактных ступеней, что, в свою очередь, приводит к увеличению стоимости оборудования пропорционально их числу. Поэтому оптимизация работы этой схемы состоит в подборе наилучшего сочетания дозы вводимого сорбента и числа ступеней переноса.

При использовании мелкодисперсных и порошкообразных сорбентов в качестве реакторов, как правило, применяют смесители с механическим перемешиванием. Разделение суспензии в зависимости от ее физических показателей может осуществляться в отстойниках или гидроциклонах. Промежуточные ступени отделения сорбента рассчитывают на эффективность задержания твердой фазы 90 - 95%. На заключительной стадии очистки воды от остатков сорбента предусматривают фильтрование. Для этого используют скорые фильтры с крупнозернистой загрузкой, патронные, листовые и другие типы.

**Рециркуляционная схема** с использованием псевдооживленного слоя применяется в адсорберах, работающих при высоком содержании в сточных водах сопутствующих взвешенных веществ, способных заиливать сорбенты, а также при медленном процессе установления динамического равновесия.

Режим псевдооживления слой тяжелых частиц наступает при повышении скорости восходящего потока жидкости до величины, превышающей их

гидравлическую крупность. При этом, частицы обладающие большей гидравлической крупностью размещаются на нижней границе слоя, а частицы с наименьшей скоростью падения располагаются на верхней границе. Высота расширения псевдооживленного слоя зависит от дисперсного состава оседающих частиц и степени заполнения поперечного сечения реактора.

Важным показателем псевдооживленного слоя является величина относительного расширения или оживления. Для цилиндрической колонны показатель относительного расширения равен отношению высоты псевдооживленного слоя к его высоте в неподвижном состоянии:

$$E_w = H/H_0, \quad (3.5)$$

где  $H$  - высота псевдооживленного слоя;  $H_0$  - высота неподвижного слоя.

Для псевдооживленного слоя существуют две характерные величины скорости восходящего потока воды:

- первая критическая скорость, при которой частицы дисперсного материала начинают витать в потоке воды;
- вторая критическая скорость, при которой витающие частицы выносятся из реактора.

Наилучшие условия адсорбции вещества из потока воды следующие:

- минимизация относительного расширения  $E_w$ , при поддержании скорости потока воды больше второй критической для сопутствующих взвешенных веществ;
- высокая дисперсность адсорбента для получения большой поверхности сорбции;
- достаточная высота псевдооживленного слоя для снижения влияния продольной диффузии извлекаемых загрязняющих веществ.

Во многих случаях использования активного угля оптимальным является размер частиц 0,25 - 1,0 мм при гидравлической нагрузке на реактор 7 - 10 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · ч). При этом относительное расширение  $E_w \approx 1,5$ .

**Сорбенты.** Наиболее эффективными сорбентами для извлечения органических веществ из водных растворов являются активные угли. Показатели наиболее распространенных отечественных активных углей приведены в табл. 1.9. Они имеют ряд преимуществ перед другими сорбентами: жесткая пористая структура, достаточная механическая прочность, химическая и термическая стойкость, а главное — гидрофобность.

Исследования, проводимые по очистке сточных вод методами адсорбции с использованием активных углей, показывают высокую эффективность очистки сточных вод. Однако активные угли, выпускаемые отечественной промышленностью, обладают низкой сорбционной емкостью по отношению к ПАВ, особенно в области малых концентраций. Например, емкость углей АГ-3, АГ-5 и БАУ по неионогенным ПАВ, а также угля КАД, йодный по анионным ПАВ составляет 1,5...20 мг/г.

Это обусловлено тем, что крупные молекулы или ассоциаты ПАВ, красителей и других органических веществ, проявляющих сходные с ними свойства, не могут проникнуть в глубь микропор. Так, средний радиус сечения мицеллы додецилсульфата натрия составляет 5,6 нм, а линейный размер аниона ПАВ 1,4 - 1,45 нм, что существенно больше максимального эффективного радиуса микропор активного угля, равного 0,8 - 1,5 нм.

Степень использования адсорбционного пространства углей различной пористой структуры при адсорбции ПАВ можно принципиально оценить, сопоставляя отношения площадей поверхности, занятой молекулами ПАВ ( $S$ ), и общей поверхности сорбции ( $S_c$ ). Так, при адсорбции децилсульфата на супермикропористом угле КАД отношение  $S_m/S_c$  равно 0,52, на угле на микропористом активном угле АГ-3 - 0,21. При адсорбции неионогенного ПАВ на угле КАД оно равно 0,18, а на угле АГ-3 составляет 0,076. Таким образом, на микропористых углях использование адсорбционного пространства при поглощении из водных растворов анионных и неионогенных ПАВ очень мало. Только при адсорбции ПАВ на порошкообразном активном угле ОУ-А,

обладающем преимущественно мезопорами, отношение  $S_{нае}/S_c$  приближается к единице.

Таблица 1.9 - Характеристики некоторых отечественных активных углей

Марка	Объем, СМ <sup>3</sup> /г				Поверхность мезопор, м <sup>2</sup> /г	Крупность, мм	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>
	общий	микропор (менее 1,5 нм)	мезопор (1,5-100 нм)	макропор (100 - 400 нм)			
ОУ-А	2,38	0,26	0,27	1,78	138	Порошок	420
ОУ-Б	-	0,39	0,21	-	138	Порошок	440
КАД МОЛОТЫЙ	0,42	0,11	0,09	-	64	0,04	-
АГ-2	0,60	0,30	0,05	0,25	33	1...3,5	600
АГ-3	0,8... 1,06	0,32... 0,42	0,12... 0,16	0,41... 0,52	-	2...3	450
АГ-5	0,9... 1,06	0,3... 0,43	0,18	0,46	-	1... 1,5	450
КАД ЙОДНЫЙ	1	0,34	0,15	0,51... 0,98	110	2...5	380...450
СКТ	0,98	0,51	0,2	0,27	108	1,5...2,7	380...450
СКТ-3	0,80	0,46	0,09	0,25	-	2...3,5	420...470
АР-3	0,7	0,33	0,07	0,30	48	2...5	550
БАУ	1,5	0,25... 0,39	0,08 - 0,16	1,19... 1,8	50...60	1...3.6	220...350
ДАК	1,2... 1,45	0,17	0,04	1,23	30	1...3.6	230

У самых крупнопористых углей марок ОУ и ДАК лишь 20% поверхности пор доступно для мицелл ПАВ и прямых красителей, тогда как практически вся поверхность свежееосажденных гидроксидов алюминия и железа доступна для сорбции этих соединений.

Поэтому в условиях динамической сорбции адсорбционная емкость гранулированных углей используется только на 80 - 90%. Значительно больше

величина удельной адсорбции ПАВ на углях в области высоких концентраций, например, при обработке конденсата пены от флотационных сооружений. Тем не менее адсорбция ПАВ на углеродных сорбентах обеспечивает получение наиболее чистой воды.

Значительная доля органических загрязняющих веществ в сточных водах, содержащих ПАВ, приходится на красители и вспомогательные вещества. Активные триазоловые красители полностью сорбируются из вод на угле КАД- молотый, его максимальная статическая емкость достигает 24,5 - 54 мг/г. Сорбция смеси красителей различных классов значительно меньше. Так, при очистке сточных вод ситценабивных фабрик без предварительной обработки воды ряд красителей в статических условиях сорбируется на 40 - 50%, в то время как прямые и сернистые - только на 10 - 20%

Оптические отбеливатели сорбируются активными углями на 50 - 60%. Ввиду сложного состава ПАВ - содержащих сточных вод совокупная адсорбция загрязняющих веществ может существенно отличаться от сорбции индивидуальных веществ, причем в обоих направлениях. Это обусловлено различием в размерах их молекул, которые могут сорбироваться одновременно, не мешая друг другу, или конкурентно на общих участках доступно поверхности. Например, при фильтровании сточной воды, содержащей 8 мг/л красителя и 96 мг/л ОП-Ю, через слой угля АГ-5 емкость угля ПАВ составила 121 мг/г. Сорбционная очистка сточных вод, следующая за коагулированием отделением дисперсной фазы, позволяет более эффективно извлекать ионные и неионогенные ПАВ, органические красители, ионы металлов [10,11]. Исследования адсорбционной очистки сточных вод красильно-отделочных предприятий показали, что после коагулирования с использованием сернокислого алюминия с дозой до 500 мг/л эффективность снижения окраски достигает 80 - 98% при ее остаточном значении 1:1- 1:4. Содержание ПАВ при исходной концентрации 50 - 100 мг/л уменьшается на 90 - 95%, а сопутствующих органических веществ (по БПК и ХПК) на 80 - 90%.

Доза угля зависит от его адсорбционной способности, вида загрязняющих веществ в поступающих сточных водах и требуемого эффекта очистки. Для очистки производственных сточных вод все большее применение находят неуглеродные сорбенты естественного и искусственного происхождения. Использование сорбентов на основе природных материалов (глинистые породы, цеолиты и другие материалы) обусловлено сравнительно низкой стоимостью, доступностью, высокой сорбционной емкостью, избирательностью, а также ионообменными свойствами некоторых из них.

Среди минеральных сорбентов природного происхождения наибольшее распространение получили глинистые породы, в состав которых обычно входят материалы с регулярной структурой.

Дисперсные кремнеземы осадочного происхождения на 68 - 99% состоят из аморфной двуокиси кремния. К ним относятся опоки, трепел и диатомит.

Опоки обладают мезопористой структурой с размером основного количества пор 6 - 10 нм, высокой механической стойкостью и не размокают в воде. Трепел - минеральный сорбент, у которого объем макропор составляет 70 - 75% порового пространства. Диатомит также имеет в основном макропористую структуру, поры размером 4 - 40 нм составляют только 15% общего объема пор.

### **1.3. Природные сорбенты Таджикистана и их технологические характеристики**

В настоящее время, наряду с имеющимся большим количеством синтетических адсорбентов типа цеолитов, насчитывается несколько десятков природных глинистых адсорбентов различной природы.

Изучением природных сорбентов Таджикистана и определением их физико-химических и технологических характеристик занимались многие исследователи: Кариев А.Р., Бабаев Ш.А., Бабаев В.С., Солибаев Г.Х., Мачобели Г.А., Овчаренко Ф.Н. и др.

Наибольшую практическую ценность в технологии очистки воды представляют собой минералы с жесткой структурой, так называемой трехмерной, например: шобазит, фошазит, эрионит, морденит и другие, обладающие устойчивостью к воздействию высокой температуры. В отличие от них, пластинчатые волокнистые цеолиты со слоистой подвижной структурой, так называемой двухмерной, например: натролит, филлинсит, гейландит и другие, малостойкие к воздействию температуры. Они могут необратимо терять цеолитновязанную воду и, в связи с этим, свои адсорбционные и молекулярноситовые свойства [19,20].

Природные высококремнистые глинистые адсорбенты с жесткой структурой, типа молекулярных сит, отличаются еще одним весьма ценным качеством – устойчивостью к воздействию минеральных кислот. БГ образуются в результате естественного расстеклования, гидратации и гидролиза стекловидной фазы некоторых лав, пеплов и туфов. Месторождения БГ распространены во многих странах мира, в том числе в огромных залежах на территории РТ [11,25].

По сведениям, приведенным в работах [3-11], на территории Таджикистана бентонитовые глины, в основном, приурочены к отложениям палеогенового возраста. Площади их распространения, по сведениям авторов, сосредоточены в пределах двух крупных межгорных впадин – Авгано – Таджикской и на юго Ферганской. Причиной такой пространственно – временной закономерной локализации бентонитов, по мнению этих же авторов, явилось то, что указанные регионы, будучи в палеогеновый период обширной областью седиментации, не представляли собой главные зоны аккумуляции для накопления и последующей трансформации первичного материала – вулканического пепла, приносившегося воздушным путем в результате вулканического извержения, имеющих место в то время на Кавказе, Турции, Иране и Афганистане, о чем свидетельствуют результаты исследований многих геологов [30].

По своему механизму представленные бентониты подразделяются на щелочные и щелочно-земельные разновидности, давшие в результате такие минеральные типы, как монтмориллонитовые, гидрослюдисто-монтмориллонитовые хлорит монтмориллонитовые, смешанные слойные гидрослюды монтмориллонитового ряда, которые в конечном итоге формировали бентониты разного свойства и качества. На этой основе, авторам [7,19] удалось классифицировать чистые бентониты и бентонито-подобные глины. По содержанию породообразующих компонентов, таких как  $\text{SiO}_2$ (48,86-55,68%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13,68-15,58%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,76-1,12%),  $\text{K}_2\text{O}$ (2,41-2,65%),  $\text{CaO}$ (2,27-3,45%) и  $\text{MgO}$ (4,08-5,10%) они соответствуют бентонитально-щелочноземельному ряду. По отношению  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ , где оно составляет примерно от 3 до 4,5 % , то такие минералы относятся к монтмориллонитовым глинам [11,13].

По мнению авторов [14], важное место в ходе анализа занимает определение воды и водорода и форма нахождения их в кристаллической решетке бентонитовых глин. Набухаемость характеризует свойства бентонитов увеличиваться в объеме при поглощении воды. Вода, проникая по капиллярам и первичным частицам бентонита, образует вокруг них водные оболочки. Вследствие этого, происходит удаление частиц друг от друга и наблюдается значительное увеличение общего объема глины поскольку, различные бентониты обладают не одинаковой набухаемостью в воде, то их можно классифицировать по указанному признаку. Установлено что, чем больше набухаемость глин, тем лучше её связующие свойства кроме этого, бентонитовые глины, обладающие более 85% набухаемостью, используются для очистки масел и винных изделий, менее 80% набухаемостью применяются для очистки питьевой воды и других промышленных и коммунальных стоков от канцерогенных веществ.

Многочисленные работы посвящены сорбции паров воды, аминов, двуокиси углерода, бензола и других органических веществ на природных

сорбентах [23-30]. Высказано предложение о специфическом взаимодействии паров органических веществ с полярной поверхностью природных сорбентов.

Однако, в литературе практически отсутствуют сведения о сорбции  $Zn$  – элементов и красителей на природных глинистых адсорбентах, за исключением скудной информации в работе [31] о сорбции ряда элементов в зависимости от рН, имеющей чисто информативный характер.

Следует отметить, что силикатный слой обладает некоторым отрицательным зарядом. В случае, если входящий в него октаэдрический алюминий частично заменяется на магний, кальций или некоторое количество кремния заменяется на алюминий.

Анализ последовательных стадий гидратации монтмориллонита указывает на то, что между силикатными слоями может располагаться от 1 до 4 слоев молекул воды.

Основной структурный монтмориллонит образован сочленением двух тетраэдрических сеток и одной октаэдрической, находящейся между ними. Для монтмориллонита характерен широко развитый изоморфизм, в основном, замещение  $Al^{3+}$  на  $Mg^{2+}$  в октаэдрах. Избыточный отрицательный заряд, возникший при этих замещениях, частично компенсируется увеличением засеянной октаэдрических позиций, а также неструктурными обменными катионами, расположенными в межпакетном пространстве минерала [30-34].

Обменные катионы оказывают большое влияние на характер адсорбции веществ, в данном случае паров воды и на её структуру в межпакетном пространстве [30,32].

В работах [29,39,40] исследованы инфракрасные спектры сортированной молекулы воды на монтмориллоните. По мнению авторов, молекулы адсорбированной воды координируются обменными катионами и одновременно связаны водородной связью с поверхностными кислородами алюмосиликатных пакетов. При этом автор подчеркивает, что характер расположения молекул воды определяется не только координацией вокруг того или иного обменного катиона, но и узором поверхностных атомов кислорода,

и она сохраняет при  $t = 300 - 350^{\circ}\text{C}$ , причем единственным её местоположением являются гексагональные пустоты.

Гидроксильные группы монтмориллонита доступны молекулам воды гексагональные пустот и взаимодействуют с ними по водородной связи [32].

Авторы [30-33] считают, что одним из основных методов очистки сточных вод от тяжелых и цветных металлов, является нейтрализация и осаждение их в виде труднорастворимых соединений. Преимуществом метода, по мнению авторов, является дешевизна, простота аппаратного оформления и возможность эффективной переработки осадка с целью утилизации.

## **ВЫВОДЫ ПО ПЕРВОЙ ГЛАВЕ**

1. На территории Республики Таджикистан использованные природные воды на технологические нужды промышленных предприятий сильно загрязняются и содержат много ценных продуктов исходного сырья и органических и минеральных веществ в стоках воды.

2. В свете требований законодательных, нормативных, инструктивных и др. документов Республики Таджикистана требуются эффективное и рациональное решение проблем очистки сточных вод промышленности, в первую очередь производственных сточных вод текстильной промышленности. Это требует поиска и внедрения новых, научно обоснованных методов очистки производственных сточных вод с применением местных природных сорбентов.

3. Определение физико-химических основ, технологических характеристик природных сорбентов Таджикистана и разработка технологий очистки производственных сточных вод с использованием бентонитовых глин.

4. В дальнейших исследованиях необходимо решить следующие вопросы: Изучение особенности производственных сточных вод объектов исследований и существующие методы их очистки; разработка методики выполнения экспериментальных исследований и способа химико-математического анализа полученных результатов; определение состава, структуры и физико-химических

свойств (дисперсность, набухаемость, обмена емкости и т.д.), технологических характеристик бентонитовых глин; выполнение теоретических исследований и экспериментальное изучение сорбционных способностей бентонитовых глин на модельных растворах; анализ процесса сорбции и десорбции органических веществ и ионов тяжелых металлов присутствующих в производственных сточных вод на бентонитовых глинах; определение механизмы удаления органических красителей и комплексных соединений различных металлов с помощью бентонитовых глин; разработка технологической схемы для очистки производственных сточных вод с использованием бентонитовых глин; разработка технологической схемы для очистки производственных стоков с использованием бентонитовых глин и определение её технико-экономической и экологической эффективности; внедрение результатов исследований на практике водоочистки.

## **ГЛАВА 2. АНАЛИЗ СОРБЕНТОВ И МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ОБРАБОТКИ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ**

### **2.1. Методы определения технологических характеристик исследуемых сорбентов**

В ходе экспериментальных исследований были использованы следующие методы анализа: весовой, объемный, потенциометрический и фотометрический, а так же электро-кинетический.

В свою очередь фотометрия была использована для определения концентрацию щелочных металлов. Предварительно на основе раствора известной концентрации была построена градуировочная кривая в координатах: интенсивность излучения – содержание щелочного металла в стандартных образцах.

Весовой анализ провели для определения кремния и кальция, а для определения концентрацию алюминия, сульфата натрия, карбонатов и бикарбонатов был использован объемный способ.

Потенциометрическое определение рН со стеклянным электродом основано на том, что изменение значения рН на одну единицу вызывает изменение потенциала электрода на 58,1  $\mu\text{В}$  при температуре 20<sup>0</sup>С. Пределы линейной зависимости потенциала электрода от рН обусловлены материалом стеклянного электрода.

Лабораторный рН – метр (потенциометр) со стеклянным электродом измерения имел каломельный или хлорсеребряный электрод сравнения.

Фотометрический метод использован для определения мутности раствора и ионов отдельных металлов. Метод анализа основан на избирательном поглощении света анализируемым веществом. Зависимость интенсивности монохроматического светового потока, прошедшего через слой окрашенного раствора, от интенсивности падающего потока света, концентрации окрашенного вещества и толщины слоя раствора.

Во всех случаях для определения технологических характеристик исследуемых веществ базировались на инструктивное руководство профессора Ю.Ю. Лукиных и были использованы рекомендации профессора Ф.Н. Овчаренко.

Бентонетовые глины обладавая высоким адсорбционным свойством имели большие водоудерживающие способности. Благодаря этого свойства бентонитов эффективно используются в различных технологических процессах народного хозяйства [46].

Бентонитовые глины являясь высокодисперсными и пластичными материалами поглощают много объема воды при затвердевании и склонны к значительному увеличению объема в процессе набухания. Они содержат от 1,75 до 2,25 % красящих оксидов  $Fe_2O_3 + TiO_2$ . Химический состав можно описать (условно):  $Al_2O_3 * 4SiO_2 * H_2O$ . Эти глины обладают связующей способностью, адсорбционной и каталитической активностью и проявляют упруго пластично – вязкие свойства даже в разбавленных суспензионных состояниях.

## **2.2. Анализ физико-химических характеристик глин и их изменения в процессе очистки сточных вод**

Качества глинистых адсорбентов и возможной области их применения определяются, по мнению исследователей [52,53,59] следующими параметрами: а) химический состав; б) карбонатность, влажность и засоленность, рН вытяжки, дисперсность; в) общую обменную емкость, набухаемость и объем набухаемости;) сорбционную емкость.

Эти параметры являются определяющими в выборе методов анализа определении физико-химических свойств глинистых адсорбентов.

Для исследования были взяты 3 образца глинистых адсорбентов юго-западного месторождения Таджикистана [70,71]. Они в процессе экспериментальных исследований были обозначены следующим образом: **А** – желтый глинистый адсорбент; **Б** – розовый глинистый адсорбент; **В** – серый глинистый адсорбент.

Породы весом от 100 до 200 г. в соответствии с выбранной методикой проб отбора переносили в шаровую мельницу и измельчали до размерности  $200 \overset{0}{\text{А}}$ . Далее, взяли 50 грамм от данной измельченной породы, переносили в фарфоровую ступку, пестиком измельчили до парообразного состояния и отсеяли порошок через сито, где определили её дисперсность, то есть, размер частиц (20 мкр). По такому принципу были подготовлены все три вида глинистых образцов к очередным этапам исследования.

С целью определения химического микросостава образцы А, Б, В были подвергнуты эмиссионному спектральному и силикатному анализам по методикам [87]. Результаты анализа приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1 - Результаты химико-спектрального анализа микро и макросостава бентонитовых глинистых адсорбентов, согласно [87].

Образцы	Микросостав							
	Си	Рв	As	Ba	Sr	Y	Мп	Са
А	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	-	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Б	$2 \cdot 10^{-2}$	-	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$
В	$2 \cdot 10^{-3}$	-	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	-	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$

Следует обратить внимание на микросостав образцов (А, Б, В) где содержание микропримесей составляет

для

$$Cu=1 \cdot 10^3 - 10^2; P\epsilon=1 \cdot 10^3; As=1 \cdot 10^3 - 10^2; Ba=1 \cdot 10^2; Sr=1 \cdot 10^2 - 10^4; Mn=1 \cdot 10^2; Ca=1 \cdot 10^3.$$

Предельно допустимая концентрация (ПДК) в питьевой воде составляет для  $Cu = 0,15 \text{ мг/л}$ ;  $P\epsilon = 0,3 \text{ мг/л}$ ;  $Cr = 0,5 \text{ мг/л}$ ;  $As = 5 \cdot 10^{-5} \%$  [133].

Результаты полуколичественного спектрального анализа микросостава исследуемых образцов показывают, что содержание  $\tilde{N}\grave{e}$ ,  $\grave{D}\grave{a}$ ,  $\grave{A}\grave{a}$  è  $\grave{A}s$  явно превышает их ПДК. Соответственно, использование исследуемых образцов бентонитов по этим показателям для очистки питьевых вод и пищевых продуктов, можно рекомендовать лишь после обработки и активации их  $H_2SO_4$  либо  $HCl$  кислотами [69-71]:

Таблица 2.2 - Содержание оксидов, в %, согласно [73-75,90].

Образцы	Содержание оксидов, в % масс.					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O
А	50,20	23,25	3,75	4,20	5,50	1,10
	53,25	24,23	3,85	5,50		
Б	50,67	16,96	5,56	10,04	10,87	5,36
		17,49	8,54			
В	57,0	17,96	7,23 9,60	3,15	3,52	4,15

Как видно из табл. 2.2 содержание SiO<sub>2</sub> колеблется от 53,25 до 57%, кальция – от 4,20 до 10,04%, а магния – от 5,50 до 3,52%. По химическому составу эти образцы близки к монтмориллониту.

Результаты эксперимента по определению обменной емкости показали, что снижение или увеличение содержания кальция магния в бентонитах, наряду с другими параметрами, явно отражаются на адсорбционных свойствах бентонита, так как основная масса обменного комплекса принадлежит кальцию и магнию [84-87].

На аналитический весах взвешивали по 20 грамм подготовленных образцов, переносили в цилиндр  $V = 500 \text{ мл}$ , заливали небольшими порциями

дистиллированную воду и хорошо размешивали стеклянной палочкой во избежание образования комочков. Далее полученную однородную массу разбавляли дистиллированной водой в таком соотношении, чтобы объем суспензии составлял 200 мл. Хорошо перемешанную суспензию переливали в градуировочный цилиндр емкостью 100 мл до метки и оставляли на 24ч.

По истечении этого времени определяли объем отстоявшегося осадка в цилиндре. Подсчет результатов испытания проводили следующим образом: отношение объема отстоявшегося осадка к общему объему жидкости в цилиндре (100мл), выраженное в % - ах, представляет собой набухаемость (Н) [72-80]:

$$I = \frac{a}{a} \cdot 100, \quad (2.1)$$

$a$  – первоначальный объем суспензии, мл;  $b$  – объем отстоявшегося осадка, мл.

Результаты анализа по определению набухаемости, засоленности, рН вытяжки и обменной емкости трех образцов приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3 - Основные физико-химические характеристики бентонитовых глинистых адсорбентов

Образцы	Засоленность	рН 1г/20 вытяжки	Обменная емкость мг/экв/100г			Набухаемость, в %
			общая	$E_{Ca^{2+}Mg^{2+}}$	$E_{K^+Na^+}$	
А	0	5,75	57,6	37,1	20,5	70
Б	0	6	53,1	39	14,1	65
В	0	5,9	59,4	46	13,4	80

В стакан помещают 1г глины, доведенной до постоянной массы (100<sup>0</sup>С), добавляют 50 мл дистиллированной воды, кипятят 10-15 мин., прикрыв часовым стеклом для лучшего диспергирования. В горячий раствор приливают 10 мл 0,25м раствора BaCl<sub>2</sub>, кипятят 5 мин., охлаждают и фильтруют. К

оставшемуся осадку снова добавляют 5 мл 0,25м раствора  $\text{BaCl}_2$ , кипятят 5 мин. и фильтруют через тот же фильтр.

Осадок на фильтре промывали небольшими порциями горячей воды четыре – пять раз, после чего воронку с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 100мл, промывают фильтр, осадок смывают в колбу и доводят водой до метки. После перемешивания, через сухой фильтр отфильтровывают 60-70мл раствора и переносят в коническую колбу. К 50мл этого раствора добавляют 100мл воды и 10 мл аммиачного раствора, титруют элеатом калия до устойчивой пены. Остаток из мерной колбы сливают в колбу, из которой взяли 50 мл раствора, добавляют 100 мл дистиллированной воды, 10 мл аммиачного раствора и титруют элеатом калия.

Определение количества молей при первом и втором титровании на 100г глины производилось по формуле [79]:

$$E = \frac{(V_2 - V_1) \cdot M \cdot 100}{m}, \quad (2.2)$$

где;  $V_2$  - количество элеата калия, которое пошло на титрование глины фильтры и остаток фильтрата, мл;  $V_1$  - количество элуата калия, которое пошло на титрование фильтрата, содержащего водорастворимые соли, мл;  $M$  – полярность элеата калия;  $m$  – навеска испытуемого образца Г.

Определение щелочного – земельных катионов приведено по следующей методике. 1 г. бентонита, высушенного до постоянной массы, помещают в стакан вместимостью 200мл, заливают 50 мл. дистиллированной водой, накрывают часовым стеклом, кипятят 10 мин., охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 100мл, доводят водой до метки, взбалтывают и тот час фильтрата берут 50 мл. и титруют элеатом калия до устойчивой пены. Остаток из мерной колбы сливают в коническую колбу, из которой взяли 50мл фильтрата и производят второе титрование. В результате получают катионы в степени окисления 2. Количество катионов в степени окисления I определяют по разности молей общей обменной емкости и количеством катионов в степени окисления 2 [83].

Результаты анализов, приведенные в табл. 2.1 показывают, что образцы А и Б с общей  $E = 57,6-53,1$  и более 65-70% набухаемостью после активации их кислотами вполне можно рекомендовать для очистки питьевых вод, а также стоков химической и текстильной промышленности [86].

Образец В с общей обменной  $E_{Ca^{2+}+Mg^{2+}+Na^{+}+K^{+}} = 59,4$  80% - ной набухаемостью после кислотной обработки и активации вполне можно рекомендовать для очистки винных и других пищевых продуктов от нежелательных примесей.

### 2.3. Методика активирования бентонитовых глин

В работах[39,55,89-94]отмечаются, что при добавке различных веществ свойства бентонитовых глин можно регулировать путём активации. Активирующими добавками являются минеральные кислоты: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>; соли Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.5%; 0.2%-ный Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и т.д. При обработке бентонитовых глин кислотами и солями качество физико – химических свойств, в соответствии с их применением в различных областях народного хозяйства, можно будет регулировать.

При этом кислотная активация обеспечивает изменение физико – химических свойств бентонитов, а так же изменение ионного состава, вероятно, частично изменяется и структура глинистых минералов. В результате этого в частицах бентонитов возникают новые активные центры, с которыми связаны высокие сорбционные и каталитические свойства активированных глин, которые используются в процессах очистки каталитического превращения различных нефтепродуктов, растительных масел и других веществ [80,99-102]. Несмотря на то, что кислотной активации посвящено множество работ, до настоящего времени нет единой теории, объясняющей механизм каталитических превращений адсорбционного и отбеливающего действия глин.

Термообработка бентонитовых глин с целью изучения их обезвоживание и активации показало, что основная масса гигроскопической воды удаляется при нагревании до 470<sup>0</sup>С.

Надёжной характеристикой молекулярной природы поверхности бентонитов является их гидрофильность, выраженная величинами теплосмачивания, а так же количеством связанной воды, отнесённой к единице поверхности. При смачивании молекулы воды почти полностью покрывают внутреннюю (межпакетную) и внешнюю поверхность глин, что и даёт возможность точнее выразить величину эффективной удельной поверхности. Гидрофильность и удельная поверхность имеют большое значение для определения технологических свойств глин. Существенное влияние на гидрофильность оказывают суммарная ёмкость ионного обмена, зависящая от химического и минералогического состава, а так же ряд адсорбированных ионов, термическая и кислотная обработка глин. Влияние последних трёх факторов можно использовать для изменения технологических свойств бентонитов [92].

Чувствительность нуля - манометра определяется толщиной штоков, качеством мембраны и способом наблюдения за положением иглы и указателя. Для повышения чувствительности при наблюдении использовалась простая оптическая система линз, с помощью которых изображение иглы и указателя проектировалась на экран с точностью до  $\pm 0,5$  мм на каждый мм. Это позволяло измерить давление с точностью до  $\pm 1$  мм рт.ст. Учитывая нестабильность в чувствительности всей системы мембраны, погрешность в измерении не превышала  $\pm 2$  мм рт.ст.

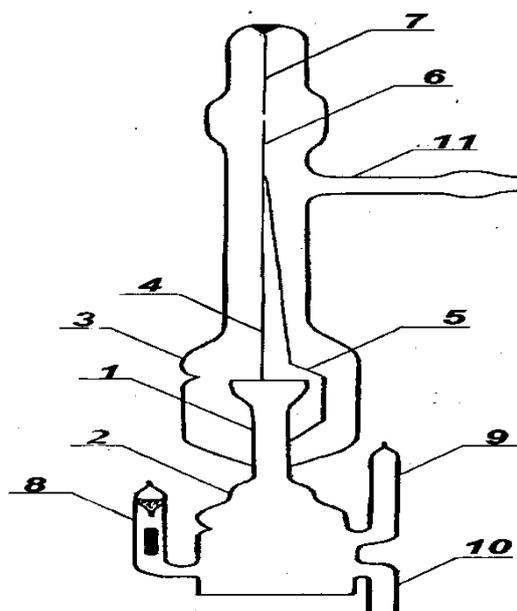


Рис. 2.1. Схема мембранного нуль-манометра:

1 - мембрана, 2 - мембранная камера 3 - компенсационный объем,  
 4 - подвижный шток, 5 - дополнительный шток, 6 – игла, 7  
 - неподвижный шток, 8,9 - отростки для заполнения и отброса исследуемого  
 вещества, 10 - отросток для герметизации мембранной камеры, 11-отросток  
 для откачки.

Схема тензиметрической установки, которая использовалась для компенсации и измерения давлений. На этом рисунке мембрана (1) помещалась в печи (2) ТЭЛ – 1, подводимое к печи напряжение регулировалось автотрансформатором РНО – 250/5 и измерялось вольтметром. Поддержание постоянной температуры регулировалось авторегулятором типа КСП – 4. При исследовании низкотемпературных процессов, протекающих до 300 К., температура в печи поддерживалась с помощью терморегулятора ТРК – 2У.

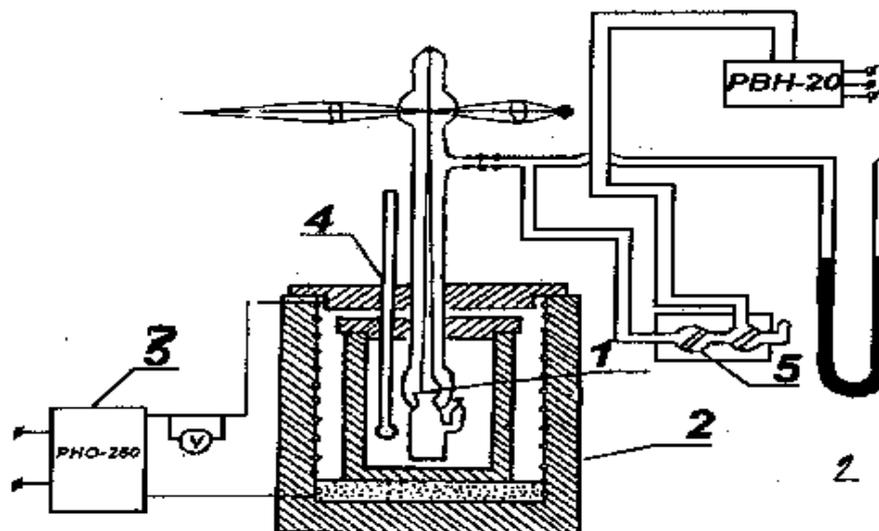


Рис. 2.2. Схема тензиметрической установки: 1 - мембрана, 2 - печь, 3- авторегулятор температуры, 4 - термометр, 5 - вакуумная система.

При исследовании в области низких температур до  $100^{\circ}\text{C}$  вместо печи устанавливался термостат. При этом мембранный прибор (рис.2.1) помещался в воду или масло.

Измерение температуры и контроль за ее изменением производились при низких температурах с помощью термометра (4), чувствительностью  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  и термопар (две – три хромель-алюмелевые термопары в различных зонах для контроля за отсутствием температурного градиента), при высоких (выше  $700\text{ K}$ ) – только с помощью термопар. Погрешность измерения с использованием потенциометра типа ПП – 63 составляла  $1,2\text{ мВ}$ , что соответствует точности порядка  $0,3^{\circ}\text{C}$ . Результирующая точность измерения температуры не превышала  $0,5^{\circ}\text{C}$  [99].

Измерение давления в системе производили ртутным манометром, размер которого позволял измерять давление до  $2\text{ атм.}$  с точностью до  $1\text{ мм. рт.ст.}$  Вакуумная система с использованием форвакуумного насоса РВН – 20 позволяло создавать в нуль-манометре вакуум порядка  $10^{-3}\text{ мм.рт.ст.}$  и плавно регулировать давление от  $1\text{ мм.рт.ст.}$ . Для компенсации давления в

компенсационный объем нуль–манометра подавался воздух из баллона, где он находился под давлением.

Статический метод отличается тем, что время установления равновесия в процессе разложения соединений практически не ограничено ничем, что делает его предпочтительным при изучении очень медленно протекающих процессов. К достоинствам статического метода с мембранным нуль – манометром следует отнести:

- возможность изучения легко окисляющихся и гигроскопичных соединений, к которым относятся объекты нашего исследования;
- возможность измерения давления над конденсированной фазой в областях насыщенного пара;
- возможность определить термодинамические характеристики индивидуальных соединений и процессов (по характеру температурной зависимости давления пара от температуры, барограммы);
- по той же зависимости установить характер химических превращений, происходящих в конденсированной фазе.

**Подготовка тензиометрических опытов** и техника заполнения мембраны. Процесс отбора исследуемых веществ проводился в сухой камере в атмосфере инертного газа. При количественных тензиометрических опытах с известным объемом мембранной камеры, отбор необходимого количества исходного вещества производился в таком порядке: высушенную и взвешенную в следующем с точностью до  $\pm 2 \cdot 10^{-5}$  г ампулу (1) рис. 2.3 присоединяли с помощью переходника (2) к ампуле с веществом (4) и вакуумной трубки (3). Тонкая перегородка клапана ампулы (4) разбивалась бойком (5) после того, как в системе создавался вакуум. Осколки разбитой перегородки удаляли из системы с помощью переходника. Вещество заполнялось в ампулу (1) при непрерывной откачке, затем ампула герметизировалась. По разности масс заполненной и пустой ампул находили массу взятого вещества. При этом

потеря воздуха при вакуумировании учитывалась путем сравнения масс ампулы с веществом до и после откачки.

После помещения внутрь мембранной камеры бойка, ампулу с известной навеской вещества припаивали к мембранной камере, которую тщательно высушивали нагреванием в пламени газовой горелки под вакуумом. После высушивания и охлаждения мембраны, перегородку камеры разбивали бойком и вещество пересыпалось в мембранную камеру [106].

Конструкция мембранной камеры выбиралась в зависимости от программы опытов. При исследовании процесса термоллиза исследуемых комплексов применялась такая конструкция мембранной камеры, которая позволяла удалять продукты сольватации и разложения без необходимости выноса мембраны из печи (рис. 2.4.б).

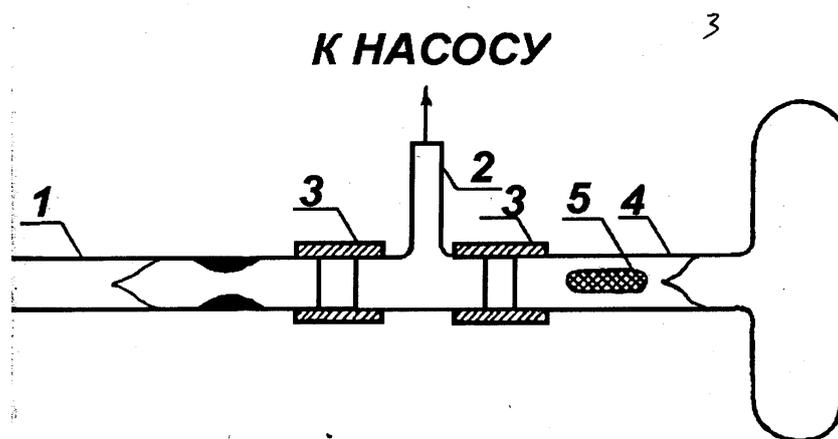


Рис. 2.3. Система для отбора вещества согласно [110]: 1 - ампула, 2 - стеклянный I переходник, 3 - шланг вакуумный, 4 - ампула с веществом, 5-боек.

В предварительных опытах, проведенных в неравновесных условиях, мы применяли тип мембраны с различными отводами, схематически изображенный на рис. 2.4 (а).

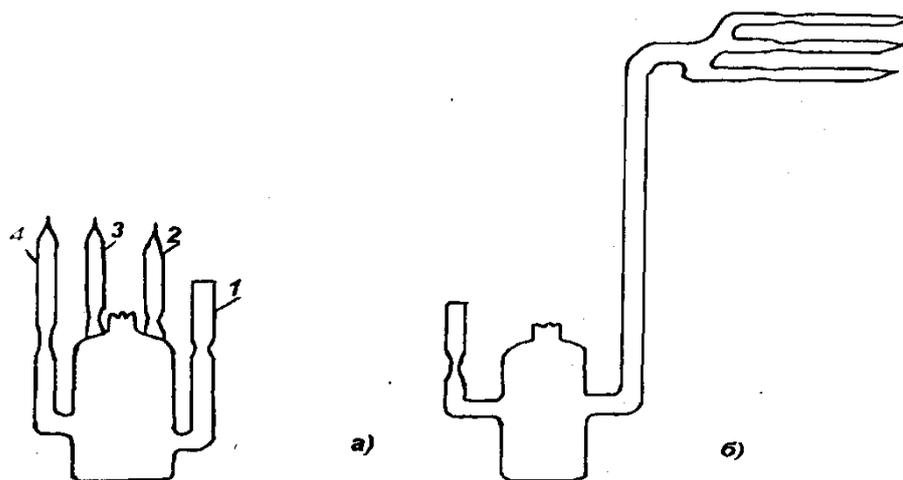


Рис. 2.4. Схема мембранных камер для исследования процесса, согласно [110]: термолиза (а) и проведения предварительных опытов (б). 1 - отвод служит для введения вещества и откачки системы, 2 - отвод для отпаивания части вещества из прибора после завершения опыта, 4 - отвод дополнительный.

#### 2.4. Методы математической обработки результатов экспериментальных исследований по использованию бентонитовых глин

Термодинамические характеристики исследуемых веществ определены путем использования полученной экспериментально зависимости равновесного давления от температуры в следующих уравнениях:

а) при условии небольшого температурного интервала ( $\Delta = 150^\circ\text{C}$ , измерений и стабильности в значении теплоемкости ( $\Delta C_p = 0$ ) в исследуемом интервале результаты приемлемой (достаточной) точности можно получить по уравнению [88,89,106]:

$$\text{Lg}PH_2 = A - \frac{B}{T} = \frac{\Delta S_T^\circ}{19,5} - \frac{\Delta H_T^\circ}{19,5}, \quad (2.3)$$

б) более точные результаты получили при использовании уравнения

$$\text{Lg} - CLgT = A - \frac{B}{T}, \quad (2.4)$$

где  $A_{\text{ат}} = \frac{\Delta S_t^\circ}{2,3R} - \int \frac{\Delta C_p}{RT} \cdot dT$  - энтропийный коэффициент, (2.5)

$$B = \frac{\Delta H_T^o}{2,3R} \quad - \text{энтальпийный коэффициент,} \quad (2.6)$$

$$C = \frac{1}{R} \int \Delta C_p \cdot dT \quad - \text{теплоемкостный коэффициент.} \quad (2.7)$$

Коэффициенты А и В в уравнениях (2.3) и (2.4) получали путем обработки экспериментальных данных регрессионным анализом по методу наименьших квадратов [115]:

$$A = \frac{(\sum x_1) \cdot (\sum x_1 y_1) - (\sum y_1)(\sum x_1^2)}{(\sum x_1)^2 - n \cdot \sum x_1^2} \quad (2.8)$$

$$B = \frac{(\sum x_1)(\sum x_1) - n \cdot \sum x_1 y_1}{(\sum x_1)^2 - n \cdot \sum x_1^2} \quad (2.9)$$

где  $X_1 = \frac{1}{T}$  соответствующее  $X_1 = \text{Lg}P$  для уравнения (2.3) и соответствующее  $Y_1 = \text{Lg}P - C \text{lg}T$  для уравнения (2.4), n – число «точек» измерения.

Расчет коэффициента С производился по заранее оцененным значениям  $\Delta C_p$ .

Уравнение (2.4) позволило проводить далекую экстраполяцию результатов измерений по температуре.

Стандартное остаточное отклонение (или стандартную ошибку аппроксимации)  $S_y$  определяли из уравнения:

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$$

где  $d = \text{Lg}P_{\text{теор}} - \text{Lg}P_{\text{экспер}}$

Стандартные ошибки аппроксимации для коэффициентов А и В определяли по уравнениям:

$$S_A^2 \frac{S_y^2 \sum x_1}{[n \sum x_1^2 - (\sum x_1)^2 / n]}$$

$$S_B^2 \frac{S_y^2}{[\sum x_1^2 - (\sum x_1)^2 / n]}$$

По используемой методике рассчитывались и доверительные интервалы при коэффициенте линии регрессии согласно по уравнениям:

$$(\delta) E_A = \pm t_{\text{значения}} * \sqrt{S_A^2}$$

$$(\delta) E_B = \pm t_{\text{значения}} * \sqrt{S_B^2}$$

Где  $t_{\text{значения}}$  – коэффициент t – распределения Стьюдента, который позволил оценить в интервале доверительного уровня 90 – 95 % по таблицам [135-136].

Стандартное остаточные отклонение в значениях  $\delta(\Delta S_T^0)$  и  $\delta(\Delta H_T^0)$  исследуемых процессов в температурном интервале их протекания определяли по формулам:

$$\delta(\Delta S_T^0) = \delta_A 19,15; \quad \delta(\Delta H_T^0) = \delta_B 19,15$$

Расчет ошибок эксперимента методом наименьших квадратов с обработкой регрессивным анализом проведен на компьютере

## ВЫВОДЫ ПО ВТОРОЙ ГЛАВЕ

1. Определены методы проведения исследований технологических характеристик бентонитовых глин юго-западного региона Таджикистана.
2. Изложены способы и ход определения физико-химических характеристик исследуемых глин применительно для очистки сточных вод предприятий текстильной промышленности г. Душанбе.

3. Определены методы активирования бентонитовых глин и используемые математические процессы для обработки результатов экспериментальных исследований.

4. Применение этих бентонитов для очистки питьевых вод и пищевых продуктов возможно после обработки и активации их минеральными кислотами (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

5. В качестве основных методов по регенерации БГ и изучения сорбционных процессов следует использовать метод тензиметрии с мембранным нуль – манометром. Данные методы позволяют проводить исследование процесса в равновесных условиях.

### **ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ДЛЯ ОЧИСТКИ**

## **ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД И ИХ РЕГЕНЕРАЦИИ**

### **3.1. Сорбция загрязнений содержащихся в производственных сточных водах бентонитовой глиной**

В ходе экспериментальных исследований процессы распределения следов элементов между раствором, твердой фазой гидроксидов и оксидов исследовались как в практических целях концентрирования, разделения и глубокой очистки веществ, так и для выяснения механизма элементарных актов, приводящих к сорбции микрокомпонентов.

В настоящее время выявлена роль отдельных факторов, определяющих в конечном итоге величину сорбции, например, pH среды в узких пределах. Однако, многие из них изучены недостаточно. Весьма противоречивыми являются данные о влиянии состава и концентрации «фонового» электролита, мало изучено поведение микрокомпонентов при изменении концентрации их в широких пределах, состояние сорбентов в условиях сорбции. При этом менее всего изучена зависимость между состоянием сорбента, как, например, природными глинистыми адсорбентами, типа монтмориллонит и величиной сорбции  $Zn$  – элементов и красителей в тех же условиях [114].

В нашем случае изучение сорбции  $Cr(III, VI)$ ,  $Zn$ ,  $Ni$ ,  $Co$ , и ряда органических красителей на монтмориллоните в широком интервале pH раствора и концентрации сортируемых компонентов ( $C_{me}=2,5 \cdot 10^{-5} - 4,5 \cdot 10^{-4}$ ) мг/л было направлено для решения ряда задач по выяснению состояния микрокомпонентов в водных растворах, поиск различных химических условий концентрирования, определения их на природных глинистых адсорбентах бентонитовых глинах.

#### **3.1.1. Сорбция комплексных соединений ионов хрома (III) на бентонитовых глинах**

Известно, что Cr(III) в водных растворах подвергается гидролизу с образованием гидроксокатионов:  $\text{Cr}_2\text{OH}^{2+}$  (4,01 при  $t = 25^\circ\text{C}$ );  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  (6,60);  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$  (2,69);  $\text{Cr}_2(\text{OH})_3^{3+}$  (8,85 при  $20^\circ\text{C}$ );  $\text{Cr}_4(\text{OH})_4^{6+}$ , где в скобках для гидроксокатионов указаны логарифмы константы гидролиза. По данным разных авторов - lgPP гидролиза хрома (III) составляет значение от 29,8 до 31,38. В сорбционных процессах, как известно, эти величины имеют важное значение.

В процессе проведения опытов по изучению сорбции хрома (III) на монтмориллоните и порядки смещения реагентов во всех экспериментах при постоянстве остальных условий выполнялись принятые 3 серии опытов [28,30,31].

а) к исходному слабокислому раствору, содержащему Cr монтмориллонит и фоновый электролит, в котором находится осадок носителя, добавляется раствор KOH до нужного значения pH (со осаждение);

б) к раствору, в котором находится осадок носителя – монтмориллонит и фоновый электролит, добавляется  $\text{Cr}^{3+} \cdot a^g$  (сорбция на поверхности);

в) в тех же условиях, но без носителя монтмориллонита проводилось осаждение гидроксида Cr (III), так и его потери вследствие сорбции стенками сосудов и других причин.

Указанный порядок выполнения исследования процессов со осаждения позволяет разграничить как само со осаждение, так и совместное осаждение или сорбцию поверхности носителя.

Количество носителей В ходе исследований, бентонитовых глин соответствовало - 1г/25мг, объем раствора – 50 мл, концентрация  $51_{\text{Cr}} - 4,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Отделение от осадка проводилось центрифугированием с ускорением 4500-5000. В качестве фоновых электролитов использовались растворы  $\text{KMnO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{KCO}_3$ , температура среды  $20-25^\circ\text{C}$ , время соприкосновения раствора с осадком поддерживалось 30 мин. Со осаждение  $51_{\text{Cr}}(\text{III})$  на монтмориллоните в I мол HCl начинается при значениях pH, совпадающих с началом гидролиза хрома (III), то есть в интервале  $\text{pH} = 4,5-12$  (рис.3.1.).

Сорбция и соосаждение  $4,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л Cr(III) на бентонитовых глин в 1 мол KNO<sub>3</sub> протекал аналогично графику, что представлен на рис. 3.1.

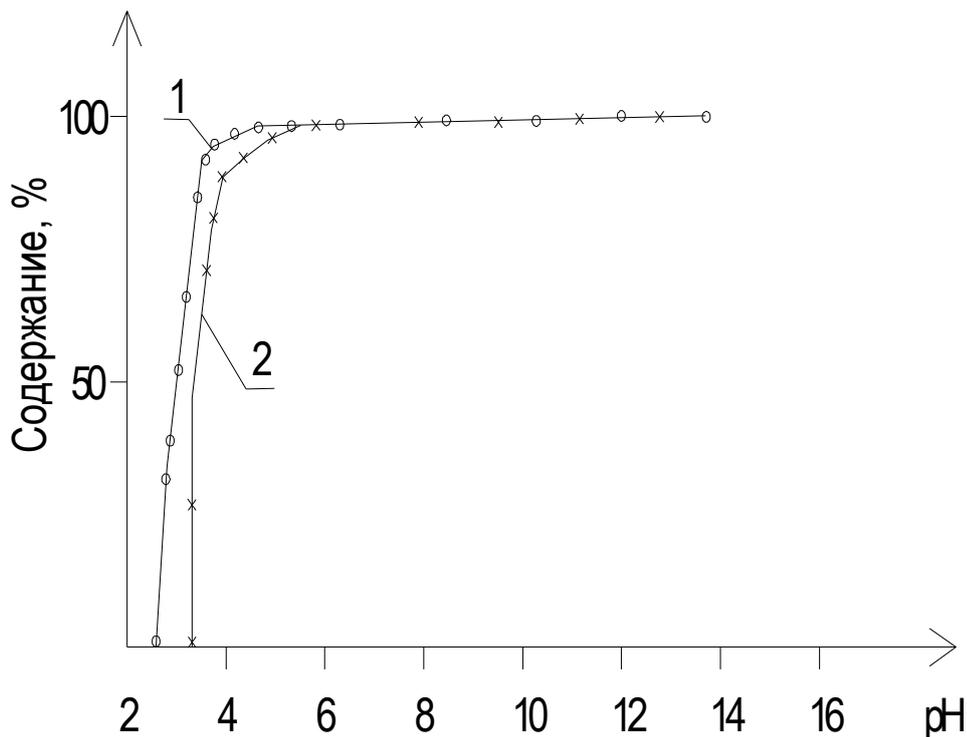


Рис. 3.1. Соосаждение  $4,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л Cr(III) в 1 молярном растворе KCl на монтмориллоните, 1 – соосаждение, 2 - сорбция.

Полученные данные можно объяснить протеканием следующих процессов. В кислой среде при  $\text{pH} > 3$  начинается гидролиз хрома (III), с образованием, преимущественно, ионов  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , что частично обеспечивает гидролизные формы хрома с увеличением pH среды.

### 3.1.2. Сорбция анионных комплексных соединений ионов хрома (VI) на бентонитовых глинах

Сорбция ионов хрома (VI) на монтмориллоните в различных условиях, можно сделать попытку сопоставить состояние анионных форм с характером его сорбции. Во время экспериментальных исследований можно было представить, что в зависимости от концентрации анионов хрома и кислотности раствора возможно образование  $\tilde{\text{CrO}}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , между которыми существует подвижное равновесие [41].



Сорбция хрома (VI) изучалась в зависимости от условий, в которых изменялось состояние ионов хромата от его концентрации, солевого фона и влияние химического состава, структуры и пористости природного адсорбента, типа монтмориллонита в широком интервале рН среды (5,5-9,5). Нами была сделана попытка идентифицировать формы анионов хрома (VI) по их спектрам в УФ и видимой областях. Выяснилось, что для моно хромата характерны два максимума поглощения при 260 и 365 нм, а для бихромата характерен один максимум – при 298 нм. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре UVVIS при толщине поглощающего слоя  $L = 10$  мм.

В проведенных экспериментах концентрации хрома (VI) изменялась в пределах от  $4,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л до  $2,5 \cdot 10^{-4}$  мол/л; рН исходного раствора хромата был равен 7,8. Сорбции иона  $CrO_4^{2-}$  при концентрации его  $4,5 \cdot 10^{-5}$  мол/л и  $2,5 \cdot 10^{-4}$  мол/л в  $KNO_3$  на монтмориллоните практически отсутствует (рис.3.2.) во всем изученном интервале рН.

Спектр поглощения исходного раствора идентичен спектру иона  $\tilde{N}rO_4^{2-}$  и хорошо согласуется с литературными данными. Следовательно, сорбция отсутствует, если в растворе находится до 7,5 в растворе, по видимому, устанавливается равновесие I. При отстаивании этого раствора в течение 10 суток рН не изменялся, что подтверждается с данными других исследователей [116].

Сорбция хрома при концентрации  $4,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л в мол..  $KNO_3$  наблюдается в интервале рН 8-4 (рис. 3.2.), В этом интервале рН 4-6,5 происходит полное извлечение хрома из раствора (концентрирование).

Изменение состава фонового электролита не сказывается на величине сорбции хрома (рис 3.2.). Однако, сорбция в растворах KCl, NaCl несколько меньше, чем в нитратах, следует отметить, что равновесие между ионами  $CrO_4^{2-}$ ,  $HCrO_4^-$  и  $Cr_2O_7^{2-}$  зависит, прежде всего, от рН среды, поэтому влияние катионов  $K^+$ ,  $Na^+$   $NH_4^+$  и анионов  $Cl^-$   $NaI_3^-$ , не сказывается на сдвиге равновесий

и величине сорбции.

С целью сопоставления сорбции с состоянием ионов  $Cr(VI)$  в изученных условиях нами по константам диссоциации  $H_2CrO_4$  и образования  $Cr_2O_7^{2-}$  по уравнению баланса рассчитано распределение анионов в зависимости от pH и концентрации хрома (рис. 3.3.). С увеличением концентрации хрома  $4,5 \cdot 10^{-5}$  и  $2,5 \cdot 10^{-4}$  доля диантрона  $Cr_2O_7^{2-}$  возрастает, а доля  $H_2CrO_4$  уменьшается. При сопоставлении расчетных данных по состоянию хрома (VI) в растворе и результатов измерения сорбции видно, что с возрастанием доли  $Cr_2O_7^{2-}$  сорбция уменьшается, это хорошо согласуется с данными [117].

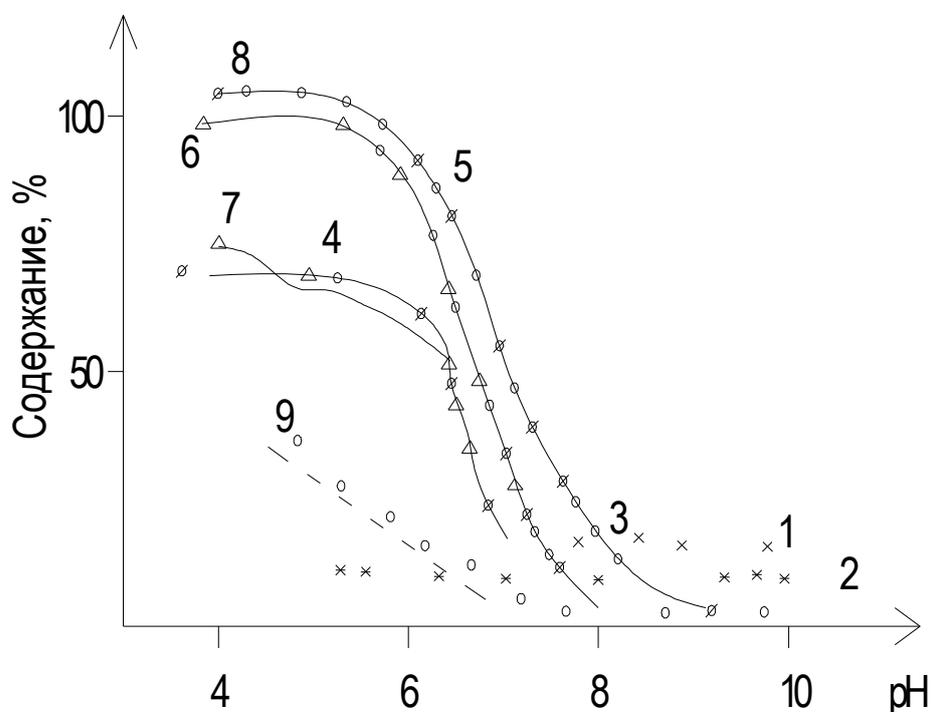


Рис.3.2. Зависимость сорбции хрома (VI) от концентрации его и состава солевого фона при pH = 7,5-8 на монтмориллоните

- 1,2 – pH 8 IM  $KNO_3$ ,  $C_{Cr} = 4.5 \cdot 10^{-5} M$ ;
- 3,4 – pH 9 – 3.5 IM  $KNO_3$ ;
- 5,6,7 – IM  $NaNO_3$ ,  $C_{Cr} = 4.5 \cdot 10^{-5} M$ ;
- 8,9 – IM  $NH_4NO_3$ .

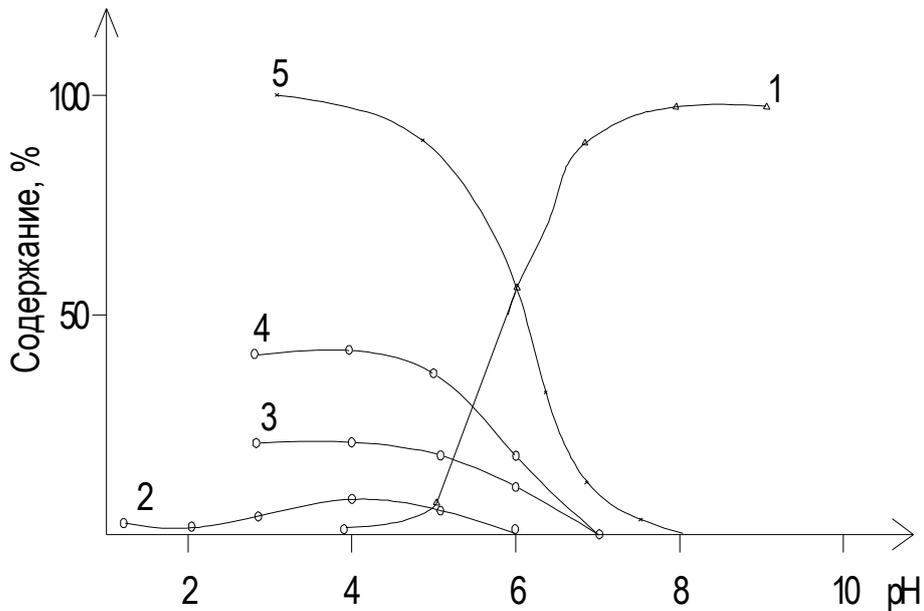


Рис.3.3 Распределение анионных форм хрома (VI) в зависимости от pH, согласно [121].

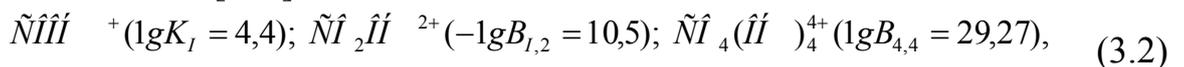
1-  $CrO_4^{2-}$ ; 2 -  $Cr_2O_7^{2-}$ ; 3 -  $CrO_4^{2-} = 4,5 \cdot 10^{-5}$ ; 4 -  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль / л,

5 -  $HCrO_4^-$ ;  $C_{сх} = 4,5 \cdot 10^{-5}$ ;  $2,5 \cdot 10^{-4}$  м.

### 3.1.3. Сорбция ионов кобальта (II) на бентонитовых глинах

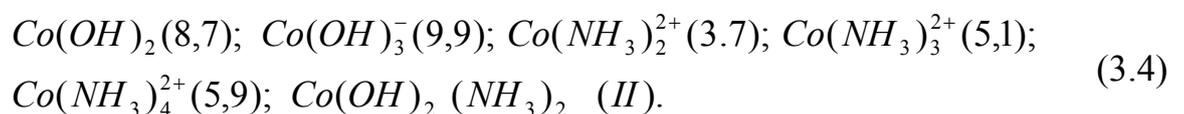
Следует отметить, что систематические сорбции кобальта (II) в зависимости от ряда факторов, одновременно действующих на сорбцию его на монтмориллоните не проводилось в том числе влияние pH среды, состава и концентрация солевого фона и т.д.

Кобальт в водных растворах подвергают гидролизу с образованием гидроксокатионов [118]:



где  $B_p, q$  – константа гидролиза.

В присутствии аммиака (до 1,08 мол/л Co(II)) образуются следующие комплексы и гидроксокомплексы:  $Co(OH)_2$  (8,70). (3.3)



(в скобках указаны значения  $lgK_{уст.}$ ). Авторы [103] обнаружили комплексы, исследованные Бьеррумом [104],  $\tilde{Ni}(NaH_3)^{2+}$ ;  $\tilde{Ni}(NaH_3)_5^{2+}$  и  $\tilde{Ni}(NaH_3)_4^{2+}$ , появляющиеся при концентрации аммиака от 2 до 5м. Для некоторых комплексов:



Бьеррум установил ступенчатые константы образования, равные соответственно ( $lgK_K$ ): 2,11; 3,74; 4,79; 5,55; 5,73; 5,11. как видно из данных работ [108,109]  $pK_2$  и  $pK_4$  весьма близки.

По данным Коттона [109], активные ионы Co (II) могут иметь форму октаэдрические  $Co(H_2O)_6^{2+}$  и частично тетраэдрические  $Co(H_2O)_4^{2+}$  строения, причем эти формы находятся в равновесии. По – видимому, аналогичное явление имеет место и при образовании аммиакатов Co (II). Учитывая все факторы, нами изучено влияние рН среды, присутствия аммиака и анионов нитрата на со осаждение Co (II) при его концентрации от  $4,5 \cdot 10^{-4}$   $\tilde{a}$ –  $\tilde{e}$  /  $\tilde{e}$ . Солевым фоном служили растворы  $KNO_3$ ,  $NH_4$ ,  $NaO_3$ ,  $NH_4Cl$  и  $NHO_2$ . При этом использовали различный порядок смешения реагентов:

- а) носитель – монтмориллонит (1,25 г) выделяли из кислой среды вместе с кобальтом (со осаждение);
- б) соль кобальта добавляли к монтмориллониту (сорбция);
- в) в тех же условиях потери Co(II) следствии осаждения твердой фазы его, сорбция стенками сосудов и т.д. условно нами осаждалась.

Величину сорбции оценивали по радиоактивности центрифугата с применением изотопов  $^{57,58}Co$ ; время соприкосновения осадка с раствором составляло 30 мин. Остальные условия эксперимента и их методика описаны ранее [110-112].

Сорбция кобальта (II) на бентонитовых глинах в IM  $KNO_3$  начинается при значениях рН, совпадающих с началом гидролиза Co (II), то есть при рН=5 и является полным в интервале рН 8,3-9 (рис. 3.4.), в этих условиях возможно концентрирование Co (II), с последующим отделением его от носителя, пере

осаждением последнего при  $\text{pH} = 5$  или вливанием раствора, полученного при растворении сортированного микрокомпонента в минимальном количестве кислоты в концентрированный раствор аммиака. В присутствии нитрата аммония наблюдается два максимума со осаждения: при  $\text{pH} 7-7,5$  и  $\text{pH} 10$ ; с увеличением концентрации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  от I до 3 моль со осаждение уменьшается в области  $\text{pH} 7-10$ . Сорбция  $\text{Co}(\text{II})$  падает до нуля  $b > 3$  моль  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при  $\text{pH} 8$ . Вместе с тем, с увеличением концентрации соли наблюдается возрастание сорбции при  $\text{pH} = 7$ , то есть в области гидролиза кобальта (II) (рис 3.5.). Эти данные хорошо согласуются с литературными данными [112,123]:

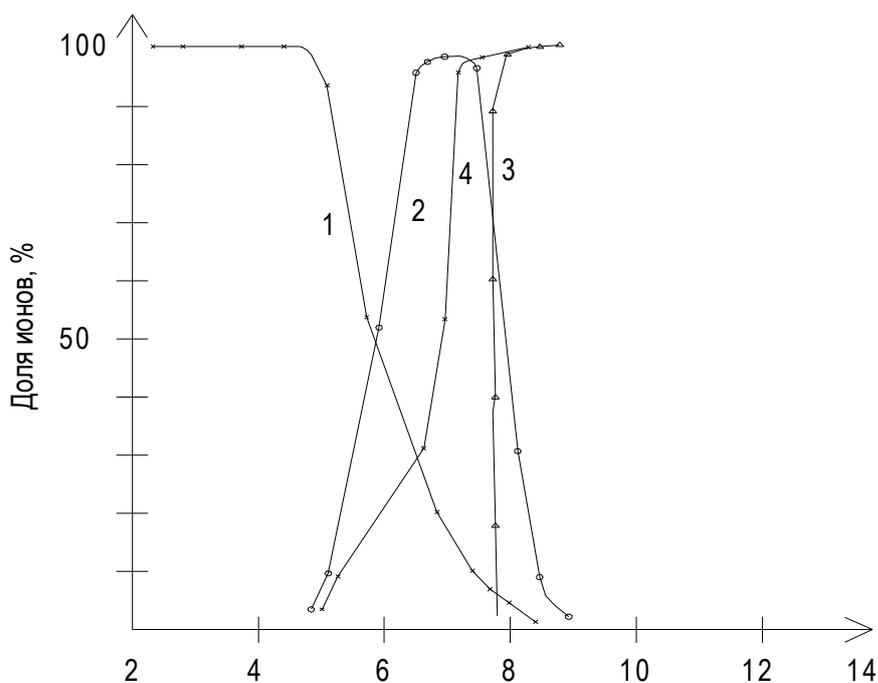


Рис. 3.4. Состояние и сорбция  $\text{Co}(\text{II})$  в  $1\text{M KNO}_3$

1 и 2 - доли ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}_4(\text{OH})_4^{4+}$ , соответственно; 3 и 4 - осаждение гидроксида  $\text{Co}(\text{II})$ , соответственно

### 3.1.4. Сорбция ионов никеля (II) на бентонитовых глинах

Со осаждение никеля (II) с гидроксидами металлов изучалось с целью выяснения механизма сорбции и отделения никеля от других элементов [113,], а также, его концентрирование при определении в сточных водах.

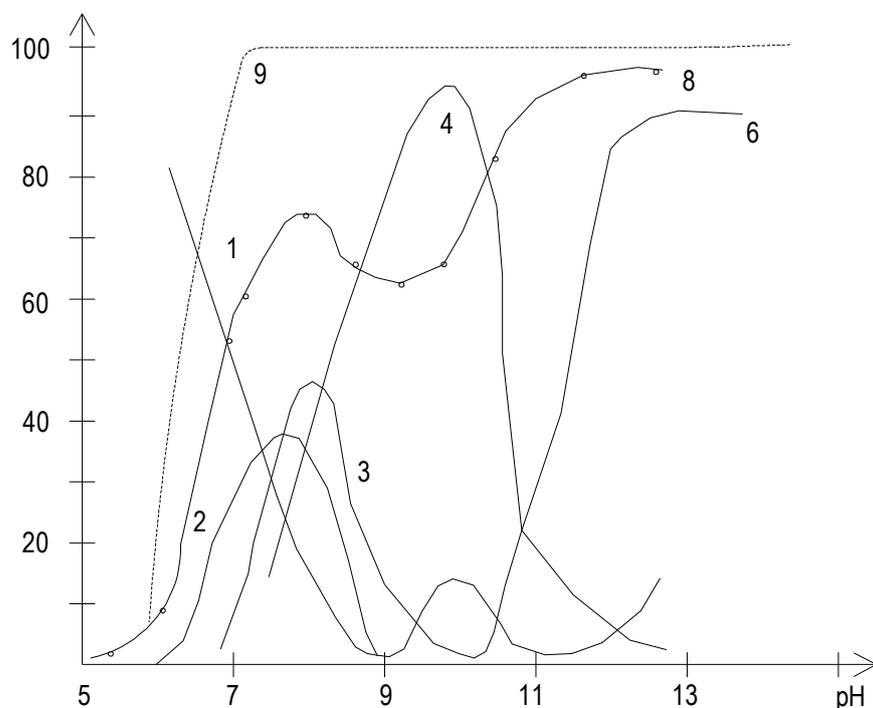


Рис. 3.5. Состояние и сорбция Со (II) в 1м NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

1-7 – доли ионов Со (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Со(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>2+</sup>, Со(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, Со (NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+</sup>, Со(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> и Со(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> соответственно, 8 – сорбция 2,5·10<sup>-4</sup> г-иона/л Со (II) в 1МNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 9 – то же, в 1м KNO<sub>3</sub>.

При прочих условиях было учтено, что ионы никеля (II) в водных растворах подвергаются гидролизу с образованием гидрокс катионов:

NiOH<sup>+</sup>(1gK<sub>1</sub>=5,0; K<sub>1</sub> – константа гидролиза), Ni<sub>2</sub>(OH)<sup>3+</sup> (1gβ<sub>1,2</sub>=9,0) и Ni<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>4+</sup>(1gβ<sub>4,4</sub>=27,82), согласно [70-73].

При pH = 8 осаждается Ni<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, 1гПП которой по данным различных авторов составляет: 13,81; 14,5; 15,21; 18,06; 17,19, согласно[66].

В присутствии аммиака (>1,08 моль/л) никель (II) образует аминные комплексы в скобках указан 1g константы образования [113]: Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>(2,80);

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}(5,04)$ ;  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}(6,77)$ ;  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}(7,96)$ ;  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}(8,71)$  и  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}(8,74)$  [119].

Нами исследована сорбция никеля (II) в зависимости от pH среды, в присутствии в растворе аммиака, ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{NO}_3^-$ , при различных концентрациях сорбируемого компонента и фонового электролита, на бентонитовых глинах. При этом, солевым фоном служили растворы  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{KNO}_3+\text{K}_2\text{CO}_3$ . порядок смещения реагентов в условиях данного эксперимента изменяли следующим образом:

а) носитель бентонитовых глин (1г25мг) выделяли из кислой среды вместе с сорбируемым компонентом (со осаждение);

б) сорбируемый компонент добавляли к осадку бентонитовых глин (сорбция);

в) в тех же условиях определяли потери никеля вследствие осаждения твердой фазы его, сорбции стенками сосудов и т.д. условно названные нами осаждением. Величину осаждения определяли по содержанию никеля в центрифугате фотометрическим методом с помощью диметилглиоксима, время соприкосновения осадка с раствором составляло 20 мин. Остальные условия были такими же, как описано ранее.

Сорбция никеля  $4,5 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л в 1м  $\text{KNO}_3$  на бентонитовых глинах начинается при pH=5 и является полным в интервале pH=7,5-10. В этих условиях возможно концентрирование никеля с последующим отделением его от носителя пере осаждением, последнего при pH=5 или вливанием концентрированного раствора аммиака к осадку бентонитовых глин с последующей десорбцией никеля на поверхности осадка. Сорбция никеля в 1молл $\text{KNO}_3$ , 1молл  $\text{NaClO}_4$  и 1молл $\text{KNO}_3+0,5$ молл $\text{K}_2\text{CO}_3$  практически одинаковы. В 1молл $\text{NH}_4\text{NO}_3$  максимум со осаждения наблюдается при pH>7,9 (рис.3.6.) при повышении концентрации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  до 5М уменьшается со осаждение и сорбция в областях pH = 8,9-10,5, а также величина его и положение первого максимума на оси pH. С ростом щелочности раствора

сорбция никеля падает до нуля в 2,5 растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в интервале  $\text{pH} = 8,9-11$  (рис.3.6.). Эти данные имеют согласованность с данными [113].

Полученные данные наиболее удовлетворительно можно объяснить протеканием следующих процессов. В слабокислой среде при  $\text{pH}=5$  начинается гидролиз ионов никеля с образованием, преимущественно, ионов  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ , что подтверждается расчетами изменения доли гидролизованных форм при увеличении  $\text{pH}$  среды (рис.3.6.). Расчеты выполнены по уравнению баланса с использованием имеющихся констант образования гидроксокаатионов:

$$C_{\text{Ni}} = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiOH}^+] + 2[\text{Ni}_2\text{OH}^{3+}] + 4[\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}]$$

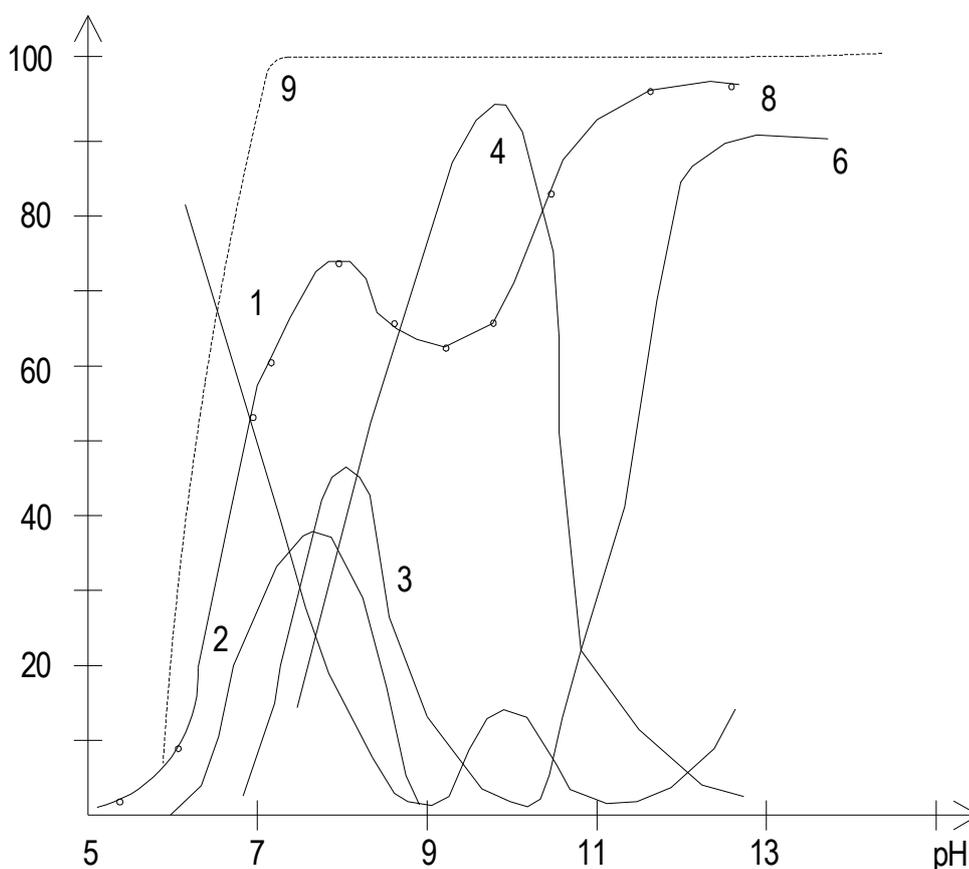


Рис.3.6. Соосаждение никеля (II) на бентонитовых глине в 1молл $\text{NaClO}_4$ и1молл, 2,5молл, 4молл $\text{NH}_4\text{NO}_3$   
 1-3 - соосаждение, сорбция и осаждение в 1молл $\text{NaClO}_4$ ; 4-6 – то же, в 1молл $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 7-9 – то же, в 2,5молл $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 10-12 – то же, в 1молл $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

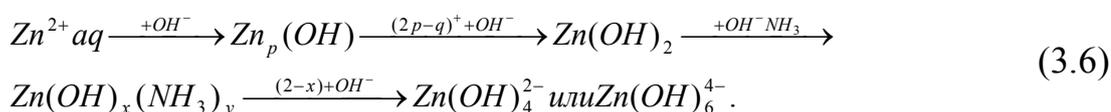
Доли  $\text{NiOH}^+$  и  $\text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$  незначительны по сравнению с долей тетраметра  $\text{Ni}(\text{OH})_4^{4+}$ .

Сорбция никеля на монтмориллоните начинается только тогда когда в растворе появляется  $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$ , и не происходит, если в растворе находится только аквилонны [113].

### 3.1.5. Сорбция комплексных соединений цинка на бентонитовых глинах

Изменение состояния цинка в водных растворах в присутствии солей аммония может быть представлено схемой (без учета воды в координационной сфере) с ростом pH среды [118]:

(3.5)



В настоящее время, для цинка известны гидрокатионы, образующиеся при гидролизе ионов цинка:  $\text{ZnOH}^+$  (6,31);  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (11,19);  $\text{Zn}_2\text{OH}^{3+}$  (6,5);  $\text{Zn}_3(\text{OH})^{5+}$ ;  $\text{Zn}_3(\text{OH})_2^{4+}$ ;  $\text{Zn}_3(\text{OH})_3^{3+}$ ;  $\text{Zn}_4(\text{OH})_2^{6+}$  (14,68);  $\text{Zn}_4(\text{OH})_3^{5+}$ , для которых в дальнейшем тексте, в круглых скобках, указаны логарифмы констант образования.

При растворении  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  в избытке щелочи обнаружены гидроксоанионы  $\text{ZnOH}_3^-$  (14,3);  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  (17,7);  $\text{Zn}_2(\text{OH})_6^{2-}$  (26,76) высказаны предположения о существовании других моно и поли ядерных гидроксоанионов, например,  $\text{ZnOH}_2^{2-}$ ;  $\text{Zn}(\text{OH})_6^{4-}$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_8^{4-}$ .

В растворах, содержащих аммиак, наряду с простыми аминами  $\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$  (2,37);  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  (4,81);  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$  (7,31) и  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  (9,46) обнаружены смешанные амино-гидроксокомплексы:  $\text{Z}(\text{OH})\text{NH}_3^+$  (9,23);  $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NH}_3)_2^+$  (10,8);  $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NH}_3)_3^+$  (12,0);  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)^0$  (13,0);  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2^0$  (15,5);  $\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{NH}_3)^-$  (16,94).

С ионами нитрата и перхлората цинка образуются комплексы  $\text{ZnNO}_3^+$  и  $\text{ZnClO}_4^+$ . Исследование сорбции, со осаждения и осаждения цинка (II) проводилось по ранее разработанной методике [106], в которой выполнялись

серии экспериментов: «Со осаднение» (А), то есть распределение цинка между раствором и осадком бентонитовых глин при осаднении его из слабокислых растворов в присутствии солевого цинка; «Сорбция» (Б) поверхностью свежесажженных бентонитовых глин при определенном заранее заданном рН среды; «Осаднение» (В) сорбата в отсутствии носителя в тех же условиях, с целью сравнения «со осаднения» и «сорбции» с возможными процессами образования осадка ГО цинка или потерь цинка вследствие сорбции его стенками сосудов. Общий объем раствора – 50 мл; концентрация цинка изменилась в интервале от  $4,5 \cdot 10^{-5}$  до  $4,5 \cdot 10^{-4}$  м; количество носителя на опыт составляло 1г. 25мг бентонитовых глин, солевой фон –  $1\text{MKNO}_3$  и  $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ , время соприкосновения раствора с осадком – 30 мин [119].

С целью сопоставления результатов сорбции с состоянием цинка в растворе были выполнены расчеты содержанием отдельных форм (ионов) цинка и с целью выяснения механизма его, сорбции нами были использованы результаты экспериментов по рН - метрии. Концентрация аммиака в растворах солей аммония при различных рН среды рассчитывалась по формуле Бьеррума, согласно [108]. Со осаднение  $4,5 \cdot 10^{-5}$ м цинка (II) в растворе  $1\text{MKNO}_3$  возрастает с ростом рН от 0 до 99% и в щелочной среде (рН 12) уменьшается (рис.3.7.), вследствие образования цинком гидроксоанионов. В растворе нитрата аммония наблюдается рост сорбции до максимума и уменьшение сорбции, вследствие образования аминов цинка при дальнейшем повышении рН среды [127].

Осаднение гидроксида цинка при концентрации его  $4,5 \cdot 10^{-4}$ м в 0,1м  $\text{KNO}_3$  несколько меняется в зависимости от времени. По полученным экспериментальным данным можно вычислить:

$$P_{\text{aZn(OH)}_2} = [\text{Zn}^{2+}] + \text{Zn}^{2+} \dots \text{OH}^{2+} = (6,5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,33) \cdot (1,58 \cdot 10^{-7})^2 = 0,51 \cdot 10^{-17} \quad (3.6)$$

при рН 7,2.

В процессе со осаднения цинка на монтмориллоните большую роль играет состояние цинка в условиях со осаднения. В растворе  $\text{KNO}_3$  с различным рН среды цинк подвергается гидролизу; в определенной области рН выпадает гидроокись, растворяющаяся в щелочной среде.

Уравнение баланса в области гидролиза цинка имеет вид:

$$C_{Zn}=[Zn^{2+}]+[ZnOH^+]+[Zn(OH)_2]+[2ZnOH^+]+3[Zn_3(OH)^{5+}]+ \\ +[Zn_3(OH)_2^{4+}]+3[Zn_3(OH)_3^{3+}]+4[Zn_4(OH)_2^{6+}]+[Zn_4(OH)_1^{4+}]. \quad (3.7)$$

Для малых концентраций цинка ( $4,5 \cdot 10^{-5}$  м) их всех указанных выше гидроксокатионов, в растворе может находиться только ион превышающий 1% (рис.3.8.). В указанных условиях начало сорбции совпадает с появлением гидроксоионов  $ZnOH^+$ .

В растворе  $NH_4NO_3$  при повышении pH среды происходит образование как аминоккомплексов, так и смешанных гидроксоаминоккомплексов, а в сильнощелочной среде – гидроксоанионы цинка, содержание их может быть рассчитано по уравнению баланса, в котором концентрация аммиака для заданного pH среды рассчитывалась по Бьерруму [108].

$$C_{Zn}^{2+}=[Zn^{2+}]+[ZnOH(NH_3)^+]+[ZnOH(NH_3)_2^{2+}]+[ZnOH(NH_3)_2^+]+ \\ +[Zn(NH_3)^{2+}]+[Zn(NH_3)_2^{2+}]+[Zn(NH_3)_3^{2+}]+[Zn(NH_3)_4^{2+}]+ \\ +[Zn(OH)_2(NH_3)]+[Zn(OH)_2(NH_3)_2]+[Zn(OH)_3(NH_3)^-]+ \\ +[Zn(OH)_3^-]+[Zn(OH)_4^{2-}]+[2Zn_2(OH)_6^{4-}]. \quad (3.8)$$

При расчете долей ионов в 1м  $NH_4NO_3$  использованы константы образования, приведенные в литературе, при чем выбраны только те константы, определение которых проводилось в условиях, близких к нашим экспериментальным условиям ( $\mu=1$ ;  $t=20-25^0C$ ; метод измерения – потенциометрический).

Для концентрации цинка  $4,5 \cdot 10^{-5}$  м при pH 8, то есть после первого максимума сорбции, из всех перечисленных выше ионов в растворе могут находиться ионы  $ZnOH(NH_3)^+$ ,  $Zn(NH_3)^{2+}$ ;  $Zn(NH_3)_3^{2+}$ ;  $Zn(NH_3)_4^{2+}$ ;  $Zn(OH)_2(NH_3)$ ;  $Zn(OH)_3(NH_3)^-$  и  $Zn(OH)_4^{2-}$ .

Как видно из сопоставления экспериментальных данных по сорбции ионов цинка и расчетных данных, по состоянию его в тех же условиях, прекращение роста сорбции начинается при  $pH > 7$ , то есть в условиях начала образования

координационно-насыщенного иона  $Zn(NH_3)_4^{2+}$  (pH 9,5), хотя в данных условиях поверхность бентонитовых глин заряжена отрицательно. Дальнейшее повышение сорбции (второй максимум) совпадает с появлением в растворе комплекса  $Zn(OH)_2(NH_3)_2$ , способного к координации с носителем через  $(OH)^-$  группу. Уменьшение и прекращение сорбции обусловлено возрастанием ионов  $Zn(OH)_3NH_3^-$  и  $Zn(OH)_4^{2-}$ . Подтверждением координационного механизма сорбции могут служить и данные по pH – метрии [121].

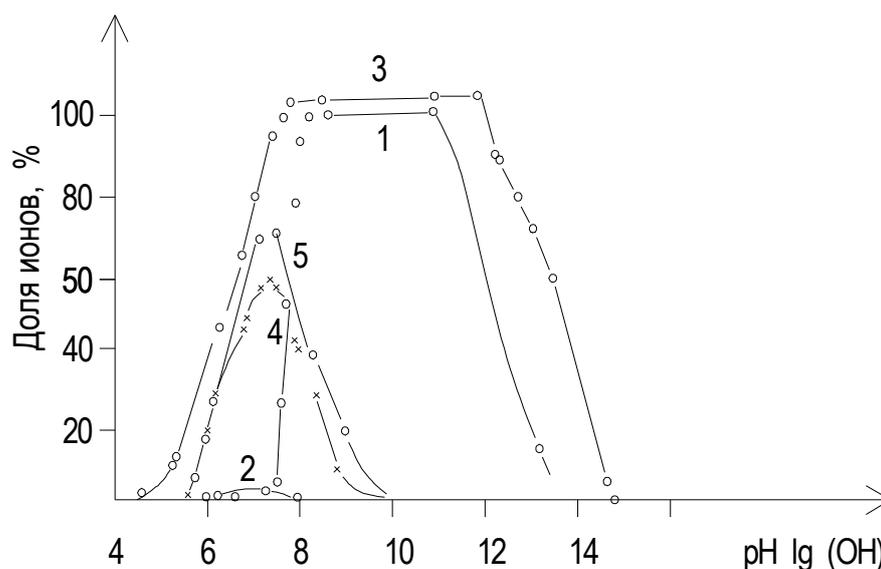


Рис. 3.7. Соосаждение  $4,5 \cdot 10^{-4}$  м цинка на бентонитовых глинах сходится с данными [107,108]

1 - осаждение в 1м  $KNO_3$ ; 3 - сорбция в 1м  $KNO_3$ ; 2 - осаждение в 1м  $NH_4NO_3$ ; 1м  $NH_4NO_3$ ; 5 - соосаждение в 1м  $NH_4NO_3$ . 4 - сорбция

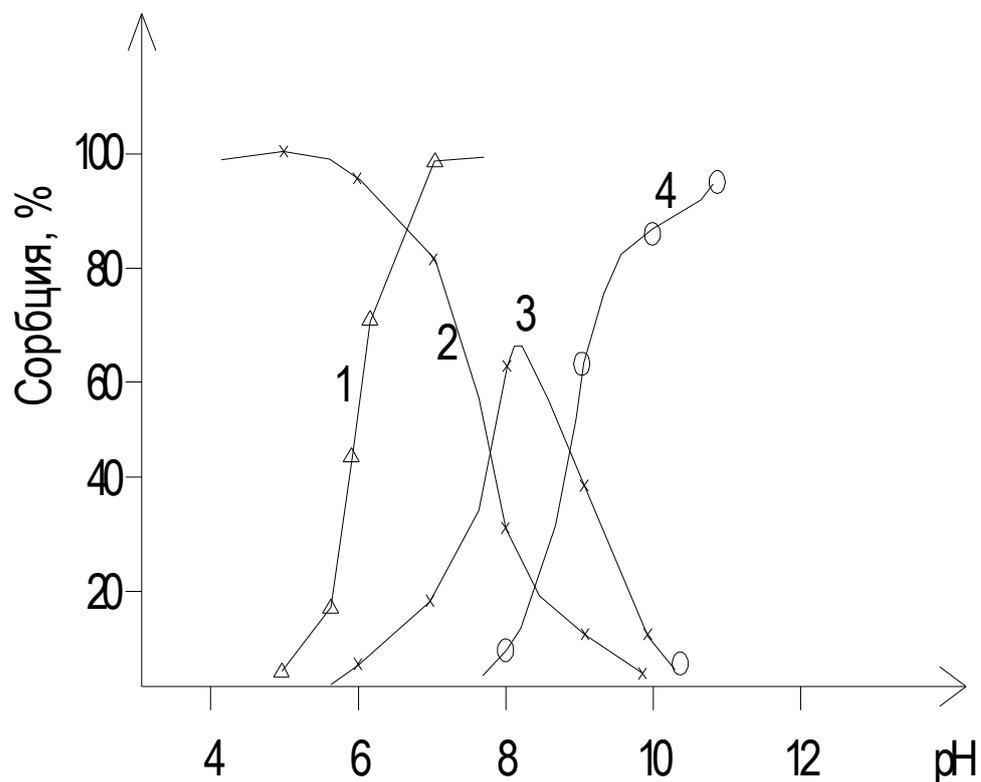


Рис. 3.8. Зависимость сорбции и распределение ионов цинка ( $C_{Zn}=4,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ) от pH среды в  $1 \text{M KNO}_3$ :

1 - сорбция; доли ионов, 2 –  $Zn^{2+}$ , 3 –  $ZnOH^+$ ; 4 – осаждение ГО п ( $IP=10^{-17}$ ).

### 3.2. Результаты экспериментальных исследований по использованию бентонитовых глин для очистки производственных сточных вод города Душанбе

В последнее время начинают широко использовать метод со осаждения с гидроксидами и глинистыми адсорбентами для выделения и концентрирования следов элементов, например, с гидроксидами железа и монтмориллонитом магния при анализе природных, промышленных и коммунальных стоков [114].

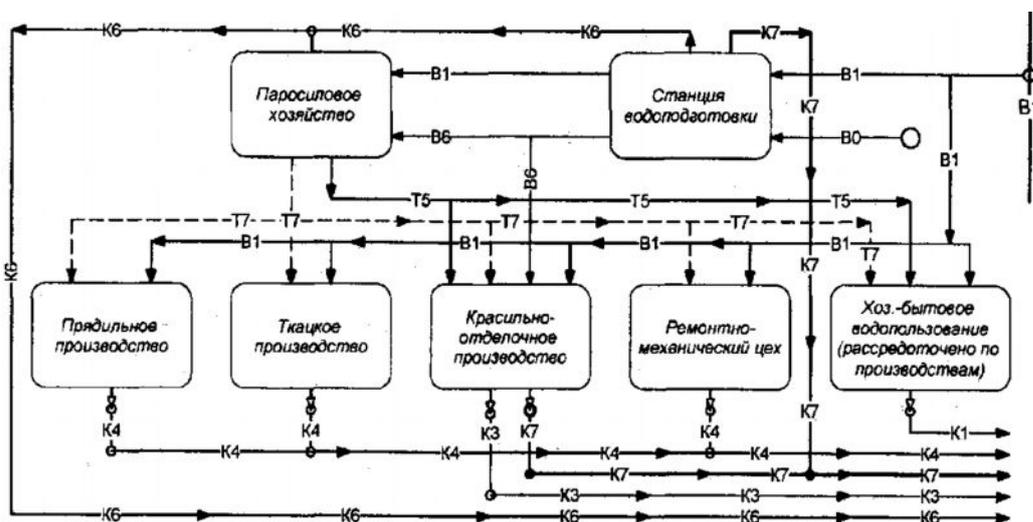


Рис.3.9.Схемы формирования основных сточных вод текстильного производства

**В0**– вода из резервного водоисточника; **В1** – вода питьевого качества; **В6** – умягчённая вода; **Т5** – горячая вода; **Т7** – пар; **К1** – хозяйственно-бытовые сточные воды; **К3** – промывные сточные воды, загрязнённые преимущественно механическими примесями; **К6** – шламодержащие сточные воды; **К7** – отработанные технологические растворы.

### 3.2.1. Способ концентрирования ионов хрома, цинка, кобальта и никеля в сточных водах производственного объединения «Таджиктекстиль»

Со осаждение никеля, цинка, хрома (III, VI) проводили в следующих условиях. В анализируемую пробу и эталонные растворы объемом 1000 мл вводили носитель (200 мг монтмориллонита), время соприкосновения осадка с раствором варьировалось от 15 до 30 минут. Со осаждение указанных элементов на монтмориллоните происходит полностью в интервале рН 5,5-9,5, осадок отделяли фильтрованием. Осадок прокаливали при температуре 400<sup>0</sup>С, прокаленный осадок смешивали 1:1 по весу со спектрально чистым углем и растирали в агатовой ступке, определяли спектрографическим методом «трех эталонов» [119].

Испарение подготовленных к анализу эталонов и проб производят из кратера угольных электродов. Для этого используют угольные стержни диаметром 6 мм марки С-Ш. С помощью специальной фрезы, помещенной на

оси электродвигателя, высверливали в его торце отверстие глубиной 3 мм и диаметром 3 мм. Каждый образец сравнения и анализируемый порошок вводили в кратер трех электродов. Длина каждого электрода 3,5-4см. Против электродом служил угольный стержень, заточенный на усеченном конусе.

Спектры возбуждали дуговым разрядом переменного тока 16 а и регистрировали кварцевым спектрографом средней дисперсии ИСП – 30 в течение 120 с., на фото пластинах «спектрографические» тип I. Цель спектрографа шириной 0,02 мм освещали стандартной трехлинзовой системой конденсоров с промежуточной диафрагмой 5 мм. Фотопластинки проявляли метол-гидрохиноновым проявителем в течение 3-х минут. Фотометрирование производили на микрофотометре МФ-2.

Фотометрировали наиболее интенсивные линии определяемых элементов в области 2800-3200<sub>А</sub><sup>0</sup>. Аналитический график строили в координате ΔS – С, %. Результаты анализа представлены в табл. 3.1.[119].

Экспериментально установлено, что содержание красителей никеля, цинка, хрома и кобальта в стоках ДЭПО локомотивного хозяйства и п/о «Таджиктекстиль» меньше предельно допустимой концентрации (см. табл. 3.1 и 3.2).

Таблица 3.1 - Результаты экспериментальных данных по очистки сточных вод Депо локомотивного хозяйства и п/о «Таджиктекстиль» сорбционным методом.

№ п/р	Элемент	МГ/Л ПДК по ГОСТу	Введено мг/л	Найдено мг/л	Степень очистки, в %	ПДК в растворе
1	Хром	0,5	3,0	0,1	96,7	ПДК
2	Никель	0,7	2,0	0,05	97,5	ПДК
3	Цинк	0,13	1,0	0,01	99,0	ПДК
4	Кобальт	0,6	1,5	0,012	99,2	ПДК
5	Метиленвиолет	0,01	5,0	-	100	ПДК
6	Метилен голубой	0,01	4	-	100	ПДК

Таблица 3.2 - Результаты определения микроэлементов в стоках ДЭПО Локомотивного хозяйства

№	Элемент	ПДК в мг/л	Найдено		Содержание относительно ПДК
			В мг/л	В %	
1	Хром	0,5	2,0±0,02	$(2,0±0,2) \cdot 10^{-5}$	ПДК
2	Никель	0,7	0,3±0,002	$(3,0±0,2) \cdot 10^{-5}$	ПДК
3	Цинк	0,13	1,0±0,001	$(1,0±0,1) \cdot 10^{-4}$	ПДК
4	Кобальт	0,6	следы		ПДК
5	Метиленвиолет	0,01	следы		ПДК

### 3.2.2. Использование активированных бентонитовых глин для умягчения вод

В отечественной практике для получения сорбционно – активных глин применяют различные технологические методы активаций. Одним из надёжных способов повышения сорбционных свойств является обработка бентонитовых глин минеральными кислотами. При кислотной активации наблюдается существенное изменение состава и свойств глин, происходящее, очевидно, за счет преобразования структур глинистых минералов. Вследствие частичного разрушения минерала, приводящего к увеличению радиуса пор до 40 – 70 Å и числа активных центров на поверхности сорбента, повышается его сорбционная емкость [109].

В результате проведенных исследований в процессе активации выяснилось, что с бентонитовыми глинами наиболее сильно реагирует соляная кислота, а серная является средней. При соляно кислотной обработке оптимальная активации достигаются при следующем режиме: температура 95<sup>0</sup>С, продолжительность процесса 50 мин., концентрация соляной кислоты 20% при дозировке 100%.

Получение активированных бентонитовых глин исследовалось для выяснения механизма умягчения сточных вод. Объектом исследования являлись сточные воды цементного завода и северной ТЭЦ. Результаты физико-химических анализов этих вод представлены в табл. 3.3 и 3.4.

Как видно из табл.3.3 и 3.4 применение исходных бентонитовых глин уменьшает жесткость воды незначительно. Это объясняется свойствами исходной бентонитовой глины, характеризующейся преимущественно монтмориллитовым составом и повышенным содержанием окислов щелоземельных элементов, что и являлось слабым сорбентом.

Использование активированных бентонитовых глин резко уменьшает жесткость воды по сравнению с исходной примерно в 9-10 раз и, по-видимому, это результат резкого увеличения сорбционной емкости активированных бентонитов.

Исследование влияния различных факторов на соляно кислотное активирование бентонитов для умягчения сточных вод показано на рис. 3.10. Неизменным фактором явился расход воды.

Как видно на рис. 3.10 а, при обработке воды соляно кислотным активированным бентонитом, с увеличением расхода бентонита от 2 до 8 граммов, степень умягчения воды возрастает соответственно от 31,5 до 90,4%. Дальнейшее увеличение расхода бентонита практически не влияет на результат.

Результаты исследования влияния расхода сточных вод на степень умягчения вод приведены на рис. 3.10б. Как видно из рисунка, при расходе воды от 25 до 50 мл. степень умягчения воды возрастает от 64,8 до 89,8%, соответственно.

При дальнейшем увеличении расходов вод, степень умягчения вод постепенно уменьшается от 89,8 до 80,3%, по-видимому, этот результат можно объяснить тем, что число активных центров на поверхности сорбентов полностью заполняется ионами кальция – магния, что способствует уменьшению степени умягчения.

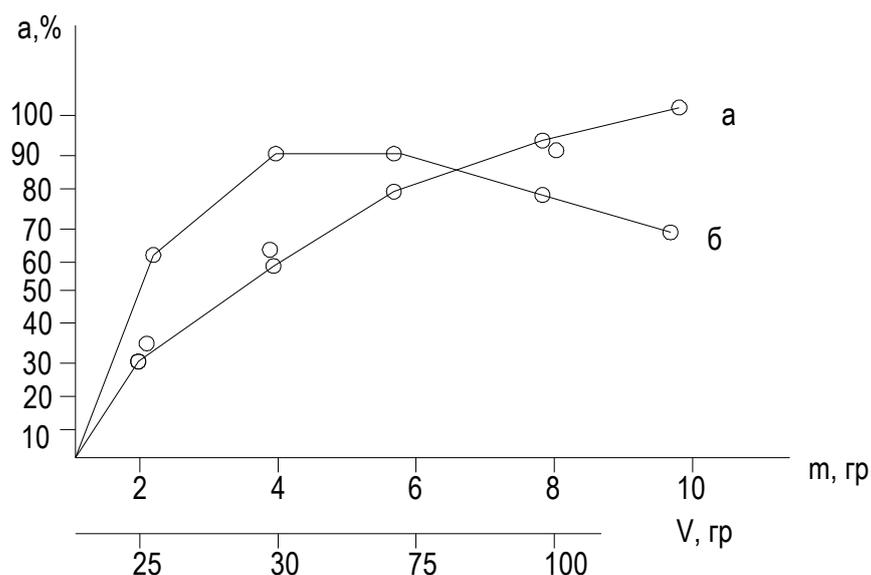


Рис. 3.10. Зависимость степени умягчения сточных вод при солянокислых активированных бентонитов (а) и объеме воды (б)

Установлено, что оптимальными условиями осуществления процесса умягчения вод соляно кислотными активированными бентонитами является: расход бентонита 8г и объем воды 50мл. При этом степень умягчения воды достигает 90,4%.

Результаты исследования влияния различных факторов для второй стадии сернокислотных активированных бентонитовых глин на умягчение вод приведены на рис. 3.11. [119].

Как видно на рис 3.10а, наиболее благоприятным режимом осуществления процесса является расход активированного бентонита 10г. При этом степень умягчения воды достигает 86,5%, по-видимому, это результат можно объяснить тем, что число активных центров на поверхности сорбентов полностью заполняется ионами кальция-магния, что способствует уменьшению степени умягчения [120].

Таблица 3.3 - Результаты Физико – химических анализов сточных вод (цемязавода)

№ П/П	Наименование Показателей	Исходная	Исходный бентонит	Бентонит (активизированный)
1	Прозрачность (см)	4.0	18	Св.30
2	Активная реакция (РН)	7.6	7.5	7.4
3	Жесткость (мг/дм <sup>3</sup> )	46,90	31,8	4,88
4	Кальций (мг/дм <sup>3</sup> )	28,06	18,24	2.79
5	Магний (мг/дм <sup>3</sup> )	18,84	12,25	1,87
6	Сумма (К+Na) мг/дм <sup>3</sup>	30,69	23,11	3,525
7	Сульфаты (мг/дм <sup>3</sup> )	43,88	25,56	3,63

Таблица 3.4 - Результаты физико – химических анализов сточных вод (ТЭЦ)

№ П/П	Наименование Показателей	Исходная	Исходный бентонит	Бентонит (активизированный)
1	Прозрачность (см)	Св.30	Св.30	Св.30
2	Активная реакция (РН)	7.0	7,2	7,3
3	Жесткость (мг/дм <sup>3</sup> )	97,3	71,08	9,68
4	Кальций (мг/дм <sup>3</sup> )	105,6	77,08	10,20
5	Магний (мг/дм <sup>3</sup> )	9,37	6,84	0,67
6	Сумма (К+Na) мг/дм <sup>3</sup>	26,69	20,28	3,042

Установлено, что оптимальными условиями осуществления процесса умягчения вод солянокислотными активированными бентонитами является расход бентонита 8 г и объём воды 50 мл. При этом степень умягчения воды достигает 90,4 %.

Результаты исследования влияния различных факторов для второй стадии сернокислотных активированных бентонитовых глин на умягчение вод приведены на рис. 3.11.

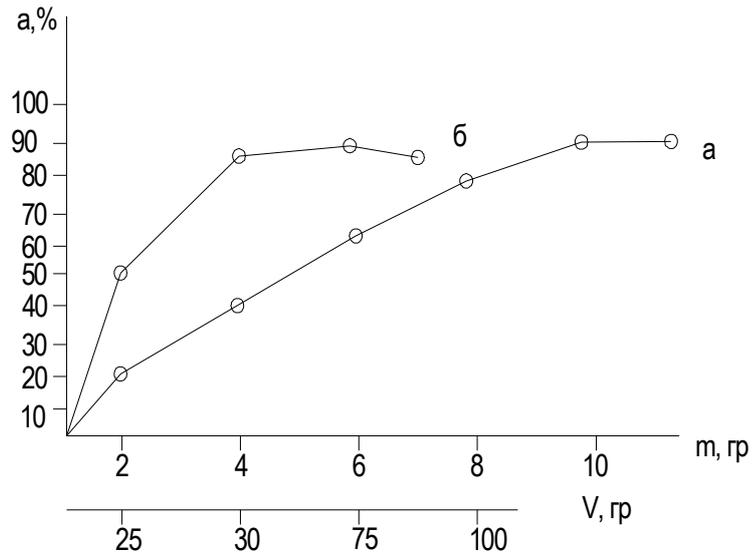


Рис. 3.11. Зависимость степени умягчения сточных вод при сернокислых активированных бентонитов (а) и объеме воды (б).

Из рисунка 3.10.а, наиболее благоприятным режимом осуществления процесса является расход активированного бентонита 10 г. При этом степень умягчения воды достигает 86,5% [124].

Как видно из рис. 3.11.б., наибольшая степень умягчения достигается при расходе объема воды 50 мл. В дальнейшем увеличение расхода объема воды приводит к снижению степени умягчения воды, вследствие полного заполнения ионами  $\text{Ca}^{+2}$  и  $\text{Mg}^{+2}$  межслойного пространства активированных бентонитов [128].

### 3.3. Характер и термодинамика процесса регенерации бентонитовых глин

Фундаментальные исследования адсорбционных, технических и термодинамических свойств природных сорбентов – бентонитовых глин позволяют научно обосновать подбор сорбентов и сорбируемых веществ, также разработать наиболее рациональный технологический режим процесса очистки производственных отходов и сточных вод от вредных выбросов.

Проведены системные исследования процессов испарения метанола и эфирного масла мяты и их десорбции из бентонитовых глин Каратагского и Султанободского месторождений Таджикистана.

Исследование проведено методом тензиметры с мембранным нуль – манометром в равновесных условиях [101, 102]. Применением данного метода обусловлено тем, что исследования проводятся в закрытой системе с маленьким объемом мембранной камеры (около 10-20 см<sup>3</sup>) и возможности изучения крайне замедленных процессов до достижения равновесного состояния, а также их кинетики.

Равновесное состояние в изученных системах было достигнуто путем изометрической выдержки каждой фигуративной точки на кривой зависимости давления пара от температуры (барограмма) в течение 6 – 10 часов (для процесса испарения) и 20 – 24 часов (для процесса десорбции) до достижения постоянного значения давления. Равновесие проверялось, также, по совпадению кривой барограммы при нагреве и охлаждении системы. Давление в системе измерялось с точностью  $\pm 50$  Па, а температура  $\pm 0,2$  градуса.

Экспериментальные данные, приведенные в виде  $\text{LgP}$  от обратной температуры, обработаны по методу наименьших квадратов при 95% - ном доверительном уровне с использованием  $t$  – значения коэффициента Стьюдента [110].

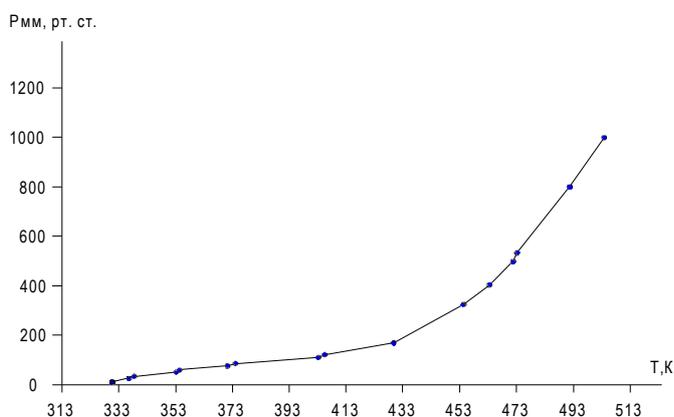


Рис.3.12. Зависимость давление пара эфирного масла мяты от температуры.

### 3.3.1. Термодинамические характеристики процесса десорбции сорбатов из бентонита месторождения Каратага

Представляет практический интерес изучение процесса десорбции бентонитовых глин, измельченных в естественных условиях. Нами проведено исследование процесса десорбции естественной влаги из бентонитовых глин Каратага, измельченных в лабораторных условиях.

Исследование показало, что в интервале температур 300-350 К процесс десорбции влаги из бентонита начинается при температурах свыше 370 К (табл. 3.5) и состоит из двух стадий (рис.3.11). Уравнение барограмм, интервалы температур и термодинамические характеристики отдельных стадий процесса приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.5 - Значения давления паров естественной влаги из бентонитовых глин Каратага

I-ступень						
Т.С	Робщ	Т.К	1/T(x)	lg(y)	x <sup>2</sup>	xy
101	108	374	2,673797	2,033424	7,149189	5,436962
110	158	383	2,610966	2,198657	6,817144	5,740619
135	246	408	2,45098	2,390935	6,007305	5,860135
160	340	433	2,309469	2,531479	5,333646	5,846372
175	414	448	2,232143	2,617	4,982462	5,841519
Т.С	Робщ	Т.К	1/T(x)	lg(y)	x <sup>2</sup>	xy
194	87	467	2,141328	1,939519	4,585284	4,153146
224	135	497	2,012072	2,130334	4,048435	4,286386
247	176	520	1,923077	2,245513	3,698225	4,318294
277	251	550	1,818182	2,399674	3,305785	4,363043

Таблица 3.6 - Уравнения барограмм и термодинамические характеристики процесса десорбции естественной влаги из бентонита Каратага

Ступени процесса	ΔТ, К	Уравнение барограммы		Термодинамические характеристики процесса	
		$LgP_{fn} = B - \frac{A}{T} \cdot 10^3$		$\Delta H^0_{г}, \frac{КДж}{моль}$	$\Delta S^0_{г}, \frac{Дж}{моль \cdot К}$
		А	В		
I	374-448	1,25±0,02	2,54±0,05	5,72 ± 0,3	11,64 ± 0,8
II	467-550	1,42±0,02	2,09±0,05	6,47±0,3	9,57±0,8

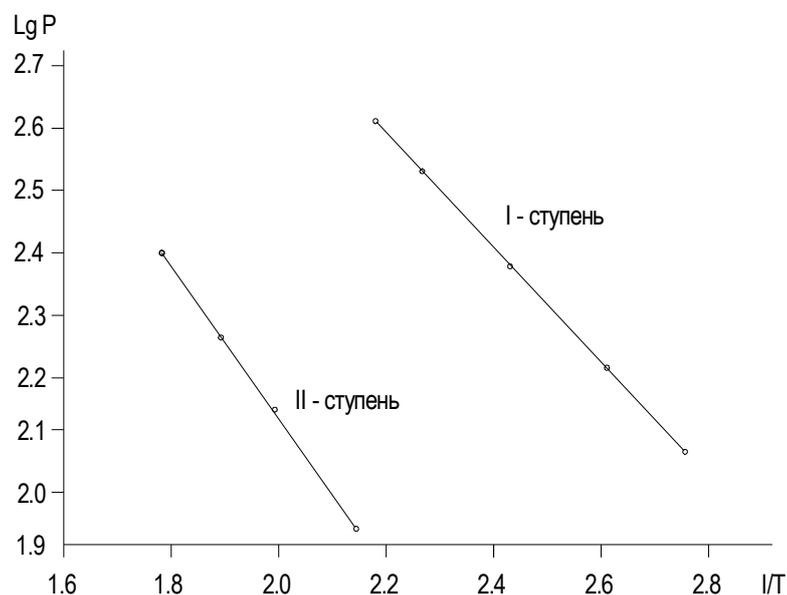


Рис. 3.13. Зависимость  $\lg P$  от обратной температуры для обеих ступеней процесса десорбции влаги из бентонита Каратага.

Процесс десорбции эфирного масла мяты из бентонитовых глин Каратага начинается при температурах свыше 350 К и протекает в одну стадию (табл.3.7).

Таблица 3.7 - Давление паров эфирного масла мяты в зависимости от температуры.

Бентонит Каратага, сорбированное мятным маслом						
T, C	Робщ.	T, K	1/T, X	lgP, Y	X2	XU
86	13	359	2,785515	1,113943	7,759096	3,102906
125	56	398	2,512563	1,748188	6,312972	4,392432
167	105	440	2,272727	2,021189	5,165289	4,593612
200	135	473	2,114165	2,130334	4,469693	4,503877
147	77	420	2,380952	1,886491	5,668934	4,491645
175	102	448	2,232143	2,0086	4,982462	4,483483

### 3.3.2. Термодинамические характеристики процесса десорбции метанола из бентонита месторождения Султонабада

Результаты исследования процесса десорбции метанола из бентонитовых глин Султонабада в интервале температур 298-425 К показали, что процесс начинается свыше 310 К и протекает в две стадии (рис.3.14).

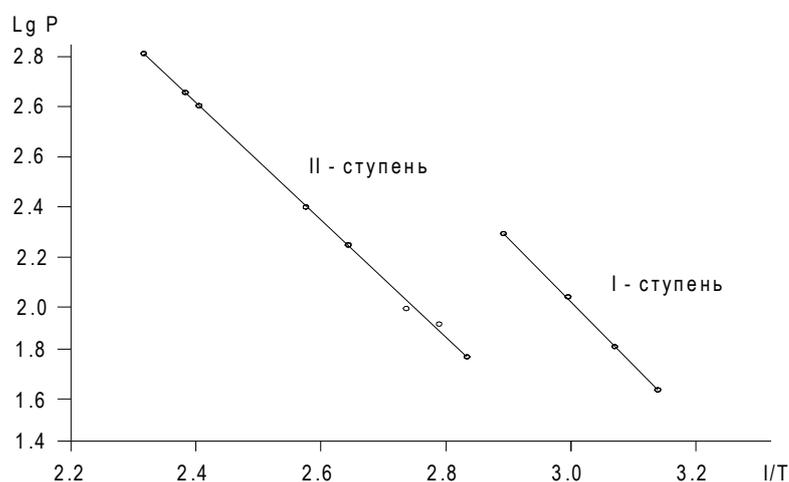


Рис.3.14. Зависимость  $\lg P$  от обратной температуры процесса десорбции метанола из бентонитовых глин Султонабада.

Экспериментальные данные (табл.3.8), приведены в виде  $\lg P$  от обратной температуры, состоят из двух прямых линий (рис.3.14).

Таблица 3.8 - Значения давления паров при десорбции метанола из бентонитовых глин Султонабад

I-ступень					
Т.С	Робщ	Т.К	1/T(x)	lg(y)	x <sup>2</sup>
47	45	320	3.125	1,653213	9,765625
52	56	325	3,076923	1,748188	9,467456
58.5	75	331.5	3,016591	1,875061	9,099823
70.2	178	343.2	2,913753	2,25042	8,489956
II-ступень					
Т.С	Робщ	Т.К	1/T(x)	lg(y)	x <sup>2</sup>
77	58	350	2,857143	1,763428	8,163265
83,5	78	356,5	2,805049	1,892095	7,8683

91,3	94	364,3	2,74499	1,973128	7,534972
104	200	377	2,65252	2,30103	7,035862
118	326	391	2,557545	2,513218	6,541035
131,6	426	404,6	2,471577	2,62941	6,108692
136	490	409	2,444988	2,690196	5,977965
152	668	425	2,352941	2,824776	5,536332

Обработанные данные позволили составить уравнения барограмм и по ним рассчитать термодинамические характеристики обеих ступеней процесса десорбции метанола из бентонитовых глин Султонабад (табл 3.12).

Таблица 3.9 - Уравнения барограмм и термодинамические характеристики ступеней процесса десорбции метанола из сорбента

Ступени процесса	$\Delta T, K$	Уравнение барограммы		Термодинамические характеристики процесса
		$LgP_{fn} = B - \frac{A}{T} \cdot 10^3$		
		A	B	$\Delta H^{\circ}_T, \frac{KДж}{моль}$
I	315-343	2,84±0,02	7,62±0,05	13,01 ± 0,6
II	350-425	2,19±0,02	5,15±0,05	10,00±0,6

### ВЫВОДЫ ПО ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ

1. Глубина и полнота процесса очистки сточных вод от вредных веществ зависит от многих факторов: от состава, содержания и взаимного влияния компонентов в сточных водах, от условий сорбции, состояния и технологических параметров сорбентов, от физико – химических характеристик и состояния микрокомпонентов и среды раствора.

2. Изучение процесса сорбции комплексных форм ионов хрома (III) показало, что сорбция ионов бентонитовых глин начинается при  $pH > 3$  с

образованием гидроксокатионов типа  $\text{CrOH}^{2+}\text{Cr}(\text{HO})_2^+$  и  $\text{CrOH}_3$  и зависит от их концентрации, солевого фона и влияния химического состава, структуры и пористости бентонитовых глин в широком интервале рН среды (5,5 – 9,5). Установлено, что в интервале рН= 4-6,5 происходит полное извлечение хрома из раствора и состава фонового электролита не оказывает существенного влияния.

С повышением концентрации ионов хрома (6) доля диаметра иона  $\text{CrO}_7^{2-}$  возрастает, а доля  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  уменьшается, что приведёт к уменьшению сорбции. Сточные воды имеют случайный химический состав солевого фона, как  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$ . Эти анионы оказывают существенное влияние на процесс сорбции.

3. Ионы кобальта (2) в водных растворах подвергаются гидролизу, с образованием гидроксоаквокатионов в растворах комплексов гидроксокомплекса. Сорбция ионов кобальта (2) на бентонитовых глинах начинается при рН = 6-9.

4. Ионы никеля (2), также, в водных растворах подвергаются гидролизу, с образованием гидроксокатионов, а в аммиачной среде – аминокомплексы. Сорбция ионов никеля (2) на бентонитовых глинах начинается при рН =5 и завершается при рН > 7,5 – 10.

5. Сорбция ионов никеля (2) начинается с образованием в растворе комплексных гидроксидов  $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$ .

6. Ионы цинка (2) в водных растворах в результате гидролиза гидроксокатионы, а в аммиачных растворах – амино-и аминоксидрокси комплексные ионы. Установлено, что процесс сорбции ионов цинка при рН >4 прекращается при рН >7, когда образуются координационно - насыщенные ионы  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  при рН =9,5. Второй максимум сорбции, связанный с образованием комплекса  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2$ . Понижение сорбции связано с возрастанием ионов  $\text{Zn}(\text{OH})_3\text{NH}_3$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ .

7. Установлено, что соосаждение ионов  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cr}(\text{VI})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$  на сорбенте происходит полностью в интервале рН = 6,5 – 9,5.

8. Методом тензометрия с мембранным нуль-манометром изучены процессы испарения метанола и эфирного масла мяты и десорбции их из бентониттовых глин юго- западного региона Таджикистана. Определен характер (ступенчатость), интервал температур протекания всех ступеней процесса десорбции указанных соединений. Изучен процесс регенерации и активации бентонитовых глин Каратага методом термической обработки.

9. Полученные экспериментальные данные позволяет подбор оптимальных технологических условия регенерации бентонитовых глин при очистке сточных вод.

## ГЛАВА 4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НА БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИНАХ

### 4.1. Кинетика процесса сорбции красителей

С целью исследование кинетики сорбции метиленового голубого, метиленивиолета готовили исходные растворы с концентрацией  $0,2 \cdot 10^{-5}$  н.

С целью исключения сорбции красителя на стенках сосуда, опыты проводили в кварцевом сосуде или в молибденовом стекле.

К анализируемой пробе объемом 100 мл, или 500 мл метиленивиолета, либо метиленового голубого добавляли разные количества шабазита и хлорида алюминия. Время контакта раствора с осадком менялось от 10 мин до 60 часов. Осадок отделяли от раствора фильтрованием. В аликвоте определяли содержание красок [104].

В процессе исследования кинетики сорбции метилового голубого различной концентрации (рис.4,1) на монтмориллоните, выяснено, что полная сорбция метилового голубого наблюдается через 30мин и её скорость достигает величину  $3,18 \cdot 10^{-4}$

Как видно из рис. 4.2, скорость сорбции метилового голубого почти прямолинейно зависит от увеличения концентрации красителя.

Скорость обменной сорбции в течении 10 мин увеличивается в 9 раз.

Такое поведение в скорости сорбции метиленового голубого можно объяснить следующим образом.

По-видимому, определенные различия между шабазитом  $I/2Ca$ ,  $NaAl_2O_6 \cdot 3H_2O$  природным и монтмориллонитом в  $CaA$ - форме в процессе сорбции метиленового голубого выявляются, в частности, при сопоставлении их молекулярно-силовых свойств.

Это предположение сходится с данными других исследователей [120].

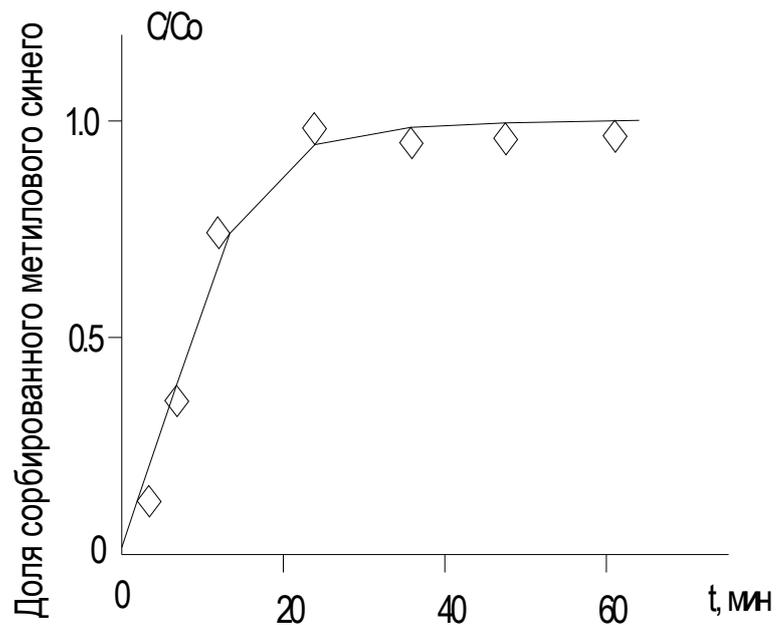


Рис. 4.1. Скорость сорбции метилового голубого на глинистых адсорбентах (монтмориллоните), а) начальная концентрация раствора  $U=300$  об/мин;  $T=298K$ ;  $C_0=0,99 \cdot 10^{-5}$  н.

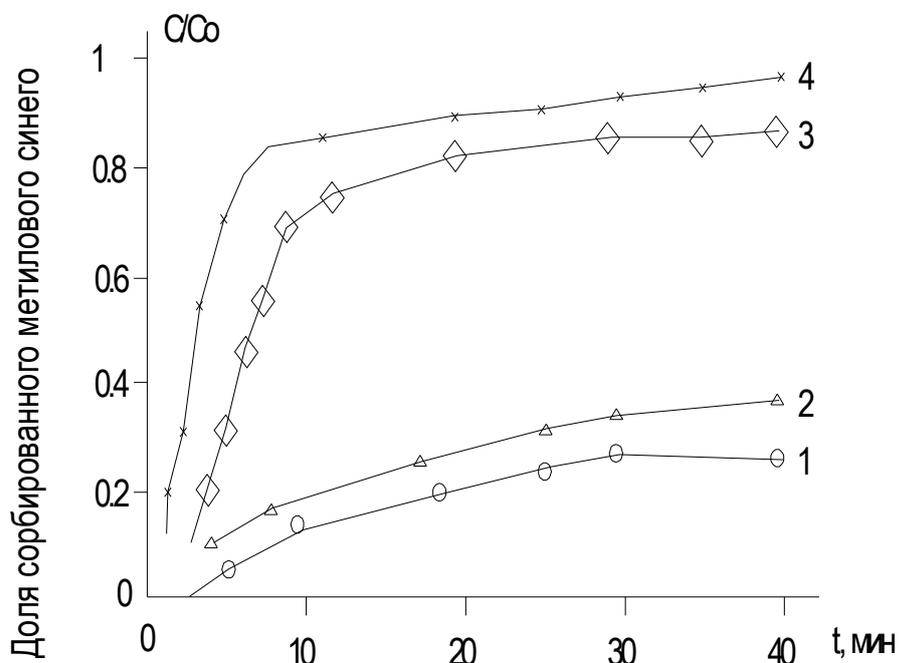


Рис. 4.2. Скорость сорбции метилового голубого на глинистых адсорбентах:  
 $K_1=0,80 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_2=0,84 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_3=4,8 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_4=7 \cdot 10^{-4}$ .

Можно предполагать, если расчленение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  между различными позициями в решетках кальциевого шабазита и монтмориллонита в СаА – форме сходно, то можно ожидать, что около 2/3 катионов  $\text{Ca}^{2+}$  в модифицированных бентонитах типа шабазит и монтмориллонит занимает позиции, в которых они менее прочно связаны с решеткой цеолитов, по сравнению с любыми катионами  $\text{Ca}^{2+}$  в других формах. Это, по-видимому, и обуславливает значительно более высокую сорбционную активность модифицированной Са<sup>2+</sup>А – формы содержащихся в растворе.

В дальнейшем для выяснения долевого участия ионного обмена в процессе сорбции органических красителей был исследован ионный обмен между катионами метилвиолета и  $\text{Ca}^{2+}$  - катионами монтмориллонита.

Определенное количество Са – глины обрабатывали в течение 50 мин. раствором красителя с концентрацией 4-5 г/л с каждым раствором проводили параллельно по два опыта: в одном из них определяли сорбированный краситель, а в другой – десорбированные  $\text{Ca}^{2+}$  - ионы. Полученные зависимости были сведены на рис. 4.3.

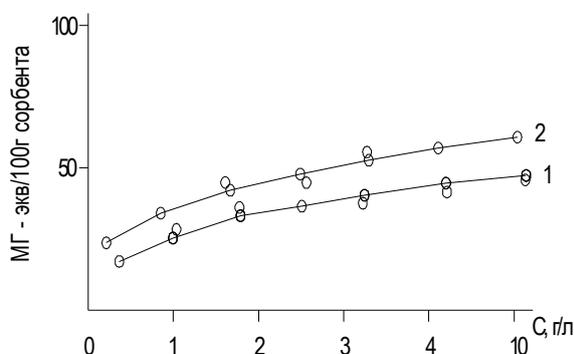


Рис 4.3. Графическая зависимость сорбированного метилвиолета (1) и десорбированных ионов кальция (2)

Из проведенного исследования вытекает, что поглощенное количество красителя больше, чем количество десорбированных ионов кальция, при чем это различие растет с ростом концентраций исходного раствора красителя [127]. Можно предполагать, что только часть красителя поглощается по

механизму ионного обмена  $Ca^{2+}$  – ионами и органическими ионами красителя, а часть по координационному механизму. Такую же кинетику более подробно описывали в [126].

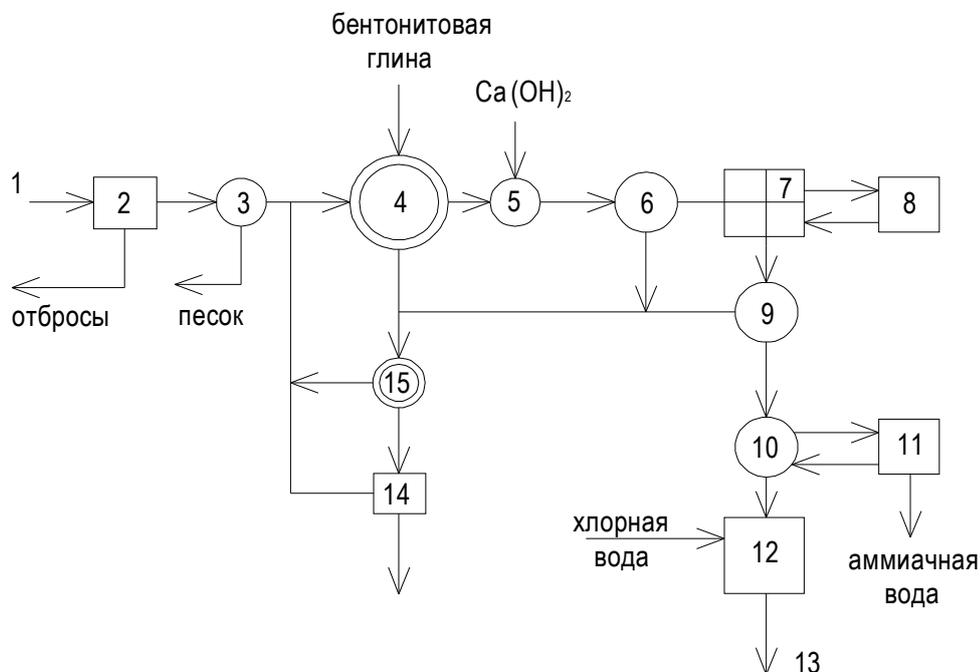


Рис.4.4 Схема многоступенчатой физико-химической очистки сточных вод.

1, 13 – подача сточных вод и отведение очищенной воды; 2 – решетка; 3 – песколовка; 4 – отстойник – осветлитель; 5 – смеситель; 6, 9 – фильтры; 7 – адсорбционные фильтры; 8 – блок регенерации активного угля; 10 – ионообменный фильтр; 11- блок регенерации ионита; 12 – контактный резервуар; 14 – блок обработки осадка; 15 – уплотнитель грязных промывных вод и осадков.

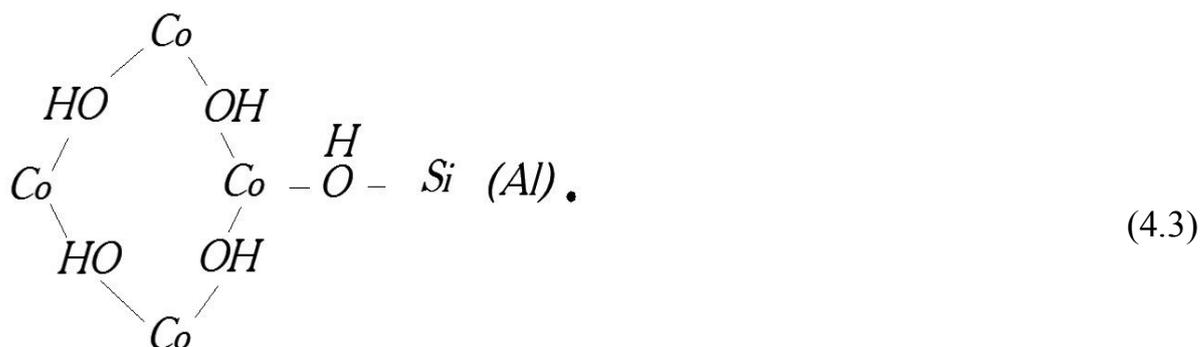
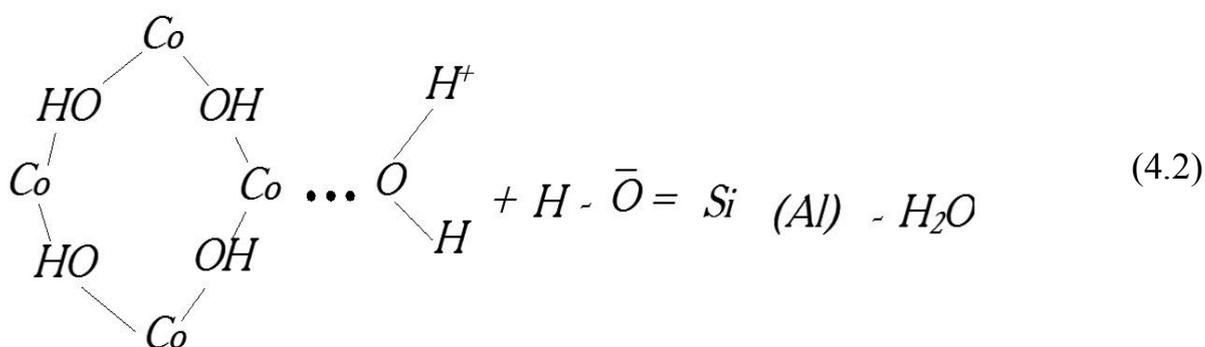
#### 4.2. Механизм процесса сорбции минеральных соединений

По изучению процесса сорбции ионов  $Co(II)$  можно объяснить при протекании следующих процессов. В кислой среде при  $pH=5$  начинается гидролиз  $Co(II)$  с образованием, преимущественно, гидроокиси:



Эти данные подтверждается расчетами изменения доли гидролизных форм при увеличении баланса с использованием имеющихся констант образования гидросокатионов [65-66].

Схематически сорбционный процесс может быть записан в виде поверхностей реакции, приводящей к образованию мостиковой связи сортируемого компонента поверхностью бентонитовых глин.



Дальнейшие исследования были направлены к изучению кобальта и выевлено, что увеличение концентрации соли Co, вследствие гидратации её ионов, протекают процессы, приводящие к возрастанию гидролиза и полимеризации ионов кобальта (II). С ростом щелочности раствора в присутствии  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  увеличивается концентрация  $\text{NH}_3$  и в вследствие этого повышается доля аминных комплексов Co(II).

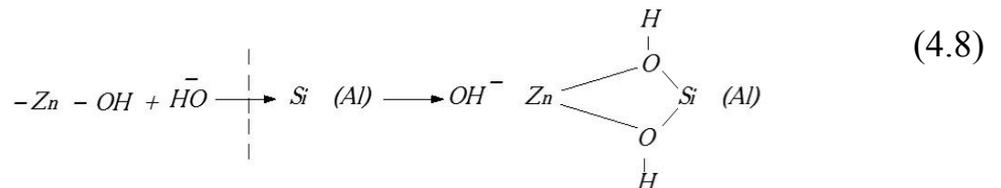
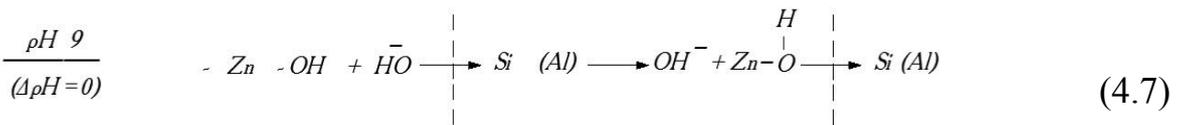
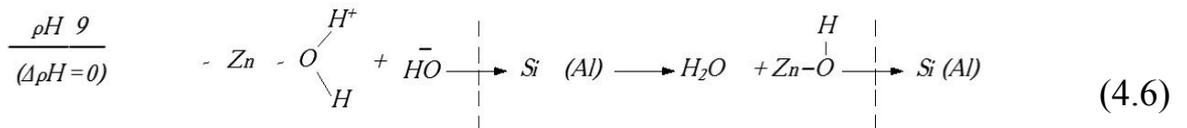
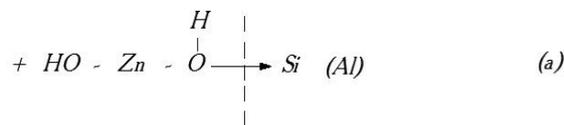
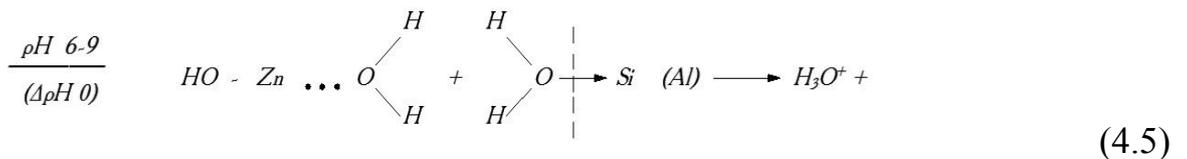
Расчет доли каждой комплексной формы Co(II) в нитрате аммония (I: 2,5 и 3M) при различных значениях рН среды можно выполнить, согласно [83],

по уравнению баланса с использованием констант образования:

$$C_{Co} = [Co^{2+}] + [Co(OH)_2] + [Co(NH_3)^{2+}] + [Co(NH_3)_2^{2+}] + [Co(NH_3)_4^2] + [Co(NH_3)_6^{2+}] + [Co(NH_2)_2(OH)^+] \quad (4.4)$$

Полученные результаты расчетов и кривые сорбции кобальта в  $IM KNO_3$  и  $IM NaNO_3$  (рис. 3.5.) показывают, что при сопоставлении сорбции и соотношения формы нахождения кобальта в аммиачном растворе видно дает уменьшение сорбции при возрастании рН до 9,5, что совпадает с появлением тетрамина кобальта.

Экспериментальные данные по сорбции ионов цинка при изменении рН среды можно объяснить протеканием поверхностных реакций между группами сорбента и гидролизными сорбентами, согласно [83]:



Сорбция комплексных форм меди (II) на бентонитовых глинах были изучены, в пределах  $pH = 6,7-9,5$ . Мы предполагаем, что в сорбционных процессах, в основном, участвуют гидролизные ионы  $CuOH^+$  и  $Cu(OH)_2^0$ ,

рассчитанные по уравнению баланса в соответствии с константами гидролиза (рис. 2.10).

На основании спектрофотометрических исследований и расчетных данных по распределению форм анионов  $Cr(VI)$  и сорбции можно сказать сорбируемости анионных форм хрома (VI), а ионы  $\check{N}rO_4^{2-}$  и  $\check{N}rO_7^{2-}$  не сорбируются на монтмориллоните. Процесс сорбции, по нашему мнению, обусловлен взаимодействием сортируемого компонента с образованием мостиковой схемы.

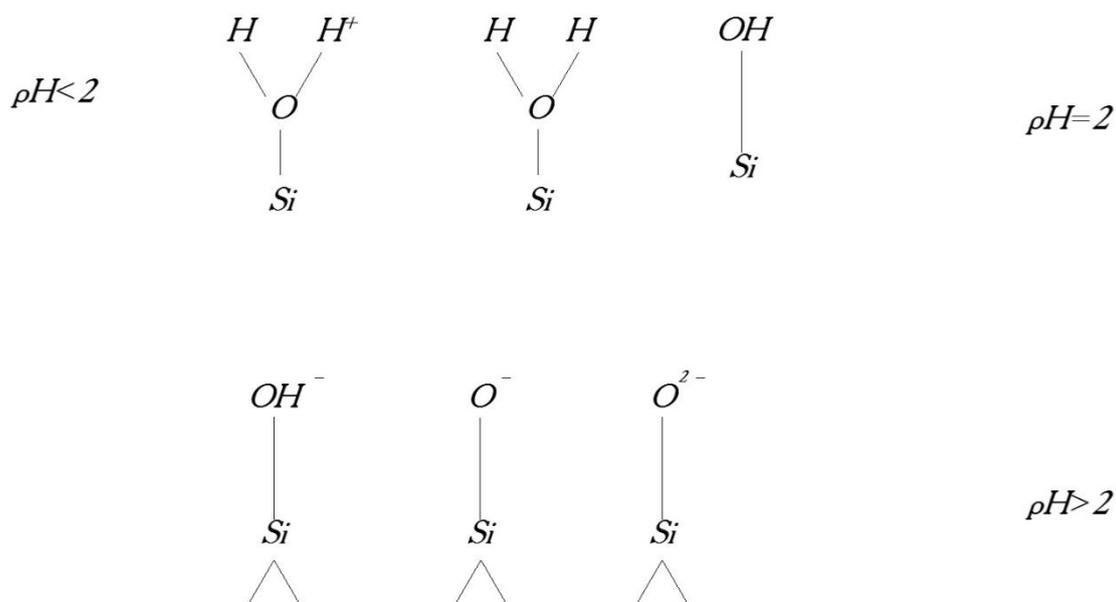
### **4.3. Теоретические основы очистки производственных сточных вод на бентонитовых глинах**

Глинистые кристаллические минералы состоят из двух главных элементов:

- 1) кристаллической структуры – кремнекислородных тетраэдров;
- 2) алюмокислородных октаэдров, которые, сочленяясь друг с другом, образуют слой. Химической связи между слоями одного алюмокислородного слоя с двумя кремнекислородными слоями по мотиву «Сендвичевой» структуры образуются монтмориллониты. Это свидетельствует том, что бентонитовые глины являются диоктаэдрическими образованием, т.е.в идеальном случае из каждой трех октаэдрических позиций, в их структуре две заняты четырехвалентными катионами (преимущественно ионами  $Si^{4+}$ ), одна позиция – вакантная(возможно самая активная).

При смешивании бентонитовых глин с водой содержащей ионы  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  и  $K^+$  в обменном комплексе, происходит самопроизвольное диспергирование его до элементарных пакетов, согласно [89] толщиной 0,94 нм. Расстояние между пакетами в зависимости от концентрации дисперсности, может изменяться в определенных интервалах. Определенная большая часть геометрической поверхности минерала становится фактически внешней поверхностью, легко доступной для адсорбирующихся веществ из водных растворов. В наших экспериментах использовали радионуклиды: Co-58, Zn-65, Cr-51, Ni-59, и прямые органические красители, типа метилвиолет и метилен

голубой [122]. Согласно [122], для Co-58, Co-57, Zn-65. в сорбционных процессах коллоиды имеют важное значение, т. е. из каждой трех октаэдрических позиций, бентонитовых глин две заняты преимущественно ионами  $Si^{4+}$  и одна  $Al^{3+}$ . Для других гидроксидов характерны активные сорбционные центры на поверхности в виде групп, согласно [122]:



Анализируя полученные данные можно отметить, что для бентонитовых глин, обладающих 80% набухаемостью и свыше 50% обменной емкостью, следует разграничивать внешнее адсорбционное пространство (внешняя поверхность, ограничивающая размер частицы) и внутреннее адсорбционное пространство (внутренняя поверхность, поверхность между слоями частицы).

При характеристике адсорбционной способности бентонитовых глин целесообразно учитывать, что вещества в зависимости от химической природы могут адсорбироваться по различным механизмам, потому что, полярные компоненты, типа комплексные гидролизные формы, адсорбируются как во внешнем, так и внутреннем адсорбционном пространстве, в основном, по координационному механизму, и частично, по ионообменному, например, сорбция метиленавиолета и метилена голубого.

## ВЫВОДЫ ПО ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ

1. Установлена кинетика сорбции метилвиолета и метиленового голубого в зависимости от их концентрации и времени на бентонитовых глинах, время полной сорбции этих красителей зависит от их концентрации.

2. Установлена сорбция гидроксокомплексов минеральных веществ в зависимости, рН среды, солевого состава и концентрации сорбируемого микрокомпонента на бентонитовых глинах. Выявлено, что область полного концентрирования их лежит в интервале рН = 6,5-9,5.

3. На основании уравнения баланса гидроксильных групп и экспериментальных данных, установлены числа, принимающих участие в элементарных актах сорбции. Установлен механизм координационного взаимодействия указанных переходных элементов и красителей, основанный на захвате гидролизных форм активными центрами сорбционной поверхности бентонитовых глин.

4. Установлена, что полное удаление из воды загрязнений как органических, так и минеральных можно обеспечить при 10-30 минутном контакте, для сорбции решающую роль играет структура БГ и связывающий координационный механизм, который описан как комплексные соединения.

## **ГЛАВА 5. РАЗРАБОТАННАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН И ЕЁ ТЕХНИКО–ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ**

Результаты исследования показывают, что предложенная технологическая схема очистки сточных вод приемлема для обезвреживания канцерогенных, ПАВ и других различных красителей в стоках ДЭПО Локомотивного хозяйства и ПО «Таджиктекстиль» и на этой основе можно конструировать колонну седиментаций по непрерывной очистке стоков подобного производства.

### **5.1. Разработанная технологическая схема для очистки стоков с использованием бентонитовых глин**

В технологической схеме очистки сточных вод процессе очистки воды происходит в два этапа:

- 1) очистка ПАВ, либо красителей из производственных стоков, с добавлением известкового молока  $C_{Ca}=40$  мг/л и монтмориллонита (10 кг);
- 2) сорбция микропримесей на монтмориллоните по осветлению очищенного раствора.

Принципиальная схема рекомендуемой технологической схемы для очистки стоков (Производственное объединение «Таджиктекстиль», ДЭПО «Локомотив» города Душанбе), с использованием активированных бентонитовых глин приведена на рис. 5.1.

Для очистки воды необходимо провести процесс нейтрализации сточных вод  $pH=6,8-7,8$  путем подачи сточных вод из емкости (3) при помощи центробежного насоса (6) в смеситель (9), где смешиваются с раствором

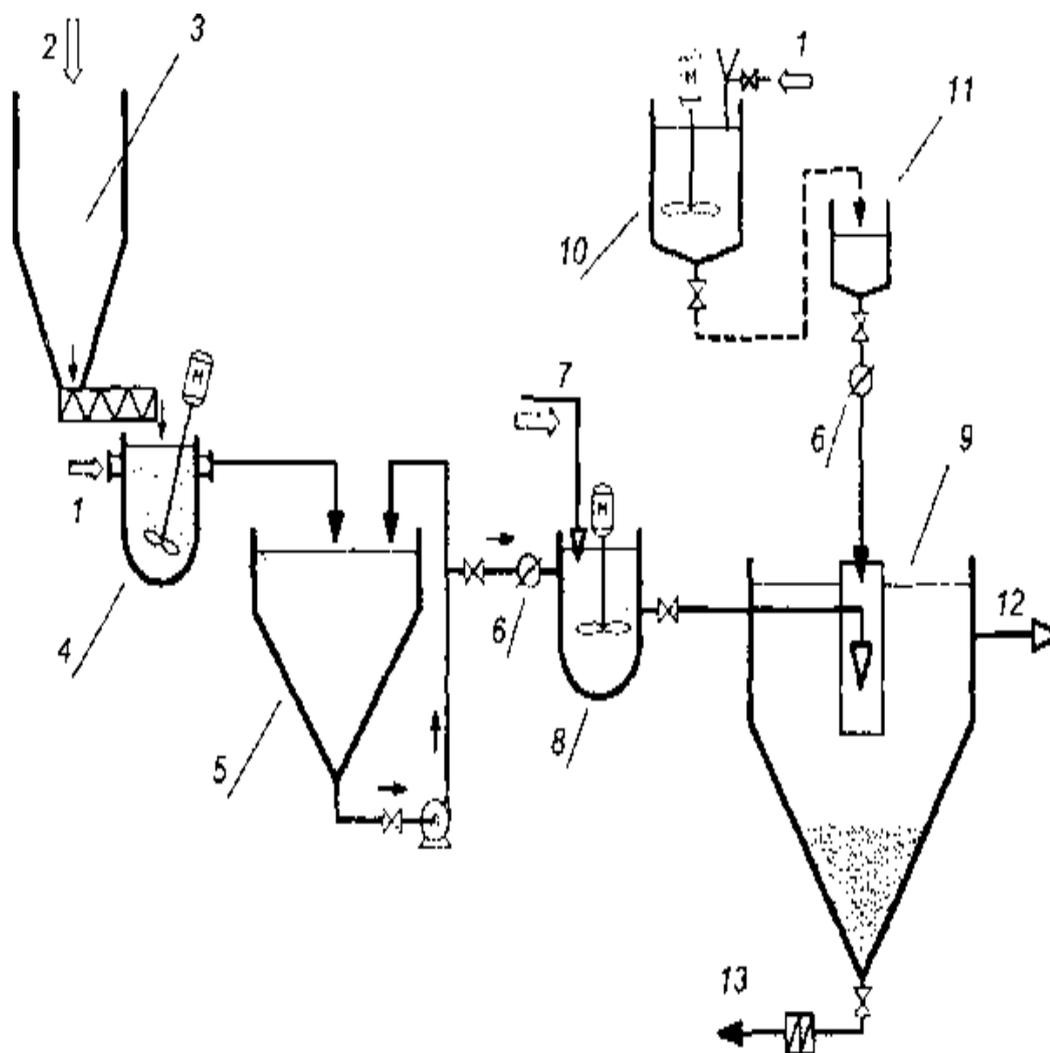


Рис. 5.1. Схема технологии локальной очистки производственных сточных вод бентонитовыми глинами:

1- подача технической воды; 2 - подача сухой глины; 3 - бункер для бентонита со шнековым дозатором; 4 - затворный бак бентонита; 5 - расходный бак суспензии; 6 - дозатор; 7, 12 - поступающая и очищенная вода; 8 - реактор-смеситель; 9 - отстойник; 10 - бак для приготовления ПАА; 11 - расходный бак ПАА; 13 осадок на сгущение.

известкового молока с концентрацией  $C_{Ca}=40$  мг/л. Раствор известкового молока отработанный раствор красильного цеха перед очисткой стоков содержит Ca, Mg, Na, K, Mn, Ni, Zn и других минеральных веществ молока

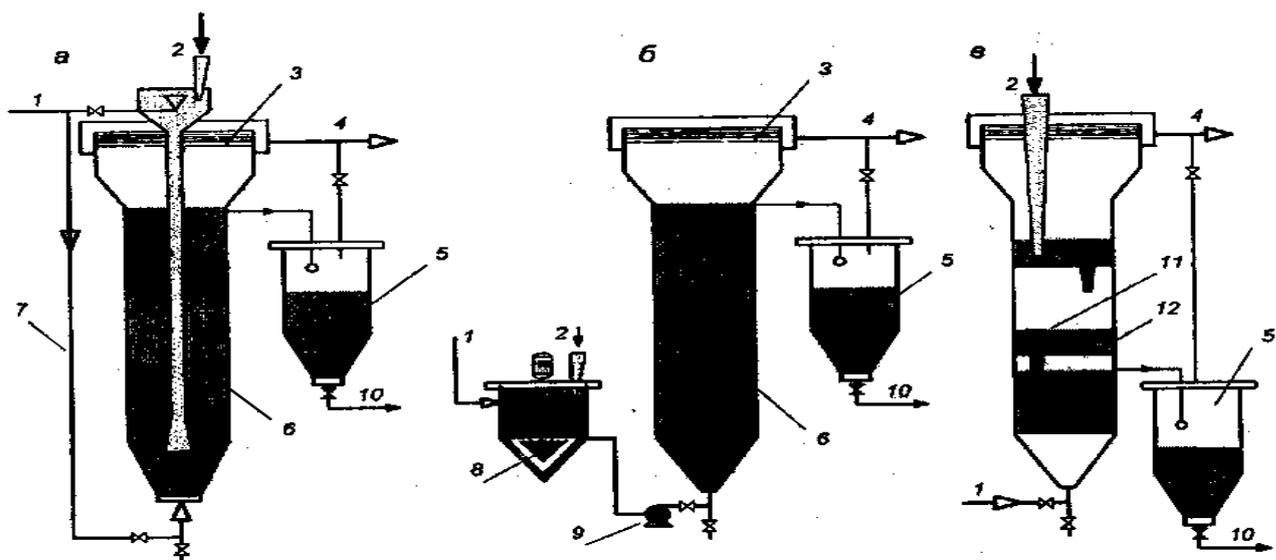


Рис. 5.2. Адсорберы с псевдоожиженным слоем угля:  
*а* - цилиндрический одноярусный; *б* - одноярусный с выносным смесителем;  
*в* - трехъярусный с переливными трубами; 1, 4- поступающая и очищенная вода;  
 2 - загрузка угля; 3 - царга; 5 - уплотнитель отработанного упрм; 6 - взвешенный  
 слой угля; 7 - основной трубопровод подачи воды в адсорбер; 8 -  
 смеситель с лопастной мешалкой; 9 - песковой насос; 10- выпуск  
 отработанного угля; И - переливные трубы; 12 - беспровальные решетки

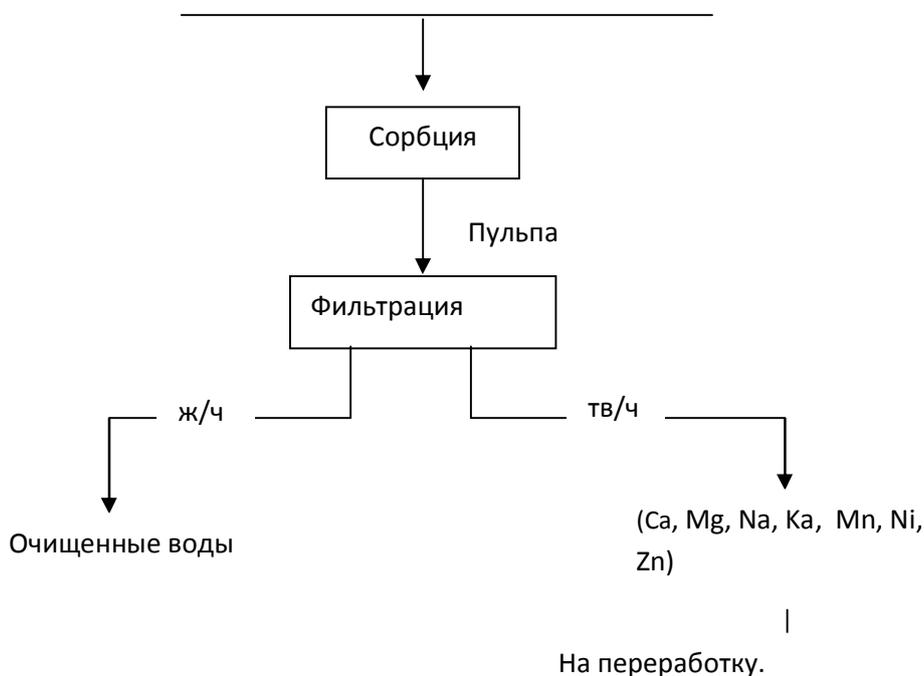


Рис.5.3. Принципиальная технологическая схема очистки  
 отработанного раствора красильного цеха.

подается из емкости (4) при помощи центробежного насоса (7).

Контроль за нейтрализацией кислотности сточных вод до необходимого рН производится с помощью рН-метра, ЭВ-374, установленного на линии сточных вод перед входом колонки седиментации «КС» (I) и регулирующего клапаном, установленным на трубопроводе, подающим раствор.

Количество подаваемого раствора известкового молока со смесью монтмориллонита примерно составляет  $1 \text{ м}^3/\text{час}$ , при расходе сточных вод  $15 \text{ м}^3/\text{час}$  [126,127,128].

Очищенные от ПАВ, красителей и микропримесей сточные воды из сбросных камер колонки седиментации «КС» (I) самотеком поступают вниз адсорбционной колонки (2), где, двигаясь снизу вверх, проходит слой адсорбента, в результате чего сточные воды осветляются, и направляются в сборник очищенные растворы (5).

Результаты исследования показывают, что предложенная схема очистки приемлема для обезвреживания канцерогенных металлов в стоках красильного цеха и на этой основе можно конструировать колонну седиментации по непрерывной очистке стоков подобного производства.

Таблица 5.1 - Очистка сточных вод от хрома, меди и цинка

Элемент	Введено, мкг	Найдено мкг (в осадке.)	Очистка
Хром	50мкг	49,2	99,4
Цинк	50мкг	49,1	99,8
Марганец	50мкг	49,2	99,4
Метилен виоле	0,01мкг	0,0099	99,7
Метилен голубой	0,01мкг	0,00,98	99,5

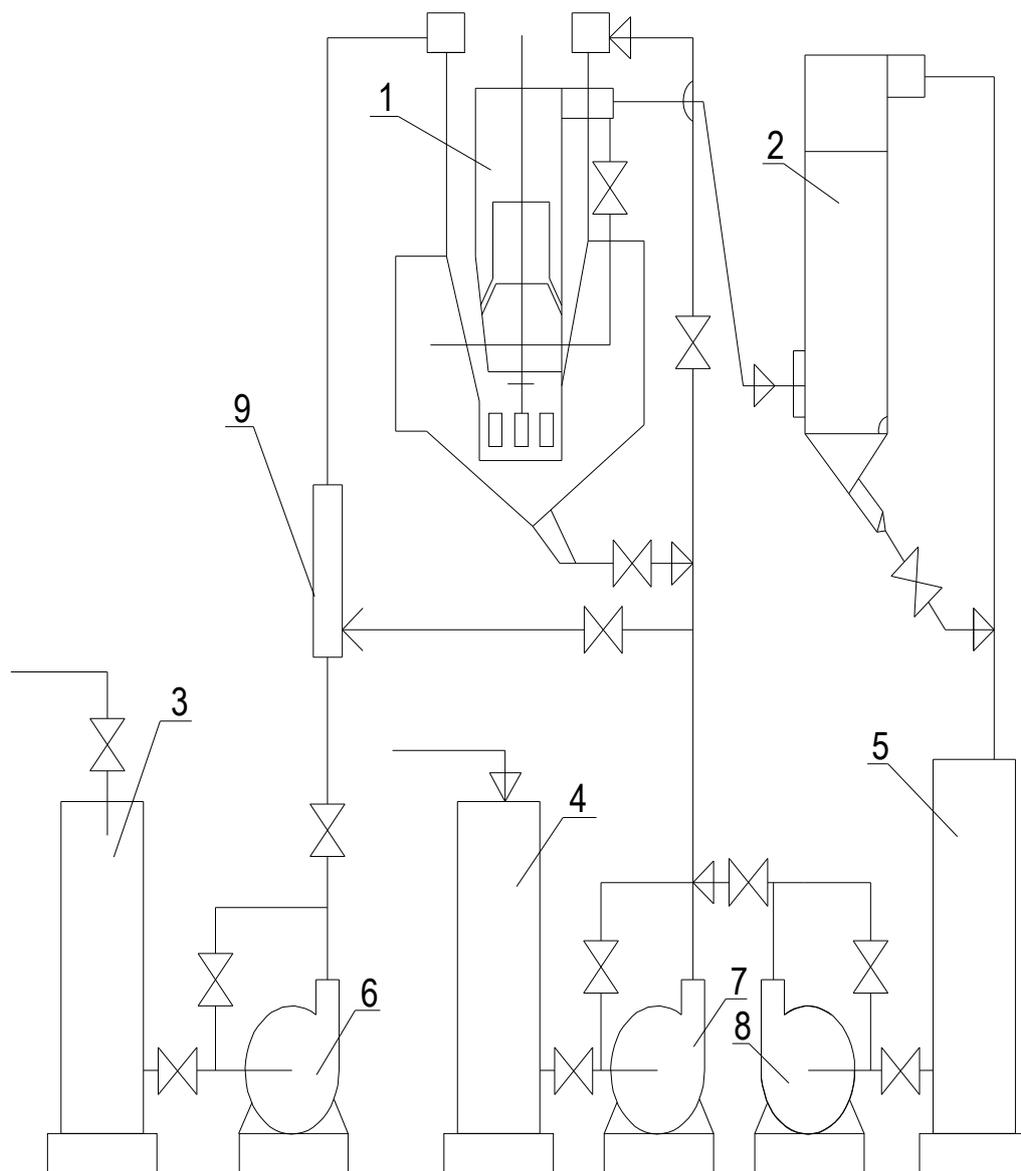


Рис.5.4. Технологическая схема очистки производственных сточных вод растворов от органических и минеральных веществ сорбционно-осадительным методом

1 - Колонна соосаждения «КС»; 2- адсорбционная колонна; 3 - емкость; 4 - емкость для щелочного реагента; 5 - сборник очищенного раствора; 6, 7, 8 - центробежные насосы. 9 - смеситель.

## **5.2. Техничко – экономическая эффективность разработанной технологической схемы для очистки стоков с использованием бентонитовых глин**

Методы определения технико-экономических показателей позволяет для каждого конкретного случая следует подбирать наиболее эффективные концепции с применением высоких технологий, которые могут служить уменьшению капиталовложений и эксплуатационных расходов, а также повышению качества очистки. Новейшие установки очистки хозяйственно-бытовых стоков способны удалять из сточных вод практически все загрязняющие вещества. Качество работы современных локальных очистных станций позволяет использовать воду вторично без риска для здоровья.

Для выбора наилучшей технологии очистки сточных вод нужно ввести критерии оценки. При их оценке следует принять безальтернативное решение, что степень очистки стоков должна отвечать нормам предельно допустимых концентраций вне зависимости от выбора технологии. Кроме того, нужно исходить из условия, что надежны все методы очистки при качественном исполнении. В таком случае для оценки эффективности метода следует рассмотреть следующие параметры:

- объем капиталовложений;
- объем эксплуатационных расходов с учетом замены фильтров;
- степени управляемости и автоматизации станции;
- площадь, занимаемая локальными очистными сооружениями;
- радиус санитарной зоны при необходимости дополнительной очистки;
- объем избыточного ила, получаемого в результате очистки.

Прежде всего нужно определить: не находится ли будущий объект в санитарной зоне. Этот фактор определяет степень очистки сточных вод данной конкретной установки, поскольку существуют свои ограничения по очистке для различных санитарных зон. Если будущий объект локальной очистной системы и сети канализации к нему предполагается расположить в зонах санитарной охраны, в черте населенных пунктов, а также при отведении

очищенных стоков в водные объекты, необходимо установить дополнительное оборудование для обеззараживания сточных вод и комплектовать очистные установки системой доочистки.

Во-вторых, производя расчеты очистных сооружений, необходимо уточнить: имеется ли в доме фановый стояк, через который осуществляется вентиляция канализации, и который должен быть выведен на крышу. Фановый стояк не следует путать с вентиляционным или объединять с дымоходами.

В-третьих, сливать продукты их регенерации в очистные сооружения категорически запрещено. Проектируя локальные системы очистки, эти продукты лучше всего отвести отдельно в фильтрующий колодец, минуя установку очистки сточных вод, вместе с водой от джакузи и бассейнов. Это существенно уменьшит такой параметр, как залповый сброс. На следующем этапе проектирования локальных очистных сооружений необходимо определить поступающее количество стоков — эта величина и будет представлять собой залповый сброс. У любого производителя такой техники каждая из станций биологической очистки модельного ряда имеет свой собственный допустимый залповый сброс и возможный суточный объем перерабатываемых стоков. Обычно в расчетах принимается среднее количество стоков на одного человека, равное 200 л в сутки. Кроме того, в расчетах принимается во внимание число проживающих в доме и количество сантехнических приборов. На выбор станции локальной очистки определенным образом влияет уклон канализационной трубы, поскольку еще одним параметром подбора является глубина залегания канализационной трубы, выходящей из объекта. Прокладывая канализационные трубы, необходимо соблюдать их уклон из расчета по 2 см на каждый погонный метр.

Расчет этого параметра для очистных сооружений обычно производится следующим образом: за точку отсчета нужно взять глубину, на которой труба проходит через фундамент дома. Затем определить расстояние, на которое станция удалена от объекта, с учетом уклона канализационной трубы. Затем, путем сложения двух величин, получить искомую глубину врезки трубы в

очистную станцию. Для некоторых моделей аэрационных станций эта величина может составлять до 80 см от уровня земли; для иных моделей она может возрасти до 140 см. Последним фактором является уровень залегания грунтовых вод. При их отсутствии на участке или нахождении на большой глубине, или если грунтовые воды не поднимаются сильно в момент таяния снега, можно остановить свой выбор на станции с самотечным выбросом.

После изучения и сопоставления всех факторов определенной местности и условий местоположения конкретного дома или группы домов можно прийти к выводу, что в проект очистных сооружений для дачи, коттеджа или загородного дома следует закладывать установку, которая обладает следующими достоинствами:

- автономное локальное канализационное очистное сооружение должно иметь производительность до 1400 м<sup>3</sup> стоков в сутки;
- установка должна быть предназначена для очистки сточных вод бытового происхождения прежде всего от органических загрязнений;
- должна функционировать независимо от централизованных систем канализации;
- должна обеспечивать высокую эффективность очистки сточных вод за счет применения не менее четырех ступеней очистки;
- должна выдавать на выходе слегка мутную техническую воду без какого-либо запаха, соответствующую всем нормам, которая может автоматически сливаться на рельеф в любую дренажную канаву или придорожные кюветы;
- должна работать устойчиво при неблагоприятных внешних факторах в виде перебоев электроснабжения;
- должна работать автономно, иметь возможность самотечного отведения очищенных сточных вод, чтобы исключить процесс откачки вод;
- должна быть настолько проста и безопасна в обслуживании, чтобы в процессе эксплуатации достаточно было периодически проводить чистку отдельных частей и контролировать работу систем;

- должна иметь низкую энергоемкость, надежность и бесшумность работы компрессора, системы аэрации при очистке сточных вод;

Желательно, чтобы в цикл очистки бытовых сточных вод был включен модуль ультрафиолетового обеззараживания — это устройство, безопасное для человека и природы, существенно улучшает качество воды на выходе. Дезинфекция воды осуществляется без образования побочных продуктов, которые вырабатываются при хлорировании, в частности хлороформа. Наконец, очистная система должна иметь лучшее соотношение цены и качества. Стоимость локальных очистных сооружений определяется множеством факторов:

- типом установки и материалами, пошедшими на ее производство;
- функциональностью и комплектацией установки;
- видом используемых в работе расходных материалов;
- фирмы-производителя и еще многих других факторов.

В настоящее время на рынке можно встретить предложения множества установок для локальной очистки бытовых сточных вод. С особенностями каждой из них необходимо ознакомиться у профессиональных консультантов. Стоимость установки и монтажа очистных сооружений может существенно колебаться, порой случаются серьезные превышения реальной стоимости [135-137].

Показателем наилучшего варианта является минимум приведенных затрат. Приведенные затраты  $Z_i$  по каждому варианту представляют собой сумму текущих затрат(эксплуатационных расходов) и единовременных затрат(капитальных вложений), приведенных к одинаковой размерности в соответствии с нормативом эффективности или нормативным сроком окупаемости капитальных вложений.

$$Z_i = C_i + E_n K_i \rightarrow \text{минимум}, \quad (5.1)$$

$$\text{или } Z_i = K_i + T_n C_i \rightarrow \text{минимум}, \quad (5.2)$$

где:  $K_i$ - единовременные затраты (капитальные вложения) по каждому ( $i$ -му) варианту;  $C_i$ - текущие затраты (эксплуатационные) по тому же варианту;

$E_n$  - нормативный коэффициент сравнительной эффективности капитальных вложений, равный 0,12;  $T_n$  - нормативный срок окупаемости капитальных вложений - величина, обратная  $E_n$ .

Экономические расчеты по выбору вариантов проектных решений выполняются, как правило, по отличающимся элементам затрат. Затраты, определяемые косвенным путем, в расчетах сравнительной эффективности не учитываются (текущий ремонт в размере 1 %, прочие расходы, затраты и резерв средств на непредвиденные работы и затраты).

Технико-экономическими расчетами для обоснования выбора оптимальных проектных решений должны, в частности, охватываться вопросы выбора:

- источников водоснабжения;
- мест расположения водозаборных и водоочистных сооружений;
- мест выпуска сточных вод в водоемы;
- систем и схем водоснабжения, канализации и хвостовых хозяйств;
- условий повторного использования отработанных и очищенных сточных вод в системах производственного водоснабжения для орошения и других целей;
- методов очистки сточных вод;
- методов извлечения и утилизации содержащихся в сточных водах ценных веществ;
- методов обработки и утилизации осадка;
- числа и диаметров трубопроводов, материала труб, глубины заложения водоводов и коллекторов;
- объема и типа шламонакопителей;
- вместимости резервуаров и количества емкостных сооружений;
- отдельных прогрессивных технических решений (конструкций, технологического оборудования и блокировки сооружений и т.д.).

Если приведенные затраты по сравниваемым вариантам равны или незначительно отличаются друг от друга, лучшим является проектное решение, обеспечивающее:

- сокращение объема сброса очищенных сточных вод в водоемы и увеличение использования их для целей промышленного водоснабжения;
- большую степень очистки сточных вод и извлечения ценных веществ, содержащихся в них;
- простоту эксплуатации;
- меньшую трудоемкость, материалоемкость и энергоемкость;
- большую сборность конструкций;
- меньшую площадь территории, занимаемой под строительство сооружений;
- повышение производительности труда в строительстве и эксплуатации;
- усиление охраны природы и улучшение использования природных ресурсов.

После выбора варианта проектного решения рассчитывают технико-экономические показатели по рекомендуемому варианту.

В связи с вышеуказанным, мероприятия по созданию и использованию новой техники, характерные для канализации, можно подразделять на несколько групп.

#### Группа 1. Новые технологические процессы

К первой группе относятся прогрессивные технические решения, которые оказывают влияние на технико-экономические показатели (единичную производительность сооружений, качество очистки, снижение удельных капитальных и эксплуатационных затрат) собственно систем канализации, условно рассматриваемые как отдельные предприятия.

К этим техническим решениям относятся: создание и использование новых и совершенствование существующих технологий очистки сточных вод, обработки осадка и т.п.; механизации и автоматизации процессов канализации, применение новых способов организации ВК, организации труда и

управления, внедрение новых и совершенствование существующих методов очистки, применение нового типа экрана для шламонакопителя и т.п., обеспечивающих экономию производственных ресурсов, без изменения объемно-планировочных и конструктивных решений зданий и сооружений при одном и том же объеме работ (производительности системы).

Годовой экономический эффект по первой группе мероприятий рассчитывается по формуле (5.3):

$$\mathcal{E} = Z_1 - Z_2 = (C_1 + E_n K_1) - (C_2 + E_n K_2), \quad (5.3)$$

где:  $\mathcal{E}$  - годовой экономический эффект, тыс.сомони.;  $Z_1$  и  $Z_2$  - приведенные затраты по базовой и новой технике, тыс.сомони.;  $C_1$  и  $C_2$  - годовые эксплуатационные расходы по базовой и новой технике, тыс.сомони.;  $K_1$  и  $K_2$  - капитальные вложения в производственные фонды по базовой и новой технике, тыс. руб.;  $E_n$  - нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений, равный 0,15.

#### Группа 2. Новое и усовершенствованное оборудование

Ко второй группе относится использование в водоснабжении и канализации новых и усовершенствованных средств труда долговременного применения (насосы, воздуходувки, вентиляторы, конденсаторы, центрифуги, фильтрпрессы, илоскребы, сетки рыбозащитные, оросители, аэраторы, приборы и т.п.) с улучшенными качественными характеристиками (единичная производительность, долговечность, издержки эксплуатации), но не меняющее объемно-планировочных и конструктивных решений зданий и сооружений.

Годовой экономический эффект по второй группе мероприятий рассчитывается по формуле (2.2). Для условий водоснабжения и канализации эта формула приобретает следующий вид по базовой и новой технике, тыс. сомони рассчитываемые по формуле:

$$Z = (C + E_n K)A, \quad (5.4)$$

где:  $C$  - себестоимость изготовления единицы средств труда (одного насоса, одной воздуходувки и т.д.), тыс. сомони;  $K$  – удельные капиталовложения в основные производственные фонды завода-изготовителя с учетом удельных

единовременных затрат на ПНР и ОКР (научно-исследовательские работы и опытно-конструкторские работы), тыс. сомони;  $A$  - общее количество средств труда (количество насосов, воздуходувок и т.д.), используемых в сооружениях водоснабжения и канализации.

Группа 3. Новые объемно-планировочные и конструктивные строительные решения, новые строительные материалы и конструкции.

К третьей группе относятся прогрессивные решения по использованию в строительстве объектов ВиК новых строительных конструкций (свай-колонн, новых плит покрытий, унифицированных сборных железобетонных конструкций, пластмассовых труб и т.п.), по использованию новых и усовершенствованию уже применяемых материалов, деталей, полуфабрикатов (оросителей из асбестоцементных листов, деталей из модифицированной древесины мягколиственных пород, профилированных полиэтиленовых листов и противокоррозионных материалов, нового крепления откосов плотины, блокировки и т.п.), а также средств труда со сроком службы менее одного года.

При использовании новых строительных конструкций, строительных материалов, деталей и т.д., а также средств труда со сроком службы менее года, относящихся к мероприятиям третьей группы, годовой экономический эффект рассчитывается по формуле (2.3) Инструкции СН 509-78. Для условий строительства объектов ВиК эту формулу можно записать в следующем виде:

$$Z = (Z_1 + Z_{c1})\varphi + \mathcal{E}_3 - (Z_2 + Z_{c2}), \quad (5.5)$$

где:  $Z_1$  и  $Z_2$  - приведенные затраты на заводское изготовление строительных конструкций, деталей и т.д. с учетом стоимости транспортировки до строительной площадки по базовой и новой технике тыс. сомони; причем  $Z_1$  и  $Z_2$  определяются по формуле:

$$Z = [(C + E_n K)A + T] / 1000, \quad (5.6)$$

где:  $C$  - себестоимость заводского изготовления единицы строительных конструкций, деталей и т.д., сомони  $K$  - удельные капиталовложения и основные производственные фонды завода-изготовителя (предприятия промышленности стройматериалов) с учетом удельных единовременных затрат

на НИР и ОКР, сомони;  $A$ - годовой объем производства строительных конструкций, материалов и т.д., используемых на объектах строительства сооружений водоснабжения, канализации и гидросооружений, в натуральных единицах (шт., м<sup>3</sup>, м, т и др.);  $T$  - стоимость, транспортировки конструкций, деталей и т.п. от завода-изготовителя до строительной площадки, включающая в себя транспортные и заготовительно-складские расходы, затраты на тару и реквизит, наценки снабженческих и сбытовых организаций, сомони;  $Z_{c1}$  и  $Z_{c2}$  - приведенные затраты по возведению конструкций, деталей и т.д. на стройплощадке (без учета стоимости заводского изготовления конструкций) по базовой и новой технике, тыс. сомони,  $Z_{c1}$  и  $Z_{c2}$  определяются по формуле:

$$Z_c = [(C_c + E_n K_c)A] / 1000, \quad (5.7)$$

где:  $C_c$  - себестоимость строительного-монтажных работ по возведению одной конструкции (детали и т.д.) без учета ее стоимости, сомони.;  $K_c$  - удельные капитальные вложения в производственные фонды строительной организации, сомони;  $\varphi$  - коэффициент изменения срока службы новой строительной конструкции по сравнению с базовой.

Себестоимость строительного-монтажных работ, определяемая на стадии проектирования, принимается в размере 92,59 % сметной стоимости строительного-монтажных работ (без учета компенсации).

$$\varphi = (P_1 + E_n) / (P_2 + E_n), \quad (5.8)$$

где:  $P_1$ ,  $P_2$  - доли сметной стоимости строительных конструкций в расчете на 1 год их службы по сравниваемым вариантам.

При проектировании крупных объектов, включенных в планы новой техники, и при длительной продолжительности их строительства (более одного года) экономический эффект определяется от строительства объекта в целом, т.е. за весь период его возведения с приведением затрат и результатов к году ввода объекта в действие по Инструкции [СН 509-78](#).

#### Группа 4. Новые типы зданий и сооружений

К четвертой группе мероприятий относятся проектные решения, связанные с созданием и использованием зданий и сооружений нового типа с

улучшенными объемно-планировочными, конструктивными и технологическими решениями по сравнению с заменяемыми типами зданий и сооружений с той же номинальной производительностью, емкостью, полезной площадью и т.п., обеспечивающих повышение их технических и эксплуатационных качеств. Например, применение высоконагружаемых нефтеловушек-флотаторов, фильтров полиуретановых, электрофлотаторов, иловых площадок с гравийными колодцами, радиальных фильтров, загруженных горелой породой, и т.д.

Группа 5. Новые технологические процессы строительства, новые способы организации строительства

К этой группе относятся применение новых технологических процессов строительства, механизация и автоматизация строительства, применение новых способов организации строительства и труда, обеспечивающих экономию производственных ресурсов без изменения конструктивных и объемно-планировочных решений зданий и сооружений, а также использование новых строительных машин, оборудования и других средств труда долговременного применения.

Социально – экономическое развитие общества, направленное на удовлетворение растущих потребностей человека приводит к поистине гигантским масштабам негативного воздействия на окружающую среду, к нарушению равновесия во взаимоотношениях «природа и общество». Поэтому охрана окружающей среды, биосферы, рациональное использование естественных, в том числе водных ресурсов, обеспечение экономической безопасности становится актуальной проблемой современного общества [129].

Значительный удельный вес среди сточных вод предприятий, особенно текстильной, как, например, «Гаджиктекстиль» имеют сточные воды со значительным содержанием различных красок, металлов, как, например,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (III)  $\text{Cz}$  (YI),  $\text{Cu}$  (II), и  $\text{Zn}$  (II) множество анионов различной концентрации порой превышающих ПДК [130].

Таблица 5.2 - Спецификация технологического оборудования

№ п/п	Наименование оборудования	Поз	Материал	Технологическая характеристика	Основные размеры
1	Колонна соосаждения (КС)	1	сборный	Вертикальный цилиндрический аппарат =150м <sup>3</sup> /час	Н=12000 =5000
2	Адсорбционная колонна	2	18x10т	Вертикальный цилиндрический аппарат	Н=6000 =3000
3	Емкость	608	18x10т	Вертикальный цилиндрический =100м <sup>3</sup>	Н=9600 =12330
4	Емкость	7	18x10т	Вертикальный цилиндрический =16м <sup>3</sup>	Н=2300 =3000
5	Насос бк-160/30	6,8	чугун	Производительность =160м <sup>3</sup> /час	Н=30м вод. столба
6	Насос 1,5 -4П-30	7	кислот.	Производительность 5-12м <sup>3</sup> /час	Н=14м вод. столба

## ВЫВОДЫ ПО ПЯТОЙ ГЛАВЕ

1. Анализ результатов исследований показал, что одним из важнейших способов при очистке стоков красильного цеха является сорбционно-осадительный метод с использованием дешевых неорганических и природных сорбентов Республики Таджикистан.

2. На основании проведенных физико – химических анализов по содержанию ионов тяжелых металлов и органических красителей в производственных сточных водах, исследованию состояния этих компонентов в зависимости от их концентрации, рН среды,

гидролиза и комплекс образования разработана принципиальная технологическая схема очистки стоков с применением бентонитовых глин.

3. Применение местных бентонитовых глин для очистки производственных сточных вод по предложенной технологической схеме имеет большое социально – экономическое значение. Использование дешевых местных природных сорбентов на основе бентонитовых глин является эффективным и экономически выгодным способом очистки производственных сточных вод различных предприятий нашей республики.

4. Практическое использование результатов исследований на предприятиях г. Душанбе позволяет получить экономический эффект более 270 тысяч сомони в год. Что подтверждается соответствующими расчетами и актами внедрения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результатах проведенных исследований определены набухаемости, рН вытяжки и объемной емкости глинистых сорбентов, которые являются важными технологическими параметрами в процессе очистки сточных вод, разработаны технологические условия и рекомендации по их применению их в производстве, в включая отдельные зависимости по сорбции некоторых химических в модельных растворах на различных значениях рН среды.

2. С помощью комплекса физико – химических методов исследования определены технологические характеристики бентонитовых глин (сорбентов) юго – западного региона Таджикистана. Определен химический состав, объемная емкость, набухаемость, сорбционная емкость этих бентонитовых сорбентов. Установлено, что после соляно кислотной обработки и активации изученных бентонитовых глин можно рекомендовать их для очистки сточных вод химической и текстильной промышленности и пищевых продуктов от канцерогенных и других загрязнителей.

3. Выполнены исследования по концентрированию, разделению и глубокой очистки производственных сточных вод от микрокомпонентов, что позволило определить ход процессов элементарных актов по сорбции микрокомпонентов на бентонитовых глинах. Изучение процесса сорбции комплексных форм ионов хрома (III) показало, что сорбция ионов бентонитовых глин начинается при  $\text{pH} > 8$  с образованием гидрокс катионов типа  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Процесс сорбции комплексных ионов хрома (VI) изучен в зависимости от их концентрации, солевого фона и влияния химического состава, структур и пористости бентонитовых глин в широком интервале рН среды (2,5 – 7,5)

4. Установлено, что в интервале  $\text{pH} = 4-6,5$  происходит полное извлечение хрома из раствора и состав фонового электролита не оказывает существенного влияния. С повышением концентрации ионов хрома (VI) доля диаметра иона

$\text{CrO}_7^{2-}$  возрастает, а доля  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  уменьшается, что приведёт к уменьшению сорбции. Определены характер влияния солевого фона, как  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$ .

5. Установлены, что ионы кобальта (II) в водных растворах подвергаются гидролизу и сорбция ионов кобальта (II) на бентонитовых глин начинается при  $\text{pH} = 8-9$ . Ионы никеля (II), также, в водных растворах подвергаются гидролизу с образованием гидроксокатионов, а в аммиачной среде – аминакомплексы. Сорбция ионов никеля (II) на бентонитовых глин начинается при  $\text{pH} = 5$  и завершается при  $\text{pH} > 7,5 - 10$ , ионов никеля (II) начинается с образованием в растворе комплексных гидроксидов  $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$ , ионы цинка (II) в водных растворах в результате гидролиза гидроксокатионы, а в аммиачных растворах – амино-и амногидроксо комплексные ионы. В дальнейшем наблюдается второй максимум сорбции, связанные с образованием комплекса  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2$ . Понижение сорбции связано с возрастанием ионов  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ .

6. Проведены эксперименты по соосаждению ионов  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cr}(\text{VI})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$  красителей метилен виолет и метилен голубой в пробах сточных вод п/о Таджиктекстиль на бентонитовых глинах. Установлено, что соосаждение указанных ионов на сорбенте происходит полностью в интервале  $\text{pH} = 6,5 - 7,5$ . Определены характер (ступенчатость), интервал температур протекания всех ступеней процесса десорбции указанных соединений. Изучен процесс регенерации и активации бентонитовых глин Каратага. Уточнены оптимальные технологические условия регенерации бентонитовых глин при очистке сточных вод.

7. Для бентонитовых глин, обладающих 80% набухаемостью и свыше 50% обменной емкости, следует разграничивать области их применения и процесс сорбции протекает по внешнему (внешняя поверхность, ограничивающая размер частицы) и внутреннему адсорбционному пространству (внутренняя поверхность, поверхность между слоями частицы).

Углеводороды способны адсорбироваться, главным образом, при внешнем адсорбционном пространстве по капиллярному механизму (капиллярная конденсация). Полярные компоненты, типа комплексные гидролизные формы, адсорбируются как во внешнем, так и во внутреннем адсорбционном пространстве, в основном, по координационному механизму, и частично, по ионообменному, например, сорбция метиленавиолета и метилена голубого.

9. Установлено, что некоторые образцы адсорбентов по пористости более мелкодисперсные и при этом распределения по размерам пор составляют  $50 \text{ \AA} - 150 \text{ \AA}$ , а их концентрация в  $\text{см}^{-3}$  составляет  $28,0 \cdot 10^{14}$ . следовательно, на субмикроскопическом уровне эти сорбенты могут быть рекомендованы в качестве хорошего адсорбента для очистки промышленных стоков от канцерогенных веществ. Сорбция гидроксокомплексов хрома (III) и (VI), кобальта (II), никеля (II) и цинка (II), зависит от pH среды, сложного солевого фона и концентрации сорбируемого микрокомпонента на бентонитовых глинах. Выявлено, что область полного концентрирования их лежит в интервале pH 6,5-7,8.

10. Исследована кинетика сорбции метиленавиолета и метилена голубого в зависимости от их концентрации и времени на бентонитовых глинах. Установлено, что время полной сорбции этих красителей зависит от их концентрации.

Разработана модифицированная методика pH – метрии на основании уравнения баланса гидроксильных групп и экспериментальных данных найдено число таких групп, принимающих участие в элементарных актах сорбции. На основании исследования установлен.

11. На основании проведенных физико – химических анализов по содержанию ионов тяжелых металлов и органических красителей в производственных сточных водах, исследованию состояния этих компонентов в зависимости от их концентрации, pH среды, гидролиза и комплексообразования разработана принципиальная технологическая схема очистки стоков с применением бентонитовых глин.

12. Применение местных бентонитовых глин для очистки производственных сточных вод по предложенной технологической схеме имеет большое социально – экономическое значение. Использование дешевых местных природных сорбентов на основе бентонитовых глин является эффективным и экономически выгодным способом очистки производственных сточных вод различных предприятий нашей республики. Техничко - экономическая эффективность использованная разработанной технологической схемы составляет 270 тыс. сомони, что подтверждается актами внедрения результатов диссертации.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конституция Республики Таджикистана. – Душанбе, 1996.
2. Водный кодекс Республики Таджикистана. – Душанбе, 1998.
3. Кариев А.Р., Бабаев В.С. Bentonитовые глины палеогена юго-западного Таджикистана и перспективы практического их применения. В сб. «Новые материалы по геологии Таджикистана». – Душанбе: Дониш, 1991. - С.97-101.
4. Жуков А.И. и др. Канализация промышленных предприятий. – М.: Стройиздат, 1969. – 374 с.
5. Абдурасулов И.А. Водообеспечение и очистка сточных вод Кыргызской Республики. – Бишкек: Илим, 1993. – 449 с.
6. Кариев А.Р. Bentonиты Таджикистана в народном хозяйстве. -Душанбе, 1997. - С.7-17.
7. Кариев А.Р., Бабаев Ш.А., Бабаев В.С., Солибаев Г.Х. Bentonитовые глины палеогена разреза Гуруфатьяма (южный Гиссар) и их литологическая характеристика. // Доклад АН Тадж. ССР. – Душанбе, 1990. - т.33, №8. – С.541-544.
8. Кариев А.Р., Бабаев В.С. Bentonитовые глины палеогена юго-западного Таджикистана и возможности их практического использования. // Изв. АН Тадж. ССР. отд. физ. матем., хим. И геологич. Наук, 1991. №3. - С.23-28.
9. Кагоновский А.М. и др. Очистка промышленных сточных вод. – Киев: Техника, 1974. – 257 с.
10. Яковлев С.В., Ласков Ю.М. Очистка сточных вод предприятий легкой промышленности. – М.: Стройиздат, 1972. – 113 с.
11. Бокиев Б.Р. Использование активированных сорбентов для удаления органических и минеральных соединений стоков. // Вестник КРСУ, №10. –

Бишкек, КРСУ, 2012.

12. Кариев А.Р., Салибаев Г.Х. О наличии бентонитовых глин в Кушанском горизонте палеогена юго-западного Таджикистана. // Доклад АН РТ, 1994. - т.37, №11-12. - С.56-60.
13. Васильев Г.В. Очистка сточных вод предприятий текстильной промышленности. – М.: Легкая индустрия, 1969. – 236 с.
14. Авгул Н.Н. Сб. «Поверхности химические соединения и их роль в явленных адсорбции». – М., 1991.
15. Мачобели Г.А. Месторождения бентонитовых глин СССР и их связь с вулканизмом.// Сб. «Вулканогенно-осадочные формации и полезные ископаемые». – М.: Наука, 1965.
16. Природные сорбенты. М.: Наука. - Москва, 1967. - С.218-222.
17. Кариев А.Р., Салибаев Г.Х. О наличии бентонитовых глин в Кушанском горизонте палеогена юго-западного Таджикистана. // Доклад АН РТ, 1994. - т.37, №11-12. - С.56-60.
18. Белякова А.Д., Киселев А.В. Сб. трудов по сорбентом в Ленинграде, 1959. – С.150.
19. Грязов Н.Н. ДАН СССР, 1958. - с. 118, 317.
20. Брег У.Г., Клорингбулл Т.Ф. Кристаллическая структура минералов. Изд-во Мир. М.: 1967. - С.271-273.
21. Герасимов В.И., Цванкин Д.Я. Влияние формы кристаллита на малоугловые рентгеновские рефлексы. ВМС. А9 2652.
22. Рогов В.Н., Филипчук В.П. Применение электрохимического измерения рН и Е<sub>р</sub> в технологии очистки воды. // Химия и технология. т.7, №1. 1985. - С. 43-46.
23. Марижен В.А., Слукер А.И., Ястребинский А.А. Изменение интенсивности дифракции рентгеновских лучей. // ФТТ. 7. 1965. - С.2534-2538.
24. Гелес И.С., Понькина Н.А., Литвинова В.Б. Изучение возможности эффективной очистки сточных вод от катионов красителей с использованием гидролизного лигнина. // Химия и технология воды. Т.12,

- №8. 1990. - с. 706-710.
25. Тарасов Ю.И., Дорошенко В.Е., Руденко В.М. Иванова В.Г. Адсорбция анионных красителей на угольно-минеральных сорбентах (УМС). // Химия и технология воды. Т.10, №4. 1988. - С.315-318.
  26. Рокова М.Л., Могабели Г.А., Меробишвили М.С. Поиск, разведка и оценка месторождений бентонитовых глин. М.: недра. 1971. - С. 76.
  27. Природные сорбенты. Изд-во Наука. - Москва, 1967. - С. 32-33.
  28. Поляков В.Е., Полякова И.Г., Тарасевич Ю.И. Исследование природы обменных центров монтмориллонита по данным микрокалориметрических и ионообменных измерений. - Коллоидн. журн. - 1987, № 2. - С. 361-365.
  29. Кариев А.Р. Чудо глина – бентонит. – Душанбе. «Геологические новинки в быту», 2008. – 44с.
  30. Овчаренко Ф.Д., Шептала Н.С. Руководство по физико-химическому анализу глинистых растворов, глин, утяжителей и реагентов. М.: Недра, 1974.
  31. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов.-Киев: АН УССР, 1961.
  32. Максин В.И., Валйская Е.А. Осаждение гидроксидов и гидрокарбонатов железа, никеля и меди из технологических растворов. // Химия и технология воды. Т.11. - С. 1, 1989. - С. 12-25.
  33. Файзулина Э.П., Назаров В.Г., Никлюдова Т.Г. удаление соединений хрома (VI) в процессе коагуляционной очистки сточных вод красильноотделочных производств (КОП) шерстяной промышленности. // Химия и технология воды. Т.10, №5. 1988. - С. 444-447.
  34. Мак-Юан Д.М. Монтмориллонитовые минералы. – Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. – М.: Мир, 1965. – С. 177-247.
  35. Jamrah A. I. and Dentel S. K. (1993) "Application of organoclays to water treatment : Selective removal of trichlorophenol." Proceedings of AWWA, San Antonio, Texas. 381-388.

36. Jamrah A. I. and Dentel S. K. (1993) "Mechanisms of reactions between montmorillonite and quaternary amine salts." Proceedings of joint CSCE-ASCE nation conference of environmental engineering, Montreal, Canada. 1065-1072.
37. Водоотведение и очистка сточных вод: учебник для вузов / Ю.В. Воронов, С.В. Яковлев.-М.: Издательство АСВ, 2006. -704 с.
38. Алексеев Е.В. Физико-химическая очистка сточных вод / Учебное пособие.-М.: Издательство АСВ, 2007.-248 с.
39. Николадзе Г.И., Сомов М.А. Водоснабжение.-М.: Стройиздат.1995. -688 с.
40. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. – Л.: Стройиздат Ленинградское отделение, 1987. – 312 с.
37. Jamrah A. I. and Dentel S. K. (1993) "Selective removal of organics by surfactant-modified clays." Proceedings of joint CSCE-ASCE nation conference of environmental engineering, Montreal, Canada. 1073-1080.
38. Арипов Э.А. О типах изотермы набухания природных минеральных сорбентов при адсорбции из паровой фазы. – Узб. хим. журн. – 1977, № 1. – С. 16-18.
39. Арипов П.Э. Исследование хемосорбции одноатомных спиртов монтмориллонитом и его производными. // Автореф. дисс. ... канд. хим наук /. – Ташкент: институт химии АН УзССР, 1981. – 22 с.
40. Арипов А.Э., Ходжаев А.А. Активные центры монтмориллонита и хемосорбция. – Ташкент: Фан, 1983. – С. 163.
41. Бунятян Н.Д., Халифаев Д.Р., Куканиев М.А., Сафиев Х., Холназаров Б.М. Термогравиметрические исследования бентонитовых глин Таджикистана, применяемых в фармации. – Фармация. – 2003, № 3. – С. 27-28.
42. Карнаухов А.П. Текстура и классификация пористых материалов. – Моделирование пористых материалов. – Новосибирск: СО АН СССР, 1976. – С. 5-30.
43. Quirk J.P., Aylmore L. A. G. Domains and quasi-crystalline regions in clay

- systems // Soil Sci. Soc. Amer. Proc – 1971. – 35, N 4. – P. 652-654.
44. Ramos, A.J., Fink-Gremmels, J., Hernandez, E., 1996a. Prevention of toxic effects of mycotoxins by means of non-nutritive adsorbent compounds. *J. Food Prot.* 59, 631–641.
  45. Ramos, A.J., Hernandez, E., 1996. In vitro aflatoxin adsorption by means of a montmorillonite silicate. A study of adsorption isotherms. *Anim. Feed Sci. Technol.* 62, 263–269.
  46. Ross C.S., Shammon E.V. Nature of bentonite and related clays // *Pan-American Geologist.* / 1925, - Vol. 43 – P. 364-365.
  47. Исупов С.Д. Физико-химические и технологические свойства бентонитовых глин Таджикистана. // Дисс. ... канд. тех. наук / – Душанбе, 1997. – 104 с.
  48. Jellinek J.S. // *Perfum and Flavor.* -1991, №6, p. 27-28.  
Kakkudapu R. K. and Boyd S. A. (1995) "Tetramethylphosphonium- and tetramethylammonium-smectites as adsorbents of aromatic and chlorinated hydrocarbons : effects of water on adsorption efficiency." *Clays and Clay Minerals* Vol. 43, No. 3, 318-325.
  49. Koeleman H.A., Van Zyl. R., Steyn N. Influence of montmorillonite on the dissolution and bioavailability of phenytoin // *Drug Dev. Ind. Pharm.* -1990. – Vol. 16. -№5. –P. 791-805.
  50. Lee J. F., Crum J. R., and Boyd S. A. (1989) "Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations." *Environ. Sci. Technol.* 23, 1365-1372.
  51. Pirbazari M., Badriyha B. N., Kim S. H., and Miltner R. J. (1992) "Evaluating GAC adsorbents for the removal of PCBs and toxaphene." *J. AWWA.* 84,2,83-90.
  52. Ахмедов А., Норматов И.Ш., Мирсаидов У.М. Применение бентонитовых глин для смягчения природных вод. // Современное состояние водных ресурсов Таджикистана – проблемы и перспективы рационального использования / – Душанбе, 2003. – С. 111-112.

53. Najm I. N., Snoeyink V. L., Suidan M. T., Lee C. H., and Richard Y. (1990) "Effect of particle size and background natural organics on the adsorption efficiency of PAC." *J. AWWA.* 82,1,65-72.
54. Арипов Э.А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. Ашхабад. Фан. 1970. -С. 119.
55. Boyd, S.A., and Mortland, M.M. 1988. Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite. *J. Soil Sci. Soc. Am.* 52: 652-656.
56. Brusewitz A M 1986. Chemical and physical properties of Paleozoic potassium bentonites from Kinnekulle, Sweden. *Clays and Clay Minerals* 34 442-454.
57. Brusewitz A M 1988. Asymmetric zonation of a thick Ordovician K-bentonite bed at Kinnekulle, Sweden. *Clays and Clay Minerals* 36 349-353.
58. Burger K, Zhou Y & Tang D 1990. Syn-sedimentary volcanic ash-derived illite tonsteins in late Permian coal-bearing formations of southwestern China. *International Journal of Coal Geology* 15 341-356.
59. Caddah L F G, Alves D B & Mizusaki A M P 1998. Turbidites associated with bentonites in the upper Cretaceous of the Campos Basin, offshore Brazil. *Sedimentary Geology* 115 175-184.
60. Guangyao, S., Shihe, X., and Boyd, S. 1996. Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Water Res.* 30: 1483-1489.
61. Dentel, S.K., Bottero, J.Y., Khatib, K., Demougeot, H., Duguet, J., and Anselm, C. 1995. Sorption of tannic acid, phenol, and 2,4,5-trichlorophenol on organo-clays. *Water Res.* 29 (5): 1273-1280.
62. Dentel, S.K., Jamrah, A.I., and Sparkes, D. 1998. Sorption and cosorption of 1,2,4-trichlorobenzene and tannic acid by organo-clays. *Water Res.* 32: 3689-3697.

63. El-Nahhal, Y., Nir, S., Margulies, L., and Rubin, B. 1999. Reduction of photodegradation and volatilization of herbicides in organo-clay formulations. *Appl. Clay Sci.* 14: 105-119.
64. European cleaning chemicals forecast. // *Int. News Fats, Oils and Relat. Mater.* – 1992, 3, №8 – P. 955.
65. Forni Flavio; Iannuccelli, Valentina Coppi, Gilberto; Bernabei, Maria Teresa. Effect of montmorillonite on drug release from polymeric matrixes // *Arch. Pharm.* – 1989. – Vol. 322, № 11. – P. 789-793.
66. Forteza V., Galan E., Gornejo J. Interaction of dexametasone and montmorillonite – adsorbtion – degradation process. // *Appl – Clay Sci*, 1989, №4 (5-6). –P. 437-438.
67. Gildemeister T. Hoffman Fr. *Die Athokschen Ole band VII Berlin Akademie Verlag* 1961, s. 181.
68. Кариев А.Р. Бентониты Таджикистана, их классификация, генезис и применение в народном хозяйстве. – Душанбе, 2001. – С. 231.
69. Кариев А.Р., Солибаев Г.Х. О наличии бентонитовых глин в кушанском горизонте палеогена юго-западного Таджикистана. – Докл. АН Республики Таджикистан, т. 37. – Душанбе, 1994, № 11-12. – С. 56-60.
70. Кариев А.Р., Джамолов А.А., Бабаева В.С., Юнусов М.Ю. Использование сорбционных свойств бентонитовых глин эоцена разреза Шаршар для осветления растительного масла. – Докл. АН Тадж.ССР, т. 34. – 1991, № 39. – С. 573-575.
71. Кариев А.Р., Джамолов А.А., Комилов Д.К. Бентониты, их использование в народном хозяйстве. // Рекламно-информационный буклет /. – Душанбе, 1997.
72. Назарова З.А. Использование бентонитовых глин Узбекистана в производстве мазей. - Тез. докл. конференции «Состояние и перспективы развития и исследования вспомогательных веществ». - Харьков, 1982. - С. 75.

73. Жуховицкий С.Ю. Глинистые растворы в бурении. – М.: Гостоптехиздат, 1955. – 172 с.
74. Пашаев К.П. Применение бентонитовых и палигорскитовых глин при лечении гиперстезии тканей зубов. - Здоровоохранение Таджикистана. - Душанбе, 1988, № 6. - С. 94.
75. Халиков Д.Х., Хушматов А.Т., Кариев А.Р. Исследование сорбционных свойств местных бентонитов при осветлении виноматериалов. – Докл. АН Респ. Тадж. – 1996, № 1-2. – С. 45-47.
76. Халиков Д.Х., Хушматов А.Т., Кариев А.Р. Химический состав бентонитов Таджикистана и возможные формулы их монтмориллонитовых составляющих. – Докл. АН Респ. Тадж., т. 43. – 2000, № 1. – С. 75-80.
77. Хушматов А.Т. Осветление и стабилизация прозрачности вин Таджикистана местными бентонитами и полимерными материалами. // Дисс. ... канд. техн. наук /. – Душанбе, 2000. – 135 с.
78. Хушматов А.Т., Кариев А.Р. Исследование сорбционной активности местных бентонитов при оклейке виноматериалов. // Материалы I конгресса работников здравоохранения Республики Таджикистан, т. 1 /. – 1997. – С. 85.
79. Хушматов А.Т., Кариев А.Р., Халиков Д.Х. Влияние содержания щелочноземельных элементов на сорбционные и гелеобразующие свойства бентонитов. – Вопросы геол. и технолог. минерал. сырья Республики Таджикистан. – Душанбе, 1999. – С. 105-107.
80. Кутателадзе И.Г. Применение асканской глины в медицине. – Бентонитовые глины Грузии. – Тбилиси: АН ГрузССР, 1953.
81. Комилзода Д.К., Эргашев Д.Д., Кариев А.Р. Местные минерализованные глины в рационе молодняка и кур-несушек. – Докл. Тадж. Академии сельхознаук. – 1999, № 1-2. – С. 54-64.
82. Сендель Е. Колориметрические методы определения следов элементов. М.: Мир. 1964.
83. Рипон Р., Чамяну И. Неорганическая химия. М.: Мир. Т.2. 1972. - С.871.

84. J. Chem. Soc.1964, p.539.
85. Плотников. Закономерности и механизм соосаждения малых количеств элементов с гидроокисями металлов. // Диссертация. Каз.гос.ун-т. 1972. - Алма-Ата.
86. Рипон Р., Чемяну И. Неорганическая химия. М.: Мир. Т.2. 1972.
87. Хамидов Б.О., Ахмедов Х., Новиков А.И. Исследование сорбции никеля (II) гидроокисью железа. // Ж.Аналит. химии, Т. XXX. №4, Москва, 1975, с. 822 – 824.
88. Жабров Т.М., Егоров Е.В. Закономерности сорбции и ионного обмена на амфотерных окислах и гидроокислах. // Успехи химии. 1961, Т.30, В.6. - С.764-776.
89. Морачевский Ю.В., Новиков А.И. Соосаждение некоторых элементов при малой их концентрации с гидроокисями металлов. // Труды комиссии по аналит.химии АН СССР. 1958, Т.9 (12). - С.121-134.
90. Шербов Д.П., Сагалович И.И. О соосаждении некоторых ионов с гидроокисью железа в хлоридно-аммиачной среде. // Известия АН Каз.ССР, сер.хим. 1955, №8. - С.114-117.
91. Новиков А.И. Использование соосаждения с гидроокисью железа для разделения малых количеств элементов. // Изв. СО АН СССР. сер.хим.наук. 1965. т.11. В.3. - С.64-65.
92. Чуйко В.Т., Лотарева В.И. Методы концентрирования при определении следов никеля и меди в природных и технических водах. // Заводская лаборатория. 1951, Т.17, №9. - С.1027-2043.
93. Чуйко В.Т. Способы концентрированные соосаждением. // Ж. неорг.химии. 1957, Т.2. В.3. - С.685-695.
94. Сало Д.П. Применение глинистых минералов для приготовления лекарств. // Дисс..... докт. фарм. наук /. - Харьков, 1968. - 393 с.
95. Batchelor R A & Weir J A 1988. Metabentonite geochemistry: magmatic cycles and graptolite extinctions at Dob's Linn, southern Scotland. Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences 79 19-41.

96. Batchelor R A, Weir J A & Spjeldnaes N 1995. Geochemistry of Telychian metabentonites from Vik, Ringerike District, Oslo Region. Norsk Geologisk Tidsskrift 75 219-228.
97. Batchelor R A & Jeppsson L. 1999. Wenlock metabentonites from Gotland, Sweden: geochemistry, sources and potential as chemostratigraphic markers. Geological Magazine 136, 661-669.
98. Хомидов Б.О., Раджабова М.Н., Султонбеков Г., Мирзоев Б. Разработка сорбционного варианта очистки промышленных стоков от канцерогенных металлов. // Матер, междунар. конф. «Современное состояние водных ресурсов Таджикистана - проблемы и перспективы рационального использования». - Душанбе, 2003. - С. 117-118.
99. Халифаев Д.Р., Куканиев М.А., Сафиев Х., Халифаев Х.Д., Исупов С.Д. Физико-химические характеристики бентонитовых глин Таджикистана. - Фармация. - 2002, № 3. - С. 9-11.
100. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. – Л.: Химия, 1970. – 208 с.
101. Жарский И.М., Новиков Г.И. Физические методы исследования в неорганической химии. – М.: Высш.шк., 1988. – 271 с.
102. Sillen L.G., Martell A.S. Stobiliti Constants of metal ion Complexes, London, 1964. p.17.
103. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. М.: - Изд-во «Иностран.лит.» 1961, 213 p.
104. Коттон Ф., Умлкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир. 1969. - С.179. ч.1 и с.281, ч.3.
105. Хамидов Б.О., Назирмадов Б.Н., Егорова Л.А., Гулов А., Кашина З.А. Выяснения условий концентрирования и определения микроэлементов в природной воде Таджикистана соосаждением с гидроксидом алюминия (III). // Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ. мат. и геол. хим. наук. 1990. №2 (116). - С.84-85.

106. Несмянов А.Н., Лапицкий А.Б., Руденко Н.П. Получение радиоактивных изотопов. М.: Госхимиздат. 1954.
107. Новиков А.И., Хамидов Б.О., Ахмедов Х. Соосаждение кобальта с гидроксидом циркония. // Ж.аналит.химии. Т.ХХIX. №12. Москва. 1974. - С.2442-2446.
108. Хамидов Б.О., Ахмедов Х., Новиков А.И. Исследование сорбции никеля (II) гидрооксью железа. // Ж. аналит.химии Т.ХХХ. №4. - Москва, 1975. - С.822-824.
109. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – С. 541.
110. Справочник химика. 2<sup>ое</sup> – изд. – М. – Л.: Химия, 1966, т.1. – С.695.
111. Бокиев Б.Р.Экономические аспекты рационального использования водных ресурсов.// Материалы II международной научнопрактической конференции «Перспективы развития науки и образование в XXIв». Ч.-1.- Душанбе: ЭР – Граф,2006. – С.151-152.
112. Абдукадыров Д.А., Давламиров Д.Ж.,Бокиев Б.Р. К вопросу реконструкции системы Водоотведения города Душанбе . // Материалы III Междун. научно – практ. конф. «Перспективы развития науки и образования XXIв». – Душанбе: Деваштич, 2008.- С. 78-79.
113. Бокиев Б.Р., Абдукадыров Д.А., Бадалов А.Б., Хомидов Б.О. Технологический процесс очистки сточных вод текстильной промышленности от краски.// Вестник Таджикского государственного национального университета (научный журнал), №1 (49).- Душанбе: Сино, 2008. – С. 154 – 157.
114. Бокиев Б.Р. К расчету искусственно аэрируемых биологических прудов. // Вестник Таджикского технического университета им.акад. М.С.Осими (научный журнал), №1 (5).–Душанбе: ТТУ, 2009. – С. 64 – 69.
115. Давлатмиров Д.Ж., Бадалов А.Б., Бокиев Б.Р. Исследование сорбции комплексных ионов на бентонитовых глин // Материалы IV Междун. Научно – практ. «Перспективы развития науки и образования в XXIв». – Душанбе: ЧДДМ «Шучоен», 2010. – С. 157-159.

116. Хамидов Б.О., Бадалов А.Б., Давлатмиров Д.Ж., Бокиев Б.Р. Изучение кинетики сорбции метиленового синего // Материалы республ. научно-практич. конф. «Наука, техника и технология в современном строительстве». – Душанбе: ТТУ. –С.41-44.
117. Бокиев Б.Р., Давлатмиров Д.Ж., Бадалов А.Б., Хомидов Б.О. Исследование сорбции комплексных ионов на бентонитовых глин. // Вестник Таджикского технического университета им. Акад. М.С. Осими (научный журнал), № 4 (12).- Душанбе: ТТУ, 2010. – С. 16 – 18.
118. Давлатмиров Д.Ж., Бадалов А.Б. Процесс сорбции комплексных форм ионов Хрома (III) и (VI) на бентонитовых глин (статья) // Вестник Кыргызского государственного университета строительства, транспорта и архитектуры (научный журнал), № 4 (34). –Бишкек: КГУСТА, 2011. - С. 85-89.
119. Давлатмиров Д.Ж., Бадалов А.Б., Насриддинов С.К., Бокиев Б.Р. Термодинамическая характеристика процессов испарения и десорбции метанола и эфирных масел из бентонитовых глин Таджикистана. // Вестник Кыргызского государственного университета строительства, транспорта и архитектуры (научный журнал), № 4 (34). – Бишкек: КГУСТА, 2012. – С. 89-93.
120. Сафарова О.О., Абу Сафия М.М., Калиева С.М., Бокиев Б.Р. Исследование влияния различных параметров технологических процессов на качество очищенной воды. // Известия КГТУ им. И.Раззаков, № 24. – Бишкек: Изд-во «Текник», 2011. – С.303-307.
121. Бокиев Б.Р. Технологические характеристики бентонитовых глин. // Вестник КРСУ, № 10. – Бишкек, КРСУ, 2012.
122. Бокиев Б.Р. Использование активированных сорбентов для удаления органических и минеральных соединений и стоков. // Вестник КРСУ, №10. – Бишкек, КРСУ, 2012.

123. Бокиев Б.Р. Очистка сточных вод с помощью бентонитовых сорбентов. // Материалы международной научно-практической конференции ФАДиС КРСУ.-Бишкек: КРСУ, 2011.
124. Яковлев С.В., Карелин Я.А., Жуков А.И., Колобанов С.К. Канализация. Учебник для вузов. Изд. 5-е, перераб. И доп. -М.: Стройиздат, 1975.- 632с.
125. Временная типовая методика определения экономической эффективности осуществления природоохранных мероприятий и оценки экономического ущерба, причиняемого народном хозгрязением окружающей среды. -М.: Экономика, 1985. -120с.
126. Каинума М., Харасава Х., Найто М. О выборе структуры процесса очистки сточных вод//Канке гидзюцу. 1986. Т.15. № 10. -С. 803 – 811.
127. СНиП 2.04.03-85. Канализация. Наружные сети и сооружения / Издание официальное. -М.: Госстрой СССР, 1986.- 124с.
128. ГОСТ 2874-92 «Вода питьевая».- М.: Изд-во Госстандартов, 1992.
129. Канализация. Учебник для вузов. Изд. 5-е, перераб. и доп. М., Стройиздат, 1975. 632с. Авт.: С. В. Яковлев, Я. А. Карелин, А. И. Жуков, С. К. Колобанов.
130. Временная типовая методика определения экономической эффективности осуществления природоохранных мероприятий и оценки экономического ущерба, причиняемого народному хозяйству загрязнением окружающей среды. М.: Экономика, 1985. 120 с.
131. Каинума М., Харасава Х., Найто М. О выборе структуры процесса очистки сточных вод //Канке гидзюцу. 1986. Т. 15. № 10. С. 803 – 811.

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**