

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

САТПАЕВ УНИВЕРСИТЕТ

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»

Тунгушбаева Мадина Данияровна

Технология очищения воды с применением сорбционных методов
различных видов сорбентов

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Специальность 5В072300 – Техническая физика

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

САТПАЕВ УНИВЕРСИТЕТ

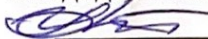
Горно-металлургический институт имени О.А.Байконурова

Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой МНИИФ

Кандидат технических наук

 У.К. Какимов

«3» мая 2022 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: «Технология очищения воды с применением сорбционных
методов различных видов сорбентов»

по специальности 5В072300 – Техническая физика

Выполнила

Репонзент

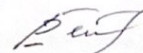
В

Ку

«3» мая 2022 г.

Тунгушбаева М.Д.

Научный руководитель:
д-р философии (PhD).

 Р.Е. Бейсенов

«3» мая 2022 г.

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

САТПАЕВ УНИВЕРСИТЕТ

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

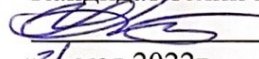
Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»

Специальность 5B072300 – Техническая физика

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой МНИИФ

Кандидат технических наук

 У.К.Какимов
«3» мая 2022г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение дипломной работы

Обучающемуся: Тунгушбаевой Мадине Данияровне

Тема: Технология очищения воды с применением сорбционных методов различных видов сорбентов

Утверждена приказами ректора университета №489-П/Ө от 24.12.2021

Срок сдачи законченной работы «23» мая 2022 г.

Исходные данные к дипломной работе: Работа посвящена очистке воды с применением сорбционных методов различных видов сорбентов.

Краткое содержание дипломной работы:

а) Проблема загрязнения воды;

б) Углеродные сорбционные материалы;

в) Исследование сорбционных характеристик углеродных материалов.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей): 11 рисунков

Рекомендуемая основная литература:

1.Дубинин М.М. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. – М., 1978. – С. 4-22.

2. Aygun A., Yeniso-y-Karakas S. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties // Micropor. Mesopor. Mater. – 2003. – Vol. 66. – P. 189-195.

3. Guo Y., Yang S., Yu K., Zhao J., Wang Z., Xu H. Carbon materials for advanced // Materials Chemistry and Physics. – 2002. – № 74. – P. 320.

ГРАФИК
подготовки дипломной работы

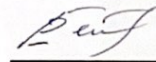
Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю и консультантам	Примечание
Литературный обзор	3.04.22 – 30.04.22	Изучение литературы по теме
Расчётная часть	1.05.22 – 8.05.22	Проведение расчётных работ
Результаты исследования и их обсуждение	9.05.22 – 19.05.22	Проведение анализов материалов, подведение итогов

Подписи

консультантов и нормоконтролёра на законченную дипломную работу
с указанием относящихся к ним разделов работы

Наименование разделов	Консультанты Ф.И.О. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролёр	Доктор PhD Телешева А.Б.	3.06.22.	

Научный руководитель

 Р.Е. Бейсенов

Задание принял к исполнению обучающийся

 М.Д. Тунгушбаева

Дата

«06» 06 2022

АҢДАТПА

Техникалық физика тұрғысынан жаңа жуықтауларды әзірлеуде аналогия бойынша «тасымалдаумен» қолдануға болатын техникалық немесе технологиялық процестерді салыстыру және қолдану үшін салыстырмалы аналогия жасалды.

Бұл дипломдық жұмыс ластанған суды ауыр металл иондарынан тазартуға арналған, өйткені қазіргі уақытта жердің су ресурстарының ластануы мәселесі өткір тұр.

Диссертациялық жұмыста өсімдік сорбенттерімен суды металл иондарынан тазарту технологиясы ұсынылған. Тазартудан кейін су өз мақсатына сай пайдаланылады немесе табиғи ортаға (өзендер, теңіздер, мұхиттар) жөнелтіледі, ал пайдаланылған биологиялық сорбент кәдеге жаратылады.

АННОТАЦИЯ

С точки зрения технической физики произведена сравнительная аналогия с целью сравнения и применимости технических или технологических процессов, которые можно применить с «переносом» по аналогии при разработке новых аппроксимаций.

Данная дипломная работа посвящена очистке загрязненной воды от ионов тяжелых металлов, так как в настоящее время остро стоит вопрос об загрязнении водных ресурсов Земли.

В данной дипломной работе предложена технология очистки воды от ионов металлов с использованием растительных сорбентов. После очистки вода будет применяться по назначению, либо можно направлять в естественную среду (реки, моря, океаны), а отработанный биологический сорбент утилизировать.

ANNOTATION

From the point of view of technical physics, a comparative analogy was made in order to compare and applicability of technical or technological processes that can be applied with a "transfer" by analogy in the development of new approximations.

This thesis is devoted to the purification of polluted water from heavy metal ions, since the issue of pollution of the Earth's water resources is currently acute.

In this thesis work, a technology for water purification from metal ions using vegetable sorbents is proposed. After purification, the water will be used for its intended purpose, or it can be sent to the natural environment (rivers, seas, oceans), and the spent biological sorbent will be disposed of.

РЕФЕРАТ

Как известно, очищение воды от различных загрязнений является актуальной проблемой для всего человечества. Так как это напрямую влияет на экологию и, соответственно, на жизнь и здоровье человека и других живых организмов. Поэтому, целью данной дипломной работы является использование сорбентов растительного происхождения для очистки воды от некоторых видов загрязнений, о которых будет сказано в работе.

В данной работе представлено: 7 таблиц, 11 иллюстраций и 29 источников.

Ключевые слова: Сорбционные технологии, биологический сорбент растительного происхождения (БСРП), адсорбция, ионы тяжелых металлов, активированный уголь, карбонизация.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

1	Литературный обзор	12
1.1	Проблема загрязнения воды. Виды загрязнений	12
1.2	Сорбция тяжелых металлов	14
1.3	Углеродные сорбционные материалы	16
1.4	Приготовление адсорбента. Технология очистки от тяжелых ионов металлов	19
2	Экспериментальная часть	21
2.1	Приготовление активированных углей на основе растительного сырья	21
2.2	Методы исследования	24
2.2.1	Метод сканирующей электронной микроскопии	24
2.2.2	Метод низкотемпературной адсорбции азота	24
2.2.3	Автоматический ртутный порозиметр	25
3	Результаты и обсуждение	27
3.1	Определение удельной поверхности образцов углеродных материалов Сорбтометр-М.	27
3.2	Исследование физико-химических свойств, полученных нанопористых углеродных сорбционных материалов.	29
3.3	Исследование сорбционных характеристик углеродных материалов	30
4	Охрана труда, радиационная безопасность. Основные условия безопасной эксплуатации производства	34
5	Расчет экономической эффективности разработки	35
	ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ ТЕРМИНОВ, СОКРАЩЕНИЙ	37
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	38

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение воды определяется как наличие в подземных и земных водах токсичных химических веществ и биологических агентов, количество которых превышает естественное содержание и может представлять угрозу для здоровья человека и/или окружающей среды. Кроме того, загрязнение воды бывает из-за химических веществ, попавших в водоемы в результате различной деятельности человека. Любое количество этих химикатов загрязняет воду, независимо от вреда, который они могут нанести здоровью человека и окружающей среде. Для очистки воды от загрязнений существует множество технологий. Среди различных технологий очистки воды и сточных вод процесс адсорбции считается лучшим из-за более низкой стоимости, простой конструкции и простоты эксплуатации.

Актуальность работы. Доступ к безопасной питьевой воде является проблемой как для развитых, так и для развивающихся стран, так как источники чистой воды становятся ограниченными. Во всем мире люди подвергаются воздействию различных заболеваний, передающихся через воду, или отравлению тяжелыми металлами. По этой причине необходимы новые методы очистки воды.

Целью данной дипломной работы является предложение новой и эффективной технологии для очистки воды с помощью биологических сорбентов растительного происхождения.

Научная новизна данной дипломной работы состоит в методике активирования сорбентов с целью увеличения их сорбционных характеристик при очищении воды от ионов тяжелых металлов.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Проблема загрязнения воды. Виды загрязнений

В 21 веке загрязнение воды представляет серьезную угрозу для всей экосистемы Земли. От пагубных последствий загрязнения воды страдают как люди, так и животные и растения. Основными источниками загрязнения воды являются:

1) Радиоактивные вещества — это любое загрязнение, которое излучает радиацию сверх того, что естественным образом выбрасывается в окружающую среду. Они образуются в результате добычи урана, атомных электростанций, производства и испытаний военного оружия, а также в университетах и больницах, которые используют радиоактивные материалы для исследований и медицины. Радиоактивные отходы могут сохраняться в окружающей среде в течение тысячи лет, что делает их утилизацию серьезной проблемой.

2) Загрязнение нефтью и другими промышленными отходами. Подавляющее большинство нефтяных загрязнений в наших морях приходится на потребителей, включая нефть и бензин, которые ежедневно используются из миллионов автомобилей. В море разливы нефти из танкеров составляют около 10 процентов нефти в водах по всему миру, в то время как регулярная деятельность судоходной отрасли — как в результате легальных, так и незаконных сбросов — составляет около одной трети. Тяжелые металлы и другие загрязняющие вещества в воде могут оказывать неблагоприятное воздействие и делать ее непригодной для использования. Среди тяжелых металлов, таких как: ртуть (Hg), свинец (Pb), хром (Cr), уран (U), селен (Se), цинк (Zn), мышьяк (As) и кадмий (Cd), являются чрезвычайно токсичными и канцерогенными металлами, которые вызывают тревожные последствия для окружающей среды.

3) Сельскохозяйственный сектор не только является крупнейшим потребителем мировых ресурсов пресной воды, при этом на сельское хозяйство и животноводство приходится около 70 процентов запасов поверхностных вод Земли, но, также, является серьезным загрязнителем воды. Во всем мире сельское хозяйство является основной причиной загрязнения воды. Каждый раз, когда идет дождь, удобрения, пестициды и отходы животноводства с ферм и животноводческих ферм смываются в водоемы.

4) Сточные воды. Сточные или канализационные воды поступают из наших раковин, душевых и туалетов, а также в результате коммерческой, промышленной и сельскохозяйственной деятельности. Этот термин также включает ливневые стоки, которые возникают, когда ливневые дожди переносят дорожные соли, масло, химикаты и мусор с непроницаемых поверхностей.

Для решения этой проблемы были разработаны и успешно испытаны различные методы[1-2], такие как химическое осаждение, адсорбция и др.

Доказано, что адсорбция является одним из наиболее эффективных и превосходных подходов благодаря широкому диапазону адаптируемости и простой конструкции. С внедрением нанотехнологий и ему подобные были разработаны различные адсорбенты для удаления из воды загрязняющих веществ, таких как тяжелые металлы, сточные воды и другие органические отходы. Предлагается использование натуральных и недорогих сорбентов, что представляет большой интерес в связи с простотой процесса и потенциальной эффективностью. Сорбенты природного происхождения обладают достаточно высокой сорбционной емкостью, при этом их стоимость относительно невелика. Они доступны особенно в тех случаях, когда требуется очистка в отдаленных районах, где могут применяться эти сорбенты. Благодаря высоким адсорбционным свойствам и высокой водоудерживающей способностям БСРП эффективно используются для очистки воды от органических и неорганических примесей. Уникальные свойства растительных сорбентов отличаются специфическими структурными особенностями и уникальной ионообменной способностью.

В данной дипломной работе представлена технология очистки воды от тяжелых металлов и радиоактивных нуклидов с помощью биологических сорбентов растительного происхождения по аналогии с урановым производством.

1.2 Сорбция тяжелых металлов

Вода является самым жизненно необходимым и важным ресурсом для жизни на Земле. Но развитие цивилизации, рост населения и индустриализация привели к постоянному снижению количества доступных водных ресурсов. Таким образом, создается ситуация, при котором около 700 миллионов человек не имеют доступа к чистой воде из-за опасных загрязнителей, таких как тяжелые металлы (ТМ), органические материалы и радиоактивные частицы[3]. В воде распространенными опасными ионами, вызывающие проблемы со здоровьем, являются нефть, ТМ, органические пестициды и радионуклиды[4]. Ежегодно образуется большой объем загрязненных вод в различных промышленных сегментах, таких как металлургия, горнодобывающая промышленность (начиная с разведки перспективных площадок и заканчивая переработкой и очисткой полезных ископаемых)[5]. Около двух миллионов тонн сельскохозяйственных, бытовых и промышленных отходов сбрасывается в водные ресурсы во всем мире, ежедневно вызывая серьезные проблемы для здоровья и смертность около 14 тысяч человек.

В настоящее время увеличение количества ТМ в водных ресурсах привлекает все больше внимания, особенно в связи с тем, что значительное количество предприятий сбрасывают металлосодержащие отходы в пресную воду без какой-либо соответствующей обработки[6]. В результате, очистка воды стала ключевой проблемой. Существуют различные традиционные

методы, разработанные для извлечения ионов ТМ и улучшения качества очищенных сточных вод[7], которых включают в себя: обратный осмос[8], адсорбцию[9], химическое осаждение, коагуляция[10] и ионный обмен[11]. Из которых адсорбция является эффективным и экономичным методом извлечения ТМ. Из-за различных трудностей, связанных с технологическими и экономическими направлениями, некоторые методы очистки сточных вод обычно используются для обработки отходов для нескольких отраслей промышленности. Независимо от их доступности, эти методы имеют некоторые ограничения, такие как низкая эффективность, высокая стоимость и сложность процесса[12]. Оценка сорбционного метода с другими технологиями водоочистки по порядку экономичности: сорбция > выпаривание > аэробный метод > анаэробный метод > ионообменный > электродиализ > микро- и ультрафильтрация > обратный осмос > осаждение > дистилляция > окисление > экстракция растворителем[13]. Адсорбционный метод в основном используется для отделения различных биоразлагаемых и неразлагаемых загрязняющих веществ из сточных вод благодаря его низкой стоимости эксплуатации, повышенной эффективности и простой конструкции[14]. Процесс адсорбции обычно рассматривают как хемосорбцию и физическую сорбцию. При физической сорбции адсорбат держится на поверхности адсорбента силами Ван-дер-Ваальса и характеризуется обратимой адсорбцией с минимальными значениями энтальпии около 20 кДж/моль, минимальной температурой (ниже критической), многослойная адсорбция и минимальная энергия активации. Во время хемосорбции адсорбат держится на адсорбенте посредством электростатического притяжения или ковалентной связи и характеризуется необратимой адсорбцией с повышенной энтальпией адсорбции 200 кДж/моль, монослойной адсорбцией, повышенной энергией активации и более сильными электростатическими силами, такими как ковалентная химическая связь, которая играет ключевую роль в процессе адсорбции. При хемосорбции длина связи короче и хорошую энергию связи[15]. В процессе адсорбции основные факторы: температура, природа сорбата и сорбента, наличие других загрязняющих веществ, а также экспериментальные условия, такие как: pH, время контакта, размер частиц, температура и концентрация загрязняющих веществ. Способность адсорбента сорбировать ТМ во многом определяется активными центрами на поверхности адсорбента. Основным механизмом сорбции ионов ТМ является физическая сорбция, ионный обмен и электростатическое взаимодействие[16].

1.3 Углеродные сорбционные материалы

Полезные свойства активированного угля известны с древних времен. В 1500 г. до н.э., когда египтяне использовали древесный уголь как адсорбент в лечебных целях и в качестве очищающего средства. В 420 г. до н.э. было замечено, что Гиппократ присыпал раны порошком древесного угля, чтобы

перекрыть их. Древние индуистские общества очищали воду путем фильтрации через древесный уголь. В 1773 году шведский химик Карл Вильгельм Шееле впервые наблюдал адсорбцию газов на древесном угле. Несколько лет спустя активированный уголь начали использовать в сахарной промышленности в качестве обесцвечивающего агента для сиропа.

В начале 20 века в Германии был построен первый завод по промышленному производству активированного угля для использования в сахарной промышленности. Много заводов появилось в начале XX века для производства активированного угля. Во время Первой мировой войны активированный уголь использовался в противогазах для защиты от вредных газов и паров.

Сегодня активированный уголь используется для обесцвечивания фармацевтических и пищевых продуктов, в качестве устройств для контроля загрязнения воздуха промышленными и автомобильными выхлопами, для химической очистки и в качестве электродов в батареях. Во всем мире производится 500 000 тонн активированного угля в год [17-22]. 80% этого количества используется для жидкофазных применений, а 20% — для твердофазных применений. Применение углерода показано на рисунке 1.

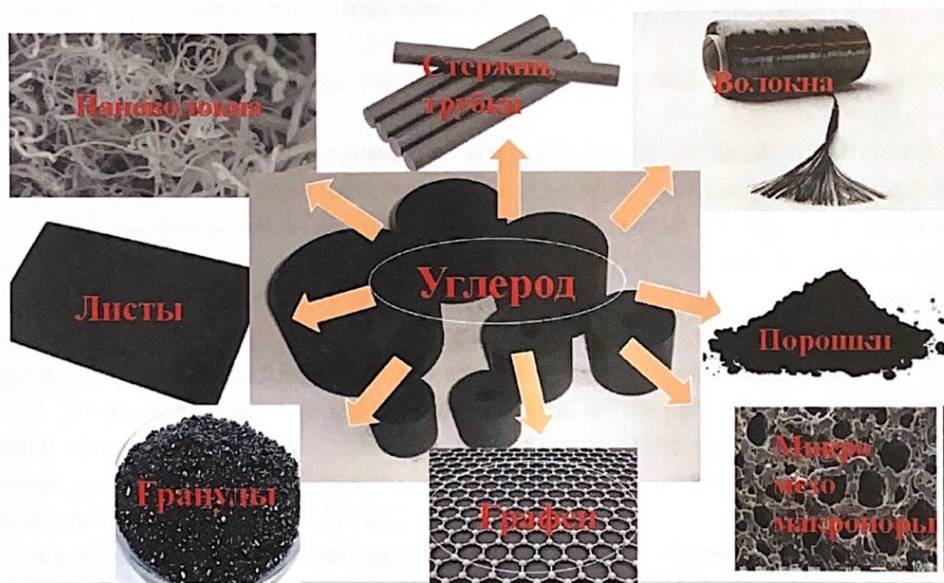


Рисунок 1 – Применение углеродных материалов

Активированный уголь (АУ) — уникальный материал с его прекрасной способностью к адсорбции из газовой и жидкой фаз. Она играет важную роль для получения чистых материалов, включая водоочистку, а также сепарацию и очистку в химической и смежных отраслях промышленности. В этих направлениях он проявляет замечательную эффективность, поэтому мировое производство составляет более миллиона

тонн в год, при этом используется около 2 миллионов тонн. В целом АУ используется для трех основных целей:

1. АУ преимущественно используется для адсорбции в жидкой фазе. Широкий диапазон использования АУ:

- обработка питьевой воды для улучшения вкуса, запаха и цвета, включая удаление хлорированных соединений и других летучих органических соединений;
- очистка подземных вод от загрязнений, поступающих с заброшенных объектов тяжелой промышленности;
- очистка как промышленных, так и коммунальных сточных вод;
- добыча полезных ископаемых требует очистки воды, адсорбции ионов металлов (золота и других металлов), адсорбции избыточных флотореагентов и адсорбции природного органического вещества;
- в фармацевтике, в том числе очистка технической воды, использование с бродильными бульонами;
- в пищевой промышленности и производства напитков для удаления цвета и неприятных вкусов;
- в химической чистке для очистки растворителей;
- в гальванических производствах для очистки сточных вод, содержащих Pb, Cr и др.;
- бытовая очистка воды, чистка аквариумов и использование в печно-вытяжных шкафах;
- сахарная промышленность и производство подсластителей в качестве обесцвечивающих веществ для производства белого сахара и т.д.

2. АУ в различных формах (гранулированный, экструдированный, волокнистый) используется для получения чистых газов в химической промышленности, для снижения загрязняющих газов до очень низких концентраций, для защиты от ядовитых газов, в кондиционировании воздуха, для разделения газов в смесях с помощью просеивания и т. д.

3. Углеродные материалы используются в гетерогенном катализе как прямые катализаторы или как носители катализатора. Каталитические частицы могут быть размещены в порах для обеспечения необходимой каталитической конверсии[23-25].

Активированный уголь представляет собой микрокристаллическую форму углерода с очень высокой пористостью и площадью поверхности. Его химическая структура позволяет ему селективно адсорбировать органические материалы и другие неполярные соединения из газовых или жидких фаз.

Активированный уголь стал одним из наиболее технически важных и наиболее широко используемых адсорбентов из-за его высокой адсорбционной способности. Существующая технология требует очень большого производства активированного угля с соответствующими характеристиками для каждого конкретного применения. Как правило, активированный уголь, который используется в любом из наиболее

распространенных направлений применения, должен иметь достаточную адсорбционную способность, химическую чистоту, механическую прочность и т. д.

Кроме того, все эти характеристики должны сосуществовать с низкой себестоимостью производства. Активированный уголь получают путем тщательно контролируемого процесса дегидратации, карбонизации и окисления органических веществ. Его можно приготовить для исследования в лаборатории из большого количества материалов. Однако наиболее часто в коммерческой практике используются торф, уголь, бурый уголь, древесина и побочные продукты сельского хозяйства, такие как скорлупа кокосовых орехов, миндальная скорлупа, рисовая шелуха и т. д.

Пиролиз исходного материала в безвоздушном пространстве и без добавления реагента обычно приводит к неактивному материалу с удельной поверхностью порядка нескольких $\text{м}^2/\text{г}$ и низкой адсорбционной способностью. Уголь с большой адсорбционной способностью можно получить, активируя карбонизированные продукты реактивным газом. Большая часть активированного угля, используемого во всем мире, производится путем активации паром (физической активации). В этом процессе карбонизированный продукт реагирует с водяным паром при температуре выше 900°C .

Другая процедура, используемая в производстве активированного угля, включает использование химических активирующих агентов перед стадией карбонизации. Наиболее часто используемыми активирующими агентами являются фосфорная кислота, хлорид цинка, соли натрия и магния и т. д. Химические агенты действуют как дегидратирующие вещества и могут ограничивать образование смол при карбонизации. Химическую активацию обычно проводят при более низких температурах, чем простой пиролиз и процесс активации паром. Производство при более низких температурах способствует развитию пористой структуры, так как в этих условиях образуются элементарные кристаллиты меньших размеров[26-27].

Большая часть доступной площади поверхности активированного угля неполярна по своей природе. Однако в процессе производства взаимодействие поверхности с кислородом приводит к образованию специфических активных центров, придающих поверхности слабополярный характер. Активированный уголь является одним из наиболее часто используемых адсорбентов во многих промышленных применениях из-за его адсорбционной способности. В данном исследовании изучалось производство активированного угля из скорлупы грецкого ореха и исследовано качество продукции. Углеродные адсорбенты имеют тенденцию быть гидрофобными и органофильными[28-29].

1.4 Приготовление адсорбента. Технология очистки от тяжелых ионов металлов

Прекурсор активного углеродного материала может быть получен путем сбора свежих овощей, фруктов или растений. Используемые БСРП подвергаются сушке на воздухе и тщательно промываются перед ополаскиванием деионизированной водой. Промытые БСРП затем сушатся в печи в течение нескольких часов при 100°C. Далее их измельчают путем шаровой мельницы с помощью лабораторной молотковой мельницы для получения тонкого порошка. Позднее объемный порошкообразный материал фракционируют на частицы различного размера с использованием лабораторных сит. В результате получаем частицы различного малого диаметра в диапазоне от 38 до 150 мкм, из которых в дальнейшем будут использованы частицы среднего размера (около 75 мкм) в производстве активного углеродного материала. Затем порошкообразную форму хранят в эксикаторе до дальнейшего применения.

Исследования на адсорбционные свойства проводятся для оценки эффективности огурцов (биоадсорбента) для удаления тяжелых металлов (в том числе AsIII) из водного раствора методом периодической адсорбции. Эксперименты по периодической адсорбции проводятся в пластиковых бутылках путем встряхивания постоянной массы адсорбента заданного размера со стандартными растворами тяжелых металлов (один из видов). Каждую колбу запечатывают и перемешивают (200 об/мин) с помощью механического лабораторного шейкера для достижения равновесного состояния материала. После установления равновесного состояния образцы фильтруются и анализируются различными методами. Основные параметры в процессе: pH, концентрация раствора, масса адсорбента, время контакта и температура.

Технологический процесс очищения воды показан на рисунке 2.

Процент удаления вещества (если брать 1 тяжелый металл в растворе) в растворе рассчитывается по формуле (1):

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100\% \quad (1)$$

где: R — процент (%) удаления;

а C_0 и C_e — начальная и равновесная концентрации аналита соответственно.

Количество металла, адсорбированного адсорбентом, рассчитывается по разности количества металла, добавляемого к БСРП, и содержания металла в растворе (формула (2)):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} * V \quad (2)$$

где q_e — поглощение металла (мг^{-1});
 C_0 и C_e — начальная и равновесная концентрация металла (мг/л);
 V — объем раствора (мл);
 M — масса адсорбента (г).

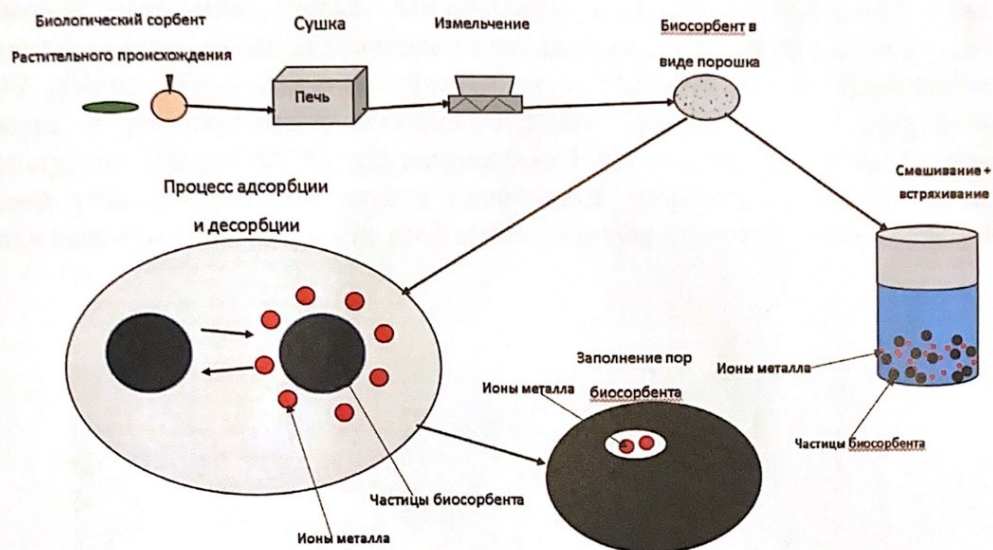


Рисунок 2 - Схема технологического процесса очистки воды

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Приготовление активированных углей на основе растительного сырья

В работе проведена серия экспериментов для наблюдения физико-химической активации сырья. Физическую активацию образцов сырья проводили во вращающемся реакторе из нержавеющей стали объемом 0,5 дм³ при 19 об/мин. Карбонизацию проводили в горизонтальной пиролизной установке с регулируемым электрообогревом (рисунок 3) в диапазоне температур от 400 до 900°C, длительностью 1 час после карбонизации при заданной температуре. Для опыта измельчали скорлупу грецкого ореха, выделяя просеиванием продукта дробления рабочую фракцию диаметром 2-4 мм.



Рисунок 3 – Установка для карбонизации растительного сырья

Процесс активации сырья.

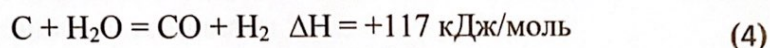
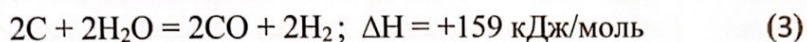
Активированный уголь (АУ) получают с помощью синтеза. Пористость углерода, первоначально полученного путем карбонизации, недостаточно развита для многих видов применений, и требуется улучшение свойств. Это делается несколькими способами, включая создание дополнительной пористости, расширение существующей пористости, изменение пористой поверхности, а также изменение самого процесса карбонизации. Есть два промышленных процесса, используемых для максимизации адсорбционного потенциала углеродсодержащего материала.

Физическая активация сырья

Термическая или физическая активация представляет собой процесс селективного удаления отдельных атомов углерода. Физическую активацию

проводят с помощью углекислого газа, либо водяного пара, либо смесей этих двух газов. Атомы углерода могут быть удалены из пористого углерода путем газификации с использованием диоксида углерода или водяного пара, обычно при 800-900°C, в соответствии со следующими стехиометрическими уравнениями, уравнением I и II.

Активация углекислым газом и паром дает уголь с различной пористостью.



Химическая активация

Химическая активация представляет собой процесс карбонизации и добавления таких активаторов, как фосфорная кислота (H_3PO_4). Механизмы этих активаций заключается в том, что фосфорная кислота химически объединяется в лигноцеллюлозных структурах. Избирательного удаления атомов углерода не происходит, так как при физической активации и карбонизации выходы улучшаются.

Поскольку некоторые промышленные адсорбционные процессы требуют «тонкой настройки» пористости угля, можно комбинировать процессы термической и химической активации для получения желаемого активированного угля.

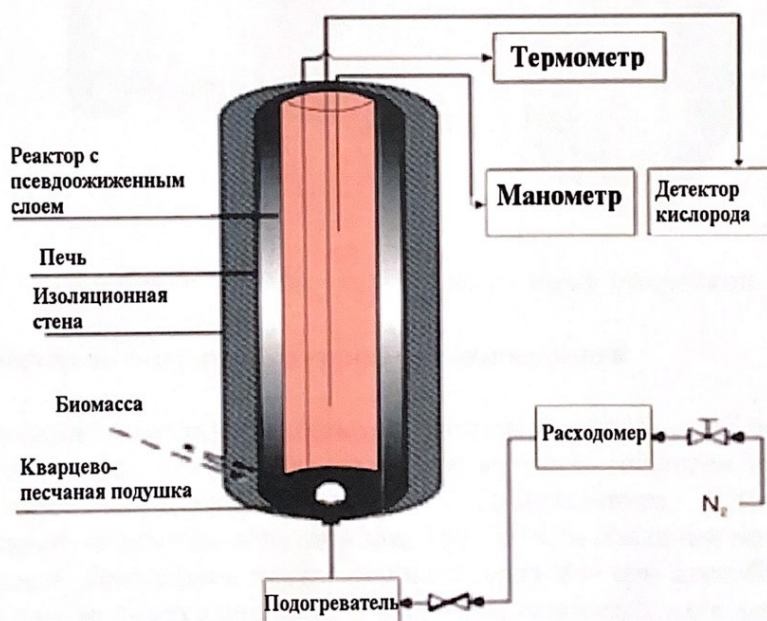


Рисунок 4 – Установка для химической активации растительного сырья

2.2 Методы исследования

2.2.1 Метод сканирующей электронной микроскопии

Исследования морфологии поверхности полученных образцов проводились на микроскопе JEOL JSP 5410 с напряжением 30 кВ, рисунок 5.

Образцы закрепляли на медном держателе токопроводящим клеем или лентой. Предварительно на поверхность образца в специальной вакуумной установке Zeiss Sigma наносился тонкий токопроводящий слой платины толщиной 4 нм для устранения зарядовых эффектов с помощью эмиссионной пушки РЭМ с ускоряющим потенциалом 5 кВ.



Рисунок 5 – Сканирующий электронный микроскоп

2.2.2 Метод низкотемпературной адсорбции азота

Информацию о микромезопористой текстуре (площадь от 17 до 3000 $\text{м}^2/\text{г}$) образцов углеродных материалов получали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Autosorb 1 (Quantachrome, США) после предварительной обработки образцов при 150-200°C и давлении менее 0,001 рт.ст., рисунок 6. Далее были проведены измерения изотерм адсорбции азота при температуре жидкого азота 77 К, в диапазоне относительных давлений от 0,005 до 0,991 и их стандартная обработка по теории БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) для расчета общей удельной поверхности; на модели Баррета-Джойнера-Халенда, принятие условной модели цилиндрических пор для

расчета объема мезопор ($V_{\text{мезо}}$) и среднего диаметра пор ($d_{\text{ср}}$); по методу Дубинина-Радушкевича (ДР) для расчета объема микропор с принятием моделей щелевых/цилиндрических пор для расчета удельной поверхности и объем пор. Точность метода составляет 10%.

2.2.3 Автоматический ртутный порозиметр

Пористую структуру активированных угольных материалов исследовали с помощью ртутного порозиметра PoreMaster (Quantachroe Instruments, США), рисунок 7.



Рисунок 6 – Устройство низкотемпературной адсорбции азота Autosorb-1



Рисунок 7 – Устройство PoreMaster с ртутным порозиметром

Работа всех ртутных порозиметров основана на принципе, согласно которому нереакционноспособная, несмачивающая жидкость не проникнет в мелкие поры до тех пор, пока не будет приложено достаточное давление, чтобы вызвать ее проникновение. Связь между приложенным давлением и диаметром пор, в которые будет проникать ртуть, определяется уравнением Уошберна:

$$x = \frac{(-4\gamma \cos \theta)}{P} \quad (5)$$

где P — приложенное давление;

D — диаметр поры;

γ — поверхность натяжение ртути (480 дин см-1);

θ — краевой угол между ртутью и стенкой поры, обычно принимаемый равным 140° .

Мониторинг объема внедренной ртути в зависимости от давления позволяет получить распределение размера/объема пор по уравнению Уошберна.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Определение удельной поверхности образцов углеродных материалов Сорбтометр-М.

Суть метода термодесорбции заключается в том, что смесь аргона с газом-носителем гелия при поглощении аргоном образца охлаждают до температуры жидкого азота. Охлаждение снижает концентрацию аргона в смеси, протекающей через измерительную ячейку-детектор, который регистрирует пик адсорбции потенциометром и отмечает его на графике. После определения адсорбционного равновесия образец нагревают до комнатной температуры. Концентрация аргона в результате десорбции увеличивается, и это изменение концентрации фиксируется на диаграмме в виде пика десорбции, направленного в противоположную сторону по отношению к пику адсорбции. Площади полученных пиков пропорциональны, соответственно, адсорбционному и десорбционному количеству аргона. Расчет удельной поверхности образца производится по площади пика десорбции, как бы менее размытого, с использованием градуировочного графика, построенного в координатах: площадь пика, относящаяся к навеске, удельная поверхность адсорбции, м²/г.

В работе исследовали удельную поверхность образца, полученного парогазовой и химической (фосфорной кислотой) активацией. В табл. 1 приведены данные, полученные прибором «Сорбтометр-М».

Таблица 1 – Данные по удельной поверхности образцов углеродных материалов

Образец	Масса образца, г	Удельная площадь поверхности (м ² /г)	Объем пор (см ³ /г)
Скорлупа грецкого ореха	0.0534	216.623	0.028

Характеристики неактивированного материала представлена в табл. 2.

Таблица 2 – Удельная поверхность и сорбционная емкость неактивированного углеродного материала

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер пор, м ² /г	Сорбционная емкость, см ³ /г
Скорлупа грецкого ореха	0.32	1.714	0.07

Условия процесса активации углеродных материалов были подобраны таким образом, чтобы после активации углеродный материал имел большую площадь поверхности и сохранял высокую механическую прочность. Ранее было установлено, что обработка углеродных материалов неорганическими активирующими реагентами приводит к увеличению их удельной поверхности до 1000 м²/г. Изменение количества активирующего реагента и повышение температуры активации до 950°C приводит к тому, что реакция карбонизации протекает одновременно с окислением материала. Совместное влияние двух процессов приводит в дальнейшем к росту удельной поверхности до 1200-2100 м²/г (табл. 3), однако снижает механическую прочность образцов.

Таблица 3 – Удельная поверхность образцов активированного угля

Т°С	Образец	Удельная поверхность, м ² /г
650	Скорлупа грецкого ореха	676.929

Таблица 4 – Характеристики процесса карбонизации

Сорбент	Температура Т, °С	Химактиватор	Соотношение сорб/активатор
Скорлупа грецкого ореха	25	-	-
Скорлупа грецкого ореха	500	H ₃ PO ₄	1:2
Скорлупа грецкого ореха	600	H ₃ PO ₄	1:2
Скорлупа грецкого ореха	800	H ₃ PO ₄	1:2

Характеристики углеродных материалов после активации приведены в табл. 6.

При термической активации СГО наблюдается увеличение удельной поверхности с повышением температуры.

Таблица 5 – Характеристики углеродных материалов после активации

Образец	Масса образца, г	Удельная площадь поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$)
СГО: H_3PO_4 - 500 (1:2)	2099	311
СГО: H_3PO_4 - 600 (1:2)	1200	237
СГО: H_3PO_4 - 800 (1:2)	1652	345

3.2 Исследование физико-химических свойств, полученных нанопористых углеродных сорбционных материалов

Для выявления морфологических и структурных особенностей углеродных материалов использовали метод электронной микроскопии. Исследования проводились на микроскопе JEOL JSP 5410, FEI со встроенной системой энергодисперсионного микроанализа.

Как видно на рисунке 8, все образцы углеродных материалов имеют неровную и шероховатую поверхность с высокопористой структурой.

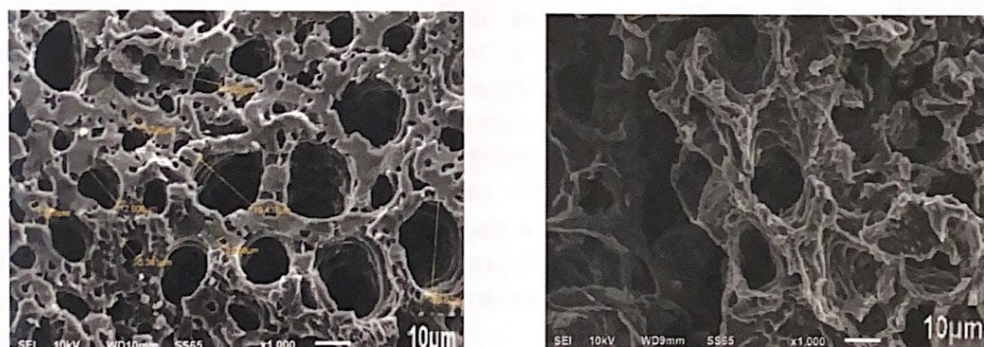


Рисунок 8 – Электронные микрофотографии образцов углерода из СГО, обработанных в фосфорной кислоте в соотношении 1:2 (а) при 600°C , (б) при 800°C

Таблица 6 - Результаты элементного анализа образца скорлупы грецкого ореха

Температура карбонизации, активирующий агент	C, %	O2, %	Si, %	Mg, %	S, %	K, %	P, %	Ca, %	Al, %
Скорлупа грецкого ореха	57,54	39,5	0,60	0,16	0,98	0,80	-	1,62	-
500°C, H ₃ PO ₄	88,84	7,23	-	-	-	-	3,93	-	-
800°C, H ₃ PO ₄	91,11	6,11	0,28	-	-	1,21	-	3,71	-

3.3 Исследование сорбционных характеристик углеродных материалов

Одной из задач работы был контроль сорбционных характеристик получаемых материалов, а именно объема мезопор по данным ртутной порометрии, характера изотерм адсорбции азота и распределения пор по размерам, площади поверхности, объема и среднего диаметра пор.

В ходе работы были синтезированы образцы активированного угля из скорлупы грецкого ореха. Образцы СГО-500, СГО-600 и СГО-700 были получены карбонизацией в токе аргона в течение 1 часа при температурах 500, 600, 800 °С соответственно. На рисунке 9 показан график распределения пор по размерам образцов из скорлупы грецкого ореха при 800°C по данным ртутной порометрии.

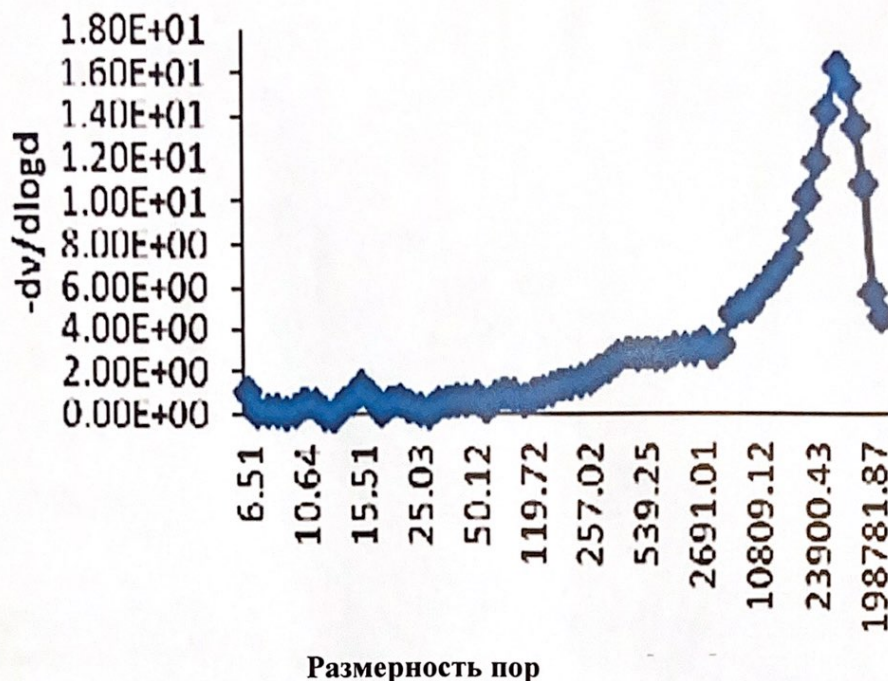


Рисунок 9 – Распределение пор по размерам образцов из скорлупы грецкого ореха при 800°C по данным ртутной порометрии

Из представленных кривых распределения пор по размерам (рисунок 9) следует, что образец, полученный из обугленной скорлупы грецкого ореха методом физической активации, имеет большее количество мезопор.

Дальнейшее исследование пористых образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на лучших карбонизированных образцах.

По данным ртутной порозиметрии во всех образцах углеродных материалов, полученных из скорлупы грецкого ореха, наблюдаются пики в диапазоне распределения пор от 6 до 70 нм, что указывает на мезопористость материалов, хотя значительное количество пор приходится на диапазон 70 до 100 нм для образца СГО-500.

По методу адсорбции азота приходится наибольшее количество пор, приходящихся на мезопоры, о чем свидетельствуют результаты измерений поверхности порового объема и форма петли гистерезиса образующихся изотерм.

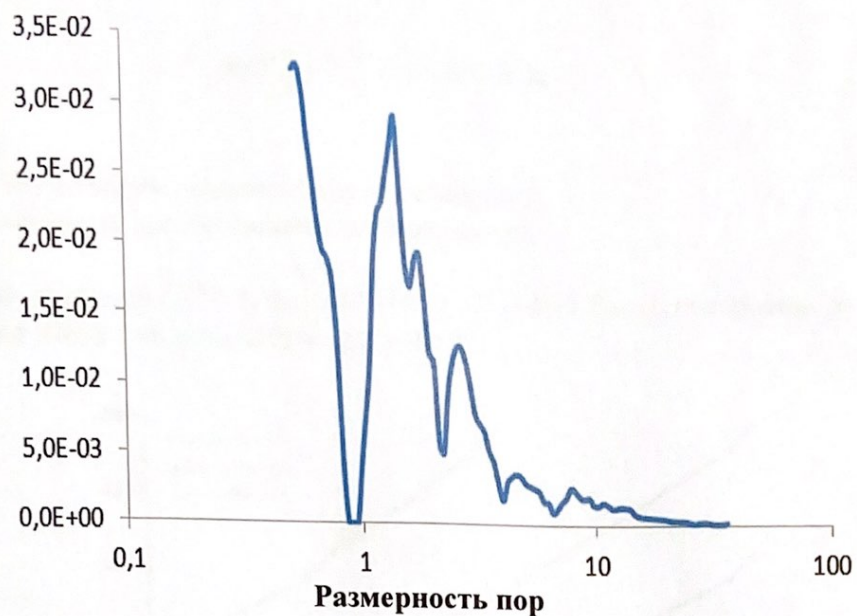


Рисунок 10 – Распределение пор по размерам образцов из скорлупы грецкого ореха при 600°C по данным ртутной порозиметрии

Расчет изотермы адсорбции сорбентов производится по формулам изотерм Ленгмюра (6), (7) и Френдлиша (8), (9):

$$\frac{X}{M} = \frac{K \cdot b \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e}, \quad (6)$$

$$\frac{1}{X/M} = \left(\frac{1}{K \cdot b} \right) * \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{b}, \quad (7)$$

где:

X – масса адсорбированного вещества; (мг)

M – масса адсорбента (разность начального и конечного количества); (гр)

K – константа равновесия;

b – константа, представляющая покрытие монослоя на единицу массы адсорбента, (мг/гр);

C_e – равновесная концентрация, (мг/л).

$$\frac{X}{M} = k * C_e^{1/n}; \quad (8)$$

$$\ln \left(\frac{X}{M} \right) = \frac{1}{n} * \ln C_e + \ln k, \quad (9)$$

где:

k - коэффициент мощности по Фрейндлиху;

n - параметр интенсивности по Фрейндлиху.

Для образцов СГО-500, СГО-600 и СГО-800 были построены изотермы адсорбции азота, как показано на рисунке 11.

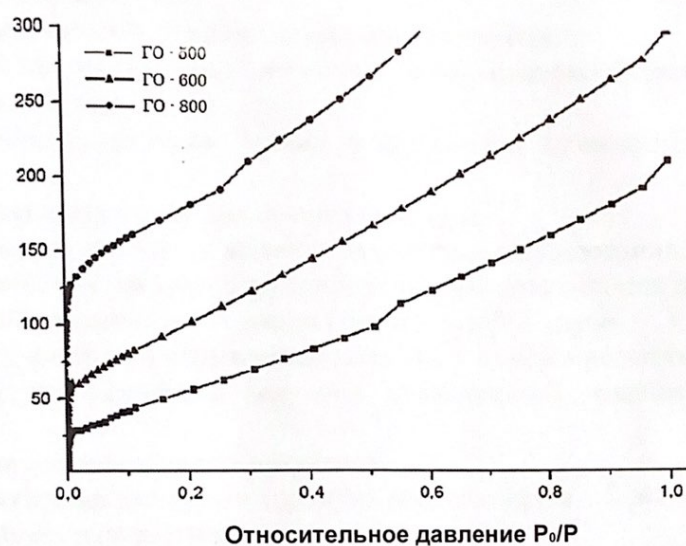


Рисунок 11 – Изотермы адсорбции и десорбции азота образцами

4 Охрана труда, радиационная безопасность. Основные условия безопасной эксплуатации производства

Безопасные условия труда на производстве определяются должностными инструкциями, инструкциями по технике безопасности с учётом особенностей работы на каждом переделе. Все работы должны выполняться в строгом соответствии с технологическим регламентом и рабочими инструкциями.

Правилами внутреннего распорядка регламентируется пребывание персонала на рабочих местах, пребывание посторонних лиц на рабочих местах категорически запрещается.

К опасным производственным факторам относятся:

- опасность поражения химически агрессивными веществами и их растворами (серная кислота и т.д.);
- опасность отравления парами и аэрозолями химически агрессивных веществ;
- опасность поражения электрическим током;
- наличие вращающихся частей и механизмов оборудования;
- наличие оборудования и трубопроводов, работающих под давлением;
- опасность термических ожогов горячей водой и паром;
- работа с пожаро- и взрывоопасными жидкостями и веществами.

К числу специфических факторов, оказывающих вредное воздействие, относятся:

- наличие ионизирующего излучения;
- радиоактивный газ радон (продукт распада радия - 226) в атмосфере и дочерние продукты его распада;
- запыленность и загазованность радиоактивными веществами семейства урана, находящимися в атмосфере в виде пыли и аэрозолей.

Ввиду перечисленных факторов и по характеристике процесса, производство относится к вредным.

Все работники обеспечиваются спецодеждой, индивидуальными средствами защиты, бытовыми помещениями, расположенными в АБК. В состав АБК входят: помещение для чистой одежды, спец. одежды, душевые, столовая, прачечная, помещение дозиметрического контроля и ряд других помещений.

5 Расчет экономической эффективности разработки

Экономическая эффективность разработки определяется соотношением результатов деятельности, в данном случае использования биологических сорбентов, и затрат на данный материал.

Необходимо отметить, что себестоимость сорбентов растительного происхождения многократно дешевле синтетических аналогов зарубежного производства, что дает колоссальную экономическую эффективность, которая представлена в таблице 6. Эффективность заключается в снижении затрат на приобретение используемых сорбентов для будущего производства. В сравнении, 1 тонну ионообменного сорбента можно приобрести по средней цене на рынке – 6.500.000 тенге за одну тонну, а себестоимость 1 тонны биологического сорбента (скорлупы грецкого ореха) стоит – 500.000 тенге. Наглядно показано, что эффективность использования предложенного в данной работе материала в 13 раз выше, чем ионообменных сорбентов.

Другим видом эффективности использования материала является – доступность. Производства ионообменных смол в Казахстане отсутствуют, то есть, есть необходимость привозить зарубежную продукцию. Биологический сорбент же является доступным материалом как для производства, так и для обычного человека.

Таблица 7 - Сравнение стоимостей видов сорбентов

Вид сорбента	Сравнение стоимостей видов сорбентов	
	Синтетический сорбент зарубежного производства	Биологический сорбент растительного происхождения
Стоимость сорбента, тг за т	6 500 000 тенге за 1 тонну	500 000 тенге за 1 тонну
Эффективность, соотношение стоимостей	$6.500.000 \text{ тг.} / 500.000 \text{ тг.} = 13 \text{ раз}$	

Актуальной перспективой в будущем является разработка завода по получению чистой воды на основании сорбционных технологий с применением БСРП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен литературный обзор на тему источников загрязнения вод и применения сорбентов для ее очистки.

В работе были исследованы сорбенты на основе активированной скорлупы грецкого ореха и рассмотрена возможность применения обезвоженных овощных культур для применения в очистке воды.

Исследованы характеристики полученных сорбентов приготовленных при химической и физической активации скорлупы грецкого ореха.

Произведенный расчет изотермы адсорбции активированной скорлупы грецкого ореха при физической активации показывает на увеличение сорбционных свойств при повышении температуры.

Произведен расчет размерности пор активированной скорлупы грецкого ореха активированной в азотной кислоте и обработанной при температуре 800 С, который показал на формирование средней пористости материала 6-70 нм.

В процессе работы была предложена новая концепция очищения воды от тяжелых ионов металлов и радиоактивной воды с применением адсорбционных технологий на основании БСРП. Преимущества этих биоадсорбентов в том, что они требуют меньше времени на приготовление, легкодоступны и дешевые.

Использование растительных материалов (растения, овощи, фрукты) в качестве биоадсорбентов также уменьшит количество отходов, которые обычно выбрасываются в окружающую среду, и не повлияют на экологию. А в случае очистки радиоактивной воды эти сорбенты могут быть безопасно захоронены.

ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ ТЕРМИНОВ, СОКРАЩЕНИЙ

1. БСРП - биологический сорбент растительного происхождения
2. ТМ – тяжелые металлы
3. АУ – активированный уголь
4. СГО – скорлупа грецкого ореха

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

- 1 Bueno, P.D.L.C.; Gillerman, L.; Gehr, R.; Oron, G. Nanotechnology for sustainable wastewater treatment and use for agricultural production: A comparative long-term study. *Water Res.* 2017, 110, 66–73.
- 2 Salgot, M.; Folch, M. Wastewater treatment and water reuse. *Curr. Opin. Environ. Sci. Health* 2018, 2, 64–74.
- 3 S. Fiyadh et al. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. 2019, 4, 21-42.
- 4 Leila Ouni, Ali Ramazani, Saeid Taghavi Fardood. An overview of carbon nanotubes role in heavy metals removal from wastewater. 2019, 42, 32-45.
- 5 Irene García Díaz, Felix A. López, Francisco Jose Alguacil. Carbon Nanofibers: A New Adsorbent for Copper Removal from Wastewater. 2018, 32, 21-23.
- 6 Vhahangwele Masindi, Khathutshelo Muedi. Environmental Contamination by Heavy Metals. 2018, 3, 54-87.
- 7 Ahmad Kabbani, Hanafy M. Holail, Imtithal Sheet. Removal of Heavy Metals Using Nanostructured Graphite Oxide, Silica Nanoparticles and Silica/ Graphite Oxide Composite. 2014, 1, 10-15.
- 8 Algureiri, A., Abdulmajeed, Y., 2016. Removal of heavy metals from industrial wastewater by using RO membrane. *Iraqi J. Chem. Petroleum Eng.* 17 (4), 125-136.
- 9 Uyiosa Osagie Aigbe, Wei Hua Ho, Arjun Maity, Vijaya Srinivasu Vallabhapurapu. Removal of hexavalent chromium from wastewater using PPy/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite influenced by rotating magnetic field from two pole three-phase induction motor. 2018, 5, 43-64.
- 10 Elochukwu Agudosi, Ezzat Chan Abdullah, Mubarak N Mujawar, Enemona David Abutu. Pilot study of in-line continuous flocculation water treatment plant. 2018.
- 11 Tawfik A. Saleh, Vinod K Gupta. Processing Methods, Characteristics and Adsorption Behavior of Tires Derived Carbons: A Review. 2014.
- 12 Tahoona. Effective Heavy Metals Removal from Water Using Nanomaterials. 2020.
- 13 Santhosh C., Venugopal Velmurugan, George Jacob, Amit Bhatnagar. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. 2016.
- 14 Bankole Mercy Temitope. A. S. Abdulkareem, Alhassan Mohammed, W. D. Roos. Selected Heavy Metals Removal From Electroplating Wastewater by Purified and Polyhydroxybutyrate Functionalized Carbon Nanotubes Adsorbents. 2019.
- 15 Himanshu Patel. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. 2019.

16 Shuaizhong Zhang, Chengzhen Liu, Yongkai Yuan, Minghao Fan, Dandan Zhang, Dongfeng Wang, Ying Xu. Selective, highly efficient extraction of Cr(III), Pb(II) and Fe(III) from complex water environment with a tea residue derived porous gel adsorbent. 2020, 3, 63-72.

17 Дубинин М.М. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. – М., 1978. – С. 4-22.

18 Aygun A., Yeniso-Karakas S., Duman I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties // Micropor. Mesopor. Mater. – 2003. – Vol. 66. – P. 189-195.

19 Guo Y., Yang S., Yu K., Zhao J., Wang Z., Xu H. Carbon materials for advanced // Materials Chemistry and Physics. – 2002. – № 74. – P. 320.

20 Daud W.M., Ali W.S. Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell // Bioresour. Technol. - 2004. - № 93. - P. 63-69.

21 Benaddi H., Bandosz T.J., Jagiello J., Schwarz J.A., Rouzaud J.N., Legras D. and Béguin F. Surface Functionality and Porosity of Activated Carbons Obtained from Chemical Activation of Wood // Carbon. – 2000. – Vol. 38. – P. 669-674.

22 Asma B.M. Apricot Production. – Malatya Evin Ofset, Turkey, 2000. – 240 p.

23 Khezami L., Chetouan, A., Taou, B., Capar, R. Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: cellulose, lignin, xylan // Powder Technol. - 2005. - № 157. - P.48–56.

24 Hayashi J., Kazehaya A., Muroyama K., Watkinson A.P. Preparation of activated carbons from lignin by chemical activation // Carbon. - 2000. - № 38. - P.1873–1878.

25 Жандосов Ж. М., Шабанова Т.А., Шамалов М.Е, Бийсенбаев М.А., Мансуров З.А. Получение углеродного материала с высокой удельной поверхностью и исследование продуктов синтеза // Горение и плазмохимия. - 2010. - Т. 8. - № 3. - С. 257-261.

26 Klijanienko A., Grabowska E. L., Gryglewicz G. Z. Development of mesoporosity during phosphoric acid activation of wood in steam atmosphere // Bioresour. - Technol. - 2008. - № 99. – P. 7208-7214.

27 Jibril B., Houache O., Maamari R.A. and B.A. Rashidi. Effects of H₃PO₄ and KOH in carbonization of lignocellulosic material // J. Anal. Appl. - Pyro. - № 83. – P. 151-158.

28 Azat S. Synthesis of Carbonized Nano Mesoporous Sorbents Based on Vegetable Raw Materials // Nanoscience and Nanoengineering International journal.– 2013. – № 1(1). – P. 41-44.

29 Azat S., Pavlenko V.V., Kerimkulova A.R., Mansurov Z.A. Synthesis and structure determination of carbonized nano mesoporous materials based on vegetable raw materials // Advanced Materials Research Vols. – 2012. – P. 535-537: Online available since 2012/Jun/14 at www.scientific.net