

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
(ФГБОУ ВО «КубГТУ»)

На правах рукописи

ЗАКОЛЮКИНА Алина Маратовна



**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ АММОНИЯ
И ФОСФАТОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ
ЗОЛОШЛАКОВЫМИ ОТХОДАМИ**

2.10.2. Экологическая безопасность (технические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Короткова Татьяна Германовна

Краснодар – 2025

С о д е р ж а н и е

ВВЕДЕНИЕ	6
ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ ПЕРЕМЕННЫХ	13
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Анализ состояния рек России по докладам Министерств экологии и природных ресурсов Российской Федерации	14
1.2 Анализ отечественной и зарубежной литературы по загрязнению рек сточными водами	19
1.3 Современные исследования в области очистки бытовых сточных вод	23
1.4 Сорбенты для очистки сточных вод от ионов аммония и фосфатов	32
1.5 Применение золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики для очистки сточных вод от ионов аммония и фосфатов	34
1.6 Нормы радиационной безопасности золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики	38
1.7 Модели кинетики и статики сорбции	39
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	40
2.1 Объекты исследований	40
2.2 Методы исследований	40
2.3 Методика статистической обработки экспериментальных данных	42
2.4 Радиологический анализ образцов золошлаковых отходов Новочеркасской ГРЭС	43
ГЛАВА 3 ЭКОЛОГО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ РЕКИ КУБАНЬ В УСЛОВИЯХ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ Г. КРАСНОДАРА	44
3.1 Направления деятельности экологической стратегии Краснодарского края в области охраны (защиты) окружающей среды	44
3.2 Состояние реки Кубань за период с 2018 г. по 2022 г.	45
3.3 Количественный химический и микробиологический анализы состояния реки Кубань в черте г. Краснодара за период с 2018 г. по 2022 г.	48

3.4 Применение метода «Диаграмма Исикавы» для выявления ключевых взаимосвязей причин и источников загрязнения реки Кубань	61
ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАТИКИ И КИНЕТИКИ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ АММОНИЯ И ФОСФАТОВ ПРОКАЛЕННЫМ СОРБЕНТОМ ИЗ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ	
4.1 Определение параметров исследования в системе ионы аммония – прокаленный сорбент: рН раствора, частоты вращения магнитной мешалки, времени достижения равновесия	63
4.2 Экспериментальное исследование статики очистки модельных водных растворов от ионов аммония прокаленным сорбентом из золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики. Обработка полученных данных по изотермам сорбции	69
4.3 Экспериментальное исследование кинетики очистки модельных водных растворов от ионов аммония прокаленным сорбентом из золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики. Обработка полученных данных по моделям кинетики	77
4.4 Экспериментальное исследование очистки реальных сточных вод от ионов аммония прокаленным сорбентом. Обработка полученных данных	89
4.5 Определение параметров исследования в системе фосфаты – прокаленный сорбент: рН раствора, частоты вращения магнитной мешалки, времени достижения равновесия	94
4.6 Экспериментальное исследование статики очистки модельных водных растворов от фосфатов прокаленным сорбентом из золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики. Обработка полученных данных по изотермам сорбции	98
4.7 Экспериментальное исследование кинетики очистки модельных водных растворов от фосфатов прокаленным сорбентом из	

золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики. Обработка полученных данных по моделям кинетики	106
4.8 Экспериментальное исследование очистки реальных сточных вод от фосфатов прокаленным сорбентом. Обработка полученных данных ..	113
ГЛАВА 5 АНАЛИЗ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ЛЕНГМЮРА, ФРЕЙНДЛИХА, ТЕМКИНА, ЕЛОВИЧА И ДУБИНИНА-РАДУШКЕВИЧА	115
5.1 Коэффициент распределения при адсорбции	115
5.2 Изотерма адсорбции Ленгмюра	116
5.3 Изотерма адсорбции Фрейндлиха	117
5.4 Изотерма адсорбции Еловича	118
5.5 Изотерма адсорбции Темкина	119
5.6 Изотерма адсорбции Дубинина-Радущкевича	122
5.7 Построение производных функции dK_d / dC_e по экспериментальным данным на основе изотерм Темкина и Дубинина-Радущкевича	126
ГЛАВА 6 РАЗРАБОТКА ЦЕОЛИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ АММОНИЯ	131
6.1 Способ получения цеолита из золошлаковых отходов	131
6.2 Исследование цеолита на модельных водных растворах для очистки от ионов аммония	133
6.3 Исследование цеолита на реальных сточных водах для очистки от ионов аммония	140
6.4 Расчет себестоимости цеолита (в промышленных масштабах)	142
6.4.1 Затраты на получение цеолита	142
6.4.2 Капитальные расходы на используемое оборудование	144
6.4.3 Стоимость химических реагентов	145
6.4.4 Расчет общей стоимости изготовления цеолита	145
6.4.5 Технологическая схема очистки сточных вод от ионов аммония с применением цеолита	146
6.4.6 Расчет размера экологического вреда, причиненного водному	

объекту	150
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ	153
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	155
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	156
ПРИЛОЖЕНИЯ	172
ПРИЛОЖЕНИЕ А – Радиологический анализ образцов золошлаковых отходов Новочеркасской ГРЭС	173
ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Протоколы по количественному химическому и микробиологическому анализам состояния р. Кубань....	175
ПРИЛОЖЕНИЕ В – Расчетные данные по изотермам Ленгмюра, Френд- лиха, Еловича, Темкина и Дубинина – Радужкевича для раствора ионы аммония – прокаленный сорбент	178
ПРИЛОЖЕНИЕ Г – Статистическая обработка экспериментальных данных. Определение коэффициента корреляции и доверительной вероятности	186
ПРИЛОЖЕНИЕ Д – Протокол лабораторных испытаний цеолита	200
ПРИЛОЖЕНИЕ Е – Патент РФ на изобретение № 2829776	202
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж – АКТ передачи научно-технических исследований цеолита ООО «Газпром трансгаз Краснодар» (Анапское ЛПУМГ)	203
ПРИЛОЖЕНИЕ З – АКТ передачи научно-технических исследований цеолита ООО «ССК Газрегион» (Лаборатория управления контроля качества в Ленинградской области)	204
ПРИЛОЖЕНИЕ И – АКТ передачи научно-технических исследований цеолита АО «Анапа Водоканал»	205
ПРИЛОЖЕНИЕ К – Апробация исследований	206

Актуальность работы.

В результате увеличения численности городского населения в связи с вводом в эксплуатацию новых жилищных комплексов нагрузка на очистные сооружения (ОС) городских сточных вод (СВ) многократно выросла. Изношенные ОС не справляются с возросшим количеством загрязнений в городских стоках. Частично очищенные стоки сбрасываются в прилегающие водные объекты, нанося урон их экосистеме. Попадание ионов аммония (NH_4^+) и фосфатов (PO_4^{3-}) в водные объекты из СВ приводит к снижению биоразнообразия флоры и фауны гидросферы, повышению численности опасных бактерий, увеличению потребности в кислороде и вызывает эвтрофикацию. При взаимодействии человека с водной средой это может привести к серьезным инфекционным заболеваниям.

Одним из перспективных методов удаления NH_4^+ и PO_4^{3-} является сорбционный. Наибольшей поглотительной способностью обладают природные цеолиты. В связи с их ценностью в настоящее время для очистки СВ широко применяются отходы производства в нативном и модифицированном видах. К дешёвым сорбентам относятся золошлаковые отходы (ЗШО) предприятий теплоэнергетики, накопленные на золоотвалах, занимающих огромные территории. Для повышения сорбционной емкости ЗШО прокаливают при высоких температурах или подвергают гидротермальной обработке при добавлении различных растворов, в основном гидроксида натрия или калия. Имеющиеся в отечественной литературе данные по использованию модифицированных ЗШО для удаления NH_4^+ и PO_4^{3-} из СВ ограничены. Экспериментальные данные по статике процесса сорбции обрабатывают в основном изотермами Ленгмюра и Фрейндлиха, которые прогнозируют высокую эффективность извлечения поллютантов при малой их концентрации в доочищаемом водном растворе, что не всегда отвечает опытным данным. В этой связи актуальным является очистка СВ от NH_4^+ и PO_4^{3-} модифицированными ЗШО.

Использование ЗШО предприятий теплоэнергетики в качестве сорбентов позволит сократить отчуждение территории, снизить риски заболеваемости людей, проживающих в жилой застройке вблизи золоотвалов и реализовать вторичное вовлечение отходов производства.

В соответствии с указом № 529 от 18.06.2024 г. одним из приоритетных направлений научно-технологического развития является «... сохранение и рациональное использование природных ресурсов», одной из наукоемких технологий – «Мониторинг и прогнозирование состояния окружающей среды...».

Исследования выполнены при финансовой поддержке Кубанского научного фонда (КНФ) в рамках научного проекта № МФИ-20.1/57 (грант КНФ) «Разработка экологически безопасных сорбентов для очистки ливневых стоков, содержащих фекально-бытовые и нефтяные загрязняющие вещества» (№ государственной регистрации 122101000007-2) и в соответствии с тематическим планом научно-исследовательских работ кафедры безопасности жизнедеятельности ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет» 1.16.21-25 «Производственная безопасность и экологическая обстановка на предприятиях города и края» (№ государственной регистрации 221102100077.1).

Степень разработанности темы исследования. Применение ЗШО предприятий теплоэнергетики в качестве сорбентов для очистки СВ от NH_4^+ и PO_4^{3-} широко отражено в работах отечественных и зарубежных исследователей Li Z., Usman M.O., Yao Y., Zhang B., Wu D., Yuliany G., Zhao Y., Affandi K.A., Горбачевой Т.Т., Хантергаевой Г.И., Федоровой Н.В., Шафорост Д.А. и др.

Не удалось обнаружить анализ функциональной зависимости коэффициента распределения K_d и эффективности очистки E от начальной C_0 и равновесной C_e концентрации адсорбтива в растворе при статической сорбции.

Цель и задачи исследований. Целью диссертационной работы являются исследования очистки сточных вод от ионов аммония и фосфатов модифицированными золошлаковыми отходами Новочеркасской ГРЭС.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

- установить экологическую безопасность ЗШО Новочеркасской ГРЭС по возможному влиянию радионуклидов на окружающую среду и организм человека;
- провести мониторинг состояния реки Кубань в черте г. Краснодара за период 2018-2022 гг. и выполнить количественный химический и микробиологический анализы отобранных проб;
- экспериментально исследовать статику и кинетику на модельных растворах и реальных СВ в широком диапазоне концентраций по установлению кривых зависимостей $K_d = f(C_e)$, $E = f(C_0)$, определению максимальной эффективности очистки E , %, модельных водных растворов и реальных СВ от NH_4^+ и PO_4^{3-} прокаленным сорбентом на основе ЗШО Новочеркасской ГРЭС;
- выполнить анализ изотерм адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Еловича и Дубинина-Радущкевича на наличие экстремума функции $K_d = f(C_e)$, $E = f(C_0)$ с целью прогнозирования максимальной эффективности очистки СВ от NH_4^+ и PO_4^{3-} ;
- разработать способ получения цеолита для очистки СВ от NH_4^+ на основе прокаленного сорбента из ЗШО Новочеркасской ГРЭС, определить его физико-химические показатели и провести апробацию на модельных водных растворах и реальных СВ;
- предложить технологическую схему очистки СВ от NH_4^+ с применением цеолита из ЗШО и обосновать экономическую эффективность его использования.

Научная новизна. Выполнен анализ изотерм адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Еловича, Темкина и Дубинина-Радущкевича на наличие экстремума функции $K_d = f(C_e)$, $E = f(C_0)$, полученного при обработке экспериментальных данных, что позволяет прогнозировать изменение эффективности очистки СВ в диапазоне начальных концентраций NH_4^+ от 5 до 300 мг/дм³ и

PO_4^{3-} от 2 до 5000 мг/дм³ в растворе.

Экспериментально получены данные и определены условия получения цеолита для очистки СВ от NH_4^+ . Цеолит получен прокаливанием при 600 °С ЗШО Новочеркасской ГРЭС с последующей гидротермальной обработкой путем добавления 2 М раствора NaOH в соотношении 10 см³ на 1 г прокаленного сорбента, что привело к увеличению сорбционной емкости по отношению к NH_4^+ и снижению времени достижения фазового равновесия в растворе цеолит – NH_4^+ .

Теоретическая и практическая значимость.

Удельная эффективная активность ЗШО Новочеркасской ГРЭС составила $A_{\text{эфф}} = 235,3 \pm 21,4$ Бк/кг, что соответствует нормам экологической безопасности.

Проведенный мониторинг с 2018 г. по 2022 г. показателей качества воды реки Кубань выявил повышенные значения NH_4^+ , PO_4^{3-} и других поллютантов.

Экспериментально исследована статика и кинетика на модельных растворах и реальных СВ в системах NH_4^+ – прокаленный сорбент, PO_4^{3-} – прокаленный сорбент, NH_4^+ – цеолит. Определены константы изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Еловича и Дубинина-Радущкевича и моделей кинетики псевдопервого (Лагергрена), псевдвторого порядка (Хо и Маккея), диффузионной и Еловича.

Анализ изотерм адсорбции показал, что зависимости $K_d = f(C_e)$ и $E = f(C_0)$ на основе изотерм Темкина и Дубинина–Радущкевича имеют максимум при изменении концентраций адсорбтива в растворе, а на основе изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Еловича являются монотонно убывающими во всем диапазоне концентраций адсорбтива в растворе.

Экспериментально подтвержден экстремум кривых зависимости $K_d = f(C_e)$ и $E = f(C_0)$ как функции от концентрации адсорбтива в растворе C_0 и C_e при очистке модельных водных растворов и реальной СВ от NH_4^+ и PO_4^{3-} в системах NH_4^+ – прокаленный сорбент, PO_4^{3-} – прокаленный сорбент, NH_4^+ –

цеолит. Получено качественное согласование экспериментальных и расчетных данных по изотермам Темкина и Дубинина–Радushкевича.

Разработан способ получения цеолита для очистки водных растворов и СВ от NH_4^+ путем гидротермальной обработки прокаленного сорбента 2 М раствором гидроксида натрия. Определены его физико-химические показатели. Повышена эффективность очистки раствора от NH_4^+ по сравнению с прокаленным сорбентом. Цеолит исследован на модельных растворах и реальной СВ. Технологические и технические решения подтверждены патентом РФ на изобретение № 2829776. Себестоимость цеолита составляет 17,5 руб. за 1 кг.

Для доочистки СВ от NH_4^+ после биологической очистки предложена технологическая схема, включающая 3 ступени статической сорбционной очистки, где на 1-й и 2-й ступени в качестве сорбента используется цеолит из ЗШО, и на 1-й и 3-й – клиноптилолит. Стоимость очистки 1 м³ раствора с концентрацией NH_4^+ 40 мг/дм³ составляет 201 руб., размер предотвращенного экологического ущерба, причиненного сбросом 70 м³/сут., составляет 13103,5 тыс. руб./год.

Результаты испытаний цеолита на основе ЗШО Новочеркасской ГРЭС и технология его производства переданы ООО «Газпром трансгаз Краснодар» (Анапское ЛПУМГ), ООО «ССК Газрегион» (Лаборатория управления контроля качества в Ленинградской области), АО «Анапа Водоканал».

Методология и методы исследования. Экспериментальные данные по статике и кинетике получены в аккредитованной в национальной системе аккредитации аналитической лаборатории ООО «Аналитическая лаборатория Кубани» (г. Краснодар) при использовании методик и методов контроля выполнения измерений по утвержденным РФ методикам ФР, РД, ПНД Ф, ГОСТ. Соответствие ЗШО Новочеркасской ГРЭС нормам радиационной безопасности проведено в испытательном лабораторном центре ООО «РусИнтеКо» (г. Краснодар). Цеолит получен в лаборатории кафедры безопасности жизнедеятельности ФГБОУ ВО «КубГТУ». Физико-химические показатели цеолита определены в испытательной лаборатории ООО «Сорбенты Кузбасса» (г. Кемерово). Научные подходы, выводы и рекомендации основаны на фундаментальных научных

положениях и общепринятых теоретических закономерностях.

Достоверность результатов исследований. Достоверность научных результатов, полученных в диссертационной работе, обеспечивается большим количеством собственных экспериментальных данных, полученных по утвержденным РФ методикам и методам контроля выполнения измерений ФР, РД, ПНД Ф, ГОСТ и их сравнением с известными данными.

Положения, выносимые на защиту.

Анализ изотерм адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Еловича, Темкина и Дубинина-Радushкевича на наличие экстремума функции $K_d = f(C_e)$, $E = f(C_0)$, позволяющий прогнозировать изменение эффективности очистки СВ в широком диапазоне их начальных концентраций C_0 в растворе.

Способ получения цеолита из ЗШО Новочеркасской ГРЭС, результаты исследования его физико-химических и сорбционных свойств.

Результаты исследований статики и кинетики сорбции, полученные при обработке опытных данных на модельных водных растворах и реальных СВ в системах: NH_4^+ – прокаленный сорбент, PO_4^{3-} – прокаленный сорбент, NH_4^+ – цеолит.

Апробация работы. Основные положения диссертации доложены, обсуждены и одобрены на Международной научно экологической конференции «Проблемы трансформации естественных ландшафтов в результате антропогенной деятельности и пути их решения» (г. Краснодар, 2021 г.); на международной научной конференции «Молодые исследователи – регионам» (Вологда, 2021 г.); на международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, приуроченной к 110-летию со дня рождения Т.В. Алексеевой «Фундаментальные и прикладные исследования молодых учёных» (г. Омск, 2023 г.); на Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием) «Актуальные вопросы научно-технологического развития агропромышленного комплекса» (г. Махачкала, 2023 г.); на Ежегодной отчетной конференции грантодержателей Кубанского научного фонда

«Передовые исследования Кубани» (г. Сочи, 2023 г., 2024 г.); на международном молодежном экологическом форуме (г. Кемерово, 2023 г.); на международной научно-практической конференции «Энергетика и энергосбережение: теория и практика» (г. Кемерово, 2023 г.); на международной научно-практической конференции студентов, аспирантов, молодых учёных, преподавателей «Актуальные проблемы техносферной безопасности» (г. Ульяновск, 2024 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 23 научных работы, из них: 7 статей в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science, 2 статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК, 1 статья в прочем издании и 12 работ в материалах конференций различного уровня, получен 1 патент РФ на изобретение.

Личный вклад автора. Составлен план исследования, выполнен мониторинг показателей качества воды в р. Кубань по 10-ти точкам отбора в черте г. Краснодара, проведены эксперименты на модельных и реальных смесях, разработан способ получения цеолита для очистки СВ от NH_4^+ , осуществлена математическая обработка данных по моделям статики и кинетики сорбции NH_4^+ , PO_4^{3-} , выполнен анализ изотерм адсорбции, разработана схема очистки СВ от NH_4^+ с применением цеолита из ЗШО и обоснована экономическая эффективность его использования.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, основных выводов и результатов, списка использованных источников и приложений. Основной текст диссертации изложен на 210 страницах компьютерного текста, содержит 83 рисунка и 45 таблиц. Список использованных источников включает 129 наименований.

Соответствие паспорту специальности. Работа соответствует паспорту специальности 2.10.2. Экологическая безопасность по пунктам: 2) Исследования уровня воздействия на окружающую среду негативных факторов производственно-хозяйственной деятельности; 10) Разработка и совершенствование методов, технологий и средств снижения негативного воздействия антропогенной хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду.

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ ПЕРЕМЕННЫХ

$A_{\text{эфф}}$ – удельная эффективная активность естественных радионуклидов, Бк/кг;
 $A_{\text{Ra}}, A_{\text{Th}}, A_{\text{K}}$ – удельные активности радия, тория, калия соответственно, Бк/кг;
 X – содержание ионов аммония по градуировочной характеристике, мг/дм³;
 h – объем аликвоты раствора, отобранный на анализ, см³;
 p – коэффициент разбавления;
 D – оптическая плотность;
 ν – частота вращения магнитной мешалки, об/мин;
 τ – время сорбции, мин;
 ν_p – удельный поровый объем прокаленного сорбента и цеолита, дм³/г;
 C_0 – начальная концентрация адсорбтива в растворе, мг/дм³;
 C_e – равновесная концентрация адсорбтива в растворе, мг/дм³;
 C – концентрация адсорбтива в растворе, мг/дм³;
 A – величина адсорбции, мг/г;
 A_e – равновесная величина адсорбции, мг/г;
 pH – водородный показатель;
 V – объем исходного раствора, дм³;
 m – масса сорбента, г;
 m – доза сорбента, г/дм³;
 K_d – коэффициент распределения, дм³/г;
 E – эффективность очистки, %;
 $A_{\text{max}}, A_m, A_{mE}$ – максимальное значение величины адсорбции, мг/г;
 k_L – константа Ленгмюра, дм³/мг;
 k_F – константа Фрейндлиха, дм³/г;
 $1/n$ – коэффициент неоднородности;
 k_E – константа Еловича, дм³/мг;
 B_T – константа Темкина, Дж·г/(моль·мг);
 k_T – константа Темкина, дм³/мг;
 k_{DR} – константа Дубинина-Радushкевича, моль²/кДж²;
 ε – потенциал Поляни, кДж/моль;
 k_1 – константа скорости сорбции псевдопервого порядка, 1/мин;
 k_2 – константа скорости сорбции псевдовторого порядка, г/(мг·мин);
 k_p – константа скорости диффузии в модели Морриса-Вебера, мг/(г·мин^{1/2});
 C – константа в модели Морриса-Вебера, связанная с толщиной пограничного слоя;
 α – константа модели Еловича, мг/(г·мин);
 β – константа десорбции модели Еловича, г/мг;
 $R = 8,314$ – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);
 T – термодинамическая температура, К;
 r – скорость сорбции, мг/(г·мин);
БЭТ – метод Брунауэра, Эммета и Теллера;
 R^2 – коэффициент детерминации.
Индексы: L – Ленгмюр; F – Фрейндлих; E – Елович; T – Темкин; DR – Дубинин-Радushкевич.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Анализ состояния рек России по докладам Министерств экологии и природных ресурсов Российской Федерации

По бескрайним просторам России протекают её великие реки. Многочисленные водные артерии служат источником пищи и водоснабжения городов и поселков. Однако сельскохозяйственные и промышленные предприятия оказывают на них сильное антропогенное воздействие.

О состоянии крупных рек России приводятся данные в ежегодных государственных докладах об охране окружающей среды, которые публикуются на сайтах Министерств природных ресурсов и экологии. В реках превышено загрязнение нефтепродуктов (НП), фенолов, меди, азота нитритного, цинка и т.д., что негативно сказывается на водный объект и приводит к постепенному изменению экосистемы в целом.

На рисунке 1.1 по данным Министерства природных ресурсов и экологии Ростовской области, опубликованным в Экологическом вестнике Дона за 2010–2020 гг., приведены среднегодовые концентрации загрязняющих веществ (ЗВ) реки Дон от г. Константиновска до х. Дугино. По оси ординат отложены доли предельно допустимых концентраций (ПДК). Концентрации ЗВ таких как, железо, азот нитритный и биохимическое потребление кислорода за 5 суток (БПК₅), возрастают. Концентрация НП порядка 1 ПДК за период с 2010 по 2017 гг. и возрастает до 2,5 ПДК в 2020 г. Концентрация меди снижается. Величина удельного комбинаторного индекса загрязненности воды (УКИЗВ) в 2017 г. составила 4,01, а в 2020 г. – 4,22. Качество воды в 2020 г. в большинстве створов изменилось с 3 «б» до 4 «а» класса с оценкой «грязная» [115].

Аналогичный анализ среднегодовых концентраций ЗВ реки Печора в черте г. Печора представлен на рисунке 1.2 за период с 2010 по 2019 гг. Среди ЗВ, превышающих 1 ПДК, выявлены медь, железо, марганец, цинк и БПК₅. К сильным загрязнителям относятся железо (~ 4,4 ПДК) и марганец (~ 4,2 ПДК).

Качество воды в р. Печора в черте г. Печора соответствует 3 классу (разряд «б») с оценкой «очень загрязненная» [117].

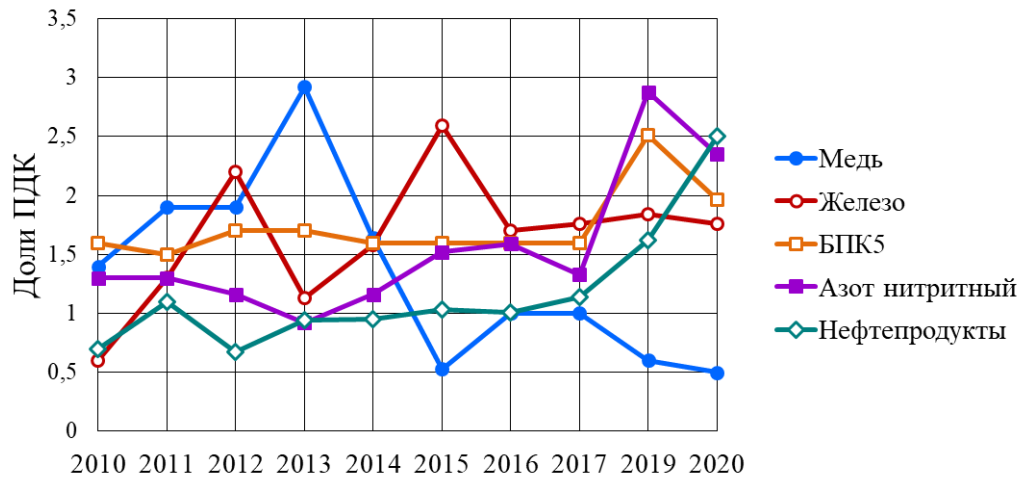


Рисунок 1.1 – Среднегодовые концентрации ЗВ реки Дон (участок от г. Константиновска до х. Дугино)

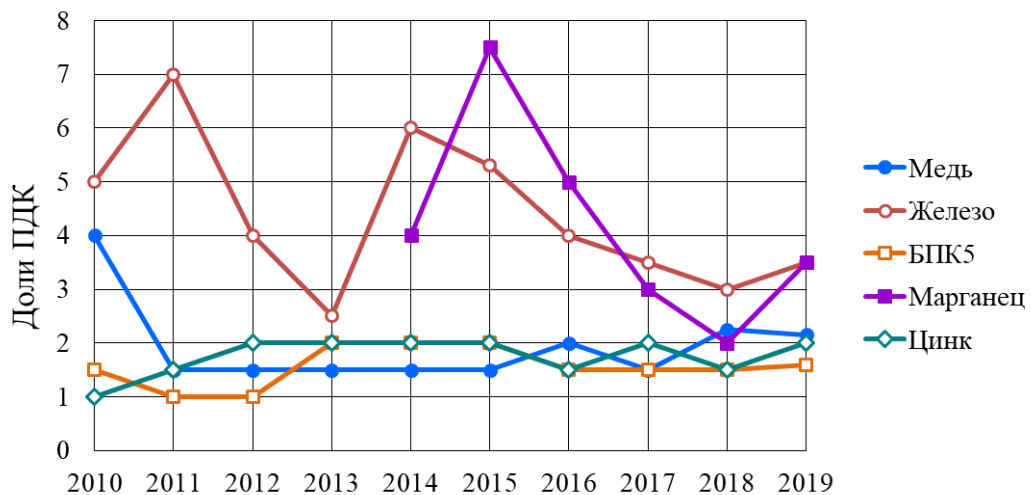


Рисунок 1.2 – Среднегодовые концентрации ЗВ реки Печора (в черте г. Печора)

Через г. Краснодар протекает река Кубань. Южное солнце дарит туристам тепло и желанный загар. К сожалению, развитие промышленности и сельского хозяйства приводит к загрязнению р. Кубань в связи с изношенным и недостаточным числом ОС. Показатели качества воды в черте г. Краснодара по железу и меди не соответствуют принятым нормативам для водных объектов рыбохозяйственного пользования. В 2020 г. р. Кубань переведена из 3 класса разряда «б» «очень загрязнённая» в 4 класс разряда «а» «грязная» [118].

На рисунке 1.3 приведены среднегодовые концентрации ЗВ за период с 2010 г. по 2020 г. С 2015 г. по 2020 г. наблюдается рост концентраций железа, БПК₅ и азота нитритного. Концентрация НП находится в пределах 1 ПДК, меди порядка ~ 4 ПДК.

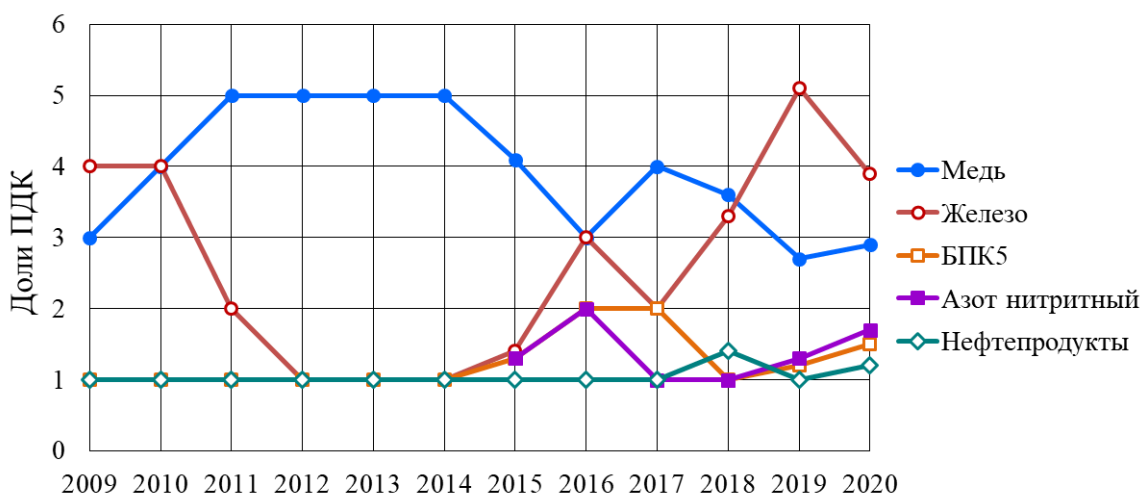


Рисунок 1.3 – Среднегодовые концентрации ЗВ реки Кубань (в черте г. Краснодар)

В соответствии с РД 52.24.643-2002 [11] введены: УКИЗВ и класс качества воды. Величина показателя УКИЗВ изменяется от 1 до 16. Наглядно показатели изображены на рисунке 1.4.

Класс	Разряд	УКИЗВ	Название
5	-	12	Экстремально грязная
		11	Очень грязная
4	г	10	Очень грязная
		9	Очень грязная
	в	8	Грязная
		7	Грязная
	б	6	Грязная
		5	Грязная
3	а	4	Очень загрязнённая
	б	3	Загрязнённая
2	а	2	Слабо загрязнённая
	б	1	Условно чистая
1	-	0	Условно чистая

Рисунок 1.4 – Информативная комплексная оценка по РД 52.24.643-2002

На основе показателя УКИЗВ выполнена оценка загрязнения некоторых крупных рек России с 2010 г. по 2020 г. (рисунок 1.5). Значение показателя

УКИЗВ принято по данным государственных докладов [117–127]. Положение кривых свидетельствует о ежегодном повышении загрязнения рек России. В первую очередь это связано с неудовлетворительным состоянием работающих очистных гидротехнических сооружений (ГТС).

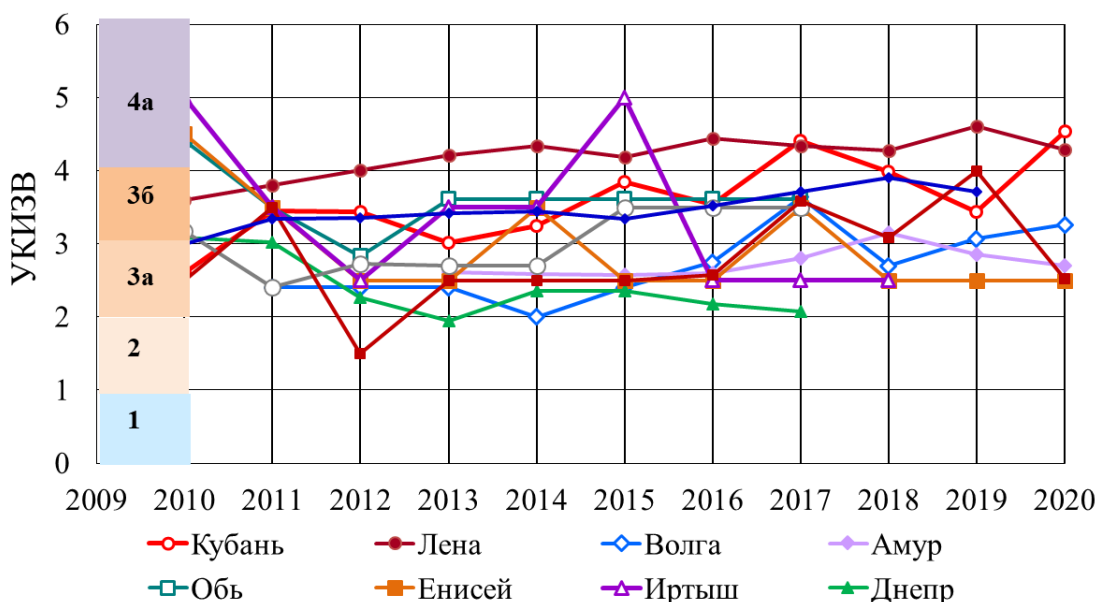


Рисунок 1.5 – Оценка загрязненности некоторых крупных рек России по показателю УКИЗВ

На рисунке 1.6 приведены неудовлетворительно работающие ГТС в процентах от числа ГТС в субъекте федерации. Для Краснодарского края этот показатель составил 8,2 %.

Число неудовлетворительно работающих ГТС в Южном Федеральном округе (ЮФО) приведено на рисунке 1.7. В ЮФО входят: Республика Крым, Республика Адыгея, Республика Калмыкия, Краснодарский край, Ростовская область, Астраханская область, Волгоградская область, г. Севастополь. В Краснодарском крае 16 из 196 ГТС работают неудовлетворительно [128].

Можно сделать вывод, что реки России загрязнены недостаточно очищенными поверхностными стоками и сточными водами (СВ). Основными ЗВ являются медь, железо, цинк, НП, фенолы и др. ЗВ. УКИЗВ показывает ежегодное повышение загрязнения рек России. На наш взгляд, это связано с неудовлетворительно работающими очистными сооружениями (ОС).

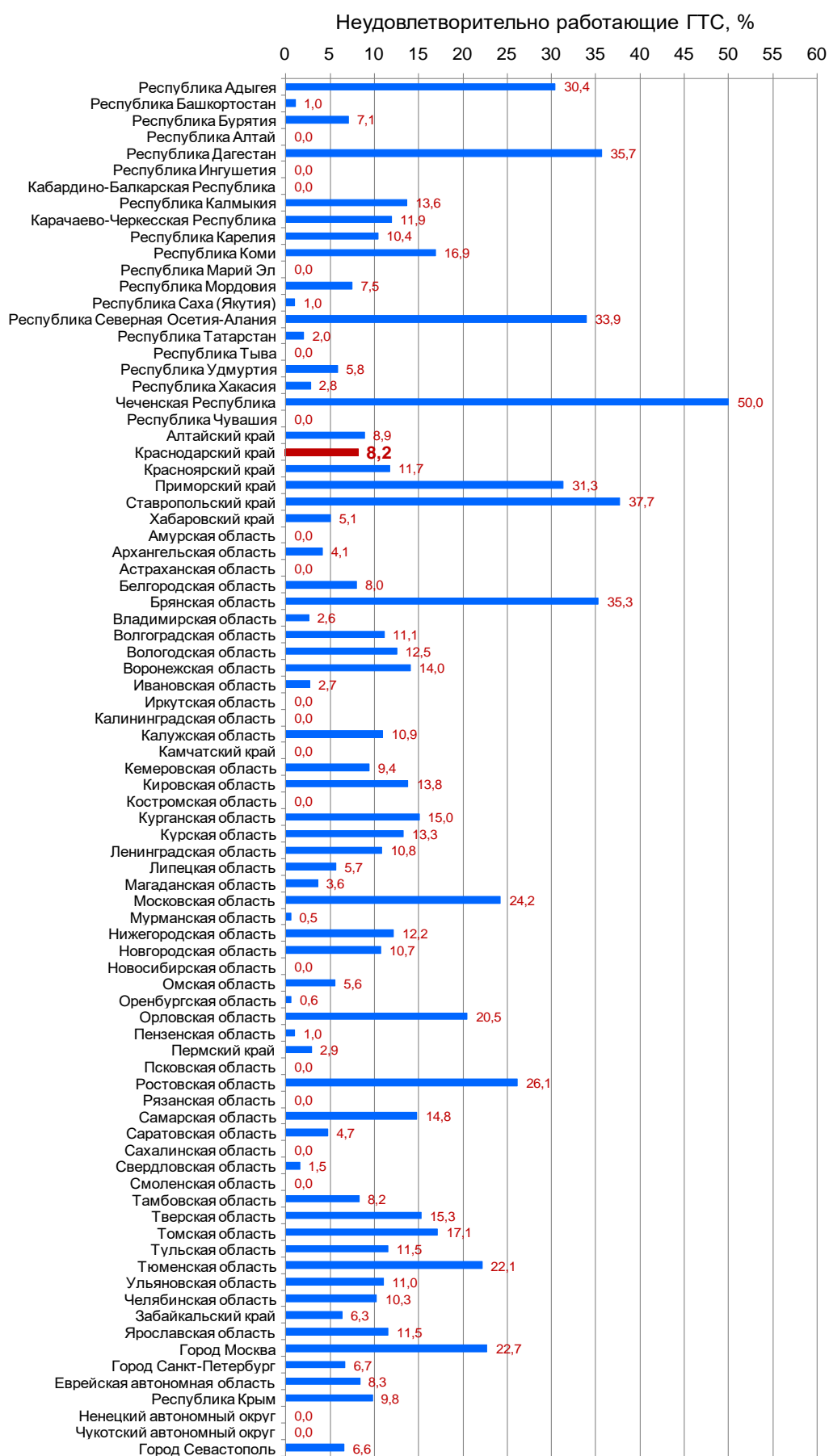


Рисунок 1.6 – Неудовлетворительно работающие ГТС
(процент от числа ГТС в субъекте федерации)

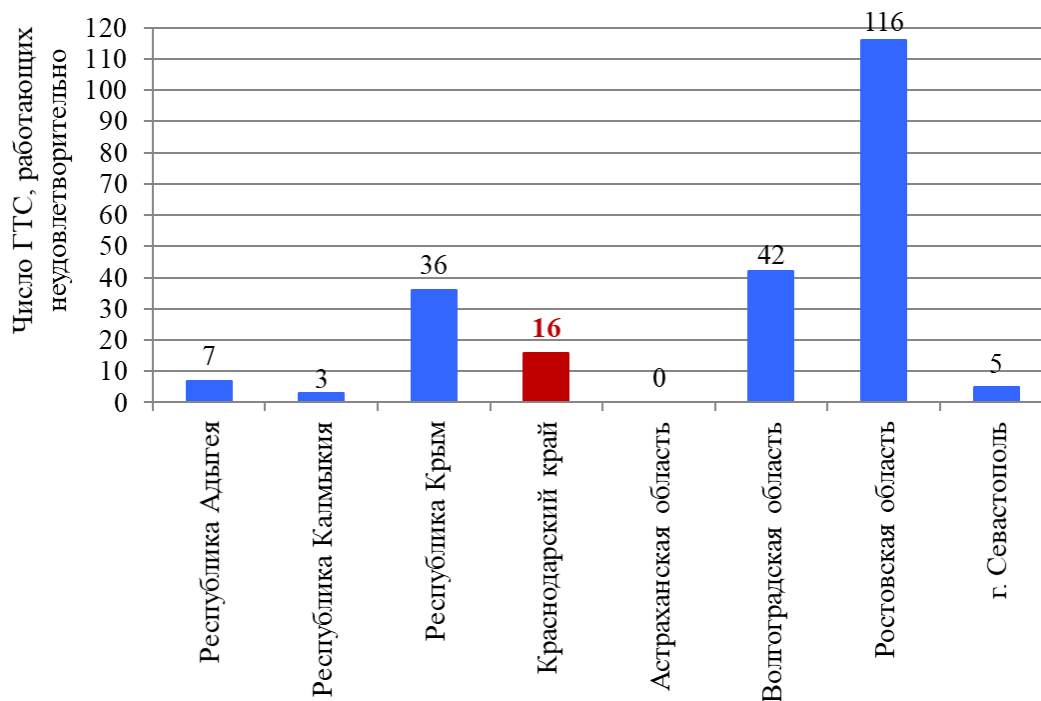


Рисунок 1.7 – Число неудовлетворительно работающих ГТС в ЮФО

Мониторинг показателей качества реки Кубань является одной из задач исследования.

1.2 Анализ отечественной и зарубежной литературы по загрязнению рек сточными водами

Загрязнение речной воды хозяйственно-бытовыми, промышленными и поверхностными стоками приводит к угнетению биоразнообразия водной среды, а порой, и к гибели экосистем. Проблема загрязнения рек является глобальной для всех стран мира.

В бассейне р. Волги находятся тонны химических веществ. Объем загрязненных стоков составляет 38 % от общероссийского загрязнения [9]. Исследование качества воды р. Дон в зоне влияния г. Ростова-на-Дону и р. Обь в зоне влияния г. Новосибирска, выполненные в период с 1988 по 2000 гг., показали, что источниками загрязнения являются производственные, хозяйственно-бытовые и ливневые СВ. Биотестирование на разных гидробионтах подтвердило, что вода Дона в Ростове-на-Дону высоко токсична [25].

Содержание тяжелых металлов Cu, Zn, Fe и Mn в р. Днепр Смоленской области превышает ПДК, а участок реки ниже ОС г. Смоленска является зоной экологического бедствия; выявлено отсутствие донных организмов [13]. Экстремальный уровень загрязнения воды экосистемы Нижней Волги связан с высокими концентрациями сероводорода, соединениями меди и ртути [30].

Загрязнение р. Туры в черте г. Тюмени привело к торможению обмена моноаминов в печени и кишечнике у рыб под воздействием растворенной в воде фракции нефти [8]. Оценка динамики загрязненности основных рек Вологодской области приведена в работе [33].

Одной из глобальных угроз является вторичное засоление рек и ручьев, связанное с добычей полезных ископаемых или использованием солей в качестве антиобледенителей для дорог [49].

Большой урон водной среде наносят также техногенные аварии. Последствия трансграничного загрязнения (Россия – Китай) экосистемы реки Амур производными бензола после техногенной аварии на нефтехимическом заводе в Китайской народной республике непредсказуемы. Оценка качества воды, проведенная методом микробиологической индикации, выявила воздействие бензола, его летучих производных и сопутствующих токсикантов на функционирование микроорганизмов, отвечающих за очищение водных экосистем. В результате морфофизиологических исследований рыб на среднем и нижнем Амуре обнаружены аномалии внутренних органов (изменение цвета и строения гонад, консистенции печени). Седиментация тяжелых фракций нефти на дно и её разложение бентосными организмами-фильтраторами может длиться десятилетиями, нанося ущерб биологическому разнообразию [16].

Изучение среднегодовых концентраций НП в р. Оби и ее притоке р. Малой Оби, расположенных на территории Ямало-Ненецкого центра, на основе гидрометеорологических показателей и мониторинга окружающей среды в период с 2006 по 2015 гг. показало, что вблизи природных вод расположены основные месторождения и трубопроводы углеводородного сырья [23].

Загрязнение реки Sakubva и её притоков (Mutare sity, Зимбабве) в районе

Chikanga Bridge по ЗВ составило: общее количество взвешенных твердых частиц 160 мг/л, сульфаты 730 мг/л, железо 230 мг/л, химическое потребление кислорода (ХПК) 258 мг/л, что подпадает под категорию высокой опасности. Участок после СВ Gimboki характеризуется показателями: общее количество взвешенных твердых частиц 204 мг/л, сульфаты 500 мг/л, ХПК 216 мг/л, фосфаты 2,25 мг/л. СВ загрязнены стоками бумажной и целлюлозной промышленностями и имеют коричневатый цвет [76].

Заиливание и загрязнение рек размытыми отложениями и отходами из обрабатываемых земель Западного нагорья Камеруна связано с традиционной сельскохозяйственной практикой. Агроэкологическая зона Западного нагорья Камеруна характеризуется высокой плотностью и быстрым ростом населения. Овощные культуры культивируются на крутых склонах, стоки с которых переносят в реки пестициды, удобрения и осадки [53].

Неэффективное обращение с городскими и промышленными СВ и недостаточная защита речных бассейнов привели к росту концентраций общего количества аммония, нитратов, нитритов, ортофосфатов и БПК₅ в основных реках (Vardar, Bregalnica, Crna) в Республике Македония [54].

Загрязнение воды является серьезной экологической проблемой в Нигерии. К источникам загрязнения относятся утечки СВ, разливы нефти, пальманипа и водный гиацинт, наводнения, промышленные отходы, тяжелые металлы и др. Следствием является существенное снижение количества растворенного кислорода в воде [84].

Основным источником загрязнения воды в Малайзии является производство напитков. В соответствии с программой охраны окружающей среды проведенный мониторинг качества речной воды в 2014 г. показал, что из 473 наблюдаемых рек 43 (9 %) были инфицированы. 45,2 % опрошенных выбрали диарею как наиболее тяжелое заболевание в районе реки Gombak [43].

Проведено моделирование воздействия сельского хозяйства и промышленной индустрии на р. Бонса (Западная Африка (Гана). Здоровье людей, про-

живающих ниже по течению, свидетельствует о значительной деградации ресурсов пресной воды и ухудшении здоровья населения [114]. Китайскими учеными также выявлено плохое состояние реки Хун, протекающей в провинции Ляонин. Превышено содержание общего азота и общего фосфора, что связано с сельскохозяйственной деятельностью [105].

Большинство измеренных физико-химических показателей качества реки Sava (Сербия), являющейся правым притоком реки Дуная, были ниже или близки к пороговым значениям для класса качества воды I (ионы аммония, нитраты, взвешенные вещества, БПК₅, цинк, медь) [87]. II класс качества воды показали значения (органический углерод, общие фосфаты). Количество колиформных бактерий показало III класс качества, а процент Tubificidae в сообществах макропозвоночных соответствовал низкому качеству воды (класс IV–V). Определение содержания тяжелых металлов (медь (Cu), цинк (Zn), железо (Fe)) в образцах воды рек Munzur и Pulumur в провинции Tunceli (Турция) в период с января 2007 по ноябрь 2010 проведено в [93]. Содержание Zn и Fe было ниже допустимого, а содержание Cu изменялось с сезоном года. Установить возможную причину загрязнения воды медью не удалось. Проведена оценка загрязнения реки Bagmati в долине Kathmandu (Непал). Установлено, что в 2020 и 2030 годах, если не будут предприняты меры по контролю источников загрязнения, качество воды реки Bagmati будет не пригодно для каких-либо практических целей [78].

Проблема сильнейшего загрязнения рек Индии изложена в работах [44, 55, 79, 89]. Река Ганг является самой длинной рекой Индии и второй по величине рекой в мире по сбросу воды, входит в число пяти наиболее загрязненных рек мира. Многочисленные отрасли промышленности, расположенные вдоль побережья реки Ганг, такие как: химические заводы, текстильные фабрики, бумажные фабрики, заводы по производству удобрений выводят свои твердые и жидкие отходы в реку. В Ганг по религиозным убеждениям сбрасывают пепел и останки людей и животных. Использование плохого качества воды в реке Ганг вызывает дизентерию, холеру, гепатит, а также тяжелую диарею,

которая по-прежнему является одной из ведущих причин смерти детей в Индии.

Таким образом, в каждой стране разработана своя система мониторинга и свои показатели качества речной воды, но проблема загрязнения рек является общей для всех стран мира.

1.3 Современные исследования в области очистки бытовых сточных вод

Очистка бытовых сточных вод (БСВ), образующихся как в производственных условиях, так и в повседневной жизни городских и сельских поселений, является сложной, так как БСВ разнообразны по физическому, химическому и биологическому составу. Несмотря на то, что механические, физические, химические и биологические методы известны и широко применяются в различных отраслях промышленности, для разработки оптимальной технологической схемы очистки требуется проведение исследований.

БСВ подразделяются на черные (фекальные сточные воды) и серые воды (вода с ванн, душевых, от посудомоечных машин, мытья полов и др.) и относятся к категории органических загрязнителей. За рубежом очистка этих вод проводится отдельно, а в нашей стране в основном в одну канализационную трубу поступают оба стока, образуя густой жидкий сток.

Классическая технология очистки БСВ включает механическую очистку на решетках, песколовках и первичных отстойниках, биологическую очистку в аэротенках и отстаивание во вторичных отстойниках, доочистку на песчаных фильтрах и дезинфекцию хлором. Производства, расположенные в черте города, в основном сбрасывают БСВ в общегородскую канализационную сеть, либо используют собственные локальные ОС или септики, в которых образуется очищенный сток, содержащий кроме взвесей органического характера значительное количество патогенных микроорганизмов. Такой сток не подлежит сбросу в поверхностные водные объекты, а нуждается в доочистке, чтобы затем его можно было бы использовать в качестве технической воды для

полива деревьев, мытья машин или полов. Для доочистки применяют сорбционные, биологические фильтры и обеззараживание.

Большое количество зарубежных исследований посвящено применению отходов производства в качестве адсорбентов как в нативном виде, так и модифицированном для доочистки БСВ.

В Индии очистка БСВ становится все более важной из-за сокращения водных ресурсов и, как следствие, нехватки воды во многих частях страны, особенно летом. Адсорбционная очистка СВ является эффективным методом очистки СВ от органических загрязнителей. В качестве адсорбентов исследованы латеритная (ферралитная) почва с содержанием гидратов окиси железа и алюминия (65–80 %), активированный уголь, опилки, жмых сахарного тростника. Выполнены анализы на ХПК, БПК, хлориды, сульфаты, мутность и pH. Установлено, что латеритный грунт наиболее эффективен в удалении ХПК из СВ на 89 %, активированного угля на 48 %, опилок на 15 %, жом сахарного тростника на 79,7 %. Активированный уголь и латеритная почва наиболее эффективно удаляли мутность сточных вод. С этими четырьмя адсорбентами были разработаны два мультимедийных фильтра. В первом каждый из адсорбентов использовался при высоте слоя 5 см, во втором – с латеритной почвой и активированным углем при высоте слоя 7 см, и опилками со жмыхом сахарного тростника при высоте слоя 3 см. Второй мультимедийный фильтр оказался наиболее эффективным с удалением ХПК 89,3 % [96].

Багасса сахарного тростника показала хорошие адсорбционные характеристики (Индия). БСВ отбирались из местной дренажной системы. СВ из приемной емкости поступали на верх приемной камеры (фильтра) и текли нисходящим потоком. Фильтр был заполнен слоями сверху вниз мульчей из жмыха сахарного тростника, активированным углем, песком и травяной мульчей. Такой фильтр назван мультимедийным. Предварительно жом сахарного тростника выдержан в растворе, содержащем HCl, и промыт дистиллированной водой для обеспечения полного удаления всех частиц грязи, лигнина и красящих веществ. Затем багасса была высушена при 120–130 °C и измельчена. Анализ

СВ проводился до и после очистки. Выявлено снижение БПК, ХПК, взвешенных твердых частиц, растворенных твердых веществ и т.д. Сделан вывод, что технология является экологически чистой и экономически эффективной [63].

В Индии проведено исследование снижения ХПК, являющегося показателем чистоты БСВ и БПК в СВ путем использования активированного угля из кокосовой койры. Кокосовая койра (койр) представляет собой волокна, покрывающие плоды кокосовой пальмы. Активированный уголь из кокосовой койры приготовлен путем замачивания промытой кокосовой койры 10%-м раствором гидроксида калия. Предварительно кокосовая койра была высушена. После замачивания койра подвергалась промывке дистиллированной водой. Затем койру в течение 30 мин активировали при температуре 750 °С. Полученный уголь многократно промывали дистиллированной водой, а затем 10%-й соляной кислотой. Уголь снова промывали дистиллированной водой для удаления свободной кислоты и сушили при 105±5 °С в течение 24 часов, после чего уголь измельчали до крупности 0,2–0,3 мм и использовали для адсорбции. К 100 мл стока добавляли адсорбент, выдерживали на шейкере и фильтровали через фильтровальную бумагу. Образцы анализировали с помощью УФ-спектрофотометра и определяли ХПК и БПК образцов. Активированный уголь из кокосовой койры оказался эффективным адсорбентом для удаления органических веществ и ХПК из СВ [71].

Пандемия коронавируса максимально обострила проблему водоснабжения и очистки СВ. Разработка надежной системы очистки СВ сопряжена с большими затратами, поэтому методы очистки, требующие минимальных затрат, актуальны. Таким методом является адсорбция. Использование активированного угля дорого, поэтому в качестве недорогого адсорбента для снижения ХПК в СВ исследованы листья Джамун из дерева *Syzygium cuminitree* (Индия). Промытые деминерализованной водой листья джамуна выдерживали в сухом виде на естественном солнечном свете в течение недели, после чего их измельчали до порошкообразного состояния. Концентрированную серную кислоту добавляли к порошкообразным листьям джамуна в соотношении 1:2

(порошок листьев джамуна : серная кислота). После этого смесь нагревали в муфельной печи при температуре 155–160 °С, а затем снова промывали водой для удаления в ней следов кислоты и сушили в печи при температуре 100–110 °С. Полученный в результате модифицирования образец изменил цвет на темно-черный, к нему добавили 5 % хлорида натрия и перемешивали магнитной мешалкой в течение суток. Полученный продукт просеивали через фильтр, повторно промывали водой и сушили при температуре 100–110 °С до получения частиц размером 80 мкм. На основании исследований установлено, что листья джамуна эффективны в удалении ХПК из СВ [50].

Для очистки СВ от ХПК, БПК и взвешенных веществ использовали летучую золу угольных электростанций в качестве сорбента толщиной 10 см при динамической сорбции. Эффективность очистки по БПК составила 71,48 %, по ХПК – 66,59% и по взвешенным веществам – 69,02 % [92].

Индийские ученые исследовали летучую золу для очистки бытовых СВ от грубых механических примесей. Образцы золы и пробы бытовых СВ помещали в термостат с шейкером и выдерживали при температуре 25 °С в течение 7 ч. Изучали эффективность извлечения СВ путем изменения соотношения летучая зола – СВ. Рекомендовано: 40 г золы на 1 дм³ СВ и выдержка 6 ч [95].

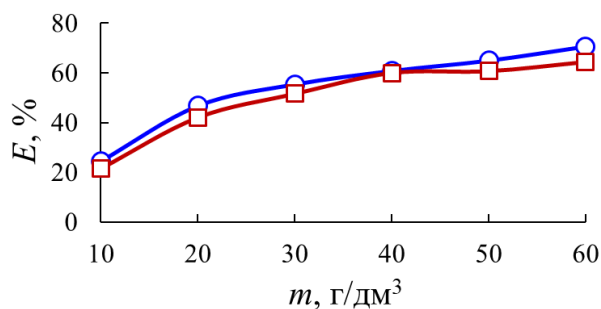
В агропромышленном комплексе в производственных и бытовых СВ содержится значительная концентрация ионов аммония. Для очистки таких стоков и стоков с биохимической установки на свиноферме (Китай) применили синтезированный цеолит, полученный из летучей золы. Показатели качества стоков приведены в таблице 1.1. Показатель аммонийного азота $\text{NH}_4^+\text{-N}$ составил 584 мг/дм³ для неочищенных СВ и 189 мг/дм³ для стоков биохимической установки. БЭТ-анализ применили для определения удельной площади поверхности необработанной летучей золы и синтезированного цеолита, которая составила 13,05 м²/г и 0,34 м²/г соответственно. Эксперименты по адсорбции ионов аммония с начальной концентрацией от 20 до 500 мг/дм³ проведены при следующих параметрах: значение рН (2–9), доза адсорбента (5–60 г/дм³).

Авторы исследовали кинетику адсорбции ионов аммония и статическую сорбцию при 288, 298 и 308 К [97].

Таблица 1.1 – Качественные показатели стоков, отобранных на анализ

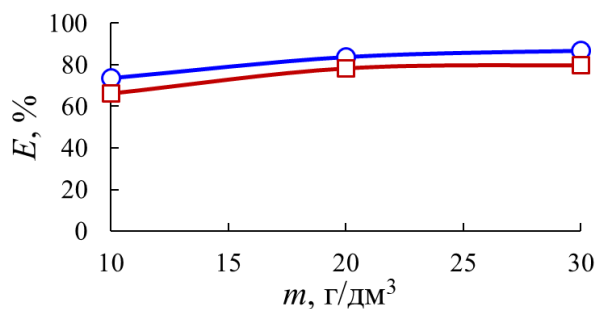
Параметры	Единица измерения	Неочищенные сточные воды свинофермы	Стоки биохимической установки
pH	ед. pH	7,84	6,32
NH ₄ ⁺ -N	мг/дм ³	584	189
Общий азот	мг/дм ³	605	199
PO ₄ ³⁻ -P	мг/дм ³	56	50
Общий фосфор	мг/дм ³	269	61
ХПК	мг/дм ³	3600	256
Na	мг/дм ³	569	332
K	мг/дм ³	702	437
Ca	мг/дм ³	310	195
Mg	мг/дм ³	413	289
Zn	мг/дм ³	1,20	0,32

Для неочищенных СВ свинофермы (рисунок 1.8) и стоков биохимической установки (рисунок 1.9) получены следующие результаты, представленные на рисунках 1.8 и 1.9. Эффективность удаления E , %, аммония в неочищенных СВ свинофермы и СВ из биохимической установки составила 64,34% при дозе синтезированного цеолита $m = 60$ мг/дм³ и 79,61 % при $m = 30$ мг/дм³, соответственно [97].



—○— E_0 , % (теоретическая) —□— E , % (фактическая)

Рисунок 1.8 – Зависимость E , %, от m , г/дм³ (неочищенные СВ свинофермы)



—○— E_0 , % (теоретическая) —□— E , % (фактическая)

Рисунок 1.9 – Зависимость E , %, от m , г/дм³ (биохимическая установка)

Микробиологическая оценка производственных СВ птицефабрики, расположенной в Западно-Сибирском регионе России проведена для стоков с

трёх технологических участков: убоя птицы, разделки туш и субпродуктов, мойки тары и оборудования. Определялись следующие показатели стоков: общее микробное число, ОКБ, ТКБ, наличие сальмонелл (*Salmonella* spp.), стрептококков (*Streptococcus* spp.), плесневых грибов (*Aspergillus* spp.), листерий (*Listeria* spp.) и бацилл (*Bacillus* spp.). Установлено, что наибольшими значениями ТКБ ($15,3 \pm 1,43$ lg КОЕ/мл) и ОКБ ($14,21 \pm 1,11$ lg КОЕ/мл) характеризуется участок разделки туш, а наименьшими – участок убоя птицы [41].

Исследование эффективности очистки БСВ г. Оренбурга показало, что применяемая технология не обеспечивает достижение требуемых значений ПДК ЗВ [39].

Использование полимерных гидрогелей для сорбции аммиака из БСВ проведено специалистами из Австралии, Сингапура и Бельгии. Гидрогель на основе поли(акриловой кислоты) poly(acrylic acid) – (PAA hydrogel) содержит карбоксильные группы, которые обладают высокой аффинностью связывания с NH_4^+ ионами в водных растворах. Кроме того, эти функциональные группы легко ионизируются и реагируют на pH, что обеспечило мягкую регенерацию гидрогеля в сочетании с эффективной регенерацией путем промывки слабой кислотой. Свежие нефильтрованные БСВ отбирались из местного колодца, расположенного в жилой зоне, и доводились до температуры окружающей среды. Эксперименты проводились в колбовых реакторах объемом 500 мл неочищенных БСВ, содержащих 2,5 г сухого гидрогеля. Растворы перемешивали при 100 об/мин с помощью магнитной мешалки. В течение 4-х часов пробы отбирались шприцем на анализ. Это исследование подчеркивает потенциал недорогих полимерных гидрогелей для достижения основного извлечения аммония из БСВ [52].

Таким образом, исследования зарубежных ученых в области очистки БСВ направлены на повышение эффективности очистки на основе природных модифицированных сорбентов растительного происхождения.

Водопотребление в России в бытовых и производственных условиях с каждым годом возрастает. Это связано с расширением производственной

деятельности, улучшением комфортных условий проживания и быстрым ростом урбанизации, т.е. повышением численности городского населения. В связи с этим большое внимание уделяется как поиску новых более дешевых сорбентов на основе отходов производства, так и модернизации действующих очистных сооружений и внедрением новых на основе современных разработок комплексной очистки от начальной стадии до спуска в водный объект.

Выявлено, что БСВ – основной источник распространения инфекционных заболеваний. Минимальный, максимальный и усредненный химический состав фекалий и мочи в расчете на 1 человека в сутки приведены в [31].

Определены гидрохимические и микробиологические показатели качества малых рек г. Твери. Отмечено, что они не отвечают требованиям, предъявляемым к водным объектам рыбохозяйственного значения. Превышены концентрации железа, нефтепродуктов, фосфатов. Содержание ТКБ превышает ПДК в 24 раза [36].

Воронежское водохранилище разделяет город Воронеж на две части правобережную и левобережную. В стоках с левобережных ОС превышена концентрация по аммонии. Эти стоки отнесены к источнику бактериологического загрязнения водохранилища. На правобережных ОС отсутствует блок доочистки, в результате чего в р. Дон поступают загрязненные воды [2].

Исследователями выполнен анализ нормативов оценки качества воды по индикаторным показателям, которые гарантируют отсутствие патогенных микроорганизмов в воде. Введение индикаторных показателей «обобщенные колиформные бактерии» и *Escherichia coli* для оценки безопасности питьевой воды позволяет судить об уровне ее фекального загрязнения [12].

Водные объекты охарактеризованы как конечные аккумуляторы всех видов загрязнения. В то же время водные объекты являются источниками питьевого снабжения населения. С питьевой водой ЗВ проникают в организм человека, накапливаются, что приводит к серьезным заболеваниям [24].

В глубоком критическом обзоре достигнутых результатов по очистке хозяйственно-бытовых СВ рассмотрены технологии очистки СВ в нашей стране

и за рубежом. Дана оценка экологического воздействия систем водоотведения на окружающую среду. Качество водоснабжения и водоотведения отнесено к основному показателю эффективности государственного управления, а вода приравнена к общественному ресурсу, к экономическому и политическому инструменту управления обществом. Проанализированы схемы технологической очистки для малых поселений и для городов-миллионников на примере современных Люберецких ОС. Отмечено, что для более глубокой очистки СВ от соединений азота и фосфора необходим блок доочистки в виде многослойного фильтра и на заключительной стадии – обеззараживание. Развитие технологий и производства мембран позволило разработать мембранный биореактор, применение которого позволяет исключить из общепринятой схемы вторичные отстойники и при этом повысить качество очистки СВ. Рассмотрены варианты выпусков в водоем очищенных СВ [29].

При реконструкции ОС Ростовской АЭС в классическую схему очистки СВ внедрены стадии дефосфотации очищенных СВ и обработки осадка. Дефосфотация проведена с помощью алюминий содержащего коагулянта нового поколения Аква-Аурат 30, представляющего собой порошок кремового или желтого цвета, являющийся гигроскопичным и легкорастворимым в воде при комнатной температуре. Порошок пожаровзрывобезопасен. Это позволило снизить концентрацию фосфора фосфатов в очищенных СВ [40]. Предпочтение этому коагулянту для более полного удаления фосфора также отдано при исследовании инновационной блочной системы очистки хозяйственно-бытовых СВ. Коагулянт Аква-Аурат 30 подается в биореактор перед вторичным отстойником. Биореактор по сути представляет собой аэротенк с современными пневматическими аэраторами из спечённых порошков титана. На касетах биореактора в виде пространственной спиралевидной конструкции из полимерных материалов размещен инертный бионоситель. Для тонкой доочистки применен блок механических и сорбционных фильтров. В качестве сорбента использован активированный уголь. На последнем этапе для обезза-

раживания установлены УФ-лампы нового поколения, оснащенные защитными кварцевыми чехлами и погруженные в поток СВ, прошедшей полную биологическую очистку. Обезвоженный на фильтр-прессе осадок, образующийся в первичном, вторичном отстойниках и биореакторе, имеет V класс опасности и вывозится на полигон твердых коммунальных отходов [38].

В последнее время широкое распространение получили исследования нанотехнологий для очистки СВ [88].

Одной из таких технологий является метод отдувки воздухом, предложенный для очистки концентрированных стоков пассажирских вагонов от ионов аммония в поездах РЖД [17].

На практике применяется широкий спектр технологий очистки СВ от ионов аммония, среди которых адсорбция отнесена к экономичному методу очистки СВ. Подробный обзор методов изложен в [60].

Широкое распространение получили сорбенты на основе активированного угля или цеолиты, модифицированные из отходов производства.

Учеными Южной Кореи и Непала исследован активированный уголь, синтезированный пиролизом из отработанных шин [59]. В Индонезии испытаны цеолиты на основе летучей золы, обработанные раствором NaOH с последующей выдержкой при температуре 90 °C в течение 24 ч, что привело к повышению адсорбционной способности по отношению к ионам аммония [107]. Аналогичные исследования проведены в Китае. Синтезированы цеолиты на основе летучей золы от сжигания угля различных ТЭЦ [109, 112].

В Литве испытали отработанный цеолитный катализатор, полученный в процессе каталитического крекинга в нефтяной промышленности [102].

Проведены экспериментальные исследования цеолитов различных свойств и составов, полученных путем обработки золы уноса щёлочью. Очистке подвергнуты пробы СВ, отобранные с очистных канализационных сооружений Испании (г. Сарагоса). Эффективность очистки от ионов аммония достигла 71 % [65].

1.4 Сорбенты для очистки сточных вод от ионов аммония и фосфатов

В последнее время значительное количество исследований посвящено удалению ЗВ из водных растворов и СВ адсорбентами из отходов предприятий теплоэнергетики, используемыми в нативном виде, либо полученными путем модификации. Широкое распространение получили адсорбенты на основе твердых угольных отходов, карбонатного шлама химической водоподготовки и золошлаковых отходов. Для повышения сорбционной емкости ЗШО модифицируют путем прокаливания при высоких температурах, либо подвергают гидротермальной обработке при добавлении различных растворов, в основном гидроксида натрия или калия.

Вопросы удаления ионов аммония и фосфатов из СВ рассмотрены в большом количестве работ с целью их возможного применения в производственных масштабах [60, 66, 101, 104]. Природные цеолиты обладают большой динамической сорбционной емкостью по отношению к ионам аммония, например, у дисперсного кремнезема она составляет 2,37–5,34 мг/г при скорости потока 1,76–0,44 см/мин, соответственно [18]. Сорбционная емкость цеолита составляет от 9,5 до 13,7 мг/г, клиноптилолита 12,29 мг/г, углеродных нанотрубок 17,05 мг/г [60], бентонита от 4,22 до 4,92 мг/г [94]. Сорбционная емкость по отношению к фосфатам: цеолита 0,69 мг/г, эфиопской рифтовой пемзы 0,2779 мг/г, биоуголя 3,6 мг/г [57].

Наличие ионов аммония в поверхностных стоках и СВ свидетельствует об их бактериальном загрязнении патогенными микроорганизмами. Это связано либо с расположением водного объекта вблизи полигона захоронения опасных объектов [1], либо с недостаточной очисткой БСВ [70]. Большое количество работ посвящено исследованию минеральных природных цеолитов для очистки СВ от ионов аммония, таких как клиноптилолит [67, 72, 77], кальцевый бентонит [99], галлуазит [73], анальцим [91], дисперсный кремнезём – опока [18] и др.

Активированный уголь, полученный из кокосовой скорлупы, применен

в качестве сорбента для очистки вод от ионов аммония (Индия). Кокосовую скорлупу нагревали до 400 °С с шагом 10 °С/мин в инертной атмосфере азота, и по достижении 400 °С выдерживали в течение 4 ч. Затем обрабатывали водным 85 % раствором ортофосфорной кислоты в течение 4 ч при постоянном перемешивании и нагревании до 85 °С. Полученный образец высушивали в вакууме в течение 24 ч, поддерживая температуру 110 °С. Далее образец активировали в вертикальном цилиндрическом муфеле при 800 °С в токе азота при расходе азота 100 см³/мин. Образцы промывали водой до значения pH 7 и высушивали при 110 °С для получения активированного угля. Полученный сорбент массой 2 г помещали в колбу с 50 см³ раствора, содержащего ионы аммония. В испытуемых смесях варьировали pH растворов (5, 6, 7, 8, 9 и 10 ед. pH), температурой растворов (10, 20, 30, 40 и 50 °С), временем контакта (до 120 мин), начальной концентрацией ионов аммония (500, 1000, 1500 и 2000 мг/дм³), размером частиц сорбента (300 и 600 мкм). На основе полученных данных построены изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха, определены термодинамические коэффициенты. При значениях pH раствора 9 ед. pH, температуры 10 °С, начальной концентрации ионов аммония 500 мг/дм³ отмечено максимальное равновесное значение сорбционной ёмкости равное 2,48 и 2,28 мг/г для сорбентов с размером частиц 300 и 600 мкм соответственно [47].

Учёные Непала и Южной Кореи применили активированный уголь, полученный из отработанных шин (покрышек) методом пиролиза в различных средах, в качестве сорбента для очистки вод от ионов аммония. Изотерму адсорбции и кинетические кривые изучали при оптимальном значении pH 9. Изотерма адсорбции лучше соответствовала модели Фрейндлиха, чем модели Ленгмюра. Равновесная адсорбционная способность монослоя, рассчитанная по Ленгмюру, составила 277,8 мг/г при комнатной температуре. Адсорбция достигла равновесия спустя 120 мин, и кинетические данные хорошо соответствовали модели псевдвторого порядка с постоянным значением скорости $5,3 \cdot 10^{-3}$ дм³·г/(мг·мин). Проведена адсорбция ионов аммония активированным углём из реальных проб воды, отобранных в долине Катманду (Непал) [59].

1.5 Применение золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики для очистки сточных вод от ионов аммония и фосфатов

Дешёвым сорбентом являются ЗШО, накопленные на золошлакоотвалах методом гидрозолоудаления [34, 35].

Рассмотрим основные достижения применения ЗШО для извлечения ионов аммония и фосфатов из водной среды.

Образец летучей золы, образованной на ТЭС в Шанхае (Китай), массой 15 г подвергли гидротермальной обработке 150 см³ 2,0 М раствором NaOH при кипении в течение 48 ч. Полученный цеолит применили для очистки воды от ионов аммония. После смесь центрифугировали и удаляли надосадочную жидкость. Осадок промывали трижды бидистиллированной водой, затем дважды этанолом и сушили при температуре 45 °С. Далее образец обрабатывали 0,01, 0,1, 0,9 и 1,8 М растворами серной кислоты в течение 6 ч, отделяли осадок центрифугированием, промывали бидистиллированной водой и спиртом и высушивали. Затем образцы массой по 0,4 г помещали в 40 см³ раствора, содержащего от 2,5 до 1200 мг/дм³ азота аммонийного и перемешивали смеси в течение 24 ч при комнатной температуре. Наибольшая степень извлечения около 60 % достигнута при взаимодействии образца, обработанного 0,01 М раствором серной кислоты, с раствором, содержащим 10 мг/дм³ азота аммонийного при pH от 5 до 10 [109].

Китайские учёные исследовали летучую золу ТЭС (провинция Юньнань) двух типов: с повышенным (содержание оксида кальция 37,55 %) и пониженным (содержание оксида кальция 3,31 %) содержанием кальция. Образец золы уноса обрабатывали раствором NaOH. Сорбционная емкость по ионам аммония составила для образцов с высоким и низким содержанием кальция 3,17 и 23,8 мг/г [112].

В Индонезии проведены исследования очистки от ионов аммония модельных растворов СВ концентрацией 780 мг/дм³. В качестве сорбента брали золу уноса 4,5 и 7,0 г на 300 см³ раствора. Параметры статической сорбции:

время контакта 150 мин, частота вращения магнитной мешалки 180 об/мин, рН 8. Эффективность очистки при массе сорбента 4,5 г составила 14 %, а при массе 7,0 г – 17 %. Величина адсорбции составила 7,17 мг/г [42].

В университете электроэнергетики Северного Китая исследован золошлак, полученный при сжигании угля в котельной университета. Проведена статическая сорбция. Исследованы модельные водные растворы с концентрацией ионов аммония 10, 60 и 100 мг/дм³ и количестве золошлака 0,5 г. Сорбционная емкость золошлака составила 0,112; 0,405 и 0,730 мг/г, соответственно [111].

Китайские учёные провели кинетику сорбции ионов аммония при трёх температурах 25, 35 и 45 °С. В качестве сорбента исследован синтезированный сорбент на основе золы уноса. Полученные результаты описаны изотермой Ленгмюра. Коэффициент детерминации составил более 0,99. Значение сорбционной емкости по отношению к ионам аммония с ростом температуры повысилось и составило: при 25 °С – 26,26 мг/г, при 35 °С – 28,57 мг/г и при 45 °С – 30,53 мг/г [75].

Аналогичные исследования проведены в провинции Мугла (Турция) при температурах 20, 30 и 40 °С для очистки городских СВ от ионов аммония. При изменении рН среды от 7 до 9 сорбционная ёмкость достигла значения 0,287 мг/г. Коэффициент детерминации составил $R^2 = 0,999$ [100].

Золошлак ТЭЦ, отобранный в Мурманской области (Апатиты), исследован в качестве сорбента для очистки СВ от ионов аммония. Сорбционная емкость составила 20,43 мг/г. Эффективность очистки от ионов аммония через 1 ч контакта достигла 90 %. Экспериментальные точки хорошо согласуются с изотермой Ленгмюра [7].

Образцы летучей золы Нарческой ТЭС (Испания) подвергнуты щелочной гидротермальной обработке и использованы для очистки муниципальных СВ от ионов аммония цеолитом. Эффективность очистки составила 68 % при рН 8,2 и дозе сорбента 3 г/дм³. Начальное содержание ионов аммония в СВ составляло 22,9 мг/дм³ [82].

Китайские ученые провели исследования двух типов золы уноса. Первый тип содержал большое количество кремния 75,69 %, второй – кальция 37,55 %. Образцы цеолитов получены щелочной гидротермальной обработкой золы уноса. Эффективность очистки от ионов аммония 83,45 % [64].

Для повышения сорбционной емкости ЗШО модифицируют различными способами: прокаливанием при высоких температурах, либо проводят гидротермальную обработку различными растворами, в основном NaOH или KOH, а также модифицируют неполярными соединениями на основе кремнийорганических полимеров.

Карбонатный шлам химической водоподготовки апробирован на модельной установке в качестве сорбента на стадии биологической очистки сточных вод Кармановской ГРЭС. Введение карбонатного шлама в аэротенк для осуществления биосорбционных процессов привело к повышению эффективности очистки СВ Кармановской ГРЭС по БПК₅, фосфат-иону, ХПК, аммонийному азоту и НП [26]. Для повышения сорбционной емкости карбонатный шлам модифицирован гидрофобизирующей кремнийсодержащей жидкостью «Силор» и апробирован для очистки сточных вод ТЭС от эмульгированных и растворенных НП [27].

Золошлак и летучую золу исследовали в качестве сорбента для извлечения метиленового синего из водного раствора. Образцы золошлака измельчали, просеивали через сито с размером ячеек 245 мкм, высушивали и затем смешивали при различных массовых соотношениях с растворами силиката натрия и NaOH. В результате смешения и последующего перемешивания получали пасту, которую помещали в форму и выдерживали в течение 24 ч при температуре 60 °С. Высушенный образец называли геополимером. Для использования в качестве сорбента его измельчали и промывали деионизированной водой до достижения pH 7. Исходный раствор метиленового синего концентрацией 1000 мг/л готовили путем растворения в деионизированной воде. Рабочий раствор разбавляли до нужной концентрации. Геополимер в количестве 0,05 г погружали в стеклянные колбы, содержащие 20 мл исходного раствора

с концентрацией метиленового синего 100 мг/л, pH раствора поддерживали на уровне 12 с помощью 1 М водного раствора NaOH. Статическую сорбцию проводили в течение 3 ч на частоте перемешивания 300 об/мин при 27 °С, затем образцы центрифугировали при 8000 об/мин в течение 15 мин для удаления геополимера. Авторам удалось достигнуть эффективность извлечения метиленового синего из раствора 36 % при времени контакта 180 мин [81].

Аналогично полученный геополимер применен для удаления из воды эндосульфана – стойкого и токсичного химиката. При изменении соотношения силиката натрия к гидроксиду натрия были получены геополимеры с различным составом. Максимальная адсорбционная емкость возрастала с увеличением данного соотношения в порядке 1,87, 15,89, 16,97 и 20,01 мг/г. Адсорбционное равновесие лучше всего описывалось изотермой Ленгмюра, а кинетика сорбции – моделью Лагергрена для всех образцов геополимеров [74].

В работе [97] синтетический цеолит получали путем гидротермальной обработки золы уноса раствором 2 моль/дм³ гидроксида натрия. Цеолит исследовали на модельных смесях и затем применили для очистки СВ свинофермы от ионов аммония. Эффективность удаления аммония из сырых свиных СВ и стоков из биохимического блока составила 64,34 % и 79,61 % соответственно, что указывает на то, что синтетические цеолиты применимы для реальных аммонийных СВ.

Цеолиты различных свойств и составов, полученных на основе твердых угольных отходов (зольный остаток) путем их щелочной гидротермальной обработки 2, 5 и 8 М растворами NaOH в различных дозах испытаны для очистки водных растворов от ионов аммония при статической сорбции [108] при pH от 6 до 10 на частоте перемешивания 200 об/мин в течение 20 мин и динамической сорбции [107]. Ёмкость цеолита составила 85,22 мг/г в статических условиях и 2,9 мг/г – в динамике с расходом жидкости 5 см³/мин.

Можно сделать вывод, что использование ЗШО в качестве сорбента в нативном или модифицированном виде для очистки СВ от ионов аммония подтверждено большим количеством исследований учеными разных стран.

Одной из задач настоящего исследования является изучение адсорбционного равновесия в системах ионы аммония–прокаленный сорбент, фосфаты – прокаленный сорбент, ионы аммония – цеолит с целью определения сорбционной емкости A , эффективности очистки E от ионов аммония и коэффициента распределения K_d . Полученные данные обработаны уравнениями статики и кинетики адсорбции, математическая форма которых приведена в [61, 103].

1.6 Нормы радиационной безопасности золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики

Нормы радиационной безопасности СанПиН 2.6.1.2523–09 (НРП–99/2009) в России ограничивают только применение ЗШО в сфере строительства, в то время как сырье (уголь) по радиационному признаку не нормируется.

Изучены свойства ЗШО Хабаровской ТЭЦ-3, в том числе удельная активность присутствующих в них естественных радионуклидов (ЕРН) – ^{40}K , ^{232}Th , ^{226}Ra . Результаты исследований показали значения удельной активности ЕРН в ЗШО на золоотвале в следующих пределах: ^{40}K – от 124,7 до 403,5 Бк/кг, ^{226}Ra – от 21,8 до 81,75 Бк/кг, ^{232}Th – от 25,65 до 105,10 Бк/кг. Такой разброс авторы объясняют неравномерным распределением по горизонтам на золоотвале. Удельная эффективная активность $A_{\text{эфф}}$ естественных радионуклидов (ЕРН) изменяется от 66,00 до 253,73 Бк/кг, что не превышает требований норм радиационной безопасности НРБ-99/2009 для строительных материалов I класса ($A_{\text{эфф}} \leq 370$ Бк/кг) [37].

Опубликованы сведения об уровне радиоактивности для зол углей Гусиноозерской ГРЭС ($A_{\text{эфф}} = 279,08$ Бк/кг), что также ниже 370 Бк/кг и делают вывод о возможности использования их для производства легких бетонов, безобжиговом и обжиговом зольном гравии, аглопоритовых гравии и щебне, глинозольном кирпиче и керамзите. Однако для зол Улан-Баторской ТЭЦ-4, работающей на углях месторождения Шивээ-Овоо, $A_{\text{эфф}} = 412,95$ Бк/кг, а для зол котлов, работающих на углях месторождения Багануур – $A_{\text{эфф}} = 572,99$ Бк/кг,

что приводит к ограничению их использования в строительной отрасли [35].

Изучена суммарная удельная активность ЕРН в ЗШО, образующихся на Новочеркасской ГРЭС, с учетом их биологического воздействия на организм человека, согласно ГОСТ 30108-94. По результатам радиологического анализа установлено, что исследованные образцы ЗШО относятся, согласно СанПиН 2.6.1.2523-09, к I классу строительных материалов ($A_{эфф} \leq 370$ Бк/кг) и являются пригодными для любых видов строительства [22].

Определение радиоактивных свойств ЗШО Новочеркасской ГРЭС является одной из задач исследования.

1.7 Модели кинетики и статики сорбции

Описание фазового равновесия при статической сорбции в системе извлекаемый компонент – адсорбент проводят по известным изотермам Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Еловича и Дубинина–Радущкевича [19, 61, 64, 91, 111]. Параметры изотерм адсорбции определяют методом линеаризации [46, 61]. Результаты представляют функциональной зависимостью $A_e = f(C_e)$.

Описание кинетики сорбции проводят в основном по уравнениям псевдопервого (Лагергрена) и псевдвторого (Хо и Маккея) порядков. В литературе также приводятся сведения по использованию уравнений внутричастичной диффузии Морриса – Вебера и Еловича [91, 103]. Анализ моделей кинетики приведен в обзорах [62, 75, 80], практическое применение для очистки водных растворов от ионов аммония рассмотрено в работах [47, 59, 64, 75, 91, 111], фосфатов [51, 75, 101]. Результаты представляют в виде функциональной зависимости $A = f(\tau)$.

Уравнения кинетики сорбции, записанные в дифференциальной форме ($dA/d\tau$), определяют скорость сорбции. В литературных источниках не удалось обнаружить сравнительную оценку кривых скорости сорбции.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объекты исследований

Объектами исследования являются:

- модифицированный сорбент на основе ЗШО Новочеркасской ГРЭС (Ростовская область, п. Донской);
- цеолит, полученный путем гидротермальной обработки прокаленного сорбента (глава 6);
- модельные водные смеси, содержащие аммоний ион и фосфаты;
- сточная вода из стока в р. Кубань (г. Краснодар, Тургеневский мост).

Количественным химическим анализом и биотестированием установлено, что ЗШО, отобранные на 3-ей секции золоотвала Новочеркасской ГРЭС отвечают V классу опасности. Химический состав ЗШО составил, в мг/кг: кадмий $< 0,1$; медь $13,3 \pm 3,3$; ртуть $< 0,1$; никель $< 0,5$; свинец $6,4 \pm 1,6$; цинк $< 1,0$; кобальт $< 0,5$; железо 662 ± 166 ; марганец 450 ± 113 ; мышьяк $< 0,1$; селен $< 0,1$; сурьма $< 1,0$; висмут $< 1,0$; кальций 58300 ± 14575 ; алюминий $22,2 \pm 5,6$. Содержание кремния диоксида составило 23,1 %, влажность 60,3 % [68].

Физико-химические показатели прокаленного сорбента определены Бушумовым С.А.: насыпная плотность – $0,666 \text{ г/см}^3$, зольность – 99,5 %, суммарный объем пор – $0,506 \text{ см}^3/\text{г}$, истираемость – 8,5 %, влажность – менее 1 %. Гранулометрическим анализом получено, что 95,2 % массы прокаленного сорбента приходится на фракцию от 0,25 до 0,5 мм [48]. Сорбент получен путем прокаливания ЗШО Новочеркасской ГРЭС в течение 30 мин при температуре 600°C [28] и апробирован на удалении нефтепродуктов [20, 21, 69].

Физико-химические показатели цеолита приведены в главе 6.

2.2 Методы исследований

Анализы проб воды выполнены с 2018 г. по 2022 г. и экспериментальные данные по статике и кинетике получены в аккредитованной в национальной

системе аккредитации аналитической лаборатории ООО «Аналитическая лаборатория Кубани» (г. Краснодар) при использовании методик и методов контроля выполнения измерений по утвержденным РФ методикам ФР, РД ПНД Ф, ГОСТ: хлориды РД 52.24.361-2008; азот нитритный РД 52.24.381-2006; азот нитратный РД 52.24.528-2012; ионы аммония ПНД Ф 14.1:2:4.262-10; БПК₅ РД 52.24.420-2006; ХПК ПНД Ф 14.1:2:3.100-97; железо общее РД 52.24.358-2006; нефтепродукты РД 52.24.476-2007; фосфаты РД 52.24.382-2006; сульфаты РД 52.24.405-2005; взвешенные вещества ПНД Ф 14.1:2:4.254-09; ОКБ МУК 4.2.1884-04; ТKB МУК 4.2.1884-04; колифаги МУК 4.2.1884-04.

Соответствие ЗШО Новочеркасской ГРЭС нормам радиационной безопасности проведено в испытательном лабораторном центре ООО «РусИнтеКо» (г. Краснодар).

Цеолит получен в лаборатории кафедры безопасности жизнедеятельности ФГБОУ ВО «КубГТУ». Физико-химические показатели цеолита определены в испытательной лаборатории ООО «Сорбенты Кузбасса» (г. Кемерово).

Исследования проводились при температуре 25 ± 2 °C.

Сорбционную емкость прокаленного сорбента A , мг/г, (величину избыточной гиббсовской адсорбции) по отношению к поллютантам рассчитывали по уравнению, учитывающему поровый объем сорбента:

$$A = \frac{C_0 V - [C(V - v_p m)]}{m} = \frac{(C_0 - C)V}{m} + C v_p, \quad (2.1)$$

где C_0 – начальная концентрация поллютанта в растворе, мг/дм³; C – текущая концентрация поллютанта в растворе после сорбции за определенный промежуток времени, мг/дм³; V – объем исходного раствора ($V = 0,05$ дм³); m – масса сорбента, г; v_p – удельный поровый объем (для прокаленного сорбента $v_p = 0,506 \cdot 10^{-3}$ дм³/г).

Эффективность извлечения ионов аммония E , %, определяли путем отношения количества поллютанта, поглощенного сорбентом, к количеству поллютанта в исходном растворе, выраженного в процентах:

$$E = \frac{C_0 V - (V - v_p m) C}{C_0 V} \cdot 100 = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} + \frac{v_p m C}{C_0 V} \right) \cdot 100. \quad (2.2)$$

Обработка экспериментальных данных по статике в системах ионы аммония – прокаленный сорбент и фосфаты – прокаленный сорбент и ионы аммония – цеолит проведена на основе двухпараметрических изотерм адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Еловича и Дубинина-Радushкевича.

Обработка экспериментальных данных по кинетике сорбции проведена по уравнениям кинетики псевдопервого порядка (Лагергрена), псевдовторого порядка (Хо и Маккея), диффузионной (Морриса – Вебера) и Еловича.

2.3 Методика статистической обработки экспериментальных данных

В диссертационной работе приведены результаты измерений концентраций ионов аммония и фосфатов в исходном растворе C_0 , мг/дм³, и в растворе после сорбции C , мг/дм³. Полученные значения использованы для вычисления сорбционной емкости A , мг/г.

Выбран метод квадратов (метод Пирсона) для установления силы связи между признаками, имеющими количественное выражение. В качестве первого признака принята концентрация поллютанта (NH_4^+ и PO_4^{3-}) в растворе после сорбции C , в качестве второго признака принята вычисленная сорбционная емкость A по уравнению (2.1). При оценке двух стандартных отклонений генеральной совокупности для C и A число степеней свободы составляет

$$f = n - 2,$$

где n – число измерений.

Вычисляли коэффициент корреляции и проводили оценку его достоверности по критерию Стьюдента (t -критерий), определяли доверительную вероятность p по следующей методике. Обозначим C через x , а A через y .

1. Вычисление среднего значения величин $x_{\text{ср}}$ и $y_{\text{ср}}$.
2. Вычисление отклонений $\Delta x = x - x_{\text{ср}}$; $\Delta y = y - y_{\text{ср}}$.
3. Вычисление $\Sigma(\Delta x \cdot \Delta y)$.
4. Вычисление $\Sigma(\Delta x^2)$, $\Sigma(\Delta y^2)$.
5. Вычисление $\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$.
6. Определение коэффициента корреляции r_{xy} .

$$r_{xy} = \frac{\sum(\Delta x \cdot \Delta y)}{\sqrt{\sum(\Delta x^2) \cdot \sum(\Delta y^2)}}.$$

7. Вычисление ошибки коэффициента корреляции mr_{xy}

$$mr_{xy} = \mp \sqrt{\frac{1 - (r_{xy})^2}{n - 2}}.$$

8. Вычисление критерия t

$$t = \frac{r_{xy}}{mr_{xy}}.$$

9. Определение доверительной вероятности p по табличным значениям критерия Стьюдента.

2.4 Радиологический анализ образцов золошлаковых отходов Новочеркасской ГРЭС

Для выявления соответствия золошлаковых отходов Новочеркасской ГРЭС нормам радиационной безопасности проведен радиологический анализ образцов ЗШО в испытательном лабораторном центре ООО «РусИнтеКо», г. Краснодар (приложение А).

Удельную эффективную активность $A_{эфф}$, Бк/кг, естественных радионуклидов вычисляли согласно ГОСТ 30108-94 по уравнению

$$A_{эфф} = A_{Ra} + 1,31 \cdot A_{Th} + 0,085 \cdot A_K, \quad (2.3)$$

где A_{Ra} , A_{Th} , A_K – удельные активности радия, тория, калия соответственно, Бк/кг.

В результате измерений золошлаковых отходов определена удельная активность естественных радионуклидов, в Бк/кг: $^{40}\text{K} = 737,1$; $^{226}\text{Ra} = 95,32$; $^{232}\text{Th} = 59,45$; $^{137}\text{Cs} < 6$. Удельная эффективная активность, вычисленная по уравнению (2.3), с учетом абсолютной погрешности значений составила:

$$A_{эфф} = 235,3 \pm 21,4 \text{ Бк/кг}.$$

Применение сорбентов на основе ЗШО Новочеркасской ГРЭС является экологически безопасным с точки зрения возможного влияния радионуклидов на окружающую среду и организм человека ввиду их низкой суммарной удельной активности. Исследование прокаленного сорбента и цеолита для очистки водных растворов от NH_4^+ , PO_4^{3-} проведено в главах 4 и 6, соответственно.

ГЛАВА 3 ЭКОЛОГО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ РЕКИ КУБАНЬ В УСЛОВИЯХ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ Г. КРАСНОДАРА

3.1 Направления деятельности экологической стратегии Краснодарского края в области охраны (защиты) окружающей среды

Постоянное загрязнение природы с каждым годом способствует глобальному изменению климата. В последние годы стихийные бедствия в виде сильных наводнений и многочисленных смерчей, обрушивающихся на Краснодарский край, приводят к негативным последствиям в жизни людей и наносят серьезный экологический ущерб окружающей среде. Кроме того, экономическая деятельность предприятий и масштабное строительство жилых застроек являются источниками образования значительных объемов СВ, которые сбрасываются в поверхностные водные объекты без очистки или недостаточно очищенные [32].

Для повышения экологической безопасности в РФ принят ряд нормативных документов, направленных на предотвращение внутренних и внешних угроз экологического характера.

Стратегия экологической безопасности Краснодарского края базируется на Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года, утвержденной указом Президента РФ № 176 от 19.04.2017 г. (Стратегия), и Основах государственной политики в области экологического развития России на период до 2030 года, утвержденных Президентом РФ от 30 апреля 2012 г. (Основы).

В Стратегии выполнен анализ текущего состояния, вызовов и угроз экологической безопасности Российской Федерации, рассмотрены цели, задачи и основные направления государственной политики, среди которых ликвидация накопленного экологического ущерба и восстановление деградировавших природных экосистем. К инструментам реализации отнесены: экологический надзор, экологический мониторинг, экологический аудит, экологическая

сертификация, внедрение наилучших доступных технологий и др. Запланировано 100 %-е обеспечение водных объектов пунктами наблюдений за химическим загрязнением.

Одним из принципов Основ является приоритетность сохранения естественных экологических систем, природных ландшафтов и природных комплексов. Экономическая деятельность должна соответствовать требованиям в области охраны окружающей среды и обеспечивать экологическую безопасность. Среди основных выдвинута задача формирования экологической культуры и развития экологического образования и воспитания. При разработке новых образовательных стандартов для высших учебных заведений рекомендовано включение вопросов охраны окружающей среды. К механизмам реализации добавлена оценка экологических рисков с целью повышения обоснованности принятия управленческих решений. Решение задач экологической безопасности рассмотрено в том числе с привлечением организаций науки и образования. В качестве механизма экономического регулирования предложена замена практики взимания платы за сверхлимитное загрязнение окружающей среды на практику возмещения вреда, причинённого окружающей среде.

3.2 Состояние реки Кубань за период с 2018 г. по 2022 г.

На правом побережье по течению р. Кубань расположен город-миллионник Краснодар. Масштабное строительство микрорайонов и восстановление крупных промышленных объектов, с одной стороны, поднимает уровень жизни населения, а с другой – приводит к возрастанию антропогенной нагрузки на окружающую среду. Повышение объемов недостаточно очищенных СВ с каждым годом способствует росту количества загрязнений, поступающих в р. Кубань. На некоторых участках побережье завалено сломанными деревьями, бытовыми отходами и мусором (рисунки 3.1 и 3.2). На рисунке 3.3 показана свалка мусора перед Яблоновским мостом, на рисунке 3.4 – состояние водной поверхности в районе Пашковского переката [32].



Рисунок 3.1 – Свалка отходов в лесопарке «Красный Кут» (2018 г.)



Рисунок 3.2 – Берег реки Кубань в районе дачного товарищества «Дружба» (2018 г.)



Рисунок 3.3 – Берег перед Яблоновским мостом (2019 г.)



Рисунок 3.4 – Пашковский пережат (2019 г.)

Снижение уровня воды в реке позволило обнаружить многочисленные несанкционированные места сброса сточных вод. На рисунках 3.5 и 3.6 приведено состояние реки Кубань в 2019–2021 гг. Неочищенные СВ губительны для флоры и фауны реки. Сбросы ливневой канализации повышают концентрацию НП, пленка которых видна у берега реки. Вопрос негативного влияния свалок на поверхностные и подземные воды поднят в работах [3–6]. В толще свалки в аэробных условиях в результате процессов сбраживания формируется токсичный фильтрат, который содержит ионы аммония, хлора, макрокомпоненты высокой концентрации, тяжелые металлы, а также ароматические, карбонильные и др. соединения всех классов опасности. С поверхностными водами ЗВ попадают в реку Кубань.



а)



б)

Рисунок 3.5 – Река Кубань (2020 г.): а – вдоль Кубанской набережной;
б – в районе моста Поцелуев



а)



б)

Рисунок 3.6 – Река Кубань на Кубанской набережной (2021 г.):
а – в районе ЖК Адмирал; б – в районе моста Поцелуев

Бассейн р. Кубани является зоной повышенного риска заболеваний щитовидной железы [4]. Обнаружено содержание гетеротрофных бактерий, плесневых грибов, колиформных и уробактерий в отобранных пробах воды в октябре с 2004 по 2008 г. в районе парка «Солнечный остров» [14].

3.3 Количественный химический и микробиологический анализы состояния реки Кубань в черте г. Краснодара за период с 2018 г. по 2022 г.

Для исследования показателей качества реки Кубань проведен в 2018, 2019, 2020 и 2022 годах химический анализ 10 отобранных проб воды по 11 показателям: хлориды, аммоний-ион, нитрит-ион, нитрат-ион, ХПК, БПК₅, НП, железо общее, фосфаты, взвешенные вещества и сульфаты. Микробиологический анализ проведен по показателям: ОКБ, ТКБ, колифаги.

На участке реки Кубань от её входа в г. Краснодар (Пашковский пережат, точка № 1) до выхода из города (улица Вавилова, точка № 10) было выбрано ещё 8 точек, наиболее проблемных (рисунок 3.7).

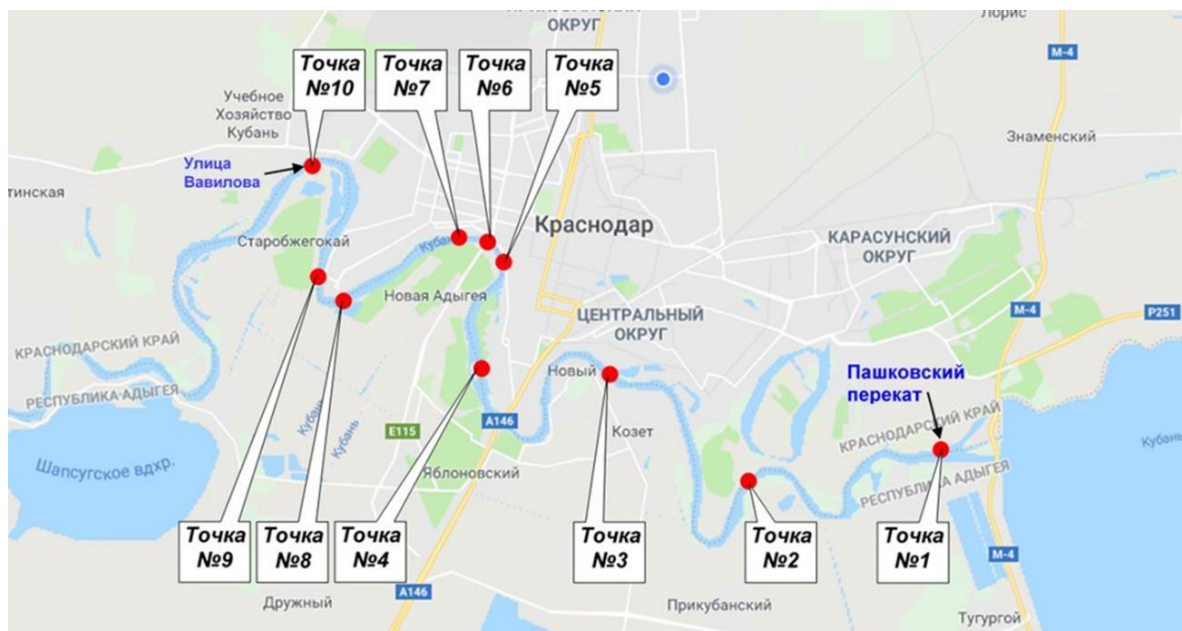


Рисунок 3.7 – Карта мест отбора проб из р. Кубань в черте г. Краснодара

Нумерация точек принята по направлению течения реки Кубань. Точка № 2 расположена в районе поселка Прикубанский (левый берег реки Кубань)

и теплоэлектростанции (ТЭЦ) по правому берегу реки, точка № 3 – поселки Козет и Новый, точка № 4 – за Яблоновским мостом возле нефтеперерабатывающего завода АО «КНПЗ-КЭН» (Краснодарский нефтеперерабатывающий завод – Краснодарэконфть), который расположен на южной окраине г. Краснодара по правому берегу реки Кубань. Точка № 5 расположена в 500 метрах до стока в реку Кубань со стороны города. Точка № 6 характеризует сток в реку Кубань со стороны жилых построек города (рисунок 3.8). Точка № 7 расположена в 500 метрах после стока. Расстояние между точками № 8 и № 9 составляет 1000 метров. На левом побережье реки Кубань в этом районе раскинулись дачные участки и жилой поселок Республики Адыгея (аул Старобжегокай).



Рисунок 3.8 – Сток в районе Тургеневского моста на Кубанской набережной

Определение содержания загрязняющих веществ (железо общее, сульфаты, аммоний-ион, нитрат-ион, нитрит-ион) выполнено фотометрическим методом анализа (рисунок 3.9). Данный аналитический метод основан на фотометрическом детектировании окрашенных соединений, селективно образующихся определяемым компонентом.

Сульфаты определены турбидиметрическим методом путем фотометрирования образующейся в результате химической реакции суспензии сульфата бария.

Определение содержания ХПК и хлоридов выполнено титриметрическим методом анализа. Метод определения химического потребления кислорода (бихроматная окисляемость) основан на окисляемости определяемых органических примесей бихроматом калия в кислой среде. Анализ содержания хлоридов основан на количественном осаждении определяемого компонента ионами серебра в присутствии в качестве индикатора бихромат-ионов.

Определение содержания НП проведено ИК-спектрометрическим анализом с предварительной экстракцией.

Микробиологическим анализом обнаружено наличие ТКБ и ОКБ (рисунок 3.10). Контролем являлась пробирка с агаром синего цвета. Образцы ОКБ выдержаны при 37 ± 1 °C и ТКБ при 41 ± 1 °C 24 часа. О наличии патогенных микроорганизмов судили по образованию пузырьков газа и изменению цвета с синего на желтый.

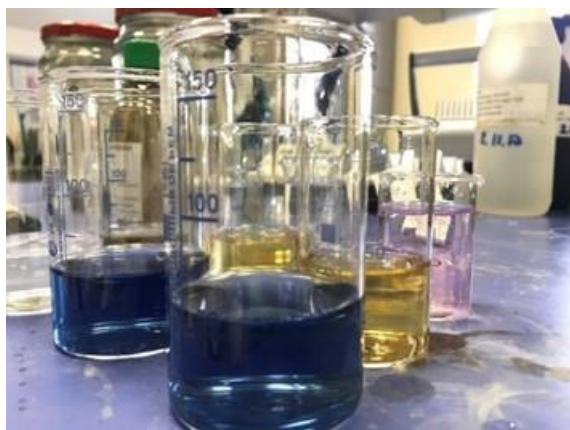


Рисунок 3.9 – Фотометрический метод анализа

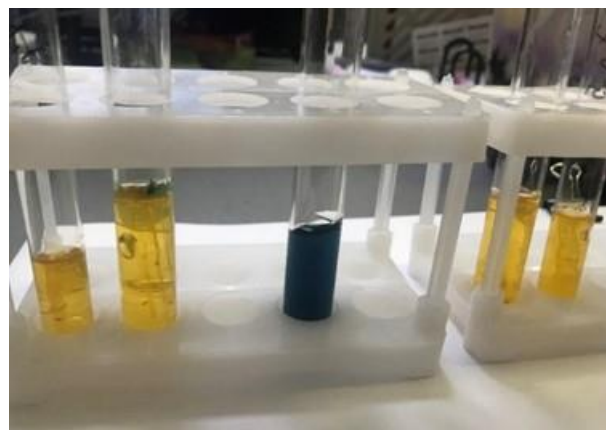


Рисунок 3.10 – Микробиологический анализ

Чашки Петри с засеянной пробой воды в питательных средах на подложке из агар-агара (рисунок 3.11) выдержаны в термостате при температуре 37 ± 1 °C в течение 24 ч, при последовательном разбавлении в 10 , 10^2 , 10^3 , 10^4 и 10^5 раз (слева направо). В каждую чашку засевали по 0,5 мл инокулянта с соответствующим разбавлением. Крайняя правая чашка является контролем.

Подтверждение правильного определения типа колоний бактерий (ОКБ или ТКБ) проводили оксидазным тестом в пробирках. Для этого колонию количественно переносили в тест-пробирку с помощью обеззараженной микробиологической петли (рисунок 3.12).

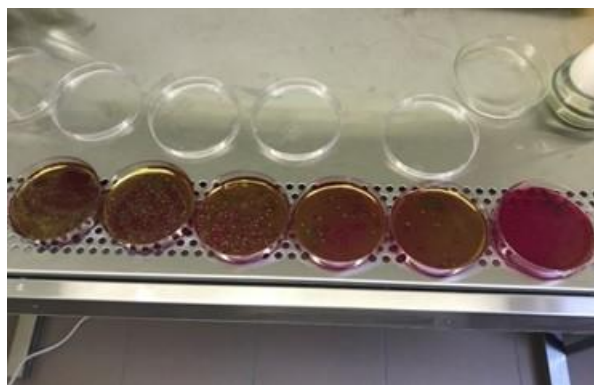


Рисунок 3.11 – Чашки Петри с засеянной пробой воды в питательных средах

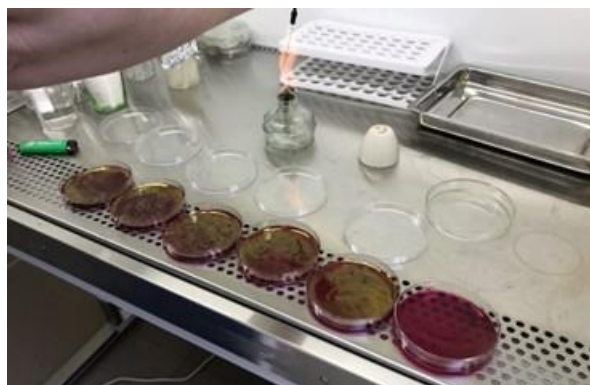


Рисунок 3.12 – Перенос колонии количественно в тест-пробирку с помощью обеззараженной микробиологической петли

В таблицах 3.1–3.8 приведены результаты количественного химического и микробиологического анализов за период с 2018 по 2022 годы. Наглядное представление приведено на рисунке 3.13. Установлено, что сброс в районе Тургеневского моста (точка № 6) оказывает сильное негативное воздействие на р. Кубань. Концентрации компонентов аммоний иона, фосфатов и азота нитритного значительно превышены. Это свидетельствует о сбросе недостаточно очищенных БСВ. Сильный гнилостный, практически фекальный запах в месте сброса и наличие мутной пены наглядно демонстрируют значительное превышение нормативов качества, предъявляемых к стокам в рыбохозяйственные объекты. Это также подтверждается кратностью превышения по ПДК ОКБ (рисунок 3.13, л) и ТКБ (рисунок 3.13, м). Повышенное содержание НП (рисунок 3.13, в) (точка № 4), показывает влияние нефтеперерабатывающего завода, ОС которого давно нуждаются в полной реконструкции или замене. Повышенное значение в стоке БПК₅ (рисунок 3.13, е) и ХПК (рисунок 3.13, ж) приводит к биологическому и химическому загрязнению и усиливает неприятный запах водного объекта.

Таблица 3.1 – Результаты количественного химического анализа (2018 г.)

Показатель	Единица измерения	ПДК	Результат исследований \pm погрешность (расширенная неопределенность), $P=0,95$				
			точка №1	точка №2	точка №3	точка №4	точка №5
Хлориды	мг/дм ³	300	10 \pm 2	11 \pm 2	11 \pm 2	11 \pm 2	22 \pm 4
Аммоний-ион	мг/дм ³	0,5	<0,05	0,05 \pm 0,02	0,09 \pm 0,03	0,09 \pm 0,03	0,41 \pm 0,12
Азот нитритный	мг/дм ³	0,08	0,03 \pm 0,01	0,02 \pm 0,01	0,02 \pm 0,01	0,03 \pm 0,01	0,05 \pm 0,01
Азот нитратный	мг/дм ³	9	0,47 \pm 0,12	0,61 \pm 0,16	0,70 \pm 0,18	0,68 \pm 0,18	0,86 \pm 0,22
ХПК	мгО ₂ /дм ³	30	5,4 \pm 1,6	15,0 \pm 3,0	14,3 \pm 2,9	35,2 \pm 7,0	57,2 \pm 11,4
БПК ₅	мгО ₂ /дм ³	2	2,0 \pm 0,4	2,2 \pm 0,4	2,5 \pm 0,5	2,3 \pm 0,5	2,9 \pm 0,5
Нефтепродукты	мг/дм ³	0,05	0,17 \pm 0,04	0,20 \pm 0,05	0,26 \pm 0,06	0,50 \pm 0,11	0,21 \pm 0,05
Железо общее	мг/дм ³	0,1	0,280 \pm 0,037	0,341 \pm 0,044	0,409 \pm 0,052	0,350 \pm 0,045	0,337 \pm 0,043
Фосфаты	мг/дм ³	0,05	<0,05	0,33 \pm 0,05	0,49 \pm 0,08	0,49 \pm 0,08	0,15 \pm 0,02
Взвешенные вещества	мг/дм ³	не более 0,75 к фону	12 \pm 1	10 \pm 2	11 \pm 1	9 \pm 2	8 \pm 1
Сульфаты	мг/дм ³	100	79	77	76	71	119

Окончание таблицы 3.1 (точки №6 – №10)

Показатель	Единица измерения	ПДК	Результат исследований \pm погрешность (расширенная неопределенность), $P=0,95$				
			точка №6	точка №7	точка №8	точка №9	точка №10
Хлориды	мг/дм ³	300	34 \pm 4	21 \pm 3	31 \pm 3	29 \pm 3	10 \pm 2
Аммоний-ион	мг/дм ³	0,5	0,98 \pm 0,29	0,44 \pm 0,13	0,72 \pm 0,22	0,80 \pm 0,24	0,40 \pm 0,12
Азот нитритный	мг/дм ³	0,08	0,19 \pm 0,03	0,06 \pm 0,01	0,07 \pm 0,01	0,07 \pm 0,01	0,05 \pm 0,01
Азот нитратный	мг/дм ³	9	0,44 \pm 0,11	0,89 \pm 0,23	0,45 \pm 0,12	0,48 \pm 0,13	0,50 \pm 0,13
ХПК	мгО ₂ /дм ³	30	115 \pm 23	37,1 \pm 7,4	35,0 \pm 7,0	15,0 \pm 3,0	6,4 \pm 1,9
БПК ₅	мгО ₂ /дм ³	2	87 \pm 6	3,9 \pm 0,5	2,8 \pm 0,5	1,9 \pm 0,4	3,0 \pm 0,5
Нефтепродукты	мг/дм ³	0,05	0,25 \pm 0,06	0,21 \pm 0,05	0,21 \pm 0,05	0,22 \pm 0,05	0,29 \pm 0,07
Железо общее	мг/дм ³	0,1	1,25 \pm 0,15	0,312 \pm 0,040	0,594 \pm 0,074	0,624 \pm 0,078	0,311 \pm 0,040
Фосфаты	мг/дм ³	0,05	0,19 \pm 0,03	0,16 \pm 0,03	0,15 \pm 0,02	0,15 \pm 0,02	<0,05
Взвешенные вещества	мг/дм ³	не более 0,75 к фону	42 \pm 5	8 \pm 1	6 \pm 1	6 \pm 1	10 \pm 2
Сульфаты	мг/дм ³	100	27,0 \pm 3,3	119	116	113	116

Таблица 3.2 – Результаты микробиологического анализа (2018 г.)

Показатель	Единица измерения	ПДК, не более	Результат исследований				
			точка №1	точка №2	точка №3	точка №4	точка №5
ОКБ	КОЕ/100 мл	1000	6800	1600	12000	2600	12000
ТКБ	КОЕ/100 мл	100	2300	1200	12000	1100	7200
Колифаги	БОЕ/100 мл	10	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	78

Окончание таблицы 3.2 (точки №6 – №10)

Показатель	Единица измерения	ПДК, не более	Результат исследований				
			точка №6	точка №7	точка №8	точка №9	точка №10
ОКБ	КОЕ/100 мл	1000	6100	10000	2700	2300	7100
ТКБ	КОЕ/100 мл	100	1900	4000	530	470	2400
Колифаги	БОЕ/100 мл	10	не обнаружены	86	28	24	81

Таблица 3.3 – Результаты количественного химического анализа (2019 г.)

Показатель	Единица измерения	ПДК	Результат исследований ± погрешность (расширенная неопределенность), P=0,95				
			точка №1	точка №2	точка №3	точка №4	точка №5
Хлориды	мг/дм ³	300	11±1	13±2	13±2	15±2	35±4
Аммоний-ион	мг/дм ³	0,5	0,06±0,02	0,06±0,02	0,11±0,04	0,12±0,04	0,66±0,20
Азот нитритный	мг/дм ³	0,08	0,03±0,01	0,02±0,01	0,03±0,01	0,04±0,01	0,08±0,01
Азот нитратный	мг/дм ³	9	0,52±0,07	0,71±0,09	0,86±0,11	0,91±0,12	1,4±0,2
ХПК	мгО ₂ /дм ³	30	5,9±1,6	17,4±3,5	17,5±3,5	47±9	92±18
БПК ₅	мгО ₂ /дм ³	2	2,2±0,3	2,6±0,4	3,1±0,4	3,1±0,4	4,7±0,7
Нефтепродукты	мг/дм ³	0,05	0,19±0,10	0,23±0,10	0,32±0,10	0,67±0,20	0,42±0,10
Железо общее	мг/дм ³	0,1	0,31±0,07	0,40±0,10	0,49±0,12	0,47±0,11	0,42±0,10
Фосфаты	мг/дм ³	0,05	0,06±0,01	0,38±0,06	0,6±0,1	0,7±0,1	0,5±0,1
Взвешенные вещества	мг/дм ³	не более 0,75 к фону	13±2	12±1	13±2	12±1	13±2
Сульфаты	мг/дм ³	100	87±13	89±13	93±14	95±14	192±29

Окончание таблицы 3.3 (точки №6 – №10)

Показатель	Единица измерения	ПДК	Результат исследований ± погрешность (расширенная неопределенность), P=0,95				
			точка №6	точка №7	точка №8	точка №9	точка №10
Хлориды	мг/дм ³	300	49±6	47±6	33±4	256±3	13±2
Аммоний-ион	мг/дм ³	0,5	1,4±0,4	0,98±0,29	0,76±0,23	0,68±0,20	0,52±0,16
Азот нитритный	мг/дм ³	0,08	0,28±0,03	0,13±0,01	0,07±0,01	0,06±0,01	0,07±0,01
Азот нитратный	мг/дм ³	9	0,64±0,18	1,1±0,1	0,48±0,11	0,41±0,10	0,65±0,08
ХПК	мгО ₂ /дм ³	30	167±25	83±17	37±7	13,0±2,6	8,3±2,6
БПК ₅	мгО ₂ /дм ³	2	126±16	70±9	42±5	30±4	15±2
Нефтепродукты	мг/дм ³	0,05	0,36±0,10	0,34±0,10	0,22±0,10	0,19±0,10	0,38±0,10
Железо общее	мг/дм ³	0,1	1,8±0,3	0,78±0,12	0,63±0,09	0,53±0,08	0,40±0,10
Фосфаты	мг/дм ³	0,05	0,28±0,04	0,26±0,04	0,16±0,03	0,13±0,02	0,07±0,01
Взвешенные вещества	мг/дм ³	не более 0,75 к фону	61±7	37±4	26±3	15±2	13±2
Сульфаты	мг/дм ³	100	39±8	184±28	122±18	96±14	151±23

Таблица 3.4 – Результаты микробиологического анализа (2019 г.)

Показатель	Единица измерения	ПДК, не более	Результат исследований				
			точка №1	точка №2	точка №3	точка №4	точка №5
ОКБ	КОЕ/100 мл	1000	6800	1600	12000	2600	12000
ТКБ	КОЕ/100 мл	100	2300	1200	12000	1100	7200
Колифаги	БОЕ/100 мл	10	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	78

Окончание таблицы 3.4 (точки №6 – №10)

Показатель	Единица измерения	ПДК, не более	Результат исследований				
			точка №6	точка №7	точка №8	точка №9	точка №10
ОКБ	КОЕ/100 мл	1000	9,4·10 ⁶	2,5·10 ⁵	5,3·10 ⁴	9,7·10 ³	4,0·10 ³
ТКБ	КОЕ/100 мл	100	6,3·10 ⁶	9,4·10 ⁴	2,6·10 ⁴	6,2·10 ³	1,3·10 ³
Колифаги	БОЕ/100 мл	10	8252	586	328	124	62

Таблица 3.5 – Результаты количественного химического анализа (2021 г.)

Показатель	Единица измерения	ПДК	Результат исследований ± погрешность (расширенная неопределенность), P=0,95				
			точка №1	точка №2	точка №3	точка №4	точка №5
Хлориды	мг/дм ³	300	12±2	13±2	14±2	14±2	39±5
Аммоний-ион	мг/дм ³	0,5	0,07±0,02	0,07±0,02	0,12±0,04	0,12±0,04	0,58±0,17
Азот нитритный	мг/дм ³	0,08	0,02±0,01	0,03±0,01	0,03±0,01	0,03±0,01	0,09±0,01
Азот нитратный	мг/дм ³	9	0,52±0,07	0,71±0,09	0,86±0,11	0,91±0,12	1,4±0,2
ХПК	мгО ₂ /дм ³	30	5,6±1,7	19±4	23±5	55±11	118±24
БПК ₅	мгО ₂ /дм ³	2	2,8±0,4	3,0±0,4	3,6±0,5	3,5±0,5	4,9±0,7
Нефтепродукты	мг/дм ³	0,05	0,15±0,05	0,21±0,07	0,36±0,12	0,79±0,27	0,44±0,15
Железо общее	мг/дм ³	0,1	0,28±0,06	0,38±0,08	0,55±0,13	0,46±0,11	0,40±0,10
Фосфаты	мг/дм ³	0,05	0,05±0,01	0,32±0,06	0,8±0,2	0,7±0,1	0,6±0,1
Взвешенные вещества	мг/дм ³	не более 0,75 к фону	15±2	13±2	14±2	13±2	14±2
Сульфаты	мг/дм ³	100	85±13	88±13	90±14	91±14	104±16

Окончание таблицы 3.5 (точки №6 – №10)

Показатель	Единица измерения	ПДК	Результат исследований ± погрешность (расширенная неопределенность), P=0,95				
			точка №6	точка №7	точка №8	точка №9	точка №10
Хлориды	мг/дм ³	300	47±6	42±5	35±4	32±4	15±2
Аммоний-ион	мг/дм ³	0,5	1,9±0,5	1,1±0,3	0,89±0,27	0,77±0,23	0,60±0,18
Азот нитритный	мг/дм ³	0,08	0,32±0,04	0,15±0,02	0,09±0,01	0,07±0,01	0,06±0,01
Азот нитратный	мг/дм ³	9	0,64±0,18	1,1±0,1	0,48±0,11	0,41±0,10	0,65±0,08
ХПК	мгО ₂ /дм ³	30	221±44	109±22	44±9	26±5	16,0±3,2
БПК ₅	мгО ₂ /дм ³	2	218±28	88±12	44±5	35±4	19±2
Нефтепродукты	мг/дм ³	0,05	0,42±0,14	0,36±0,12	0,24±0,08	0,17±0,06	0,28±0,10
Железо общее	мг/дм ³	0,1	2,2±0,4	0,89±0,15	0,69±0,10	0,56±0,07	0,39±0,09
Фосфаты	мг/дм ³	0,05	0,32±0,04	0,29±0,04	0,18±0,03	0,15±0,02	0,08±0,02
Взвешенные вещества	мг/дм ³	не более 0,75 к фону	59±5	36±4	25±3	16±2	14±2
Сульфаты	мг/дм ³	100	55±8	120±18	106±16	92±14	118±18

Таблица 3.6 – Результаты микробиологического анализа (2021 г.)

Показатель	Единица измерения	ПДК, не более	Результат исследований				
			точка №1	точка №2	точка №3	точка №4	точка №5
ОКБ	КОЕ/100 мл	1000	11	120	$1,7 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^3$
ТКБ	КОЕ/100 мл	100	не обнаружены	12	$1,0 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^2$
Колифаги	БОЕ/100 мл	10	не обнаружены	не обнаружены	14	32	78

Окончание таблицы 3.6 (точки №6 – №10)

Показатель	Единица измерения	ПДК, не более	Результат исследований				
			точка №6	точка №7	точка №8	точка №9	точка №10
ОКБ	КОЕ/100 мл	1000	$9,1 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^5$	$5,6 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$	$8,6 \cdot 10^3$
ТКБ	КОЕ/100 мл	100	$5,1 \cdot 10^6$	$8,3 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^4$	$9,9 \cdot 10^3$	$3,9 \cdot 10^3$
Колифаги	БОЕ/100 мл	10	6840	520	306	107	68

Таблица 3.7 – Результаты количественного химического анализа (2022 г.)

Показатель	Единица измерения	ПДК	Результат исследований \pm погрешность (расширенная неопределенность), $P=0,95$				
			точка №1	точка №2	точка №3	точка №4	точка №5
Хлориды	мг/дм ³	300	16 ± 2	15 ± 2	18 ± 2	15 ± 2	31 ± 4
Аммоний-ион	мг/дм ³	0,5	$0,66 \pm 0,20$	$0,60 \pm 0,19$	$0,69 \pm 0,21$	$0,62 \pm 0,19$	$0,86 \pm 0,26$
Азот нитритный	мг/дм ³	0,08	$0,063 \pm 0,013$	$0,049 \pm 0,010$	$0,063 \pm 0,013$	$0,062 \pm 0,012$	$0,065 \pm 0,013$
Азот нитратный	мг/дм ³	9	$1,43 \pm 0,26$	$1,46 \pm 0,26$	$1,41 \pm 0,25$	$1,65 \pm 0,30$	$1,58 \pm 0,28$
ХПК	мгО ₂ /дм ³	30	$9,4 \pm 2,8$	$10,4 \pm 2,1$	$13,5 \pm 2,7$	$9,4 \pm 2,8$	36 ± 7
БПК ₅	мгО ₂ /дм ³	2	$1,4 \pm 0,5$	$2,0 \pm 0,8$	$1,2 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,5$	$3,9 \pm 0,6$
Нефтепродукты	мг/дм ³	0,05	$0,19 \pm 0,06$	$0,22 \pm 0,07$	$0,16 \pm 0,05$	$0,075 \pm 0,031$	$0,21 \pm 0,07$
Железо общее	мг/дм ³	0,1	$0,75 \pm 0,11$	$0,41 \pm 0,10$	$0,59 \pm 0,09$	$0,71 \pm 0,11$	$0,65 \pm 0,10$
Фосфаты	мг/дм ³	0,05	$0,133 \pm 0,021$	$0,116 \pm 0,019$	$0,138 \pm 0,022$	$0,166 \pm 0,027$	$0,216 \pm 0,035$
Взвешенные вещества	мг/дм ³	не более 0,75 к фону	12 ± 1	18 ± 2	13 ± 2	17 ± 2	15 ± 2
Сульфаты	мг/дм ³	100	42 ± 8	40 ± 8	39 ± 8	51 ± 8	40 ± 8

Окончание таблицы 3.7 (точки №6 – №10)

Показатель	Единица измерения	ПДК	Результат исследований \pm погрешность (расширенная неопределенность), $P=0,95$				
			точка №6	точка №7	точка №8	точка №9	точка №10
Хлориды	мг/дм ³	300	52 \pm 7	28 \pm 4	18 \pm 2	15 \pm 2	16 \pm 2
Аммоний-ион	мг/дм ³	0,5	1,8 \pm 0,5	0,71 \pm 0,21	0,68 \pm 0,20	0,52 \pm 0,16	0,54 \pm 0,16
Азот нитритный	мг/дм ³	0,08	0,088 \pm 0,018	0,064 \pm 0,013	0,062 \pm 0,012	0,054 \pm 0,011	0,056 \pm 0,011
Азот нитратный	мг/дм ³	9	2,2 \pm 0,7	2,03 \pm 0,37	1,92 \pm 0,35	1,39 \pm 0,25	2,6 \pm 0,5
ХПК	мгО ₂ /дм ³	30	158 \pm 24	81 \pm 17	34 \pm 6	13,5 \pm 2,7	8,8 \pm 2,6
БПК ₅	мгО ₂ /дм ³	2	111 \pm 14	69 \pm 9	40 \pm 4	32 \pm 4	18 \pm 2
Нефтепродукты	мг/дм ³	0,05	0,16 \pm 0,05	0,13 \pm 0,04	0,051 \pm 0,021	менее 0,05	менее 0,05
Железо общее	мг/дм ³	0,1	0,45 \pm 0,11	0,49 \pm 0,12	0,50 \pm 0,12	0,52 \pm 0,08	0,52 \pm 0,08
Фосфаты	мг/дм ³	0,05	0,36 \pm 0,06	0,205 \pm 0,033	0,183 \pm 0,029	0,130 \pm 0,021	0,180 \pm 0,029
Взвешенные вещества	мг/дм ³	не более 0,75 к фону	21 \pm 3	19 \pm 2	17 \pm 2	19 \pm 2	14 \pm 2
Сульфаты	мг/дм ³	100	52 \pm 8	47 \pm 9	36 \pm 7	35 \pm 7	43 \pm 9

Таблица 3.8 – Результаты микробиологического анализа (2022 г.)

Показатель	Единица измерения	ПДК, не более	Результат исследований				
			точка №1	точка №2	точка №3	точка №4	точка №5
ОКБ	КОЕ/100 мл	1000	60	90	270	120	7,3 \cdot 10 ⁵
ТКБ	КОЕ/100 мл	100	50	70	220	90	4,4 \cdot 10 ⁵
Колифаги	БОЕ/100 мл	10	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	48

Окончание таблицы 3.8 (точки №6 – №10)

Показатель	Единица измерения	ПДК, не более	Результат исследований				
			точка №6	точка №7	точка №8	точка №9	точка №10
ОКБ	КОЕ/100 мл	1000	1,4 \cdot 10 ⁷	4,6 \cdot 10 ⁵	9,0 \cdot 10 ⁴	210	350
ТКБ	КОЕ/100 мл	100	9,9 \cdot 10 ⁶	3,8 \cdot 10 ⁵	6,8 \cdot 10 ⁴	180	290
Колифаги	БОЕ/100 мл	10	9300	480	32	не обнаружены	5

Количественный химический и микробиологический анализы показали, что в реке Кубань превышены нормы по ЗВ: ионам аммония, фосфатам, взвешенным веществам, НП, нитрит-ионам, железу, ОКБ, ТКБ, а наличие колифагов (рисунок 3.13, н) свидетельствует о возможном наличии опасных патогенных вирусов. Стойкий запах канализации ощущается и зимой, и летом.

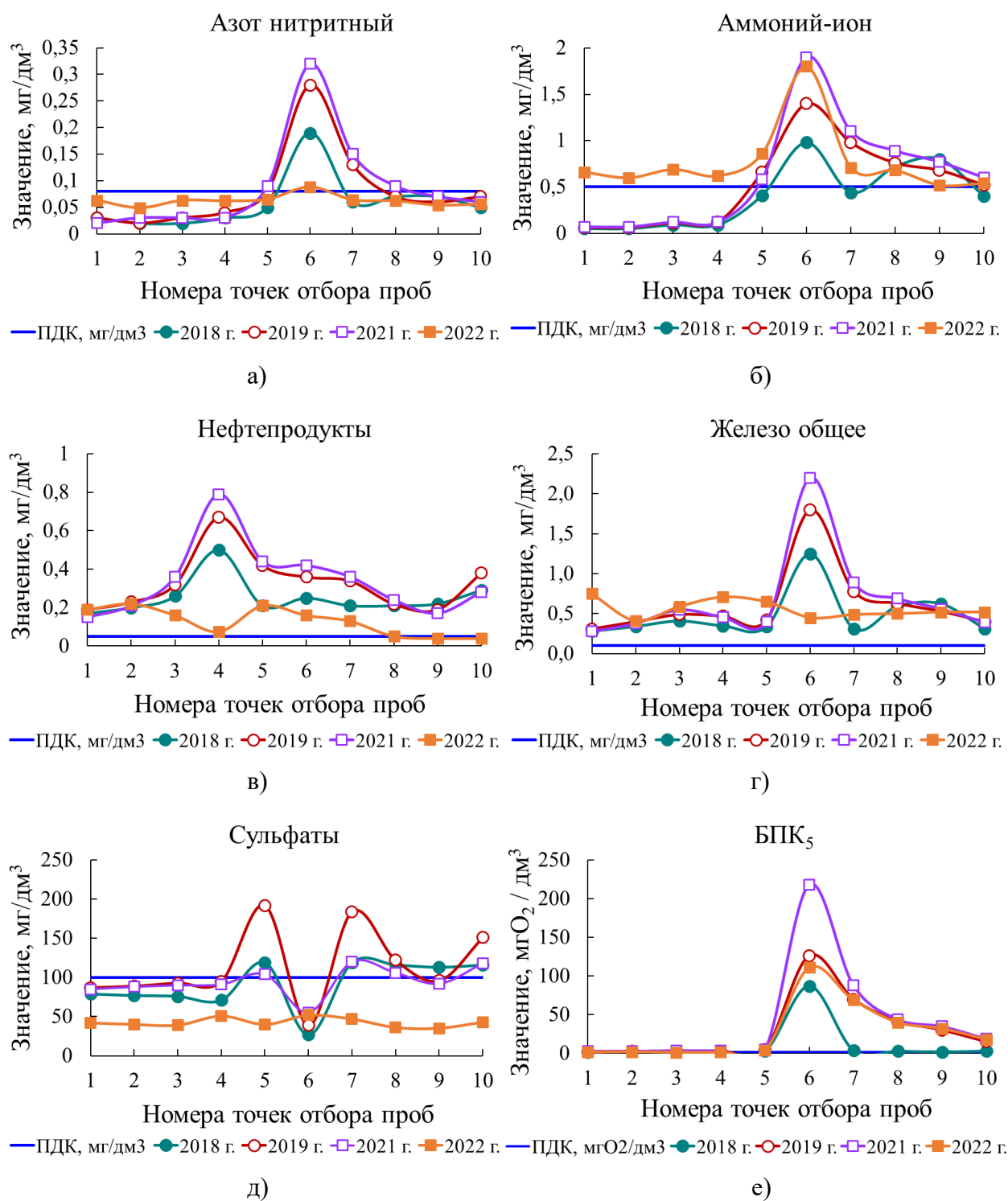


Рисунок 3.13 – Результаты исследований (начало)

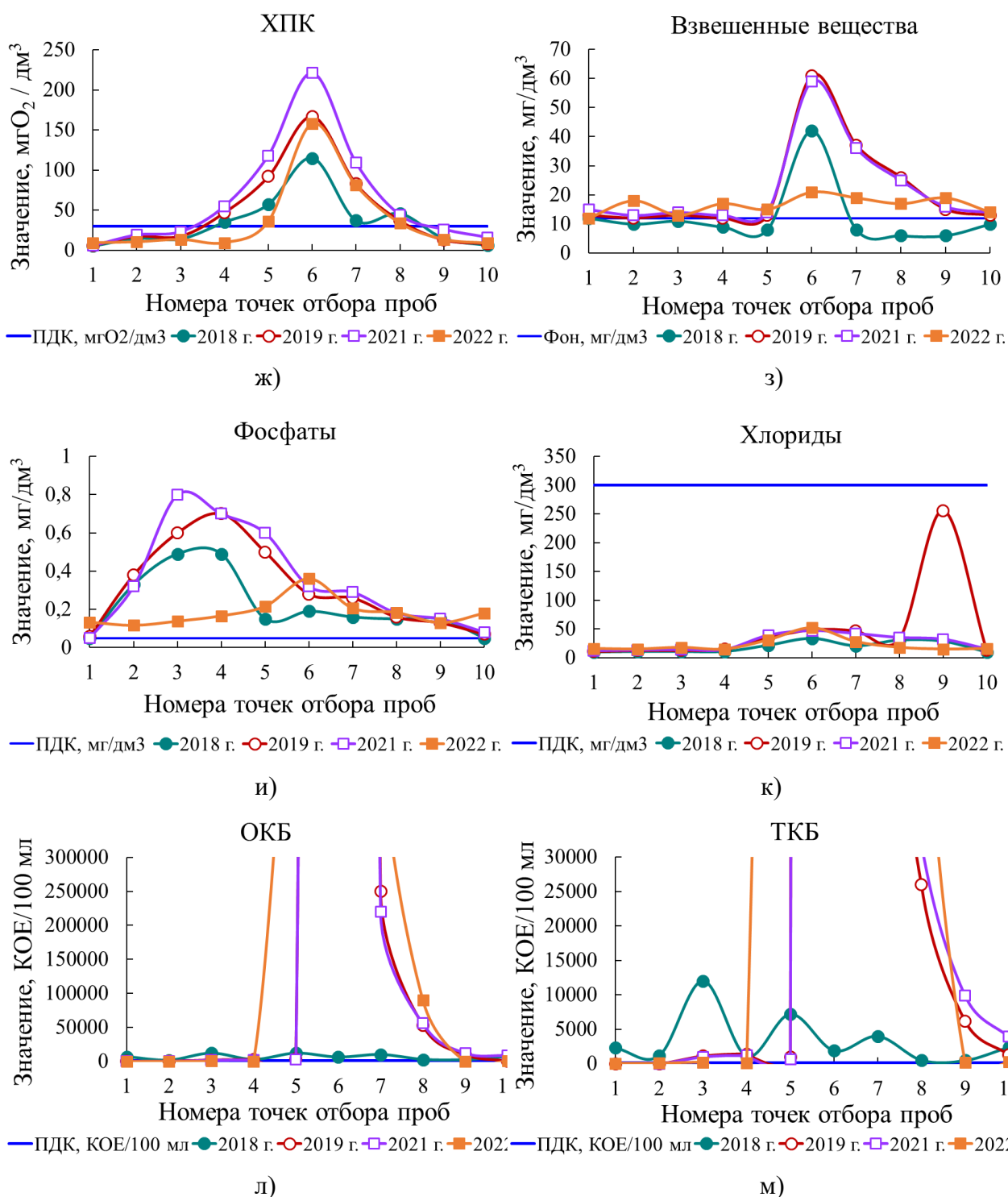


Рисунок 3.13 – Результаты исследований (продолжение)

На выходе из города концентрация как аммоний-ионов, так и фосфатов превышает ПДК. На рисунке 3.14 наглядно показано изменение содержания аммоний-ионов и фосфатов в р. Кубань на входе и выходе из г. Краснодара за период с 2018 г. по 2022 г. Пунктирной линией показано ПДК ЗВ. Сравнение положения экспериментальных точек с ПДК (ПДК аммоний-ионов $0,5 \text{ мг/дм}^3$;

ПДК фосфатов 0,05 мг/дм³) показывает, что с каждым годом концентрация ЗВ на входе в город непрерывно возрастает.

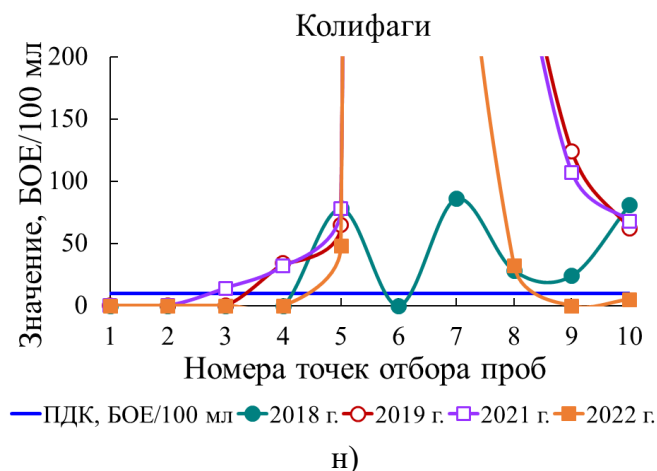


Рисунок 3.13 – Результаты исследований (окончание)

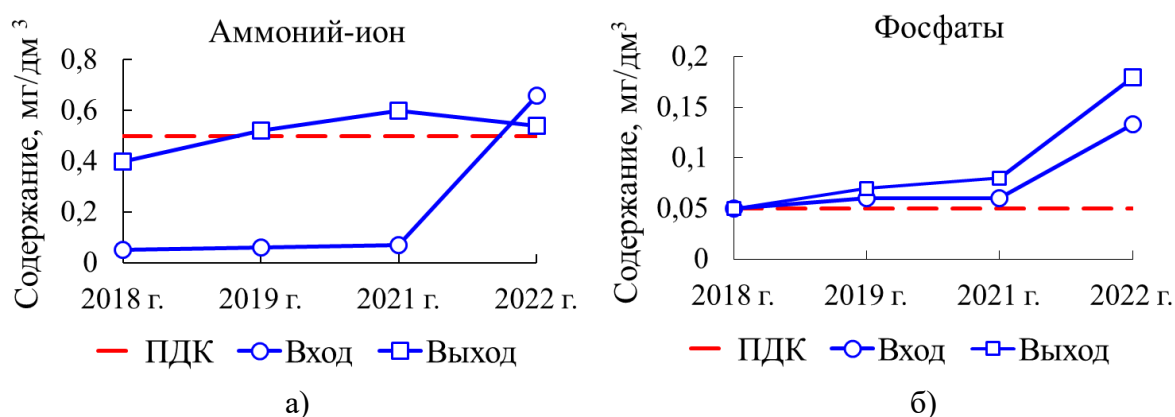


Рисунок 3.14 – Содержание загрязняющих веществ в р. Кубань на входе и выходе из г. Краснодара: а) ионов аммония; б) фосфатов

Аналогичная проблема поднята в работе [10] на примере экологического состояния малых рек Нижнего Дона – Тузлов и Грушевка. Выпуски стоков из городов Шахты и Новочеркасска размещены в створы этих рек. Выявлено загрязнение по показателям ХПК и по биогенным элементам.

Результаты количественного химического и микробиологического анализов в качестве примера за 2021 г. приведены в приложении Б.

Таким образом, город также оказывает своё негативное воздействие на р. Кубань в виде сбросов СВ, основным из которых является сток на Кубанской набережной около Тургеневского моста.

3.4 Применение метода «Диаграмма Исикавы» для выявления ключевых взаимосвязей причин и источников загрязнения реки Кубань

Выполним анализ причин загрязнения реки Кубань с помощью диаграммы Исикавы. Диаграмма Исикавы является инструментом статического метода контроля качества, который позволяет представить факторы, влияющие на объект, в графическом виде. С помощью диаграммы возможно не только наглядно представить факторы, влияющие на изучаемый объект, но и установить причинно-следственные связи (рисунок 3.15).

Основными загрязнителями р. Кубань являются промышленные предприятия и жилищно-коммунальное хозяйство. К факторам относятся: сельское хозяйство, неудовлетворительное состояние ГТС, население, загрязняющее реку ТБО, что приводит к ухудшению проникновения солнечного света в толщу воды и замедлению процесса фотосинтеза.

К основным причинам загрязнения р. Кубань можно отнести: медленную реконструкцию и модернизацию существующих биологических ОС, нехватку средств на строительство новых ОС, низкий уровень экологического воспитания и культуры, несанкционированное складирование отходов, недостаточный контроль и надзор, сброс неочищенных ливневых вод с территории, неудовлетворительное состояние ОС и др.

Проведенный анализ показал, что: ресурсно-экологические проблемы состояния р. Кубань формируются как природными, так и антропогенными факторами; одной из наиболее острых проблем является накопление большого количества вредных ЗВ в реке, что негативно влияет на состояние окружающей среды. Эффективным направлением является совершенствование мониторинга по всем основным характеристикам водных объектов, комплексное изучение проблемы, необходимость рациональной оценки рисков ухудшающегося состояния бассейна реки.

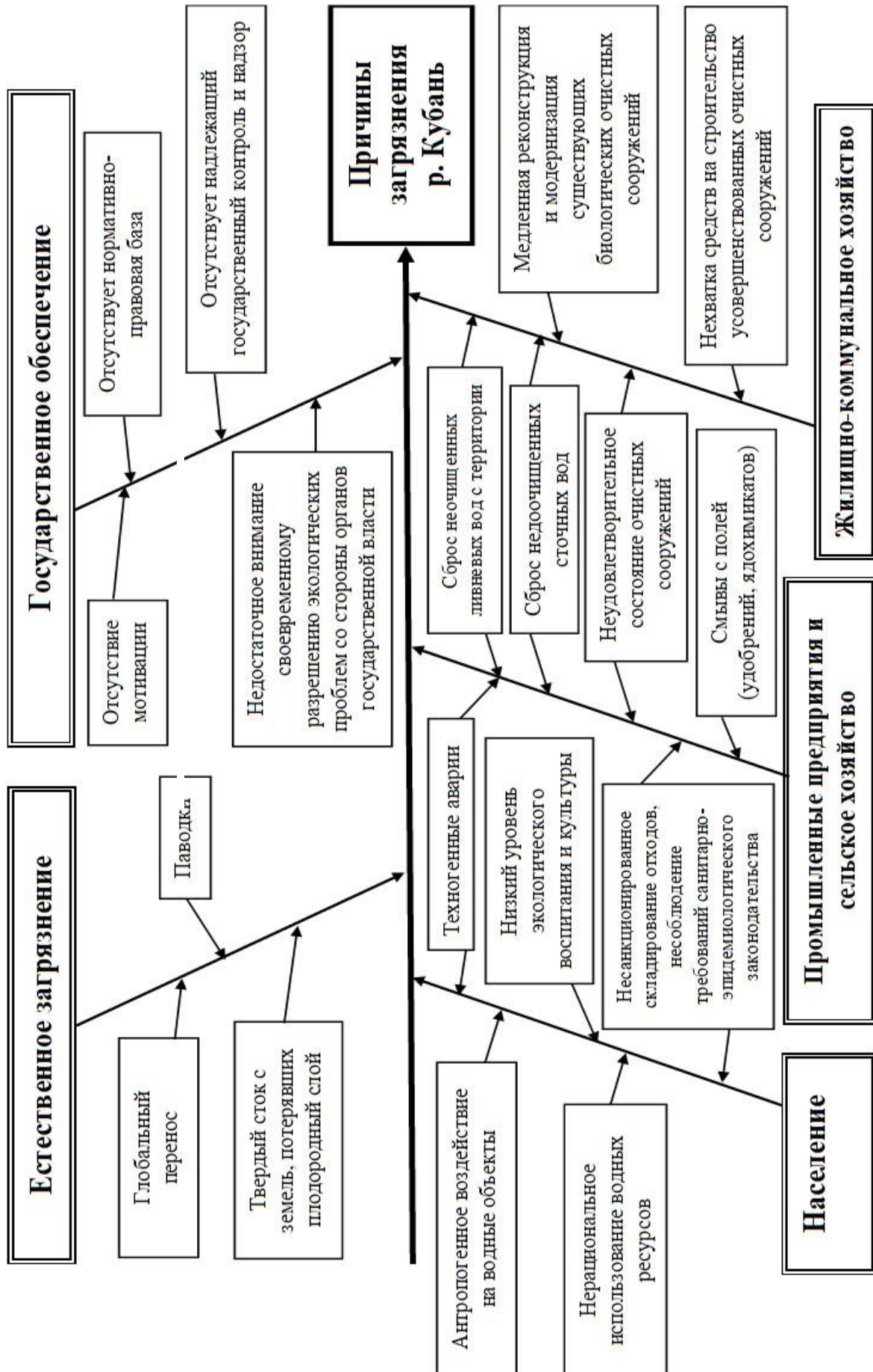


Рисунок 3.15 – Причины загрязнения реки Кубань

ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАТИКИ И КИНЕТИКИ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ АММОНИЯ И ФОСФАТОВ ПРОКАЛЕННЫМ СОРБЕНТОМ ИЗ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ

Проведено экспериментальное исследование статики и кинетики сорбции очистки водных растворов и сточных вод от NH_4^+ и PO_4^{3-} прокаленным сорбентом и математическая обработка полученных данных. Наличие NH_4^+ и PO_4^{3-} в водных объектах рыбохозяйственного значения приводит к увеличению в них патогенных микроорганизмов, поэтому они выбраны в качестве исследуемых поллютантов. На первом этапе применен прокаленный сорбент. На втором этапе исследован цеолит для очистки водных растворов и СВ от NH_4^+ , полученный путем гидротермальной обработки прокаленного сорбента.

4.1 Определение параметров исследования в системе ионы аммония – прокаленный сорбент: pH раствора, частоты вращения магнитной мешалки, времени достижения равновесия

Внешний вид прокаленного сорбента приведен на рисунке 4.1.



Рисунок 4.1 – Внешний вид прокаленного сорбента

Построение градуировочной характеристики.

Был приготовлен основной градуировочный раствор с содержанием ионов аммония 100 мг/дм^3 из ГСО путем внесения с помощью пипетки Мора 5 см^3 раствора ГСО в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и путем доведения объема раствора до метки на колбе деионизированной водой. Из основного градуировочного раствора приготовили рабочий градуировочный раствор с содержанием ионов аммония 5 мг/дм^3 путем внесения 5 см^3 основного градуировочного раствора с помощью пипетки Мора в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и путем доведения объема раствора до метки на колбе деионизированной водой. Далее последовательно готовили 5 образцов растворов с содержанием ионов аммония от $0,05$ до $0,6 \text{ мг/дм}^3$ путем внесения различных аликвотных частей рабочего градуировочного раствора в мерные колбы вместимостью 50 см^3 и доведения объема растворов до метки на колбе деионизированной водой. Состав и количество образцов приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Состав и количество образцов для построения градуировочной характеристики

Номер образца	Массовая концентрация ионов аммония в градуировочных растворах, мг/дм^3	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора, см^3 , с концентрацией 5 мг/дм^3 , помещаемая в мерную колбу вместимостью 50 см^3
1	0,05	0,5
2	0,10	1,0
3	0,20	2,0
4	0,40	4,0
5	0,60	6,0

Во все мерные колбы последовательно добавляли по 1 см^3 50%-го раствора сегнетовой соли и 1 см^3 реактива Несслера. После добавления каждого реактива содержимое колб тщательно перемешивали. После добавления реактива Несслера колбы оставляли на 10 мин для развития окраски растворов и проводили измерения оптической плотности на спектрофотометре при длине волны проходящего излучения 425 нм в кюветах из оптически чистого стекла

с толщиной поглощающего слоя 50 мм относительно раствора, не содержащего ионы аммония (нулевого раствора). Полученные значения оптических плотностей растворов проверяли на сходимость и правильность, после чего строили градуировочную зависимость средних значений оптических плотностей серии растворов от содержания ионов аммония. Обработка полученных в ходе построения градуировочной характеристики данных представлена в таблице 4.2, градуировочная характеристика – на рисунке 4.2.

Таблица 4.2 – Данные, полученные в ходе построения градуировочной характеристики

Содержание в градуировочных растворах (смесах), мг/дм ³	Аналитический сигнал по прибору					
	Единичное измерение (i = 1, ..., 5)					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
0,05	0,028	0,029	0,028	0,031	0,028	0,029
0,10	0,059	0,061	0,060	0,062	0,060	0,060
0,20	0,128	0,132	0,135	0,129	0,128	0,130
0,40	0,263	0,255	0,246	0,250	0,251	0,253
0,60	0,383	0,380	0,376	0,388	0,390	0,383

Продолжение таблицы 4.2

Оценка приемлемости результатов измерений аналитического сигнала			Оценка приемлемости градуировочной характеристики			
Размах, %	Предел, %	Заключение	Содержание, мг/дм ³	Отклонение, %	Норматив, %	Заключение
10	12	приемлемо	0,048	3,2	21	приемлемо
5		приемлемо	0,098	2,4		приемлемо
5		приемлемо	0,206	3,2		приемлемо
7		приемлемо	0,397	0,7		приемлемо
4		приемлемо	0,600	0,0		приемлемо

После окончания взаимодействия (перемешивания) раствора с сорбентом смесь фильтровали через предварительно промытый деионизированной водой бумажный обеззоленный фильтр марки «Синяя лента». Фильтрат собирали в пробирке. Объем аликвоты исследуемого раствора помещали в мерную

колбу вместимостью 50 см³, доводили объем раствора до метки на колбе де-ионизированной водой. Затем к раствору последовательно прибавляли по 1 см³ 50%-го раствора сегнетовой соли, реактива Несслера, раствор перемешивали, выдерживали в течение 10 мин и проводили измерение оптической плотности раствора относительно нулевого раствора при длине волны проходящего излучения 425 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

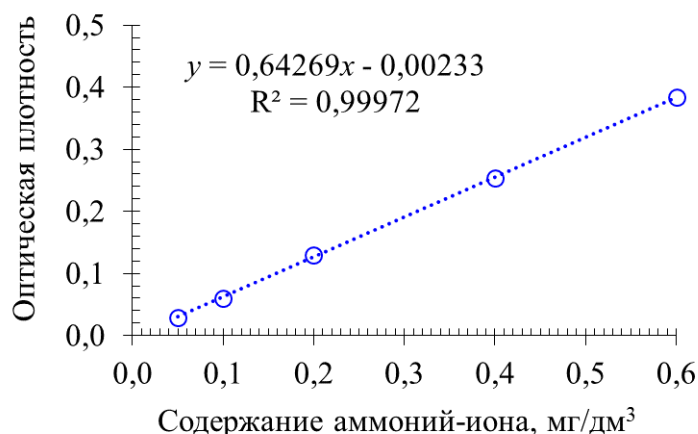


Рисунок 4.2 – Градуировочная характеристика

Содержание ионов аммония в растворах C , мг/дм³, определяли по уравнению:

$$C = \frac{X \cdot 50}{h}, \quad (4.1)$$

где X – содержание ионов аммония, найденное по градуировочной характеристике, мг/дм³; h – объем аликвоты раствора, отобранный на анализ, см³; 50 – объем спектрофотометрируемого раствора, см³.

$$X = \frac{D + 0,00233}{0,64269},$$

D – оптическая плотность.

Определение pH раствора.

Выбран раствор с концентрацией ионов аммония 20 мг/дм³. Исследована доза сорбента массой 1 г на 50 см³ модельного раствора при времени сорбции 120 мин на частоте вращения магнитной мешалки ММ 2А (Laboratori

pristroje, Чехия) 200 об/мин при температуре 25 ± 2 °C. Значение pH модельных растворов достигалось путем внесения растворов 0,1 моль/дм³ NaOH или HCl. Контроль осуществлялся анализатором жидкости электрохимического лабораторного «Мультитест ИПЛ-311» (НПП «СЕМИКО», Россия). Серия растворов готовилась с установленными значениями pH, равными 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 и 9,0 (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Определение pH раствора

pH	<i>m</i> , г	<i>D</i>	<i>h</i> , см ³	<i>C</i> , мг/дм ³	<i>E</i> , %	<i>A</i> , мг/г
4,0	1,0046	0,304	1,5	15,8879	21,368	0,2127
5,0	0,9987	0,291	1,5	15,2137	24,700	0,2473
6,0	1,0005	0,285	1,5	14,9025	26,242	0,2623
7,0	1,0034	0,284	1,5	14,8506	26,501	0,2641
8,0	0,9994	0,288	1,5	15,0581	25,471	0,2549
9,0	1,0014	0,281	1,5	14,6950	27,270	0,2723

Примечание: *m* – масса сорбента; *D* – оптическая плотность; *h* – аликвота раствора, взятая на анализ; *C* – концентрация ионов аммония в растворе после сорбции; *E* – эффективность извлечения ионов аммония; *A* – величина адсорбции

Зависимость величины адсорбции *A*, мг/г (сорбционной емкости) от pH раствора представлена на рисунке 4.3. Сделан вывод, что pH раствора незначительно влияет на сорбционные характеристики сорбента в диапазоне значений от 5,0 до 9,0. При pH 9,0 раствор имел запах аммиака, что свидетельствовало о начале перехода ионов аммония в молекулярный аммиак и могло привести к потере анализа за счет испарения молекул аммиака из раствора.

Нормативными значениями pH СВ, которые сбрасываются в канализацию, является диапазон от 6 до 9 ед. pH (приложение 5 Постановления Правительства РФ от 29.07.2013 N 644 (ред. от 30.11.2021) «Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства РФ»). Следовательно, для типовых СВ можно не проводить определение значения pH. Модельные растворы ионов аммония имели pH 5, после добавления сорбента pH раствора становилось равным 7. Таким образом, в дальнейших исследованиях значение pH растворов принято равным 7, что согласуется с результатами исследований pH в работах [42, 75, 100].

Определение частоты вращения магнитной мешалки.

Исследовали модельные растворы с концентрацией ионов аммония 20 мг/дм^3 . Параметры сорбции: $\text{pH}=7$, время сорбции 120 мин, температура $25 \pm 2^\circ\text{C}$, доза сорбента 1 г на 50 см^3 раствора, частота вращения ν магнитной мешалки изменялась от 50 до 500 об/мин. В колбу с раствором помещали цилиндрический магнитный мешальник и устанавливали на магнитную мешалку (таблица 4.4). Зависимость A , мг/г, от ν , об/мин, приведена на рисунке 4.4.

Таблица 4.4 – Определение частоты вращения магнитной мешалки

ν , об/мин	m , г	D	h , см^3	C , мг/дм^3	E , %	A , мг/г
50	1,0023	0,375	1,5	19,5703	3,141	0,0313
100	1,0006	0,326	1,5	17,0289	15,718	0,1571
150	1,0024	0,281	1,5	14,6950	27,270	0,2721
200	0,9997	0,274	1,5	14,3319	29,065	0,2907
300	1,0006	0,273	1,5	14,2801	29,323	0,2930
500	1,0007	0,272	1,5	14,2282	29,579	0,2956

Сделан вывод, что оптимальная частота вращения составляет 200 об/мин.

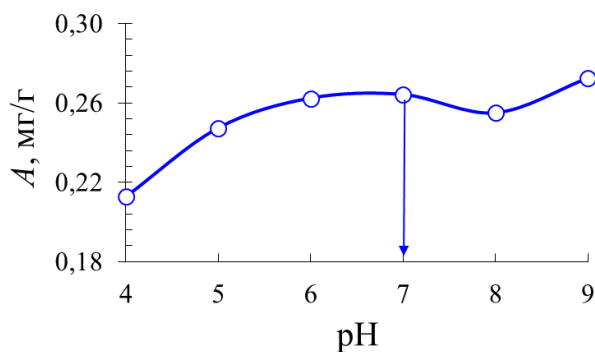


Рисунок 4.3 – Зависимость величины адсорбции A , мг/г, от pH раствора

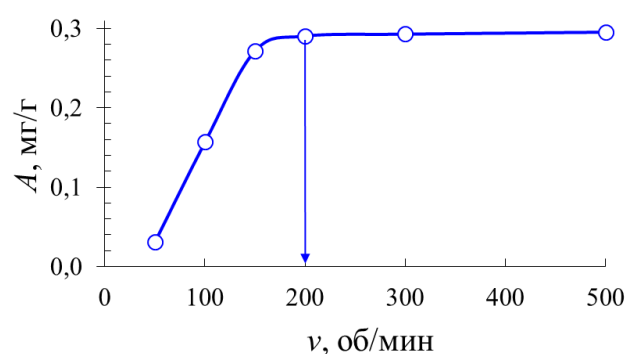


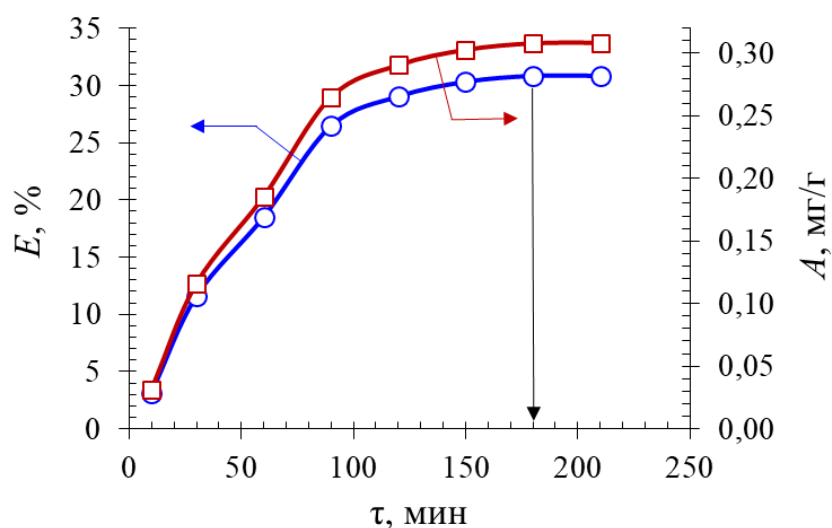
Рисунок 4.4 – Зависимость величины адсорбции A , мг/г, от частоты вращения мешалки ν , об/мин

Определение времени достижения равновесия. В модельных растворах концентрация ионов аммония принята равной 20 мг/дм^3 . Параметры сорбции: $\text{pH}=7$, температура $25 \pm 2^\circ\text{C}$, доза сорбента 1 г на 50 см^3 раствора, частота вращения ν магнитной мешалки 200 об/мин. Время контакта (сорбции) τ , мин, изменялось от 10 до 210 мин (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Определение времени достижения равновесия

τ , мин	m , г	D	h , см ³	C , мг/дм ³	E , %	A , мг/г
10	1,0021	0,375	1,5	19,570	3,142	0,0314
30	1,0008	0,342		17,859	11,609	0,1160
60	0,9994	0,315		16,458	18,542	0,1855
90	0,9997	0,284		14,851	26,496	0,2650
120	1,0006	0,274		14,332	29,066	0,2905
150	1,0025	0,269		14,073	30,349	0,3027
180	1,0024	0,267		13,969	30,864	0,3079
210	1,0008	0,267		13,969	30,862	0,3084

На рисунке 4.5 приведены зависимости эффективности очистки E , %, и величины адсорбции A , мг/г, от времени контакта τ , мин, прокаленного сорбента с раствором. Сделан вывод о достижении равновесия в течение 180 мин.

Рисунок 4.5 – Зависимости E , %, и A , мг/г, от τ , мин

4.2 Экспериментальное исследование статистики очистки модельных водных растворов от ионов аммония прокаленным сорбентом из золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики. Обработка полученных данных по изотермам сорбции

Была приготовлена серия модельных растворов с содержанием ионов аммония 5, 20, 30, 50, 100, 200 и 300 мг/дм³ путем растворения точной навески

аммония хлористого квалификации х. ч. по ГОСТ 3773-72 в фиксированном объеме дистиллированной воды (таблица 4.6). Параметры сорбции: pH=7; температура $25 \pm 2^\circ\text{C}$; частота вращения ν магнитной мешалки 200 об/мин. Время сорбции τ , мин, 180 мин; доза сорбента 1, 2 и 5 г на 50 см^3 раствора; начальная концентрация ионов аммония изменялась от 5 до 300 мг/дм^3 (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Результаты экспериментальных исследований фазового равновесия в системе ионы аммония – прокаленный сорбент

$C_0, \text{ мг/дм}^3$	$m, \text{ г}$	D	$h, \text{ см}^3$	$C_e, \text{ мг/дм}^3$	$A_e, \text{ мг/г}$	$K_d, \text{ дм}^3/\text{г}$	$E, \%$
Доза сорбента 1 г/50 см^3							
5	1,0001	0,244	5,0	3,833	0,0603	0,0157	24,120
20	1,0024	0,267	1,5	13,969	0,3079	0,0220	30,864
30	0,9989	0,289	1,0	22,665	0,3786	0,0167	25,214
50	1,0008	0,310	0,6	40,498	0,4952	0,0122	19,825
100	1,0026	0,331	0,3	86,441	0,7199	0,0083	14,436
200	1,0015	0,235	0,1	184,638	0,8604	0,0047	8,617
300	0,9956	0,180	0,05	283,698	0,9622	0,0034	6,387
Доза сорбента 2 г/50 см^3							
5	2,0009	0,168	5	2,650	0,0601	0,0227	48,068
20	2,0006	0,155	1,5	8,160	0,3000	0,0368	60,026
30	2,0057	0,201	1,0	15,819	0,3615	0,0229	48,341
50	1,9987	0,209	0,5	32,882	0,4449	0,0135	35,566
100	2,0017	0,284	0,3	74,253	0,6807	0,0092	27,251
200	2,0009	0,215	0,1	169,078	0,8583	0,0051	17,173
300	1,9987	0,169	0,05	266,583	0,9709	0,0036	12,936
Доза сорбента 5 г/50 см^3							
5	5,0009	0,036	10	0,298	0,0472	0,1584	94,338
20	5,0001	0,032	5	0,534	0,1949	0,3650	97,464
30	4,9989	0,105	5	1,670	0,2842	0,1702	94,715
50	4,9991	0,058	0,5	9,387	0,4110	0,0438	82,176
100	4,9985	0,115	0,3	30,427	0,7113	0,0234	71,112
200	5,0064	0,131	0,1	103,728	1,0140	0,0098	50,764
300	5,0010	0,124	0,05	196,564	1,1336	0,0058	37,795

Обработку экспериментальных данных по равновесию в системе ионы аммония – прокаленный сорбент проведем по двухпараметрическим изотермам адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Еловича, Темкина и Дубинина–Радужкевича, которые подробно рассмотрены в главе 5 при анализе изотерм

адсорбции. Константы изотерм адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Еловича, Темкина и Дубинина-Радускевича, полученные методом линеаризации, приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Параметры изотерм адсорбции

Изотерма адсорбции	Единица измерения	Параметр	Значение		
			Масса сорбента		
			1 г	2 г	5 г
Ленгмюр	мг/г	A_{\max}	1,1251	1,0864	1,1688
	дм ³ /мг	k_L	0,0198	0,0262	0,0949
	–	R^2	0,9917	0,9904	0,9918
Фрейндлих	–	n	1,6938	1,8825	2,4546
	дм ³ /г	k_F	0,0457	0,0631	0,1596
	–	R^2	0,8847	0,8727	0,8763
Елович	мг/г	A_{mE}	0,5098	0,4163	0,2812
	дм ³ /мг	k_E	0,0561	0,1047	1,1690
	–	R^2	0,8244	0,8476	0,9043
Темкин	Дж·г/(моль·мг)	B_T	11631,793	12770,990	15475,153
	дм ³ /мг	k_T	0,3028	0,4620	3,8614
	–	R^2	0,9934	0,9822	0,9574
Дубинин–Радускевич	мг/г	A_m	0,6079	0,5953	0,6783
	моль ² /кДж ²	k_{DR}	7,6839	4,0145	0,2147
	–	R^2	0,8568	0,8535	0,8599

В изотермах Ленгмюра, Еловича и Дубинина–Радускевича одним из параметров идентификации при обработке экспериментальных данных является максимальное значение величины адсорбции (A_{\max} , A_{mE} , A_m). Наибольшее значение получено для изотермы Ленгмюра (A_{\max}), а наименьшее – для изотермы Еловича (A_{mE}) для всех исследуемых масс сорбента (таблица 4.7).

В таблице 4.8 приведены экспериментальные и расчетные данные равновесной сорбционной емкости A_e , мг/г, для дозы прокаленного сорбента 1 г, 2 г и 5 г на 50 см³, полученные по изотермам адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Еловича, Темкина и Дубинина – Радускевича.

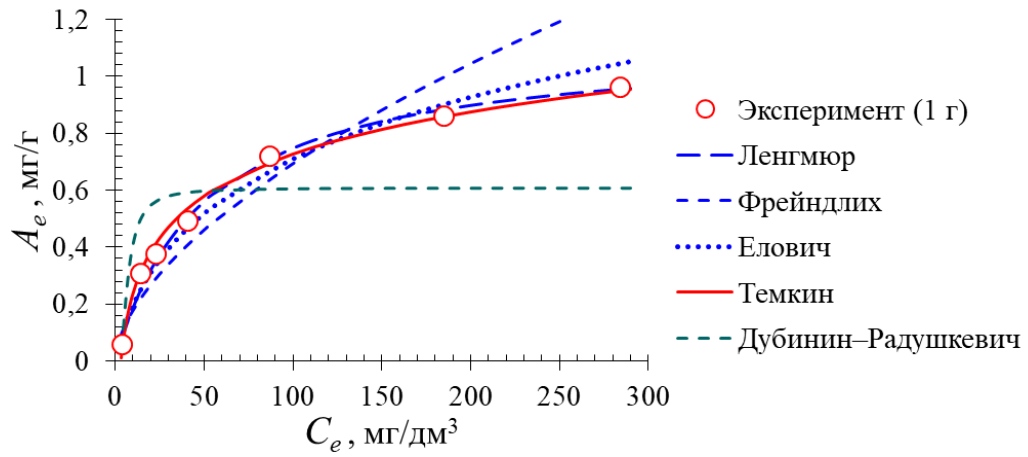
Сравнение равновесных экспериментальных и расчетных данных в виде функциональной зависимости $A_e = f(C_e)$ представлено на рисунке 4.6.

Таблица 4.8 – Равновесная величина адсорбции A_e

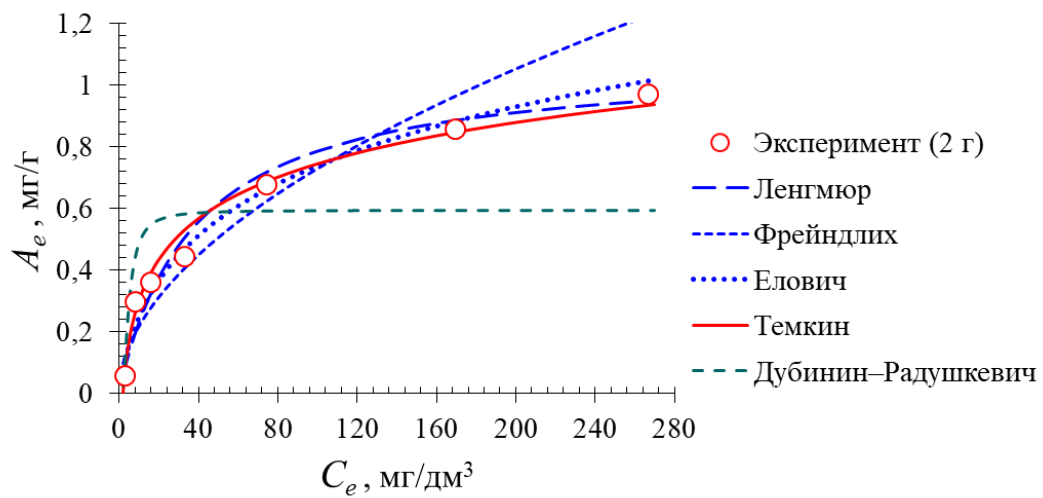
Эксперимент		Изотерма				
		Ленгмюра	Фрейндлиха	Еловича	Темкина	Дубинина – Радужкевича
C_e , мг/дм ³	A_e , мг/г	A_e , мг/г, (расчет)				
Доза прокаленного сорбента 1 г/50 см ³						
3,833	0,06029	0,0794	0,1010	0,0916	0,0317	0,0570
13,969	0,30790	0,2438	0,2168	0,2464	0,3072	0,4925
22,665	0,37863	0,3485	0,2885	0,3356	0,4103	0,5600
40,498	0,49522	0,5007	0,4064	0,4651	0,5339	0,5922
86,441	0,71991	0,7102	0,6358	0,6675	0,6954	0,6044
184,638	0,86038	0,8834	0,9952	0,9013	0,8571	0,6071
283,698	0,96224	0,9551	1,2825	1,0449	0,9485	0,6076
Доза прокаленного сорбента 2 г/50 см ³						
2,650	0,0601	0,0705	0,1059	0,0925	0,0393	0,0562
8,160	0,3000	0,1914	0,1925	0,2132	0,2574	0,4377
15,819	0,3615	0,3183	0,2736	0,3198	0,3859	0,5460
32,882	0,4449	0,5028	0,4035	0,4669	0,5278	0,5831
74,253	0,6807	0,7176	0,6220	0,6612	0,6858	0,5929
169,078	0,8583	0,8863	0,9630	0,8832	0,8455	0,5948
266,583	0,9709	0,9503	1,2265	1,0149	0,9338	0,5951
Доза прокаленного сорбента 5 г/50 см ³						
0,298	0,0472	0,0321	0,0975	0,0750	0,0225	0,0472
0,534	0,1949	0,0564	0,1236	0,1162	0,1159	0,1722
1,670	0,2842	0,1599	0,1967	0,2366	0,2984	0,5173
9,387	0,4110	0,5507	0,3974	0,5076	0,5748	0,6698
30,427	0,7113	0,8681	0,6417	0,7344	0,7631	0,6774
103,728	1,0140	1,0610	1,0576	0,9941	0,9594	0,6782
196,564	1,1336	1,1093	1,3722	1,1363	1,0618	0,6783

Расчетные данные для построения гладких кривых приведены в приложении В. Лучшее приближение расчетных кривых и экспериментальной зависимости, на наш взгляд, получено по изотермам Ленгмюра и Темкина.

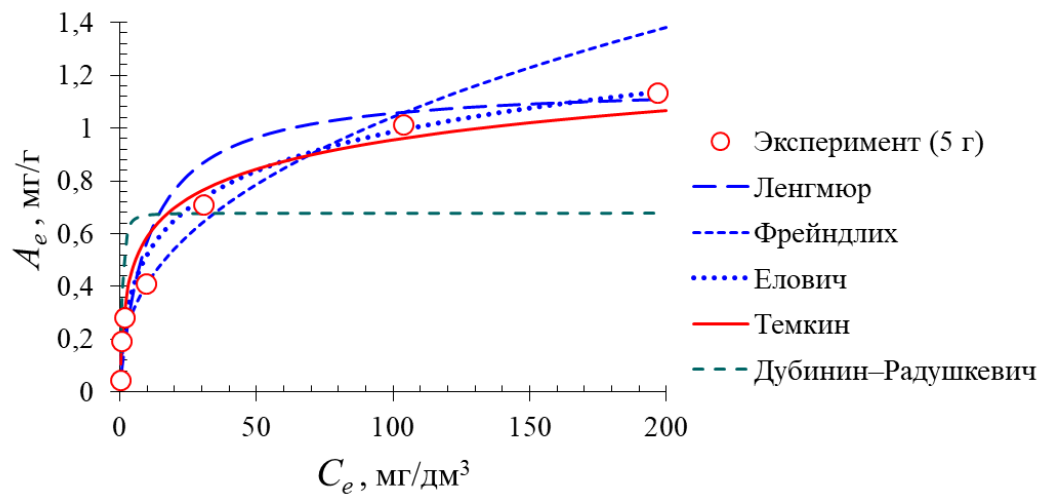
Расчетные по изотерме Еловича значения равновесной величины адсорбции A_e с ростом C_e , приведенные в таблице 4.8, оказались больше максимальных значений A_{mE} (таблица 4.7) для всех доз сорбента. Однако, это не находится в противоречии с математической формой записи уравнения (5.11), подробно рассмотренного в главе 5. Аналогичный результат получен исследователями в работе [83] при обработке данных изотермой Еловича.



а)



б)



в)

Рисунок 4.6 – Зависимость между равновесными значениями сорбционной емкости A_e , мг/дм³, и концентрацией адсорбтива в растворе C_e , мг/дм³, для массы сорбента: а) 1 г; б) 2 г; в) 5 г

Вычисление A_e по изотерме Еловича проведено итерационно методом постепенного приближения. За начальное приближение принято значение A_e , близкое к экспериментальному, которое соответствует исходному значению C_e . В случае отличия расчетного значения A_e от заданного на следующей итерации проводилась корректировка A_e путем его изменения в большую или меньшую сторону. Вычисленная относительная погрешность расхождения между заданным и расчетным значением A_e не превышала 0,01 %.

На рисунке 4.6 в) (масса сорбента 5 г или доза сорбента 5 г/50 см³) изотерма Темкина ($R^2 = 0,9574$) дает лучшее описание, чем изотерма Ленгмюра ($R^2 = 0,9918$). Это можно объяснить некорректной оценкой моделей с различным количеством зависимых и независимых переменных путем сравнения коэффициентов детерминации R^2 . Это предположение сделано авторами [15], с которым мы согласны, где подвергнута критике проверка качества регрессионной модели на основе только коэффициентов детерминации.

Одним из важнейших параметров физической адсорбции при термодинамическом равновесии является K_d , который рассматривают в качестве меры адсорбируемости компонента. K_d согласно ГОСТ 32630-2014 называют также константой фазового равновесия. K_d рассчитывают путем отношения равновесной величины адсорбции A_e к равновесной концентрации адсорбтива в растворе после сорбции C_e . K_d является функцией температуры, давления и состава равновесных фаз.

$$K_d = \frac{A_e}{C_e}. \quad (4.2)$$

В приложении В приведены: начальная концентрация адсорбтива C_0 в растворе, расчетное значение равновесной величины адсорбции A_e , коэффициент распределения K_d и эффективность очистки E от ионов аммония. Исходной величиной для расчета является значение C_e . Величина адсорбции A_e вычислена по уравнению изотермы адсорбции. Для коэффициента распределения K_d использовано выше приведенное уравнение (4.2), эффективность очистки E рассчитана по уравнению (2.2), а из уравнения (2.1) определено C_0 .

$$C_0 = \frac{A_e m + C_e (V - v_p m)}{V}. \quad (4.3)$$

Зависимость коэффициента распределения смеси ионы аммония – сорбент приведена на рисунке 4.7 для дозы сорбента 1 г/50 см³ и 5 г/50 см³.

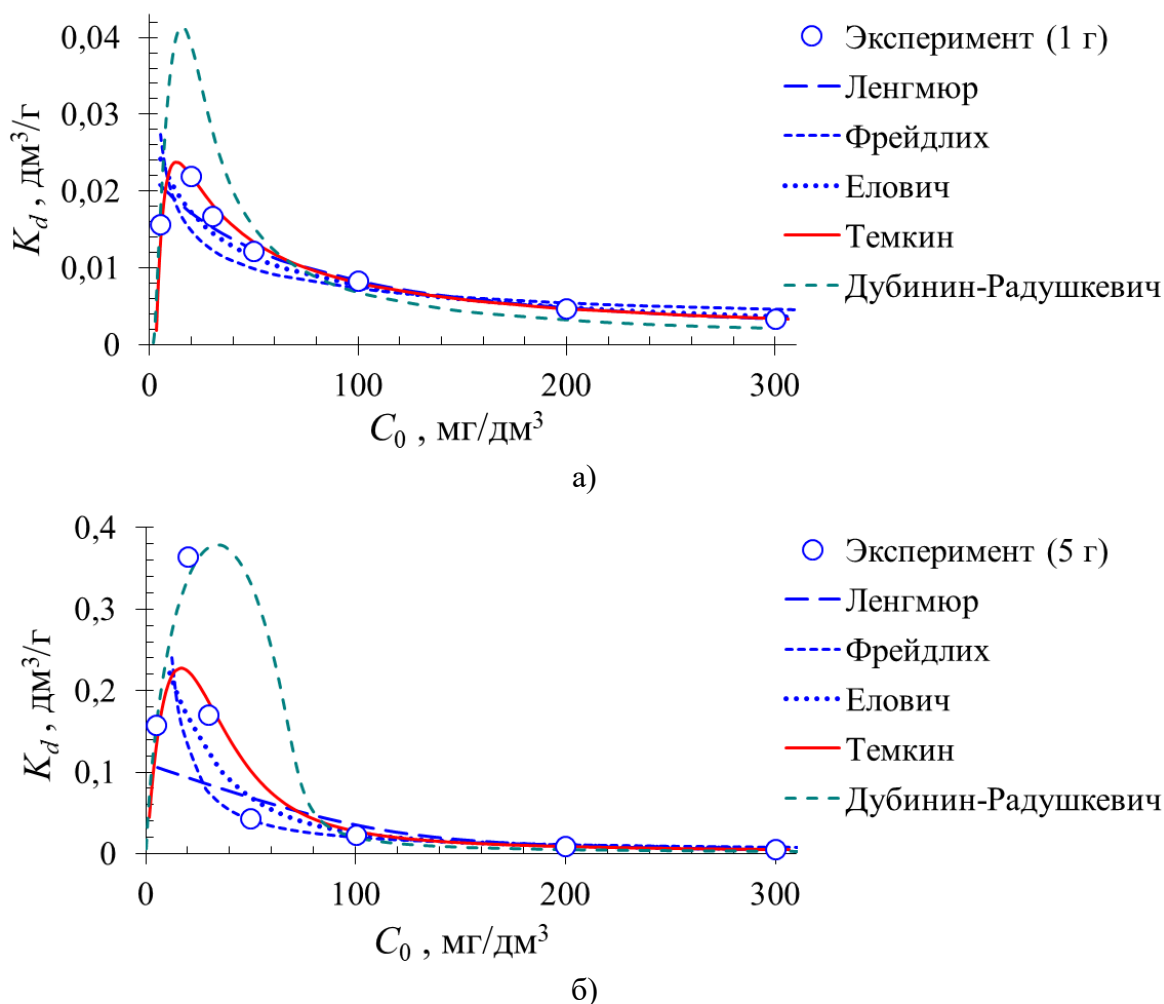


Рисунок 4.7 – Зависимость коэффициента распределения K_d , $\text{дм}^3/\text{г}$, от начальной концентрации адсорбтива в растворе C_0 , $\text{мг}/\text{дм}^3$, для дозы сорбента:
а) 1 г/50 см³; б) 5 г/50 см³

Анализ кривых $K_d = f(C_0)$ (рисунок 4.7), построенных по изотермам Темкина и Дубинина – Радужкевича, показывает, что в области начальных концентраций ионов аммония C_0 от 10 до 40 $\text{мг}/\text{дм}^3$ наблюдается максимум функции, который выявлен экспериментально (таблица 4.6). У кривых, построенных по изотермам Ленгмюра, Фрейндлиха и Еловича экстремум отсутствует. Эти функциональные зависимости являются монотонно убывающими во всем

диапазоне изменения начальных концентраций. Такое поведение кривых прогнозирует практически максимальное значение эффективности очистки при малых концентрациях ионов аммония в исходном растворе, что не всегда согласуется с обнаруженными в литературных источниках экспериментальными данными [91, 113]. На наш взгляд, более качественное описание экспериментальных данных обеспечивает изотерма Темкина. Аналогичный вывод сделан при анализе кривых $E = f(C_0)$ (рисунок 4.8).

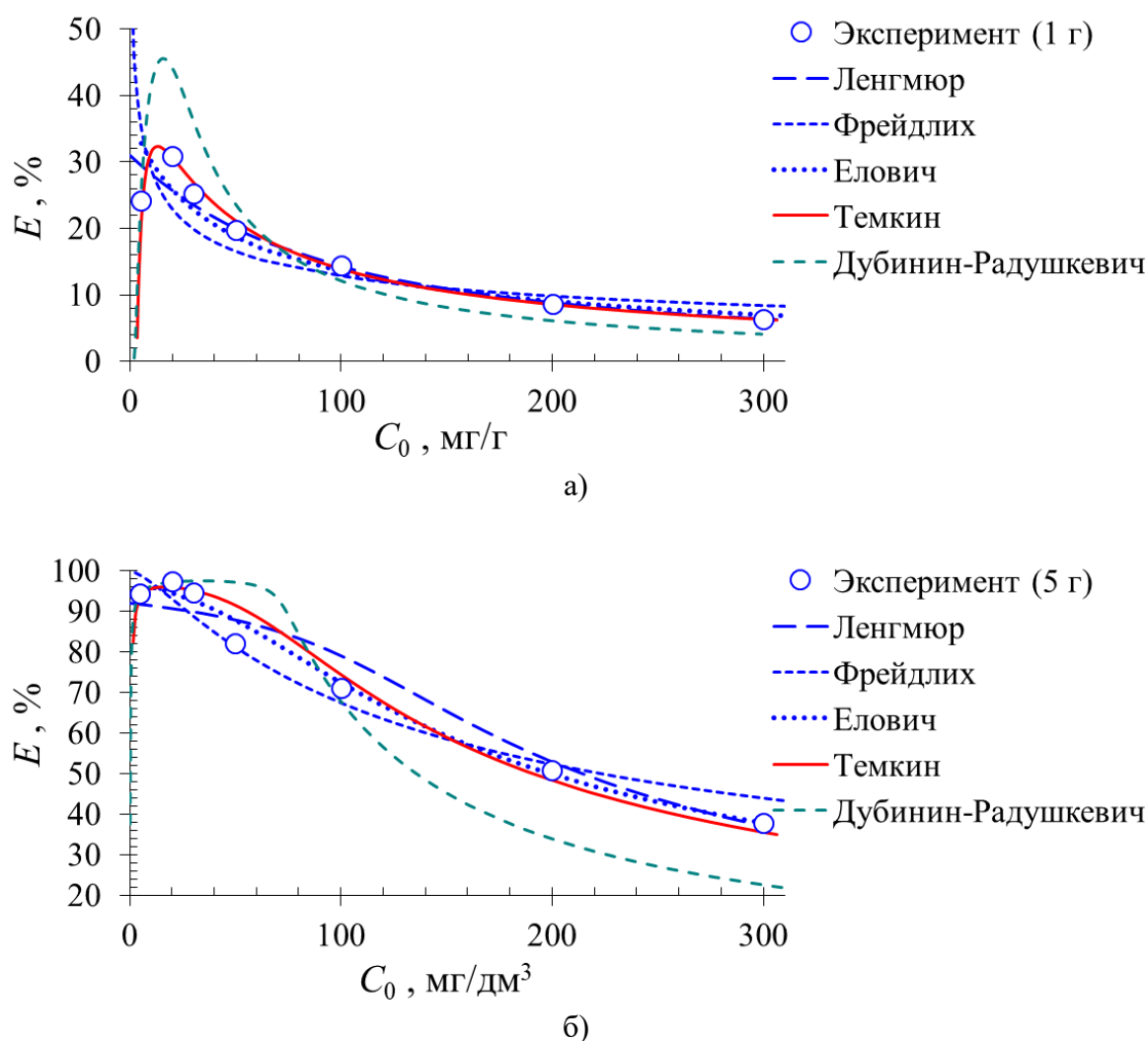


Рисунок 4.8 – Зависимость E , %, от C_0 , мг/дм³, для доз сорбента:
а) 1 г/50 см³; б) 5 г/50 см³

Полученные результаты показывают, что прокаленный сорбент более эффективен при концентрациях ионов аммония в растворе от 20 до 30 мг/дм³, которые наблюдаются в реальных СВ. Исследование прокаленного сорбента

по сорбции НП из модельных водных растворов также выявило максимум эффективности [20]. Аналогичный результат получен в работе [91] при извлечении ионов аммония из раствора анальцимом, активированным щелочью, дозой 5 г на 1 дм³.

Таким образом, зависимости $K_d = f(C_e)$ (или $K_d = f(C_0)$) и $E = f(C_0)$ адекватно описываются изотермами Темкина и Дубинина–Радущкевича в диапазоне начальных концентраций C_0 от 5 до 300 мг/дм³ для системы ионы аммония – прокаленный сорбент.

4.3 Экспериментальное исследование кинетики очистки модельных водных растворов от ионов аммония прокаленным сорбентом из золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики. Обработка полученных данных по моделям кинетики

Приготовлено по 7 модельных растворов для каждой начальной концентрации C_0 ионов аммония 2, 5, 20, 50 и 100 мг/дм³ и каждой дозы сорбента 1, 2 и 5 г на 50 см³ модельного раствора. Параметры сорбции: $\nu = 200$ об/мин, рН = 7, температура $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Для 7 модельных растворов, например, при дозе сорбента 1 г/50 см³ и начальной концентрации ионов аммония $C_0 = 2$ мг/дм³ (таблица 4.9) проводили статическую сорбцию в течение разного времени τ от 10 до 180 мин.

Результаты исследований приведены в таблицах 4.9–4.11. С ростом времени сорбции τ концентрация ионов аммония в растворе C снижается, а сорбционная емкость A и эффективность очистки E повышаются. С ростом начальной концентрации C_0 увеличиваются концентрация ионов аммония в растворе C и сорбционная емкость A , а эффективность очистки сначала возрастает при C_0 от 2 до 20 мг/дм³, а затем снижается при C_0 от 50 до 100 мг/дм³ при дозах сорбента 1, 2 и 5 г на 50 см³ модельного раствора. Максимальное значение эффективности $E = 97,464\%$ получено при дозе 5 г/50 см³, $C_0 = 20$ мг/дм³ и времени сорбции 180 мин.

Таблица 4.9 – Влияние начальной концентрации ионов аммония в растворе на эффективность извлечения и величину адсорбции (доза сорбента 1 г/50 см³)

τ , мин	m , г	D	h , см ³	C , мг/дм ³	A , мг/г	E , %
$C_0 = 2 \text{ мг/дм}^3$						
10	0,9992	0,251	10	1,971	0,0024	2,447
30	0,9987	0,250		1,963	0,0028	2,842
60	1,0021	0,248		1,948	0,0036	3,588
90	1,0035	0,249		1,955	0,0032	3,243
120	0,9994	0,248		1,948	0,0036	3,585
180	0,9987	0,247		1,940	0,0040	3,980
$C_0 = 5 \text{ мг/дм}^3$						
10	1,0028	0,310	5	4,860	0,0094	3,786
30	1,0001	0,281		4,409	0,0318	12,712
60	1,0006	0,254		3,988	0,0526	21,048
90	1,0014	0,248		3,895	0,0571	22,889
120	0,9998	0,246		3,864	0,0588	23,502
180	1,0001	0,244		3,833	0,0603	24,116
$C_0 = 20 \text{ мг/дм}^3$						
10	1,0021	0,375	1,5	19,570	0,0314	3,142
30	1,0008	0,342		17,859	0,1160	11,609
60	0,9994	0,315		16,458	0,1855	18,542
90	0,9997	0,284		14,851	0,2650	26,496
120	1,0006	0,274		14,332	0,2905	29,066
150	1,0025	0,269		14,073	0,3027	30,349
180	1,0024	0,267		13,969	0,3079	30,864
210	1,0008	0,267		13,969	0,3084	30,862
$C_0 = 50 \text{ мг/дм}^3$						
10	1,0035	0,378	0,6	49,315	0,0591	2,372
30	0,9998	0,362		47,240	0,1619	6,476
60	1,0006	0,334		43,610	0,3414	13,663
90	0,9999	0,320		41,794	0,4315	17,258
120	1,0036	0,318		41,535	0,4427	17,774
180	1,0008	0,310		40,498	0,4952	19,824
$C_0 = 100 \text{ мг/дм}^3$						
10	1,0031	0,378	0,3	98,630	0,1182	2,371
30	1,0030	0,358		93,443	0,3742	7,505
60	1,0021	0,340		88,775	0,6050	12,125
90	1,0004	0,333		86,960	0,6957	13,920
120	1,0007	0,331		86,441	0,7212	14,434
180	1,0026	0,331		86,441	0,7199	14,436

Таблица 4.10 – Влияние начальной концентрации ионов аммония в растворе на эффективность извлечения и величину адсорбции (доза сорбента 2 г/50 см³)

τ , мин	m , г	D	h , см ³	C , мг/дм ³	A , мг/г	E , %
$C_0 = 5 \text{ мг/дм}^3$						
10	1,9999	0,306	5	4,797	0,00749	5,992
30	1,9993	0,265		4,160	0,02312	18,492
60	2,0010	0,206		3,242	0,04558	36,482
90	1,9981	0,184		2,899	0,05404	43,188
120	2,0005	0,172		2,713	0,05855	46,848
150	2,0002	0,169		2,666	0,05970	47,763
180	2,0009	0,168		2,650	0,06006	48,068
$C_0 = 20 \text{ мг/дм}^3$						
10	1,9980	0,366	1,5	19,104	0,03210	6,414
30	1,9992	0,305		15,940	0,10961	21,914
60	1,9989	0,238		12,465	0,19479	38,937
90	1,9989	0,197		10,338	0,24691	49,354
120	2,0008	0,162		8,523	0,29112	58,248
150	1,9980	0,156		8,212	0,29915	59,771
180	2,0006	0,155		8,160	0,30004	60,026
$C_0 = 50 \text{ мг/дм}^3$						
10	2,0007	0,306	0,5	47,975	0,07488	5,993
30	2,0018	0,284		44,552	0,15863	12,701
60	2,0013	0,238		37,394	0,33386	26,726
90	1,9984	0,225		35,372	0,38390	30,687
120	2,0010	0,216		33,971	0,41771	33,433
150	1,9997	0,211		33,193	0,43703	34,957
180	1,9987	0,209		32,882	0,44486	35,566
$C_0 = 100 \text{ мг/дм}^3$						
10	2,0000	0,374	0,3	97,592	0,10957	4,383
30	2,0018	0,338		88,257	0,33798	13,531
60	1,9995	0,309		80,736	0,52257	20,898
90	1,9996	0,302		78,921	0,56702	22,676
120	2,0016	0,289		75,550	0,64900	25,981
150	2,0015	0,286		74,772	0,66807	26,743
180	2,0017	0,284		74,253	0,68070	27,251

Обработка экспериментальных данных проведена двухпараметрическими кинетическими моделями адсорбции псевдопервого порядка, псевдотортого порядка, диффузионной и Еловича.

Таблица 4.11 – Влияние начальной концентрации ионов аммония в растворе на эффективность извлечения и величину адсорбции (доза сорбента 5 г/50 см³)

τ, мин	m, г	D	h, см ³	C, мг/дм ³	A, мг/г	E, %
C ₀ = 5 мг/дм ³						
10	5,0000	0,264	5,0	4,144	0,0107	21,314
30	5,0003	0,154	5,0	2,432	0,0269	53,813
60	5,0003	0,145	10,0	1,146	0,0391	78,236
90	5,0001	0,064	10,0	0,516	0,0451	90,202
120	4,9994	0,049	10,0	0,399	0,0462	92,417
150	4,9998	0,040	10,0	0,329	0,0469	93,747
180	5,0009	0,036	10,0	0,298	0,0472	94,338
C ₀ = 20 мг/дм ³						
10	4,9993	0,222	1,0	17,452	0,0343	17,153
30	4,9989	0,110	1,0	8,739	0,1171	58,515
60	4,9988	0,268	5,0	4,206	0,1601	80,033
90	5,0019	0,089	5,0	1,421	0,1864	93,254
120	5,0003	0,045	5,0	0,736	0,1930	96,504
150	4,9987	0,036	5,0	0,596	0,1944	97,169
180	5,0001	0,032	5,0	0,534	0,1949	97,464
C ₀ = 50 мг/дм ³						
10	5,0001	0,300	0,5	47,041	0,0534	10,678
30	4,9984	0,226		35,527	0,1628	32,540
60	4,9981	0,124		19,656	0,3135	62,676
90	5,0011	0,088		14,055	0,3665	73,313
120	5,0014	0,069		11,099	0,3945	78,926
150	4,9985	0,059		9,543	0,4095	81,880
180	4,9991	0,058		9,387	0,4110	82,176
C ₀ = 100 мг/дм ³						
10	4,9986	0,361	0,3	94,221	0,1055	10,545
30	5,0011	0,270		70,622	0,3294	32,952
60	4,9985	0,199		52,210	0,5045	50,431
90	5,0014	0,149		39,244	0,6272	62,742
120	4,9992	0,125		33,020	0,6866	68,650
150	4,9988	0,116		30,686	0,7088	70,866
180	4,9985	0,115		30,427	0,7113	71,112

Модели кинетики. Модель псевдопервого порядка (Лагергрена) [59, 91, 111] описывает внешнедиффузионную (пленочную) кинетику взаимодействия ионов компонента около частицы сорбента.

Уравнение скорости сорбции псевдопервого порядка имеет вид

$$\frac{dA}{d\tau} = k_1(A_e - A), \quad (4.4)$$

где A_e , A – значение величины адсорбции при равновесии и в момент времени τ , мг/г; k_1 – константа скорости сорбции псевдопервого порядка, 1/мин; τ – время сорбции, мин.

Интегрирование уравнения (4.4) в пределах от 0 до A и от 0 до τ позволяет получить кинетическое уравнение псевдопервого порядка

$$A = A_e(1 - e^{-k_1\tau}). \quad (4.5)$$

Линейная форма уравнения (4.5) имеет вид:

$$\ln(A_e - A) = \ln A_e - k_1\tau. \quad (4.6)$$

Построение проводят в координатах

$$\ln(A_e - A) = f(\tau). \quad (4.7)$$

A_e определяли с помощью метода постепенного приближения до достижения сходимости между расчетным значением $\ln(A_e)$ и отрезком, отсекаемым прямой на оси ординат с некоторой точностью. Относительная погрешность не превышала 0,01 %.

Модель псевдовторого порядка (Хо и Маккея) [91, 111] учитывает вклад внешней пленочной диффузии и внутренней диффузии ионов в частице сорбента. Уравнение скорости сорбции имеет вид

$$\frac{dA}{d\tau} = k_2(A_e - A)^2, \quad (4.8)$$

где k_2 – константа скорости сорбции псевдовторого порядка, г/(мг·мин).

Проинтегрировав уравнение (4.8) в пределах от 0 до A и от 0 до τ получим кинетическое уравнение псевдовторого порядка

$$\frac{1}{A_e - A} = \frac{1}{A_e} + k_2\tau. \quad (4.9)$$

Преобразованное уравнение имеет вид

$$A = \frac{A_e^2 k_2 \tau}{A_e k_2 \tau + 1}. \quad (4.10)$$

Линейная форма уравнения (4.10)

$$\frac{\tau}{A} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{\tau}{A_e}. \quad (4.11)$$

Величина $(k_2 A_e^2)$ в уравнении (4.11) характеризует начальную скорость сорбции. Линейная зависимость строится в координатах

$$\frac{\tau}{A} = f(\tau). \quad (4.12)$$

Диффузионную модель (Морриса – Вебера) [56, 103, 111] записывают в виде

$$A = k_p \sqrt{\tau} + C, \quad (4.13)$$

где k_p – константа скорости диффузии, мг/(г·мин^{1/2}); C – константа, связанная с толщиной пограничного слоя.

Продифференцировав уравнение (4.13), получим

$$dA = d(C) + \sqrt{\tau} d(k_p) + \frac{k_p}{2\sqrt{\tau}} d(\tau). \quad (4.14)$$

Если значения k_p и C являются *const*, то уравнение скорости сорбции диффузионной модели в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{dA}{d\tau} = \frac{k_p}{2\sqrt{\tau}}. \quad (4.15)$$

Модель Еловича является эмпирической. В основу модели положена неоднородность поверхности и возрастание энергии активации со временем сорбции [91, 103]. По модели Еловича уравнение скорости сорбции в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{dA}{d\tau} = \alpha e^{-\beta A}, \quad (4.16)$$

где α, β – константы модели Еловича. Величина α характеризует начальную скорость процесса сорбции, мг/(г·мин); β – константа десорбции, г/мг.

Проинтегрировав уравнение (4.16) в пределах от 0 до A и от 0 до τ , получим кинетическое уравнение

$$A = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta\tau). \quad (4.17)$$

$$A = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta\tau) = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(\tau). \quad (4.18)$$

Уравнение (4.18) записано Ченом и Клейтоном [51] в предположении, что произведение $\alpha\beta\tau \gg 1$. В наших исследованиях соотношение соблюдается. Уравнение Еловича рассмотрено в обзоре [103] и в работах [106, 58] для извлечения фосфатов [106] и ионов аммония [58].

Линейная форма уравнения Еловича (4.18) имеет вид

$$A = f(\ln(\tau)). \quad (4.19)$$

Константы уравнений кинетики приведены в таблицах 4.12 и 4.13.

Таблица 4.12 – Константы моделей адсорбции Лагергрена и Хо и Маккея

C_0 , мг/дм ³	A_e , мг/г	k_1 , мин ⁻¹	R^2	A_e , мг/г	k_2 , г/(мг·мин)	R^2
	Константы модели Лагергрена			Константы модели Хо и Маккея		
	Доза сорбента 1 г/50 см ³					
5	0,06063	0,0296	0,9915	0,08284	0,2280	0,9342
20	0,31972	0,0178	0,9676	0,50929	0,0177	0,9036
50	0,52467	0,0163	0,9806	0,87116	0,0097	0,8977
100	0,72368	0,0345	0,8692	0,98951	0,0195	0,9439
	Доза сорбента 2 г/50 см ³					
5	0,06194	0,0214	0,9719	0,09827	0,1088	0,9087
20	0,32552	0,0159	0,9610	0,56051	0,0137	0,8922
50	0,46139	0,0192	0,9922	0,65833	0,0202	0,9613
100	0,69666	0,0212	0,9917	0,93440	0,0181	0,9774
	Доза сорбента 5 г/50 см ³					
5	0,04743	0,03022	0,9949	0,05819	0,49342	0,9889
20	0,19595	0,03138	0,9802	0,25304	0,09163	0,9657
50	0,46139	0,01921	0,9922	0,65235	0,01758	0,9272
100	0,73508	0,02079	0,9801	1,04164	0,01363	0,9682

Таблица 4.13 – Константы моделей адсорбции Морриса-Вебера и Еловича

C_0 , мг/дм ³	k_{p1}/k_{p2} , мг/(г·мин ^{-1/2})	C_1/C_2 , мг/г	R_1^2/R_2^2	α , мг/(г·мин)	β , г/мг	R^2
	Константы модели Морриса – Вебера			Константы модели Еловича		
	Доза сорбента 5 г/50 см ³					
5	0,00620/0,00054	-0,00829/0,04012	0,9943/0,9608	0,00340	75,5287	0,9658
20	0,02747/0,00211	-0,04622/0,16791	0,9697/0,8194	0,01293	17,476	0,9588
50	0,05671/0,01155	-0,13319/0,26222	0,9906/0,8958	0,01930	7,4361	0,9739
100	0,08223/0,01016	-0,14019/0,57824	0,9948/0,8466	0,03563	4,4738	0,9885

Примечание: в уравнении Морриса-Вебера через индекс 1 обозначена первая зона, через индекс 2 – вторая.

На рисунках 4.9, 4.10, 4.15 приведено сравнение расчетных и экспериментальных данных по моделям кинетики для прокаленного сорбента дозой 1 г, 2 г, и 5 г на 50 см³ раствора. Цифрами показана начальная концентрация ионов аммония в растворе $C_0 = 2, 5, 20, 50, 100$ мг/дм³.

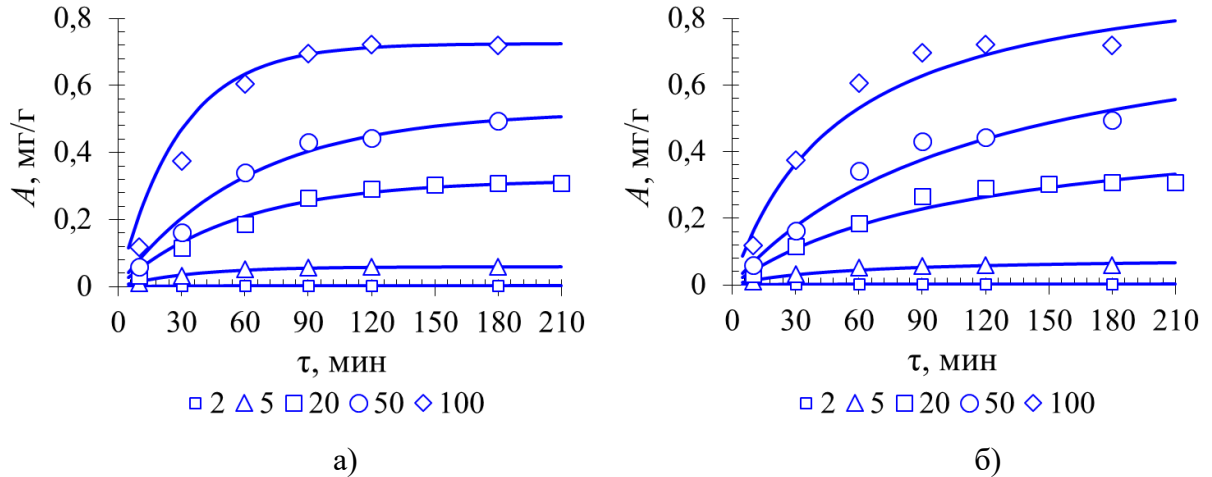


Рисунок 4.9 – Зависимость сорбционной емкости от продолжительности сорбции для дозы сорбента 1 г/50 см³ по моделям кинетики: а) псевдопервого порядка; б) псевдовторого порядка

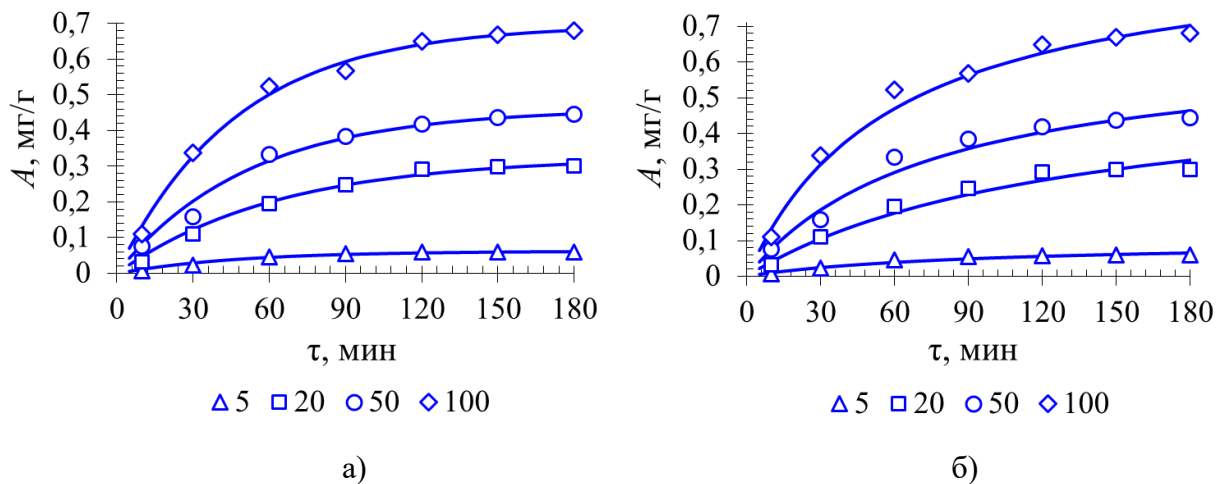


Рисунок 4.10 – Зависимость сорбционной емкости от продолжительности сорбции для дозы сорбента 2 г/50 см³ по моделям кинетики: а) псевдопервого порядка; б) псевдовторого порядка

На рисунках 4.11–4.14 в качестве примера приведены линейные аппроксимации уравнений кинетики для прокаленного сорбента дозой 5 г/50 см³.

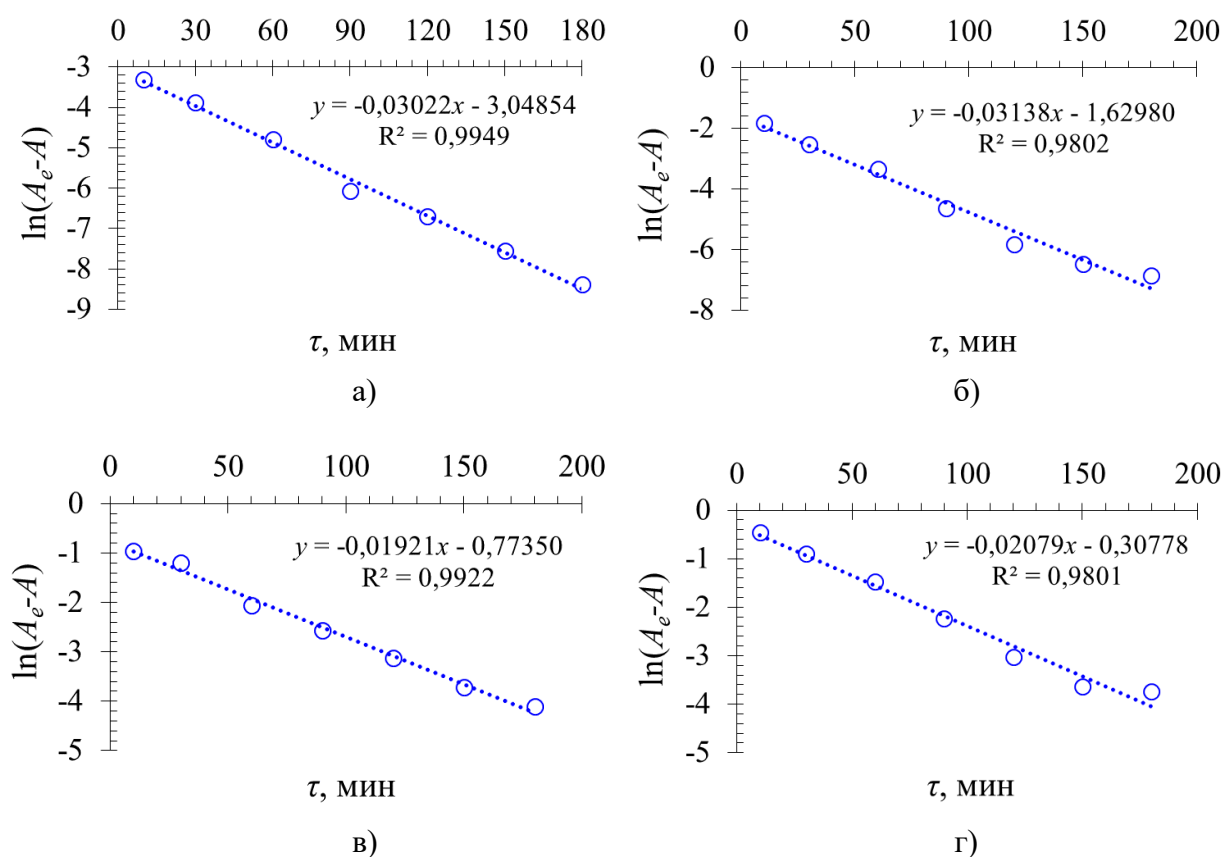


Рисунок 4.11 – Линейная аппроксимация уравнения псевдопервого порядка для дозы сорбента 5 г/50 см³ и C_0 ионов аммония в растворе, в мг/дм³: а) 5; б) 20; в) 50; г) 100

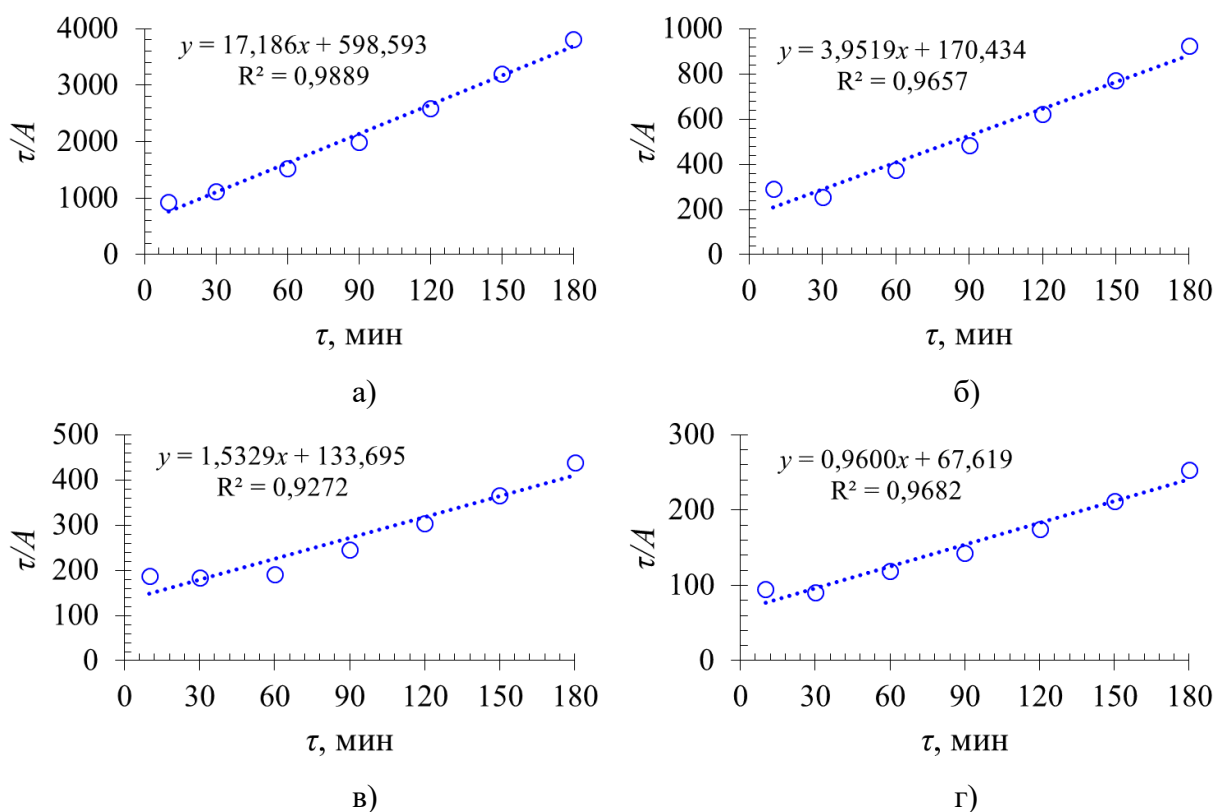


Рисунок 4.12 – Линейная аппроксимация уравнения псевдвторого порядка для дозы сорбента 5 г/50 см³ и C_0 ионов аммония в растворе, в мг/дм³: а) 5; б) 20; в) 50; г) 100

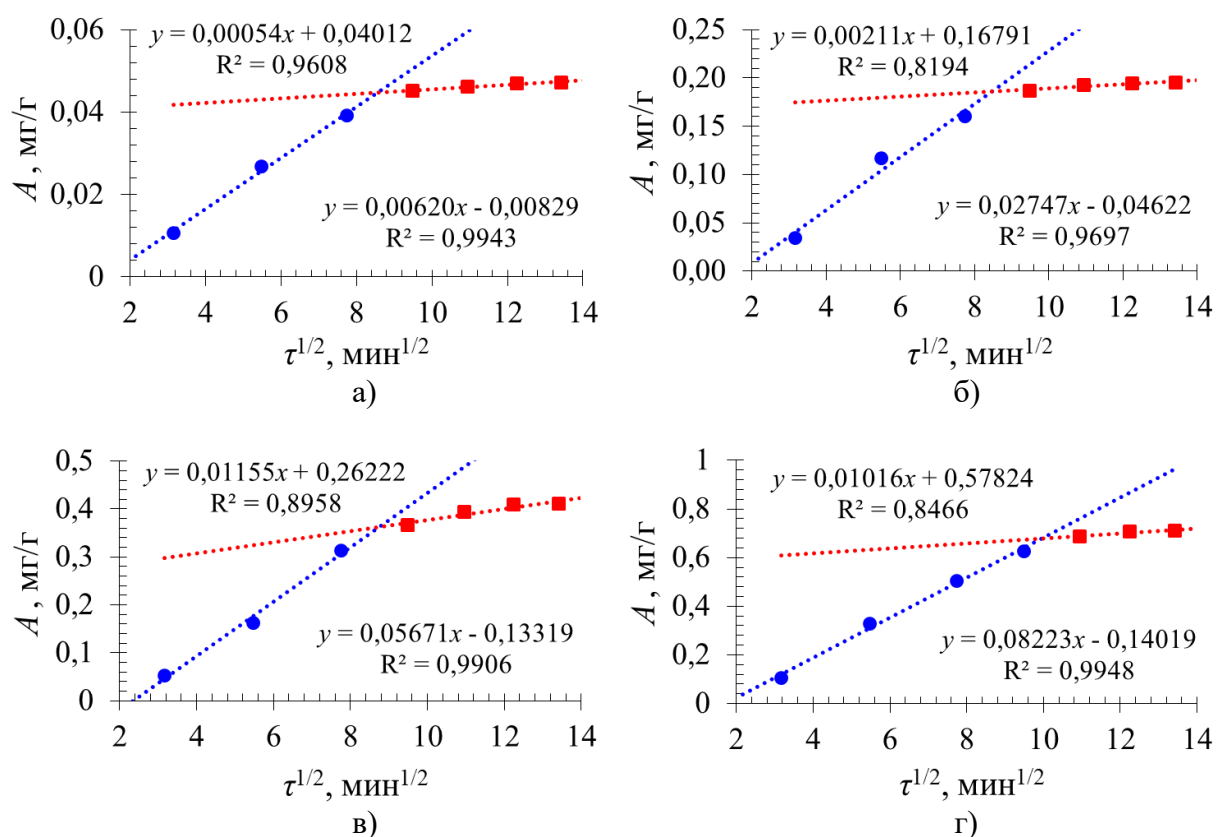


Рисунок 4.13 – Линейная аппроксимация диффузионного уравнения для дозы сорбента 5 г/50 см³ и C_0 ионов аммония в растворе, в мг/дм³: а) 5; б) 20; в) 50; г) 100

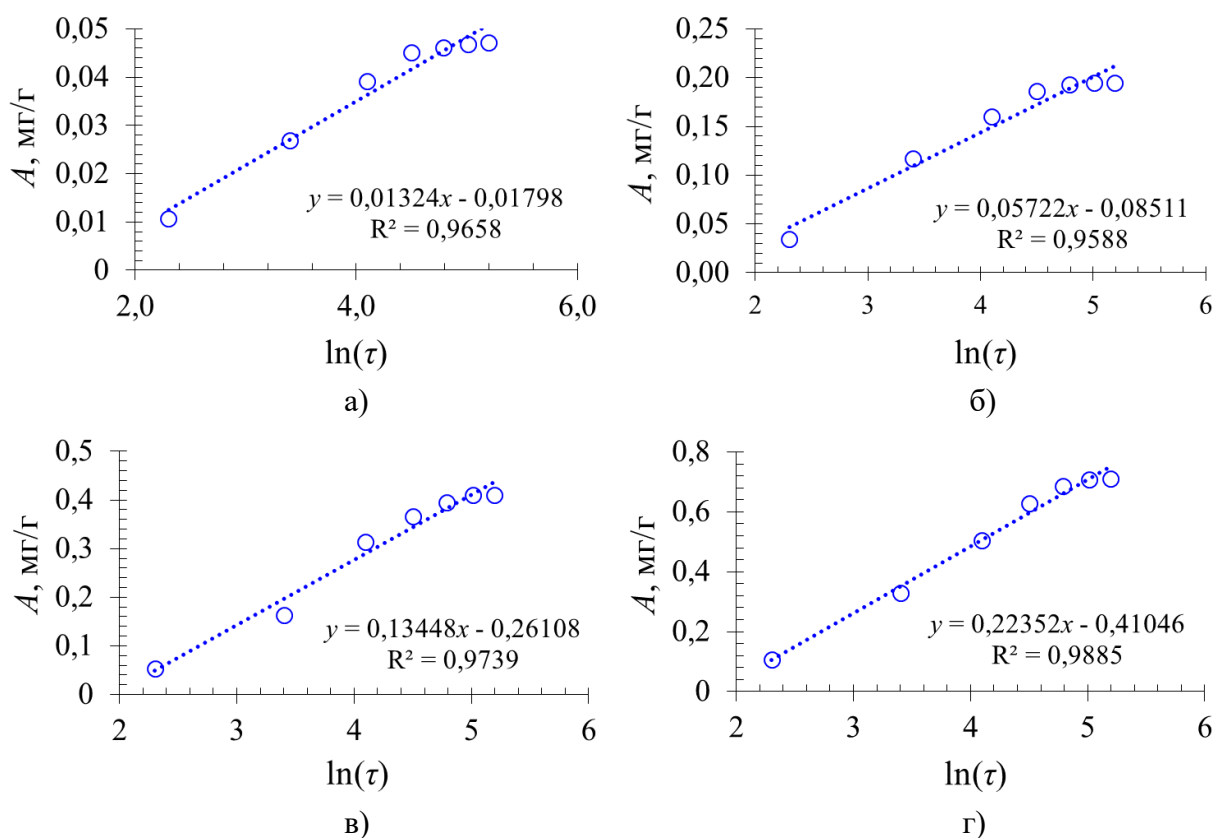


Рисунок 4.14 – Линейная аппроксимация уравнения Еловича для дозы сорбента 5 г/50 см³ и начальной концентрации C_0 ионов аммония в растворе, в мг/дм³: а) 5; б) 20; в) 50; г) 100

На рисунке 4.13 два линейных уравнения соответствуют двум стадиям диффузии. Линейная зависимость с большим углом наклона определяет внешнюю диффузию, а с меньшим углом наклона – внутреннюю диффузию. Коэффициенты детерминации R^2 для обеих линейных зависимостей являются высокими.

Рассмотренные модели кинетики характеризуются высоким коэффициентом детерминации R^2 . С ростом начальной концентрации C_0 ионов аммония в растворе сорбционная емкость A увеличивается. По модели псевдопервого порядка (Лагергрена) получено более качественное согласование экспериментальных и расчетных данных для всех доз прокаленного сорбента.

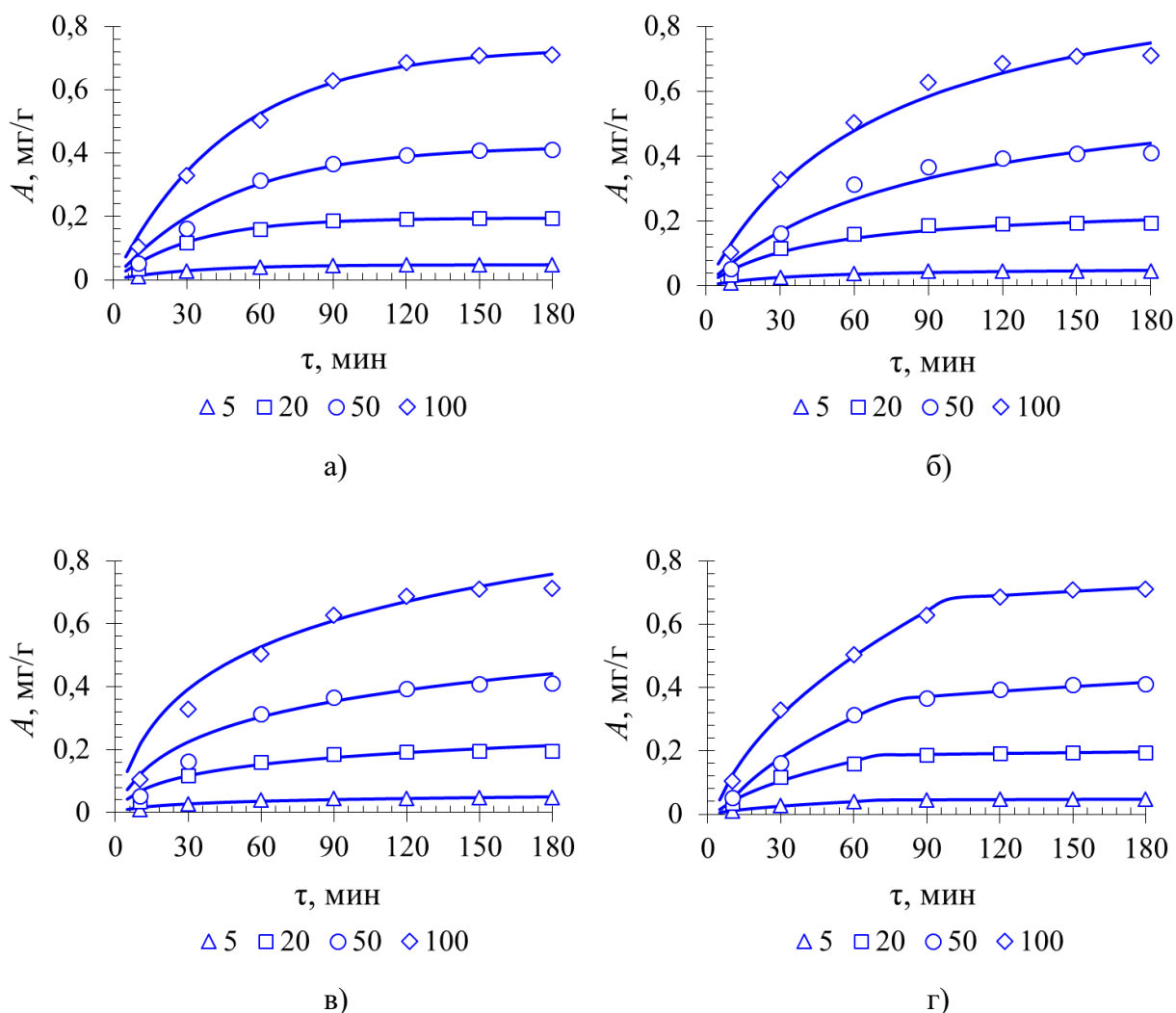


Рисунок 4.15 – Зависимость сорбционной емкости A от продолжительности сорбции τ для дозы сорбента 5 г/50 см³ по моделям кинетики: а) псевдопервого порядка; б) псевдовторого порядка; в) Еловича; г) Морриса-Вебера

Скорость сорбции в системе прокаленный сорбент – ионы аммония на основе моделей кинетики.

Выполним расчет скорости сорбции для моделей: псевдопервого порядка – по уравнению (4.4), псевдовторого – по уравнению (4.8), диффузионной – по уравнению (4.15), Еловича – по уравнению (4.16). Расчетные графические зависимости приведены на рисунках 4.16–4.19.

Анализ геометрической формы кривых скорости показал, что по модели Лагергрена скорость сорбции описывается экспоненциальной и полиномиальной зависимостью, по модели Хо и Маккея – полиномиальной и степенной – по моделям Морриса – Вебера и Еловича. Начальный этап сорбции характеризуется максимальной скоростью.

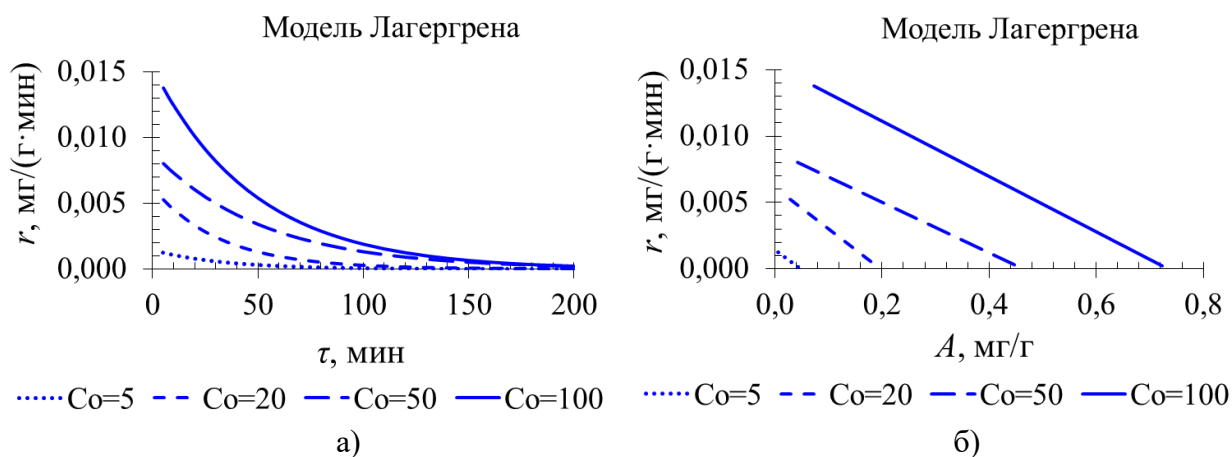


Рисунок 4.16 – Скорость сорбции по модели кинетики псевдопервого порядка (цифрами показана начальная концентрации C_0 ионов аммония в растворе в мг/дм^3)

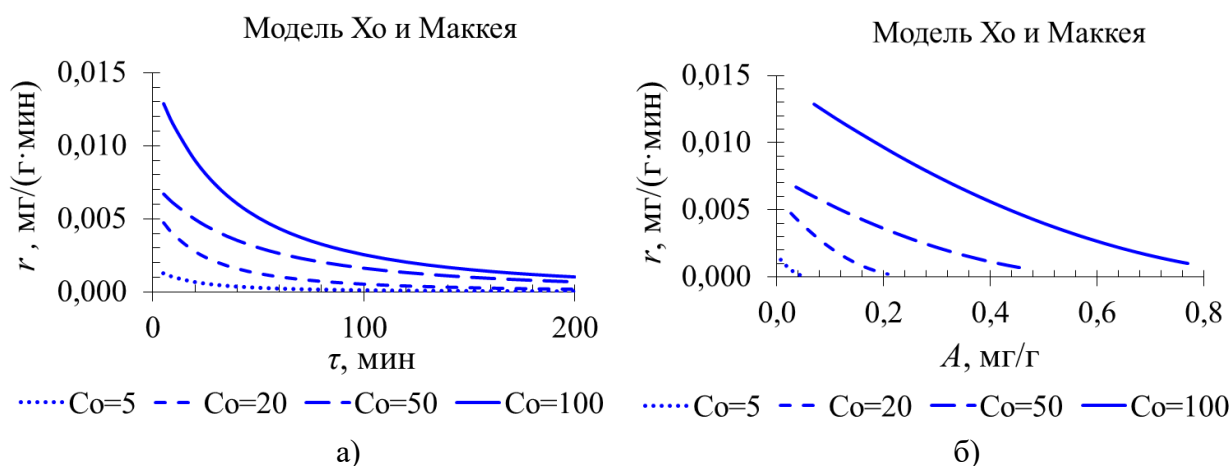


Рисунок 4.17 – Скорость сорбции по модели кинетики псевдовторого порядка (цифрами показана начальная концентрации C_0 ионов аммония в растворе в мг/дм^3)

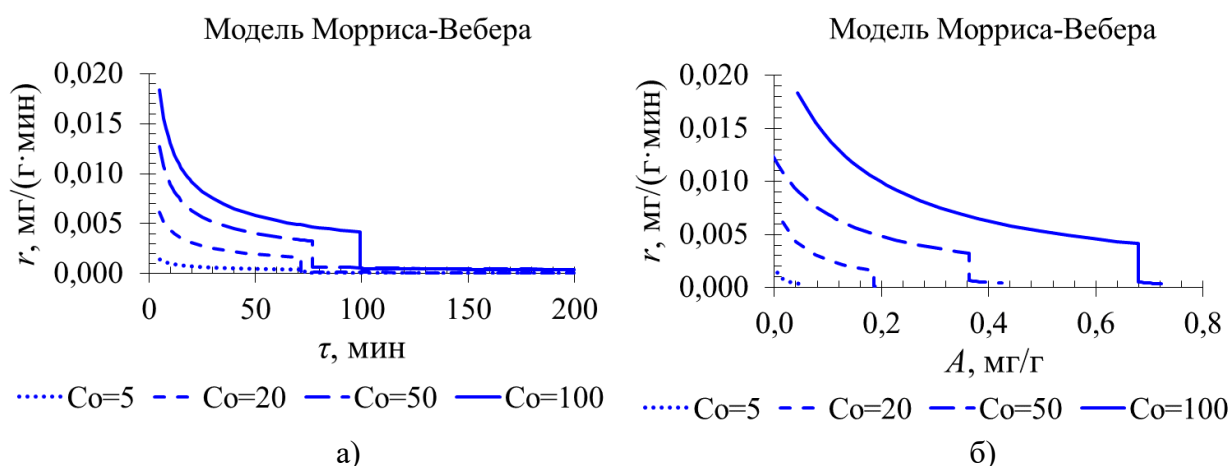


Рисунок 4.18 – Скорость сорбции по модели кинетики Морриса-Вебера (цифрами показана начальная концентрации C_0 ионов аммония в растворе в мг/дм^3)

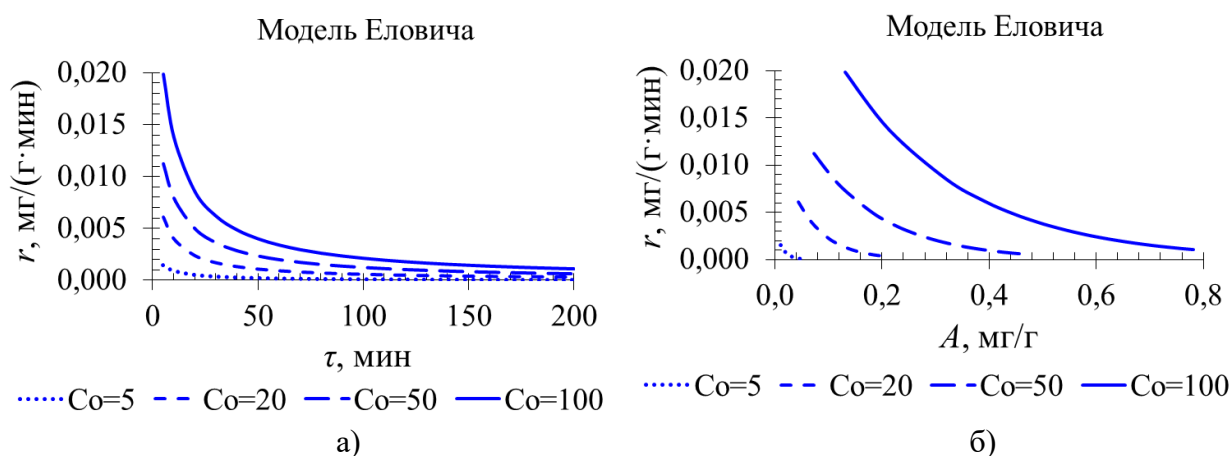


Рисунок 4.19 – Скорость сорбции по модели кинетики Еловича (цифрами показана начальная концентрации C_0 ионов аммония в растворе в мг/дм^3)

4.4 Экспериментальное исследование очистки реальных сточных вод от ионов аммония прокаленным сорбентом. Обработка полученных данных

Из стока (рисунок 3.8) была отобрана СВ. Концентрация ионов аммония в отобранной СВ составила $C_0 = 21 \text{ мг/дм}^3$. Проведены экспериментальные исследования по кинетике сорбции для доз сорбента 0,5, 1, 2, 3 и 5 г на 50 см^3 раствора в течение 10, 30, 60, 90, 120, 150 и 180 мин. Для каждой дозы приготовлено 7 одинаковых растворов. Аликвота раствора, отобранная на анализ, составляла 1 см^3 (таблица 4.14).

Таблица 4.14 – Влияние дозы сорбента на величину адсорбции и эффективность извлечения ионов аммония из сточной воды ($C_0 = 21$ мг/дм³)

τ , мин	m , г	D	C , мг/дм ³	A , мг/г	E , %
10	0,5004	0,265	20,798	0,0307	1,465
30	0,4996	0,255	20,020	0,1082	5,150
60	0,5002	0,246	19,320	0,1778	8,468
90	0,5001	0,240	18,853	0,2242	10,679
120	0,4997	0,232	18,230	0,2864	13,628
150	0,5009	0,225	17,686	0,3398	16,209
180	0,5007	0,224	17,608	0,3476	16,577
10	1,0023	0,264	20,720	0,0245	2,334
30	0,9997	0,251	19,709	0,0746	7,099
60	0,9993	0,229	17,997	0,1594	15,167
90	1,0025	0,201	15,819	0,2664	25,437
120	1,0018	0,192	15,118	0,3012	28,737
150	1,0008	0,189	14,885	0,3130	29,837
180	1,0006	0,186	14,652	0,3246	30,937
10	2,0019	0,260	20,409	0,0251	4,784
30	2,0016	0,226	17,764	0,0898	17,125
60	2,0006	0,189	14,885	0,1604	30,554
90	2,0003	0,159	12,551	0,2175	41,442
120	1,9999	0,139	10,995	0,2557	48,702
150	2,0006	0,136	10,762	0,2613	49,791
180	2,0001	0,135	10,684	0,2633	50,154
10	3,0019	0,242	19,008	0,0428	12,234
30	3,0020	0,185	14,574	0,1144	32,709
60	3,0001	0,146	11,540	0,1635	46,717
90	3,0006	0,126	9,984	0,1886	53,902
120	2,9991	0,110	8,739	0,2088	59,649
150	2,9998	0,107	8,506	0,2126	60,726
180	3,0006	0,106	8,428	0,2138	61,086
10	4,9989	0,228	17,919	0,0399	18,987
30	5,0006	0,168	13,251	0,0842	40,092
60	5,0017	0,098	7,805	0,1358	64,712
90	5,0003	0,079	6,327	0,1499	71,395
120	5,0008	0,076	6,094	0,1521	72,450
150	4,9999	0,075	6,016	0,1529	72,801
180	5,0004	0,075	6,016	0,1529	72,802

На рисунке 4.20 приведены экспериментальные зависимости эффективности очистки от ионов аммония E , %, от времени сорбции τ , мин, для масс

прокаленного сорбента 0,5; 1; 2; 3 и 5 г. Объем анализируемого раствора принят равным 50 см^3 , как в исследованиях, изложенных выше. С ростом дозы прокаленного сорбента эффективность очистки возрастает. Аналогичные результаты приведены в работах [91, 112]. Максимальное значение E составило 72,802 %, что меньше, чем для модельной смеси (97,46 %) при начальной концентрации в растворе 20 мг/дм^3 с дозой сорбента 5 г/50 см^3 . Снижение эффективности очистки можно объяснить наличием посторонних ЗВ, например, фосфатов, которые, как будет показано в разделах 4.5 и 4.6 также сорбируются прокаленным сорбентом.

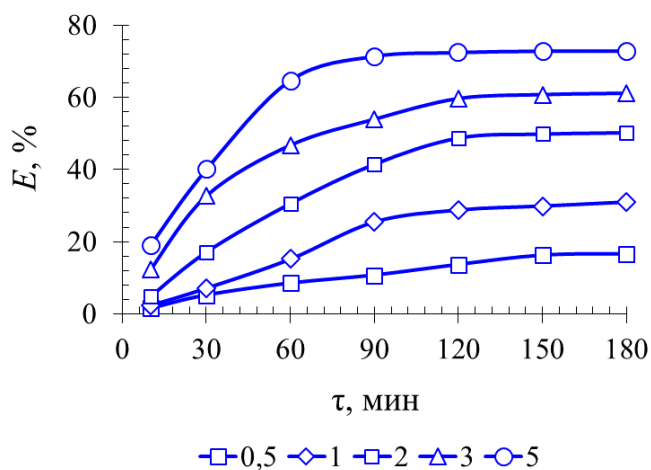


Рисунок 4.20 – Зависимость E , %, от τ , мин, при различных дозах прокаленного сорбента, в г/50 см^3 : 0,5; 1; 2; 3; 5

В таблице 4.15 приведены найденные методом линеаризации значения констант уравнений кинетики псевдопервого порядка (Лагергрена), псевдовторого порядка (Хо и Маккея) и Еловича. Равновесное значение A_e , мг/г , уравнения Хо и Маккея больше аналогичного параметра уравнения Лагергрена. Коэффициенты детерминации R^2 уравнений Лагергрена и Еловича являются высокими и изменяются от 0,9521 до 0,9862 и от 0,9385 до 0,9880, соответственно.

В таблице 4.16 приведены значения сорбционной емкости A , мг/г , вычисленные по уравнениям кинетики с найденными методом линеаризации константами, в зависимости от дозы сорбента.

Таблица 4.15 – Константы уравнений кинетики

$m, \text{ г}$	Константы								
	уравнения Лагергрена			уравнения Хо и Маккея			уравнения Еловича		
	$A_e,$ мг/г	$k_1,$ мин ⁻¹	R^2	$A_e,$ мг/г	$k_2,$ г/(мг·мин)	R^2	$\alpha,$ мг/(г·мин)	$\beta,$ г/мг	R^2
0,5	0,46705	0,00793	0,9862	0,81103	0,00551	0,9028	0,0117	8,8183	0,9542
1	0,41700	0,00927	0,9521	1,28222	0,00173	0,4587	0,0107	8,6281	0,9385
2	0,29170	0,01454	0,9563	0,55559	0,01082	0,8255	0,0103	11,0497	0,9746
3	0,21731	0,02435	0,9836	0,27642	0,07988	0,9908	0,0132	16,1290	0,9880
5	0,15326	0,03767	0,9672	0,18459	0,18194	0,9873	0,0122	23,7530	0,9414

Таблица 4.16 – Расчетное значение величины адсорбции A , мг/г, по уравнениям Лагергрена, Хо и Маккея и Еловича

Время сорбции, τ, мин	Уравнение Лагергрена	Уравнение Хо и Маккей	Уравнение Еловича
	Расчетное значение величины адсорбции А, мг/г		
Доза сорбента 0,5 г/50 см ³			
10	0,0804	0,03469	0,0804
30	0,1599	0,09588	0,1599
60	0,2237	0,17148	0,2237
90	0,2643	0,23263	0,2643
120	0,2941	0,28310	0,2941
150	0,3177	0,32548	0,3177
180	0,3373	0,36155	0,3373
Доза сорбента 1 г/50 см ³			
10	0,07580	0,02783	0,07580
30	0,15380	0,08000	0,15380
60	0,21764	0,15061	0,21764
90	0,25857	0,21338	0,25857
120	0,28876	0,26956	0,28876
150	0,31268	0,32012	0,31268
180	0,33251	0,36588	0,33251
Доза сорбента 2 г/50 см ³			
10	0,03947	0,03151	0,06877
30	0,10312	0,08489	0,13438
60	0,16978	0,14727	0,18623
90	0,21288	0,19506	0,21899
120	0,24075	0,23283	0,24299
150	0,25876	0,26344	0,26194
180	0,27040	0,28874	0,27760

Окончание таблицы 4.16

Доза сорбента 3 г/50 см ³			
10	0,04697	0,05000	0,07072
30	0,11264	0,11014	0,12398
60	0,16689	0,15752	0,16261
90	0,19303	0,18389	0,18623
120	0,20561	0,20068	0,20330
150	0,21168	0,21232	0,21666
180	0,21460	0,22085	0,22765
Доза сорбента 5 г/50 см ³			
10	0,04810	0,04641	0,05727
30	0,10375	0,09264	0,09563
60	0,13727	0,12337	0,12258
90	0,14809	0,13870	0,13888
120	0,15159	0,14789	0,15060
150	0,15272	0,15402	0,15976
180	0,15308	0,15839	0,16728

На рисунке 4.21 приведено сравнение экспериментальных точек и расчетных кривых. Расчетная кривая по уравнению Лагергрена более качественно согласуется с экспериментальными данными по сравнению с расчетными кривыми по уравнениям Хо и Маккея и Еловича. Полученный результат характерен для всех доз прокаленного сорбента. Чем больше доза сорбента, тем меньше время сорбции для достижения равновесия. Анализ полученных результатов показывает, что время достижения равновесия для реальных СВ больше найденного экспериментально на модельных смесях. Это можно объяснить наличием в СВ различных ЗВ, которые, как и ионы аммония, размещаются на центрах адсорбции прокаленного сорбента.

Можно сделать вывод о сорбции ионов аммония прокаленным сорбентом и его о применимости для очистки от ионов аммония водных растворов и реальных СВ. Максимальное значение эффективности очистки при дозе сорбента 5 г на 50 см³ и продолжительности сорбции 180 мин составило 72,8 % при начальной концентрации ионов аммония в смеси $C_0 = 21$ мг/дм³.

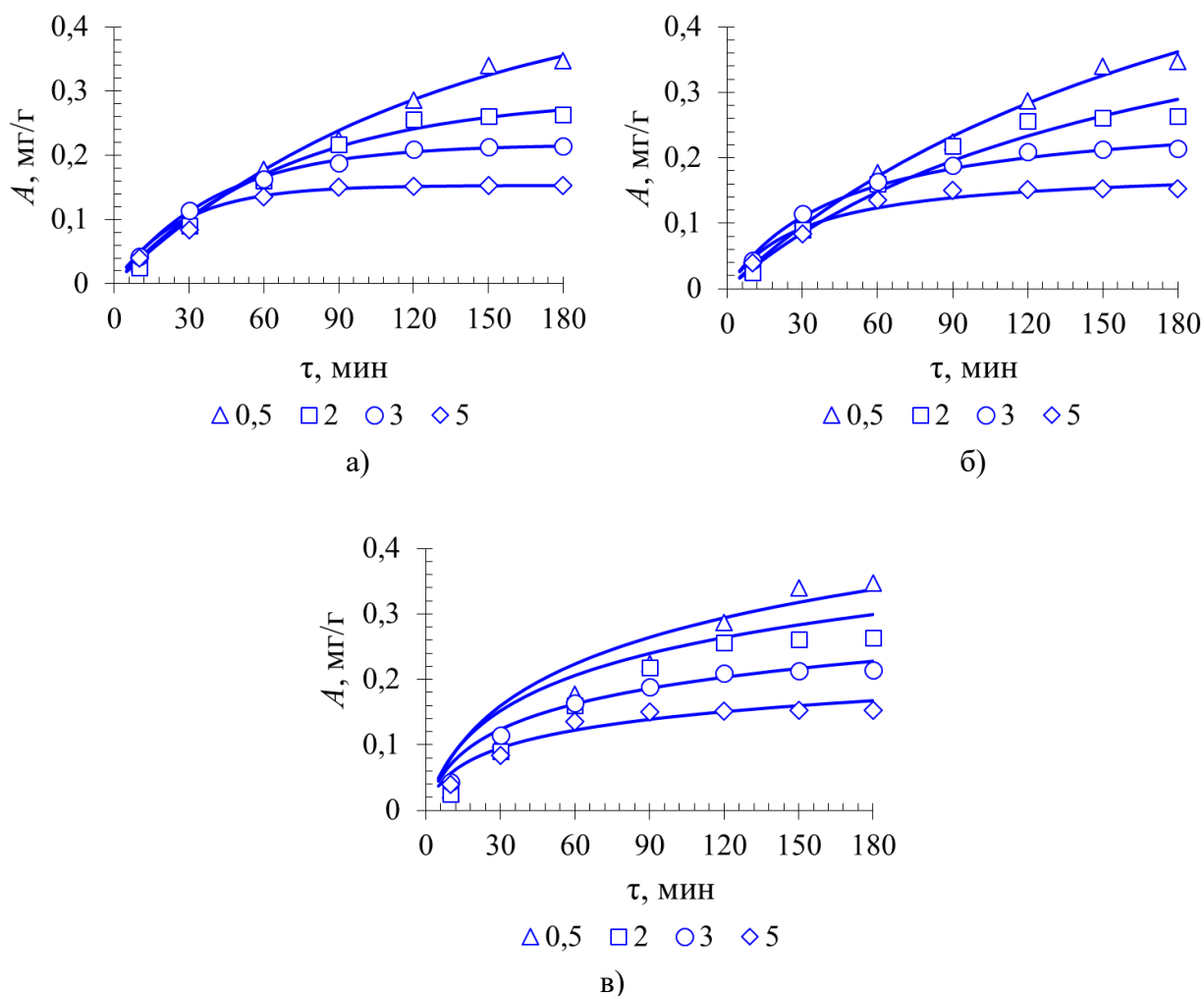


Рисунок 4.21 – Зависимость A , мг/г, от τ , мин, ионов аммония из СВ (цифрой показана доза сорбента в г/50 см³: а) модель Лагергрена; б) модель Хо и Маккея; в) модель Еловича

4.5 Определение параметров исследования в системе фосфаты – прокаленный сорбент: рН раствора, частоты вращения магнитной мешалки, времени достижения равновесия

Построение градуировочной характеристики.

Приготовление растворов проведено аналогично, в последовательности, изложенной в п. 4.1. Содержание фосфатов рассчитывали по градуировочной зависимости от оптической плотности растворов. Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ (Россия). Результаты обработки данных приведены в таблице 4.17, линейное уравнение градуировочной характеристики – на рисунке 4.22.

Таблица 4.17 – Результаты обработки данных, полученные в процессе построения градуировочной характеристики

Содержание в градуировочных растворах, мг/дм ³	Аналитический сигнал по прибору					
	Единичное измерение (i = 1, ..., 5)					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
0,05	0,036	0,035	0,036	0,034	0,035	0,035
0,10	0,076	0,074	0,076	0,075	0,077	0,076
0,20	0,141	0,143	0,138	0,142	0,141	0,141
0,30	0,216	0,209	0,218	0,219	0,215	0,215
0,40	0,285	0,280	0,288	0,284	0,286	0,285
0,5	0,365	0,360	0,361	0,366	0,369	0,364

Продолжение таблицы 4.17

Оценка приемлемости результатов измерений аналитического сигнала			Оценка приемлемости градуировочной характеристики			
Размах, %	Предел, %	Заключение	Содержание, мг/дм ³	Отклонение, %	Норматив, %	Заключение
6	12	приемлемо	0,049	1,1	19	приемлемо
4	12	приемлемо	0,105	5,4	19	приемлемо
4	12	приемлемо	0,196	2,0	19	приемлемо
5	12	приемлемо	0,299	0,3	19	приемлемо
3	12	приемлемо	0,395	1,3	19	приемлемо
2	12	приемлемо	0,505	1,1	19	приемлемо

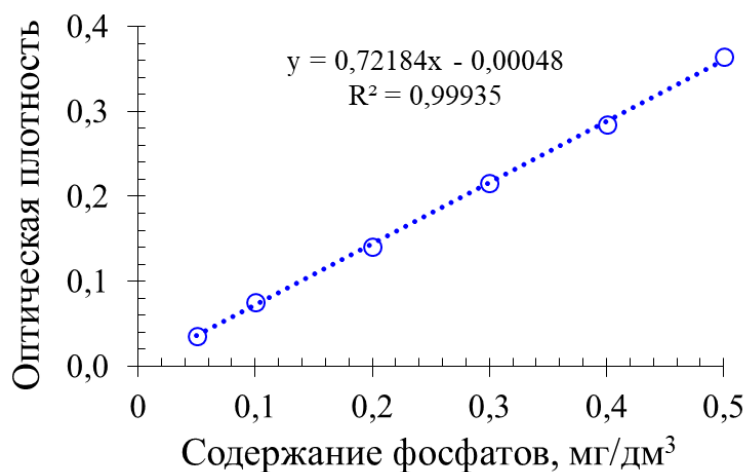


Рисунок 4.22 – Градуировочная характеристика

Исходная концентрация фосфатов в модельном водном растворе составляла 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300 мг/дм³. Концентрация фосфатов в растворах

C , мг/дм³, определена по выражению

$$C = \frac{X \cdot 50 \cdot p}{h}, \quad (4.20)$$

$$X = \frac{D + 0,00048}{0,72184}, \quad (4.21)$$

где X – содержание ионов аммония, найденное по градуировочной характеристике, мг/дм³; h – объем аликвоты раствора, отобранный на анализ, см³; 50 – объем спектрофотометрируемого раствора, см³; p – коэффициент разбавления пробы; D – оптическая плотность по спектрофотометру.

Определение pH раствора.

Исследован раствор с концентрацией фосфатов $C_0 = 20$ мг/дм³. Масса сорбента $m = 1$ г на 50 см³ модельного раствора, время сорбции $t = 180$ мин, частота вращения магнитной мешалки $\nu = 200$ об/мин. Серию растворов с установленными значениями pH, равными 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 и 9,0 готовили аналогично процедуре, изложенной в разделе 4.1.

Результаты исследований приведены в таблице 4.18. По данным таблицы 4.18 сделан вывод, что сорбционные характеристики прокаленного сорбента в диапазоне значений pH от 6,0 до 9,0 изменяются незначительно. Как было уточнено при рассмотрении сорбции ионов аммония нормативными значениями pH СВ, сбрасываемых в канализацию, являются 6–9 ед. pH. В связи с этим типовые СВ можно не подвергать изменению pH, так как значение pH попадает в нормативный диапазон. В дальнейших исследованиях значение pH растворов принято равным 7.

Таблица 4.18 – Определение pH раствора ($p = 1$)

pH	m , г	D	h , см ³	C_e , мг/дм ³	E , %	A_e , мг/г
4,0	0,9985	0,159	1	11,0468	45,324	0,4539
5,0	1,0006	0,274	5	3,8025	81,180	0,8113
6,0	1,0000	0,136	5	1,8907	90,642	0,9064
7,0	1,0007	0,040	5	0,5608	97,224	0,9716
8,0	0,9997	0,038	5	0,5331	97,362	0,9739
9,0	0,9998	0,068	5	0,9487	95,305	0,9532

Определение частоты вращения магнитной мешалки.

Исследован раствор с концентрацией фосфатов $C_0 = 20$ мг/дм³. Доза сорбента $m = 1$ г на 50 см³ модельного раствора, pH 7, $\tau = 180$ мин, ν изменялось от 50 до 500 об/мин (таблица 4.19).

Таблица 4.19 – Определение частоты вращения магнитной мешалки

ν , об/мин	m , г	D	h , см ³	C_e , мг/дм ³	E , %	A_e , мг/г
50	0,9987	0,154	1	10,7004	47,039	0,4710
100	0,9994	0,081	1	5,6439	72,066	0,7211
150	0,9980	0,117	5	1,6275	91,945	0,9213
200	1,0014	0,080	5	1,1149	94,482	0,9435
300	1,0016	0,081	5	1,1288	94,413	0,9426
500	0,9992	0,080	5	1,1149	94,482	0,9456

Частота вращения магнитной мешалки принята равной 200 об/мин.

Определение времени достижения равновесия.

Выбран раствор с содержанием фосфатов $C_0 = 20$ мг/дм³. Доза сорбента m в экспериментальных исследованиях принята равной около 1 г на 50 см³ модельного раствора. Частота вращения магнитной мешалки 200 об/мин, pH 7. Время контакта τ (время сорбции) сорбента с модельным раствором варьировалось от 10 до 210 мин (таблица 4.20). Сделан вывод о достижении равновесия в течение 120 мин.

Таблица 4.20 – Определение времени достижения равновесия

τ , мин	m , г	D	h , см ³	C_e , мг/дм ³	E , %	A_e , мг/г
10	1,0021	0,158	5	2,196	89,134	0,8895
30	0,9985	0,108		1,503	92,562	0,9270
60	0,9981	0,068		0,949	95,304	0,9549
90	0,9997	0,042		0,588	97,087	0,9712
120	0,9980	0,040		0,561	97,224	0,9742
150	0,9992	0,040		0,561	97,224	0,9730
180	1,0013	0,039		0,547	97,293	0,9717
210	0,9991	0,040		0,561	97,224	0,9731

4.6 Экспериментальное исследование статистики очистки модельных водных растворов от фосфатов прокаленным сорбентом из золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики. Обработка полученных данных по изотермам сорбции

Для проверки наличия максимума функций $E = f(C_0)$ и $K_d = f(C_e)$ проведено экспериментальное исследование статистики сорбции очистки модельных водных растворов от фосфатов прокаленным сорбентом в диапазоне начальных концентраций C_0 от 2 до 5000 мг/дм³. Концентрация PO_4^{3-} в модельных растворах составляла $C_0 = 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500, 1000, 2000, 5000$ мг/дм³; доза сорбента $m = 1, 2$ и 5 г на 50 см³ раствора, $t = 25 \pm 2$ °С, $\nu = 200$ об/мин, рН 7, $\tau = 120$ мин (таблица 4.21).

Параметры изотерм адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Еловича, Темкина и Дубинина – Радушкевича определены с использованием метода линеаризации (таблица 4.22). Высокие коэффициенты детерминации R^2 получены для изотерм: Ленгмюра (от 0,9976 до 0,9984), Темкина (от 0,9342 до 0,9849) и Дубинина – Радушкевича (от 0,8325 до 0,9908).

Анализ экспериментальных значений K_d и E в исследуемом диапазоне начальных концентраций C_0 выявил максимум этих значений.

При дозе сорбента 1 г/50 см³ и $C_0 = 10$ мг/дм³ величина $K_d = 2,0111$ дм³/г и $E = 97,601$ %.

При дозе сорбента 2 г/50 см³ и $C_0 = 50$ мг/дм³ величина $K_d = 4,3282$ дм³/г и $E = 99,437$ %.

При дозе сорбента 5 г/50 см³ и $C_0 = 300$ мг/дм³ величина $K_d = 16,5295$ дм³/г и $E = 99,943$ %.

Можно сделать вывод, что с ростом дозы сорбента максимальное значение K_d и E сдвигается в сторону большей начальной концентрации C_0 .

Аппроксимация изотерм адсорбции показана на рисунках 4.23–4.27.

Таблица 4.21 – Результаты экспериментальных исследований фазового равновесия в системе фосфаты – прокаленный сорбент

C_0 , мг/дм ³	m , г	D	h , см ³	p	C_e , мг/дм ³	A_e , мг/г	K_d , дм ³ /г	E , %
Доза сорбента 1 г/50 см ³								
2	1,0004	0,052	25	1	0,145	0,0928	0,6380	92,803
5	1,0009	0,067	25	1	0,187	0,2405	1,2865	96,299
10	1,0013	0,052	15	1	0,242	0,4874	2,0111	97,601
20	0,9980	0,040	5	1	0,561	0,9742	1,7372	97,224
50	0,9983	0,081	0,5	1	11,288	1,9446	0,1723	77,652
100	1,0010	0,112	0,2	1	38,956	3,0689	0,0788	61,439
200	1,0022	0,085	0,05	1	118,420	4,1300	0,0349	41,391
300	1,0012	0,077	0,025	1	214,674	4,3698	0,0204	29,167
500	1,0009	0,059	1	100	412,003	4,6044	0,0112	18,434
1000	0,9997	0,131	1	100	910,728	4,9258	0,0054	9,849
Доза сорбента 2 г/50 см ³								
2	2,0010	0,041	40	1	0,072	0,0482	0,6713	96,481
5	1,9994	0,040	25	1	0,112	0,1223	1,0903	97,802
10	2,0020	0,048	25	1	0,134	0,2465	1,8349	98,684
20	2,0008	0,038	15	1	0,178	0,4954	2,7882	99,130
50	1,9990	0,041	10	1	0,287	1,2436	4,3282	99,437
100	2,0010	0,046	5	1	0,644	2,4830	3,8561	99,369
200	1,9987	0,054	0,1	1	37,737	4,0783	0,1081	81,513
300	2,0015	0,072	0,5	10	100,410	5,0368	0,0502	67,208
500	2,0007	0,04	1	100	280,395	5,6301	0,0201	45,057
1000	2,0008	0,055	5	1000	768,591	6,1718	0,0080	24,697
2000	2,0015	0,254	1	100	1762,717	6,8196	0,0039	13,649
Доза сорбента 5 г/50 см ³								
2	5,0020	0,036	40	1	0,063	0,0194	0,3070	97,001
5	4,9987	0,037	25	1	0,104	0,0490	0,4721	98,028
10	5,0013	0,037	25	1	0,104	0,0990	0,9532	99,014
20	4,9991	0,038	25	1	0,107	0,1990	1,8667	99,494
50	4,9987	0,044	25	1	0,123	0,4990	4,0487	99,766
100	4,9991	0,047	25	1	0,132	0,9989	7,5934	99,875
200	4,9999	0,055	25	1	0,154	1,9986	13,0016	99,927
300	4,9990	0,065	25	1	0,181	2,9989	16,5295	99,943
500	4,9991	0,048	0,5	10	67,162	4,3631	0,0650	87,247
1000	4,9986	0,056	1	100	391,222	6,2874	0,0161	62,857
2000	4,9999	0,097	0,5	100	1350,438	7,1791	0,0053	35,895
5000	5,0001	0,127	2	1000	4415,106	8,0829	0,0018	16,166

Параметр A_e в модели псевдопервого порядка определен методом подбора (постепенного приближения) аналогично, как при обработке экспериментальных данных по очистке модельных растворов и СВ от ионов аммония. Произвольно задавались некоторым значением A_e и вычисляли $\ln(A_e)$. Затем определяли коэффициенты линеаризационной прямой в программе работы с табличными данными Microsoft Excel. Полученное значение $\ln(A_e)$ сравнивали со значением свободного члена линеаризационной прямой, т.е. отрезка, отсекаемого прямой линией на оси ординат, построенной в координатах $\ln(A_e - A)$ от τ , где A – экспериментальное значение сорбционной емкости.

$$\ln(A_e - A) = f(\tau)$$

В случае расхождения между $\ln(A_e)$ и отрезком задавались следующим значением A_e , вычисляли $\ln(A_e)$, определяли коэффициенты линеаризации и т.д. до достижения сходимости с некоторой точностью. Относительная погрешность (расхождение) в результате подбора составляла не более 0,6 %.

Таблица 4.22 – Параметры изотерм адсорбции

Изотерма адсорбции	Единица измерения	Параметр	Значение		
			Масса сорбента		
			1 г	2 г	5 г
Ленгмюр	мг/г	A_{\max}	4,9358	6,7705	8,0515
	дм ³ /мг	k_L	0,0718	0,0546	0,0322
	—	R^2	0,9984	0,9976	0,9983
Темкин	Дж·г/(моль·мг)	B_T	4413,989	3937,028	3687,961
	дм ³ /мг	k_T	7,9959	26,4618	28,5864
	—	R^2	0,9849	0,9791	0,9342
Дубинин–Радускевич	мг/г	A_m	3,5434	5,2814	8,8560
	моль ² /кДж ²	k_{DR}	0,1436	0,1166	0,1196
	—	R^2	0,9508	0,9908	0,8325
Елович	мг/г	A_{mE}	0,9188	1,1322	1,2502
	дм ³ /мг	k_E	2,154	2,939	2,850
	—	R^2	0,9329	0,8223	0,6135
Фрейндлих	—	n	2,6302	2,5981	2,7473
	дм ³ /г	k_F	0,5675	0,6672	0,6307
	—	R^2	0,8676	0,7552	0,5715

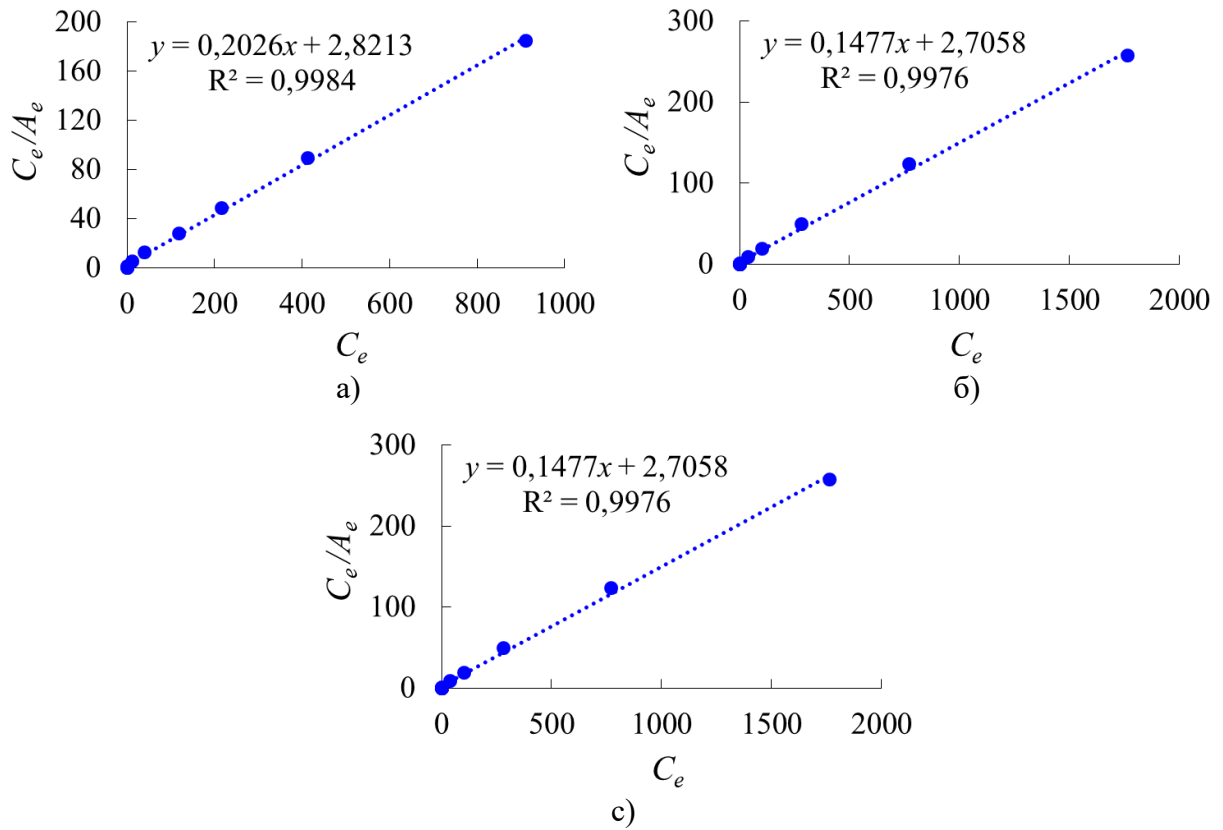


Рисунок 4.23 – Аппроксимация изотермы Ленгмюра для дозы сорбента:

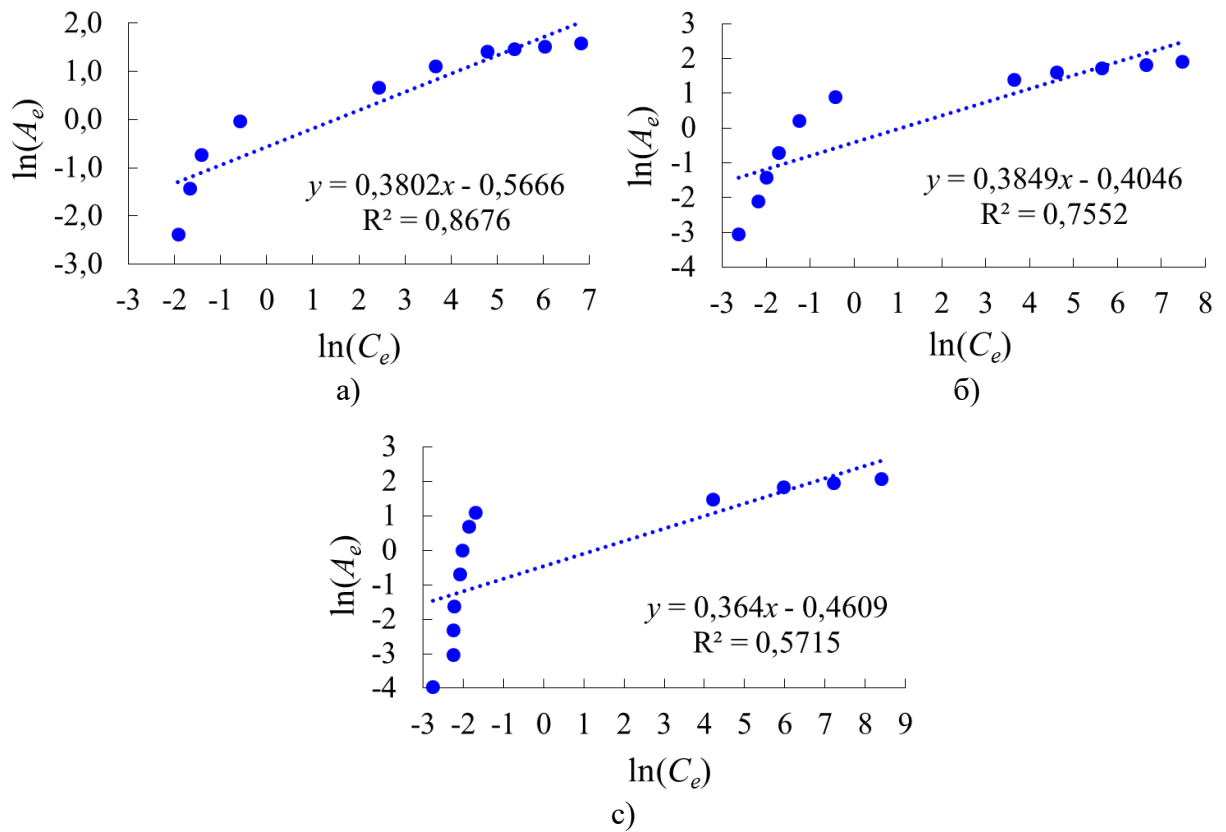
а) 1 г/50 см³; б) 2 г/50 см³; в) 5 г/50 см³

Рисунок 4.24 – Аппроксимация изотермы Фрейндлиха для дозы сорбента:

а) 1 г/50 см³; б) 2 г/50 см³; в) 5 г/50 см³

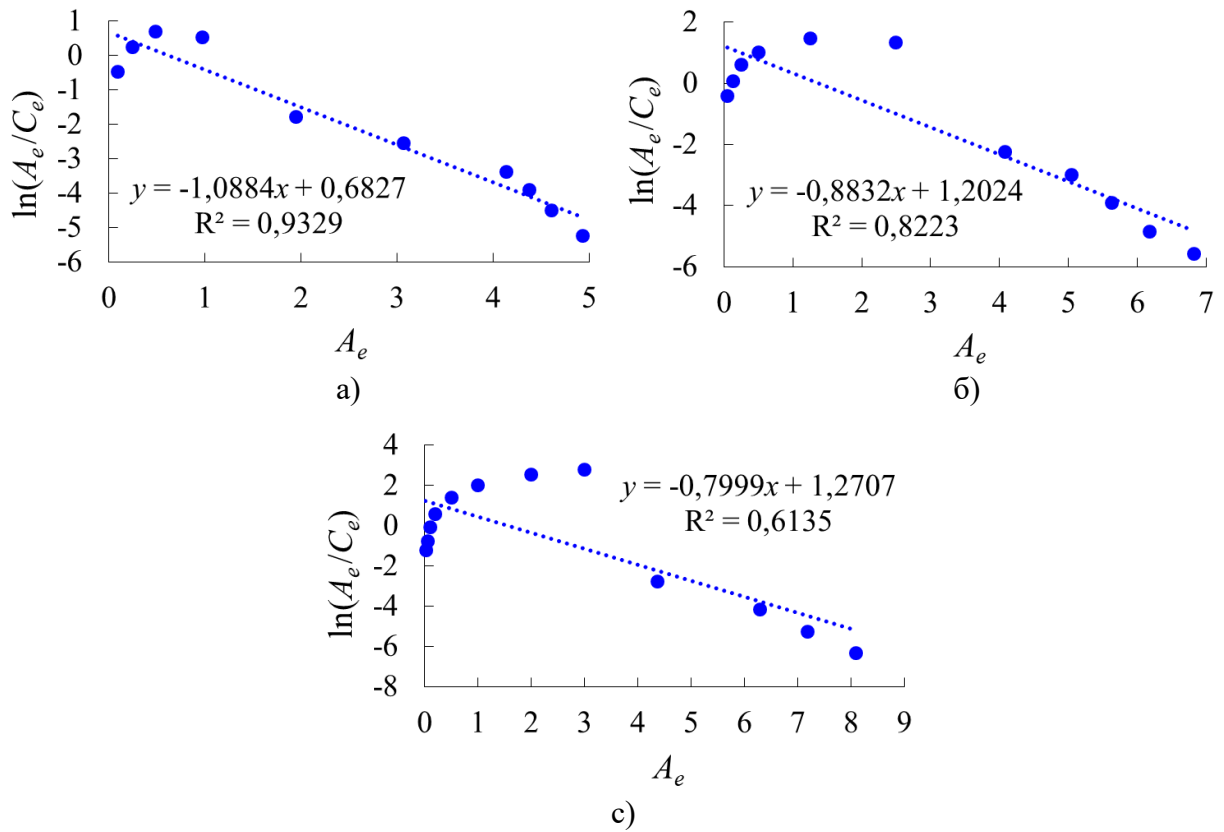


Рисунок 4.25 – Аппроксимация изотермы Еловича для дозы сорбента:

а) 1 г/50 см³; б) 2 г/50 см³; в) 5 г/50 см³

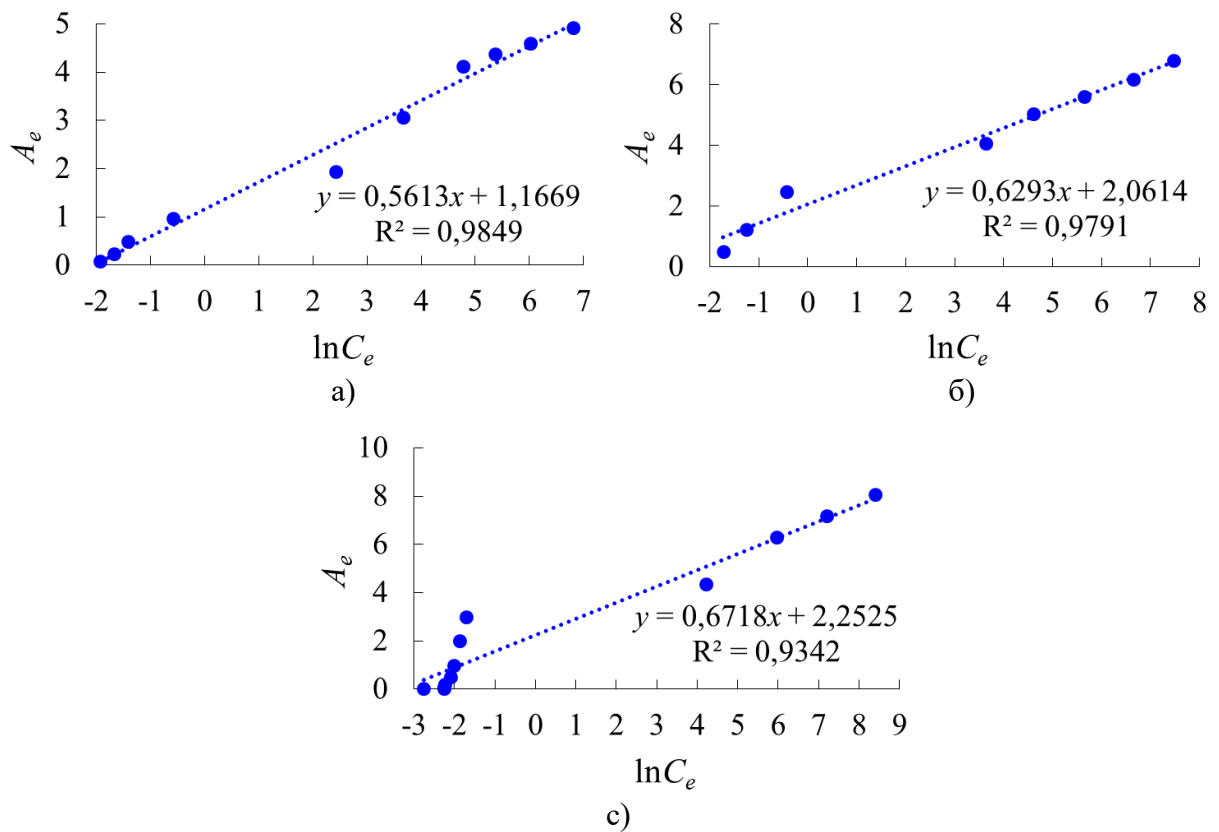


Рисунок 4.26 – Аппроксимация изотермы Темкина для дозы сорбента:

а) 1 г/50 см³; б) 2 г/50 см³; в) 5 г/50 см³

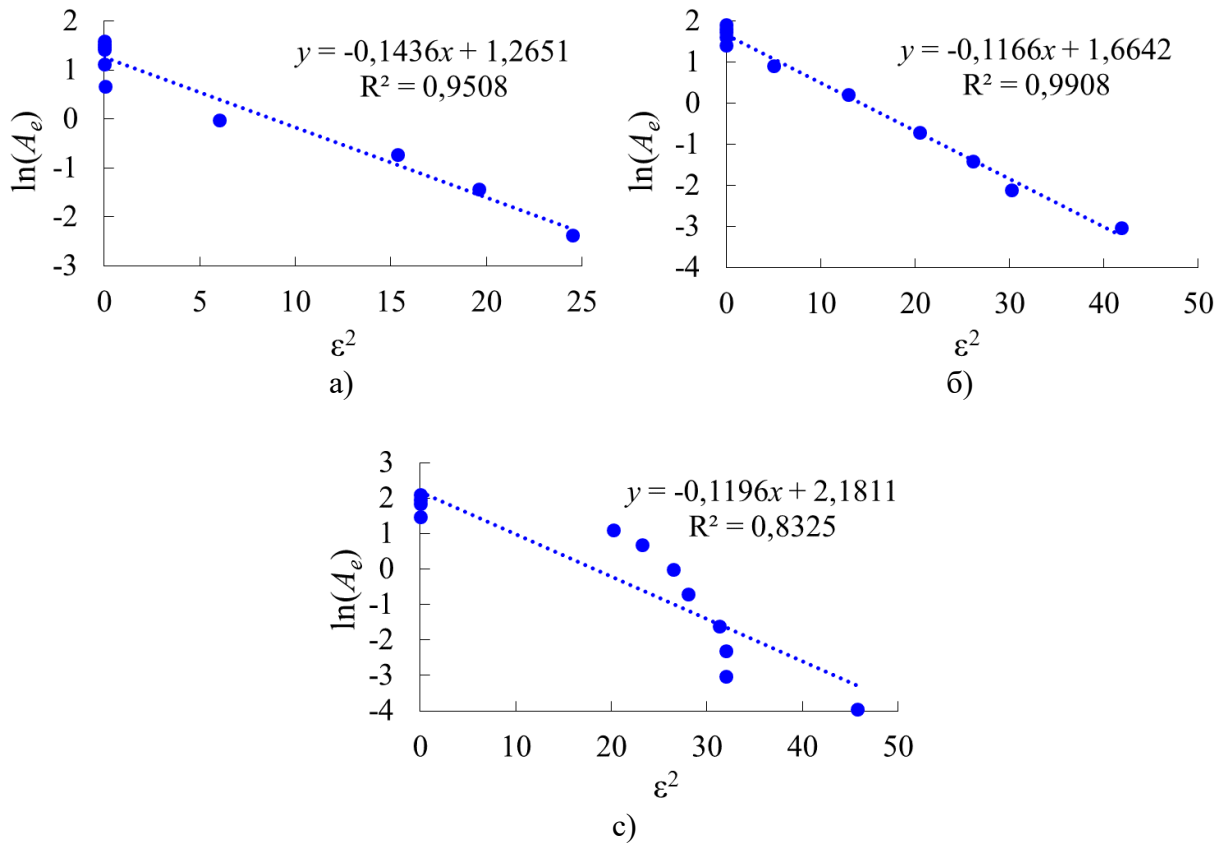


Рисунок 4.27 – Аппроксимация изотермы Дубинина-Радушкевича для дозы сорбента: а) 1 г/50 см³; б) 2 г/50 см³; в) 5 г/50 см³

На рисунке 4.28 а) и б) приведены экспериментальные данные и расчетные кривые изотерм сорбции в координатах $A_e = f(C_e)$.

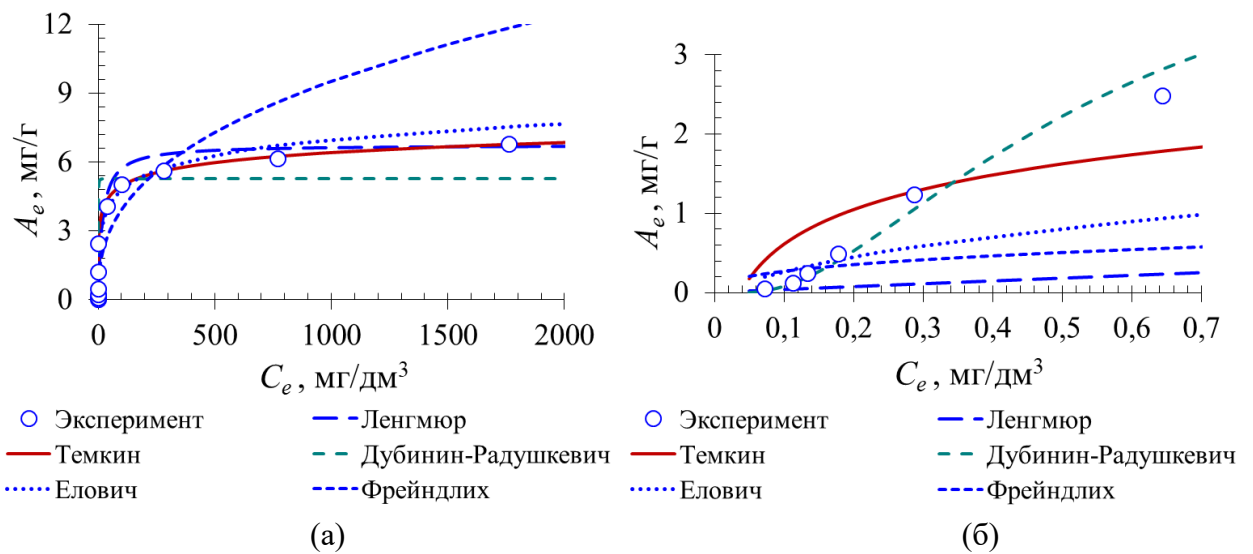


Рисунок 4.28 – Зависимость A_e от C_e для дозы сорбента 2 г/50 см³: а) при изменении C_e до 2000 мг/дм³; б) при изменении C_e до 0,7 мг/дм³

Для малых значений равновесных концентраций фосфатов C_e в растворе после сорбции (рисунок 4.28 б) лучшее описание дает изотерма Дубинина-Радускевича. При больших концентрациях $C_e > 35 \text{ мг/дм}^3$ – изотерма Темкина (рисунок 4.28 а). С увеличением дозы сорбента высокое значение эффективности извлечения E отвечает большому диапазону начальной концентрации фосфатов в растворе C_0 . Например (таблица 4.21), для массы сорбента 5 г при малых концентрациях C_0 от 2 до 10 мг/дм^3 E возрастает, для C_0 , равное от 10 до 300 мг/дм^3 $E > 99 \%$ и для $C_0 > 300 \text{ мг/дм}^3$ снижается, т. е. наблюдается максимум функции. На рисунке 4.29 приведено сравнение экспериментальных и расчетных значений E по моделям адсорбции при различных диапазонах изменения C_0 для дозы прокаленного сорбента 2 г/50 см^3 .

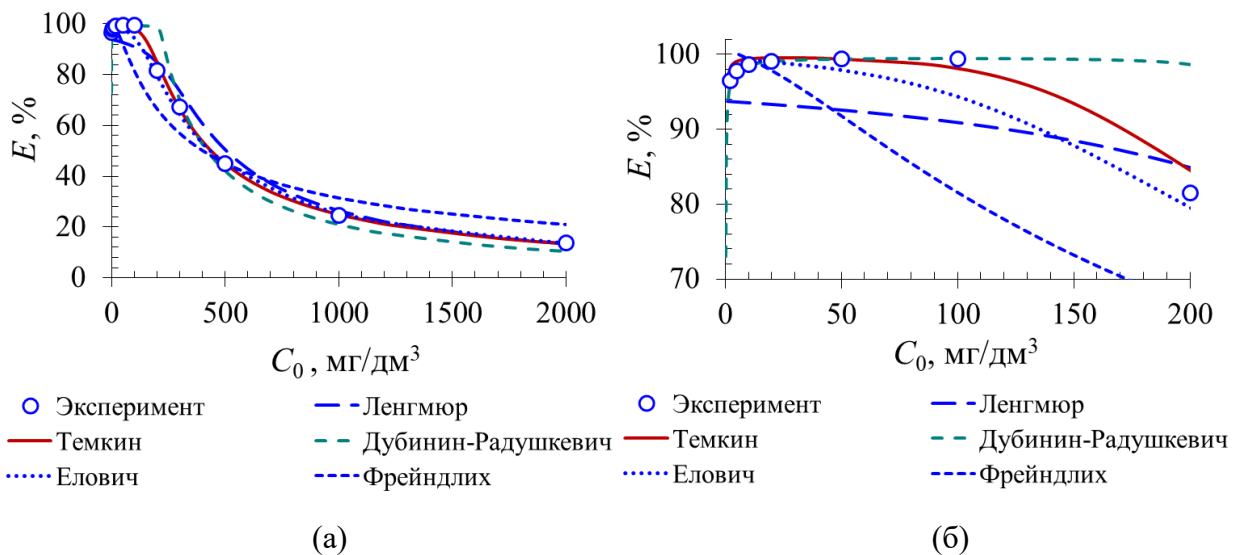


Рисунок 4.29 – Зависимость E , %, для дозы сорбента 2 г/50 см^3 при изменении: а) C_0 от 2 до 2000 мг/дм^3 ; б) C_0 от 2 до 200 мг/дм^3

Качественное согласование между расчетными и экспериментальными данными эффективности очистки E от фосфатов достигнуто по изотермам Темкина и Дубинина – Радускевича во всём диапазоне изменения начальных концентраций C_0 . Лучшее описание получено по изотерме Темкина.

Для построения зависимости $K_d = f(C_0)$ начальная концентрация фосфатов C_0 определена из уравнения (2.1). Объем раствора принят равным 50 см^3 как при проведении экспериментальных исследований для возможности

сравнения расчетных и экспериментальных K_d .

$$C_0 = \frac{A_e m + C_e (V - v_p m)}{V}. \quad (4.22)$$

Вычисление K_d проводили по уравнению (4.1). Задавались равновесной концентрацией фосфатов C_e в растворе и по изотерме адсорбции определяли сорбционную емкость A_e . По уравнению (4.22) вычисляли C_0 и строили зависимость $K_d = f(C_0)$.

Экспериментальные данные и расчетные кривые зависимости K_d от C_0 приведены на рисунке 4.30 для доз прокаленного сорбента 1 г и 2 г на 50 см³ раствора. Изотермы адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Еловича являются монотонно убывающими кривыми. Изотерма Ленгмюра представляет собой практически прямую линию со значениями K_d , не превышающими 1 дм³/г. Качественное согласование расчетных и экспериментальных данных достигнуто по изотермам Темкина и Дубинина – Радущкевича. Обе зависимости прогнозируют максимум в области начальных концентраций C_0 от 2 до 100 мг/дм³. Геометрические формы кривых $K_d = f(C_0)$ аналогичны зависимостям $E = f(C_0)$, что объясняется пропорциональностью величин K_d и E .

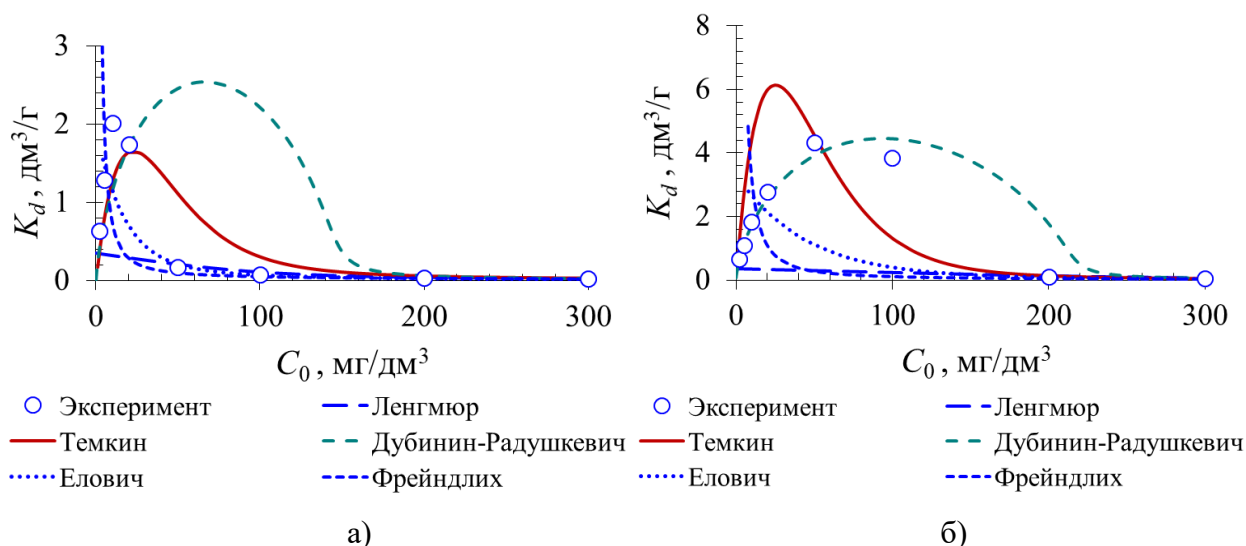


Рисунок 4.30 – Зависимость K_d от C_0 для дозы сорбента: а) 1 г/50 см³; б) 2 г/50 см³

В качестве примера на рисунке 4.31 приведены графические зависимости $K_d = f(C_e)$ для дозы сорбента 1 г/50 см³. Геометрические формы кривых

аналогичны зависимостям $K_d = f(C_0)$ (рисунок 4.30), что объясняется пропорциональностью величин C_e и C_0 . Более качественное описание экспериментальных данных по максимуму функции получено по изотерме Темкина, что подтверждает результаты, приведенные на рисунке 4.30 а).

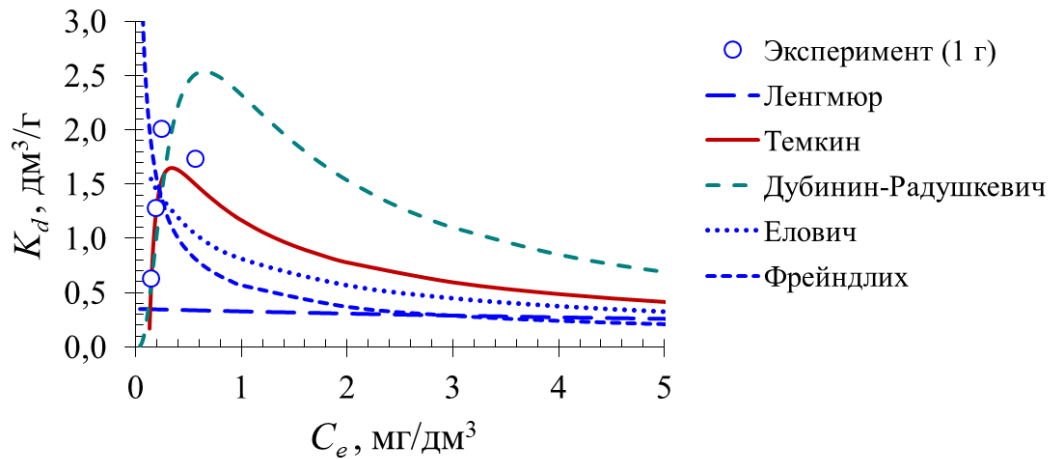


Рисунок 4.31 – Зависимость K_d от C_e для дозы сорбента 1 г/50 см³

Экспериментальные исследования показали, что зависимости $K_d = f(C_e)$, $K_d = f(C_0)$, $E = f(C_0)$ имеют максимум в диапазоне концентраций фосфатов в исходном растворе C_0 от 2 до 100 мг/дм³ при сорбции фосфатов из раствора фосфаты – прокаленный сорбент. Адекватное описание данных зависимостей получено по изотермам Темкина и Дубинина–Радускевича.

4.7 Экспериментальное исследование кинетики очистки модельных водных растворов от фосфатов прокаленным сорбентом из золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики. Обработка полученных данных по моделям кинетики

Было приготовлено по 5 модельных растворов для каждой начальной концентрации C_0 фосфатов в диапазоне от 2 до 300 мг/дм³. Доза сорбента $m = 1$ г на 50 см³, $v = 200$ об/мин, pH 7, время сорбции от 10 до 120 мин.

Результаты исследований приведены в таблице 4.23. С ростом начальной концентрации фосфатов в растворе C_0 величина сорбционной емкости

сорбента A возрастает, а эффективность их извлечения E из раствора сначала возрастает, затем падает. Наибольшие значения E расположены при C_0 , равным 10 ($E = 97,601 \%$) и 20 мг/дм³ ($E = 97,224 \%$). При $C_0 = 300$ мг/дм³ эффективность очистки падает до $E = 29,167 \%$.

Таблица 4.23 – Влияние исходной концентрации фосфатов в растворе на величину адсорбции и эффективность извлечения фосфатов из раствора

τ , мин	m , г	D	h , см ³	C , мг/дм ³	E , %	A , мг/г
$C_0 = 2$ мг/дм ³						
10	1,0015	0,225	25	0,625	69,080	0,06898
30	1,0029	0,136	25	0,378	81,285	0,08105
60	1,0005	0,068	25	0,190	90,609	0,09056
90	1,0023	0,051	25	0,143	92,941	0,09273
120	1,0004	0,052	25	0,145	92,803	0,09277
$C_0 = 5$ мг/дм ³						
10	0,9992	0,356	25	0,988	80,446	0,2013
30	0,9985	0,226	25	0,628	87,577	0,2193
60	0,9992	0,112	25	0,312	93,830	0,2348
90	0,9998	0,069	25	0,193	96,189	0,2405
120	1,0009	0,067	25	0,187	96,299	0,2405
$C_0 = 10$ мг/дм ³						
10	0,9984	0,156	15	0,723	92,847	0,4650
30	0,9987	0,105	15	0,487	95,178	0,4765
60	1,0026	0,063	15	0,293	97,098	0,4842
90	0,9995	0,056	15	0,261	97,418	0,4873
120	1,0013	0,052	15	0,242	97,601	0,4874
$C_0 = 20$ мг/дм ³						
10	1,0021	0,158	5	2,196	89,134	0,8895
30	0,9985	0,108	5	1,503	92,562	0,9270
60	0,9981	0,068	5	0,949	95,304	0,9549
90	0,9997	0,042	5	0,588	97,087	0,9712
120	0,9980	0,040	5	0,561	97,224	0,9742
$C_0 = 50$ мг/дм ³						
10	0,9988	0,168	0,5	23,340	53,791	1,3464
30	1,0000	0,132	0,5	18,353	63,665	1,5916
60	1,0009	0,094	0,5	13,089	74,088	1,8505
90	1,0005	0,083	0,5	11,565	77,104	1,9266
120	0,9983	0,081	0,5	11,288	77,652	1,9446

Окончание таблицы 4.23

τ , мин	m , г	D	h , см ³	C , мг/дм ³	E , %	A , мг/г
$C_0 = 100$ мг/дм ³						
10	0,9983	0,166	0,2	57,658	42,924	2,1499
30	1,0016	0,139	0,2	48,307	52,183	2,6050
60	1,0011	0,119	0,2	41,380	59,039	2,9487
90	1,0022	0,113	0,2	39,302	61,096	3,0481
120	1,0010	0,112	0,2	38,956	61,439	3,0689
$C_0 = 200$ мг/дм ³						
10	0,9992	0,106	0,05	147,512	26,990	2,7011
30	1,0029	0,095	0,05	132,273	34,535	3,4435
60	1,0020	0,088	0,05	122,576	39,334	3,9255
90	0,9989	0,086	0,05	119,805	40,703	4,0748
120	1,0022	0,085	0,05	118,420	41,391	4,1300
$C_0 = 300$ мг/дм ³						
10	0,9980	0,087	0,025	242,381	20,022	3,0094
30	1,0027	0,082	0,025	228,527	24,597	3,6797
60	0,9999	0,078	0,025	217,444	28,252	4,2382
90	1,0009	0,077	0,025	214,674	29,167	4,3711
120	1,0012	0,077	0,025	214,674	29,167	4,3698

Аппроксимация уравнений кинетики псевдопервого порядка и псевдовторого порядка показана на рисунках 4.32–4.33.

На рисунках 4.34 и 4.35 показано сравнение экспериментальных и расчетных данных по моделям псевдопервого и псевдовторого порядков. Начальную концентрацию фосфатов C_0 , мг/дм³, в растворе варьировали от 2 до 300, значения которых приведены в таблице 4.23. С ростом C_0 величина адсорбции A возрастает. Лучшее согласование между расчетными и экспериментальными данными величины адсорбции получено по уравнению псевдовторого порядка для всех концентраций фосфатов в исходном растворе. В реальных БСВ концентрация фосфатов может достигать 20 мг/дм³. В этом случае максимальное значение величины адсорбции составит около 1 мг фосфатов на 1 г прокаленного сорбента.

В таблицах 4.24 и 4.25 приведены значения параметров уравнений кинетики, полученные при обработке данных для исходных концентраций фосфатов C_0 в растворе 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 и 300 мг/дм³.

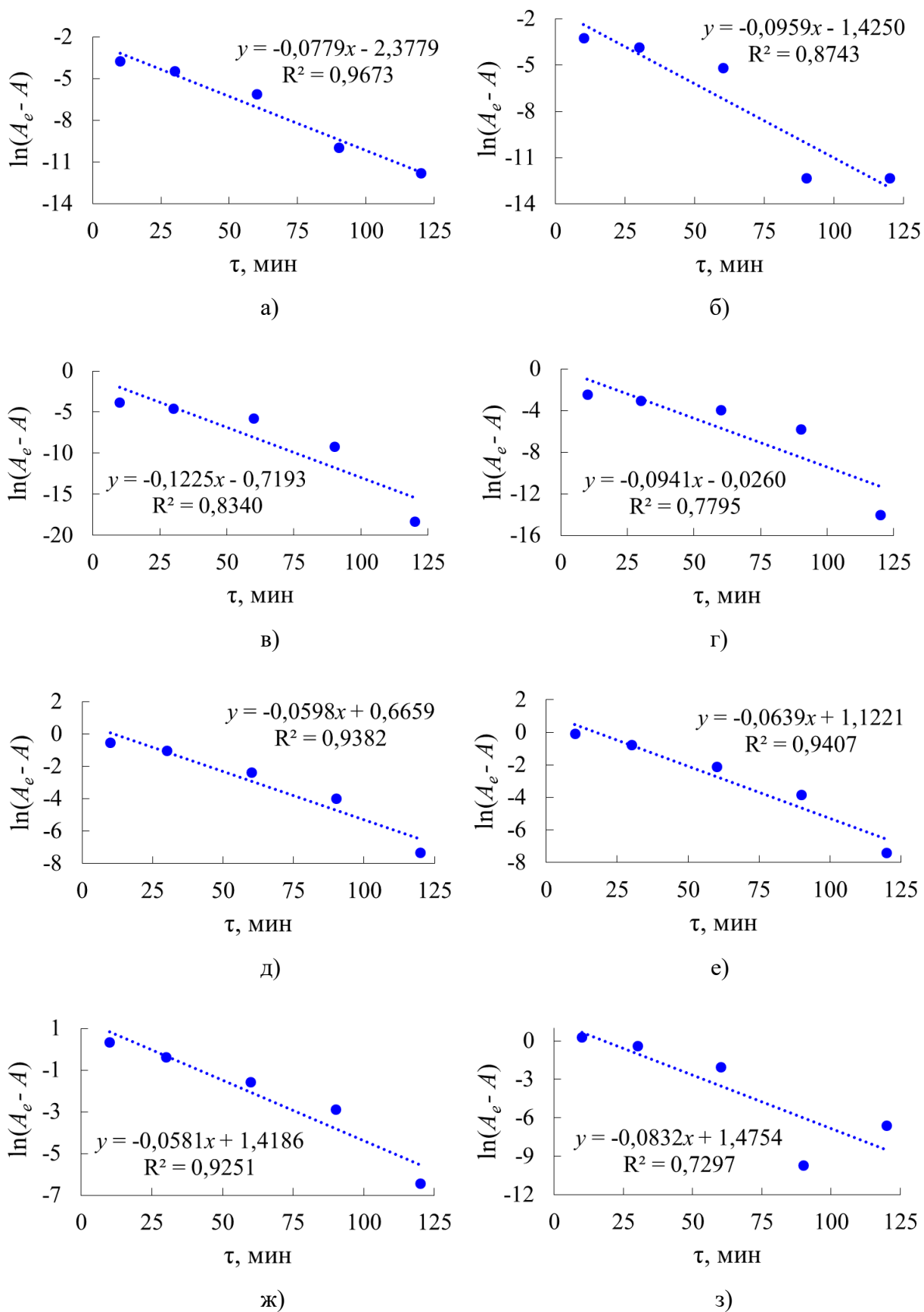
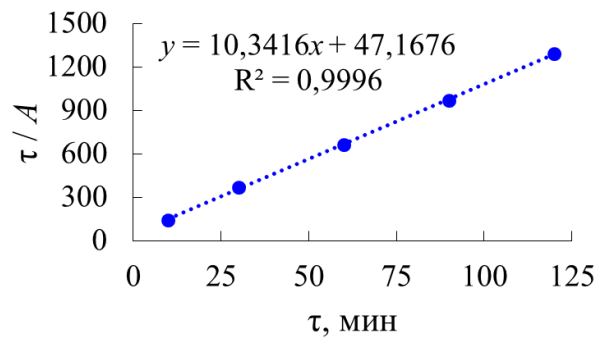
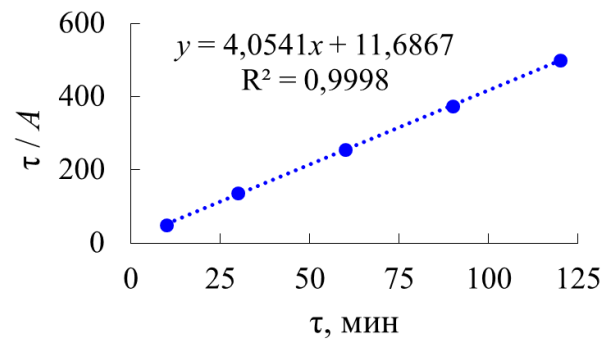


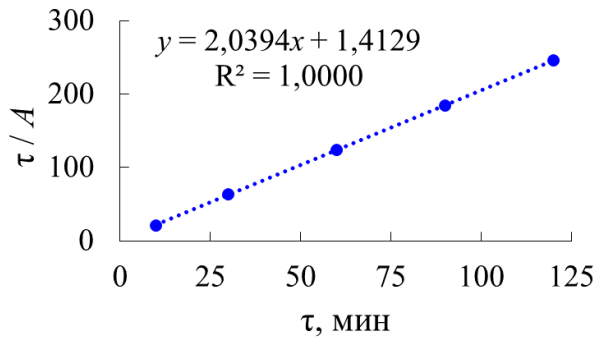
Рисунок 4.32 – Аппроксимация уравнений кинетики псевдопервого порядка (Лагергрена) для дозы сорбента 1 г/50 см³ для начальной концентрации фосфатов C_0 , мг/дм³, в растворе: а) 2; б) 5; в) 10; г) 20; д) 50; е) 100; ж) 200; з) 300



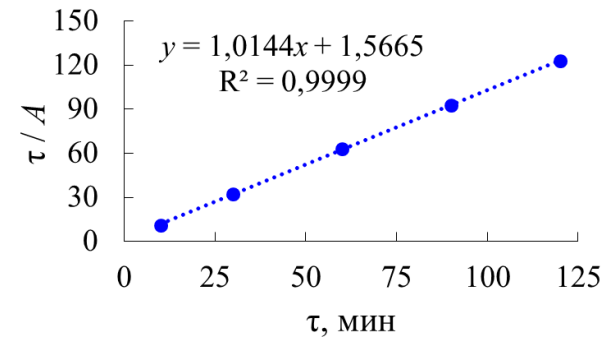
а)



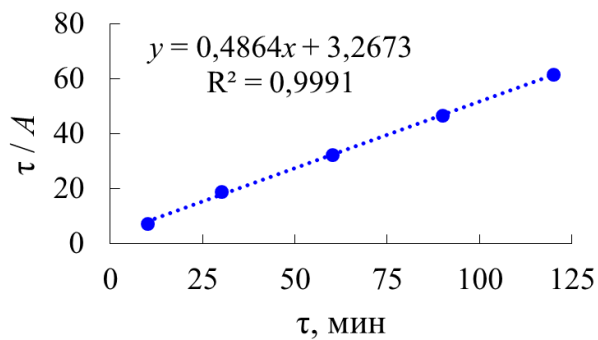
б)



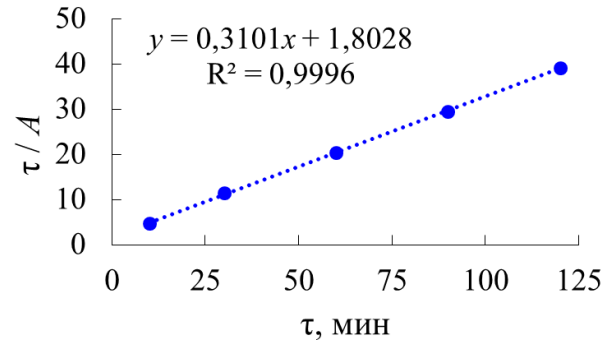
в)



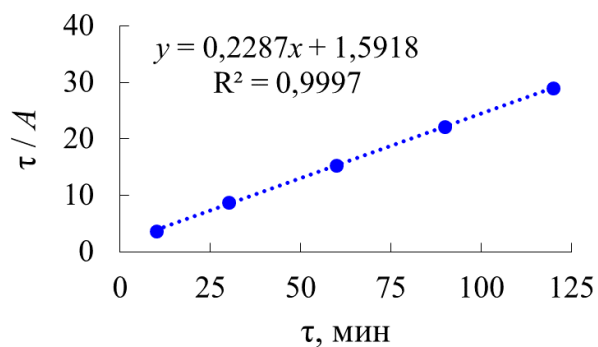
г)



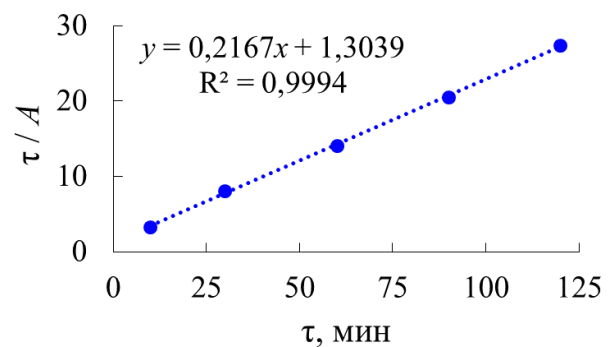
д)



е)



ж)



з)

Рисунок 4.33 – Аппроксимация уравнений кинетики псевдвторого порядка (Хо и Маккея) для дозы сорбента 1 г/50 см³ для начальной концентрации фосфатов C_0 , мг/дм³, в растворе: а) 2; б) 5; в) 10; г) 20; д) 50; е) 100; ж) 200; з) 300

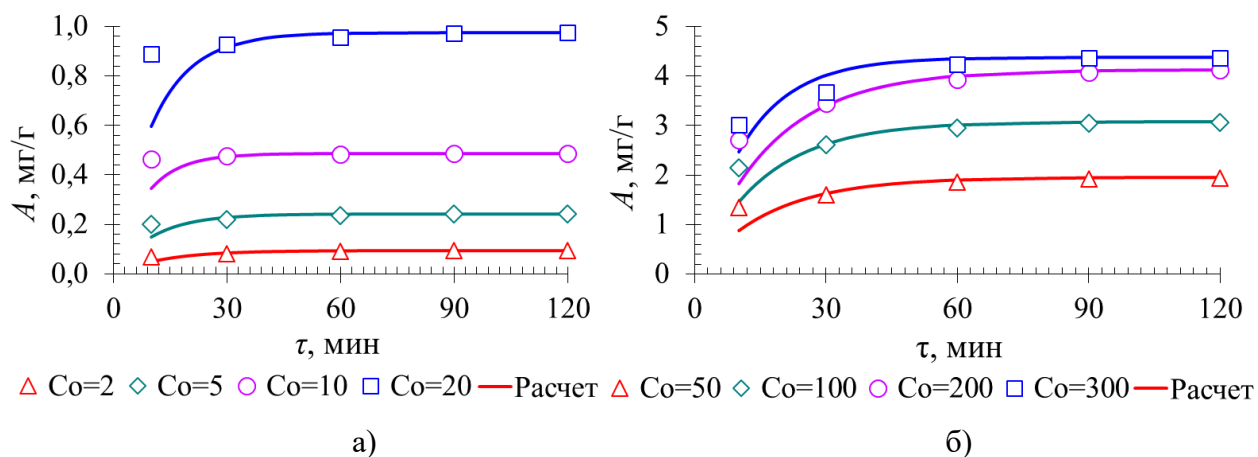


Рисунок 4.34 – Модель псевдопервого порядка. Зависимость величины адсорбции A , мг/г, от времени контакта τ , мин, при различных значениях исходной концентрации фосфатов C_0 , мг/дм³, в растворе: а) $C_0 = 2, 5, 10, 20$; б) $C_0 = 50, 100, 200, 300$

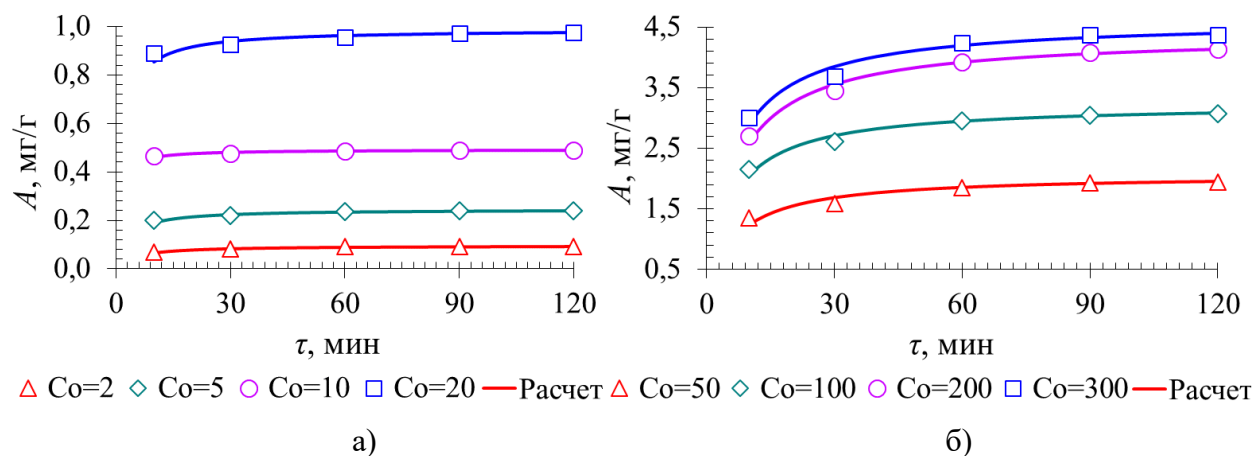


Рисунок 4.35 – Модель псевдвторого порядка. Зависимость величины адсорбции A , мг/г, от времени контакта τ , мин, при различных значениях исходной концентрации фосфатов в растворе C_0 , мг/дм³: а) $C_0 = 2, 5, 10, 20$; б) $C_0 = 50, 100, 200, 300$

Таблица 4.24 – Константы модели псевдопервого порядка (Лагергрена)

C_0 , мг/дм ³	A_e , мг/г	k_1 , мин ⁻¹	R^2
2	0,09277753	0,0779	0,9673
5	0,24050454	0,0959	0,8743
10	0,48740001	0,1225	0,8340
20	0,97420083	0,0941	0,7795
50	1,945265	0,0598	0,9382
100	3,06951	0,0639	0,9407
200	4,13159	0,0581	0,9251
300	4,37116	0,0832	0,7297

Таблица 4.25 – Константы модели псевдвторого порядка (Хо и Маккея)

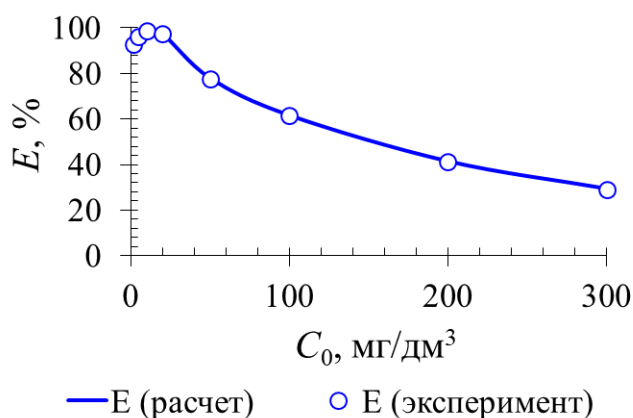
C_0 , мг/дм ³	A_e , мг/г	k_2 , г/(мг·мин)	R^2
2	0,0967	2,2674	0,9996
5	0,2467	1,4064	0,9998
10	0,4903	2,9437	1,0000
20	0,9858	0,6569	0,9999
50	2,0559	0,0724	0,9991
100	3,2248	0,0533	0,9996
200	4,3725	0,0329	0,9997
300	4,6147	0,0360	0,9994

Определим расчетное значение эффективности очистки E следующим образом. Вычислим по уравнению псевдвторого порядка (4.10) величину адсорбции A для каждой исходной концентрации фосфатов в растворе C_0 при найденных константах уравнения, приведенных в таблице 4.25. Из уравнения (2.1) выразим значение C .

Получим

$$C = \frac{C_0 V - A m}{V - v_p m}. \quad (4.23)$$

Значения C подставим в уравнение (2.2) и вычислим E . Экспериментальные данные и расчетная кривая $E = f(C_0)$ приведены на рисунке 4.36. Получено качественное и количественное согласование. Максимальное значение эффективности очистки E , %, находится в диапазоне начальных концентраций C_0 от 10 до 30 мг/дм³.

Рисунок 4.36 – Зависимость E , %, от C_0 , мг/дм³

Аналогичная закономерность с максимумом E фосфатов из модельных растворов получена в работе [45]. На керамическом заводе в Египте отобраны образцы твердых отходов роликовой печи, использованные в качестве сорбента. Эффективность очистки возросла с 94,5 до 99,97 % при увеличении концентрации фосфат-ионов в исходном растворе с 1 мг/дм³ до 5,5 мг/дм³ при дозе адсорбента 3,5 г/дм³, рН 8, температуре 25 °С, и времени адсорбции 50 мин. Дальнейшее увеличение C_0 фосфат-ионов с 5,5 до 13 г/дм³ привело к снижению E фосфат-ионов с 99,97 до 90,98 %.

Исследование синтетического цеолита из летучей золы угольной электростанции в провинции Хубэй (Китай) для очистки сточных вод с высокой концентрацией фосфора также показало максимум эффективности извлечения фосфора при увеличении исходной концентрации фосфора в растворе [110].

4.8 Экспериментальное исследование очистки реальных сточных вод от фосфатов прокаленным сорбентом. Обработка полученных данных

Для определения E фосфатов прокаленным сорбентом из реальной СВ проведены отборы образцов воды из открытого стока в р. Кубань, расположенного в районе Тургеневского моста г. Краснодара (рисунок 3.8). Концентрация фосфатов в стоке составила 12,2 мг/дм³. Результаты экспериментальных исследований представлены в таблице 4.26.

Таблица 4.26 – Результаты экспериментальных исследований статической сорбции в системе фосфаты – прокаленный сорбент для реальной СВ

C_0 , мг/дм ³	m , г	D	h , см ³	p	C_e , мг/дм ³	A_e , мг/г	E , %
12,2	0,2004	0,102	1	1	7,099	1,2764	41,933
	0,4998	0,053	15		0,247	1,1959	97,986
	0,9999	0,052	25		0,145	0,6029	98,820
	2,0011	0,048	25		0,134	0,3015	98,921
	3,0002	0,045	25		0,126	0,2013	98,998
	4,9998	0,041	25		0,115	0,1209	99,106

Примечание: $\tau = 120$ мин, $v = 200$ об/мин, рН 7, $t = 25 \pm 2$ °С.

В разделе 4.6 нами рассмотрено фазовое равновесие на модельных растворах при дозе сорбента $m = 1, 2$ и 5 г/50 см^3 раствора в системе фосфаты – прокаленный сорбент в диапазоне концентраций фосфатов C_0 , мг/дм^3 , в растворе от 2 до 5000 мг/дм^3 . При C_0 фосфатов 10 мг/дм^3 получены следующие результаты: при $m = 1,0013 \text{ г}$ эффективность извлечения E фосфатов составила $97,601 \%$; при $m = 2,002 \text{ г}$ – $E = 98,684 \%$; при $m = 5,0013 \text{ г}$ – $E = 99,014 \%$.

Сравнение E , %, фосфатов в зависимости от m , г/см^3 , прокаленного сорбента для модельных растворов и реальной СВ приведено на рисунке 4.37. Кривая эффективности для СВ ($C_0 = 12,2 \text{ мг/дм}^3$) находится выше кривой эффективности для модельных растворов ($C_0 = 10 \text{ мг/дм}^3$). Это связано с тем, что чем больше C_0 , тем больше E при прочих равных условиях (таблица 4.21).

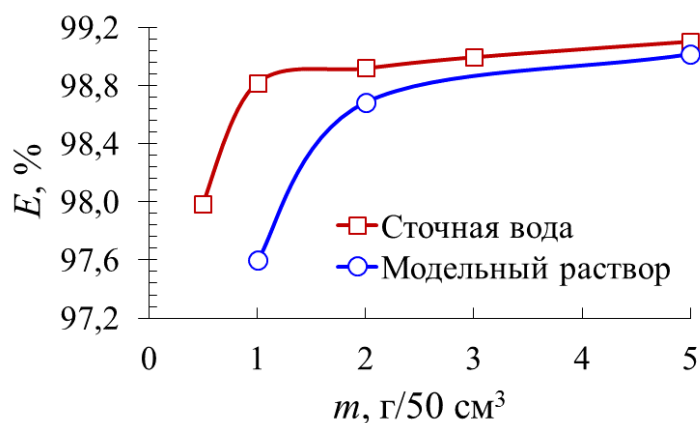


Рисунок 4.37 – Зависимость E , %, от m , г/50 см^3 , для сточной воды ($C_0 = 12,2 \text{ мг/дм}^3$) и модельных растворов ($C_0 = 10 \text{ мг/дм}^3$)

Можно сделать вывод, что E фосфатов из модельных растворов и СВ является достаточно высокой при дозе сорбента от 2 до $5 \text{ г на } 50 \text{ см}^3$ раствора. Модель кинетики псевдовторого порядка по сравнению с моделью кинетики псевдопервого порядка лучшим образом описывает экспериментальные данные по сорбции фосфатов для всех начальных концентраций фосфатов в модельных растворах, что согласуется с данными зарубежных исследователей. Максимальное значение E находится в диапазоне изменения концентраций C_0 от 10 до 30 мг/дм^3 и достигает значений $97\text{--}99 \%$ при дозах сорбента от 2 до $5 \text{ г на } 50 \text{ см}^3$ раствора.

ГЛАВА 5 АНАЛИЗ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ ЛЕНГМЮРА, ФРЕЙНДЛИХА, ТЕМКИНА, ЕЛОВИЧА И ДУБИНИНА-РАДУШКЕВИЧА

Выполнен анализ изотерм адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Еловича, Темкина и Дубинина-Радускевича на наличие экстремума функции $K_d = f(C_e)$ $E = f(C_0)$, полученного при обработке экспериментальных данных, что позволяет прогнозировать изменение эффективности очистки СВ.

5.1 Коэффициент распределения при адсорбции

В главе 4 вычислен коэффициент распределения K_d путем отношения равновесных величин адсорбции A_e к концентрации адсорбтива в растворе C_e .

$$K_d = \frac{A_e}{C_e} = \frac{f(C_e)}{C_e}. \quad (5.1)$$

На основе экспериментальных данных выявлен максимум функциональных зависимостей $E = f(C_0)$ и $K_d = f(C_e)$. Качественное согласование по экспериментальным и расчетным данным получено по изотермам Темкина и Дубинина-Радускевича.

Исследование K_d при адсорбции изложено в работах [85, 86, 90]. Экспериментальные данные представлены зависимостью $\ln(K_d) = f(1/T)$, где T – термодинамическая температура процесса сорбции.

В работе [90] исследована система песок – раствор. Результаты значений K_d стронция и цезия сравнены с K_d , служащим параметром идентификации. В работе [85] определен K_d для извлечения 4-пиколина из СВ сорбентом на основе золы уноса при рН 6,22; $C_0 = 100$ мг/дм³ и $m = 4$ г/дм³. Экспериментальные исследования проведены в температурном диапазоне от 303 до 333 К.

Анализ изменения K_d никеля на аллювиальной почве ядерного хранилища Анарак в Иране для трех различных начальных концентраций никеля в растворе проведен в работе [98] и построена зависимость $K_d = f(C_0)$. Показано, что с ростом C_0 коэффициент распределения K_d снижается.

Обзорная работа [86] охватывает результаты исследований, связанные с извлечением поллютантов геоматериалами (почвами и горными породами), где взаимодействие поллютантов с геоматериалами количественно оценено с помощью коэффициента распределения K_d . Помимо специфических свойств геоматериалов K_d зависит от значения pH порового раствора, температуры окружающей среды, типа и содержания веществ, присутствия микроорганизмов и т.д. В работе отмечено, что K_d варьируется в широких пределах, и методы, принятые для его определения, имеют свои ограничения и недостатки. Таким образом, исследователи критически оценивают эти методы, с тем чтобы они могли быть изменены или заменены новыми, которые могут быть легко внедрены для быстрого получения надежных результатов. Авторы статьи подчеркнули важность и роль параметров, влияющих на определение K_d .

В литературных источниках приводятся экспериментальные данные в системе ионы аммония – сорбент по исследованию K_d (константы равновесия) от температуры T при фиксированных значениях водородного показателя pH, начальной концентрации адсорбтива в растворе C_0 , массы сорбента m и объеме исходного раствора V [47, 111].

Не удалось обнаружить анализ функциональной зависимости коэффициента распределения K_d и эффективности очистки E от начальной C_0 и равновесной C_e концентрации адсорбтива в растворе при статической сорбции.

5.2 Изотерма адсорбции Ленгмюра

Изотерма адсорбции Ленгмюра включает параметр максимальной величины адсорбции A_{\max} (максимальная сорбционная емкость). Модель Ленгмюра характеризует мономолекулярный процесс адсорбции компонента на активных центрах сорбента, обладающих равной энергией независимо от их расположения. Изотерма Ленгмюра имеет вид [61, 64]

$$A_e = A_{\max} \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e}, \quad (5.2)$$

где A_e , C_e – равновесные значения величины адсорбции и концентрации адсорбтива в растворе после сорбции, мг/г и мг/дм³ соответственно; A_{\max} – максимальное значение величины адсорбции, мг/г; k_L – константа Ленгмюра, дм³/мг.

В литературных источниках приведены пять линейных форм изотермы Ленгмюра [61], полученные методом линеаризации нелинейного уравнения.

Рассмотрим выражение вида

$$\frac{C_e}{A_e} = \frac{C_e}{A_{\max}} + \frac{1}{k_L A_{\max}}. \quad (5.3)$$

Линейная форма уравнения (5.3)

$$\frac{C_e}{A_e} = f(C_e). \quad (5.4)$$

Экспериментальные данные наносят на график в координатах: по оси ординат C_e/A_e и по оси абсцисс C_e . Проводят аппроксимацию прямой линией и вычисляют константы A_{\max} и k_L .

Коэффициент распределения K_{dL} , дм³/г

$$K_{dL} = \frac{A_e}{C_e}. \quad (5.5)$$

С учетом уравнения (5.5) уравнение (5.2) примет вид

$$K_{dL} = A_{\max} \frac{k_L}{1 + k_L C_e}. \quad (5.6)$$

В уравнении (5.6) равновесная концентрация C_e находится в знаменателе, т.е. с ростом C_e коэффициент распределения K_{dL} является монотонно убывающей функцией.

5.3 Изотерма адсорбции Фрейндлиха

Изотерму Фрейндлиха применяют для описания многослойной адсорбции на гетерогенной поверхности. Центрам адсорбции свойственна разная энергия, характеризующаяся экспоненциальным распределением.

Изотерму Фрейндлиха записывают в виде [61, 64]

$$A_e = k_F C_e^{1/n}, \quad (5.7)$$

где k_F – константа Фрейндлиха, $\text{дм}^3/\text{г}$; $1/n$ – коэффициент неоднородности.

Линейная форма уравнения (5.7)

$$\ln A_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e. \quad (5.8)$$

Зависимость (5.8) строят в координатах

$$\ln A_e = f(\ln C_e). \quad (5.9)$$

Экспериментальные данные наносят на график в координатах: по оси ординат $\ln A_e$ и по оси абсцисс $\ln C_e$. Проводят аппроксимацию прямой линией и вычисляют константы k_F и n .

Коэффициент распределения K_{dF} , $\text{дм}^3/\text{г}$

$$K_{dF} = \frac{k_F}{C_e^{\frac{(n-1)}{n}}}. \quad (5.10)$$

В уравнении (5.10) равновесная концентрация C_e находится в знаменателе, т.е. с ростом C_e коэффициент распределения K_{dF} является монотонно убывающей функцией.

5.4 Изотерма адсорбции Еловича

Изотерма Еловича характеризуется экспоненциальным ростом центров адсорбции в ходе процесса адсорбции, что обуславливает многослойную адсорбцию. Изотерма Еловича имеет вид [46, 80]

$$\frac{A_e}{A_{mE}} = k_E C_e \exp\left(-\frac{A_e}{A_{mE}}\right), \quad (5.11)$$

где A_{mE} – максимальная сорбционная емкость, $\text{мг}/\text{г}$; k_E – константа Еловича, $\text{дм}^3/\text{мг}$.

Линейная форма уравнения (5.11)

$$\ln \frac{A_e}{C_e} = \ln(k_E A_{mE}) - \frac{A_e}{A_{mE}}. \quad (5.12)$$

Зависимость (5.12) строят в координатах

$$\ln \frac{A_e}{C_e} = f(A_e). \quad (5.13)$$

Экспериментальные данные наносят на график в координатах: по оси ординат $\ln(A_e/C_e)$ и по оси абсцисс A_e . Проводят аппроксимацию прямой линией и вычисляют константы A_{mE} и k_E .

Коэффициент распределения K_{dE} , $\text{дм}^3/\text{г}$

$$K_{dE} = A_{mE} k_E \exp\left(-\frac{A_e}{A_{mE}}\right). \quad (5.14)$$

Правая часть уравнения (5.14) не содержит величину C_e . Однако величина адсорбции A_e пропорциональна равновесной C_e и начальной C_0 концентрациям. Знак «минус» указывает на то, что с ростом величины A_e экспоненциальная зависимость $\exp(-A_e/A_{mE})$ является убывающей.

Следовательно, функция $K_{dE} = f(C_e)$ также монотонно убывающая.

5.5 Изотерма адсорбции Темкина

Изотерма Темкина, как и Ленгмюра, характеризует мономолекулярный процесс адсорбции компонента на активных центрах сорбента. Отличием от модели Ленгмюра, которая описывает адсорбцию на однородной поверхности с одинаковыми значениями энергии адсорбции, модель Темкина описывает адсорбцию на неоднородной поверхности с равномерным распределением адсорбционных центров по энергиям адсорбции.

Изотерма Темкина имеет вид [46, 80]

$$A_e = \frac{RT}{B_T} \ln(k_T C_e), \quad (5.15)$$

где B_T – константа, характеризующая теплоту адсорбции, $\text{Дж} \cdot \text{г}/(\text{моль} \cdot \text{мг})$; k_T – константа Темкина, соответствующая максимальной энергии связывания, $\text{дм}^3/\text{мг}$; $R = 8,314$ – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; T – температура, К.

Линейная форма уравнения (5.15)

$$A_e = \frac{RT}{B_T} \ln k_T + \frac{RT}{B_T} \ln C_e. \quad (5.16)$$

Зависимость (5.16) строят в координатах

$$A_e = f(\ln C_e). \quad (5.17)$$

Экспериментальные данные наносят на график в координатах: по оси ординат A_e и по оси абсцисс $\ln C_e$. Проводят аппроксимацию прямой линией и вычисляют константы B_T и k_T .

Коэффициент распределения K_{dT} , $\text{дм}^3/\text{г}$

$$K_{dT} = \frac{RT}{C_e B_T} \ln(k_T C_e). \quad (5.18)$$

Равновесная концентрация C_e в уравнении (5.18) расположена как в знаменателе, так и в числителе под знаком логарифма. В этой связи определение поведения данной функции является сложным. Проведем оценку данной функции на наличие экстремума. Для этого введем обозначения: K_{dT} обозначим через y , C_e через x , RT/B_T через a и k_T через b . Тогда уравнение (5.18) примет вид

$$y = \frac{a}{x} \ln(bx). \quad (5.19)$$

Для нахождения экстремума найдем производную функции (5.19) и приравняем ее к нулю.

Вынесем постоянную a за знак производной, получим

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\frac{a}{x} \ln(bx) \right) = a \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{x} \ln(bx) \right).$$

Введем обозначения

$$f = \frac{1}{x}; \quad g = \ln(bx).$$

Производная произведения равна

$$(f \cdot g)' = f' \cdot g + f \cdot g'$$

Получим

$$\frac{dy}{dx} = a \left[\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{x} \right) \ln(bx) + \frac{d}{dx} (\ln(bx)) \frac{1}{x} \right],$$

где

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{x}\right) = -\frac{1}{x^2}; \quad \frac{d}{dx}(\ln(bx)) = \frac{1}{x}$$

Тогда

$$\frac{dy}{dx} = a \left[\left(-\frac{1}{x^2}\right) \ln(bx) + \frac{1}{x} \cdot \frac{1}{x} \right].$$

Окончательно получим

$$\frac{dy}{dx} = \frac{a[1 - \ln(bx)]}{x^2}.$$

Приравняем производную к нулю

$$\frac{dy}{dx} = \frac{a[1 - \ln(bx)]}{x^2} = 0. \quad (5.20)$$

Величина $a > 0$. Тогда при $x > 0$ производная функции равна нулю при $\ln(bx) = 1$.

Получим

$$\frac{dy}{dx} = 0 \text{ при } x_0 = \frac{e}{b} \quad (5.21)$$

Если

$$x < x_0, \quad \text{то } \ln(bx) < 1, \quad (5.22)$$

следовательно, $dy/dx > 0$.

Если

$$x > x_0, \quad \text{то } \ln(bx) > 1, \quad (5.23)$$

следовательно, $dy/dx < 0$.

Найдем значение выражения $1 - \ln(bx)$ при двух значениях переменной x , меньше и больше x_0 : $x = e/(2b)$ и $x = 2e/b$.

Получим

$$1 - \ln\left(b \frac{e}{2b}\right) = 0,69315 > 0$$

$$1 - \ln\left(b \frac{2e}{b}\right) = -0,69315 < 0.$$

Вывод: возрастание величины x приводит к смене знака производной функции с положительного на отрицательный, что является достаточным условием существования максимума функции.

5.6 Изотерма адсорбции Дубинина–Радушкевича

Изотерма Дубинина–Радушкевича применяется для оценки физической либо химической адсорбции.

Изотерма Дубинина–Радушкевича имеет вид [46]

$$A_e = A_m \exp(-k_{DR} \varepsilon^2), \quad (5.24)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right),$$

где A_m – максимальное значение величины адсорбции, мг/г; k_{DR} – константа Дубинина-Радушкевича, моль²/кДж²; ε – потенциал Поляни, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная $R = 8,314 \times 10^{-3}$ кДж/(моль·К); T – температура, К.

Линейная форма уравнения (5.24)

$$\ln A_e = \ln A_m - k_{DR} \varepsilon^2. \quad (5.25)$$

Зависимость (5.25) строят в координатах

$$\ln A_e = f(\varepsilon^2). \quad (5.26)$$

Экспериментальные данные наносят на график в координатах: по оси ординат $\ln A_e$ и по оси абсцисс ε^2 . Проводят аппроксимацию прямой линией и вычисляют константы A_m и k_{DR} .

Коэффициент распределения K_{dDR} , дм³/г

$$K_{dDR} = \frac{A_m}{C_e} \exp \left(-k_{DR} \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \right). \quad (5.27)$$

Функциональная зависимость $K_{dDR} = f(C_e)$ является сложной.

Проведем оценку функции (5.27) на наличие экстремума. Введем обозначения: K_{dDR} обозначим через y , C_e через x , A_m через a , k_{DR} через b и RT через c . Тогда уравнение (5.27) примет вид

$$y = \frac{a}{x} \exp \left(-b \left[c \ln \left(1 + \frac{1}{x} \right) \right]^2 \right). \quad (5.28)$$

Для нахождения экстремума найдем производную функции (5.28) и приравняем ее к нулю.

Вынесем постоянную a за знак производной, получим

$$\frac{dy}{dx} = a \cdot \frac{d}{dx} \left(\frac{e^{-b[c \ln(1+\frac{1}{x})]^2}}{x} \right),$$

Найдем производную частного

$$\left(\frac{f}{g} \right)' = \frac{f' \cdot g - g' \cdot f}{g^2}$$

Получим

$$\frac{dy}{dx} = a \frac{\frac{d}{dx} \left(e^{-b[c \ln(1+\frac{1}{x})]^2} \right) x - \frac{dx}{dx} e^{-b[c \ln(1+\frac{1}{x})]^2}}{x^2},$$

где

$$\frac{d}{dx} \left(e^{-b[c \ln(1+\frac{1}{x})]^2} \right) = \frac{2bc^2 e^{-bc^2 \ln^2(1+\frac{1}{x})} \ln \left(1 + \frac{1}{x} \right)}{x(x+1)},$$

Тогда

$$\frac{dy}{dx} = a \frac{\frac{2bc^2 e^{-bc^2 \ln^2(1+\frac{1}{x})} \ln \left(1 + \frac{1}{x} \right)}{x(x+1)} x - 1 \cdot e^{-b[c \ln(1+\frac{1}{x})]^2}}{x^2},$$

Окончательно получим

$$\frac{dy}{dx} = \frac{a \left(2bc^2 \ln \left(1 + \frac{1}{x} \right) - x - 1 \right)}{e^{bc^2 \ln^2(\frac{x+1}{x})} \cdot x^2(x+1)} = 0. \quad (5.29)$$

Так как $b > 0$, $c > 0$ и в знаменателе под знаком логарифма выражения (5.29) число больше 1, то знаменатель при $x > 0$ является положительным числом. Приравняем к нулю числитель и учтем, что $a > 0$.

Обозначим $2bc^2$ через d . Тогда

$$d \ln \left(1 + \frac{1}{x} \right) - x - 1 = 0. \quad (5.30)$$

Уравнение (5.30) не имеет аналитического решения. Корень функции может быть найден одним из численных методов.

Для выявления характера функции найдем величину d при двух значениях параметра x : при $x = 1/e$ и $x = e$.

$$d \ln \left(1 + \frac{1}{1/e} \right) - \frac{1}{e} - 1 = 0. \quad (5.31)$$

$$d = \frac{e + 1}{e \ln(e + 1)} = 1,0416.$$

Если $d > 1,0416$ – функция уравнения (4.31) положительная, если $d < 1,0416$ – отрицательная.

$$d \ln \left(1 + \frac{1}{e} \right) - e - 1 = 0. \quad (5.32)$$

$$d = \frac{e + 1}{\ln \left(\frac{e + 1}{e} \right)} = 11,87.$$

Если $d > 11,87$ – функция уравнения (5.31) положительная, если $d < 11,87$ – отрицательная.

Таким образом, если величина $d < 1,0416$ или $d > 11,87$ функция является возрастающей либо убывающей. Если $1,0416 < d < 11,87$, то функция (уравнение (5.32)) на данном интервале меняет свой знак с положительного на отрицательный. Следовательно, производная функции (уравнение (5.29)) в интервале $1,0416 < d < 11,87$ меняет свой знак с плюса на минус, что свидетельствует о существовании максимума функции.

При термодинамическом равновесии $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$ конкретной равновесной величине адсорбции A_e соответствует конкретная равновесная концентрация адсорбтива в растворе C_e , т.е. функциональная зависимость $A_e = f(C_e)$ нелинейна. Экспериментальные данные отечественных и зарубежных исследователей одинаково показывают, что скорость роста A_e убывает с увеличением C_e и стремится к 0. При $m = \text{const}$ и $V = \text{const}$ рост C_0 приводит к увеличению C_e ; эта зависимость при малых концентрациях C_0 также нелинейна. Число центров адсорбции в каждом эксперименте постоянно при $m = \text{const}$. При заполнении пор сорбента раствором на центрах адсорбции размещены как NH_4^+ -ионы, так и молекулы воды. Если центров адсорбции много, а NH_4^+ -ионов мало, то это не означает, что все NH_4^+ -ионы будут извлечены сорбентом, так как их концентрации в объеме раствора, удерживаемого в

порах сорбента, и в наружном растворе, являются равновесными. Если NH_4^+ -ионов намного больше, чем центров адсорбции, то не все центры адсорбции будут заняты ими, часть центров будет занята молекулами воды, т.е. достичь эффективность извлечения в 100 % при статической сорбции в условиях термодинамического равновесия невозможно.

Наличие максимума эффективности извлечения при малых концентрациях NH_4^+ -ионов можно объяснить физико-химическими свойствами сорбента и адсорбата, а также энергией взаимодействия между центром адсорбции и адсорбатом, которые оказывают воздействие на термодинамическое равновесие в системе ионы аммония–прокаленный сорбент. Для полного объяснения необходимо обобщить значительное количество экспериментальных данных по различным сорбентам и адсорбатам.

Проведенный анализ коэффициента распределения K_d на основе изотерм адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Еловича, Темкина и Дубинина-Радускевича позволил установить наличие максимума функции $K_d = f(C_e)$ при использовании изотерм Темкина и Дубинина-Радускевича.

Анализ уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина – Радускевича показал, что функциональная зависимость $K_d = f(C_e)$ является монотонно убывающей во всем диапазоне концентраций и при любых условиях проведения процесса статической сорбции, что не всегда согласуется с имеющимися в литературных источниках практическими данными [91, 113].

Таким образом, полученные опытные данные, приведенные в главе 4, находятся в согласии с рассмотренной теорией.

В разделе 5.7 найдены корни и построены производные функций dK_d / dC_e по экспериментальным данным на основе изотерм Темкина и Дубинина-Радускевича для растворов NH_4^+ – прокаленный сорбент и PO_4^{3-} – прокаленный сорбент.

5.7 Построение производных функции dK_d / dC_e по экспериментальным данным на основе изотерм Темкина и Дубинина-Радushкевича

Запишем уравнения (5.20) и (5.29) путем обратной замены переменных.

Получим

$$\frac{dK_{dT}}{dC_e} = \frac{\frac{RT}{B_T} [1 - \ln(k_T C_e)]}{C_e^2} \quad (5.33)$$

$$\frac{dK_{dDR}}{dC_e} = \frac{A_m \left(2 k_{DR} (RT)^2 \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) - C_e - 1 \right)}{e^{k_{DR} (RT)^2 \ln^2 \left(\frac{C_e + 1}{C_e} \right)} \cdot C_e^2 (C_e + 1)}. \quad (5.34)$$

Корни функций уравнений (5.33) и (5.34) для раствора NH_4^+ – прокаленный сорбент приведены в таблице 5.1. Для расчета и построения графических зависимостей $dK_d/dC_e = f(C_e)$ и $K_d = f(C_e)$ использованы экспериментальные значения C_e , приведенные в таблице 4.6, и константы уравнений Темкина и Дубинина-Радushкевича (таблица 4.7).

Таблица 5.1 – Корни функций уравнений (5.33) и (5.34) NH_4^+ – прокаленный сорбент

Изотерма адсорбции	Производная	Масса сорбента на 50 см ³ раствора		
		1 г	2 г	5 г
		C_e , мг/дм ³		
Темкин	$dK_{dT}/dC_e = 0$	9,000	5,883726	0,70396277
Дубинин-Радushкевич	$dK_{dDR}/dC_e = 0$	9,000	6,281225	0,92774445

На рисунке 5.1 приведены графические зависимости производных dK_{dT}/dC_e и dK_{dDR}/dC_e для дозы сорбента 1 г/50 см³ NH_4^+ – прокаленный сорбент, где величина адсорбции вычислена по изотермам Темкина и Дубинина-Радushкевича. Обе функциональные зависимости меняют знак с плюса на минус. Корни обеих функций $K_d = f(C_e)$ оказались одинаковыми при $C_e = 9$ мг/дм³ и $m = 1$ г/50 см³ и близкими по значению при $m = 2$ г/50 см³ и $m = 5$ г/50 см³ (таблица 5.1). На рисунке 5.2 приведены обе зависимости $K_d = f(C_e)$, имеющие

максимум при $C_e = 9 \text{ мг/дм}^3$. Аналогичные зависимости для доз сорбента 2 г/50 см^3 и 5 г/50 см^3 приведены на рисунках 5.3–5.6.

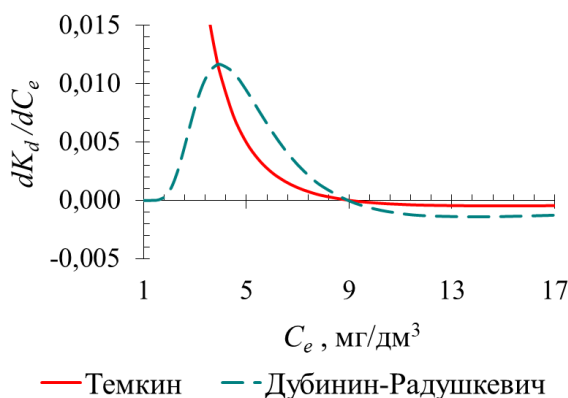


Рисунок 5.1 – Графические зависимости производных dK_{dT}/dC_e и dK_{dDR}/dC_e для дозы сорбента $1 \text{ г/50 см}^3 \text{ NH}_4^+$ – прокаленный сорбент

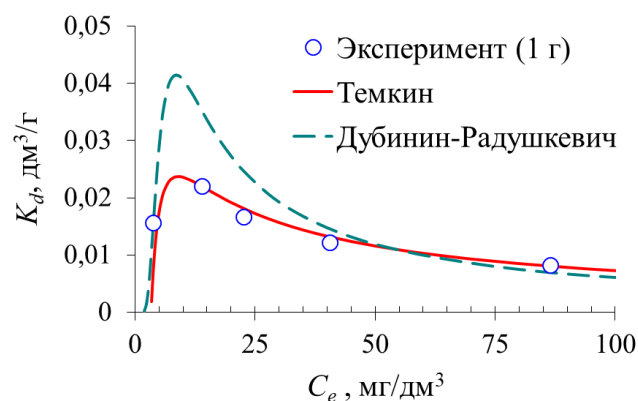


Рисунок 5.2 – Зависимость $K_d = f(C_e)$ для дозы сорбента $1 \text{ г/50 см}^3 \text{ NH}_4^+$ – прокаленный сорбент

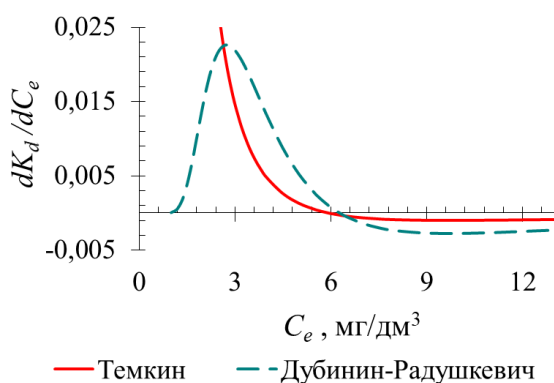


Рисунок 5.3 – Графические зависимости производных dK_{dT}/dC_e и dK_{dDR}/dC_e для дозы сорбента $2 \text{ г/50 см}^3 \text{ NH}_4^+$ – прокаленный сорбент

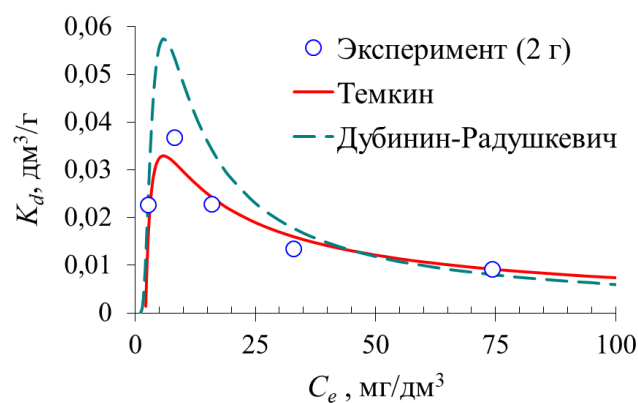


Рисунок 5.4 – Зависимость $K_d = f(C_e)$ для дозы сорбента $2 \text{ г/50 см}^3 \text{ NH}_4^+$ – прокаленный сорбент

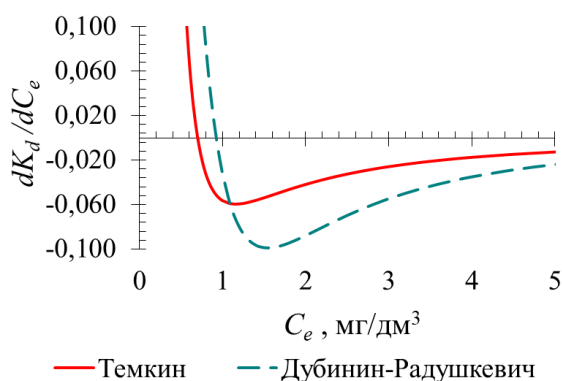


Рисунок 5.5 – Графические зависимости производных dK_{dT}/dC_e и dK_{dDR}/dC_e для дозы сорбента $5 \text{ г/50 см}^3 \text{ NH}_4^+$ – прокаленный сорбент

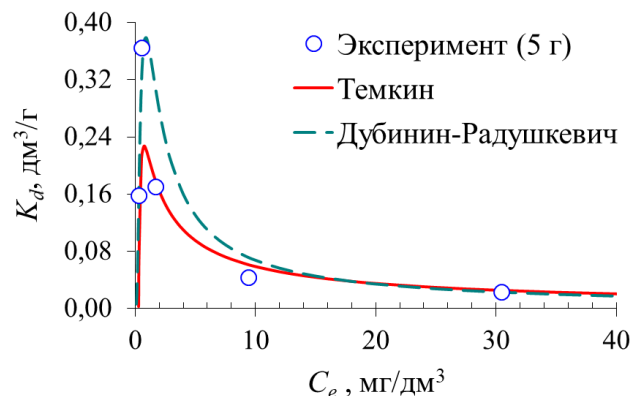


Рисунок 5.6 – Зависимость $K_d = f(C_e)$ для дозы сорбента $5 \text{ г/50 см}^3 \text{ NH}_4^+$ – прокаленный сорбент

Рассмотрим раствор PO_4^{3-} – прокаленный сорбент. Корни функций уравнений (5.33) и (5.34) приведены в таблице 5.2. Для расчета и построения графических зависимостей dK_{dT}/dC_e и dK_{dDR}/dC_e использованы экспериментальные значения C_e (таблица 4.21) и константы уравнений Темкина и Дубинина-Радускевича (таблица 4.22).

Таблица 5.2 – Корни функций уравнений (5.33) и (5.34) PO_4^{3-} – прокаленный сорбент

Изотерма адсорбции	Производная	Масса сорбента на 50 см ³ раствора		
		1 г	2 г	5 г
		C_e , мг/дм ³		
Темкин	$dK_{dT}/dC_e = 0$	0,3399594578	0,1027247515	0,0950900368
Дубинин-Радускевич	$dK_{dDR}/dC_e = 0$	0,6470993381	0,5255312924	0,5395529883

Графические зависимости производных приведены на рисунке 5.7, построенные по уравнениям (5.33) и (5.34). Обе зависимости характеризуются наличием корня функции ($dK_d/dC_e = 0$), т.е. меняют знак с плюса на минус. Следовательно, функциональная зависимость $K_d = f(C_0)$ также имеет максимум в силу пропорциональности величин C_e и C_0 . На рисунке 5.8 приведены зависимости $K_d = f(C_e)$ для доз сорбента 1 г/50 см³ и 5 г/50 см³.

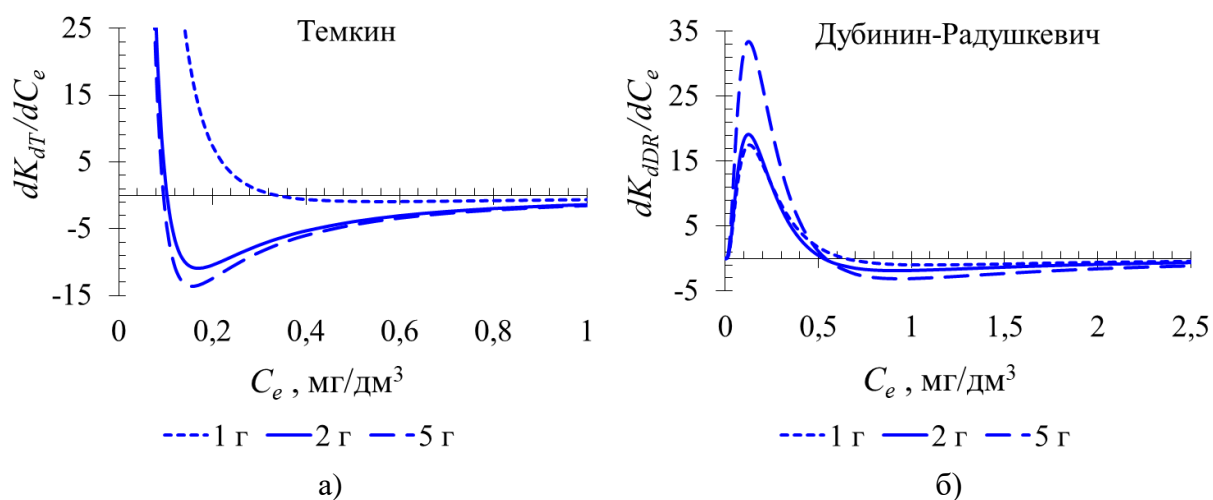


Рисунок 5.7 – Графическая зависимость производной dK_d/dC_e для дозы сорбента: 1 г, 2 г и 5 г на 50 см³ раствора: а) по уравнению (5.33); б) по уравнению (5.34)

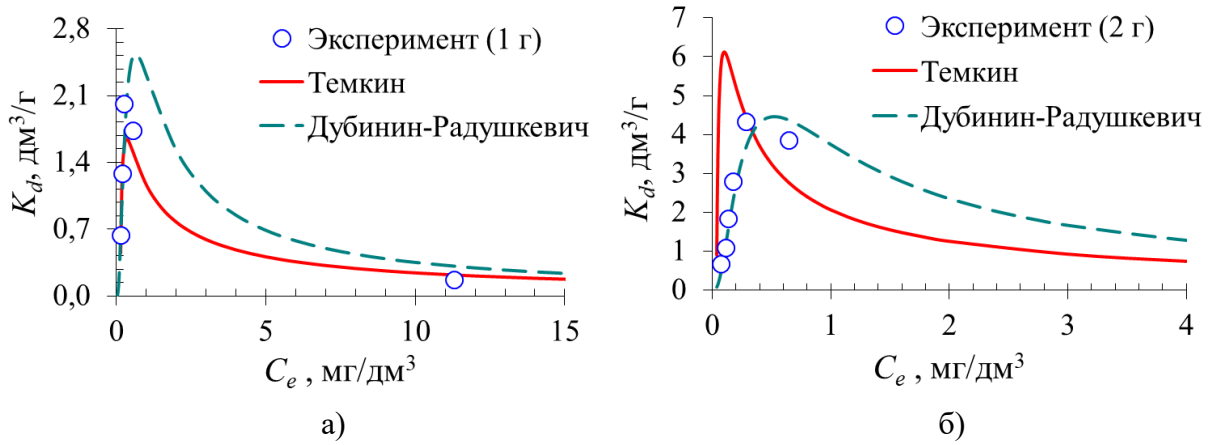


Рисунок 5.8 – Зависимость $K_d = f(C_e)$ для PO_4^{3-} – прокаленный сорбент для дозы сорбента: а) 1 г/50 cm^3 ; б) 2 г/50 cm^3

Величины K_d и E являются прямо пропорциональными.

Преобразуем уравнение (2.2), получим (без учета порового объема)

$$C_0 - C_e = \frac{EC_0}{100} \quad (5.35)$$

Подставим уравнение (5.35) в уравнение (2.1)

$$A_e = \frac{EC_0 m}{100 V} \quad (5.36)$$

Уравнение (5.36) подставим в уравнение (5.1)

$$K_d = \frac{E}{100} \frac{C_0 m}{C_e V} \quad (5.37)$$

На рисунке 5.9 приведена зависимость $C_e = f(C_0)$ для ионов аммония, где цифрами обозначена доза прокаленного сорбента. Можно принять, что зависимость между величинами C_e и C_0 является практически линейной.

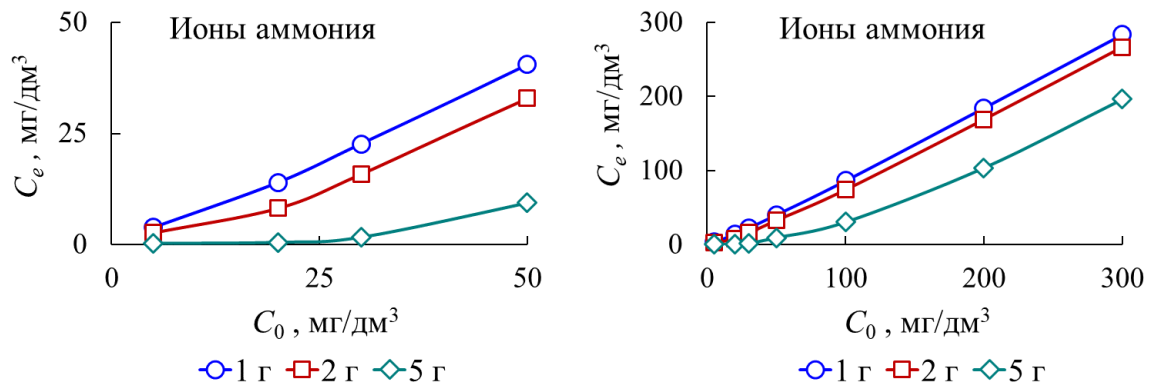


Рисунок 5.9 Зависимость $C_e = f(C_0)$ для ионов аммония при изменении C_0 , в mg/dm^3 : а) от 0 до 50; б) от 0 до 300

На рисунке 5.10 приведена зависимость $C_e = f(C_0)$ для фосфатов, которая также подтверждает линейную зависимость между величинами C_e и C_0 .

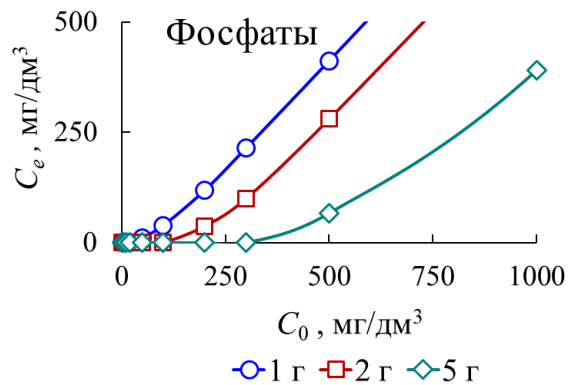


Рисунок 5.10 Зависимость $C_e = f(C_0)$ для фосфатов

Таким образом, при фиксированных значениях C_0 , C_e , m и V величины K_d и E являются пропорциональными. Следовательно, функции $E = f(C_0)$ и $E = f(C_e)$ имеют максимум при некоторых значениях C_0 и C_e .

Статистическая обработка экспериментальных данных по определению коэффициента корреляции и доверительной вероятности приведена в приложении Г.

ГЛАВА 6 РАЗРАБОТКА ЦЕОЛИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ АММОНИЯ

В шестой главе разработан цеолит для очистки СВ от NH_4^+ , проведена его апробация на модельных и реальных смесях и выполнен расчет экономической эффективности применения цеолита для очистки водных растворов от NH_4^+ .

6.1 Способ получения цеолита из золошлаковых отходов

Для повышения сорбционной емкости прокаленный сорбент подвергали гидротермальной обработке путем добавления 2 М раствора гидроксида натрия в соотношении 10 см³ на 1 г прокаленного сорбента, последующему кипячению в закрытом тигле в течение 180 мин и охлаждению до комнатной температуры. Затем надосадочную жидкость декантировали и промывали последовательно 0,01 М раствором соляной кислоты и дистиллированной водой до нейтральной среды промывных вод (контроль pH по универсальной индикаторной бумаге). Тигель с образцом помещали в сушильный шкаф LOIP LF-60/350-GG1 (Россия) и выдерживали при температуре 110 ± 5 °С в течение 30 мин для полного удаления растворителя из образца. Осушенный образец (цеолит) в тигле охлаждали на воздухе до комнатной температуры и растирали стеклянной палочкой для удаления комочков с целью повышения рабочей поверхности сорбента (центров адсорбции). Полученный в результате сжигания угля отход является негорючим и невзрывоопасным. Этапы получения цеолита приведены на рисунках 6.1–6.4.

Гидротермальная обработка путем добавления 2 М раствора гидроксида натрия в соотношении 10 см³ на 1 г подготовленного прокаленного золошлака позволяет увеличить сорбционную емкость по отношению к поллютантам и снизить время достижения фазового равновесия в растворе цеолит – поллютант.

Выдерживание образцов при температуре 110 ± 5 °C в течение 30 мин позволяет полностью удалить растворитель из образца. Перетирание в ступке способствует разбиванию комков, образовавшихся в процессе смачивания подготовленного сорбента раствором соляной кислоты и дистиллированной водой с целью повышения рабочей поверхности сорбента (центров адсорбции), что способствует увеличению сорбционной емкости цеолита.



Рисунок 6.1 – Прокаленный сорбент перед модификацией щелочью

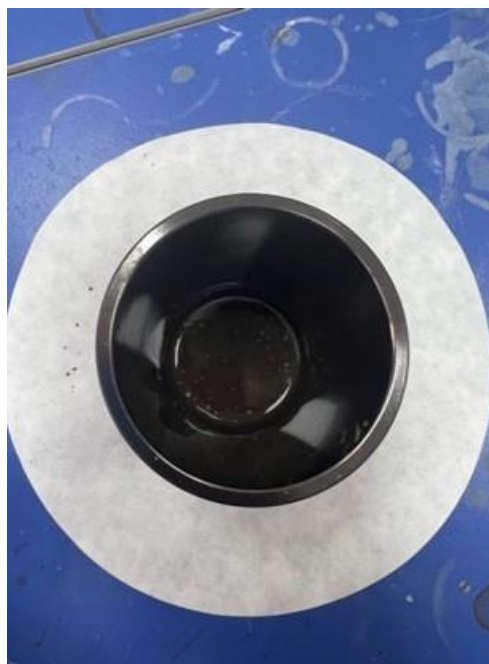


Рисунок 6.2 – Сорбент в процессе обработки щелочью

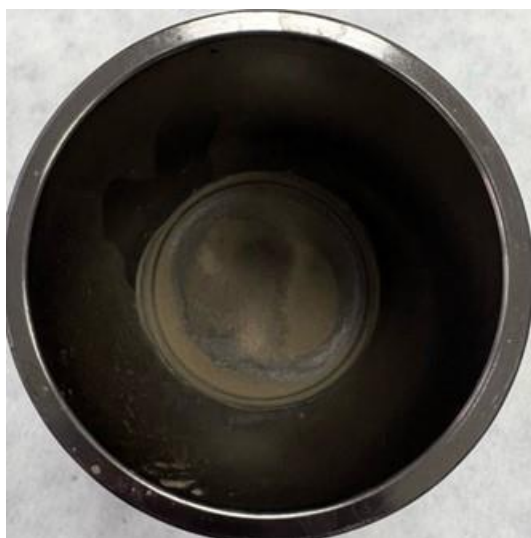


Рисунок 6.3 – Цеолит после высушивания



Рисунок 6.4 – Цеолит после высушивания и растирания

Физико-химические показатели цеолита (таблица 6.1) определены в испытательной лаборатории ООО «Сорбенты Кузбасса» г. Кемерово (приложение Д). Способ получения цеолита защищен патентом РФ на изобретение №2829776 (приложение Е).

Таблица 6.1 – Физико-химические показатели цеолита

Показатель	Значение
Внешний вид	Порошок коричневого цвета
Насыпная плотность, г/см ³	0,590
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	0,94
Массовая доля воды, %	8,71
Прочность на истирание, %	51,1
Массовая доля золы, %	81,9
Адсорбционная активность по метиленовому-синему, мг/г	8,8
Удельная площадь поверхности, м ² /г	42

6.2 Исследование цеолита на модельных водных растворах для очистки от ионов аммония

Построение градуировочной характеристики.

Приготовление растворов проведено аналогично в последовательности, изложенной в разделе 4.1. Результаты, полученные при построении градуировочной характеристики, представлены в таблице 6.2, градуировочная характеристика приведена на рисунке 6.5. Цеолит-пудра приведен на рисунке 6.6.

Таблица 6.2 – Результаты, полученные при построении градуировочной характеристики

Концентрация в градуировочных растворах (смесях), мг/дм ³	Аналитический сигнал по прибору					
	Единичное измерение (i = 1, ..., 5)					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
0,05	0,030	0,028	0,029	0,030	0,029	0,029
0,10	0,060	0,059	0,061	0,059	0,061	0,060
0,20	0,129	0,128	0,134	0,133	0,130	0,131
0,40	0,260	0,258	0,251	0,251	0,249	0,254
0,60	0,389	0,392	0,391	0,396	0,390	0,392

Продолжение таблицы 6.2

Оценка приемлемости результатов измерений аналитического сигнала			Оценка приемлемости градуировочной характеристики			
Размах, %	Предел, %	Заключение	Содержание, мг/дм ³	Отклонение, %	Норматив, %	Заключение
7	12	приемлемо	0,051	1,2	19	приемлемо
3	12	приемлемо	0,098	2,4	19	приемлемо
5	12	приемлемо	0,205	2,7	19	приемлемо
4	12	приемлемо	0,393	1,8	19	приемлемо
2	12	приемлемо	0,603	0,5	19	приемлемо

Концентрацию NH_4^+ в растворах C , мг/дм³, рассчитывали по уравнению (4.1), где содержание ионов аммония X , мг/дм³, определяли по градуировочной характеристике

$$X = \frac{D + 0,0042}{0,6569}, \quad (6.1)$$

где D – оптическая плотность по спектрофотометру.

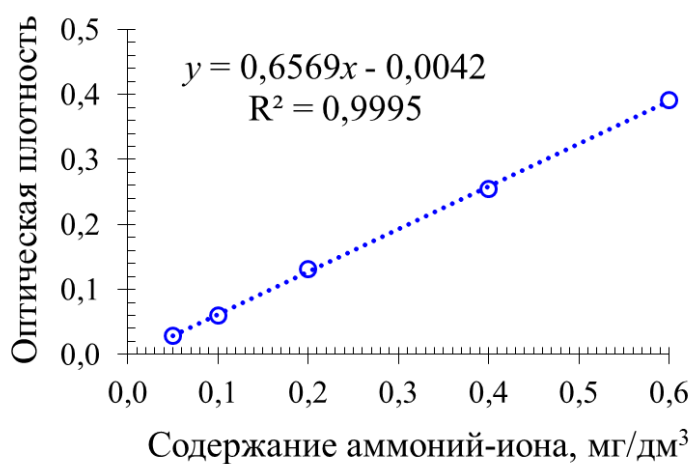


Рисунок 6.5 – Градуировочная характеристика Рисунок 6.6 – Вид цеолита-пудры

Исследование фазового равновесия в системе цеолит – NH_4^+ проводили на серии растворов с концентрацией NH_4^+ 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500, 1000 и 2000 мг/дм³. Для дозы цеолита 1 г на 50 см³ раствора начальную концентрацию изменяли от 2 до 500 мг/дм³, для дозы 2 г/50 см³ – от 2 до 1000 мг/дм³ и для дозы 5 г/50 см³ – от 2 до 2000 мг/дм³. Объем модельного раствора составлял 50 см³.

Приняты следующие параметры статической сорбции, полученные при исследовании прокаленного сорбента (глава 4): частота вращения магнитной мешалки ММ 2А (Чехия) $\nu = 200$ об/мин, водородный показатель pH 7. Температура при проведении исследований составляла $t = 25 \pm 2$ °С.

Для определения времени достижения фазового равновесия выбран раствор с содержанием ионов аммония $C_0 = 20$ мг/дм³ и дозой цеолита порядка 1,0 г на 50 см³ модельного (исходного) раствора. Время контакта (сорбции) цеолита с модельным раствором τ варьировалось от 10 до 150 мин. Результаты исследований приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Экспериментальные исследования времени достижения равновесия ($p = 1$)

τ , мин	m , г	D	C , мг/дм ³	A , мг/г	E , %
10	1,0006	0,162	2,530	0,873	87,348
30	0,9999	0,101	1,601	0,920	91,997
60	1,0001	0,050	0,823	0,959	95,884
90	1,0000	0,048	0,793	0,960	96,037
120	1,0003	0,048	0,793	0,960	96,037
150	0,9998	0,047	0,777	0,961	96,113

Время достижения фазового равновесия принято равным 90 мин.

Результаты исследований фазового равновесия в системе цеолит – ионы аммония для модельных растворов приведены в таблице 6.4 Экспериментальные данные показывают, что функциональные зависимости K_d и E имеют точку максимума при исследуемых дозах цеолита 1, 2 и 5 г на 50 см³, которая с ростом дозы цеолита соответствует большей начальной концентрации: при дозе цеолита 1 г/50 см³ $C_0 = 10$ мг/дм³, при дозе цеолита 2 г/50 см³ $C_0 = 50$ мг/дм³, при дозе цеолита 5 г/50 см³ $C_0 = 100$ мг/дм³. Аналогичный результат получен в главе 4 при исследовании прокаленного сорбента.

В главе 5 приведен анализ изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха, Еловича, Темкина и Дубинина-Радушкевича. Максимум функциональной зависимости $K_d = f(C_e)$ качественно верно описывается двумя изотермами: Темкина и Дубинина-Радушкевича.

Таблица 6.4 – Результаты исследований фазового равновесия в системе цеолит – NH_4^+ для модельных растворов

C_0 , мг/дм ³	m , г	D	h , см ³	p	C_e , мг/дм ³	A_e , мг/г	K_d , дм ³ /г	E , %
Доза цеолита 1 г/50 см ³								
2	1,0006	0,045	20	1	0,187	0,091	0,485	90,814
5	1,0002	0,068	20	1	0,275	0,236	0,861	94,608
10	0,9997	0,089	20	1	0,355	0,483	1,361	96,520
20	1,0000	0,048	5	1	0,795	0,961	1,209	96,101
50	0,9998	0,106	0,5	1	16,776	1,677	0,100	67,079
100	1,0004	0,147	2	10	57,543	2,176	0,038	43,539
200	1,0001	0,194	1	10	150,860	2,599	0,017	25,988
300	0,9994	0,159	5	100	248,440	2,813	0,011	18,743
500	1,0008	0,289	5	100	446,339	3,100	0,007	12,412
Доза цеолита 2 г/50 см ³								
2	1,9990	0,041	25	1	0,138	0,047	0,339	93,378
5	1,9993	0,055	25	1	0,180	0,121	0,670	96,531
10	2,0002	0,069	25	1	0,223	0,245	1,098	97,855
20	1,9997	0,038	10	1	0,321	0,492	1,533	98,454
50	1,9997	0,041	5	1	0,688	1,234	1,793	98,676
100	2,0008	0,069	5	10	11,143	2,231	0,200	89,276
200	1,9990	0,125	1	10	98,341	2,635	0,027	52,678
300	2,0005	0,124	5	100	195,159	2,804	0,014	37,394
500	2,0003	0,253	5	100	391,536	3,079	0,008	24,638
1000	2,0009	0,229	2	100	887,502	3,645	0,004	14,588
Доза цеолита 5 г/50 см ³								
2	5,0009	0,034	25	1	0,116	0,019	0,163	94,732
5	5,0006	0,038	25	1	0,128	0,049	0,380	97,672
10	5,0003	0,035	25	1	0,119	0,099	0,829	98,919
20	5,0004	0,039	25	1	0,132	0,199	1,511	99,404
50	4,9996	0,042	10	1	0,352	0,497	1,413	99,363
100	5,0007	0,041	10	1	0,344	0,997	2,897	99,688
200	4,9998	0,052	5	1	0,856	1,992	2,329	99,612
300	4,9992	0,085	2	10	33,947	2,693	0,079	89,748
500	4,9997	0,135	5	100	211,904	3,080	0,015	61,603
1000	5,0004	0,180	2	100	701,020	3,649	0,005	36,488
2000	4,9998	0,218	1	100	1691,277	4,677	0,003	23,385

Проведем обработку экспериментальных данных фазового равновесия статической сорбции (таблица 6.4) по изотермам Темкина (рисунок 6.6), Дубинина-Радускевича (рисунок 6.7) и Ленгмюра (для определения A_{max}).

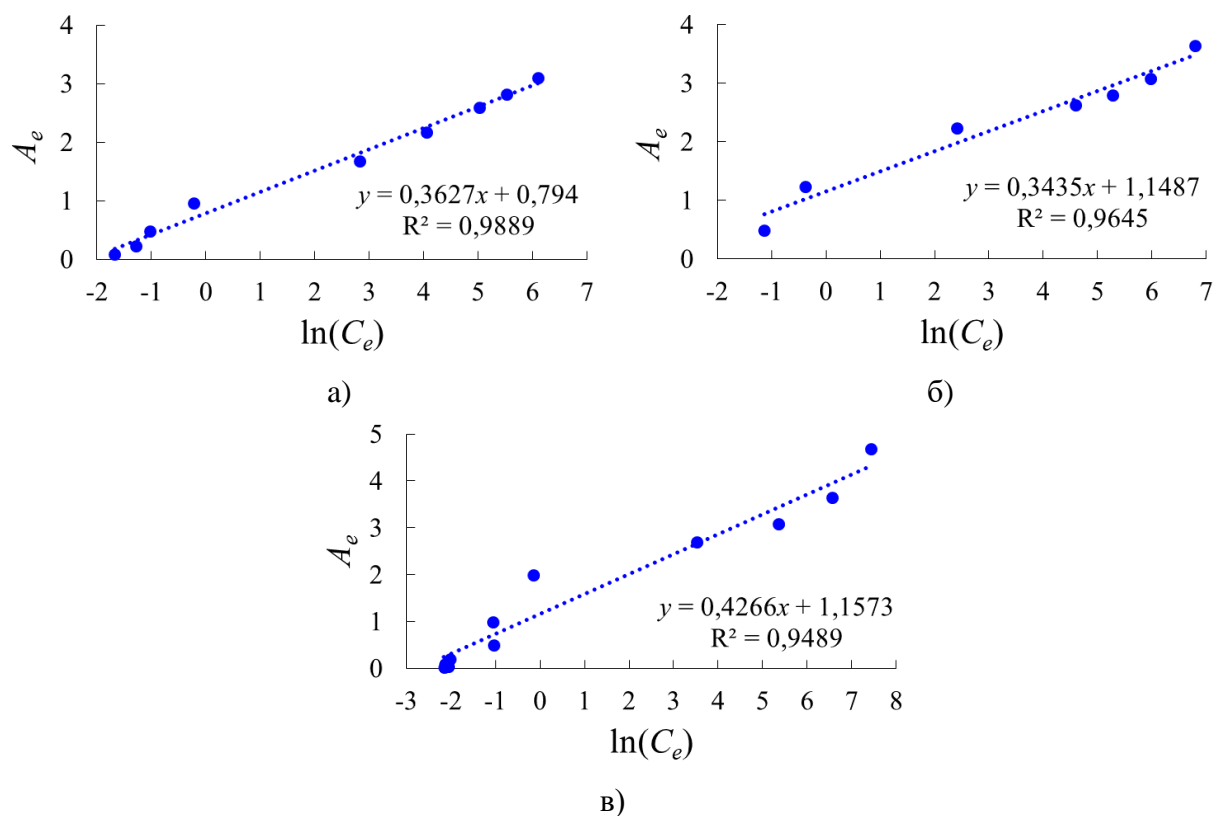


Рисунок 6.6 – Аппроксимация изотермы Темкина
при дозе цеолита: а) 1 г/50 см³; б) 2 г/50 см³; в) 5 г/50 см³

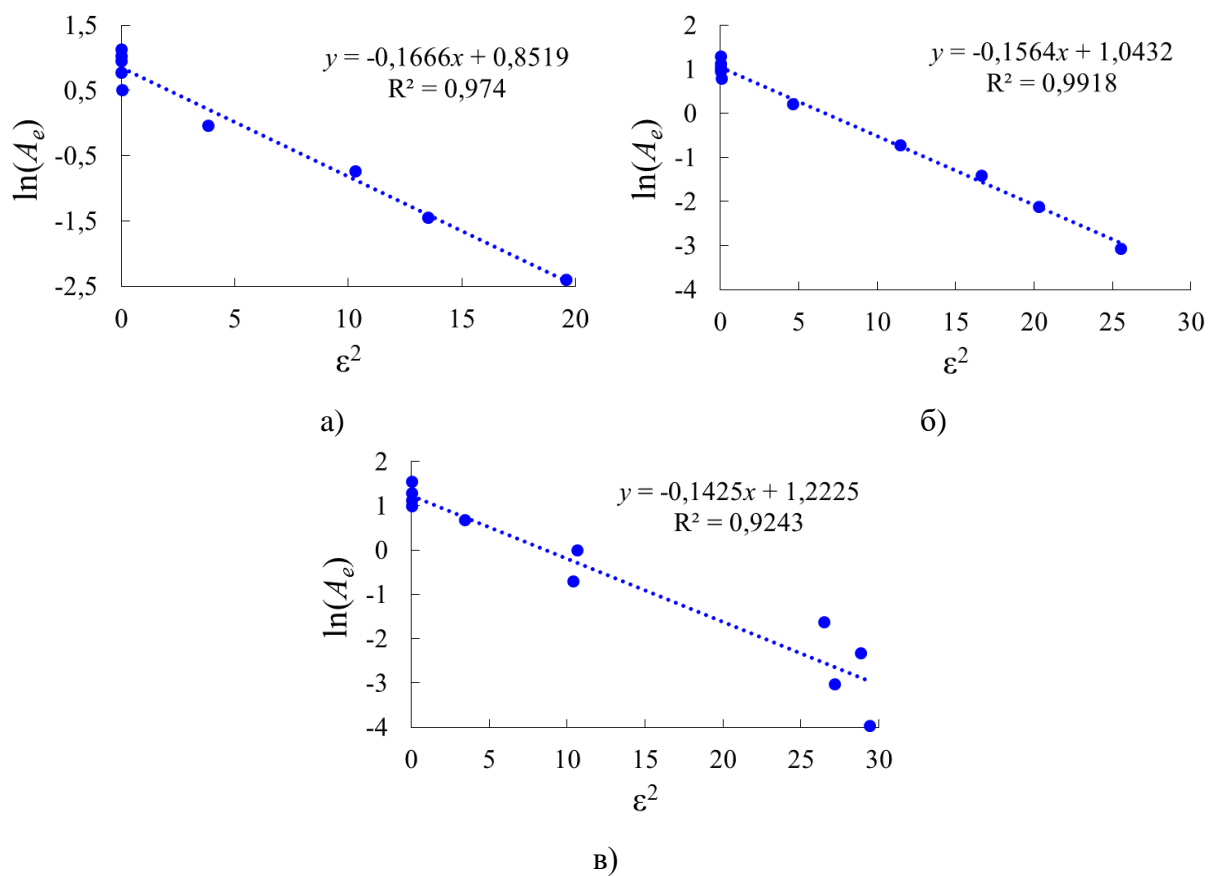


Рисунок 6.7 – Аппроксимация изотермы Дубинина-Радужкевича
при дозе цеолита: а) 1 г/50 см³; б) 2 г/50 см³; в) 5 г/50 см³

Константы изотерм Темкина, Дубинина-Радушкевича и Ленгмюра, найденные методом линеаризации, приведены в таблице 6.5.

Таблица 6.5 – Параметры изотерм Темкина и Дубинина-Радушкевича

Изотерма адсорбции	Единица измерения	Параметр	Значение		
			Масса цеолита		
			1 г	2 г	5 г
Изотерма Темкина	Дж·г/(моль·мг)	B_T	6830,913	7212,728	5807,717
	дм ³ /мг	k_T	8,9275	28,3352	15,0721
	–	R^2	0,9889	0,9645	0,9489
Изотерма Дубинина–Радушкевича	мг/г	A_m	2,3441	2,8383	3,3957
	моль ² /кДж ²	k_{DR}	0,1666	0,1564	0,1415
	–	R^2	0,9740	0,9918	0,9243
Изотерма Ленгмюра	мг/г	A_{max}	3,0769	3,5868	4,5620
	дм ³ /мг	k_L	0,0912	0,0592	0,0352
	–	R^2	0,9945	0,9920	0,9873

На рисунке 6.8 показано сравнение расчетных и экспериментальных данных для $m = 2$ г/см³ по изотермам Темкина и Дубинина-Радушкевича:

изотерма Темкина

$$A_e = \frac{RT}{B_T} \ln(k_T C_e) = \frac{8,314 \cdot (273 + 25)}{7212,728} \ln(28,3352 C_e), \quad (6.2)$$

изотерма Дубинина-Радушкевича

$$A_e = A_m \exp(-k_{DR} \varepsilon^2) = 2,8383 \cdot \exp(-0,1564 \varepsilon^2), \quad (6.3)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) = 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot (273 + 25) \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right).$$

При равновесных концентрациях сорбтива в растворе до 1 мг/дм³ лучшее количественное описание экспериментальных данных получено по изотерме Дубинина-Радушкевича, в области концентраций свыше 100 мг/дм³ – по изотерме Темкина (рисунок 6.8), от 1 до 100 мг/дм³ – обе изотермы качественно верно описывают экспериментальные данные.

На рисунке 6.9 приведена зависимость эффективности очистки E , %, от начальной концентрации NH_4^+ в растворе C_0 , мг/дм³, для дозы цеолита 2 г/дм³. Построение расчетных кривых для массы цеолита $m = 2$ г расчет C_0 проведено следующим образом: задавались значениями C_e , по уравнению изотермы

адсорбции (уравнения (6.2) и (6.3)) рассчитывали A_e , из уравнения (6.4) определяли C_0 при $V = 0,05 \text{ дм}^3$.

$$C_0 = C_e + \frac{A_e m}{V}. \quad (6.4)$$

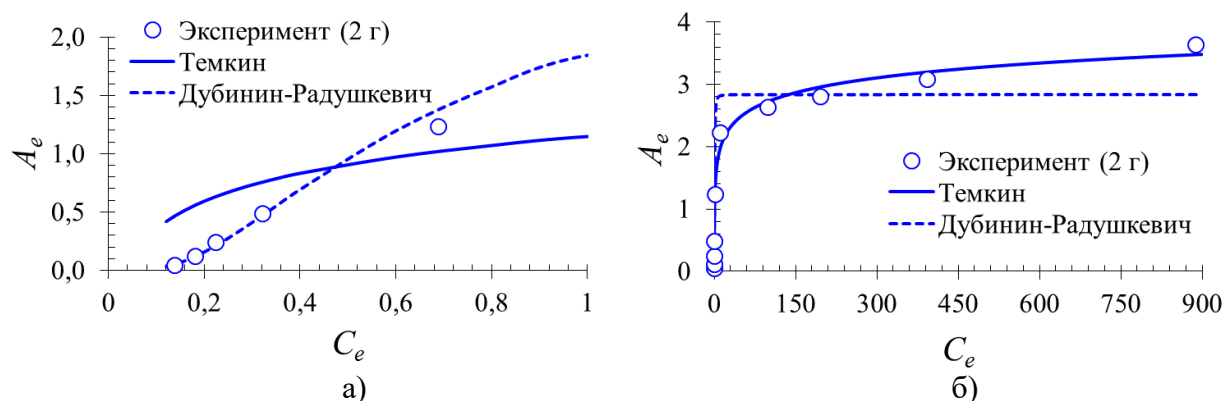


Рисунок 6.8 – Изотермы Темкина и Дубинина-Радушкевича для дозы цеолита 2 г/дм³: а) C_e от 0 до 1 мг/дм³; б) C_e от 0 до 900 мг/дм³

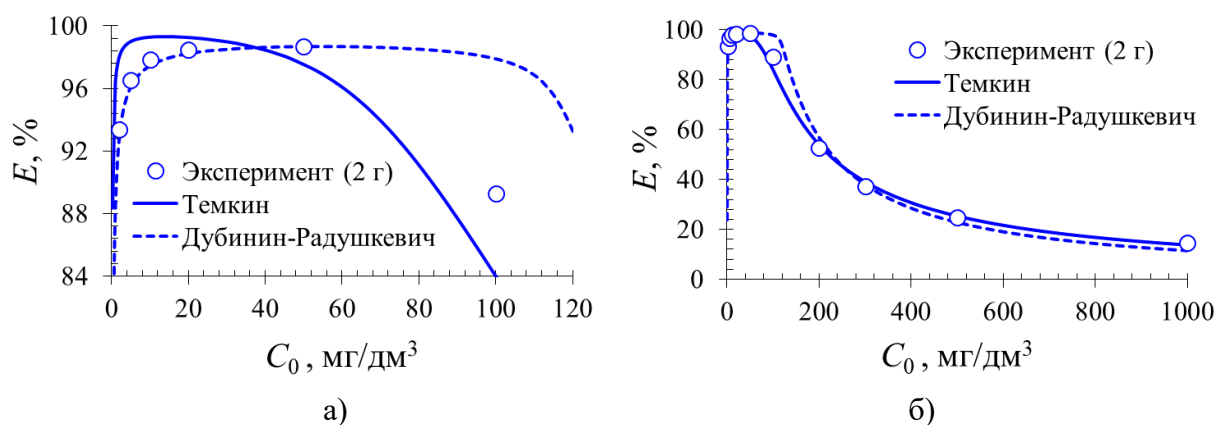


Рисунок 6.9 Зависимость эффективности очистки E , %, от начальной концентрации ионов аммония в растворе C_0 , мг/дм³, для дозы цеолита 2 г/дм³: а) C_0 от 0 до 120 мг/дм³; б) C_0 от 0 до 1000 мг/дм³

Можно сделать следующие выводы. В области малых начальных концентраций ионов аммония в растворе C_0 от 0 до 60 мг/дм³ лучшее согласование с экспериментальными данными получено по изотерме Дубинина-Радушкевича (рисунок 6.9 а), в области концентраций от 60 до 200 мг/дм³ по обеим изотермам – удовлетворительное согласование, в области концентраций от 200 до 1000 мг/дм³ обе изотермы показывают практически одинаковые хорошие результаты (рисунок 6.9 б).

Зависимость коэффициента распределения K_d от равновесной концентрации ионов аммония в растворе C_e приведена на рисунке 6.10 а) для дозы цеолита 1 г/50 см³ и на рисунке 6.10 б) для дозы цеолита 5 г/50 см³. Показано качественное согласование теории и эксперимента для обеих изотерм.

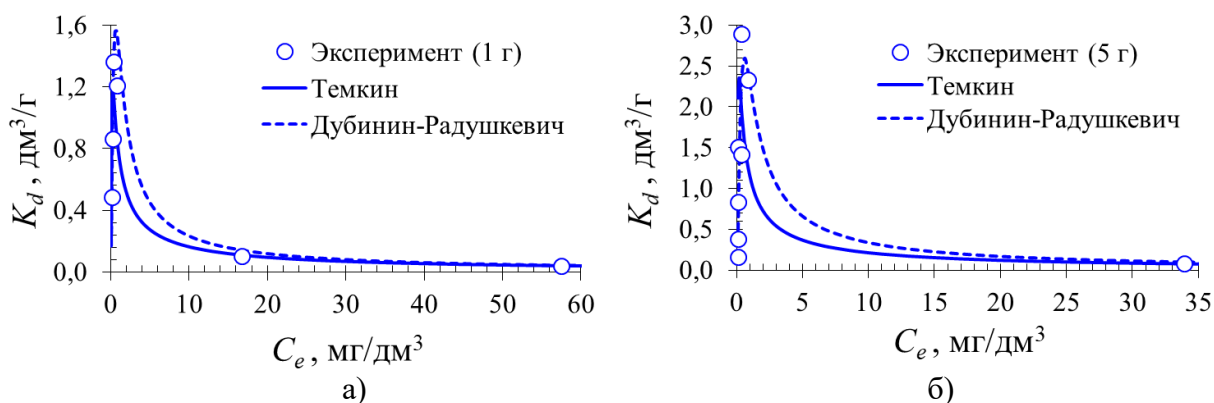


Рисунок 6.10 – Зависимость K_d , дм³/г, от C_e , мг/дм³, для дозы цеолита:
а) 1 г/50 см³; б) 5 г/50 см³

6.3 Исследование цеолита на реальных сточных водах для очистки от ионов аммония

Для определения E ионов аммония цеолитом из реальных СВ проведены отборы образцов воды из стока в р. Кубань, расположенного в районе Тургеневского моста г. Краснодара. Фото стока приведено на рисунке 3.8, экспериментальные исследования по определению E прокаленным сорбентом ионов аммония из образцов воды, отобранных из стока, – в разделе 4.8. Результаты экспериментальных исследований представлены в таблицах 6.6 и 6.7.

Анализ результатов, приведенных в таблице 6.7, показывает, что с ростом массы цеолита величины A_e и K_d имеют максимум, а E ионов аммония из многокомпонентного раствора возрастает.

Таблица 6.6 – Определение концентрации ионов аммония в стоке

D	h , см ³	p	C_0 , мг/дм ³
0,293	0,5	1	45,274

Таблица 6.7 – Экспериментальные исследования фазового равновесия в системе цеолит – NH_4^+ для реальной сточной воды

C_0 , мг/дм ³	m , г	D	h , см ³	C_e , мг/дм ³	A_e , мг/г	K_d , дм ³ /г	E , %
45,274	0,5004	0,189	0,5	29,411	1,613	0,055	35,649
	1,0014	0,154	1	12,041	1,671	0,139	73,904
	1,9997	0,042	5	0,703	1,115	1,586	98,505
	3,0003	0,038	25	0,128	0,752	5,857	99,732
	5,0018	0,038	25	0,128	0,451	3,513	99,743

На рисунке 6.11 приведено сравнение эффективностей очистки СВ от ионов аммония прокаленным сорбентом (глава 4) и цеолитом (таблица 6.7) в зависимости от массы сорбента m . Цеолит показал более высокую E очистки от NH_4^+ для модельных растворов (для всех исследуемых концентраций C_0) и реальной СВ (при $C_0 = 45,27$ мг/дм³ в СВ) по сравнению с прокаленным сорбентом (при $C_0 = 21$ мг/дм³ в СВ).

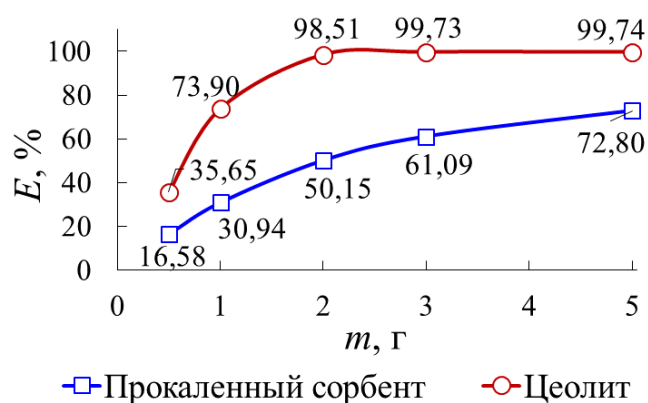


Рисунок 6.11 – Сравнение эффективностей очистки сточной воды от ионов аммония прокаленным сорбентом и цеолитом

Можно сделать вывод, что эффективность очистки реальной СВ цеолитом от NH_4^+ значительно превышает эффективность очистки прокаленным сорбентом (рисунок 6.11). Высокую эффективность 99 % показали дозы цеолита 3 и 5 г на 50 см³ раствора. Гидротермальная обработка прокаленного сорбента из ЗШО теплоэнергетики способствует повышению сорбционной емкости цеолита. Проведенные исследования цеолита на модельных растворах и реальной СВ свидетельствуют о применимости его использования для очистки водных растворов от NH_4^+ .

Экспериментальное исследование фазового равновесия физической адсорбции (в статике) в системе цеолит – NH_4^+ подтвердило наличие максимума коэффициента распределения K_d и эффективности очистки E , выявленного нами ранее для малых концентраций адсорбтива в растворе в системах NH_4^+ – прокаленный сорбент и PO_4^{3-} – прокаленный сорбент. Качественное описание данных K_d и E получено при использовании изотерм Темкина и Дубинина-Радушкевича. Цеолит показал более высокую эффективность очистки от NH_4^+ из модельных растворов и реальной СВ по сравнению с прокаленным сорбентом. Таким образом, прокаливание и гидротермальная обработка гидроксидом натрия ЗШО предприятий теплоэнергетики способствуют повышению сорбционной емкости цеолита, что подтверждается экспериментальными данными зарубежных исследований.

6.4 Расчет себестоимости цеолита (в промышленных масштабах)

6.4.1 Затраты на получение цеолита

Основой для расчета затрат на получение сорбентов приняты положения и принципы, изложенные в Приказе Росгидромета от 09.04.2004 № 71 «Об утверждении Рекомендаций по расчету стоимости химических анализов проб поверхностных вод суши по методикам выполнения измерений, включенным в Федеральный перечень».

Стоимость процессов сушки и прокаливания сорбента C_o складывается из следующих показателей:

$$C_o = Z_c + K_p + C_э + C_p + H_p, \quad (6.5)$$

где Z_c – заработная плата с начислениями сотрудников, принимающих участие в процессах, руб;

K_p – капитальные расходы с разбивкой затрат на испытательное вспомогательное оборудования, средства измерений, руб.;

$C_э$ – стоимость электроэнергии, руб.;

C_p – стоимость химических реагентов, руб.;

H_p – размер накладных расходов, руб.

Все последующие расчеты приведены к стоимости производства 1 кг цеолита. Примем, что в процессах термической обработки и сушки принимает участие один специалист с размером заработной платы по данному виду работ, равным 20000 руб./мес. За один месяц специалист в среднем работает в течение 22 рабочих дней по 8 часов в день. Таким образом, рабочее время специалиста оплачивается в размере Z_c порядка 113,64 руб./ч или 739 руб. за 6,5 ч.

$$Z_c = 739 \text{ руб.}$$

Перед проведением процесса модификации ЗШО необходимо просушить и прокалить, процесс сушки проводят в электропечи модели СМ 50/250-800 ШС (среднее энергопотребление 5 кВт) в течение 30 мин. Процесс прокаливания проводят в муфельной печи (среднее энергопотребление 14 кВт), поскольку объем муфельной печи ограничен в размерах прокаливание 250 кг сорбента будет состоять из 5 подходов по 30 минут.

Таким образом, для подготовки прокаленного сорбента массой 250 кг потребуется на процесс сушки $0,5 \cdot 5,0 = 2,5$ кВт·ч электроэнергии, на процесс прокаливания $0,5 \cdot 14,0 \cdot 5 = 35,0$ кВт·ч электроэнергии. Стоимость электроэнергии, необходимой для подготовки сорбента массой 250 кг составляет $(2,5 + 35,0) \cdot 9,5 = 356,25$ руб.

Прокаленный сорбент модифицируют путем щелочной гидротермальной обработки. Порцию прокаленного золошлака помещают в котел электрический из нержавеющей стали (среднее энергопотребление 45 кВт), с никелированной обработкой, с добавлением 2 М раствора гидроксида натрия, гидротермальную обработку проводят в течение 360 мин (6 ч.), затем после охлаждения при комнатной температуры и декантирования и промывки 0,01 М раствором соляной кислоты и дистиллированной воды до нейтральной среды промывных вод (контроль pH по универсальной индикаторной бумаге), проводят сушку в электропечи модели СМ 50/250-800 ШС (среднее энергопотребление 5 кВт) в течение 30 мин. Таким образом, для модификации сорбента массой

250 кг потребуется $45,0 \cdot 6,0 + 0,5 \cdot 5,0 = 272,5$ кВт·ч электроэнергии. Стоимость 1 кВт·ч энергии по тарифу с 01.01.2025 в Краснодарском крае и Республике Адыгея при круглосуточном энергопотреблении в черте городских поселений составляет 9,50 руб. (приказ департамента государственного регулирования тарифов КК от 25.11.2024 № 24/2024-э). Стоимость электроэнергии, необходимой для модификации сорбента массой 250 кг составит $270,0 \cdot 9,5 + 2,5 \cdot 9,5 = 2588,75$ руб.

Общая стоимость электроэнергии на процессы подготовки и модификации, равна:

$$C_э = 356,25 + 2588,75 = 2945,0 \text{ руб.}$$

Накладные расходы складываются из затрат на охрану труда, отчисления на социальные нужды, содержание и ремонт зданий, сооружений и оборудования, подготовку или переподготовку кадров и прочие расходы. Условно примем, что накладные расходы установлены в размере 10 % от заработной платы и составляют в приведении к подготовке 250 кг модифицированного сорбента (цеолита).

$$H_p = 739 \cdot 0,1 = 73,9 \text{ руб.}$$

6.4.2 Капитальные расходы на используемое оборудование

При расчете капитальных затрат использованы средние рыночные стоимости на оборудование, применяемое в настоящее время и выпускаемое промышленными предприятиями. Для того оборудования, производство которого прекращено, использованы цены на аналогичное оборудование.

Годовой износ оборудования принят из расчета среднего срока эксплуатации, указанного в паспорте на оборудование. Для расчета капитальных расходов при часовой эксплуатации оборудования за среднее число рабочих дней в месяц приняты 22 рабочих дня, продолжительностью 8 часов (таблица 6.8).

Таблица 6.8 – Капитальные расходы на используемое оборудование

Наименование оборудования, услуги	Стоимость, руб. за единицу оборудования	Средний срок службы, год	Годовой износ, руб.	Часовой износ, руб.
Котел электрический из нержавеющей стали, никелированный (2 шт)	249944	5	99977,6	47,34
Электропечь модели СМ 50/250-800 ШС	264000	10	26400,0	12,50
Муфельная печь 250 л	430000	10	43000	20,35

Таким образом, максимально возможное количество времени эксплуатации оборудования составит $12 \cdot 22 \cdot 8 = 2112$ ч в год. При этом капитальные расходы K_p на применяемое оборудование для модифицирования 250 кг сорбента

$$K_p = 47,34 \cdot 6,0 + 12,50 \cdot 1,0 + 20,35 \cdot 0,5 \cdot 5 = 347,5 \text{ руб.}$$

6.4.3 Стоимость химических реагентов

Модификация сорбента происходит с применением 2 М гидроксида натрия и 0,01 М раствора соляной кислоты.

Стоимость гидроксида натрия равна 6,936 руб. за массу, равную 1 кг. Израсходовано 20 кг, что составляет 138,72 руб.

Стоимость соляной кислоты равна 125,00 руб. за 1 л.

Суммарная стоимость химических реагентов составит:

$$C_p = 138,72 + 125,00 = 263,72 \text{ руб.}$$

6.4.4 Расчет общей стоимости изготовления цеолита

Стоимость процессов гидротермальной обработки и сушки сорбента C_o рассчитывали по формуле 6.5:

$$C_o = 739 + 347,5 + 2945,0 + 263,72 + 73,9 = 4369,12 \text{ руб.}$$

Таким образом, себестоимость 1 кг цеолита составляет:

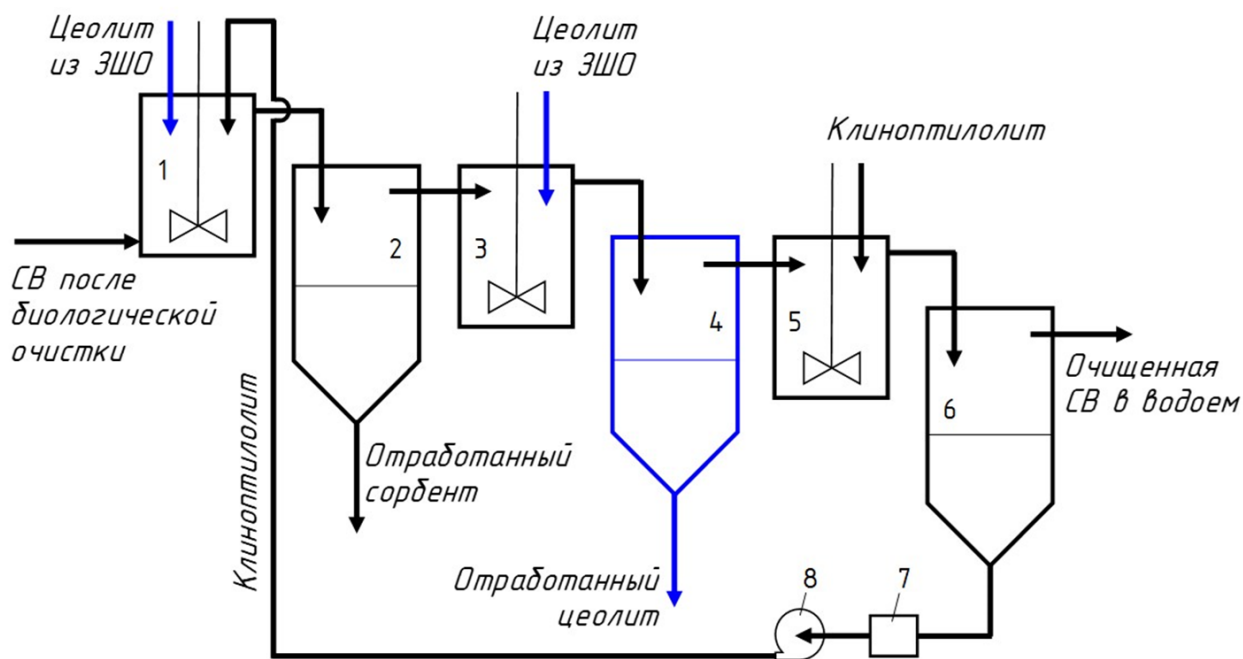
$$C_o = \frac{4369,12}{250} = 17,5 \text{ руб.}$$

6.4.5 Технологическая схема очистки сточных вод от ионов аммония с применением цеолита

Для доочистки СВ от NH_4^+ после биологической очистки предложена технологическая схема (рисунок 6.12). Концентрация NH_4^+ в стоках колеблется от 10 до 50 мг/дм³. Концентрация NH_4^+ в отобранной из стока пробе СВ составила 45,274 мг/дм³ (глава 4). При исследовании прокаленного сорбента концентрация NH_4^+ в отобранной из стока пробе СВ составила 21 мг/дм³. Прием в расчетах исходную концентрацию NH_4^+ в СВ $C_0 = 40$ мг/дм³.

В смеситель 1 поступает 1 м³ исходной СВ с концентрацией 40 мг/дм³ NH_4^+ . В качестве сорбента подается чистый (сухой) цеолит из ЗШО в количестве 2,78 кг и насосом 8 из отстойника 6 подается 0,5 кг клиноптилолита, частично насыщенного NH_4^+ . В смесителе 1 происходит перемешивание раствора, содержащего сорбенты и СВ. Затем раствор поступает в отстойник 2, где разделяется на жидкую фазу и осадок. Осадок в виде отработанного сорбента выводится из установки. Из отстойника 2 жидкость с концентрацией NH_4^+ 20 мг/дм³ подается в смеситель 3. В качестве сорбента в смеситель 3 поступает чистый цеолит из ЗШО в количестве 2,78 кг. В смесителе 3 происходит перемешивание раствора, содержащего цеолит из ЗШО и СВ. Затем раствор поступает в отстойник 4, где разделяется на жидкую фазу и осадок. Осадок в виде отработанного цеолита из ЗШО выводится из установки. Из отстойника 4 жидкость с концентрацией NH_4^+ 10 мг/дм³ поступает в смеситель 5. В качестве сорбента в смеситель 5 подается 0,5 кг чистого клиноптилолита для доочистки СВ от NH_4^+ . В смесителе 5 происходит перемешивание раствора, содержащего клиноптилолит и СВ. Затем раствор поступает в отстойник 6, где разделяется на жидкую фазу и осадок. Осадок, содержащий частично насыщенный клиноптилолит, поступает в сборник сорбента 7 и насосом 8 подается в смеситель 1. Жидкая фаза с концентрацией NH_4^+ менее 0,1 мг/дм³ из отстойника 6 отводится в качестве очищенной СВ с последующим сбросом в водоем.

Время пребывания 1 м³ СВ в установке составляет 3 ч; в смесителе и отстойнике 1 ч. Расчетное оптимальное время достижения равновесия между цеолитом и NH₄⁺ составляет 1,5 ч (глава 4).



1, 3, 5 – смеситель; 2, 4, 6 – отстойник; 7 – сборник сорбента, 8 – насос

Рисунок 6.12 – Схема очистки СВ от ионов аммония

Определим стоимость очистки 1 м³ раствора с концентрацией 40 мг/дм³ NH₄⁺ при использовании цеолита и клиноптилолита, как показано на рисунке 6.12 и при использовании только клиноптилолита и только цеолита.

Расчет проведем по прямоточной схеме, в которой в каждый смеситель загружается сорбент, а из каждого отстойника отбирается отработанный сорбент.

Сорбционная емкость A_K клиноптилолита по NH₄⁺ в зависимости от месторождения колеблется в диапазоне 0,75–1,25 мг-экв/г. Примем сорбционную емкость по NH₄⁺ 1,1 мг-экв/г, что составляет $A_K = 1,1 \cdot 18 = 20$ мг/г, где 18 – молекулярная масса NH₄⁺.

Примем сорбционную емкость цеолита, равную $A_{\text{ц}} = A_{\text{max}} = 3,6$ мг/г (изотерма Ленгмюра, доза 2 г/50 см³), найденную по экспериментальным данным (таблица 6.5).

Расчет массы сорбентов в смесителе 1 проведем отдельно. Примем, что клиноптилолит очищает СВ от высоких концентраций NH_4^+ с 40 до 30 мг/дм³, а цеолит из ЗШО – при более низких с 30 до 10 мг/дм³. Это связано с тем, что согласно экспериментальным данным наибольшая эффективность очистки раствора от NH_4^+ цеолитом протекает при концентрациях NH_4^+ от 10 до 30 мг/дм³.

Примем концентрации NH_4^+ в растворе на выходе из отстойников, в мг/дм³: $C_{1\text{к}} = 30$; $C_{1\text{ц}} = 20$; $C_2 = 10$; $C_3 = 0,01$.

Масса чистого клиноптилолита в смесителе 1

$$m_{1\text{к}} = \frac{V(C_0 - C_{1\text{к}})}{A_{\text{к}}} = \frac{1 \cdot (40 - 30)}{20} = 0,5 \text{ кг.}$$

Масса чистого цеолита из ЗШО в смесителе 1

$$m_{1\text{ц}} = \frac{V(C_{1\text{к}} - C_{1\text{ц}})}{A_{\text{ц}}} = \frac{1 \cdot (30 - 20)}{3,6} = 2,78 \text{ кг.}$$

Примем $C_1 = C_{1\text{ц}}$.

В смеситель 3 поступает чистый цеолит. Масса цеолита из ЗШО

$$m_2 = \frac{V(C_1 - C_2)}{A_{\text{ц}}} = \frac{1 \cdot (20 - 10)}{3,6} = 2,78 \text{ кг.}$$

В смеситель 5 поступает чистый клиноптилолит. Масса клиноптилолита

$$m_3 = \frac{V(C_2 - C_3)}{A_{\text{к}}} = \frac{1 \cdot (10 - 0,01)}{20} = 0,5 \text{ кг.}$$

Таким образом, для очистки 1 м³ СВ с концентрацией 40 мг/дм³ NH_4^+ потребуется 1,0 кг клиноптилолита и 5,6 кг цеолита из ЗШО.

При закупке оптом по 25 кг (фракция 0–1 мм) стоимость клиноптилолита составляет 1800 руб. Стоимость 1,0 кг клиноптилолита $C_{\text{к}} = 72$ руб.

Содержание клиноптилолита в сырье 70 %. Следовательно, потребуется $1,0 \cdot 100 / 70 = 1,43$ кг.

Тогда стоимость 1,43 кг клиноптилолита составит

$$C_k = 1,43 \cdot 72 = 103 \text{ руб.}$$

Количество цеолита, необходимое для очистки от NH_4^+ составляет 5,6 кг.

Стоимость 1 кг цеолита из ЗШО $C_{\text{ц}} = 17,5$ руб.

Тогда стоимость 5,6 кг составит

$$C_{\text{ц}} = 5,6 \cdot 17,5 = 98 \text{ руб.}$$

Таким образом, стоимость C очистки 1 м³ СВ с концентрацией 40 мг/дм³ NH_4^+ составит

$$C = C_k + C_{\text{ц}} = 103 + 98 = 201 \text{ руб.}$$

Для очистки раствора от NH_4^+ только клиноптилолитом потребуется

$$m_k = \frac{V(C_0 - C_3)}{A_k} = \frac{1 \cdot (40 - 0,01)}{20} = 2,0 \text{ кг.}$$

С учетом содержания клиноптилолита в сырье 70 %

$$C_k = 2,0 \cdot \frac{100}{70} = 2,86 \text{ кг}$$

Стоимость C очистки клиноптилолитом 1 м³ СВ с концентрацией NH_4^+ 40 мг/дм³ составит

$$C = 2,86 \cdot 72 = 205,9 \text{ руб.}$$

Эффективность цеолита при малых концентрациях NH_4^+ является невысокой. Примем сорбционную емкость при очистке NH_4^+ от 10 до 0,01 мг/дм³ равной 2,8 мг/г (таблица 6.5).

Для очистки раствора от NH_4^+ только цеолитом потребуется

$$m_{k1} = \frac{V(C_0 - C_3)}{A_{\text{ц}}} = \frac{1 \cdot (40 - 10)}{3,6} = 8,33 \text{ кг.}$$

$$m_{k2} = \frac{V(C_0 - C_3)}{A_{\text{ц}}} = \frac{1 \cdot (10 - 0,01)}{2,8} = 3,57 \text{ кг.}$$

Стоимость C очистки цеолитом из ЗШО 1 м³ СВ с концентрацией NH_4^+ 40 мг/дм³ составит (8,33 + 3,57 = 11,9 кг)

$$C = 11,9 \cdot 17,5 = 208,25 \text{ руб.}$$

Стоимость очистки только цеолитом составляет 208,25 руб., а только клиноптилолитом 205,9 руб. Однако, как было показано в главе 4, эффективность очистки является низкой при малых концентрациях загрязнителя в растворе. Следовательно, для доочистки требуется сорбент с большой сорбционной емкостью по NH_4^+ . Таким сорбентом является клиноптилолит, поэтому его целесообразно использовать на заключительной стадии очистки.

Таким образом, использование модифицированных ЗШО теплоэнергетики обеспечит экономию природного клиноптилолита, как исчерпаемого источника, и вовлечение отходов во вторичное производство. Это приведет к снижению нагрузки на окружающую среду и высвобождению территории для нужд предприятия, либо для строительства жилых многоквартирных комплексов.

6.4.6 Расчет размера экологического вреда, причиненного водному объекту

Расчет размера вреда водному объекту в результате сброса загрязняющих веществ рассмотрим на примере стока с концентрацией $40 \text{ мг/дм}^3 \text{ NH}_4^+$ объемом 70 кубометров в сутки, что соответствует 2,917 кубических метров в час. Расчет проведем по «Методике исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства», утвержденной приказом Минприроды России от 13.04.2009 г. № 87.

Расчет размера вреда $У$, тыс. руб., причиненного водному объекту сбросом вредных (загрязняющих) веществ в составе сточных вод, производится по формуле:

$$У = K_{\text{ВГ}} \cdot K_{\text{В}} \cdot K_{\text{ИН}} \cdot \sum_{i=1}^n H_i \cdot M_i \cdot K_{\text{ИЗ}},$$

где $K_{\text{ВГ}}$ – коэффициент, учитывающий природно-климатические условия в зависимости от времени года;

$K_{\text{В}}$ – коэффициент, учитывающий экологические факторы (состояние водных объектов);

$K_{ин}$ – коэффициент индексации (учитывает инфляционную составляющую экономического развития);

H_i – таксы для исчисления размера вреда от сброса i -го вредного (загрязняющего) вещества в водные объекты, тыс. руб./т;

M_i – масса сброшенного i -го вредного (загрязняющего) вещества, т;

$K_{из}$ – коэффициент, учитывающий интенсивность негативного воздействия вредных (загрязняющих) веществ на водный объект.

Для проведения данного расчета все коэффициенты и таксы определяются из таблиц методики исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства.

Масса сброшенного вещества $M_{\text{ионы аммония}}$, рассчитывается по формуле

$$M_{NH_4^+} = Q \cdot (C_{\Phi_{NH_4^+}} - C_{Д_{NH_4^+}}) \cdot T \cdot 10^{-6},$$

где $Q = 2,917 \text{ м}^3/\text{ч}$ – расход сточных вод, с превышением содержания NH_4^+ ;

$C_{\Phi_{NH_4^+}} = 40 \text{ г/м}^3$ – средняя фактическая за период сброса концентрация ионов аммония в сточных водах, мг/дм^3 (г/м^3);

$C_{Д_{NH_4^+}} = 0,5 \text{ мг/дм}^3$ – допустимая концентрация ионов аммония в пределах норматива допустимого (предельно допустимого) сброса или лимита сброса при его наличии на период проведения мероприятий по снижению сбросов вредных (загрязняющих) веществ в водные объекты;

$T = 24 \text{ ч}$ – продолжительность сброса сточных вод с повышенным содержанием вредных (загрязняющих) веществ, час;

10^{-6} – коэффициент перевода массы NH_4^+ в т.

Масса сброшенного вещества $M_{NH_4^+}$, т, равна:

$$M_{NH_4^+} = 2,917 \cdot (40 - 0,5) \cdot 24 \cdot 10^{-6} = 0,0028.$$

Размер экологического вреда $У$, тыс. руб./сут. равен:

$$У = 1,25 \cdot 2,20 \cdot 3,33 \cdot 280 \cdot 0,0028 \cdot 5 = 35,9.$$

Для расчета были приняты следующие значения:

$K_{вг} = 1,25$ – коэффициент, учитывающий природно-климатические условия в зависимости от времени года; для расчетов был выбран самый

высокий показатель, который соответствует периоду: март, апрель, май;

$K_B = 2,20$ – коэффициент, учитывающий экологические факторы (состояние водных объектов), принят коэффициент по бассейну р. Кубань;

$K_{ИН} = 3,33$ – коэффициент индексации, учитывающий инфляционную составляющую экономического развития, принимается на уровне накопленного к периоду исчисления размера вреда индекса-дефлятора по отношению к 2007 году, который определяется как произведение соответствующих индексов-дефляторов по годам по строке «инвестиций (капитальных вложений) за счет всех источников финансирования», значение $K_{ИН}$ при расчете на 2024 г.:

$$K_{ИН} = 1,194 \cdot 1,050 \cdot 1,080 \cdot 1,088 \cdot 1,068 \cdot 1,060 \cdot 1,049 \cdot 1,143 \cdot 1,063 \cdot \\ \cdot 1,037 \cdot 1,053 \cdot 1,068 \cdot 1,056 \cdot 1,054 \cdot 1,051 \cdot 1,049 \cdot 1,047 \cdot 1,047 = 3,33;$$

$H_i = 280$ – таксы для исчисления размера вреда от сброса i -го вредного (загрязняющего) вещества в водные объекты, тыс. руб./т, так как выбросы загрязняющего вещества (ПДК катионов аммония равна $0,5 \text{ мг/дм}^3$) находятся в диапазоне $0,2\text{--}1,9 \text{ мг/дм}^3$, что соответствует таксе 280 тысяч рублей за одну тонну;

$M_i = 0,0028 \text{ т}$ – масса сброшенного i -го вредного (загрязняющего) вещества;

$K_{ИЗ} = 5$ – коэффициент, учитывающий интенсивность негативного воздействия вредных (загрязняющих) веществ на водный объект, так как концентрация принята равной 40 мг/дм^3 , а средняя фоновая $0,02 \text{ мг/дм}^3$ (глава 3, вход в г. Краснодар), что соответствует значению коэффициента 5.

Таким образом, размер экологического ущерба $У$ составил $35,9$ тыс. руб./сут. ($35,9 \cdot 365 = 13103,5$ тыс. руб./год).

Результаты испытаний цеолита на основе ЗШО предприятий теплоэнергетики и технология его производства переданы ООО «Газпром трансгаз Краснодар» (Анапское ЛПУМГ) (приложение Ж), ООО «ССК Газрегион» (Лаборатория управления качества в Ленинградской области) (приложение З), АО «Анапа Водоканал» (приложение И).

Апробация результатов исследований приведена в приложении К.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведены исследования эффективности очистки модельных водных растворов и СВ от NH_4^+ и PO_4^{3-} модифицированными ЗШО Новочеркасской ГРЭС.

Определена удельная активность естественных радионуклидов ЗШО, в Бк/кг: $^{40}\text{K} = 737,1$; $^{226}\text{Ra} = 95,32$; $^{232}\text{Th} = 59,45$; $^{137}\text{Cs} < 6$. Удельная эффективная активность составила $A_{\text{эфф}} = 235,3 \pm 21,4$ Бк/кг. Применение сорбентов на основе ЗШО Новочеркасской ГРЭС является экологически безопасным ввиду их низкой суммарной удельной активности.

Проведен мониторинг состояния реки Кубань по 10 точкам в черте города Краснодара за период 2018-2022 гг. На основе количественного химического и микробиологического анализов отобранных проб установлено значительное превышение ПДК по NH_4^+ , PO_4^{3-} и другим поллютантам, что связано с неудовлетворительной очисткой сбрасываемых стоков в р. Кубань.

Экспериментально исследована статика и кинетика на модельных растворах и реальных СВ в системах NH_4^+ – прокаленный сорбент, PO_4^{3-} – прокаленный сорбент. Выявлен максимум зависимостей $E = f(C_0)$ и $K_d = f(C_0)$ при C_0 от 5 до 300 мг/дм³ для NH_4^+ – прокаленный сорбент и от 2 до 5000 мг/дм³ для PO_4^{3-} – прокаленный сорбент.

Выполнен анализ изотерм адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Еловича, Темкина и Дубинина-Радущкевича на наличие экстремума функции $K_d = f(C_e)$, $E = f(C_0)$. Показано, что зависимости $K_d = f(C_e)$ и $E = f(C_0)$ на основе изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Еловича являются монотонно убывающими во всем диапазоне концентраций адсорбтива в растворе, а на основе изотерм Темкина и Дубинина-Радущкевича имеют максимум в области исследуемых концентраций адсорбтива в растворе.

Экспериментально подтвержден максимум зависимостей $E = f(C_0)$ и $K_d = f(C_0)$ для раствора NH_4^+ – цеолит в диапазоне начальных концентраций NH_4^+ от 2 до 2000 мг/дм³ в растворе.

Разработан способ получения цеолита путем гидротермальной обработки прокаленного сорбента из ЗШО Новочеркасской ГРЭС для очистки СВ от NH_4^+ (патент РФ на изобретение № 2829776). Физико-химические показатели цеолита: насыпная плотность $0,590 \text{ г/см}^3$; суммарный объем пор по воде $0,94 \text{ см}^3/\text{г}$; массовая доля воды $8,71 \%$; прочность на истирание $51,1 \%$; массовая доля золы $81,9 \%$; адсорбционная активность по метиленовому-синему $8,8 \text{ мг/г}$; удельная площадь поверхности $42 \text{ м}^2/\text{г}$. Цеолит показал более высокую эффективность очистки от NH_4^+ на модельных водных растворах и реальной СВ по сравнению с прокаленным сорбентом. Себестоимость цеолита составляет $17,5 \text{ руб. за } 1 \text{ кг}$.

Для доочистки СВ от NH_4^+ после биологической очистки СВ предложена технологическая схема с применением цеолита и клиноптилолита, и обоснована экономическая эффективность использования цеолита. Стоимость очистки 1 м^3 раствора с концентрацией NH_4^+ 40 мг/дм^3 – 201 руб. Размер предотвращенного экологического ущерба, причиненного сбросом $70 \text{ м}^3/\text{сут.}$ с концентрацией NH_4^+ 40 мг/дм^3 составляет $13103,5 \text{ тыс. руб./год}$.

Результаты испытаний цеолита на основе ЗШО Новочеркасской ГРЭС и технология его производства переданы ООО «Газпром трансгаз Краснодар» (Анапское ЛПУМГ), ООО «ССК Газрегион» (Лаборатория управления контроля качества в Ленинградской области), АО «Анапа Водоканал».

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ЗШО – золошлаковые отходы;

НП – нефтепродукты;

ГЗУ – гидрозолоудаление;

ОС – окружающая среда;

СВ – сточные воды;

БСВ – бытовые сточные воды;

ОС – очистные сооружения;

ЗВ – загрязняющие вещества;

рН – водородный показатель;

БПК – биохимическое потребление кислорода;

БПК₅ – подстрочный индекс обозначает показатель окисления за 5 суток;

ХПК – химическое потребление кислорода;

ПДК – предельно допустимая концентрация;

ФЗ – федеральный закон;

х.ч. – химически чистый;

ЮФО – Южный Федеральный округ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ашихмина, Т. Я. Оценка состояния поверхностных водных объектов в районе полигона захоронения ядохимикатов / Т. Я. Ашихмина [и др.] // Теоретическая и прикладная экология. – 2021. – № 1. – С. 104-111. DOI: 10.25750/1995-4301-2021-1-104-111
2. Бугреева, М. Н. Особенности загрязнения гидросферы промышленными и бытовыми стоками / М. Н. Бугреева, А. Е. Спиридонов, Т. Ю. Минакова // Вестн. Воронеж. ун-та. Геология. – 2003. – № 2. – С. 218-224.
3. Вишневецкий, В. Ю. Влияние антропогенных и иных факторов на изменение водных экологических систем бассейна реки Кубань / В. Ю. Вишневецкий, Ю. М. Вишневецкий // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2013. – № 9 (146). – С. 197-203.
4. Вишневецкий, В. Ю. К вопросу влияния состояния водных объектов бассейна реки Кубань на обострение проблемы йододефицита / В. Ю. Вишневецкий, Ю. М. Вишневецкий // Электронный научный журнал «Инженерный вестник Дона». – 2014. – № 4. ч. 2. ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2014/2639
5. Вишневецкий, В. Ю. Анализ воздействия загрязняющих веществ на поверхностные водные объекты / В. Ю. Вишневецкий, Ю. М. Вишневецкий // Известия ЮФУ. Технические науки. Тематический выпуск. «Экология 2009 – море и человек». – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ. – 2009. – № 7. – С. 135-139.
6. Вишневецкий, В. Ю. К вопросу влияния гидробионтов на качество воды в водных объектах / В. Ю. Вишневецкий, Ю. М. Вишневецкий // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2011. – № 9 (122). – С. 145-152.
7. Горбачева, Т. Т. Золошлаки ТЭЦ как сорбент для очистки сточных вод от ионов аммония / Т. Т. Горбачева, Д. В. Майоров // Теплоэнергетика. – 2022. – № 3. – С. 72-79.

8. Гуреева, Н. В. Исследование качества воды реки в пределах города с помощью некоторых биохимических методов / Н. В. Гуреева // Сибирский экологический журнал. – 2011. – № 1. – С. 113-121.
9. Гурьев, В. А. Научные основы и принципы сохранения и предотвращения загрязнения реки Волги / В. А. Гурьев, Г. М. Ахмадиев // Бюллетень науки и практики. Электрон. журн. – 2018. – Т. 4, № 1. – С. 132-136. <http://www.bulletennauki.com/guriev>
10. Дрововозова, Т. И. Экологическое состояние малых рек Ростовской области / Т. И. Дрововозова, Н. Н. Паненко / Экология и водное хозяйство. – 2019. – № 1. – С. 1-17. <https://elibrary.ru/item.asp?id=39555311>
11. Емельянова В.П., Лобченко Е.Е. Методические указания. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям. Ростов н/Д: Изд-во РОСГИДРОМЕТ. – 2002. – 55 с.
12. Загайнова, А. В. Обоснование введения индикаторных показателей «Обобщенные колиформные бактерии» и «*Escherichia coli*» в систему санитарно-эпидемиологического контроля безопасности питьевой воды / А. В. Загайнова [и др.] // Гигиена и санитария. – 2020; 99 (12): 1353-1359. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2020-99-12-1353-1359>
13. Зверькова, Ю. С. Современное состояние реки Днепр на территории Смоленской области в условиях антропогенного воздействия / Ю. С. Зверькова // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки», – 2011. – № 3. – С. 112–116.
14. Иванова, В. В. Особенности гидрографии реки Кубань и степень ее загрязнения / В. В. Иванова // Экологический Вестник Северного Кавказа. – 2012. – Т. 8, № 1. – С. 80-84.
15. Кинякин, В. Н. Некоторые предостережения по проверке качества модели регрессии с помощью коэффициента детерминации / В. Н. Кинякин, Ю. С. Милевская // Вестн. Москов. ун-та МВД России. 2014. – № 8. – С. 200-204. <https://www.elibrary.ru/smcdrr>
16. Кондратьева, Л. М. Биоиндикация трансграничного загрязнения реки

Амур ароматическими углеводородами после техногенной аварии в Китае / Л. М. Кондратьева, Н. К. Фишер, В. В. Бардюк // Сибирский экологический журнал. – 2 (2012). – С. 245-252.

17. Кондрашев, В. А. Очистка сточных вод биотуалетов вагонов железнодорожных поездов от ионов аммония отдувкой воздухом / В. А. Кондрашев, С. Г. Метелица // Водоснабжение и санитарная техника. – 2022. – № 11. – С. 34-41. <https://doi.org/10.35776/VST.2022.11.04>.
18. Кондрашова, А. В. Очистка сточных вод от ионов аммония адсорбционным методом / А. В. Кондрашова, Р. И. Кузьмина // Наука и бизнес: пути развития. – 2022. – № 5 (131). – С. 135-138.
19. Конькова, Т. В. Кинетика и механизм адсорбции анионных красителей на монтмориллоните, модифицированном метасиликатом натрия / Т. В. Конькова, А. П. Рысева, Ю. О. Малькова // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, № 1. – С. 28-33 DOI: 10.31857/S004445372101012X
20. Короткова, Т. Г. Статическая сорбция нефтепродуктов сорбентом из золошлаковых отходов теплоэнергетики / Т. Г. Короткова, С. А. Бушумов // Химическая технология. – 2023. – Т. 24, № 11. – С. 423-431 DOI: 10.31044/1684-5811-2023-24-11-423-431
21. Короткова, Т. Г. Кинетические кривые сорбции нефтепродуктов прокаленным сорбентом из золошлаковых отходов теплоэнергетики / Т. Г. Короткова, С. А. Бушумов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2023. – Т. 13, № 1. – С. 142-151. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-1-142-151>.
22. Косарев, А. С. Оценка возможности использования золошлаковых отходов теплоэнергетики при производстве гранулированного пористого заполнителя для легких бетонов и теплоизоляционных засыпок / А. С. Косарев, В. А. Смолий, А. В. Скориков // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2018. – № 4. – С. 111-117. <http://dx.doi.org/10.17213/0321-2653-2018-4-111-117>
23. Мезенцева, О. В. Загрязнение западносибирских рек нефтепродуктами за

- период 2000–2017 гг. / О. В. Мезенцева [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2018. – № 12. – С. 175-181.
24. Моисеенко, Т. И. Влияние загрязнения вод на здоровье населения индустриального региона севера / Т. И. Моисеенко [и др.] // Водные ресурсы. – 2010. – Т. 37, № 2. – С. 199-208.
25. Никаноров, А. М. Анализ влияния мегаполисов на качество воды поверхностных водных объектов по эколого-токсикологическим показателям / А. М. Никаноров, Т. А. Хоружая, Т. В. Миронова // Водные ресурсы. – 2011. – Т. 38, № 5. – С. 577-584.
26. Николаева, Л. А. Комплексная очистка сточных вод ГРЭС / Л. А. Николаева, Р. Я. Исхакова // Теплоэнергетика. – 2019. – № 8. – С. 67–73. <https://doi.org/10.1134/S0040363619080071>
27. Николаева, Л. А. Очистка сточных вод ТЭС от нефтепродуктов гидрофобным карбонатным шламом / Л. А. Николаева // Теплоэнергетика. – 2020. – № 10. – С. 79-85. <https://doi.org/10.1134/S0040363620100082>
28. Патент РФ № 2708604, B01J 20/30. Способ получения сорбента для очистки сточных вод от нефтепродуктов / С. А. Бушумов, Т. Г. Короткова; патентообладатель ФГБОУ ВО «КубГТУ». Заявл. 01.07.2019; опубл. 09.12.2019. Бюл. № 34.
29. Пупырев, Е. И. Сбор и очистка хозяйственно-бытовых сточных вод: критический обзор достигнутых результатов / Е. И. Пупырев // Вестник МГСУ. – 2019. – Т. 14, Вып. 11. – С. 1365-1407.
30. Решетняк, О. С. Особенности экстремально высокого уровня загрязнения воды экосистемы Нижней Волги / О. С. Решетняк // Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии. – 2014. – Т. 23, № 2. – С. 103-106.
31. Саспугаева, Г. Е. Экологическая оценка патогенно – гельминтологического загрязнения бытовых вод / Г. Е. Саспугаева, К. Р. Хасанова // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 1. – С. 635-638.

32. Сергиенко, Н. Л. Социально-экологические аспекты создания комфортной среды на примере Краснодарской агломерации: учеб. пособие / Н. Л. Сергиенко, З. К. Лакербай, Т. Г. Короткова, И. Н. Котенкова, Ю. О. Антипцева, А. М. Заколюкина, О. А. Петровская. – Краснодар: Изд. ФГБОУ ВО «КубГТУ». – 2022. – 175 с.
33. Трусова, Л. Н. Динамика качества вод основных рек Вологодской области / Л. Н. Трусова, Г. Т. Фрумин // Экологическая химия. – 2012. – № 21(3). – С. 137-143.
34. Федорова, Н. В. О возможности использования золошлаковых отходов угольных электростанций Ростовской области в качестве углеродсодержащих сорбентов / Н. В. Федорова, Д. А. Шафорост, Е. А. Кривобок // Экология промышленного производства. – 2016. – № 1 (93). – С. 20-24.
35. Хантургаева, Г. И. Утилизация летучей золы энергетических углей / Г. И. Хантургаева, В. Г. Ширеторова // Актуальные вопросы безопасности в техносфере. Материалы 7-й Всерос. науч.-практ. конф., посвящ. 50-летию ВСГУТУ. Улан Удэ. – 2013. – С. 29-33.
36. Цыганов, А. А. Загрязнение поверхностных вод города Твери / А. А. Цыганов // Вестник ТвГУ. Серия «География и Геоэкология». – 2019. – № 1 (25). – С. 14-22.
37. Черенцова, А. А. Эколого-технологическая оценка состава и свойств золошлаковых отходов на примере Хабаровской ТЭЦ-3 / А. А. Черенцова // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2014. – Т. 19, № 5. – С. 1733-1736.
38. Шабанова, С. В. Исследование целесообразности и эффективности применения новых прогрессивных методов в очистке хозяйственно-бытовых сточных вод на примере проекта КОСВ п. Грачёвка Оренбургской области / С.В. Шабанова [и др.] // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2017. – № 4 (66). – С. 243-246.
39. Шайхутдинова, А. А. Исследование эффективности очистки хозяйственно-бытовых сточных вод города Оренбурга / А. А. Шайхутдинова,

- В. Ф. Куксанов, А. Н. Князева // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2017 – № 4 (66). – С. 240-243.
40. Шеронова, Е. К. Дефосфотация хозяйственно-бытовых сточных вод на ростовской АЭС с помощью «Аква-Аурата 30» / Е. К. Шеронова, О. И. Горская // Глобальная ядерная безопасность. – 2013. – № 4 (9). – С. 19-25.
 41. Щербаков, М. С. Микробиологическая оценка сточных вод перерабатывающего цеха промышленной птицефабрики / М. С. Щербаков [и др.] // Вестник КрасГАУ. – 2020. – № 8. – С. 90-95.
 42. Affandi, K. A. Removal of ammonium and phosphate in the synthetic wastewater using coal fly ash adsorbent / K. A. Affandi, A. Y. Bagastyo, A. R. Fitriana // Journal of Environment and Sustainability. – 2021. – Vol. 5. No. 1. – P. 25-34. <https://doi.org/10.22515/sustinere.jes.v5i1.129>.
 43. Afroz, R. Health impact of river water pollution in Malaysia / R. Afroz, A. Rahman // International Journal of Advanced and Applied Sciences. – 2017. – Vol. 4. No. 5. – P. 78-85.
 44. Agarwal, P. K. A review of Ganga river pollution-reasons and remedies / P. K. Agarwal // Journal of Indian Water Resources Society. – 2015. – Vol. 35. No. 3. – P. 46-52.
 45. Ali, D. A. Optimum phosphate ion removal from aqueous solutions using roller kiln industrial solid waste / D. A. Ali, W. A. Abdelwahab, M. H. Roushdy // Scientific Reports. – 2024. 14. Article 4027 <https://doi.org/10.1038/s41598-024-53962-9>
 46. Benmessaoud, A. A comparative study of the linear and non-linear methods for determination of the optimum equilibrium isotherm for adsorption of Pb²⁺ ions onto Algerian treated clay / A. Benmessaoud [et al.] // Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering. – 2020. – V. 39. No. 4. – P. 153–171. DOI: 10.30492/ijcce.2019.35116
 47. Boopathy, R. Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies / R. Boopathy [et al.] // Environmental Science and Pollution Research. – 2012.

– V. 20. No. 1. – P. 533-542. doi: 10.1007/s11356-012-0911-3

48. Bushumov, S. A. Determination of physical and chemical properties of the modified sorbent from ash-and-slag waste accumulated on ash dumps by hydraulic ash removal / S. A. Bushumov, T. G. Korotkova // *RASĀYAN Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 13, No. 3. – P. 1619-1626.
49. Cañedo-Argüelles, M. Salinisation of rivers: An urgent ecological issue / M. Cañedo-Argüelles [et al.] // *Environmental Pollution*. – 2013. 173. – P. 157-167.
50. Chavan, F. I. Domestic Wastewater Treatment Using Jamun Leaves As Adsorbents / F. I. Chavan [et al.] // *International Journal of Innovations in Engineering and Science*. – Vol. 6. No. 10. – 2021. – P. 1–6
<https://doi.org/10.46335/IJIES.2021.6.10.1>
51. Chien, S. H. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils / S. H. Chien, W. R. Clayton // *Soil Science Society of America Journal*. – 1980. – Vol. 44, No. 2. – P. 265-268.
DOI: 10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x
52. Cruz, H. Rapid removal of ammonium from domestic wastewater using polymer hydrogels / H. Cruz [et al.] // *Scientific Reports*. – 2018. 8:2912
DOI:10.1038/s41598-018-21204-41
53. Djoukeng, H. G. Siltation and Pollution of Rivers in the Western Highlands of Cameroon: a Consequence of Farmland Erosion and Runoff International / H. G. Djoukeng, C. M. Tankou, A. Degré // *Journal of Agricultural Research and Review*. – 2015. – Vol. 3. No. 3. – P. 206–212.
54. Dimitrovska, O. Surface water pollution of major rivers in the Republic of Macedonia *Procedia* / O. Dimitrovska [et al.] // *Environmental Sciences*. – 2012. – No. 14. P. – 32-40.
55. Dwivedi, A. K. Researches in water pollution: a review / A. K. Dwivedi // *International Research Journal of Natural and Applied Sciences*. – 2017. – Vol. 4. No. 1. – P. 118-142.

56. El-Shafey, O. I. Sorption of ammonium ions onto natural and modified egyptian kaolinites: kinetic and equilibrium studies / O. I. El-Shafey, N. A. Fathy, T. A. El-Nabarawy // *Advances in Physical Chemistry*. – 2014. – P. 935854. DOI: 10.1155/2014/935854.
57. Fetene, Y. Adsorptive removal of phosphate from wastewater using ethiopian rift pumice: batch experiment / Y. Fetene, T. Addis // *Air, Soil and Water Research*. – 2020. – Vol. 13. No. 1. – P. 1-12 DOI:10.1177/1178622120969658
58. Gao, F. Removal of aqueous ammonium by biochars derived from agricultural residuals at different pyrolysis temperatures / F. Gao [et al.] // *Chemical Speciation and Bioavailability*. – 2015. – Vol. 27. No. 2. – P. 92–97. DOI: 10.1080/09542299.2015.1087162.
59. Ghising, R. B. Characteristics of the ammonium ion adsorption from wastewater by the activated carbon obtained from waste tire / R. B. Ghising, V. K. Jha // *Journal of Nepal Chemical Society*. – 2022. – V. 43. No. 1. – P. 17-27. doi: 10.3126/jncs.v43i1.46998
60. Gupta V. K. Removal of ammonium ions from wastewater. A short re view in development of efficient methods / V. K. Gupta [et al.] // *Global Journal of Environmental Science and Management*. – 2015. – Vol. 1, No. 2. – P. 149-158. <https://doi.org/10.7508/gjesm.2015.02.007>.
61. Hamdaoui, O. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters / O. Hamdaoui, E. Naffrechoux // *Journal of Hazardous Materials*. – 2007. – Vol. 147. No. 1–2. – P. 381-394. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.021>
62. Ho, Y. S. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents / Y. S. Ho, G. A. McKay // *Process Safety and Environmental Protection*. – 1998. – Vol. 76, No. 4. – P. 332-340. DOI: 10.1205/095758298529696.
63. Islamuddin, A. I. Treatment of Domestic Wastewater by Natural Adsorbents Using Multimedia Filter Technology / A. I. Islamuddin, N. Ali, Y. Jamal //

International Journal of Emerging Technologies in Engineering Research (IJETER). – 2016. – Vol. 4, No. 4. – P. 164-167.

64. Ji, X. D. Simultaneous immobilization of ammonium and phosphate from aqueous solution using zeolites synthesized from fly ashes / X. D. Ji [et al.] // *Water Science & Technology*. – 2013. – Vol. 67, No. 6. – P. 1324-1331. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.690>.
65. Juan, R. Ion exchange uptake of ammonium in wastewater from a sewage treatment plant by zeolitic materials from fly ash / R. Juan [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 161, No. 2-3. – P. 781-786. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.025>.
66. Kalló, D. Applications of Natural Zeolites in Water and Wastewater Treatment / D. Kalló // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2001. – Vol. 45, No. 1. – P. 519-550 <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.15>
67. Karadag, D. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite / D. Karadag [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – V. 136, No. 3. – P. 604-609. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.042
68. Korotkova, T. G. Determination of the hazard class of ash-and-slag from a thermal power plant accumulated on ash dumps under the scheme hydraulic ash removal / T. G. Korotkova [et al.] // *Int. J. Mechanical Eng. Technol. (IJMET)*. – 2018. – V. 9, No 10. – P. 715-723. <https://www.elibrary.ru/yloqpr>
69. Korotkova, T. G. Studying the Efficiency of Treatment Model Mixtures of Petroleum Products with the Modified Sorbent Made of Ash-and-Slag During Dynamic Sorption / T. G. Korotkova [et al.] // *Journal of Ecological Engineering (JEE)*. – 2019. – Vol. 20, No. 11. – P. 202-209. DOI: <https://doi.org/10.12911/22998993/113582>
70. Korotkova, T. G. The study of water quality of river flowing within the city using quantitative chemical and microbiological analyses / T. G. Korotkova [et al.] // *Pollution Research*. – 2019. – V. 38, No. 1. – P. 228-233.
71. Kulkarni, S. J. Removal of organic matter from domestic waste water by adsorption / S. J. Kulkarni // *International Journal of Science, Engineering and*

Technology Research (IJSETR). – 2013. – Vol. 2, No. 10. – P. 1836-1839.

72. Lebedynets, M. Adsorption of Ammonium Ions onto a Natural Zeolite: Transcarpathian Clinoptilolite / M. Lebedynets [et al.] // Adsorption Science & Technology. – 2004. – V. 22, No. 9. – P. 731-741. DOI: 10.1260/0263617043026541
73. Leszczyński, J. Removal of ammonium ions from aqueous solutions using weathered halloysite / J. Leszczyński // Materials. – 2021. – V. 14. Article No. 4359. DOI: 10.3390/ma14164359
74. Luttah, I. Removal of endosulfan from water by municipal waste incineration fly ash based geopolymers: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics / I. Luttah [et al.] // Front. Environ. Chem. – 2023. – Vol. 4. 1164372. <https://doi.org/10.3389/fenvc.2023.1164372>
75. Lv, P. Hydrothermal synthesis of sodalite-type N-A-S-H from fly ash to remove ammonium and phosphorus from water / P. Lv [et al.] // Materials. – 2021. – Vol. 14, No. 11. – P. 2741. <https://doi.org/10.3390/ma14112741>.
76. Mapira, J. River pollution in the city of Mutare (Zimbabwe) and its implications for sustainable development / J. Mapira // Journal of Sustainable Development in Africa. – 2011. – Vol. 13, No. 6. – P. 181-194.
77. Mažeikiene, A. Removal of nitrates and ammonium ions from water using natural sorbent zeolite (clinoptilolite) / A. Mažeikiene [et al.] // Journal of Environmental Engineering and Landscape Management. – 2008. – V. 16. No. 1. – P. 38-44. DOI: 10.3846/1648-6897.2008.16.38-44
78. Mishra, B. K. Assessment of Bagmati river pollution in Kathmandu Valley: Scenario-based modeling and analysis for sustainable urban development / B. K. Mishra [et al.] // Sustainability of Water Quality and Ecology. – 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.swaqe.2017.06.001>
79. Misra, A. K. A River about to Die: Yamuna / A. K. Misra // J. Water Resource and Protection. – 2010. 2. – P. 489-500. doi:10.4236/jwarp.2010.25056
80. Musah, M. Adsorption kinetics and isotherm models: A review / M. Musah [et al.] // Caliphate J. Sci. Technol (CaJoST). – 2022. No. 1. – P. 20-26.

<https://dx.doi.org/10.4314/cajost.v4i1.3>

81. Nguyen, K. D. Coal fly ash-slag and slag-based geopolymer as an absorbent for the removal of methylene blue in wastewater / K. D. Nguyen [et al.] // *Science & Technology Development Journal*. – 2022. – Vol. 25, No. 1. – P. 2215-2223. <https://doi.org/10.32508/stdj.v25i1.3421>
82. Otal, E. Ammonium ion adsorption and settleability improvement achieved in a synthetic zeolite-amended activated sludge / E. Otal [et al.] // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2013. – Vol. 21, No. 9. – P. 1062–1068. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(13\)60566-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(13)60566-2).
83. Olasehinde, E. F. Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic studies of methylene blue dye removal using *Raphia taedigera* seed activated carbon / E. F. Olasehinde, S. M. Abegunde, M. A. Adebayo // *Caspian J. Environ. Sci.* – 2020. – V. 18, No. 4. – P. 329-344 <https://doi.org/10.22124/cjes.2020.4279>
84. Owa, F. W. Water pollution: sources, effects, control and management / F. W. Owa // *International Letters of Natural Sciences*. – 2014. No. 3. – P. 1-6.
85. Pangarkar, B. L. 4-picoline adsorption from aqueous solution by using baggage fly ash (BFA): Parametric, kinetic and thermodynamic aspects / B. L. Pangarkar [et al.] // *Water Practice and Technology*. – (2022) 17 (11): 2386-2395. <https://doi.org/10.2166/wpt.2022.128>
86. Pathak, P. Determination of distribution coefficient: a critical review / P. Pathak [et al.] // *Int. J. Environment and Waste Management*. – 2014. – Vol. 14, No. 1. – P. 27-64. DOI:10.1504/IJEWM.2014.062980
87. Popovic, N. Z. Application of the Water Pollution Index in the Assessment of the Ecological Status of Rivers: A Case Study of the Sava River, Serbia / N. Z. Popovic [et al.] // *Acta Zoologica Bulgarica*. – 2016. – Vol. 68. No. 1. – P. 97-102.
88. Qu, X. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment / X. Qu, P. J. J. Alvarez, Q. Li // *Water Research*. – 2013. – Vol. 47, No. 12. – P. 3931-3946. DOI: 10.1016/j.watres.2012.09.058
89. Rai, B. Pollution and Conservation of Ganga River in Modern India / B. Rai //

International Journal of Scientific and Research Publications. – 2013. – Vol. 3, No. 4.

90. Reynolds, W. D. Evaluation of distribution coefficients for the prediction of strontium and cesium migration in a uniform sand / W. D. Reynolds, R. W. Gillham, J. A. Cherry // Canadian Geotechnical Journal. – 1982. – 19(1):92-103 DOI:10.1139/t82-008
91. Runtti, H. Removal of ammonium ions from aqueous solutions using alkali-activated analcime as sorbent / H. Runtti [et al.] // ChemEngineering. – 2023. – Vol. 7, No. 5. <https://doi.org/10.3390/chemengineering7010005>.
92. Sanas, M. M. V. Fly Ash using in Waste Water Treatment / M. M. V. Sanas, S. M. Gawande // International Journal of Emerging Engineering Research and Technology. – 2016. – Vol. 4, No. 6. – P. 11-14. <http://www.ijeert.org/pdf/v4-i6/2.pdf>
93. Şeker, S. Determination of Copper (Cu) Levels for Rivers in Tunceli, Turkey / S. Şeker, B. Kutlu // World Environment. – 2014. – Vol. 4, No. 4. – P. 168–171. DOI: 10.5923/j.env.20140404.02
94. Seruga, P. Removal of Ammonia from the Municipal Waste Treatment Effluents using Natural Minerals / P. Seruga [et al.] // Molecules. – 2019. – 24, 3633; doi:10.3390/molecules24203633
95. Singh, P. Domestic waste water treatment using fly ash alone or in combined form / P. Singh [et al.] // IOSR Journal of Electrical and Electronics Engineering. – 2016. – Vol. 11, No. 3. – P. 34-39. DOI: 10.9790/1676-1103033439
96. Sunny, N. Filtration of Wastewater using Natural Adsorbents / N. Sunny [et al.] // International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET). – 2019. – Vol. 06, No. 04. – P. 4397-4400.
97. Tang, H. Removal of ammonium from swine wastewater using synthesized zeolite from fly ash / H. Tang [et al.] // Sustainability. – 2020. – Vol. 12. No. 8. – P. 3423. <https://doi.org/10.3390/su12083423>.
98. Taherian, M. Distribution coefficient of nickel on alluvium soil of anarak nu-

- clear repository in iran / M. Taherian [et al.] // J. Nuclear Research and Applications. – 2022. – Vol. 2. No 3. – P. 34-41. <https://doi.org/10.24200/jon.2022.1025>
99. Tilaki, R. A. D. Removal of ammonium ions from water by raw and alkali activated bentonite / R. A. D. Tilaki // ICAMS 2012 – 4th International Conference on Advanced Materials and Systems [Internet resource] https://icams.ro/icamsresurse/2012/proceedings/IV_Environment_02.pdf (Accessed: 25.10.2023).
 100. Uğurlu, M. Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis / M. Uğurlu, M. H. Karaoğlu // Microporous and Mesoporous Materials. – 2011. – Vol. 139, No. 1-3. – P. 173-178. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.039>
 101. Usman, M. O. A review of adsorption techniques for removal of phosphates from wastewater / M. O. Usman [et al.] // Water Science & Technology. – 2022. – Vol. 86, No. 12. – 3113-3132 DOI: 10.2166/wst.2022.382
 102. Vaičiukynienė, D. Removal of ammonium ion from aqueous solutions by using unmodified and H₂O₂-modified zeolitic waste / D. Vaičiukynienė [et al.] // Scientific Reports. – 2020. – V. 10. Article No. 352. DOI: 10.1038/s41598-019-55906-0
 103. Wang, J. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving method / J. Wang, X. Guo // Journal of Hazardous Materials. – 2020. – Vol. 390. – P. 122-156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.
 104. Wu, D. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from fly ash as influenced by salt treatment / D. Wu [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. – 304(2). – P. 300-306. DOI:10.1016/j.jcis.2006.09.011
 105. Yan, B. Water Quality Evaluation and Variation Trend Analysis of Rivers Upstream of the Dahuofang Reservoir in China / B. Yan [et al.] // Water. – 2022. 14. – P. 1398. <https://doi.org/10.3390/w14091398>
 106. Yao, Y. Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from

anaerobically digested sugar beet tailings / Y. Yao [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – Vol. 190, No. 1-3. – P. 501-507. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.03.083

107. Yuliani, G. Preparation of zeolite from coal fly ash and its adsorption-desorption behavior on ammonium ion in aqueous solution / G. Yuliani [et al.] // *Journal of Engineering Science and Technology*. – 2020. – Vol. 15, No. 2. – P. 982-990.
108. Yuliani, G. Adsorption-desorption properties of ammonium ion on zeolite bottom ash in aqueous solution / G. Yuliani [et al.] // *Proceedings of the 7th Mathematics, Science, and Computer Science Education International Seminar*. Bandung, West Java, Indonesia. – 2019. <https://doi.org/10.4108/eai.12-10-2019.2296462>.
109. Zhang, B. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from coal fly ash as influenced by acid treatment / B. Zhang [et al.] // *Journal of Environmental Sciences*. – 2007. – Vol. 19, No. 5. – P. 540-545. DOI: 10.1016/s1001-0742(07)60090-4
110. Zhang, K. Synthesis of zeolite from fly ash and its adsorption of phosphorus in wastewater / K. Zhang [et al.] // *Green Processing and Synthesis*. – 2021. – Vol. 10 (1). 349-360 <https://doi.org/10.1515/gps-2021-0032>
111. Zhang, L. Y. Sorption characteristics and mechanisms of ammonium by coal by-products: slag, honeycomb-cinder and coal gangue / L. Y. Zhang [et al.] // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – 2013. – Vol. 10. – P. 1309-1318. <https://doi.org/10.1007/s13762-012-0168-x>
112. Zhang, M. Ammonium removal from aqueous solution by zeolites synthesized from low-calcium and high-calcium fly ashes / M. Zhang [et al.] // *Desalination*. – 2011. – Vol. 277, No. 1-3. – P. 46-53. DOI: 10.1016/j.desal.2011.03.085
113. Zhao, Y. Adsorption of low-concentration ammonia nitrogen from water on alkali-modified coal fly ash: characterization and mechanism / Y. Zhao [et al.] // *Water*. – 2023. – Vol. 15, No. 5. – P. 956. <https://doi.org/10.3390/w15050956>

114. Zhou, L. The Impact of Human Activities on River Pollution and Health-Related Quality of Life Evidence from Ghana / L. Zhou // Sustainability. – 2022. – 14. 13120. [https://doi.org/ 10.3390/su142013120](https://doi.org/10.3390/su142013120)

Официальные сайты

115. Доклады Министерства природных ресурсов Краснодарского края «О состоянии природопользования и об охране окружающей среды Краснодарского края» (2010–2017 гг.). <http://www.mprkk.ru/ob-okruzhayuschej-srede/o-sostoyanii-okruzhayuschej-sredyi/ezhegodnyij-doklad-o-sostoyanii-prirodopolzovaniya-i-ohrane-okruzhayuschej-sredyi-krasnodarskogo-kрая/> (дата обращения: 15.05.2024).
116. Официальный сайт Министерства природных ресурсов и экологии Ростовской области URL: <http://минприродыро.рф/projects/19/> (дата обращения: 15.05.2024).
117. Официальный сайт Правительства Республики Коми. URL: https://gov.rkomi.ru/deyatelnost_pravitelstva/gosudarstvennyi-doklad-o-sostoyanii-okruzausei-sredy-respubliki-komi (дата обращения: 15.05.2024).
118. Официальный сайт Министерства природных ресурсов Краснодарского края. URL: <http://www.mprkk.ru/> (дата обращения: 15.05.2024).
119. Официальный сайт Министерства экологии, природопользования и лесного хозяйства Республики Саха (Якутия). URL: <https://minpriroda.sakha.gov.ru/gosdoklady-o-sostojanii-okruzhajuschej-sredy> (дата обращения: 15.05.2024).
120. Официальный сайт Министерства природных ресурсов и экологии Тверской области. URL: <https://xn--d1ahaoghfib6i.xn--80aaccp4ajwpkgbl4lpb.xn--plai/deyatelnost-iogv/napravleniya/> (дата обращения: 15.05.2024).
121. Официальный сайт Министерства природных ресурсов Хабаровского края URL: <https://mpr.khabkrai.ru/Deyatelnost/Ekologiya/Gosudarstvennyj-doklad-o-sostoyanii-i-ob-ohrane-okruzhayuschej-sredy-Habarovskogo-kрая/> (дата обращения: 15.05.2024).

122. Официальный сайт Управления природных ресурсов и особо охраняемых природных территорий. URL: https://dproos.nso.ru/inoe/gos_doklad/Pages/default.aspx (дата обращения: 15.05.2022).
123. Официальный портал Республики Тыва. URL: <http://gov.tuva.ru/content/1418/> (дата обращения: 15.05.2024).
124. Официальный сайт Министерства природных ресурсов и экологии Омской области. URL: <http://mpr.omskportal.ru/ru/RegionalPublicAuthorities/executivelist/MPR/otraslevaya-informaciya/Ypravleniya/Esobezopasnost/doklad-ob-eko-sityacii.html> (дата обращения: 15.05.2024).
125. Официальный сайт Департамента Смоленской области по природным ресурсам и экологии. URL: <http://prirod.admin-smolensk.ru/doklad-o-sostoyanii-i-ohrane-okruzhayuschej-sredy-v-smolenskoj-oblasti/> (дата обращения: 15.05.2024).
126. Официальный портал органов власти Калужской области. Министерство природных ресурсов и экологии Калужской области. URL: <http://admoblkaluga.ru/sub/ecology/OOC/> (дата обращения: 15.05.2024).
127. Официальный сайт Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации. URL: http://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/ (дата обращения: 15.05.2024).
128. «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2016 году» Государственный доклад. Официальный сайт Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации. URL: http://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/ (дата обращения: 15.05.2024).
129. Общество с ограниченной ответственностью «Альфа-фильтр» ООО «Альфа-фильтр» https://alfa-filter.ru/nashi_rekvizity (дата обращения: 15.05.2024).

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А
Радиологический анализ образцов золошлаковых отходов
Новочеркасской ГРЭС



Общество с ограниченной ответственностью "РусИнтеКо" (ООО РусИнтеКо")

Адрес юридический местонахождения по уставу: РФ, г. Краснодар, ул. Новокузнецкая, д. 39

Адрес фактического местонахождения: РФ, г. Краснодар, ул. Новокузнецкая, д. 43

телефон: 8-861-204-04-02 e-mail: mail@rusinteko.ru сайт: www.rusinteko.ru rusinteko.rf

Испытательный лабораторный центр ООО "РусИнтеКо"

Место осуществления лабораторной деятельности:

350015, РОССИЯ, Краснодарский край, г. Краснодар, ул. Новокузнецкая, д. 39

350015, РОССИЯ, Краснодарский край, г. Краснодар, ул. Коммунаров, д. 192,

помещение 1101 (нежилые помещения второго этажа № 2, 8, 9, 10, 6/2)

350015, РОССИЯ, Краснодарский край, г. Краснодар, ул. Новокузнецкая, д. 43,

помещение 15, помещение 16. Телефон: 8-861-204-04-02 e-mail: ilc@rusinteko.ru

Уникальный номер записи об аккредитации в реестре аккредитованных лиц: РОСС RU.0001.518712

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель ИЛЦ

ООО "РусИнтеКо"



Р.В. Тестенко

17.07.2023

Для документов
Испытательного
лабораторного
центра

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ
№ 173/2023-К-1 от 17.07.2023

Наименование образцов (проб) испытаний	Отход (золошлак)
Информация о заказчике:	
наименование	Заколокина Алина Маратовна (ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»)
адрес местонахождения по уставу	-
адрес фактического местонахождения	-
ИНН	-
контактные данные	korotkova1964@mail.ru
Дата и время (при необходимости) отбора образцов (проб)	14.07.2023
Место отбора образцов (проб)	Ростовская область, п. Донской, Новочеркасская ГРЭС.
Информация об отборе образцов (проб)	Предоставлена заказчиком
Дата и время (при необходимости) получения образцов (проб)	14.07.2023
Дата и время (при необходимости) проведения испытаний	17.07.2023

ОТБОР ОБРАЗЦОВ (ПРОБ) ПРОИЗВЕДЁН В СООТВЕТСТВИИ С ТРЕБОВАНИЯМИ

Обозначение документа	Наименование документа
ГОСТ 17.4.4.02	Охрана природы (ССОП). Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа
ПНД Ф 12.1:2.2:2.2.3:3.2-03 (Издание 2014г.)	Методические рекомендации. Отбор проб почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, шламов промышленных сточных вод, отходов производства и потребления

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЪЗУЕМЫЕ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ

Обозначение документа	Наименование документа
-	Методика измерения активности радионуклидов с использованием сцинтилляционного гамма-спектрометра с программным обеспечением "Прогресс"

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

Дата	Температура воздуха (t), °С	Атмосферное давление (Р), кПа	Относительная влажность воздуха (φ), %
17.07.2023	23,0	101,2	34

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

Лабораторный номер пробы	Место отборы пробы	Удельная активность ЕРН и ¹³⁷ Cs, погрешность (неопределенность) Δ, Бк/кг							
		Калий ⁴⁰ K *	±Δ	Цезий ¹³⁷ Cs *	±Δ	Радий ²²⁶ Ra *	±Δ	Торий ²³² Th *	±Δ
173	Новочеркасская ГРЭС	737,1	131,3	< 6	-	95,32	12,87	59,45	10,04

*- результат единичного измерения

ЗАЯВЛЕНИЯ

1. Испытательный лабораторный центр ООО "РусИнтеКо" и его структурные подразделения не осуществляли отбор образцов (проб), указанных в настоящем протоколе, и не несут ответственности за стадию отбора образцов (проб) и информацию, предоставленную заказчиком.
2. Дополнений, отклонений или исключений из методик, используемых при испытаниях, допущено не было.
3. Результаты испытаний, указанные в настоящем протоколе, относятся только к образцам (пробам), прошедшим испытания.
4. Настоящий протокол не должен быть воспроизведен не в полном объеме без разрешения лица испытательного лабораторного центра ООО "РусИнтеКо", уполномоченного на утверждение протокола испытаний.

Конец протокола испытаний

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Протоколы по количественному химическому и микробиологическому анализам состояния р. Кубань



Общество с ограниченной ответственностью «Аналитическая лаборатория Кубани»

350033, Краснодарский край, город Краснодар, улица им Чехова, 17
 Номер телефона: 8 (861) 240-00-76, 8 (861) 240-00-83;
 Электронная почта: alk417@mail.ru
 ИНН/КПП: 2309138030/230901001
 р/с: 40702810500260000684
 в КБ «Кубань Кредит» ООО, г. Краснодар
 к/с: 30101810200000000722; БИК: 040349722

Аналитическая лаборатория

Общества с ограниченной ответственностью "Аналитическая лаборатория Кубани"

Адрес места осуществления деятельности: 350033, РОССИЯ, Краснодарский край, Краснодар,
 ул. им Чехова, д. 17, литер Д2, мансардный этаж, помещения 1, 1/1, 1/3, 1/4, 1/5, 1/6
 Номер телефона: 8 (861) 240-00-76, 8 (861) 240-00-83; эл. почта: alk417@mail.ru



УТВЕРЖДАЮ
 Заведующий Аналитической лабораторией
 ООО «Аналитическая лаборатория Кубани»
 С.А. Бушумов
 «16» июля 2021 г.

ПРОТОКОЛ ИССЛЕДОВАНИЙ № В-16/07/1 от 16.07.2021

Наименование Заказчика	Заколюкина Алина Маратовна
Адрес юридический	-
Адрес фактический	-
ИНН Заказчика	-
Основание проведения исследований	Заявка на выполнение исследований № В-11/07/1 от 11.07.2021
Нормативная документация на метод отбора проб	ГОСТ 31861-2012
Наименование объекта	Вода природная (поверхностная)
Место отбора проб	р. Кубань
Точки отбора проб	T.1 Проба № 1 T.2 Проба № 2 T.3 Проба № 3 T.4 Проба № 4 T.5 Проба № 4 T.6 Проба № 4 T.7 Проба № 4 T.8 Проба № 8 T.9 Проба № 9 T.10 Проба № 10
Дата отбора проб	11.07.2021
Дата поступления проб	11.07.2021
Дата выполнения исследований	11.07.2021-16.07.2021

Дата проведения исследований	Номер помещения	Условия проведения исследований (испытаний) измерений				
		Температура, °C	Давление, кПа	Относительная влажность, %	Частота переменного тока, Гц	Напряжение в сети, В
11.07.2021	1/3 (комната 3)	22,6	100,1	48	49,99	219,8
11.07.2021	1/3 (комната 1)	22,8	99,9	46	49,99	218,6
12.07.2021	1/3 (комната 3)	22,8	100,2	47	49,99	224,2
12.07.2021	1/3 (комната 1)	22,6	100,0	49	50,00	220,6
13.07.2021	1/3 (комната 1)	22,9	100,1	48	50,01	228,1
11.07.2021	1	20,6	100,1	48	50,09	220,7
12.07.2021	1	21,4	100,2	46	50,13	220,7
13.07.2021	1	20,8	100,1	47	50,217	220,6
14.07.2021	1	20,9	100,7	46	50,10	220,7
15.07.2021	1	20,5	100,4	48	50,06	220,8
16.07.2021	1	20,7	101,3	47	50,13	221,3

Результаты микробиологических исследований*

№ п/п	Показатель	Единица измерения	Результат исследований										НД на метод исследований
			T.1	T.2	T.3	T.4	T.5	T.6	T.7	T.8	T.9	T.10	
1	Общие колиформные бактерии (ОКБ)	КОЕ/100 мл	11	120	1,7·10 ³	2,2·10 ³	3,0·10 ³	9,1·10 ⁶	2,2·10 ⁵	5,6·10 ⁴	1,2·10 ⁴	8,6·10 ³	МУК 4.2.1884-04
2	Термотолерантные колиформные бактерии (ТКБ)	КОЕ/100 мл	не обнаружены	12	1,0·10 ³	1,2·10 ³	6,3·10 ²	5,1·10 ⁶	8,3·10 ⁴	3,2·10 ⁴	9,9·10 ³	3,9·10 ³	МУК 4.2.1884-04
3	Колифаги	БОЕ/100 мл	не обнаружены	не обнаружены	14	32	78	6840	520	306	107	68	МУК 4.2.1884-04

* Лицензия на работу с ПБА III и IV группы патогенности № 23.КК.08.001.Л1.0000003.02.14 от 03.02.2014 г.

Результаты физико-химических исследований

№ п/п	Показатель	Единица измерения	Результат исследований ± погрешность (расширенная неопределенность), P=0,95										НД на метод исследований
			T.1	T.2	T.3	T.4	T.5	T.6	T.7	T.8	T.9	T.10	
1	Хлориды	мг/дм ³	12±2	13±2	14±2	14±2	39±5	47±6	42±5	35±4	32±4	15±2	ПНД Ф 14.1.2.3.96-97
2	Аммоний- ион	мг/дм ³	0,07±0,02	0,07±0,02	0,12±0,04	0,12±0,04	0,58±0,17	1,9±0,5	1,1±0,3	0,89±0,27	0,77±0,23	0,60±0,18	ПНД Ф 14.1.2.4.262-10
3	Азот нитритный	мг/дм ³	0,02±0,01	0,03±0,01	0,03±0,01	0,03±0,01	0,09±0,01	0,32±0,04	0,15±0,02	0,09±0,01	0,07±0,01	0,06±0,01	РД 52.24.381-2006
4	Азот нитратный	мг/дм ³	0,52±0,07	0,71±0,09	0,86±0,11	0,91±0,12	1,4±0,2	0,64±0,18	1,1±0,1	0,48±0,11	0,41±0,10	0,65±0,08	РД 52.24.528-2012
5	Химическое потребление кислорода (ХПК)	мгО ₂ /дм ³	5,6±1,7	19±4	23±5	55±11	118±24	221±44	109±22	44±9	26±5	16,0±3,2	ПНД Ф 14.1.2.3.100-97
6	Био- химическое потребление кислорода (БПК ₅)	мгО ₂ /дм ³	2,8±0,4	3,0±0,4	3,6±0,5	3,5±0,5	4,9±0,7	218±28	88±12	44±5	35±4	19±2	РД 52.24.420-2006
7	Нефте- продукты	мг/дм ³	0,15±0,05	0,21±0,07	0,36±0,12	0,79±0,27	0,44±0,15	0,42±0,14	0,36±0,12	0,24±0,08	0,17±0,06	0,28±0,10	РД 52.24.476-2007
8	Железо общее	мг/дм ³	0,28±0,06	0,38±0,08	0,55±0,13	0,46±0,11	0,40±0,10	2,2±0,4	0,89±0,15	0,69±0,10	0,56±0,07	0,39±0,09	РД 52.24.358-2006
9	Фосфаты	мг/дм ³	0,05±0,01	0,32±0,06	0,8±0,2	0,7±0,1	0,6±0,1	0,32±0,04	0,29±0,04	0,18±0,03	0,15±0,02	0,08±0,02	РД 52.24.382-2006
10	Взвешенные вещества	мг/дм ³	15±2	13±2	14±2	13±2	14±2	59±5	36±4	25±3	16±2	14±2	ПНД Ф 14.1.2.4.254-09
11	Сульфаты	мг/дм ³	85±13	88±13	90±14	91±14	104±16	55±8	120±18	106±16	92±14	118±18	РД 52.24.405-2005

Результаты относятся только к объектам, прошедшим исследования.

Протокол оформил: химик Маковская А.Ю.

КОНЕЦ ПРОТОКОЛА ИССЛЕДОВАНИЙ

Страница 3 из 3 протокола № В-16/07/1 от 16.07.2021

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Расчетные данные по изотермам Ленгмюра, Френдлиха, Еловича, Темкина и Дубинина–Радужкевича для раствора ионы аммония – прокаленный сорбент

C_e , мг/дм ³	Изотерма Ленгмюра				Изотерма Фрейндлиха			
	A_e , мг/г	C_0 , мг/дм ³	K_d , дм ³ /г	E , %	A_e , мг/г	C_0 , мг/дм ³	K_d , дм ³ /г	E , %
Масса прокаленного сорбента 1 г								
3,5	0,0729	4,92	0,0208	29,62	0,0957	5,38	0,0274	35,60
4	0,0826	5,61	0,0206	29,43	0,1036	6,03	0,0259	34,35
5	0,1014	6,98	0,0203	29,06	0,1182	7,31	0,0236	32,32
6	0,1195	8,33	0,0199	28,69	0,1316	8,57	0,0219	30,71
7	0,1370	9,67	0,0196	28,33	0,1442	9,81	0,0206	29,38
8	0,1538	11,00	0,0192	27,98	0,1560	11,04	0,0195	28,26
9	0,1702	12,31	0,0189	27,64	0,1672	12,25	0,0186	27,29
10	0,1860	13,62	0,0186	27,31	0,1780	13,46	0,0178	26,45
12	0,2160	16,20	0,0180	26,67	0,1982	15,84	0,0165	25,02
14	0,2442	18,74	0,0174	26,06	0,2171	18,20	0,0155	23,85
16	0,2707	21,25	0,0169	25,47	0,2349	20,54	0,0147	22,87
18	0,2956	23,73	0,0164	24,92	0,2518	22,85	0,0140	22,03
20	0,3192	26,18	0,0160	24,38	0,2679	25,16	0,0134	21,30
25	0,3725	32,20	0,0149	23,14	0,3057	30,86	0,0122	19,81
30	0,4193	38,08	0,0140	22,02	0,3404	36,50	0,0113	18,65
35	0,4605	43,86	0,0132	21,00	0,3728	42,10	0,0107	17,71
40	0,4973	49,54	0,0124	20,07	0,4034	47,66	0,0101	16,93
45	0,5301	55,15	0,0118	19,23	0,4325	53,19	0,0096	16,26
50	0,5597	60,69	0,0112	18,45	0,4602	58,70	0,0092	15,68
55	0,5865	66,17	0,0107	17,73	0,4869	64,18	0,0089	15,17
100	0,7475	113,94	0,0075	13,12	0,6929	112,85	0,0069	12,28
150	0,8417	165,32	0,0056	10,18	0,8804	166,09	0,0059	10,60
200	0,8983	215,94	0,0045	8,32	1,0433	218,84	0,0052	9,53
250	0,9360	266,19	0,0037	7,03	1,1902	271,27	0,0048	8,78
290	0,9582	306,23	0,0033	6,26	1,2992	313,05	0,0045	8,30
Масса прокаленного сорбента 2 г								
2,2	0,0592	4,52	0,0269	52,35	0,0959	5,99	0,0436	64,03
3	0,0792	6,11	0,0264	51,86	0,1131	7,46	0,0377	60,62
3,5	0,0913	7,08	0,0261	51,56	0,1228	8,34	0,0351	58,88
4	0,1031	8,04	0,0258	51,26	0,1318	9,19	0,0329	57,36
5	0,1258	9,93	0,0252	50,68	0,1484	10,83	0,0297	54,78
6	0,1476	11,78	0,0246	50,10	0,1635	12,42	0,0272	52,66
7	0,1684	13,59	0,0241	49,55	0,1774	13,95	0,0253	50,85
8	0,1883	15,37	0,0235	49,00	0,1904	15,46	0,0238	49,29

C_e , мг/дм ³	Изотерма Ленгмюра				Изотерма Фрейндлиха			
	A_e , мг/г	C_0 , мг/дм ³	K_d , дм ³ /г	E , %	A_e , мг/г	C_0 , мг/дм ³	K_d , дм ³ /г	E , %
9	0,2073	17,11	0,0230	48,46	0,2027	16,93	0,0225	47,91
10	0,2255	18,82	0,0226	47,94	0,2144	18,37	0,0214	46,68
12	0,2599	22,15	0,0217	46,92	0,2362	21,21	0,0197	44,56
14	0,2916	25,38	0,0208	45,95	0,2564	23,97	0,0183	42,78
16	0,3209	28,51	0,0201	45,02	0,2752	26,68	0,0172	41,25
18	0,3482	31,56	0,0193	44,12	0,2930	29,35	0,0163	39,92
20	0,3735	34,54	0,0187	43,26	0,3098	31,99	0,0155	38,74
25	0,4300	41,69	0,0172	41,25	0,3488	38,45	0,0140	36,29
30	0,4781	48,52	0,0159	39,42	0,3843	44,77	0,0128	34,34
35	0,5197	55,08	0,0148	37,74	0,4171	50,98	0,0119	32,73
40	0,5559	61,43	0,0139	36,20	0,4478	57,10	0,0112	31,37
45	0,5878	67,60	0,0131	34,78	0,4767	63,16	0,0106	30,19
50	0,6161	73,63	0,0123	33,47	0,5041	69,15	0,0101	29,16
55	0,6413	79,54	0,0117	32,25	0,5303	75,10	0,0096	28,25
60	0,6640	85,35	0,0111	31,12	0,5554	81,00	0,0093	27,43
65	0,6845	91,06	0,0105	30,07	0,5795	86,86	0,0089	26,69
70	0,7031	96,71	0,0100	29,08	0,6028	92,69	0,0086	26,01
75	0,7200	102,28	0,0096	28,16	0,6253	98,49	0,0083	25,39
80	0,7355	107,80	0,0092	27,29	0,6471	104,26	0,0081	24,83
85	0,7497	113,27	0,0088	26,48	0,6683	110,01	0,0079	24,30
90	0,7629	118,69	0,0085	25,71	0,6889	115,73	0,0077	23,81
95	0,7750	124,08	0,0082	24,98	0,7089	121,44	0,0075	23,35
100	0,7863	129,43	0,0079	24,30	0,7285	127,12	0,0073	22,92
120	0,8242	150,54	0,0069	21,90	0,8026	149,68	0,0067	21,45
130	0,8398	160,96	0,0065	20,87	0,8375	160,87	0,0064	20,82
140	0,8537	171,31	0,0061	19,93	0,8711	172,01	0,0062	20,26
150	0,8660	181,61	0,0058	19,08	0,9036	183,11	0,0060	19,74
160	0,8772	191,85	0,0055	18,29	0,9351	194,17	0,0058	19,26
170	0,8872	202,05	0,0052	17,56	0,9657	205,19	0,0057	18,83
180	0,8963	212,21	0,0050	16,90	0,9955	216,18	0,0055	18,42
190	0,9047	222,34	0,0048	16,28	1,0245	227,14	0,0054	18,04
200	0,9123	232,44	0,0046	15,70	1,0528	238,06	0,0053	17,69
225	0,9288	257,60	0,0041	14,42	1,1208	265,28	0,0050	16,90
240	0,9373	272,64	0,0039	13,75	1,1599	281,54	0,0048	16,48
250	0,9425	282,64	0,0038	13,34	1,1853	292,35	0,0047	16,22
260	0,9473	292,63	0,0036	12,95	1,2103	303,15	0,0047	15,97
270	0,9518	302,61	0,0035	12,58	1,2348	313,93	0,0046	15,73
Масса прокаленного сорбента 5 г								
0,5	0,0529	5,77	0,1059	91,77	0,1203	12,51	0,2407	96,20

C_e , мг/дм ³	Изотерма Ленгмюра				Изотерма Фрейндлиха			
	A_e , мг/г	C_0 , мг/дм ³	K_d , дм ³ /г	E , %	A_e , мг/г	C_0 , мг/дм ³	K_d , дм ³ /г	E , %
1	0,1013	11,08	0,1013	91,43	0,1596	16,91	0,1596	94,39
3	0,2590	28,75	0,0863	90,09	0,2497	27,82	0,0832	89,76
4	0,3216	35,96	0,0804	89,44	0,2807	31,87	0,0702	88,08
5	0,3761	42,36	0,0752	88,79	0,3075	35,49	0,0615	86,63
6	0,4241	48,10	0,0707	88,16	0,3312	38,81	0,0552	85,32
7	0,4665	53,30	0,0666	87,53	0,3526	41,91	0,0504	84,14
8	0,5044	58,04	0,0631	86,91	0,3723	44,83	0,0465	83,06
9	0,5384	62,39	0,0598	86,30	0,3907	47,61	0,0434	82,05
10	0,5691	66,40	0,0569	85,70	0,4078	50,27	0,0408	81,11
12	0,6223	73,63	0,0519	84,53	0,4392	55,32	0,0366	79,40
14	0,6669	79,98	0,0476	83,38	0,4677	60,06	0,0334	77,87
16	0,7047	85,66	0,0440	82,27	0,4938	64,57	0,0309	76,48
18	0,7372	90,81	0,0410	81,18	0,5181	68,90	0,0288	75,20
20	0,7655	95,54	0,0383	80,12	0,5408	73,07	0,0270	74,01
25	0,8222	105,96	0,0329	77,60	0,5923	82,97	0,0237	71,39
30	0,8650	114,98	0,0288	75,23	0,6380	92,28	0,0213	69,14
35	0,8983	123,06	0,0257	73,00	0,6793	101,16	0,0194	67,15
40	0,9251	130,49	0,0231	70,90	0,7173	109,71	0,0179	65,38
45	0,9470	137,43	0,0210	68,91	0,7526	117,98	0,0167	63,79
50	0,9654	144,01	0,0193	67,04	0,7856	126,03	0,0157	62,33
55	0,9809	150,30	0,0178	65,26	0,8167	133,89	0,0148	61,00
60	0,9942	156,38	0,0166	63,57	0,8462	141,58	0,0141	59,77
65	1,0058	162,29	0,0155	61,97	0,8742	149,13	0,0134	58,62
70	1,0159	168,05	0,0145	60,45	0,9010	156,56	0,0129	57,55
75	1,0248	173,69	0,0137	59,00	0,9267	163,87	0,0124	56,55
80	1,0328	179,23	0,0129	57,62	0,9514	171,09	0,0119	55,61
85	1,0399	184,69	0,0122	56,31	0,9752	178,21	0,0115	54,72
90	1,0463	190,08	0,0116	55,05	0,9981	185,26	0,0111	53,88
100	1,0574	200,68	0,0106	52,69	1,0419	199,13	0,0104	52,32
120	1,0745	221,37	0,0090	48,54	1,1222	226,15	0,0094	49,62
130	1,0812	231,54	0,0083	46,69	1,1594	239,37	0,0089	48,44
140	1,0870	241,61	0,0078	44,99	1,1950	252,41	0,0085	47,34
150	1,0921	251,62	0,0073	43,40	1,2290	265,31	0,0082	46,32
160	1,0966	261,56	0,0069	41,92	1,2618	278,08	0,0079	45,37
170	1,1006	271,46	0,0065	40,54	1,2933	290,73	0,0076	44,49
180	1,1042	281,31	0,0061	39,25	1,3238	303,27	0,0074	43,65
190	1,1074	291,12	0,0058	38,04	1,3533	315,72	0,0071	42,86
200	1,1103	300,91	0,0056	36,90	1,3819	328,07	0,0069	42,12

C_e , мг/дм ³	Изотерма Темкина				C_e , мг/дм ³	Изотерма Дубинина – Радужкевича			
	A_e , мг/г	C_0 , мг/дм ³	K_d , дм ³ /г	E , %		A_e , мг/г	C_0 , мг/дм ³	K_d , дм ³ /г	E , %
Масса прокаленного сорбента 1 г									
3,4	0,0062	3,49	0,0018	3,55	2	0,0004	1,99	0,0002	0,44
3,6	0,0184	3,93	0,0051	9,35	2,5	0,0041	2,56	0,0017	3,24
3,8	0,0299	4,36	0,0079	13,71	3	0,0159	3,29	0,0053	9,65
4,2	0,0512	5,18	0,0122	19,76	3,5	0,0376	4,22	0,0107	17,84
4,5	0,0659	5,77	0,0146	22,83	4	0,0678	5,32	0,0169	25,51
5	0,0883	6,72	0,0177	26,31	4,5	0,1031	6,52	0,0229	31,65
5,5	0,1086	7,62	0,0198	28,53	5	0,1406	7,76	0,0281	36,22
6	0,1272	8,48	0,0212	29,98	5,5	0,1778	9,00	0,0323	39,51
7	0,1600	10,13	0,0229	31,59	6	0,2134	10,21	0,0356	41,81
8	0,1885	11,69	0,0236	32,25	7	0,2771	12,47	0,0396	44,44
9	0,2135	13,18	0,0237	32,40	8	0,3299	14,52	0,0412	45,45
10	0,2360	14,62	0,0236	32,29	9	0,3728	16,36	0,0414	45,56
12	0,2748	17,37	0,0229	31,63	10	0,4074	18,05	0,0407	45,15
14	0,3077	20,01	0,0220	30,75	12	0,4584	21,05	0,0382	43,56
16	0,3361	22,56	0,0210	29,80	14	0,4929	23,72	0,0352	41,57
18	0,3612	25,04	0,0201	28,85	16	0,5170	26,18	0,0323	39,50
20	0,3836	27,47	0,0192	27,93	18	0,5344	28,51	0,0297	37,50
25	0,4312	33,37	0,0172	25,84	20	0,5474	30,75	0,0274	35,61
30	0,4700	39,10	0,0157	24,04	22	0,5572	32,92	0,0253	33,85
35	0,5028	44,70	0,0144	22,50	26	0,5709	37,16	0,0220	30,73
40	0,5313	50,22	0,0133	21,16	30	0,5798	41,29	0,0193	28,08
45	0,5564	55,67	0,0124	19,99	35	0,5870	46,39	0,0168	25,31
50	0,5788	61,07	0,0116	18,96	40	0,5918	51,43	0,0148	23,01
55	0,5991	66,43	0,0109	18,04	45	0,5951	56,45	0,0132	21,09
60	0,6176	71,75	0,0103	17,22	50	0,5975	61,44	0,0119	19,45
70	0,6505	82,30	0,0093	15,81	55	0,5993	66,43	0,0109	18,04
80	0,6789	92,77	0,0085	14,64	60	0,6006	71,41	0,0100	16,82
90	0,7040	103,17	0,0078	13,65	70	0,6025	81,34	0,0086	14,81
100	0,7264	113,52	0,0073	12,80	80	0,6038	91,27	0,0075	13,23
120	0,7653	134,09	0,0064	11,41	90	0,6046	101,18	0,0067	11,95
140	0,7981	154,55	0,0057	10,33	100	0,6053	111,09	0,0061	10,90
160	0,8265	174,91	0,0052	9,45	120	0,6061	130,91	0,0051	9,26
180	0,8516	195,21	0,0047	8,73	140	0,6065	150,71	0,0043	8,05
200	0,8741	215,46	0,0044	8,11	170	0,6070	180,42	0,0036	6,73
220	0,8944	235,66	0,0041	7,59	200	0,6072	210,12	0,0030	5,78
240	0,9129	255,83	0,0038	7,14	230	0,6074	239,82	0,0026	5,07
260	0,9300	275,97	0,0036	6,74	260	0,6075	269,52	0,0023	4,51

C_e , мг/дм ³	Изотерма Темкина				C_e , мг/дм ³	Изотерма Дубинина – Радускевича			
	A_e , мг/г	C_0 , мг/дм ³	K_d , дм ³ /г	E , %		A_e , мг/г	C_0 , мг/дм ³	K_d , дм ³ /г	E , %
290	0,9532	306,13	0,0033	6,23	290	0,6076	299,22	0,0021	4,06
Масса прокаленного сорбента 2 г									
2,2	0,0032	2,28	0,0014	5,53	1,2	0,0001	1,18	0,0001	0,43
2,3	0,0118	2,72	0,0051	17,29	1,4	0,0007	1,40	0,0005	2,12
2,4	0,0200	3,15	0,0083	25,42	1,6	0,0026	1,67	0,0016	6,27
2,5	0,0280	3,57	0,0112	31,34	1,8	0,0067	2,03	0,0037	13,12
2,6	0,0356	3,97	0,0137	35,83	2	0,0135	2,50	0,0068	21,65
2,7	0,0429	4,36	0,0159	39,34	2,2	0,0235	3,10	0,0107	30,38
2,8	0,0499	4,74	0,0178	42,14	2,4	0,0365	3,81	0,0152	38,29
3	0,0633	5,47	0,0211	46,29	2,6	0,0520	4,63	0,0200	44,96
3,2	0,0758	6,17	0,0237	49,18	2,8	0,0696	5,53	0,0249	50,36
3,4	0,0876	6,84	0,0258	51,27	3	0,0886	6,48	0,0295	54,67
3,6	0,0987	7,47	0,0274	52,81	3,2	0,1085	7,48	0,0339	58,07
3,8	0,1092	8,09	0,0287	53,98	3,4	0,1289	8,49	0,0379	60,75
4	0,1191	8,68	0,0298	54,87	3,6	0,1493	9,50	0,0415	62,87
4,5	0,1420	10,09	0,0316	56,30	3,8	0,1695	10,50	0,0446	64,55
5	0,1624	11,40	0,0325	57,01	4	0,1892	11,49	0,0473	65,89
5,5	0,1809	12,63	0,0329	57,32	4,5	0,2356	13,83	0,0524	68,13
6	0,1978	13,79	0,0330	57,37	5	0,2770	15,98	0,0554	69,34
7	0,2277	15,97	0,0325	57,05	5,5	0,3132	17,92	0,0569	69,92
8	0,2536	17,98	0,0317	56,41	6	0,3445	19,66	0,0574	70,10
9	0,2765	19,88	0,0307	55,64	7	0,3949	22,65	0,0564	69,73
10	0,2969	21,67	0,0297	54,79	8	0,4326	25,14	0,0541	68,82
12	0,3323	25,05	0,0277	53,06	9	0,4611	27,26	0,0512	67,65
14	0,3622	28,20	0,0259	51,37	10	0,4830	29,12	0,0483	66,35
16	0,3881	31,20	0,0243	49,75	12	0,5137	32,30	0,0428	63,61
18	0,4109	34,07	0,0228	48,24	14	0,5335	35,06	0,0381	60,87
20	0,4314	36,85	0,0216	46,82	16	0,5470	37,56	0,0342	58,26
23	0,4585	40,87	0,0199	44,87	18	0,5566	39,90	0,0309	55,80
27	0,4896	46,04	0,0181	42,54	20	0,5636	42,14	0,0282	53,50
30	0,5100	49,79	0,0170	40,97	25	0,5746	47,48	0,0230	48,41
35	0,5399	55,89	0,0154	38,64	30	0,5807	52,62	0,0194	44,14
40	0,5658	61,82	0,0141	36,61	35	0,5845	57,67	0,0167	40,54
45	0,5887	67,64	0,0131	34,81	40	0,5870	62,67	0,0147	37,47
50	0,6091	73,35	0,0122	33,22	45	0,5887	67,64	0,0131	34,82
55	0,6276	78,99	0,0114	31,78	50	0,5900	72,59	0,0118	32,51
60	0,6445	84,57	0,0107	30,49	55	0,5909	77,52	0,0107	30,49
65	0,6600	90,09	0,0102	29,31	60	0,5916	82,45	0,0099	28,70

C_e , мг/дм ³	Изотерма Темкина				C_e , мг/дм ³	Изотерма Дубинина – Радужкевича			
	A_e , мг/г	C_0 , мг/дм ³	K_d , дм ³ /г	E , %		A_e , мг/г	C_0 , мг/дм ³	K_d , дм ³ /г	E , %
70	0,6744	95,56	0,0096	28,23	65	0,5921	87,37	0,0091	27,11
75	0,6878	100,99	0,0092	27,24	70	0,5925	92,29	0,0085	25,68
80	0,7003	106,39	0,0088	26,33	75	0,5929	97,20	0,0079	24,40
85	0,7121	111,76	0,0084	25,49	80	0,5932	102,11	0,0074	23,24
90	0,7232	117,10	0,0080	24,70	85	0,5934	107,02	0,0070	22,18
95	0,7336	122,42	0,0077	23,97	90	0,5936	111,92	0,0066	21,22
100	0,7436	127,72	0,0074	23,29	95	0,5938	116,83	0,0063	20,33
110	0,7621	138,26	0,0069	22,05	100	0,5939	121,73	0,0059	19,52
120	0,7790	148,73	0,0065	20,95	120	0,5944	141,35	0,0050	16,82
130	0,7945	159,15	0,0061	19,97	130	0,5945	151,15	0,0046	15,73
140	0,8089	169,52	0,0058	19,09	140	0,5946	160,95	0,0042	14,78
150	0,8223	179,85	0,0055	18,29	150	0,5947	170,75	0,0040	13,93
160	0,8348	190,15	0,0052	17,56	160	0,5948	180,55	0,0037	13,18
170	0,8465	200,42	0,0050	16,90	170	0,5948	190,35	0,0035	12,50
180	0,8576	210,66	0,0048	16,28	180	0,5949	200,15	0,0033	11,89
190	0,8681	220,88	0,0046	15,72	190	0,5949	209,95	0,0031	11,33
200	0,8781	231,07	0,0044	15,20	200	0,5950	219,75	0,0030	10,83
225	0,9009	256,48	0,0040	14,05	225	0,5950	244,25	0,0026	9,74
240	0,9134	271,68	0,0038	13,45	240	0,5951	258,94	0,0025	9,19
250	0,9214	281,79	0,0037	13,08	250	0,5951	268,74	0,0024	8,86
260	0,9290	291,90	0,0036	12,73	260	0,5951	278,54	0,0023	8,55
270	0,9363	301,99	0,0035	12,40	270	0,5951	288,34	0,0022	8,26
Масса прокаленного сорбента 5 г									
0,28	0,0125	1,52	0,0446	82,46	0,1	0,0006	0,15	0,0057	37,61
0,3	0,0235	2,64	0,0785	89,21	0,14	0,0030	0,44	0,0216	69,45
0,32	0,0339	3,69	0,1059	91,77	0,18	0,0087	1,04	0,0485	83,64
0,34	0,0436	4,68	0,1282	93,10	0,21	0,0156	1,75	0,0741	88,64
0,36	0,0527	5,62	0,1465	93,91	0,24	0,0245	2,68	0,1022	91,50
0,38	0,0614	6,50	0,1616	94,45	0,27	0,0355	3,80	0,1314	93,26
0,4	0,0696	7,34	0,1740	94,83	0,3	0,0481	5,09	0,1603	94,41
0,44	0,0849	8,90	0,1929	95,31	0,33	0,0621	6,52	0,1881	95,19
0,48	0,0988	10,33	0,2058	95,59	0,36	0,0771	8,05	0,2141	95,75
0,52	0,1116	11,65	0,2146	95,76	0,4	0,0983	10,21	0,2457	96,28
0,58	0,1291	13,46	0,2226	95,91	0,45	0,1258	13,00	0,2795	96,71
0,6	0,1345	14,02	0,2242	95,94	0,5	0,1535	15,83	0,3071	97,00
0,7	0,1592	16,58	0,2274	95,99	0,6	0,2076	21,33	0,3459	97,33
0,8	0,1806	18,82	0,2257	95,96	0,7	0,2574	26,40	0,3677	97,48
0,9	0,1994	20,80	0,2216	95,89	0,8	0,3019	30,95	0,3774	97,55

C_e , мг/дм ³	Изотерма Темкина				C_e , мг/дм ³	Изотерма Дубинина – Радускевича			
	A_e , мг/г	C_0 , мг/дм ³	K_d , дм ³ /г	E , %		A_e , мг/г	C_0 , мг/дм ³	K_d , дм ³ /г	E , %
1	0,2163	22,58	0,2163	95,80	0,9	0,3411	34,97	0,3791	97,56
1,2	0,2455	25,69	0,2046	95,56	1	0,3755	38,50	0,3755	97,53
1,4	0,2702	28,35	0,1930	95,31	1,2	0,4315	44,29	0,3596	97,43
1,6	0,2915	30,67	0,1822	95,05	1,4	0,4744	48,77	0,3388	97,27
1,8	0,3104	32,75	0,1724	94,78	1,6	0,5075	52,27	0,3172	97,09
2	0,3273	34,63	0,1636	94,52	2	0,5540	57,30	0,2770	96,69
2,5	0,3630	38,67	0,1452	93,86	2,5	0,5901	61,38	0,2360	96,13
3	0,3922	42,07	0,1307	93,23	3	0,6126	64,11	0,2042	95,56
4	0,4382	47,62	0,1096	92,03	4	0,6380	67,59	0,1595	94,38
5	0,4740	52,14	0,0948	90,90	5	0,6511	69,86	0,1302	93,20
6	0,5032	56,01	0,0839	89,83	6	0,6587	71,57	0,1098	92,04
7	0,5278	59,43	0,0754	88,82	7	0,6636	73,00	0,0948	90,90
8	0,5492	62,52	0,0687	87,85	8	0,6668	74,28	0,0834	89,77
9	0,5681	65,35	0,0631	86,93	9	0,6691	75,45	0,0743	88,68
10	0,5849	67,99	0,0585	86,04	10	0,6708	76,57	0,0671	87,60
12	0,6141	72,81	0,0512	84,35	12	0,6730	78,69	0,0561	85,52
14	0,6388	77,17	0,0456	82,78	14	0,6743	80,73	0,0482	83,53
16	0,6602	81,21	0,0413	81,29	16	0,6752	82,71	0,0422	81,64
18	0,6790	84,99	0,0377	79,89	18	0,6759	84,68	0,0375	79,82
20	0,6959	88,58	0,0348	78,56	20	0,6763	86,62	0,0338	78,08
25	0,7316	96,90	0,0293	75,51	25	0,6770	91,44	0,0271	74,04
30	0,7608	104,57	0,0254	72,76	30	0,6774	96,22	0,0226	70,40
35	0,7855	111,78	0,0224	70,27	35	0,6776	100,99	0,0194	67,10
40	0,8069	118,66	0,0202	68,00	40	0,6778	105,76	0,0169	64,09
45	0,8257	125,30	0,0183	65,90	45	0,6779	110,51	0,0151	61,34
50	0,8426	131,73	0,0169	63,96	50	0,6780	115,27	0,0136	58,82
55	0,8579	138,00	0,0156	62,16	55	0,6780	120,02	0,0123	56,49
60	0,8718	144,14	0,0145	60,48	60	0,6781	124,77	0,0113	54,35
65	0,8846	150,17	0,0136	58,91	65	0,6781	129,52	0,0104	52,35
70	0,8965	156,11	0,0128	57,43	70	0,6781	134,27	0,0097	50,50
75	0,9075	161,96	0,0121	56,03	75	0,6782	139,02	0,0090	48,78
80	0,9179	167,74	0,0115	54,72	80	0,6782	143,77	0,0085	47,17
85	0,9276	173,46	0,0109	53,48	85	0,6782	148,52	0,0080	45,66
90	0,9367	179,12	0,0104	52,30	90	0,6782	153,27	0,0075	44,25
95	0,9454	184,73	0,0100	51,18	95	0,6782	158,01	0,0071	42,92
100	0,9536	190,30	0,0095	50,11	100	0,6782	162,76	0,0068	41,67
120	0,9828	212,21	0,0082	46,31	120	0,6782	181,75	0,0057	37,32
130	0,9956	222,98	0,0077	44,65	130	0,6783	191,25	0,0052	35,46

C_e , мг/дм ³	Изотерма Темкина				C_e , мг/дм ³	Изотерма Дубинина – Радушкевича			
	A_e , мг/г	C_0 , мг/дм ³	K_d , дм ³ /г	E , %		A_e , мг/г	C_0 , мг/дм ³	K_d , дм ³ /г	E , %
140	1,0075	233,66	0,0072	43,12	140	0,6783	200,74	0,0048	33,79
150	1,0185	244,26	0,0068	41,70	150	0,6783	210,24	0,0045	32,26
160	1,0288	254,79	0,0064	40,38	160	0,6783	219,73	0,0042	30,87
170	1,0385	265,25	0,0061	39,15	170	0,6783	229,23	0,0040	29,59
180	1,0477	275,66	0,0058	38,01	180	0,6783	238,72	0,0038	28,41
190	1,0563	286,02	0,0056	36,93	190	0,6783	248,21	0,0036	27,33
200	1,0646	296,34	0,0053	35,92	200	0,6783	257,71	0,0034	26,32
210	1,0724	306,61	0,0051	34,97	240	0,6783	295,68	0,0028	22,94

C_e , мг/дм ³	Изотерма Еловича			
	A_e , мг/г	C_0 , мг/дм ³	K_d , дм ³ /г	E , %
3,5	0,0848	5,16	0,0242	32,85
4	0,0950	5,86	0,0237	32,42
5	0,1143	7,24	0,0229	31,59
6	0,1324	8,59	0,0221	30,83
7	0,1494	9,92	0,0213	30,12
8	0,1654	11,23	0,0207	29,46
9	0,1806	12,52	0,0201	28,85
10	0,1951	13,80	0,0195	28,27
12	0,2220	16,32	0,0185	27,21
14	0,2468	18,79	0,0176	26,26
16	0,2697	21,23	0,0169	25,40
18	0,2909	23,64	0,0162	24,62
20	0,3109	26,01	0,0155	23,90
25	0,3558	31,86	0,0142	22,33
30	0,3952	37,60	0,0132	21,02
35	0,4303	43,25	0,0123	19,90
40	0,4621	48,84	0,0116	18,93
45	0,4911	54,37	0,0109	18,07
50	0,5178	59,85	0,0104	17,30
55	0,5426	65,30	0,0099	16,62
100	0,7102	113,19	0,0071	12,55
150	0,8346	165,17	0,0056	10,11
200	0,9275	216,53	0,0046	8,57
250	1,0019	267,51	0,0040	7,49
290	1,0525	308,11	0,0036	6,83

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Статистическая обработка экспериментальных данных.

Определение коэффициента корреляции и доверительной вероятности.

Обозначения переменных и методика статистической обработки экспериментальных данных приведены в разделе 2.3.

Прокаленный сорбент (статика, ионы аммония).

Таблица Г1 – К таблице 4.6 (доза сорбента 1 г/50 см³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	3,833	0,0603	-86,987	-0,4803	41,780	7566,74	0,2307
2	13,969	0,3079	-76,851	-0,2327	17,883	5906,08	0,0541
3	22,665	0,3786	-68,155	-0,162	11,041	4645,10	0,0262
4	40,498	0,4952	-50,322	-0,0454	2,285	2532,30	0,0021
5	86,441	0,7199	-4,379	0,1793	-0,785	19,18	0,0321
6	184,638	0,8604	93,818	0,3198	30,003	8801,82	0,1023
7	283,698	0,9622	192,878	0,4216	81,317	37201,92	0,1777
$x_{cp} = 90,820$		$y_{cp} = 0,5406$	-	-	$\Sigma = 183,52$	$\Sigma = 66673,14$	$\Sigma = 0,6253$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}		t	p
204,1846		0,8988		0,1960		4,5852	>0,99

Таблица Г2 – К таблице 4.6 (доза сорбента 2 г/50 см³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	2,65	0,0601	-78,696	-0,4651	36,602	6193,06	0,2163
2	8,16	0,3	-73,186	-0,2252	16,481	5356,19	0,0507
3	15,819	0,3615	-65,527	-0,1637	10,727	4293,79	0,0268
4	32,882	0,4449	-48,464	-0,0803	3,892	2348,76	0,0064
5	74,253	0,6807	-7,093	0,1555	-1,103	50,31	0,0242
6	169,078	0,8583	87,732	0,3331	29,224	7696,90	0,1110
7	266,583	0,9709	185,237	0,4457	82,560	34312,75	0,1986
$x_{cp} = 81,346$		$y_{cp} = 0,5252$	-	-	$\Sigma = 178,382$	$\Sigma = 60251,46$	$\Sigma = 0,6341$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}		t	p
195,4570		0,9126		0,1828		4,9925	>0,99

Таблица Г3 – К таблице 4.6 (доза сорбента 5 г/50 см³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	0,298	0,0472	-48,646	-0,4951	24,085	2366,43	0,2451
2	0,534	0,1949	-48,410	-0,3474	16,818	2343,53	0,1207

Окончание таблицы Г3

3	1,670	0,2842	-47,274	-0,2581	12,201	2234,83	0,0666
4	9,387	0,4110	-39,557	-0,1313	5,194	1564,76	0,0172
5	30,427	0,7113	-18,517	0,1690	-3,129	342,88	0,0286
6	103,728	1,0140	54,784	0,4717	25,842	3001,29	0,2225
7	196,564	1,1336	147,62	0,5913	87,288	21791,66	0,3496
$x_{cp} = 48,944$		$y_{cp} = 0,5423$	-	-	$\Sigma = 168,297$	$\Sigma = 33645,38$	$\Sigma = 1,0504$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}		t	p
187,99		0,8953		0,1993		4,4929	>0,99

Прокаленный сорбент (кинетика, ионы аммония, доза 1 г/50 см³).Таблица Г4 – К таблице 4.9 (доза сорбента 1 г/50 см³, $C_0 = 2$ г/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	1,971	0,0472	0,017	-0,3966	-0,00674	0,00029	0,1573
2	1,963	0,1949	0,009	-0,2489	-0,00224	0,00008	0,0620
3	1,948	0,2842	-0,006	-0,1596	0,00096	0,00004	0,0255
4	1,955	0,4110	0,001	-0,0328	-0,00003	0,00000	0,0011
5	1,948	0,7113	-0,006	0,2675	-0,00161	0,00004	0,0716
6	1,940	1,0140	-0,014	0,5702	-0,00798	0,00020	0,3251
$x_{cp} = 1,954$		$y_{cp} = 0,4438$	-	-	$\Sigma = -0,0176$	$\Sigma = 0,00064$	$\Sigma = 0,6425$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}		t	p
0,0203		-0,8709		-0,2458		3,5435	>0,97

Таблица Г5 – К таблице 4.9 (доза сорбента 1 г/50 см³, $C_0 = 5$ г/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	4,860	0,0094	0,718	-0,0356	-0,02556	0,51552	0,00127
2	4,409	0,0318	0,267	-0,0132	-0,00352	0,07129	0,00017
3	3,988	0,0526	-0,154	0,0076	-0,00117	0,02372	0,00006
4	3,895	0,0571	-0,247	0,0121	-0,00299	0,06101	0,00015
5	3,864	0,0588	-0,278	0,0138	-0,00384	0,07728	0,00019
6	3,833	0,0603	-0,309	0,0153	-0,00473	0,09548	0,00023
$x_{cp} = 4,142$		$y_{cp} = 0,0450$	-	-	$\Sigma = -0,04181$	$\Sigma = 0,84430$	$\Sigma = 0,00207$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}		t	p
0,0418		-0,999995		-0,0016		619,97	>0,999

Таблица Г6 – К таблице 4.9 (доза сорбента 1 г/50 см³, $C_0 = 20$ г/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	19,570	0,0314	3,935	-0,1945	-0,76536	15,484	0,0378
2	17,859	0,1160	2,224	-0,1099	-0,24442	4,946	0,0121
3	16,458	0,1855	0,823	-0,0404	-0,03325	0,677	0,0016

Окончание таблицы Г6

4	14,851	0,2650	-0,784	0,0391	-0,03065	0,615	0,0015
5	14,332	0,2905	-1,303	0,0646	-0,08417	1,698	0,0042
6	14,073	0,3027	-1,562	0,0768	-0,11996	2,440	0,0059
7	13,969	0,3079	-1,666	0,0820	-0,13661	2,776	0,0067
8	13,969	0,3084	-1,666	0,0825	-0,13745	2,776	0,0068
$x_{cp} = 15,635$		$y_{cp} = 0,2259$	-	-	$\Sigma = -1,55187$	$\Sigma = 31,411$	$\Sigma = 0,0767$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}	t	p	
1,5519		-0,999997		-0,0011	930,81	>0,999	

Таблица Г7 – К таблице 4.9 (доза сорбента 1 г/50 см³, $C_0 = 50$ г/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	49,315	0,0591	5,316	-0,2629	-1,39758	28,2599	0,0691
2	47,240	0,1619	3,241	-0,1601	-0,51888	10,5041	0,0256
3	43,610	0,3414	-0,389	0,0194	-0,00755	0,1513	0,0004
4	41,794	0,4315	-2,205	0,1095	-0,24145	4,8620	0,0120
5	41,535	0,4427	-2,464	0,1207	-0,29740	6,0713	0,0146
6	40,498	0,4952	-3,501	0,1732	-0,60637	12,2570	0,0300
$x_{cp} = 43,999$		$y_{cp} = 0,3220$	-	-	$\Sigma = -3,06923$	$\Sigma = 62,1056$	$\Sigma = 0,1517$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}	t	p	
3,0692		-0,999995		-0,0016	630,03	>0,999	

Таблица Г8 – К таблице 4.9 (доза сорбента 1 г/50 см³, $C_0 = 100$ г/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	98,630	0,1182	8,515	-0,4208	-3,5831	72,5052	0,1771
2	93,443	0,3742	3,328	-0,1648	-0,5485	11,0756	0,0272
3	88,775	0,6050	-1,340	0,0660	-0,0884	1,7956	0,0044
4	86,960	0,6957	-3,155	0,1567	-0,4944	9,9540	0,0246
5	86,441	0,7212	-3,674	0,1822	-0,6694	13,4983	0,0332
6	86,441	0,7199	-3,674	0,1809	-0,6646	13,4983	0,0327
$x_{cp} = 90,115$		$y_{cp} = 0,5390$	-	-	$\Sigma = -6,0484$	$\Sigma = 122,3270$	$\Sigma = 0,2991$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}	t	p	
6,0484		-0,999997		-0,0011	881,92	>0,999	

Прокаленный сорбент (кинетика, ионы аммония, доза 2 г/50 см³).Таблица Г9 – К таблице 4.10 (доза сорбента 2 г/50 см³, $C_0 = 5$ г/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	4,797	0,00749	1,493	-0,0366	-0,0546	2,229	0,00134
2	4,160	0,02312	0,856	-0,0210	-0,0179	0,733	0,00044
3	3,242	0,04558	-0,062	0,0015	-0,0001	0,004	0,00000

Окончание таблицы Г9

4	2,899	0,05404	-0,405	0,0100	-0,0040	0,164	0,00010
5	2,713	0,05855	-0,591	0,0145	-0,0086	0,349	0,00021
6	2,666	0,05970	-0,638	0,0156	-0,0100	0,407	0,00024
7	2,650	0,06006	-0,654	0,0160	-0,0105	0,428	0,00026
$x_{cp} = 3,304$		$y_{cp} = 0,04408$	-	-	$\Sigma = -0,1057$	$\Sigma = 4,314$	$\Sigma = 0,00259$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}	t	p	
0,1057		-0,999999		-0,00056	1795,93	>0,999	

Таблица Г10 – К таблице 4.10 (доза сорбента 2 г/50 см³, $C_0 = 20$ г/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	19,104	0,03210	7,284	-0,1784	-1,2997	53,057	0,03184
2	15,940	0,10961	4,120	-0,1009	-0,4158	16,974	0,01018
3	12,465	0,19479	0,645	-0,0157	-0,0102	0,416	0,00025
4	10,338	0,24691	-1,482	0,0364	-0,0539	2,196	0,00132
5	8,523	0,29112	-3,297	0,0806	-0,2657	10,870	0,00649
6	8,212	0,29915	-3,608	0,0886	-0,3197	13,018	0,00785
7	8,160	0,30004	-3,660	0,0895	-0,3276	13,396	0,00801
$x_{cp} = 11,820$		$y_{cp} = 0,21053$	-	-	$\Sigma = -2,6926$	$\Sigma = 109,927$	$\Sigma = 0,06595$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}	t	p	
2,6926		-0,999999		-0,00060	1676,96	>0,999	

Таблица Г11 – К таблице 4.10 (доза сорбента 2 г/50 см³, $C_0 = 50$ г/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	47,975	0,07488	10,069	-0,2467	-2,4837	101,385	0,06085
2	44,552	0,15863	6,646	-0,1629	-1,0828	44,169	0,02654
3	37,394	0,33386	-0,512	0,0123	-0,0063	0,262	0,00015
4	35,372	0,38390	-2,534	0,0624	-0,1580	6,421	0,00389
5	33,971	0,41771	-3,935	0,0962	-0,3784	15,484	0,00925
6	33,193	0,43703	-4,713	0,1155	-0,5443	22,212	0,01334
7	32,882	0,44486	-5,024	0,1233	-0,6195	25,241	0,01521
$x_{cp} = 37,906$		$y_{cp} = 0,32155$	-	-	$\Sigma = -5,2729$	$\Sigma = 215,175$	$\Sigma = 0,12922$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}	t	p	
5,2729		-0,999999		-0,00061	1642,48	>0,999	

Таблица Г12 – К таблице 4.10 (доза сорбента 2 г/50 см³, $C_0 = 100$ г/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	97,592	0,10957	16,152	-0,3954	-6,3868	260,887	0,15636
2	88,257	0,33798	6,817	-0,1670	-1,1385	46,471	0,02789
3	80,736	0,52257	-0,704	0,0176	-0,0124	0,496	0,00031

Окончание таблицы Г12

4	78,921	0,56702	-2,519	0,0620	-0,1563	6,345	0,00385
5	75,550	0,64900	-5,890	0,1440	-0,8482	34,692	0,02074
6	74,772	0,66807	-6,668	0,1631	-1,0874	44,462	0,02660
7	74,253	0,68070	-7,187	0,1757	-1,2628	51,653	0,03087
$x_{cp} = 81,440$		$y_{cp} = 0,50499$	-	-	$\Sigma = -10,8924$	$\Sigma = 445,007$	$\Sigma = 0,26661$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}	t	p	
10,8924		-0,999999		-0,00053	1891,37	>0,999	

Прокаленный сорбент (кинетика, ионы аммония, доза 5 г/50 см³).Таблица Г13 – К таблице 4.11 (доза сорбента 5 г/50 см³, $C_0 = 5$ г/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	4,144	0,01070	2,821	-0,0267	-0,0754	7,958	0,00072
2	2,432	0,02690	1,109	-0,0105	-0,0117	1,230	0,00011
3	1,146	0,03910	-0,177	0,0017	-0,0003	0,031	0,00000
4	0,516	0,04510	-0,807	0,0077	-0,0062	0,651	0,00006
5	0,399	0,04620	-0,924	0,0088	-0,0081	0,854	0,00008
6	0,329	0,04690	-0,994	0,0095	-0,0094	0,988	0,00009
7	0,298	0,04720	-1,025	0,0098	-0,0100	1,051	0,00010
$x_{cp} = 1,323$		$y_{cp} = 0,03744$	-	-	$\Sigma = -0,1211$	$\Sigma = 12,763$	$\Sigma = 0,00115$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}	t	p	
0,1211		-0,999998		-0,00078	1289,61	>0,999	

Таблица Г14 – К таблице 4.11 (доза сорбента 5 г/50 см³, $C_0 = 20$ г/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	17,452	0,0343	12,640	-0,1200	-1,5168	159,770	0,01440
2	8,739	0,1171	3,927	-0,0372	-0,1461	15,421	0,00138
3	4,206	0,1601	-0,606	0,0058	-0,0035	0,367	0,00003
4	1,421	0,1864	-3,391	0,0321	-0,1089	11,499	0,00103
5	0,736	0,1930	-4,076	0,0387	-0,1577	16,614	0,00150
6	0,596	0,1944	-4,216	0,0401	-0,1691	17,775	0,00161
7	0,534	0,1949	-4,278	0,0406	-0,1737	18,301	0,00165
$x_{cp} = 4,812$		$y_{cp} = 0,1543$	-	-	$\Sigma = -2,2757$	$\Sigma = 239,747$	$\Sigma = 0,02160$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}	t	p	
2,2757		-0,999999		-0,00046	2175,19	>0,999	

Таблица Г15 – К таблице 4.11 (доза сорбента 5 г/50 см³, $C_0 = 50$ г/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	47,041	0,0534	26,140	-0,2482	-6,4879	683,300	0,06160
2	35,527	0,1628	14,626	-0,1388	-2,0301	213,920	0,01927

Окончание таблицы Г15

3	19,656	0,3135	-1,245	0,0119	-0,0148	1,550	0,00014
4	14,055	0,3665	-6,846	0,0649	-0,4443	46,868	0,00421
5	11,099	0,3945	-9,802	0,0929	-0,9106	96,079	0,00863
6	9,543	0,4095	-11,358	0,1079	-1,2255	129,004	0,01164
7	9,387	0,4110	-11,514	0,1094	-1,2596	132,572	0,01197
$x_{cp} = 20,901$		$y_{cp} = 0,3016$	-	-	$\Sigma = -12,3729$	$\Sigma = 1303,293$	$\Sigma = 0,11746$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}	mr_{xy}		t	p	
12,3729		-0,9999998	-0,00031		3204,79	>0,999	

Таблица Г16 – К таблице 4.11 (доза сорбента 5 г/50 см³, $C_0 = 100$ г/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	94,221	0,1055	44,160	-0,4193	-18,5145	1950,11	0,17578
2	70,622	0,3294	20,561	-0,1954	-4,0168	422,75	0,03817
3	52,210	0,5045	2,149	-0,0203	-0,0435	4,62	0,00041
4	39,244	0,6272	-10,817	0,1024	-1,1081	117,01	0,01049
5	33,020	0,6866	-17,041	0,1618	-2,7579	290,40	0,02619
6	30,686	0,7088	-19,375	0,1840	-3,5658	375,39	0,03387
7	30,427	0,7113	-19,634	0,1865	-3,6625	385,49	0,03480
$x_{cp} = 50,061$		$y_{cp} = 0,52476$	-	-	$\Sigma = -33,6692$	$\Sigma = 3545,77$	$\Sigma = 0,31971$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}	mr_{xy}		t	p	
33,6692		-0,9999998	-0,00029		3498,86	>0,999	

Прокаленный сорбент (кинетика, ионы аммония, реальная сточная вода, $C_0 = 21$ мг/дм³).

Таблица Г17 – К таблице 4.14 (доза сорбента 0,5 г/50 см³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	20,798	0,0307	1,867	-0,1857	-0,3467	3,486	0,03448
2	20,020	0,1082	1,089	-0,1082	-0,1178	1,186	0,01171
3	19,320	0,1778	0,389	-0,0386	-0,0150	0,151	0,00149
4	18,853	0,2242	-0,078	0,0078	-0,0006	0,006	0,00006
5	18,230	0,2864	-0,701	0,0700	-0,0491	0,491	0,00490
6	17,686	0,3398	-1,245	0,1234	-0,1536	1,550	0,01523
7	17,608	0,3476	-1,323	0,1312	-0,1736	1,750	0,01721
$x_{cp} = 18,931$		$y_{cp} = 0,2164$	-	-	$\Sigma = -0,8564$	$\Sigma = 8,621$	$\Sigma = 0,08508$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}	mr_{xy}		t	p	
0,8564		-0,9999998	-0,00087		1154,92	>0,999	

Таблица Г18 – К таблице 4.14 (доза сорбента 1 г/50 см³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	20,720	0,0245	3,734	-0,1846	-0,6893	13,943	0,03408
2	19,709	0,0746	2,723	-0,1345	-0,3662	7,415	0,01809
3	17,997	0,1594	1,011	-0,0497	-0,0502	1,022	0,00247
4	15,819	0,2664	-1,167	0,0573	-0,0669	1,362	0,00328
5	15,118	0,3012	-1,868	0,0921	-0,1720	3,489	0,00848
6	14,885	0,3130	-2,101	0,1039	-0,2183	4,414	0,01080
7	14,652	0,3246	-2,334	0,1155	-0,2696	5,448	0,01334
$x_{cp} = 16,986$		$y_{cp} = 0,2091$	-	-	$\Sigma = -1,8326$	$\Sigma = 37,093$	$\Sigma = 0,09054$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}		t	p
1,8326		-0,999998		-0,00079		1260,10	>0,999

Таблица Г19 – К таблице 4.14 (доза сорбента 2 г/50 см³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	20,409	0,0251	6,402	-0,1568	-1,0038	40,986	0,02459
2	17,764	0,0898	3,757	-0,0921	-0,3460	14,115	0,00848
3	14,885	0,1604	0,878	-0,0215	-0,0189	0,771	0,00046
4	12,551	0,2175	-1,456	0,0356	-0,0518	2,120	0,00127
5	10,995	0,2557	-3,012	0,0738	-0,2223	9,072	0,00545
6	10,762	0,2613	-3,245	0,0794	-0,2577	10,530	0,00630
7	10,684	0,2633	-3,323	0,0814	-0,2705	11,042	0,00663
$x_{cp} = 14,007$		$y_{cp} = 0,1819$	-	-	$\Sigma = -2,1710$	$\Sigma = 88,636$	$\Sigma = 0,05318$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}		t	p
2,1710		-0,9999998		-0,00026		3907,78	>0,999

Таблица Г20 – К таблице 4.14 (доза сорбента 3 г/50 см³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	19,008	0,0428	7,468	-0,1207	-0,9014	55,771	0,01457
2	14,574	0,1144	3,034	-0,0491	-0,1490	9,205	0,00241
3	11,540	0,1635	0,000	0,0000	0,0000	0,000	0,00000
4	9,984	0,1886	-1,556	0,0251	-0,0391	2,421	0,00063
5	8,739	0,2088	-2,801	0,0453	-0,1269	7,846	0,00205
6	8,506	0,2126	-3,034	0,0491	-0,1490	9,205	0,00241
7	8,428	0,2138	-3,112	0,0503	-0,1565	9,685	0,00253
$x_{cp} = 11,540$		$y_{cp} = 0,1635$	-	-	$\Sigma = -1,5218$	$\Sigma = 94,133$	$\Sigma = 0,02460$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}		t	p
1,5218		-0,9999998		-0,00028		3579,02	>0,999

Таблица Г21 – К таблице 4.14 (доза сорбента 5 г/50 см³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	17,919	0,0399	8,858	-0,0841	-0,7450	78,464	0,00707
2	13,251	0,0842	4,190	-0,0398	-0,1668	17,556	0,00158
3	7,805	0,1358	-1,256	0,0118	-0,0148	1,578	0,00014
4	6,327	0,1499	-2,734	0,0259	-0,0708	7,475	0,00067
5	6,094	0,1521	-2,967	0,0281	-0,0834	8,803	0,00079
6	6,016	0,1529	-3,045	0,0289	-0,0880	9,272	0,00084
7	6,016	0,1529	-3,045	0,0289	-0,0880	9,272	0,00084
$x_{cp} = 9,061$		$y_{cp} = 0,1240$	-	-	$\Sigma = -1,2567$	$\Sigma = 132,420$	$\Sigma = 0,01193$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}		t	p
1,2567		-0,999999		-0,00061		1633,74	>0,999

Прокаленный сорбент (статика, фосфаты).

Таблица Г22 – К таблице 4.21 (доза сорбента 1 г/50 см³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	0,145	0,0928	-170,575	-2,3910	407,84	29095,8	5,7169
2	0,187	0,2405	-170,533	-2,2433	382,56	29081,5	5,0324
3	0,242	0,4874	-170,478	-1,9964	340,34	29062,7	3,9856
4	0,561	0,9742	-170,159	-1,5096	256,87	28954,1	2,2789
5	11,288	1,9446	-159,432	-0,5392	85,97	25418,6	0,2907
6	38,956	3,0689	-131,764	0,5851	-77,10	17361,8	0,3423
7	118,420	4,1300	-52,300	1,6462	-86,10	2735,3	2,7100
8	214,674	4,3698	43,954	1,8860	82,90	1932,0	3,5570
9	412,003	4,6044	241,283	2,1206	511,66	58217,5	4,4969
10	910,728	4,9258	740,008	2,4420	1807,10	547611,8	5,9634
$x_{cp} = 170,720$		$y_{cp} = 2,4838$	-	-	$\Sigma = 3712,05$	$\Sigma = 769471,1$	$\Sigma = 34,374$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}		t	p
5142,95		0,7218		0,2447		2,95	>0,98

Таблица Г23 – К таблице 4.21 (доза сорбента 2 г/50 см³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	0,072	0,0482	-268,226	-2,8950	776,51	71945,2	8,3810
2	0,112	0,1223	-268,186	-2,8209	756,53	71923,7	7,9575
3	0,134	0,2465	-268,164	-2,6967	723,16	71911,9	7,2722
4	0,178	0,4954	-268,120	-2,4478	656,30	71888,3	5,9917
5	0,287	1,2436	-268,011	-1,6996	455,51	71829,9	2,8886
6	0,644	2,483	-267,654	-0,4602	123,17	71638,7	0,2118
7	37,737	4,0783	-230,561	1,1351	-261,71	53158,4	1,2885
8	100,41	5,0368	-167,888	2,0936	-351,49	28186,4	4,3832

Окончание таблицы Г23

9	280,395	5,6301	12,097	2,6869	32,50	146,3	7,2194
10	768,591	6,1718	500,293	3,2286	1615,25	250293,1	10,4239
11	1762,72	6,8196	1494,419	3,8764	5792,97	2233288,1	15,0265
$x_{cp} = 268,298$		$y_{cp} = 2,9432$	-	-	$\Sigma = 10318,70$	$\Sigma = 2996210,07$	$\Sigma = 71,04$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}		t	p
14589,84		0,7073		0,2357		3,00	>0,98

Таблица Г24 – К таблице 4.21 (доза сорбента 5 г/50 см³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	0,063	0,0194	-518,678	-2,7118	1406,55	269026,9	7,3539
2	0,104	0,049	-518,637	-2,6822	1391,09	268984,3	7,1942
3	0,104	0,099	-518,637	-2,6322	1365,16	268984,3	6,9285
4	0,107	0,199	-518,634	-2,5322	1313,29	268981,2	6,4120
5	0,123	0,499	-518,618	-2,2322	1157,66	268964,6	4,9827
6	0,132	0,9989	-518,609	-1,7323	898,39	268955,3	3,0009
7	0,154	1,9986	-518,587	-0,7326	379,92	268932,5	0,5367
8	0,181	2,9989	-518,560	0,2677	-138,82	268904,5	0,0717
9	67,162	4,3631	-451,579	1,6319	-736,93	203923,6	2,6631
10	391,222	6,2874	-127,519	3,5562	-453,48	16261,1	12,6466
11	1350,44	7,1791	831,697	4,4479	3699,31	691719,9	19,7838
12	4415,11	8,0829	3896,365	5,3517	20852,18	15181660,2	28,6407
$x_{cp} = 518,741$		$y_{cp} = 2,7312$	-	-	$\Sigma = 31134,29$	$\Sigma = 18245298,45$	$\Sigma = 100,21$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}		t	p
42760,34		0,7281		0,2168		3,36	>0,99

Прокаленный сорбент (кинетика, фосфаты).

Таблица Г25 – К таблице 4.23 (доза сорбента 1 г/50 см³, $C_0 = 2$ мг/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	0,625	0,06898	0,329	-0,0160	-0,0053	0,1082	0,000257
2	0,378	0,08105	0,082	-0,0040	-0,0003	0,0067	0,000016
3	0,190	0,09056	-0,106	0,0056	-0,0006	0,0112	0,000031
4	0,143	0,09273	-0,153	0,0077	-0,0012	0,0234	0,000060
5	0,145	0,09277	-0,151	0,0078	-0,0012	0,0228	0,000060
$x_{cp} = 0,296$		$y_{cp} = 0,08522$	-	-	$\Sigma = -0,00854$	$\Sigma = 0,17241$	$\Sigma = 0,000423$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}		t	p
0,0085		-0,9997		-0,0152		65,92	>0,999

Таблица Г26 – К таблице 4.23 (доза сорбента 1 г/50 см³, $C_0 = 5$ мг/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	0,988	0,2013	0,526	-0,0260	-0,0137	0,2767	0,000676
2	0,628	0,2193	0,166	-0,0080	-0,0013	0,0276	0,000064
3	0,312	0,2348	-0,150	0,0075	-0,0011	0,0225	0,000056
4	0,193	0,2405	-0,269	0,0132	-0,0036	0,0724	0,000174
5	0,187	0,2405	-0,275	0,0132	-0,0036	0,0756	0,000174
$x_{cp} = 0,462$		$y_{cp} = 0,2273$	-	-	$\Sigma = -0,02331$	$\Sigma = 0,47472$	$\Sigma = 0,001145$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}		t	p
0,0233		-0,9999		-0,0069		145,35	>0,999

Таблица Г27 – К таблице 4.23 (доза сорбента 1 г/50 см³, $C_0 = 10$ мг/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	0,723	0,465	0,322	-0,0151	-0,0049	0,1037	0,000228
2	0,487	0,4765	0,086	-0,0036	-0,0003	0,0074	0,000013
3	0,293	0,4842	-0,108	0,0041	-0,0004	0,0117	0,000017
4	0,261	0,4873	-0,140	0,0072	-0,0010	0,0196	0,000052
5	0,242	0,4874	-0,159	0,0073	-0,0012	0,0253	0,000053
$x_{cp} = 0,401$		$y_{cp} = 0,4801$	-	-	$\Sigma = -0,00778$	$\Sigma = 0,16763$	$\Sigma = 0,000363$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}		t	p
0,0078		-0,9979		-0,0372		26,80	>0,999

Таблица Г28 – К таблице 4.23 (доза сорбента 1 г/50 см³, $C_0 = 20$ мг/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	2,196	0,8895	1,037	-0,0539	-0,0559	1,0754	0,00291
2	1,503	0,927	0,344	-0,0164	-0,0056	0,1183	0,00027
3	0,949	0,9549	-0,210	0,0115	-0,0024	0,0441	0,00013
4	0,588	0,9712	-0,571	0,0278	-0,0159	0,3260	0,00077
5	0,561	0,9742	-0,598	0,0308	-0,0184	0,3576	0,00095
$x_{cp} = 1,159$		$y_{cp} = 0,9434$	-	-	$\Sigma = -0,09824$	$\Sigma = 1,92145$	$\Sigma = 0,00503$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}		t	p
0,0983		-0,9995		-0,0178		56,25	>0,999

Таблица Г29 – К таблице 4.23 (доза сорбента 1 г/50 см³, $C_0 = 50$ мг/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	23,34	1,3464	7,813	-0,3855	-3,0119	61,043	0,14861
2	18,353	1,5916	2,826	-0,1403	-0,3965	7,986	0,01968
3	13,089	1,8505	-2,438	0,1186	-0,2891	5,944	0,01407
4	11,565	1,9266	-3,962	0,1947	-0,7714	15,697	0,03791
5	11,288	1,9446	-4,239	0,2127	-0,9016	17,969	0,04524

Окончание таблицы Г29

$x_{cp} = 15,527$	$y_{cp} = 1,7319$	-	-	$\Sigma = -5,37058$	$\Sigma = 108,640$	$\Sigma = 0,26551$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$	r_{xy}	mr_{xy}	t	p		
5,3707	-0,99997	-0,0045	224,28	>0,999		

Таблица Г30 – К таблице 4.23 (доза сорбента 1 г/50 см³, $C_0 = 100$ мг/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	57,658	2,1499	12,537	-0,6142	-7,7002	157,176	0,37724
2	48,307	2,605	3,186	-0,1591	-0,5069	10,151	0,02531
3	41,380	2,9487	-3,741	0,1846	-0,6906	13,995	0,03408
4	39,302	3,0481	-5,819	0,2840	-1,6526	33,861	0,08066
5	38,956	3,0689	-6,165	0,3048	-1,8791	38,007	0,09290
$x_{cp} = 45,121$	$y_{cp} = 2,7641$	-	-	$\Sigma = -12,4294$	$\Sigma = 253,190$	$\Sigma = 0,61019$	
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$	r_{xy}	mr_{xy}	t	p			
12,4296	-0,99999	-0,0031	326,78	>0,999			

Таблица Г31 – К таблице 4.23 (доза сорбента 1 г/50 см³, $C_0 = 200$ мг/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	147,512	2,7011	19,395	-0,9539	-18,5009	376,166	0,90993
2	132,273	3,4435	4,156	-0,2115	-0,8790	17,272	0,04473
3	122,576	3,9255	-5,541	0,2705	-1,4988	30,703	0,07317
4	119,805	4,0748	-8,312	0,4198	-3,4894	69,089	0,17623
5	118,420	4,1300	-9,697	0,4750	-4,6061	94,032	0,22563
$x_{cp} = 128,117$	$y_{cp} = 3,6550$	-	-	$\Sigma = -28,9742$	$\Sigma = 587,262$	$\Sigma = 1,42968$	
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$	r_{xy}	mr_{xy}	t	p			
28,9758	-0,99994	-0,0062	161,27	>0,999			

Таблица Г32 – К таблице 4.23 (доза сорбента 1 г/50 см³, $C_0 = 300$ мг/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	242,381	3,0094	18,841	-0,9242	-17,4129	354,983	0,85415
2	228,527	3,6797	4,987	-0,2539	-1,2662	24,870	0,06447
3	217,444	4,2382	-6,096	0,3046	-1,8568	37,161	0,09278
4	214,674	4,3711	-8,866	0,4375	-3,8789	78,606	0,19141
5	214,674	4,3698	-8,866	0,4362	-3,8673	78,606	0,19027
$x_{cp} = 223,540$	$y_{cp} = 3,9336$	-	-	$\Sigma = -28,2821$	$\Sigma = 574,227$	$\Sigma = 1,39307$	
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$	r_{xy}	mr_{xy}	t	p			
28,2832	-0,99996	-0,0050	201,82	>0,999			

Прокаленный сорбент (статика, фосфаты, реальная сточная вода,
 $C_0 = 12,2$ мг/дм³).

Таблица Г33 – К таблице 4.26 ($C_0 = 12,2$ мг/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	7,099	1,2764	5,788	0,6599	3,8195	33,501	0,43547
2	0,247	1,1959	-1,064	0,5794	-0,6165	1,132	0,33570
3	0,145	0,6029	-1,166	-0,0136	0,0159	1,360	0,00018
4	0,134	0,3015	-1,177	-0,3150	0,3708	1,385	0,09923
5	0,126	0,2013	-1,185	-0,4152	0,4920	1,404	0,17239
6	0,115	0,1209	-1,196	-0,4956	0,5927	1,430	0,24562
$x_{cp} = 1,311$		$y_{cp} = 0,6165$	-	-	$\Sigma=4,6744$	$\Sigma=40,2126$	$\Sigma=1,2886$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}	t	p	
7,1984		0,64936		0,3802	1,71	>0,8	

Доверительная вероятность составила $> 0,8$, что является приемлемым, но не отвечает рекомендуемой доверительной вероятности $p = 0,95$. Это свидетельствует о разбросе результатов измерений равновесных значений: концентрации фосфатов в растворе C_e (x) и сорбционной емкости A_e (y). Исключим измерение № 1 и проведем расчет для оставшихся 5 измерений.

Таблица Г34 – К таблице 4.26 ($C_0 = 12,2$ мг/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	0,247	1,1959	-1,064	0,5794	-0,6165	1,132	0,33570
2	0,145	0,6029	-1,166	-0,0136	0,0159	1,360	0,00018
3	0,134	0,3015	-1,177	-0,3150	0,3708	1,385	0,09923
4	0,126	0,2013	-1,185	-0,4152	0,4920	1,404	0,17239
5	0,115	0,1209	-1,196	-0,4956	0,5927	1,430	0,24562
$x_{cp} = 0,153$		$y_{cp} = 0,4845$	-	-	$\Sigma=0,0909$	$\Sigma=0,0114$	$\Sigma=0,7660$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}	t	p	
0,0936		0,97091		0,1382	7,02	>0,99	

Таким образом, при исследовании прокаленного сорбента корреляционный анализ показал, что в статических условиях чем больше равновесная концентрация ионов аммония (NH_4^+) и фосфатов (PO_4^{3-}) в растворе C_e , тем больше равновесная сорбционная емкость A_e . Связь прямая, сильная и достоверная $r_{xy} > +0,7$; $p > 0,99$.

При исследовании кинетики процесса связь обратная, сильная и достоверная $r_{xy} \sim (-0,8 \dots -0,999)$; $p > 0,99$.

Цеолит (статика, ионы аммония).

Таблица Г35 – К таблице 6.4 (доза цеолита 1 г/50 см³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	0,187	0,091	-184,127	-2,7362	503,81	33902,75	7,48679
2	0,275	0,236	-184,039	-2,5912	476,88	33870,35	6,71432
3	0,355	0,483	-183,959	-2,3442	431,24	33840,91	5,49527
4	0,795	0,961	-183,519	-1,8662	342,48	33679,22	3,48270
5	16,776	1,677	-167,538	-1,1502	192,70	28068,98	1,32296
6	57,543	2,176	-126,771	-0,6512	82,55	16070,89	0,42406
7	150,86	2,599	-33,454	-0,2282	7,63	1119,17	0,05208
8	248,44	2,813	64,126	-0,0142	-0,91	4112,14	0,00020
9	446,339	3,100	262,025	0,2728	71,48	68657,10	0,07442
$x_{cp} = 184,314$		$y_{cp} = 2,8272$	-	-	$\Sigma=21,0787$	$\Sigma=253321,53$	$\Sigma=25,0528$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}	t	p	
2519,2090		0,83672		0,2070	4,04	>0,99	

Таблица Г36 – К таблице 6.4 (доза цеолита 2 г/50 см³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	0,138	0,047	-158,385	-1,6063	254,41	25085,81	2,5802
2	0,180	0,121	-158,343	-1,5323	242,63	25072,51	2,3479
3	0,223	0,245	-158,300	-1,4083	222,93	25058,89	1,9833
4	0,321	0,492	-158,202	-1,1613	183,72	25027,87	1,3486
5	0,688	1,234	-157,835	-0,4193	66,18	24911,89	0,1758
6	11,143	2,231	-147,380	0,5777	-85,14	21720,86	0,3337
7	98,341	2,635	-60,182	0,9817	-59,08	3621,87	0,9637
8	195,159	2,804	36,636	1,1507	42,16	1342,20	1,3241
9	391,536	3,079	233,013	1,4257	332,21	54295,06	2,0326
10	887,502	3,645	728,979	1,9917	1451,91	531410,38	3,9669
$x_{cp} = 158,523$		$y_{cp} = 1,6533$	-	-	$\Sigma=2651,93$	$\Sigma=737547,34$	$\Sigma=17,057$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}	t	p	
3546,8734		0,74768		0,2348	3,18	>0,98	

Таблица Г37 – К таблице 6.4 (доза цеолита 5 г/50 см³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	0,116	0,019	-239,902	-1,6130	386,96	57552,97	2,6018
2	0,128	0,049	-239,890	-1,5830	379,75	57547,21	2,5059
3	0,119	0,099	-239,899	-1,5330	367,77	57551,53	2,3501
4	0,132	0,199	-239,886	-1,4330	343,76	57545,29	2,0535
5	0,352	0,497	-239,666	-1,1350	272,02	57439,79	1,2882
6	0,344	0,997	-239,674	-0,6350	152,19	57443,63	0,4032

Окончание таблицы Г37

7	0,856	1,992	-239,162	0,3600	-86,10	57198,46	0,1296
8	33,947	2,693	-206,071	1,0610	-218,64	42465,26	1,1257
9	211,90	3,080	-28,114	1,4480	-40,71	790,40	2,0967
10	701,02	3,649	461,002	2,0170	929,84	212522,84	4,0683
11	1691,28	4,677	1451,259	3,0450	4419,08	2106152,69	9,2720
$x_{cp} = 240,018$		$y_{cp} = 1,632$	-	-	$\Sigma=6905,92$	$\Sigma=2764210,07$	$\Sigma=27,895$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}	t		p
8781,10		0,78645		0,2184	3,60		>0,99

Цеолит (статика, ионы аммония, реальная сточная вода)

Таблица Г36 – К таблице 6.7 ($C_0 = 45,274$ мг/дм³)

№	x	y	$\Delta x = x - x_{cp}$	$\Delta y = y - y_{cp}$	$\Delta x \cdot \Delta y$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta y)^2$
1	29,411	1,2764	20,929	0,5604	11,7286	438,023	0,3140
2	12,041	1,1959	3,559	0,4799	1,7080	12,666	0,2303
3	0,703	0,6029	-7,779	-0,1131	0,8798	60,513	0,0128
4	0,128	0,3015	-8,354	-0,4145	3,4627	69,789	0,1718
5	0,128	0,2013	-8,354	-0,5147	4,2998	69,789	0,2649
$x_{cp} = 8,482$		$y_{cp} = 0,7156$	-	-	$\Sigma=22,0789$	$\Sigma=650,781$	$\Sigma=0,9939$
$\sqrt{\Sigma(\Delta x^2) \cdot \Sigma(\Delta y^2)}$		r_{xy}		mr_{xy}	t		p
25,4321		0,86815		0,2865	3,03		>0,94

Таким образом, при исследовании цеолита корреляционный анализ показал, что в статических условиях чем больше равновесная концентрация ионов аммония (NH_4^+) в растворе C_e , тем больше равновесная сорбционная емкость A_e . Связь прямая, сильная и достоверная $r_{xy} > +0,7$; $p > 0,94$.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Протокол лабораторных испытаний цеолита



ООО «СОРБЕНТЫ КУЗБАССА»

Испытательная лаборатория

Юридический и почтовый адрес: 650003, Кемеровская обл, г. Кемерово, Ленинградский пр-кт, дом № 30, 417, факс/телефон +7 (923) 488-9619, E-mail: sorbkuz@mail.ru
Фактический адрес: 650002, г. Кемерово, Сосновый бульвар, 1, корпус 2 (Лабораторно-производственный корпус Кузбасского технопарка), офис 230
Банк: ИНН /КПП 4205205648/420501001, Расчетный счет 40702810200530007383 В филиале «Сибирский» Банка ВТБ (публичное акционерное общество) в г. Новосибирске (Филиал «Сибирский» Банка ВТБ ПАО)), К/с 30101810850040000788, БИК 045004788, ИНН 7702070139, КПП 540643001, ОГРН 1104205014011, ОКПО: 67691232, ОКАТО: 32401365000, ОКОПФ 12165, ОКТМО 32701000001, ОКОГУ – 4210014, ОКВЭД 73.10, 24.66.4, 24.14.2, 24.11, 24.7, 74.20.14, 74.20.15
Свидетельство о состоянии измерений в испытательной лаборатории: № 976/16 выдано ФБУ «Кемеровский ЦСМ» Действует: с 08.2024г. до 09.2026 г.

ПРОТОКОЛ

ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ

№ б/н от «13» марта 2025 г.

1.	Наименование заявителя: Заколюкина Алина Маратовна Юридический адрес заявителя: г. Краснодар, ул. Московская 2.
2.	Место отбора пробы (образца): Новочеркасская ГРЭС
3.	Цель отбора: проведение испытаний
4.	Наименование пробы (образца) цеолит из золошлаковых отходов Новочеркасской ГРЭС Количество проб: 1
5.	Тара, объём, масса пробы (образца): 650 г
6.	Дата получения (синтеза) пробы (образца): 24.02.25
7.	Пробу (образец) отобрал (Ф.И.О., должность): -
8.	НД на методику отбора: ГОСТ 5445-79 Продукты коксования химические. Правила приемки и методы отбора проб
9.	Дата проведения испытаний: 25.02.-13.03.2025

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1. Проба (образец): Цеолит из золошлаковых отходов Новочеркасской ГРЭС

№ п/п	Определяемые показатели	Результаты испытаний	Единицы измерения	НД на методы испытаний
1.	Внешний вид	порошок коричневого цвета	-	визуально
2.	Насыпная плотность на рабочее состояние	0,590	г/см ³	ГОСТ 55959-2014
3.	Суммарный объем пор по воде	0,94	см ³ /г	ГОСТ 17219-71
4.	Массовая доля воды	8,71	%	ГОСТ 12597-67
5.	Прочность на истирание	51,1	%	ГОСТ 1688-70
6.	Массовая доля золы	81,9	%	ГОСТ 12596-67
7.	Адсорбционная активность по метиленовому- синему	8,8	мг/г	ГОСТ 4453-74
8.	Удельная площадь поверхности	42	м ² /г	Метод БЭТ (СК)

Испытания проводили (должность, подпись, Ф.И.О.):

/Начальник лаборатории



Суняева Т.В

Заключение: Протокол проверен и оформлен правильно

Директор



Бервено В.П.

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Патент РФ на изобретение № 2829776

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2829776**Способ получения цеолита из золошлаковых отходов**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кубанский государственный технологический университет" (ФГБОУ ВО "КубГТУ") (RU)*

Авторы: *Короткова Татьяна Германовна (RU), Заколюкина Алина Маратовна (RU), Бушумов Святослав Андреевич (RU)*

Заявка № 2024107339

Приоритет изобретения **21 марта 2024 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **05 ноября 2024 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **21 марта 2044 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ

Сертификат 0692e7c1a6300b154f2401670bca2026
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.07.2024 по 03.10.2025

Ю.С. Зубов

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

АКТ передачи научно-технических исследований цеолита
ООО «Газпром трансгаз Краснодар» (Анапское ЛПУМГ)



Общество с ограниченной ответственностью «Газпром трансгаз Краснодар»
(ООО «Газпром трансгаз Краснодар»)

Филиал
Анапское линейное производственное управление магистральных газопроводов
(Анапское ЛПУМГ)

«22 ноября 2024 г.»

Анапский р-н, с. Гай-Кодзор

АКТ
ПЕРЕДАЧИ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЦЕОЛИТА

составлен в том, что доктор технических наук, доцент, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет» Короткова Татьяна Германовна и младший научный сотрудник, аспирант кафедры безопасности жизнедеятельности Заколюкина Алина Маратовна передали, а заместитель начальника управления Анапского ЛПУМГ ООО «Газпром трансгаз Краснодар» (г.Анапа) Фролов Владимир Викторович принял следующие материалы:

- технологию производства цеолита на основе золошлаковых отходов теплоэнергетики для очистки сточных вод от ионов аммония (патент РФ на изобретение № 2829776);
- результаты испытаний цеолита на модельных и реальных смесях;

Доктор технических наук, доцент,
профессор кафедры безопасности
жизнедеятельности ФГБОУ ВО
«Кубанский государственный
технологический университет»

Короткова Т.Г. Короткова

аспирант ФГБОУ ВО «Кубанский
государственный технологический
университет»

Заколюкина А.М. Заколюкина

Заместитель начальника управления
Анапского ЛПУМГ
ООО «Газпром трансгаз Краснодар»



В.В. Фролов

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

АКТ передачи научно-технических исследований цеолита
ООО «ССК Газрегион» (Лаборатория управления контроля качества
в Ленинградской области)

Строительная лаборатория Общества
с ограниченной ответственностью «ССК «Газрегион» пр. Вернадского, д.53,
г. Москва, Россия, 119415. Свидетельство об аккредитации испытательной лаборатории № ИЛ/ЛРИ-02581
выдано Открытым акционерным обществом «НТЦ «Промышленная безопасность», действительно до 29.03.2029 г

№ 1135 от 30.11 2024 г.

**АКТ
ПЕРЕДАЧИ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЦЕОЛИТА**

составлен в том, что доктор технических наук, доцент, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет» Короткова Татьяна Германовна и младший научный сотрудник, аспирант кафедры безопасности жизнедеятельности Заколюкина Алина Маратовна передали, а Главный специалист Строительной лаборатории Управления контроля качества в Ленинградской области Общества с ограниченной ответственностью «ССК «Газрегион» Илющенко Игорь Алексеевич принял следующие материалы:

- технологию производства цеолита на основе золошлаковых отходов теплоэнергетики для очистки сточных вод от ионов аммония (патент РФ на изобретение № 2829776);
- результаты испытаний цеолита на модельных и реальных смесях;

Доктор технических наук, доцент,
профессор кафедры безопасности
жизнедеятельности ФГБОУ ВО «Ку-
банский государственный техноло-
гический университет»

Короткова Т.Г. Короткова

аспирант ФГБОУ ВО «Кубанский
государственный технологический
университет»

Заколюкина А.М. Заколюкина

Главный специалист СЛ УКК в ЛО
ООО «ССК «Газрегион»

Илющенко И.А. Илющенко



ПРИЛОЖЕНИЕ И

АКТ передачи научно-технических исследований цеолита

АО «Анапа Водоканал»


 АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
 «АНАПА ВОДОКАНАЛ»

 353440, Россия
 Краснодарский край,
 город Анапа,
 ул. Ленина, 125

 ИНН 2301078639 КПП 230101001
 Р/счет № 40702810047890002500
 Филиал «Южный» ПАО «БАНК УРАЛСИБ» г. Краснодар
 Корр.сч.30101810400000000700 БИК 040349700

 тел. ☎ 8 (86133) 4-50-47
 факс. ☎ 8 (86133) 5-01-96
 e-mail ✉ vodokanal.anapa@mail.ru
www.vodokanal.net
от 21.01.2025 № 33
 АКТ
 ПЕРЕДАЧИ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
 ЦЕОЛИТА

составлен о том, что доктор технических наук, доцент, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет» Короткова Татьяна Германовна и младший научный сотрудник, аспирант кафедры безопасности жизнедеятельности Заколюкина Алина Маратовна передали, а главный инженер АО «Анапа Водоканал» Снопков Владимир Николаевич принял следующие материалы:

- технологию производства цеолита на основе золошлаковых отходов теплоэнергетики для очистки сточных вод от ионов аммония (патент РФ на изобретение № 2829776);
- результаты испытаний цеолита на модельных и реальных смесях.

Доктор технических наук, доцент,
 профессор кафедры безопасности
 жизнедеятельности ФГБОУ ВО
 «Кубанский государственный
 технологический университет»

Короткова Т.Г. Короткова

аспирант ФГБОУ ВО «Кубанский
 государственный технологический
 университет»

Заколюкина А.М. Заколюкина

Главный инженер
 АО «Анапа Водоканал»

В.Н. Снопков



ПРИЛОЖЕНИЕ К

Апробация исследований



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования

«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

X Конкурс молодежных научных
и инновационных проектов «InnoTech 2020»

ДИПЛОМ

I степени

награждается

Заколюкина
Алина Маратовна

за проект:

«Микробиологический и количественный
химический анализы качества воды
дельты реки Кубань (пос. Джигинка)
и в черте г. Краснодара
и анализ механизмов системы управления
поверхностными водными объектами»

по направлению:

«Техносферная безопасность»

(научный руководители – профессор
Короткова Татьяна Германовна,
доцент Левчук Александра Александровна)

Проректор по научной работе
и инновациям

С. А. Удодов



Краснодар, 2020



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

**VIII Конкурс молодежных научных
и инновационных проектов «InnoTech 2018»**

ДИПЛОМ

II степени
награждается

**Заколюкина
Алина Маратовна**

за проект:

**«Состояние рек России
и количественный химический
и микробиологический анализы
реки Кубань в черте г. Краснодара»**

по направлению:

«Техносферная безопасность»

(научный руководитель - профессор
Короткова Татьяна Германовна)

И. о. ректора КубГУ
профессор



И.Б. Красина
И.Б. Красина

Краснодар, 2018





RUSSIAN ACADEMY OF NATURAL HISTORY

INTERNATIONAL ASSOCIATION OF SCIENTISTS, EDUCATORS AND SPECIALISTS

CERTIFICATE OF PARTICIPATION

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ РЕКИ КУБАНЬ В ЧЕРТЕ ГОРОДА
КРАСНОДАРА НА ОСНОВЕ ЧАСТНОГО ОТБОРА ПРОБ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРИРОДНЫХ ВОД

КОРОТКОВА Т.Г., ЗАКОЛЮКИНА А.М., БУШУМОВ С.А.

Успехи современного естествознания. 2019. № 3-1. С. 62-69



PRESIDENT



BookExpo







Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

III Международная научно-практическая конференция
«БЕЗОПАСНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ В ТЕХНОСФЕРЕ»

ДИПЛОМ

награждается

участник конференции

Заколюкина

Алина Маратовна

за активное участие в работе секции

«Промышленная экология и ресурсосбережение»

и выступление с докладом

«Микробиологический и количественный химический
анализы качества воды дельты реки Кубань (с. Джигинка)
и в черте г. Краснодара и анализ механизмов с
системы управления поверхностными водными объектами»

(Научный руководитель: Короткова Татьяна Германовна,
доктор технических наук, профессор кафедры
безопасности жизнедеятельности ФГБОУ ВО «КубГТУ»)

Председатель оргкомитета
конференции,
проректор по научной работе
и инновациям
ФГБОУ ВО «КубГТУ»



С.А. Удодов

29 апреля
2021 г.

Краснодар