

УДК 54.058

**АПРОБАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ АДсорбентов ПРИ ОЧИСТКЕ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ВОДЫ «ОПЫТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО  
ЗАВОДА «ВЛАДМИВА» Г. БЕЛГОРОД ОТ ИОНОВ  $NI^{2+}$ »**

**APPROBATION OF EXPERIMENTAL ADSORBENTS IN PROCESS WATER  
PURIFICATION “EXPERIMENTAL PLANT “VLADMIVA” BELGOROD FROM  
 $NI^{2+}$  IONS”**

**Везенцев Александр Иванович**

Доктор технических наук

Профессор

Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет*E-mail: vesentsev@bsu.edu.ru***Alexander Vezentsev**

Doctor of Technical Sciences

Professor

Belgorod State National Research University

*E-mail: vesentsev@bsu.edu.ru***Чуев Владимир Петрович**

Доктор технических наук, профессор

Заведующий базовой кафедрой

Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет*E-mail: Chuev\_vp@bsu.edu.ru***Vladimir Chuev**

Doctor of Technical Sciences, Professor

Head of Basic Department

Belgorod State National Research University

*E-mail: Chuev\_vp@bsu.edu.ru***Накисько Евгения Юрьевна**

Магистрант

Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет*E-mail: 1143379@bsu.edu.ru***Evgeniya Nakisko**

Master's Degree Student

Belgorod State National Research University

*E-mail: 1143379@bsu.edu.ru***Данг Минь Тхун**

Аспирант

Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет*E-mail: 1098402@bsu.edu.ru***Dang Min Thui**

Ph.D. Candidate

Belgorod State National Research University

*E-mail: 1098402@bsu.edu.ru***Жаксылык Бекзат**

Магистрант

Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет*E-mail: 1343076@bsu.edu.ru***Bekzat Zhaksylyk**

Master's Degree Student

Belgorod State National Research University

*E-mail: 1343076@bsu.edu.ru***Болат Нуржан**

Магистрант

Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет*E-mail: 1343106@bsu.edu.ru***Nurzhan Bolat**

Master's Degree Student

Belgorod State National Research University

*E-mail: 1343106@bsu.edu.ru***Пантелеева Яна Александровна**

Магистрант

Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет*E-mail: 1194531@bsu.edu.ru***Yana Panteleeva**

Master's Degree Student

Belgorod State National Research University

*E-mail: 1194531@bsu.edu.ru*

*Предложен эффективный способ очистки сточных вод от ионов  $Ni^{2+}$  с применением модельных систем, а также апробация на технологических водах с избыточным содержанием солей никеля предприятия ЗАО «ВладМиВа» с использованием твердых адсорбентов на основе модифицированной бентонит-оподобной глины, а также сравнение адсорбционных характеристик, оценка эффективности адсорбции и экономической эффективности полученных адсорбентов.*

**Ключевые слова:** адсорбция на твердых адсорбентах, бентонитоподобная глина, монмориллонитовая глина, гидроксиллапатит, шунгит, смекта, тяжелые металлы, ионы никеля, очистка сточных вод.

*An effective method of wastewater treatment from  $Ni^{2+}$  ions using model systems is proposed, as well as testing on process waters with excess nickel salts of the enterprise “VladMiVa” using solid adsorbents based on modified bentonite-like clay, as well as comparison of adsorption characteristics, evaluation of adsorption efficiency and economic efficiency of the adsorbents obtained.*

**Keywords:** adsorption on solid adsorbents, bentonite-like clay, montmorillonite clay, hydroxylapatite, shungite, smecta, heavy metals, Nickel ions, wastewater treatment.

### Введение

Одной из остро стоящих проблем в 21 веке стоит загрязнение окружающей среды. Особенно это влияние сказывается на загрязнении коммунально-бытовых вод отходами в виде гуматов (солей гуминовых кислот, содержащихся в удобрениях природного происхождения), продуктов переработки нефти и тяжелых металлов. Но так как гуматы и продукты нефтепереработки являются органическими соединениями – их удаление не составляет особых затруднений, потому что на разработано множество способов их деструкции без вреда окружающей среде (каталитическое окисление, фотодетсрукция). На основе инженерной экологии возникает возможность разработки специальных методов уменьшения или полного устранения отрицательно влияющих факторов на качество и чистоту сточных вод [2]. Но актуальным остается вопрос об очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов (таких как:  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+/3+}$ ,  $Cr^{3+}$  т.д.).

### Изложение основного материала

Одним из эффективных способов деионизации вод хозяйственного и культурно-бытового пользования является адсорбция с использованием твердых адсорбентов. Преимущество использования твердых адсорбентов состоит в том, что помимо поглощения вещества порами, также идет и взаимодействие, обусловленное Ван-дер-Ваальсовыми силами, что позволяет увеличить концентрацию адсорбата на адсорбенте и тем самым уменьшить ее в растворе.

Один из важных показателей адсорбентов – адсорбционная емкость (это количество мг сорбата, приходящегося на 1 г адсорбента) и эффективность адсорбции (отношение количества сорбата в начале процесса сорбции к количеству сорбата к концу протекания процесса в статических условиях (то есть не зависящих от времени). Еще одним немаловажным понятием является экономическая эффективность адсорбента, означающая затраты (в рублях) на количество сорбента, способного очистить 1  $дм^3$  загрязненных сточных вод.

Для производства какого-либо компонента (например, гидроксиллапатита, входящего в состав денты зуба [4]) используются многотоннажные реакторы (цистерны), в которых происходит непосредственный синтез продукта (от чего есть возможность загрязнения сточных вод солями металлов и их сплавов в процессе получения стоматологических материалов). Также сплавы в стоматологии используют для пайки и штамповки (из них делают стоматологические инструменты).

Роль сплавов в стоматологии играет немаловажную роль, так как они продолжают использоваться для пломбировки зубов (например, использование легированной стали). В

качестве антикоррозионного агента чаще всего применяют хром (21 масс. %), а также другие металлы (например, никель).

В г. Белгороде располагается предприятие биосовместимых остеопластических материалов для хирургической стоматологии и челюстно-лицевой хирургии ЗАО «Владмива». Их главной задачей является производство различных стоматологических материалов и инструментов.

Избыточное наличие солей никеля ( $167 \text{ г/дм}^3$  – это связано с тем, что при проведении процесса электролиза в реакцию вступает не весь  $\text{Ni}^{2+}$ ) в отходных сточных водах предприятия ЗАО «Владмива» натолкнуло на необходимость проведения эксперимента: создание модельной системы, в которой в качестве источника очистки вод было выбрано несколько твердых адсорбентов и произведена оценка их адсорбционной емкости и эффективности адсорбции [3].

В качестве адсорбентов были выбраны следующие вещества, представленные в таблице 1.

Таблица 1

Сорбенты, используемы для очистки модельной системы,  
содержащей  $\text{Ni}^{2+}$  концентрацией  $167 \text{ г/дм}^3$

| Аббревиатура адсорбента | Соответствующий адсорбент                                                                                                                                                                                                         |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>ВТ-6</b>             | Бентонитовая глина месторождения «Там Бо» провинции Лам Донг, Вьетнам.                                                                                                                                                            |
| <b>ГИШ-2</b>            | Бентонитоподобная глина месторождения «Поляна» Шебекинского района Белгородской области.                                                                                                                                          |
| <b>Кр</b>               | Бентонитовая глина Кудринского месторождения республики Крым.                                                                                                                                                                     |
| <b>ГАП</b>              | Гидроксилалатит ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ), полученный по Патенту РФ № 2342319, 2008.                                                                                                                            |
| <b>КБГ(В)</b>           | Композиционный адсорбент, полученный сотрудниками НИУ «БелГУ» на основе ГАП, синтезированного методом химического осаждения на поверхности монтмриллонита, слагающего бентонитоподобную глину ВТ6 [1].                            |
| <b>КБГ(Г)</b>           | Композиционный адсорбент, полученный сотрудниками НИУ «БелГУ» на основе ГАП, синтезированного методом химического осаждения на поверхности монтмриллонита, слагающего бентонитоподобную глину ГИШ.                                |
| <b>КБГ(К)</b>           | Композиционный адсорбент, полученный сотрудниками НИУ «БелГУ» на основе ГАП, синтезированного методом химического осаждения слагающего бентонитоподобную глину бентонитоподобной глины Кудринского месторождения республики Крым. |
| <b>КБГ(С)</b>           | Композиционный адсорбент, полученный механическим смешиванием бентонитоподобной глины ВТ6.                                                                                                                                        |
| <b>Ш</b>                | Шунгит Зажогинского месторождения (Кореция).                                                                                                                                                                                      |
| <b>КА</b>               | Композиционный адсорбент на основе шунгита (массовое соотношение шунгит : бентонитовая глина Кудринского месторождения республики Крым = 3:2).                                                                                    |
| <b>АУ</b>               | Активированный уголь, ОАО «Ирбитский химико-фармацевтический завод».                                                                                                                                                              |
| <b>ГЛМ</b>              | Глина Ломоносовского месторождения Архангельской области.                                                                                                                                                                         |
| <b>КМГЛМ</b>            | Кислотно-активированная, модифицированная глина Ломоносовского месторождения.                                                                                                                                                     |

Продолжение таблицы 1

|                  |                                                                                                                                                                                  |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Смекта</b>    | Лекарственный препарат, ОАО «Буфор Ипсен Индастри» Франция. Препарат представляет собой гидратированный алюмосиликат природного происхождения, оказывает адсорбирующее действие. |
| <b>Карбоксил</b> | Карбонатно-силикатная (мергельно-меловая порода) сантонского яруса Поддубенского участка Хворостянского месторождения Белгородской области.                                      |

Определялось содержание ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в технологической, взятой в приёмной камере ЗАО «ОЭЗ Владива» составляет  $167 \text{ мг/дм}^3$ .

Для определения поглотительной ёмкости экспериментальных адсорбентов использовали экспериментальную технологическую воду. После разбавления содержание ионов  $\text{Ni}^{2+}$  составляла  $66,8 \text{ мг/дм}^3$ .

Очистку технологической проводили при следующих параметрах, представленных в таблице 2.

Таблица 2

Параметры проведения сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  на твердых сорбентах

| Параметр                    | Значение                              |
|-----------------------------|---------------------------------------|
| Температура                 | $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$     |
| Продолжительность адсорбции | 2 часа                                |
| m (навески адсорбента)      | от 1,00 до $10,00 \pm 0,02 \text{ г}$ |
| V (модельного раствора)     | $0,1; 1,00 \text{ дм}^3$              |
| pH                          | 6,5                                   |

Определение содержания ионов  $\text{Ni}^{2+}$  проводили в соответствии с Федеральной природоохранной нормативной документацией. Использовали следующую методику: «Массовая концентрация никеля в водах. Методика выполнения измерений выполняется фотометрическим методом с диметилглиоксимом. – Р.Д.».

В таблице 3 представлены результаты сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  на сорбентах, рассмотренных выше.

Таблица 3

Эффективность очистки технологической воды от ионов  $\text{Ni}^{2+}$

| Адсорбенты    | $m_n, \text{ г}$ | Содержание ионов $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{мг/дм}^3$ |               | Эффективность сорбции, % | ПДК РФ, $\text{мг/дм}^3$ | ПДК (Европейский Союз), $\text{мг/дм}^3$ |
|---------------|------------------|------------------------------------------------------|---------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------------|
|               |                  | до очистки                                           | после очистки |                          |                          |                                          |
| <b>ВТ-6</b>   | 2,00             | 66,8                                                 | 35,90         | 46,3                     | <0,1                     | 0,5-3                                    |
| <b>ГИШ-2</b>  |                  |                                                      | 34,70         | 48,1                     |                          |                                          |
| <b>Кр</b>     |                  |                                                      | 25,50         | 61,8                     |                          |                                          |
| <b>ГАП</b>    |                  |                                                      | 8,60          | 87,1                     |                          |                                          |
| <b>КБГ(В)</b> |                  |                                                      | 2,37          | 96,5                     |                          |                                          |
| <b>КБГ(Г)</b> |                  |                                                      | 1,52          | 97,7                     |                          |                                          |
| <b>КБГ(К)</b> |                  |                                                      | 0,09          | 99,9                     |                          |                                          |
| <b>КБГ(С)</b> |                  |                                                      | 24,5          | 63,3                     |                          |                                          |

Продолжение таблицы 3

|                  |      |      |       |  |      |  |  |
|------------------|------|------|-------|--|------|--|--|
| <b>Ш</b>         | 1,00 | 10   | 1,33  |  | 86,6 |  |  |
| <b>КА</b>        |      |      | 0,03  |  | 99,6 |  |  |
| <b>АУ</b>        |      |      | 0,82  |  | 91,7 |  |  |
| <b>ГЛМ</b>       |      |      | 0,143 |  | 98,6 |  |  |
| <b>КМГЛМ</b>     |      |      | 0,56  |  | 94,4 |  |  |
| <b>Смекта</b>    |      |      | 0,178 |  | 98,2 |  |  |
| <b>Карбоксил</b> |      | 66,8 | 6,63  |  | 90,1 |  |  |

Анализ результатов показывает, что при используемом соотношении сорбат : сорбент удалось очистить воду образцами: КБГ(К), КА.

Поэтому для понижения содержания ионов  $Ni^{2+}$  с использованием адсорбентов, которые не понижают концентрацию до ПДК РФ необходимо увеличить массу сорбента. Эффективность очистки технологической воды от ионов  $Ni^{2+}$  при увеличении массы адсорбента представлена в таблице 4.

Таблица 4

Эффективность очистки технологической воды от ионов  $Ni^{2+}$   
при увеличении массы сорбента

| Адсорбенты       | $m_n$ , г | Содержание ионов $Ni^{2+}$ ,<br>мг/дм <sup>3</sup> |                  | Эффективность<br>сорбции, % | ПДК<br>РФ,<br>мг/дм <sup>3</sup> | ПДК<br>(Европейский<br>Союз), мг/дм <sup>3</sup> |
|------------------|-----------|----------------------------------------------------|------------------|-----------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------|
|                  |           | до очистки                                         | после<br>очистки |                             |                                  |                                                  |
| <b>ВТ-6</b>      | 2,50      | 66,8                                               | 28,18            | 57,8                        | <0,1                             | 0,5-3                                            |
| <b>ГИШ-2</b>     |           |                                                    | 26,68            | 60,1                        |                                  |                                                  |
| <b>Кр</b>        |           |                                                    | 15,18            | 77,3                        |                                  |                                                  |
| <b>ГАП</b>       |           |                                                    | 0,22             | 99,7                        |                                  |                                                  |
| <b>КБГ(В)</b>    |           |                                                    | 0,08             | 99,9                        |                                  |                                                  |
| <b>КБГ(Г)</b>    |           |                                                    | 0,05             | 99,9                        |                                  |                                                  |
| <b>КБГ(К)</b>    |           |                                                    | 0,01             | 99,9                        |                                  |                                                  |
| <b>КБГ(С)</b>    |           |                                                    | 13,90            | 79,2                        |                                  |                                                  |
| <b>Карбоксил</b> | 10,00     |                                                    | 0,60             | 99,1                        |                                  |                                                  |

В таблице 5 представлена экономическая эффективность исследуемых адсорбентов, снижающих ПДК до нормативных значений.

Таблица 5

Экономическая эффективность

| Аббревиатура адсорбента | $V_{\text{техн. воды}}$ , дм <sup>3</sup> | $C(Ni^{2+})$ , г/дм <sup>3</sup> | $m_{\text{адсорб.}}$ , кг | Цена, руб. |
|-------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------|------------|
| <b>КБГ(В)</b>           | 1                                         | 167                              | 6,1                       | 508,2      |
| <b>КА</b>               | 0,1                                       | 0,01                             | 1                         | 200        |
| <b>ГЛМ</b>              | 0,1                                       | 0,01                             | 1                         | -          |
| <b>КБГ(К)</b>           | 1                                         | 167                              | 0,3                       | 3,6        |

### Выводы и перспективы дальнейших исследований

Анализируя приведенные результаты, установлено, что:

- все композиционные адсорбенты проявили более выраженное адсорбционное действие, чем исходные глины, ГАП, шунгит;
- композиционный адсорбент КБГ(С) на основе механической смеси синтезированного ГАП и бентонитоподобной глины месторождения «Там Бо» проявил менее выраженное

очищающее действие, чем композиционные адсорбенты на основе ГАП, синтезированного методом химического осаждения на поверхности монтмориллонита, слагающего ту же бентонитоподобную глину;

- с массой навески композиционных адсорбентов В 2 г образцов КБГ(В), КБГ(Г), КБГ(К) в процессах очистки 1 дм<sup>3</sup> сточных вод концентрация ионов Ni<sup>2+</sup> не превышает ПДК ЕС. Наиболее эффективное действие проявил образец КБГ(К), который снижает концентрацию ионов Ni<sup>2+</sup> до ПДК ЕС и РФ;

- при увеличении навески образцов КБГ(В), КБГ(Г), КБГ(К) до 2,5 г в процессе очистки 1 дм<sup>3</sup> сточных вод позволяет снизить концентрацию ионов Ni<sup>2+</sup> до значений, не превышающих ПДК ЕС и РФ;

- использование 1 г экспериментальных композиционных адсорбентов КА, ГЛМ и Смекта для очистки 100 см<sup>3</sup> модельного раствора от ионов Ni<sup>2+</sup> позволяет снизить концентрацию до ПДК ЕС и РФ;

- образец КМГЛМ проявил менее выраженное действие по отношению к ионам никеля, это может быть связано с наличием протонов водорода, то есть избыточного положительного заряда;

- при увеличении навески образцов КБГ(В), КБГ(Г), КБГ(К) до 10 г в процессе очистки 100 см<sup>3</sup> сточных вод позволяет снизить концентрацию ионов Ni<sup>2+</sup> до значений, не превышающих ПДК ЕС и РФ.

#### **Библиографический список**

1. Данг Минь Тхуи Синтез композиционного адсорбента и исследование его коллоидно-химических свойств : дисс. канд. техн. наук : 02.00.11 : защищена 21.06.2019 / Данг Минь Тхуи. – Москва, 2019. – 159 с.

2. Данг Минь Тхуи. Адсорбция ионов никеля (II) адсорбентами на основе бентонитоподобных глин / Данг Минь Тхуи, В. П. Чуев, А. И. Везенцев, Л. Ф. Перистая, А. А. Бузов // Евразийский регион : материалы международной научной конференции теоретических и прикладных разработок 16 марта 2019 г., г. Москва. – Москва : Издательство Инфинити, 2019. – С. 189-194.

3. Дерябин, В. А. Экология : учеб. пособие / В. А. Дерябин, Е. П. Фарафонтова. – Екатеринбург : Урал. ун-т, 2016. – 136 с.

4. Елемесова, Ж. К. Получение нанокристаллического гидроксилалпатита из природных ресурсов для регенерации костной ткани / Ж. К. Елемесова [и др.] : VIII международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов / Нанотехнологии». – Алматы, 2015. – С. 171-172.