

Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби

УДК 66.081-977:546.05

На правах рукописи

**ӘБІТ КАМИЛЯ ЕРМЕКОВНА**

**Разработка сорбционных методов ремедиации водоемов Казахстана от  
тяжелых металлов**

6D072000 – Химическая технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:

Д.т.н., проф. Наурызбаев М.К,  
КазНУ им. аль-Фараби, Казахстан.

Проф. Ларс Карлсен,  
Центр развития, Дания.

Республика Казахстан  
Алматы, 2023

## СОДЕРЖАНИЕ

	<b>НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....</b>	4
	<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....</b>	5
	<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	6
1	<b>ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	15
1.1	Экологическая ситуация водоемов Казахстана и проблемы их ремедиации.....	15
1.2	Методы очистки воды, сорбционные материалы, используемые для очистки воды от тяжелых металлов.....	15
1.3	Мискантус как сырье и перспективный материал для получения активированных углей и его использование.....	19
1.4	Активированные угли. Получение активированных углей. Условия карбонизации и активации.....	22
1.5	Применение метода частичного порядка для оценки технологии получения активированных углей .....	30
2	<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</b>	34
2.1	Используемые материалы, реактивы, а также приборы и оборудование.....	34
2.2	Методика определения ионов тяжелых металлов в соломе мискантуса.....	35
2.3	Методики карбонизации соломы растения и активации полученного угля перегретым водяным паром.....	36
2.4	Метод дифференциального термогравиметрического анализа.....	38
2.5	Определение состава и физико-химических свойств углей.....	39
2.6	Метод определения рН водной вытяжки углей.....	41
2.7	Методы определения сорбционной емкости активированных углей по йоду и метиленовому синему.....	41
2.8	Метод определения сорбционной емкости сорбентов по ионам металлов.....	43
2.9	Изотермы сорбции. Кинетические модели сорбции.....	44
2.10	Метод рентгено-флуоресцентного анализа активированных углей.....	48
2.11	Метод ИК-спектроскопии.....	49
2.12	Изучение пористости исследуемых веществ методом ртутной порометрии.....	49
2.13	Статистическая обработка экспериментальных данных.....	50
3	<b>РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....</b>	52
3.1	Определение элементного состава исходного сырья – соломы мискантуса .....	52
3.2	Результаты дифференциального термогравиметрического анализа соломы мискантуса.....	55
3.3	Получение углей из соломы мискантуса гигантского методом карбонизации и их исследование .....	56

3.4	Результаты определения выхода продукта реакции карбонизации углей.....	58
3.5	Исследование влияния активации водяным паром на структурные и морфологические свойства углей.....	59
3.6	Физико-химические свойства активированных углей на основе соломы Мискантуса.....	62
3.7	Сорбционная емкость активированных углей по ионам металлов. Изучение адсорбции ионов тяжелых металлов на активированном угле.....	68
3.8	Результаты исследования сорбционных характеристик активированных углей из раствора, содержащего несколько ионов тяжелых металлов.....	75
3.9	Изучение возможности регенерации активированных углей из мискантуса и их повторные сорбционные характеристики.....	76
3.10	Результаты кинетических исследований, влияние рН раствора на сорбцию тяжелых металлов.....	81
3.11	Результаты ИК-спектроскопических исследований активированных углей.....	88
3.12	Сравнение методов получения углей методом частичного порядка.....	90
4	<b>ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....</b>	99
4.1	Технология синтеза активированного угля методом карбонизации с последующей активацией водяным паром.....	99
4.2	Эколого-экономическая оценка производства активированного угля из соломы мискантуса.....	101
4.3	Расчет экономической оценки производства активированного угля из соломы мискантуса.....	101
4.4	Технология очистки природных вод методом сорбции активированными углями из соломы мискантуса.....	106
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	109
	<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>	110

## НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации были использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 6.38-90 Унифицированные системы документации. Система организационно-распорядительной документации. Требования к оформлению документов.

ГОСТ 7.1-2003 Библиографическое описание. Библиографическая запись. Общие требования и правила составления.

ГОСТ 4232-74. Приготовление раствора йодистого калия.

ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. П. 4.4. «Определение адсорбционной активности по индикатору метиленовому голубому или метиленовому синему».

ГОСТ 6217-74. Уголь древесный дробленый. Технические условия. П.4.4. «Метод определения сорбционной емкости по йоду».

ГОСТ 10163-76. Приготовление крахмального раствора.

ГОСТ 27068-86. Приготовление 5 водного тиосульфата натрия.

ГОСТ Р 55956-2014. Уголь активированный. Стандартный метод определения содержания влаги.

ГОСТ Р 55960-2014. Уголь активированный. Стандартный метод определения массовой доли золы.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АУ – активированный уголь

АУМ – активированный уголь из мискантуса

БАУ – березовый активированный уголь

Метод БЭТ – метод исследования пористости Брунауэра, Эммета, Теллера

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПДК – предельно допустимая концентрация

ТГА – термогравиметрический анализ

ТМ – тяжелые металлы

A – величина адсорбции

EDAX – Energy dispersive X-ray analysis (энергодисперсионный рентгеновский анализ)

pH – водородный показатель

S – площадь поверхности

T – температура

t – время

## ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа «**Разработка сорбционных методов ремедиации водоемов Казахстана от тяжелых металлов**» посвящена получению высокоэффективных активированных углей из сырья растительного происхождения мискантуса, исследованию его основных физико-химических свойств, возможности их использования в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов для очистки водных объектов, а также расчету основных технико-экономических показателей получения активированных углей методом карбонизации с последующей активацией перегретым водяным паром.

### **Актуальность темы исследования.**

Во всем мире остро стоит вопрос очистки питьевой и технической воды различных водоемов от технологических загрязнений. Региональные особенности загрязнения окружающей среды в Казахстане формировались под воздействием выбросов предприятий и заводов, цветной и черной металлургии горно-обогатительного комплекса, предприятий энергетики и транспорта, при добыче твердого и жидкого топлива, в керамическом, стекольном, электротехническом производстве [1]. Поступление тяжелых металлов (ТМ), таких как кадмий, свинец, цинк и медь в реки и озера связано с интенсивным загрязнением предприятиями горнодобывающей, металлургической и химической промышленности, коммунальными службами городов, представляя реальную экологическую угрозу биосфере [2, 3]. Основные реки Казахстана: Иртыш, Сырдарья, Урал, Или, Шу, Талас являются трансграничными. Они загрязняются на территориях сопредельных государств и частично на территории нашей страны. К числу рек с высокой степенью загрязненности относятся также Нура, Красноярка и притоки, расположенные в бассейне реки Иртыш, а также озера Балхаш и Арал [4]. Загрязнению подвержены также подземные воды, являющиеся основным источником питьевой воды населения [5].

В Государственной программе управления водными ресурсами Республики Казахстан от 4 апреля 2014 года сказано: «...В 2012 году только 13 из 88 водоемов по показателю загрязненности были классифицированы как "чистые"...». Согласно данной программе необходимо проводить мероприятия по устранению повсеместного загрязнения водоемов [6].

Наиболее опасными для здоровья человека являются загрязнения водных объектов ионами тяжелых металлов. Для очистки сточных вод, содержащих ионы ТМ, широко используются реагентные, мембранные, электрохимические, биохимические и сорбционные методы [7-11]. Ионный обмен и электролиз, при несомненных достоинствах, сопровождаются образованием требующих утилизации растворов солей ТМ и высоким расходом реагентов [12]. Электрохимический метод не всегда позволяет провести глубокую очистку и требует больших энергетических затрат [13]. Поэтому их применение для

ремедиации уже загрязненных природных водоемов зачастую является технически невозможным и экономически нецелесообразным.

Наиболее доступным, экологически и экономически эффективным методом очистки бытовых и промышленных сточных вод является сорбция ионов ТМ активированными углями (АУ) [14]. Сорбционная очистка от ионов металлов получила широкое распространение вследствие эффективности и отсутствия вторичных загрязнений. Сорбционные материалы поглощают из водных растворов металлы до минимальных остаточных концентраций [15].

В связи с этим в последние годы наблюдается заметный рост цен на активированные угли [16]. Каменный уголь, древесина, скорлупа разных видов орехов наиболее часто используются для производства активированного угля [17-18]. В последние годы особое внимание уделялось приготовлению АУ из некоторых видов побочных продуктов сельского хозяйства в связи с растущим интересом к активным углям с низкой стоимостью из возобновляемого сырья, особенно для очистки питьевой воды и сточных вод.

Поэтому необходим поиск новых сорбентов из местного сырья, включая отходы сельского хозяйства и пищевой промышленности.

В данной работе в качестве сырья для получения АУ было выбрано растение *Miscanthus x giganteus* (мискантус), являющееся перспективным, возобновляемым растительным сырьем с хорошими сорбционными свойствами. Мискантус – высокопродуктивный триплоидный многолетний злак, полученный в результате скрещивания диплоидного *Miscanthus sinensis* Anders с триплоидным *Miscanthus sacchari florus* Hack [19]. Мискантус хорошо растет на переувлажненных участках, адаптирован к холодным зимним условиям. Во всем мире возрос интерес к мискантусу гигантскому благодаря способности его корней аккумулировать ионы тяжелых металлов, а надземная биомасса также может быть использована для различных целей, в частности, получения активированных углей [20-22]. Казахские ученые активно изучают возможность выращивания данного растения на территории Казахстана, при этом исследуют почвы, загрязненные тяжелыми металлами и органическими поллютантами.

Получение АУ из соломы мискантуса позволит получать экономически выгодные и эффективные сорбенты из возобновляемого сырья, выращенного на территории Казахстана, обеспечивая комплексное использование растения для решения экологических проблем, связанных с загрязнением почв и водных объектов от ионов тяжелых металлов.

Все вышесказанное определяет актуальность разработки технологий по предотвращению загрязнения биосферы и способов очистки водных сред от ТМ сорбционным методом с помощью АУ на основе соломы мискантуса, как одной из стадий комплексной технологии очистки как природных водоемов, так и сточных вод.

**Цель исследования:** Разработка технологии получения активированных углей из растительного сырья «мискантус гигантский» и их использование для очистки водоёмов Казахстана от токсичных металлов.

### **Задачи исследования:**

1. Получить активированные угли на основе соломы мискантуса (АУМ), выращенного в полевых условиях, методом карбонизации с последующей активацией перегретым водяным паром.
2. Изучить структуру, физико-химические свойства полученных АУМ.
3. Исследовать адсорбционные свойства АУМ из водных растворов, содержащих ионы ТМ в статических условиях.
4. Провести сравнительный анализ метода получения АУМ с методами получения углей из различного сырья методом частичного порядка.
5. Разработать экологически чистую технологию получения новых АУМ для адсорбционной очистки загрязненной ионами ТМ водных растворов, расчет материального баланса производства, основного технологического оборудования и экономического обоснования.
6. Разработать технологию очистки водоемов с использованием АУМ.

**Объекты исследования:** солома мискантуса, активированные угли на основе соломы мискантуса, тяжелые металлы, водные растворы.

**Предмет исследования:** активированные угли на основе соломы мискантуса и разработка технологии получения активированных углей и методов очистки загрязненной воды.

### **Научная новизна исследования.**

В работе впервые предложен способ получения активированных углей из соломы растения мискантуса, выращенного в Казахстане, двухстадийным методом: карбонизация с последующей активацией перегретым водяным паром. Показано, что использование соломы мискантуса в качестве основы для производства АУ целесообразно, поскольку, как известно, само растение используется для очистки почвы от ТМ. Известно, что его корни эффективно поглощают тяжелые металлы, а надземная часть биомассы может найти эффективное применение в качестве материала для получения сорбентов.

Найдены оптимальные условия получения АУ с высокой удельной площадью сорбента, которая превысила 500 м<sup>2</sup>/г и удельным объемом пор более 0,2 см<sup>3</sup>/г. Установлены особенности очистки водных растворов АУ на основе соломы мискантуса от ионов ТМ.

Разработана принципиальная технологическая схема производства активированных углей из соломы мискантуса, разработан лабораторный регламент их получения, рассчитаны материальный баланс производства на 100 кг продукции, производительность основного оборудования и основные экономические показатели производства. Установлено, что себестоимость производимой продукции составляет 73 тг за 1 кг АУМ.

Разработана технология очистки водоемов с использованием новых активированных углей из соломы мискантуса.

Полученные новые АУ показали хорошие сорбционные возможности по отношению к ионам ТМ в растворах с рН от 4 для ионов свинца и 6 для ионов цинка и меди. Результаты исследований позволили выявить высокую сорбционную емкость исследуемых АУ по отношению к ионам Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> и



Pb<sup>2+</sup>. Показано, что полученные нами АУ удаляют до 90% ионов Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и 99,8% Pb<sup>2+</sup> при начальном содержании 50 мг/л в течение 60 минут.

#### **Научно-практическая значимость исследования.**

Показана возможность получения сорбционно-активных углеродных материалов на основе дешевого нетрадиционного сырья растительного происхождения – растения мискантуса, выращенного на территории Казахстана.

В качестве исходного сырья использовали солому растения мискантус, предоставленного Институтом биологии и биотехнологии КН МОН РК (Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан) в рамках международного проекта НАТО “New Phytotechnology for Cleaning Contaminated Military Sites” [23], который изучает биоремедиацию загрязненных ТМ почв Казахстана с помощью Мискантуса. Соответственно, выращивая Мискантус для очистки загрязненных ионами ТМ почв, надземную часть соломы можно использовать для получения продуктивных АУ для использования в методах очистки воды от ионов ТМ, решая тем самым одновременно вопрос утилизации надземной части высохшей соломы.

Описана технология производства АУ для очистки водоемов от ионов ТМ.

Описаны методы очистки водных объектов полученным сорбентом.

Включение методов обработки углем для очистки воды приведет к снижению содержания ионов ТМ, также они могут быть использованы в качестве сорбционных материалов в различных отраслях промышленности вследствие своей дешевизны.

Разработанные технологические схемы получения АУ, а также предложенные методы очистки водоемов с использованием полученных АУ могут быть применены для очистки вод, загрязненных не только ТМ, но и другими поллютантами.

Полученные результаты и научные данные по диссертационной работе будут способствовать развитию новых технологий, направленных на решение международных и региональных экологических проблем, связанных с металлургической и горнодобывающей промышленностями Казахстана и других стран. Работа направлена на использование возобновляемых и дешевых экологически чистых сорбционных материалов, что позволит разработать экономически выгодные технологии по очистке воды сорбционными методами.

#### **Методы исследования.**

В работе использовались следующие методы исследования: масс-спектрометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, микроскопирование, рентгенофлуоресцентный анализ, ИК-спектроскопия, термогравиметрия, Рамановская спектрометрия, элементный анализ, порометрический анализ.

#### **Аппаратурное обеспечение.**

– Роторная ножевая мельница РМ 120 ("Вибротехник", Санкт-Петербург, Россия).

– трубчатая печь STF 1200 Tube Furnace (Across International, Япония).

- атомно-абсорбционный спектрометр Analyst-400 (Perkin Elmer, Германия).
- масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой Agilent 7500A (США).
- лабораторный орбитальный шейкер Sky Line (ELMI, Латвия).
- УФ-спектрометр Lambda 35 (Perkin Elmer, Германия).
- микроанализатор NETZSCH STA 449 F3 jupiter (Германия).
- анализатор Vario Micro cube (Elementar, Италия).
- ИК-Фурье –спектрометр Termo scientific Nicolet iS10 (США).
- центрифуга лабораторная настольная ОПН-3.02 (Россия).
- сорбтометр М (Катакон, Новосибирск).
- сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 3 D200i (FEI Company, США) с системой анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDAX), (АМЕТЕК EDAX, США).
- рентгенофлуоресцентный спектрометр Spectroscan Max-GV (Санкт-Петербург, Россия, LLC "Technical Equipment") .
- Рамановский спектрометр Solver Spectrum (NT-MDT, Россия).
- ртутный порозиметр Quantachrome Poremaster (Австрия).

#### **Обоснованность и достоверность полученных данных.**

Выводы сформулированы на основании экспериментальных данных, полученных на поверенных в государственных органах приборах. Полученные нами данные коррелируют с данными ранее проделанных работ ученых всего мира по изучению активированных углей различного происхождения. Для обработки экспериментальных данных использовали специальные лицензионные компьютерные программы. Таким образом, результаты проведенной работы являются достоверными и обоснованными. Использование методов статистической обработки результатов служит дополнительным основанием достоверности сделанных выводов и полученных результатов.

Часть работы, а также некоторые статьи были написаны под руководством зарубежного научного руководителя профессора Ларса Карлсена (Lars Carlsen, Дания, г. Роскилле).

#### **Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Максимальный выход угля до 29% с содержанием углерода 85% по массе для соломы растения мискантус, выращенного в Казахстане, достигается ее карбонизацией при 500 °С в течение 30 минут.

2. Удельная площадь поверхности сорбента  $542 \pm 9$  м<sup>2</sup>/г с удельным объемом пор  $0,232 \pm 0,004$  см<sup>3</sup>/г достигается методом активации углей из соломы мискантуса перегретым водяным паром при 800 °С в течение 60 минут.

3. Технология получения АУ из мискантуса карбонизацией при 500 °С в течение 30 минут и последующей активацией перегретым водяным паром при 800 °С в течение 60 минут, позволяет получить сорбент с высокой адсорбционной способностью к ионам ТМ: до 90% ионов Zn<sup>2+</sup>, 90 % Cu<sup>2+</sup> и 99,8% Pb<sup>2+</sup> в начальной концентрации 50 мг/л.

4. Цена АУМ, полученных по технологической схеме, включающей в себя этап карбонизации при 500 °С в течение 30 минут и этап активации перегретым водяным паром при 800 °С в течение 60 минут, составляет 73 тг за 1 кг продукции, что в 13 раз меньше, чем стоимость на рынке известных адсорбентов, таких как БАУ.

#### **Связь темы с планом научно-исследовательских работ и различными Государственными программами.**

Работа выполнена в рамках проекта, финансируемого КН МОН РК 3655/ГФ4. Тема: «Экономически-эффективная ремедиация пресноводных бассейнов Казахстана, загрязненных тяжелыми металлами» по приоритету «Рациональное использование природных ресурсов, переработка сырья и продукции»

Основной материал – солома Мискантуса была предоставлена Институтом биологии и биотехнологии КН МОН РК, изучаемого в рамках международного проекта НАТО G 4687 “New Phytotechnology for Cleaning Contaminated Military Sites” [23] по разработке технологии фиторемедиации загрязненных тяжелыми металлами почв Казахстана, с помощью мискантуса гигантского.

#### **Апробация работы и публикации.**

Результаты выполненной работы отражены в 12 научных работах, в том числе:

- в 2 статьях, опубликованных в международных научных изданиях, имеющих по данным информационной базы компании Томсон Рейтерс (ISI Web of Knowledge, Thomson Reuters) ненулевой импакт-фактор, или входящих в базу данных компании Scopus;

- в 4 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан;

- в 5 материалах и тезисах международных, республиканских научных симпозиумов и конференций, из них 3 в материалах зарубежных конференций.

- в 1 материале для одной из глав книги.

#### **Личный вклад диссертанта.**

Результаты, изложенные в диссертации Эбіт К. Е., получены самим автором, под ее руководством либо при ее непосредственном участии.

#### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация изложена на 125 страницах, состоит из введения, 4 основных разделов, заключения, списка использованных источников из 217 наименований и включает в себя 29 таблиц, 22 рисунка и 2 диаграммы.

## 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Экологическая ситуация водоемов Казахстана и проблемы их ремедиации

Обеспеченность пресной водой является одним из ключевых вопросов, стоящих перед человечеством в XXI веке. Сегодня в мире от дефицита чистой воды, по данным ООН, страдают более двух миллиардов человек. Вода стремительно становится одним из самых дефицитных природных ресурсов. Наступившее столетие можно смело назвать “веком водных проблем”, которые в Средней Азии ведут к обострению политической и экономической ситуации между странами региона. Это прежде всего проблемы пограничных рек и уровень загрязнения источников питьевой воды различными токсикантами и, в первую очередь, тяжелыми металлами [24].

Для Республики Казахстан, как и для всего мира в целом, характерно усиление тенденций урбанизации и индустриализации, которые вызывают ухудшение экосистемы. Казахстан известен в мире как страна с большими запасами природных ресурсов. Во многом благодаря их наличию стране удастся развивать свой экономический, научный и культурный потенциал. Вместе с тем, объемы одного из видов природных ресурсов, а именно – водных ресурсов, в Казахстане весьма ограничены.

В настоящее время реки и озера Казахстана продолжают интенсивно загрязняться предприятиями горнодобывающей, металлургической и химической промышленности, коммунальными службами городов, представляя реальную экологическую угрозу биосфере и водной безопасности Республики.

На 2020 год по данным КазГидромета, подготовленным для Государственной программы управления водными ресурсами Республики Казахстан, только 11 из 111 водоёмов Казахстана остаются не загрязненными [6]. Таким образом, в стране остро стоит вопрос по решению проблем загрязненности большинства водоемов.

Самые загрязненные водоемы лежат по соседству с промышленными предприятиями, военными полигонами. Наиболее загрязненными являются реки Иртыш, Урал, Нура, Или, Сырдарья, а также озера Балхаш и Арал. Загрязнению подвержены также подземные воды, являющиеся основным источником питьевой воды населения [25-28].

Расположенные вокруг предприятий по добыче и переработке меди "Балхашмедь" и АО "Жезказганцветмет", 8 отвалов пород и руд, 4 хвостохранилища и 3 шлакоотвала являются источниками загрязнения почвы, воды и воздуха, так как они также разносятся ветром на десятки километров вокруг.

В республике имеются более 14 предприятий по производству свинца, меди и цинка, такие как АО "Акшатаукен-байыту комбинаты", АО "Ачисайский полиметаллический комбинат", АО "Жезкентский горно-обогатительный комбинат", АО "Иртышский полиметаллический комбинат", АО "Риддерский горно-обогатительный комплекс", АО "Текелийский

свинцово-цинковый комбинат", АО "Усть-Каменогорский горно-металлургический комплекс" и т.д. Эти предприятия имеют более 40 отвалов и более 30 хвостохранилищ.

Город Усть-Каменогорск является одним из крупнейших промышленных центров Республики Казахстан. В регионе функционируют предприятия цветной и черной металлургии, атомно-промышленного комплекса и теплоэнергетики. К городу прилегают такие промышленные гиганты, как АО «Казцинк», Ульбинский металлургический завод, машзавод, титаномагниевого и др. Экологический мониторинг обстановки в г.Усть-Каменогорск показал значительные загрязнения почв кадмием, свинцом, цинком и медью [29]. Также и в г.Риддер, являющимся центром добычи полиметаллических руд и переработки металлов, основными загрязнителями поверхностных вод и почв явились тяжелые металлы: цинк и свинец. На территории города имеется два крупных источника выбросов: РМК ТОО «Казцинк» и АО «Риддер ТЭЦ» [30-32].

Изучение вод поверхностных водоемов г.Риддер показало наличие химического загрязнения тяжелыми металлами. Например, в реке Быструха выявлены высокие концентрации цинка 4,4 кратности ПДК, свинца 1,1 кратности ПДК, в реке Хайрузовка также выявлено превышение цинка в 1,8 раз ПДК и свинца в 1,2 раз ПДК, в воде реки Глубочанка выявили присутствие цинка в 5,6 раз превышающее ПДК. Одной из главных водных артерий Казахстана является Иртыш, в бассейне которого расположены крупные промышленные центры – Усть-Каменогорск, Семей, Павлодар, где сконцентрированы предприятия цветной металлургии, горнодобывающей отрасли. Данными производственными предприятиями сбрасываются в бассейн реки недостаточно очищенные сточные воды, загрязняя воду тяжелыми металлами. Так, концентрация ионов цинка в воде реки Иртыш в районе п. Глубокое превысила уровень норм ПДК в 3,4 раза [33-34].

Зыряновский свинцовый комбинат загрязняет Бухтарминское водохранилище. Придонный поток загрязнений достиг плотины Бухтарминской ГЭС и сбрасывается в Усть-Каменогорское водохранилище. Загрязнение распространяется дальше в Шульбинское водохранилище, вплоть до границы с Омской областью Российской Федерации [26].

В Центральном Казахстане наибольшее количество производственных отходов образовано и накоплено на предприятиях Карагандинской и Костанайской областей, что создает напряженную экологическую ситуацию в районах расположения (и за ее пределами) предприятий отрасли [35]. В первую очередь загрязняются водные системы территорий из-за наличия прямого контакта с различными породами, такими как железорудного, медно-цинкового, свинцового состава, нарушения гидрогеологического режима территорий и интенсивного освоения месторождений. Караганда - город напряжённой нагрузки на окружающую среду по свинцу, ртути, кобальту, цинку, мышьяку [36, 37].

Существуют серьёзные опасения за экологию озера Балхаш, особенно относительно возможности повторения катастрофы, подобной аральской [38]. Важным фактором, влияющим на экологию Или-Балхашского бассейна, являются выбросы Балхашского горно-металлургического комбината. Основными загрязнителями озера Балхаш являются тяжёлые металлы (медь и цинк), а также нефтепродукты, фенолы и фториды. Загрязнённые воды поступают в Балхаш не только с горного комбината, но и из Китая — на пограничных пунктах фиксируют сильное превышение содержания меди и других поллютантов, вода имеет 5 класс загрязнённости. Превышение максимально допустимых уровней по свинцу в 1,8–6,8 раза обнаружено у 29 % исследованных особей сазана и судака и у 57% особей леща оз.Балхаш. В качестве мониторинга в донных отложениях исследовались такие металлы, как медь, цинк, свинец, кадмий. Во всех исследованных водоемах доминантом по содержанию в мышцах рыб является цинк. В несколько меньших концентрациях содержатся медь и свинец [39, 40].

Самаркандское водохранилище — одно из водохранилищ центрального Казахстана, расположенное на реке Нура. Воду водохранилища используют предприятия города Темиртау — Карметкомбинат, ТЭМК, электростанции (КарГРЭС-1, ТЭЦ-2, ТЭЦ-ПВС) и другие предприятия. По данным КазГидромета, наблюдения за качеством поверхностных вод по гидрохимическим показателям за 2 квартал 2015 года выявили 7 случаев высокого загрязнения тяжелыми металлами. Превышения ПДК были зафиксированы по веществам из групп главных ионов (сульфаты – 1,1 ПДК) и тяжелых металлов (медь – 3,5 ПДК, цинк – 2,6 ПДК, марганец – 16,4 ПДК) [28].

К наиболее опасным загрязнителям водных объектов относятся соли тяжелых металлов, фенолы, пестициды и другие органические яды, нефтепродукты, насыщенная бактериями биогенная органика, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) и другие моющие средства, минеральные удобрения.

Кроме химического загрязнения водоемов определенное влияние имеют также биологическое загрязнение, загрязнения радиоактивными элементами. Не проводится должная очистка и благоустройство рек, не соблюдается режим зон санитарной охраны водоемов. Негативные антропогенные воздействия на природную среду являются неизбежными, но их можно и нужно предотвращать или уменьшать. Воздействие на экологическую систему, способное вывести ее из естественного состояния, определяется как экологическая нагрузка.

На сегодняшний день в Казахстане применяются многоступенчатые технологии по очистке бытовых сточных вод, а также сточных вод различных предприятий.

Следует отметить, что ведутся работы по улучшению рационального водопользования и охраны водных ресурсов. Проводится работа по межгосударственному сотрудничеству, привлечению инвестиций в водное хозяйство. Подписано соглашение между Казахстаном и Кыргызстаном об использовании водохозяйственных сооружений на реках Шу и Талас. В 2000 г.

подписано межправительственное соглашение между Казахстаном, Кыргызстаном и Узбекистаном об использовании водно-энергетических ресурсов Нарын-Сырдарьинского каскада водохранилищ. Продолжается реализация крупномасштабного регионального проекта ГЭФ "Управление водными ресурсами и окружающей средой бассейна Аральского моря", направленного на устранение коренных причин чрезмерного использования вод бассейна.

Для Аральского и Казалинского районов Кызылординской области разработано ТЭО проекта "Водоснабжение, санитария и здравоохранение населенных пунктов Приаралья". Разрабатывается Государственная программа "Питьевые воды". В рамках мероприятий по реализации Каспийской экологической программы в Казахстане созданы международные Каспийские региональные центры по колебаниям уровня моря и сохранению биоразнообразия, проводятся работы по 10 тематическим направлениям [41, 42].

Тем не менее, несмотря на проводимую значительную работу по улучшению состояния водных объектов страны, загрязненность вод продолжает расти, в частности, как показали литературные данные, ионами тяжелых металлов: свинец, цинк, медь.

## **1.2 Методы очистки воды, сорбционные материалы, используемые для очистки воды от тяжелых металлов**

Вопросы водной безопасности, охраны и рационального использования водных ресурсов в Республике являются чрезвычайно актуальными. Имея обширную территорию, многоотраслевой народнохозяйственный комплекс, Республика испытывает недостаточную и неравномерную обеспеченность водными ресурсами.

Важнейшим показателем качества природной среды обитания является степень чистоты поверхностных вод [43]. Тяжелые металлы являются наиболее распространенными токсичными веществами в природных и сточных водах. Тяжелые металлы попадают в водоемы с промывными водами станций водоочистки населенных пунктов при сбросе туда недоочищенных промышленных сточных вод [44-46].

По данным ВОЗ, по степени опасности воздействия на окружающую среду и население среди всех загрязнителей из 10 самых опасных химических веществ на первое место выходят токсичные металлы, такие как ртуть, свинец, медь, кадмий, мышьяк, бериллий и цинк [47].

Снижение содержания растворимых примесей тяжелых металлов в воде до значений, безопасных для использования человеком, а также снижение ущерба, наносимого человеком окружающей среде в процессе хозяйственной деятельности, является приоритетной задачей для страны. Для комплексного решения поставленной задачи необходимо выбрать недорогой, но эффективный материал, пригодный для сорбционных процессов, а также использовать новый технологический метод для интенсификации сорбционных процессов [48].

Присутствие ТМ и других загрязнителей в сточных водах требует применения специальных технологий, позволяющих снизить содержание загрязнителей до допустимых норм, для дальнейшего сброса сточных вод без ущерба для экосистемы.

Таким образом, необходимо постоянно совершенствовать технологии очистки сточных вод, а также водоемов. При этом существует ряд методов очистки воды, содержащей тяжелые металлы. Основные физико-химические методы очистки воды – это реагентные, мембранные, электрохимические, биохимические и сорбционные.

Реже используются метод ионного обмена и электролиз, которые имеют ряд существенных недостатков. В результате реакций, протекающих при использовании этих методов, образуются растворы солей металлов (элюатов), требующих использования ресурсов для их утилизации и высокий расход реагентов. Также данные методы требуют больших затрат на электроэнергию и дорогостоящее техническое оборудование.

В основе реагентных методов лежат реакции нейтрализации и окисления-восстановления. Эффективность этих технологий не превышает 90–93%. Используют такие реагенты, как: известь, карбонат кальция, гипохлорит натрия, соли железа и др. [49-51]. В результате использования таких технологий ионы тяжелых металлов выделяются из водной среды в виде гидроксидов или основных карбонатов и осаждаются в отстойниках. В данных методах очистки процесс идет в кислой среде при рН менее 6. Также необходимо учитывать, что применение реагентного способа очистки приводит к возможному вторичному загрязнению воды и требует дополнительной очистки.

Более глубокую очистку сточных вод от металлов дает гальванохимический метод. Большие перспективы имеет метод гальванокоагуляции, который поэтому наиболее часто используется на промышленных предприятиях, так как для него уже имеется хорошо разработанное оборудование, эксплуатируемое в электрохимической промышленности. Гальванокоагуляция включена в реестр ЮНЕСКО в качестве рекомендуемого метода очистки сточных вод от тяжелых металлов [52]. Для извлечения цветных металлов из сточных вод гальванических производств находят применение мембранные технологии и электрохимические методы [53]. Ионы цинка, хрома (VI), меди, никеля, ртути эффективно извлекаются из сточных вод методом ионного обмена. Различные аспекты очистки производственных сточных вод от тяжелых металлов также рассмотрены в монографиях [54-57].

Необходимо принять во внимание, что реагентные методы, гальванокоагуляция, мембранные методы, а также электрохимические методы применимы только для сточных вод. Их применение для ремедиации уже загрязненных природных водоемов зачастую является технически неосуществимым и экономически нецелесообразным. Для природных водоемов



необходимо использование совершенно новых технологий, позволяющих устранять загрязнения, не принося вред биоценозу водоема.

Для ремедиации уже загрязненных природных водоемов возможно применение лишь тех методов, которые не требуют применения химических реактивов, а также являющихся экологически чистыми для окружающей среды. Такими методами могут быть биохимические, а также сорбционные методы очистки вод.

Биотехнологические методы, такие как биосорбция и биоаккумуляция тяжелых металлов из водных растворов, являются экологически безопасными для ремедиации водоемов [58-61]. Основными преимуществами биосорбционного процесса являются его эффективность по снижению концентрации ионов тяжелых металлов и использование недорогих материалов-биосорбентов. Этот метод основан на способности микроорганизмов использовать загрязняющие вещества, растворенные в воде, для процессов жизнедеятельности, а также сорбции их веществами растительного происхождения. В статье [62] отмечено: «...Микроводоросли являются основными биологическими адсорбентами микроэлементов в водных средах. Их способность адсорбировать и метаболизировать микроэлементы связана с их высоким соотношением поверхности к объему, наличием структур на поверхности, обладающих высоким сродством к металлам, и эффективной системой поглощения и накопления металлов...».

Для биологической очистки используют различные технические решения: аэротенки, биофильтры с загрузкой для предварительной или окончательной очистки, традиционные биологические фильтры, биофильтры для основной очистки или доочистки, лагуны с перемешиванием или аэрацией для доочистки [63]. Биосорбционное фильтрование на природных цеолитах или других сорбентах используется для интенсификации биологической очистки хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод [64]. Сорбция тяжелых металлов из растворов с применением биотехнологий – интенсивно развивающаяся область исследований [65-68].

Биологические методы очистки можно рассматривать как альтернативу использованию химических реагентов. Однако, необходимо отметить, что процесс очистки биохимическими методами мало управляем. Такие методы нуждаются в постоянной замене микроорганизмов, а также возможна гибель микрофлоры при попадании высокотоксичных соединений в воду.

В этой связи необходимо остановиться на методах, основанных на процессах сорбции экологически чистыми сорбентами. Сорбционное извлечение металлов из сточных вод получило достаточно широкое распространение вследствие высокой эффективности и отсутствия вторичных загрязнений. Сорбционные материалы поглощают из водных растворов металлы до минимальных остаточных концентраций [69]. В промышленной практике используются различные сорбенты, которые разделяют на углеродные и минеральные. К первым относятся активные угли, торф и

другие материалы, получаемые в основном при переработке различных органических материалов, ко вторым – силикагели, алюмогели, цеолиты.

Неоднократно отмечалась перспективность углеродных волокнистых материалов, за счет сочетания в одном сорбенте фильтрующих и сорбционных свойств, высокой удельной поверхности и развитой пористости [70-73].

### **Материалы, применяемые в сорбции**

Для очистки вод от загрязнителей сорбционными методами используют различные материалы. В этой области ведутся работы по производству сорбционных материалов, имеющих низкую стоимость, а также являющихся экологически безопасными [15, с.219]. Все чаще применяют для сорбции тяжелых металлов побочные продукты промышленных предприятий, такие как лигнин, диатомит [74], пирротин [75], лигнит, арагонитовые раковины [76], природные цеолиты, глины [77], каолинит [78], торф и другие материалы.

В работе [73] показана возможность использования термически модифицированного (400–600 °С) брусита в очистке природных вод от железа и марганца. Также исследовали влияние термообработки природных силикатных и карбонатных минералов на их сорбционные свойства. Термообработка при высоких температурах (500–800 °С) снижает сорбционную емкость таких силикатных минералов, как волластонит и диопсид по отношению к катионам металлов [79]. Среди природных минералов особое внимание уделяется цеолиту, что связано с его широкой распространенностью и экономической целесообразностью технологического применения [80-83]. Модифицирование каолинита фосфатами и сульфатами натрия позволяет улучшать сорбцию тяжелых металлов [84]. Обработка диатомита оксидом марганца используется в очистке от ионов свинца [85] и красителей из стоков текстильного производства [86]. Авторы [87] предлагают для извлечения ионов тяжелых металлов из вод использовать активированный алюмосиликатный адсорбент, получаемый введением различных активаторов (магнезита, доломита) в природную глину.

Наиболее распространенными неорганическими сорбентами для очистки сточных вод являются глинистые породы, например диатомит, опоки, терпел.

Существует ряд работ, в которых в качестве сорбента используют сельскохозяйственные отходы: рисовая шелуха, опилки сосны, скорлупа ореха, волокна можжевельника, жом сахарного тростника, пшеничные отруби, и другие [88-91]. Сельскохозяйственные материалы, содержащие целлюлозу, обладают потенциальной способностью к биосорбции металлов. Основные компоненты биомассы сельскохозяйственных отходов включают гемицеллюлозу, лигнин, экстрактивные вещества, липиды, белки, простые сахара, водные углеводороды, крахмал, содержащие различные функциональные группы, которые способствуют комплексообразованию, что помогает связывать тяжелые металлы [92-94].

Для получения сорбционных свойств такие материалы подвергают обработке химическими веществами: минеральные и органические кислоты,

щелочи, окислители, органические соединения и др. Функциональные группы, присутствующие в биомассе сельскохозяйственных отходов, а именно: ацетиамидо, спиртовые, карбонильные, фенольные, амидо, амина, сульфгидрильные группы и т.д., обладают сродством к ионам тяжелых металлов с образованием комплексов или хелатов металлов.

Механизм процесса биосорбции на сельскохозяйственных отходах включает хемосорбцию, комплексообразование, адсорбцию на поверхности, диффузию через поры, ионный обмен и т. д. В обзорной статье [95] подробно рассматривается использование материалов сельскохозяйственных отходов в качестве биосорбентов для удаления токсичных ионов тяжелых металлов из водных растворов.

В настоящее время основным материалом, используемым в качестве сорбента, являются активированные угли (АУ). Активированные угли имеют ряд преимуществ по сравнению с природными материалами, используемыми в качестве сорбентов.

### **1.3 Мискантус как сырье и перспективный материал для получения активированных углей и его использование**

Необходимо искать альтернативу традиционным источникам сырья. Таким сырьем может выступать быстро возобновляемые источники лигноцеллюлозных материалов, обладающие низкой стоимостью, легкодоступностью, высоким содержанием углерода и малой зольностью.

Одним из перспективных высокопродуктивных видов растений пригодных для получения активированных углей является мискантус гигантский (*Miscanthus x giganteus*).

Мискантус гигантский – высокопродуктивный, целлюлозосодержащий, триплоидный, многолетний злак, полученный в результате скрещивания диплоидного *Miscanthus sinensis Anders* с триплоидным *Miscanthus sacchariflorus Hack* [20, с.123]. Мискантус широко используется в коммерческих целях, как в Европе, так и в США. Мискантус благоприятно рассматривается как энергетическая культура, поскольку это многолетняя трава с мощной корневой системой, которая обеспечивает улучшенную фиксацию углерода. Использовать его целесообразно ранней весной, обеспечивая более высокие урожаи при низком уровне удобрений [96].

Мискантус гигантский – является самым большим по размеру представителем своего семейства, его еще называют американским камышом. Свои размеры растение получает благодаря иному типу фотосинтеза, который дает возможность, интенсивнее расти.

Несмотря на происхождение из Юго-Восточной Азии, растение хорошо произрастает и создает массивную поросль в умеренных широтах, на маргинальных и деградированных антропогенными загрязнителями землях. Интерес к этому растению объясняется тем, что оно способно произрастать на одном участке более 20 лет, кроме этого, отсутствует необходимость каждый год собирать и высаживать семена, так как растение стерильное [22, с.192].

Солому мискантуса также используют в животноводстве в качестве подстилки для домашней птицы и крупного рогатого скота, для сохранения влажности почвы, ингибирования роста сорняков, предотвращения эрозии почвы и в строительстве [97].

Растение мискантус используют в качестве художественного оформления водоемов, разрабатываются технологии использования соломы мискантуса в различных отраслях, поскольку урожай с одного посева можно собирать на протяжении 30 лет в количестве до 30 тонн с гектара [98, 99].

Благодаря быстрому росту, низкому содержанию минеральных солей и высокой урожайности мискантус используют в качестве биоэнергетического топлива. В последнее время возрос интерес к этому растению, активно изучаются физические характеристики мискантуса. Результаты показывают, что стебли растения имеют лучшее качество топлива, чем листья, с гораздо меньшим содержанием золы, азота и серы, а также немного более высокие концентрации углерода и, следовательно, более высокая расчетная теплотворная способность [100].

Изучены образцы соломы мискантуса, собранного в разные периоды года. В целом, образцы мискантуса позднего сбора имеют лучшую теплопроводную способность с меньшим содержанием азота, хлора, зольностью, индексом щелочности и немного более высоким содержанием углерода [101].

В некоторых работах солому мискантуса гигантского используют для производства топливных гранул и пеллет. Так, анализ сжигания соломы при 400–600 °С показал наличие следующих фракций: твердые 16–25 (масс.%); жидкости 25–40 (масс.%); вода 15–20 (масс.%) и газы 15–50 (масс.%). Газо-хроматографические анализы пиролизных жидкостей показывают наличие фенольных производных и этанола из лигнина, фурановых и линейных кислородсодержащих соединений из целлюлозы и гемицеллюлозы. Наконец, уголь, полученный пиролизом гранул мискантуса во вращающейся печи, имеет хорошую теплотворную способность, близкую к 29000 Дж/г. Эти результаты показывают, что угли имеют хороший потенциал для производства энергии, а также их можно использовать как сырье для получения сорбентов [102].

В ряде работ также исследуется возможность получения активированных углей из соломы мискантуса карбонизацией с химической активацией щелочью [103, 104]. Наиболее высокоразвитая пористая поверхность углей образуется при химической активации - до 1600 м<sup>2</sup>/г.

Обнаружили, что простая промывка водой при комнатной температуре приводит к осязаемому снижению зольности, наблюдаемому при сжигании (твердый остаток после сжигания при 900 °С <0,5 масс.%). Основными эффектами промывки были уменьшение твердой фракции (- 3 масс. %) и увеличение фракции смол (+ 6 масс. %).

Уголь, полученный из соломы мискантуса, также нашел применение в качестве удобрений для почв, а также как потенциальный источник биодоступного кремния. Исследования показали, что добавка в количестве 3%

улучшает параметры плодородия почвы, объясняя этот результат наличием фитолитов в угле, найденных с помощью СЭМ-ЭДС анализа [105].

В работе [106] показана возможность применения растения мискантус для производства газообразного водорода. При наиболее оптимальных условиях паровая газификация при 850 °С в присутствии 3 масс. % гематита приводит к 94,8 масс. % газов (5,2 масс.% жидкости и 100 масс.% конверсии за 20 мин). Состав газов (об. %): H<sub>2</sub>—45,7, СО — 34,1, СО<sub>2</sub> —14,7, СН<sub>4</sub>—4,2 и др. —1,3. В присутствии пара гематит действует как катализатор газификации и значительно увеличивает скорость производства водорода. Гематит также способен разрушать смолу, образующуюся при термическом разложении биомассы, и особенно легкие органические кислоты и производные фурана.

Растение Мискантус гигантский имеет еще одно положительное свойство – способность к фитостабилизации почв, загрязненных неорганическими, а также органическими загрязнителями. При этом растение сохраняет высокую продуктивность биомассы [107-109].

Благодаря своей способности аккумулировать ионы тяжелых металлов в корнях и деградировать органические ксенобиотики в ризосфере, в последнее время значительно возрос интерес ученых-геологов к данному растению [110].

При этом надземная биомасса, не загрязненная ТМ, также может представлять определенный интерес [19, с.3].

Идея соединения выращивания биоэнергетического вида *Miscanthus x giganteus* для получения биомассы на загрязненных ксенобиотиками участках земель с одновременным улучшением экологических характеристик почвы и предотвращением ее от эрозии представляется также перспективной [111].

Ученые института биологии и биотехнологии КН МОН РК при выполнении международного проекта НАТО “New Phytotechnology for Cleaning Contaminated Military Sites” исследовали биоремедиацию загрязненных тяжелыми металлами почв Казахстана с помощью мискантуса [23]. Согласно данному исследованию актуальность выращивания мискантуса гигантского в Казахстане не вызывает сомнения. Предприятия агропромышленного и нефтегазового комплекса, горнорудной и перерабатывающей промышленности, военно-испытательных полигонов являются источником загрязнения тяжелыми металлами, радионуклидами и пестицидами не только водоемов, но и почвы, и представляют высокую экологическую опасность для окружающей среды. В республике свыше 5 млн га залежных земель, благодаря которым возможно производить около 2,5 млн тонн твердого биотоплива в год в будущем при выращивании непродовольственного злака мискантуса гигантского, а также использовать в качестве сырья для производства активированных углей [111].

Это позволит создать комплексную технологию очистки окружающей среды Казахстана с использованием быстрорастущего, многолетнего растения мискантуса гигантского. Произрастая на загрязненных почвах, растение связывает поллютанты в корневой системе, тем самым очищая почву; а биомасса надземной части растения будет использована в качестве сырья для

производства активированных углей, которые будут применены в качестве сорбентов для очистки водных объектов.

#### **1.4 Активированные угли. Получение активированных углей. Условия карбонизации и активации**

Активированный уголь (АУ) с точки зрения химии – это одна из форм углерода с несовершенной структурой, практически не содержащая примесей. Значительная часть активированных угольных материалов используется для решения экологических проблем в металлургической и нефтегазодобывающей промышленности [112].

Развитая пористая структура и отсюда высокая сорбционная активность углей способствуют эффективной очистке воды от примесей ионов тяжелых металлов, а также органических загрязнителей [113]. Активированные угли можно использовать для сорбции неоднократно после восстановления активных центров.

Большинство промышленных АУ производятся из угля, мазута или древесины, запасы которых постепенно истощаются, а себестоимость их производства неуклонно возрастает. Другая проблема состоит в том, что месторождения данных ископаемых и, соответственно, возможность их добычи и переработки неравномерна.

Эта ситуация определяет необходимость в освоении новых источников углеродосодержащих материалов, имеющих определенные физико-химические свойства [114, 115], к которым относят высокое содержание углерода, наличие первичной транспортной пористой структуры или возможность ее формирования, а также низкое содержание минеральной части. В результате стоимость активированного угля зависит от ценности сырья для его производства.

Необходимо искать альтернативу традиционным источникам сырья. Таким сырьем может выступать быстро возобновляемые источники лигноцеллюлозных материалов дешевые и легкодоступные с высоким содержанием углерода и малой зольностью.

Исходным сырьем для получения АУ может служить практически любой углеродсодержащий материал: уголь, древесина, полимеры, отходы пищевой, целлюлозно-бумажной, микробиологической и других отраслей промышленности.

Определяющее влияние на структуру пор АУ оказывают исходные материалы для их получения. В зависимости от материала получают АУ с наличием развитой системы пор, которые классифицируют по размерам на микропоры, мезопоры и макропоры [116].

Производство активированных углей: на первом этапе сырье подвергают карбонизации – обжигу при отсутствии воздуха в печах. При этом получается уголь плохого качества из-за очень мелких пор, но зато приобретает прочность и первичная пористость. Затем полученный уголь подвергают

активации. Уголь при этом приобретает необходимую пористость, развивается его удельная поверхность.

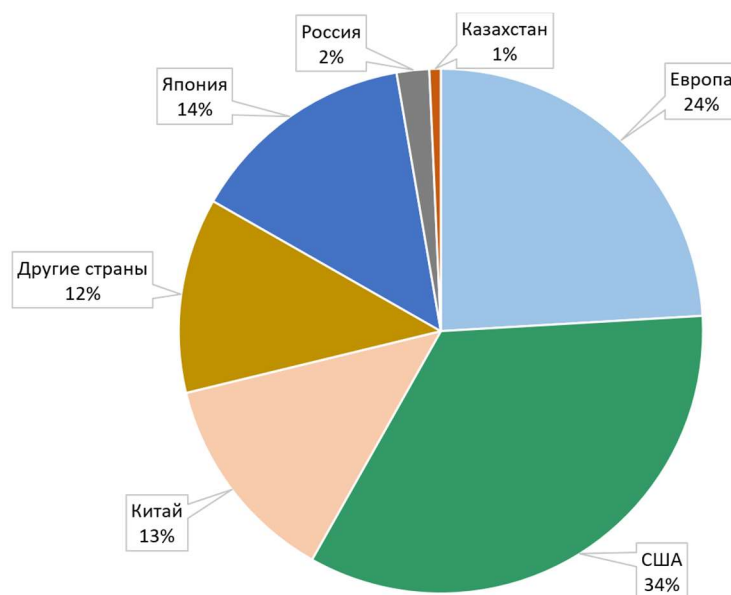
Самый распространенный уголь – древесный. Это твердый пористый высокоуглеродистый продукт, образующийся при пиролизе древесины без доступа воздуха. Древесный уголь является бездымным, без запаха, незагрязненным. Содержание углерода достигает 85% и выше.

Активированные угли обычно имеют высокую себестоимость. Для снижения стоимости АУ в качестве исходного материала для их производства выбирают различные углеродсодержащие отходы производств.

Широко используются материалы агропромышленного комплекса, которые характеризуются своей возобновляемостью, высокой механической прочностью, дешевизной, а также низким содержанием золы [117, 118]. В различных исследованиях сообщалось об использовании остатков биомассы сельскохозяйственных отходов в производстве АУ, таких как скорлупа кокосовых орехов [119-122], тропическая древесина [123-125], джут [126], сахарный тростник [127], скорлупа грецких орехов [128], початки кукурузы [129], рисовая шелуха [130, 131], опилки [132]. Кроме того, отходы химических производств, такие как фенол-формальдегидные смолы [133], битумированный уголь [134], часто используется в качестве исходного сырья для получения АУ.

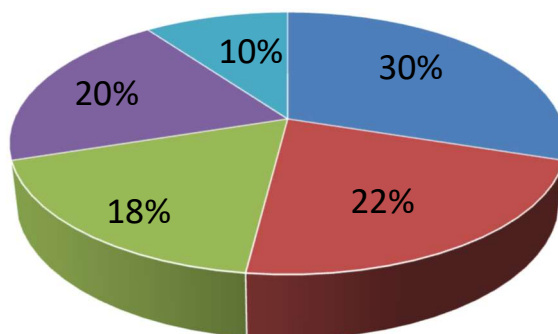
США является основным производителем активированного угля на мировом рынке. На его долю приходится 34% годового объема производства АУ. Второе место по производству данного продукта занимает Европа, с долей, равной 24%. Россия производит в год 2 % мирового объема углей, а на долю Казахстана приходится около 1% [135]. На диаграмме 1.1 представлено долевое распределение годового объема производства активированного угля в разных странах.

Диаграмма 1.1 – Долевое распределение годового объема производства активированного угля в разных странах



Активированные угли пользуются большим спросом во многих отраслях промышленности, в особенности металлургической, нефтегазодобывающей, а также в технологиях по охране окружающей среды (диаграмма 1.2) [112].

Диаграмма 1.2 – Долевое распределение использования активированного угля в соответствии со сферами применения



- Металлургическая промышленность
- Нефтегазодобывающая
- Пищевая промышленность
- Охрана окружающей среды
- Химическая и фармацевтическая промышленность

Так как область применения активированного угля очень широка, разрыв между спросом и предложением постоянно увеличивается. При этом стоит отметить, что в химической, фармацевтической и пищевой промышленности применяется активированный уголь наиболее высокого качества, а в металлургической промышленности может применяться активированный уголь более низкого качества [112].

В настоящее время во многих странах мира наблюдается дефицит доступного низкочольного углеродосодержащего сырья, необходимого для получения качественных марок активных углей, производство которых, в связи с обострением экологических проблем, а также успешным освоением новых областей их применения, все более возрастает.

Согласно проведенному анализу рынка активированного угля, можно сделать ряд выводов:

- Солома является распространенным, доступным, дешевым, возобновляемым и неисчерпаемым источником сырья для производства активированного угля. Это подтверждается работами многих ученых и экономистов [112].

- Производство активированного угля из отходов деятельности сельского хозяйства становится очень актуальной и экономически эффективной задачей.



Анализ современного состояния проблемы очистки загрязненных вод от нефтепродуктов и тяжелых металлов приводит к заключению о перспективности применения АУ на основе возобновляемых дешевых материалов в системах очистки.

#### *Получение активированных углей методом карбонизации*

Адсорбционные свойства АУ побуждают исследователей использовать его почти во всех областях химии, в основном благодаря его простоте в эксплуатации, селективности к определенным веществам, а также полного удаления загрязняющих веществ даже из разбавленных растворов.

Активированный уголь – это пористое вещество, которое получают из различных углеродсодержащих материалов органического происхождения посредством карбонизации с последующей активацией полученного продукта. В основном широко известен древесный активированный уголь. За счет наличия огромного количества пор площадь поверхности АУ может достигать более 1000 м<sup>2</sup>/г, вследствие чего угли обладают мощными адсорбционными характеристиками.

АУ в основном выпускают в виде порошка, гранул и пеллет. Наиболее часто используются гранулированный и порошковый АУ [136-138].

Уголь в виде порошка обычно используется для промышленной очистки жидкостей, включая очистку хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод. Гранулированный (дробленый, частицы неправильной формы) – используется для очистки жидкостей, в основном для очистки воды. При очистке жидкостей АУ помещается в фильтры или адсорберы. Активные угли с более крупными частицами используются для очистки воздуха и других газов.

Максимальная адсорбционная способность АУ в значительной степени зависит от структуры сырья и процессов его производства. Поэтому, для возможного контроля процесса и получения АУ с заданными свойствами необходимо рассмотреть факторы, влияющие на структуру получаемых углей.

Активированные угли относятся к материалам с губчатой пористой структурой. Для её получения непористый материал подвергают обработке агрессивными газами или жидкостями, в результате которой происходят топохимические превращения и формируется пористая структура. Поры в данном случае представляют собой полости, каналы или щели в сплошной твёрдой матрице.

Определяющее влияние на структуру пор АУ оказывают исходные материалы. АУ на основе скорлупы кокосовых орехов характеризуются большей долей микропор, а активированные угли на основе каменного угля – большей долей мезопор. Большая доля макропор характерна для АУ на основе древесины.

Макропоры – поры, размеры которых превышают 50 нм (в некоторых литературных источниках указывается граница в области 150–200 нм). Удельная поверхность данных материалов не велика и составляет порядка 0,5

– 2,0 м<sup>2</sup>/г. Мезопоры – поры, размеры которых лежат в интервале от 2 до 50 нм. Удельная поверхность данного класса материалов составляет от 10 до 500 м<sup>2</sup>/г. Образование полимолекулярной пленки на стенках таких пор заканчивается капиллярной конденсацией. Микропоры – поры, размеры которых меньше 2 нм. Удельная поверхность таких материалов может достигать 1000–2000 м<sup>2</sup>/г. Из-за столь малых размеров пор при адсорбции наблюдается усиленное взаимодействие адсорбат-адсорбент. Адсорбция протекает во всём объёме микропор без образования адсорбционной плёнки на стенках пор [139].

В таблице 1.1 приведены характеристики углей, полученных из некоторых видов сырья.

Помимо природы самого сырья, большое влияние на структуру углей оказывает температура карбонизации, не менее важными условиями процесса являются время удерживания, скорость нагрева и скорость потока инертного газа.

Термохимическое преобразование органической биомассы в газообразную и/или жидкое топливо при очень высокой температуре в отсутствие кислорода называется пиролизом. Пиролиз – процесс, в котором необратимо изменяются физическо-химические свойства материалов.

Обычно, при более высоких температурах реакции время получения углей уменьшается, но это может приводить одновременно к уменьшению выхода твердого вещества и увеличению процентного содержания, как газов, так и жидкости.

С другой стороны, повышение температуры приводит к увеличению содержания золы и угля, тогда как содержание летучих веществ уменьшается. Следовательно, уголь с меньшим содержанием примесей относительно углерода получается при более высокой температуре.

Повышение температуры карбонизации может приводить к снижению выхода угля, которое возможно происходит из-за быстрого разложения биомассы при повышенных температурах или в ходе вторичного разложения остатков угля [118, с.1970].

Активированный уголь получают путём удаления из угля-сырца смолистых веществ и развития разветвлённой сети пор. Это достигается активированием карбонизированных гранул, полученных на основе древесных или других углей, действием перегретого пара или в потоке углекислого газа при высоких температурах. При этом возникают тем более крупные поры, чем больше обгар угля. В зависимости от того, какую марку угля необходимо получить, меняется напор воды и время активации угля в печи. В процессе активации развивается необходимая пористость и удельная поверхность, происходит значительное уменьшение массы твердого вещества, именуемое обгаром. Различают процессы физической и химической активации.

Таблица 1.1 – Характеристики некоторых материалов, используемых в производстве АУ [136, с.1052], [140].

Сырье	Содержание углерода, масс. %	Летучие вещества, масс.%	Плотность, см <sup>3</sup> /Г	Зольность, масс.%	Структура получаемого угля
Мягкая древесина	40-45	55-60	0,4-0,5	0,3-1,1	Мягкий, крупно-пористый
Твердая древесина	40-42	5-60	0,55-0,8	03,-1,2	Мягкий, крупно-пористый
Солома мискантуса	24-30	60		13	Мягкий, средне-пористый
Лигнин	35-40	58-60	0,3-0,4	-	Мягкий, крупно-пористый
Скорлупа орехов	40-45	55-60	1,4	-	Твердые, большие микропоры
Лигнит (бурый уголь)	55-70	25-40	1,0-1,35	5-6	Твердый, мелко-пористый
Мягкий уголь	65-80	20-30	1,25-1,5	2-12	Средне-твердый, средне-пористый
нефтяной кокс	70-85	15-20	1,35	0,5-0,7	Средне-твердый, средне-пористый
Полутвердый уголь	70-75	10-15	1,45	5-15	Твердый, крупно-пористый
Антрацит	85-95	5-15	1,5-1,8	2-15	Твердый, крупно-пористый

#### *Физическая активация*

Физическая активация - это двухэтапный процесс. Сначала идет карбонизация углеродистых материалов, затем активация образовавшегося полукокса при высоких температурах в присутствии CO<sub>2</sub>, пара, воздуха или их смесей, служащих окисляющими газами. В производстве АУ температура и

время активации играют важную роль в получении продуктов с определенными характеристиками и свойствами поверхности.

CO<sub>2</sub> обычно используется в качестве активирующего газа, с ним легко обращаться, он прост в очистке и обладает низкой скоростью реакции при температуре около 800 °С, что облегчает управление процессом активации. В последнее время исследователи активно работают над оптимизацией конечной температуры активации, чтобы снизить стоимость и время производства АУ. Сообщалось о нескольких исследованиях, что температура активации имеет большое влияние на площадь поверхности и выход АУ [141, 142]. Температура активации может варьироваться в пределах от 200 до 1100 °С. Но необходимо учитывать, что повышение температуры активации всегда приводит к снижению выхода АУ во время производства, что в то же время приводит к увеличению объема высвобождаемых летучих веществ. Как правило, нецелесообразно получать АУ при температуре выше 800 °С. Это сопровождается увеличением содержания связанного углерода и золы, что может быть из-за удаления летучих веществ из материала в процессе карбонизации. Таким образом, получается более стабильный углерод и золообразующие минералы.

Стоит отметить, что физическая активация чаще используется для получения АУ из различных остатков сельскохозяйственной биомассы, таких как косточки манго, рисовая шелуха, опилки, кукурузные початки, оливковые косточки, сосновая шишка, древесные отходы, остатки хлопка, стебли табака, солома кукурузы, сердцевина кокосовой койры, скорлупа миндаля, скорлупа арахиса и т.д. [117, с.880], [118, с.1969].

#### *Активация паром*

В этом процессе сырье либо нагревается в диапазоне температур 500–700 °С в потоке чистого пара, либо нагревается в более высоком диапазоне температур 700–800 °С в потоке водяного пара. Активация с водяным паром широко изучена и успешно применяется на различных типах биомасс сельскохозяйственных отходов.

Так, в исследованиях [118] показано, что АУ из вишневых, абрикосовых косточек и косточек миндаля, полученные паровым пиролизом наиболее эффективны, по сравнению с химической активацией.

#### *Процесс химической активации*

Процесс химической активации включает в себя несколько этапов, выполняемых одновременно или последовательно, при этом химические активирующие агенты смешиваются с карбонизатом в виде окислителей и дегидратов.

Выполнение активации и карбонизации одновременно во время процесса химической активации при более низкой температуре приводит к получению АУ с развитой пористой поверхностью. Однако использование химических реагентов для активации наносит вред окружающей среде. Тем не менее, некоторые химические вещества широко используются в качестве

активирующих агентов: хлорид цинка, гидроксид калия, тригидроксид фосфора, фосфорная кислота, карбонат калия и др.

При этом в зависимости от используемых химических реагентов, в продукте АУ могут быть обнаружены примеси, такие как цинк и фосфор, что в то же время может привести к повышению стоимости АУ за счет добавления используемого химического вещества и очистки продукта реакции от примесей.

Такие химические добавки для активации углей являются вредными для здоровья человека и окружающей среды, а также в значительной степени повышает стоимость конечного продукта АУ по сравнению с физической активацией, например, водным паром. Поэтому, физическая активация является наиболее приемлемой для предотвращения загрязнения окружающей среды и снижения себестоимости конечного продукта, при получении сравнительно высококачественных АУ [143].

#### *Время активации*

Время и температура активации также имеют большое влияние на свойства получаемых АУ. Ранее было установлено, что широко используемое время активации составляет от 1 до 3 часов [137] для кожуры банана и скорлупы кокоса. В предыдущих исследованиях сообщалось, что по мере постепенного увеличения времени активации площадь поверхности БЭТ также увеличивалась, в то время как процентный выход АУ снижался. Это может быть связано с улетучиванием органических веществ из остатков сырых сельскохозяйственных отходов. В исследованиях Зарифа и др. [137] наблюдали, что чрезмерное время активации приводит к снижению выхода продукта. Технология физической активации углей, как правило, занимает меньше времени по сравнению с активацией химическими реагентами, тем самым уменьшая стоимость конечного продукта.

#### *Выход продуктов реакции*

Выход продукции является еще одним важным показателем в технологии получения АУ. Чем больше выход продукта реакции карбонизации-активации, тем более продуктивна и рентабельна технология получения АУ. При этом сырье, имеющее плотную структуру, имеет более высокий выход продукта, по сравнению с рыхлыми материалами.

#### *Площадь поверхности*

Площадь поверхности активированных углей еще одна важная особенность, показывающая влияние условий производства на характеристики получаемого АУ. Площадь поверхности определяют, используя метод Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ), т.е. адсорбция на верхнем слое начинается сразу после завершения первого слоя. В основном площадь поверхности БЭТ увеличивается с увеличением температуры активации. Это может быть связано с увеличением количества новых пор из-за удаления летучего вещества и расширением присутствующих пор при повышении температуры активации [144].

Наличие большой площади поверхности частиц, а также адсорбционная способность полученных АУ являются важной составляющей при выборе и использовании углей во многих отраслях.

Учитывая все факторы, влияющие на стоимость технологии и конечного продукта, а также влияния на окружающую среду и здоровье, необходимо выбирать оптимальные варианты соотношения в выборе сырья для производства АУ, себестоимости конечного продукта-АУ, выхода продукта, его сорбционные свойства, а также вредность производства.

Таким образом, для получения активированных углей из сырья растительного происхождения, учитывая вышеописанные факторы, пришли к выводу о целесообразности использования карбонизации материала в токе инертного газа азота с последующей активацией полученных углей перегретым водяным паром. Выбранный метод активации углей ввиду своей простоты применения, экологичности и меньшего времени воздействия по сравнению с активацией химическими реагентами является наиболее приемлемым для создания зеленой технологии получения АУ, и дальнейшего использования их в методах очистки водоемов.

### **1.5 Применение метода частичного порядка для оценки технологии получения активированных углей**

Сравнительную характеристику методов получения активированных углей можно провести, используя метод частичного порядка. В его основе лежит единственное математическое соотношение между элементами - « $\leq$ » [145]. Для сравнения выбранных методов необходимо установить группу показателей, которая будет характеризовать эти методы. Серия показателей  $r_j$  выбирается таким образом, чтобы быть характерной для изучаемых процессов, в нашем случае - получения активированного угля. Таким образом, характеризуя один из методов производства АУ ( $x$ ) набором показателей  $r_j(x)$ ,  $j=1, \dots, m$ , где  $m$  - количество показателей, можно сравнить с другим методом ( $y$ )(формула 1.1), характеризующимся показателями  $r_j(y)$ , когда

$$r_i(y) \leq r_i(x) \text{ для всех } i = 1, \dots, m \quad (1.1)$$

Уравнение 1.1 - очень жесткое и строгое требование для проведения сравнения. Таким образом, все показатели метода  $x$  должны быть лучше (или, по крайней мере, равны), по сравнению с показателями метода  $y$ . Далее, пусть  $x$  будет группой методов, включенных в анализ,  $x$  будет расположен выше (лучше), чем  $y$ , т.е.  $x > y$ , в том случае, если хотя бы одно из значений индикатора для  $x$  выше, чем соответствующее значение индикатора для  $y$ , и ни один индикатор для  $x$  не ниже, чем соответствующее значение индикатора для  $y$ . В случае если условие  $r_j(x) > r_j(y)$  для некоторого индикатора  $j$ , и существует условие  $r_i(x) < r_i(y)$  для некоторого другого индикатора  $i$ , то методы  $x$  и  $y$  будут обозначаться как несравнимые (обозначение:  $x \parallel y$ ) выражающее математическое противоречие из-за противоречивых значений

индикатора. Набор взаимно несравнимых методов называется антицепью. В случае, когда все значения показателей для метода  $x$  равны соответствующим значениям показателей для метода  $y$ , т.е.  $r_j(x)=r_j(y)$  для всех  $j$ , методы будут считаться эквивалентными и будут иметь одинаковое положение. В конечном итоге используя уравнение 1.1, мы получим график, который называется диаграммой Хассе. Диаграммы Хассе - это уникальные визуализации отношений порядка, полученные следуя уравнению 1.1.

### *Диаграмма Хассе*

Уравнение 1.1 является базовым для построения диаграмм Хассе [146]. Диаграммы Хассе являются визуальным отображением частичного порядка, сопоставимые элементы соединятся последовательностью линий. Диаграмма Хассе, первоначально представленная Халффоном и Реджиани [147], построена с использованием следующих условий:

- $x \leq y$  (размещает  $x$  ниже  $y$ ),
- попытка максимально симметричного представления
- расположение элементов по уровням, пронумерованным снизу и вверх.
- каждый элемент расположен на максимально возможном уровне диаграммы.

Помимо структуры уровней, изучив диаграмму Хассе, можно получить напрямую два важных понятия:

- Цепочки - это подмножества  $X$ , где каждый элемент взаимно сопоставим с другими. Эти подмножества обозначаются как «полностью упорядоченные»: при проверке диаграммы Хассе любая последовательность линий вверх или (строго) вниз является цепочкой

- Антицепи - это наборы, в которых каждый элемент несовместим с другими. Следовательно, уровни - это подмножества множества всех антицепей.

- Максимальные элементы - это элементы, в которых для данного элемента  $x$  нет элементов  $y$ , где  $x \leq y$

- Минимальные элементы - это элементы, в которых для данного элемента  $x$  нет элементов  $y$ , где  $y \leq x$

- Если есть одновременно максимальные и минимальные элементы, то  $x$  называется изолированным элементом. Изолированные элементы всегда представляют интерес, поскольку они должны иметь особую структуру данных, которая делает их несравнимыми с любым другим элементом  $X$ .

Подробное объяснение диаграмм Хассе описано в работах Брюггеманна и Патила [148].

В дополнение к основным инструментам частичного упорядочивания также используют более сложные анализы, включая средний рейтинг, анализ чувствительности, последний дает представление об относительной важности включенных индикаторов, а также антицепной анализ [149-155].

### *Средний рейтинг*

Средний рейтинг выражается как средняя высота от низа (мин. высота = 1) до верха (макс. высота =  $n$ , т.е. максимальное количество объектов). Среднее

положение генерируется путем вычисления всех сохраняющих линейный порядок последовательностей (набор LE), линейных расширений исходного частичного порядка. Из  $LE_0$  получается статистическая характеристика для каждого объекта. Например, взяв все положения этого объекта в пределах  $LE_0$ , усредненная высота рассчитывается как среднее значение, которое имеет объект. Данная процедура чрезвычайно сложна в вычислительном отношении. Поэтому были разработаны некоторые приближения.

### *Анализ чувствительности*

Для анализа чувствительности примем за набор всех индикаторов  $Q$ , тогда все индикаторы  $Q$  приведут к частичному порядку, который обозначается  $PO_0$ . Соответствующий набор линейных расширений обозначается  $LE_0$ . Если не учитывать один индикатор  $Q$ , скажем  $r_j$ , то получается другой частичный порядок, который обозначается как  $PO_j$  [156].

Оба частичных порядка могут быть описаны смежной матрицей, скажем,  $A_0$  для  $PO_0$  и  $A_j$  для  $PO_j$ .

Взятое евклидово расстояние (в квадрате) количественно определяет роль индикатора  $q_j$  в  $PO_0$ . Если линейный порядок получен всеми порядками в  $LE_0$ , наборе линейных расширений, взятых из  $PO_0$ , то любой  $PO_j$  также приведет к соответствующему набору  $LE_j$ . Причем чем больше отличается этот набор от  $LE_0$ , тем больше чувствительность. Следовательно, увеличение чувствительности приводит к более сильному влиянию показателя  $r_j$  на ранжирование по усредненной высоте.

### *Конфликты индикаторов - трехсторонние графики*

Чтобы наглядно отобразить и, таким образом, лучше понять роль отдельных индикаторов для сравнений, Брюггеманом и Фойгтом была введена концепция трехстороннего графика [155]. Представьте, что  $Obj_x$  имеет лучшие значения (т.е. более высокие значения) по сравнению с  $Obj_y$  в первом и втором индикаторе, но худшее значение (т.е. более низкое значение) в третьем индикаторе. Графически это условие можно представить следующим образом (рисунок 1.1).

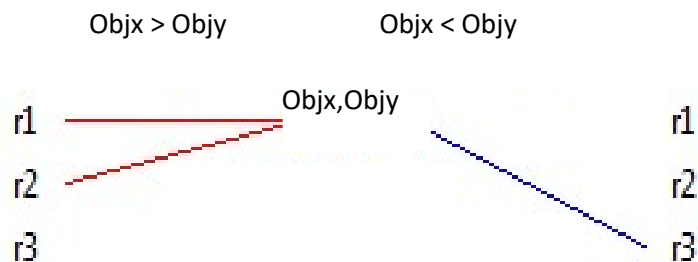


Рисунок 1.1 – Пример трехстороннего графика

Трехсторонние графики можно получить с помощью модуля `antichain_20_4` из программного пакета `PyHasse`. На сегодняшний день программный пакет содержит более 100 модулей и доступен по запросу от разработчика, доктора Р. Брюггеманна ([brg\\_home@web.de](mailto:brg_home@web.de)).



Сравнение элементов методом частичного порядка дает возможность получить сравнительную характеристику таких параметров, которые несопоставимы между собой. Таким образом, мы можем определить наиболее оптимальный метод получения углей и установить, какую позицию может занимать метод относительно других рассматриваемых вариантов.

#### *Выводы по 1 главе*

Проведенный литературный обзор показал острую необходимость в очищении водных объектов от ионов ТМ. Нами рассмотрен метод очистки водных объектов с помощью АУ, как наиболее доступный, экологически чистый и экономически эффективный метод очистки бытовых, промышленных сточных вод и водоемов. В качестве сырья для получения сорбентов было решено использовать сырье растительного происхождения, так как данное направление является перспективным, быстроразвивающимся, а также экономически и экологически рациональным в данном вопросе. Предложенная нами солома мискантуса не требует сложной и длительной процедуры выращивания, сбора урожая, а также предварительной обработки сырья для получения АУ, при этом являясь побочным продуктом технологии очистки почв Казахстана от ионов ТМ и органических поллютантов.

Таким образом, возможность получения новых активированных углей путем карбонизации и активации перегретым водяным паром сорбционно-активных углеродных материалов на основе дешевого нетрадиционного сырья – растения мискантуса гигантского, выращенного на территории Казахстана в качестве биосорбента поллютантов из загрязненных почв является перспективной. Разработка технологии получения АУ, изучение их основных физико-химических свойств, а также разработка методов использования их для очистки водоемов представляют собой интересную задачу для комплексного решения проблемы удаления ионов тяжелых металлов из воды.

С помощью метода частичного порядка, описанного в разделе 1.5, можно провести сравнительную характеристику технологии получения активированных углей из соломы мискантуса гигантского, относительно методов получения угольных сорбентов из наиболее часто используемых известных материалов.

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Используемые материалы, реактивы, а также приборы и оборудование

В работе были использованы следующие материалы и реактивы:

- вода дистиллированная ГОСТ 6709-72;
- йод стандарт-титр 0,1н, ч.д.а. ТУ 2642-001;
- крахмал растворимый ГОСТ 10163-76;
- азотная кислота концентрированная, ч.д.а.;
- перекись водорода
- гидроксид натрия х.ч. ГОСТ 11683-76;
- хлорид меди (II) ч.д.а. ГОСТ 16539-79;
- нитрат свинца пятиводный
- нитрат цинка восьмиводный
- Стандартные растворы ионов ТМ (свинец, цинк, медь)
- Метиленовый голубой
- аргон газообразный ГОСТ 10157-79;
- азот газообразный ГОСТ 9293-74;
- пленка Parafilm;
- бумага фильтровальная ГОСТ 12026-76;

В данной работе использовались приборы и аппаратура лабораторий ДГП "ЦФХМА", ДГП "ННЛОТ" и ЛФХМИ факультета химии и химической технологии Казахского Национального университета им. Аль-Фараби, а также Назарбаев университета:

- посуда лабораторная (пластик, стекло, керамика);
- весы аналитические Pioneer PA214C, Ohaus;
- сита лабораторные ГОСТ 51568-99;
- шкаф сушильный SNOL 58/350;
- муфельная печь SNOL 4/1100;
- электрическая лабораторная плитка LOIP LH-302;
- магнитная мешалка лабораторная MM-5;
- колбонагреватель LH-150;
- шейкер лабораторный орбитальный Sky Line S-3.20L (ELMI, Латвия);
- центрифуга лабораторная настольная ОПн-3.02;
- установка для карбонизации соломы мискантуса;
- установка для активации угля острым водяным паром;
- печь для карбонизации STF 1200 Tube furnace
- атомно-абсорбционный спектрометр Analyst-400 Perkin Elmer
- масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500A.
- сорбтометр М (Катакон, Новосибирск).
- ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS10, Termo scientific
- УФ-спектрометр Lambda 35 (Perkin Elmer, Германия)

- электронный сканирующий микроскоп FEI Quanta 3 D200i TGA анализатор NETZSCH STA 449 F3 jupiter
- элементный CHNS анализатор Vario MICRO cube
- рентгенофлуоресцентный спектрометр Spectroscan Max-GV
- рН метр
- роторная ножевая мельница РМ 120 («Вибротехник, Санкт- Петербург, Россия)
- спектрометр Solver Spectrum
- ртутный порозиметр Quantachrome Poremaster

## 2.2 Методика определения ионов тяжелых металлов в соломе Мискантуса

С целью изучения экологической чистоты используемых материалов, а также наличия тяжелых металлов, не превышающих норм ПДК, провели их анализ с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой с пределом обнаружения 0,1 нг/л.

Пробы соломы мискантуса доводили до воздушно-сухого состояния в зависимости от содержания влаги, разложив на слое бумаги на лабораторном столе.

После тщательного измельчения образцов, отбирали необходимое для анализа количество пробы методом квартования.

Разложение полученных проб проводили в микроволновой системе разложения проб Speedwave Four, фирмы Berghof по прилагаемым к прибору методикам разложения с использованием смеси азотной кислоты с перекисью водорода. Отбирали образец массой 0,3 мг с погрешностью до 0,1 мкг, помещали в тефлоновый автоклав, приливали концентрированную азотную кислоту объемом 6 мл, затем по каплям 1 мл перекиси водорода. После интенсивной реакции разложения образца пробы герметично закрывали и продолжали разложение в микроволновой системе разложения. Полученные растворы после охлаждения до комнатной температуры количественно переносили в мерные колбы, объемом 25 мл. Затем растворы фильтровали от нерастворенного осадка с использованием беззольных фильтров «синяя лента».

Анализ полученных азотнокислых растворов проб проводили на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой.

Массовую долю ( $X$ , мг/кг) определяемого элемента в пробе вычисляли по формуле (2.1):

$$X = \frac{0,001 \cdot (C_{изм} - C_{хол}) \cdot V \cdot Q}{m} \quad (2.1)$$

где  $X$  – массовая доля элемента в пробе, мг/кг;

$C_{изм}$  – измеренное значение массовой концентрации элемента в пробе, мкг/дм<sup>3</sup>;

$C_{хол}$  – измеренное значение массовой концентрации элемента в холостой пробе, мкг/дм<sup>3</sup>;

$V$  – объем раствора, см<sup>3</sup>;  
 $Q$  – дополнительное разбавление;  
 $m$  - масса навески пробы, г,  
0,001 - коэффициент согласования размерности единиц массы.

За окончательный результат анализа принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

### **2.3 Методики карбонизации соломы растения и активации полученного угля перегретым водяным паром**

В качестве сырья для разработки технологии очистки водных объектов от ионов ТМ нами была изучена солома растения Мискантус. Исходное сырье собирали в конце лета, затем с целью очищения от внешних загрязнителей (пыль, почва) несколько раз промывали проточной водой. После тщательной промывки проточной водой солому не менее 3-х раз промывали дистиллированной водой, затем отфильтровывали и высушивали при комнатной температуре в течение 48 часов до воздушно-сухого состояния.

Предварительно подготовленную солому мискантуса измельчали на роторной ножевой мельнице РМ 120 до размера кусков 1-5 см, частота вращения 1500 об/мин. В химический стакан вместимостью 0,5 дм<sup>3</sup> загружали 30 г растительной массы мискантуса после резки, заливали 400 мл воды, перемешивали, отделяли твердый остаток, сушили 2 часа при 60-65 °С, затем при 100-105 °С до постоянной массы [157].

С целью получения угля на основе растительного материала были оптимизированы параметры карбонизации (пиролиза) образцов.

Карбонизацию сухого измельченного образца соломы мискантуса проводили в реакторе печи с электронагревателем в инертной среде азота со скоростью повышения температуры 1-10 °С/мин. На рисунке 2.1 представлена схема установки для обжига образцов соломы. Основными узлами схемы являются: баллон инертного газа, реактор, ЛАТР для регулирования напряжения, подаваемого на реактор, вольтметр для контроля температуры нагревания реактора, а также емкость для сбора смол, образующихся во время карбонизации. Условия процесса карбонизации соломы мискантуса были выбраны с учетом ранее проделанных работ зарубежных ученых [158]. Температуру обжига варьировали в диапазоне от 300 до 650 °С с целью установления наиболее оптимального температурного режима карбонизации изучаемой соломы.

Время карбонизации варьировали от 30 до 60 минут. По завершении процесса карбонизации реактор охлаждали и карбонизат затем переносили в печь активации.

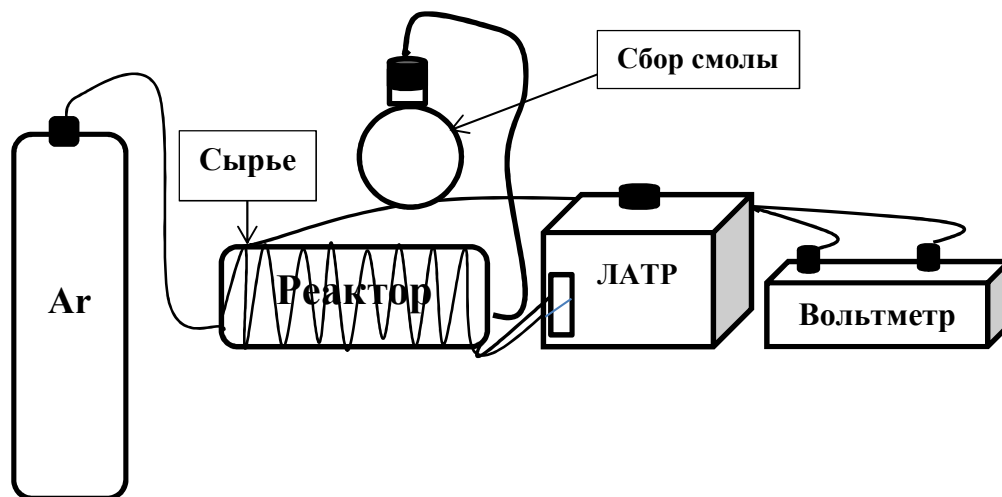


Рисунок 2.1 – Схема установки для карбонизации соломы мискантуса

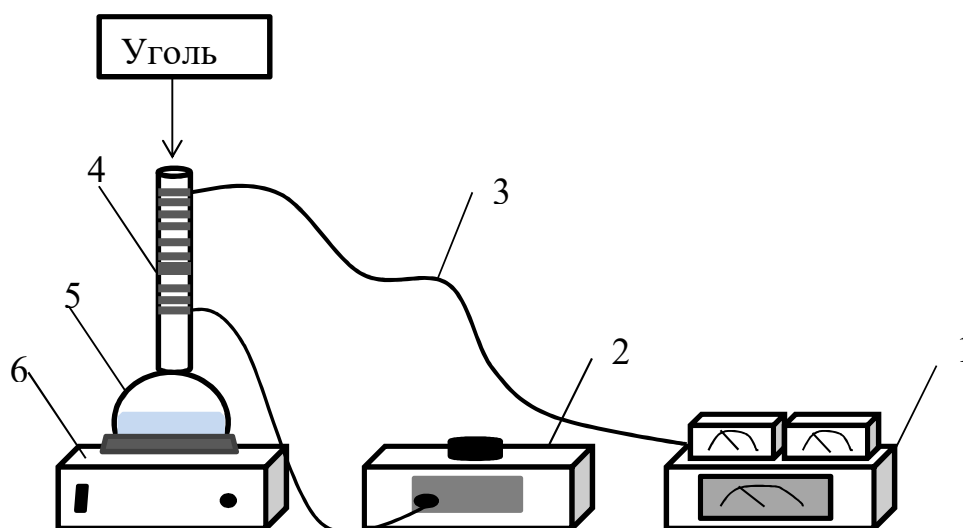
Полученные образцы углей измельчали до порошкообразного состояния и просеивали через лабораторное сито.

Для увеличения площади поверхности углей используют различные методы физической и химической активации, а также одновременную карбонизацию и паровую/термическую активацию. Физическая активация - это процесс активации, при котором водяной пар или диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ) являются наиболее широко используемыми реагентами, значительно влияющими на пористость АУ [159, 160]. Физическая активация образцов углей перегретым водяным паром является наиболее подходящей для предотвращения загрязнения окружающей среды и снижения себестоимости конечного продукта, при получении сравнительно высоких площадей поверхности АУ. В некоторых работах, например статье Рахмана и статье Чоудхури, показано, что температура активации имеет большое влияние на площадь поверхности и выход получаемых АУ [131, 142].

По результатам исследований, проведенных авторами работы [161] с увеличением времени активации, постепенно увеличивается площадь поверхности, исследованной методом БЭТ, при этом уменьшается процентный выход АУ. Это может быть связано с улетучиванием органических веществ из сельскохозяйственного сырья [162].

Активация полученного карбонизата осуществлялась перегретым паром при 800–850 °С, расход пара составлял 100–200 г на 50 г карбонизованного продукта. Время активации составляло 60-120 минут. В круглодонную колбу объемом 1л наливали около 700 мл дистиллированной воды и устанавливали в колбонагреватель. Температуру и время активации подбирали, опираясь на ранее проведенные исследования, описанные в работах Занзи, Баи и других [158].

На рисунке 2.2 изображена схема установки для проведения процесса активации полученных углей из соломы мискантуса. Установка для активации углей включает в себя изолированную асбестовым волокном кварцевую трубку, в которую погружают образец, круглодонную колбу.



1 – терморегулятор; 2 – ЛАТР; 3 – термопара; 4 – кварцевая трубка; 5 – термостойкая колба; 6 – колбонагреватель

Рисунок 2.2 – Схема установки для процесса активации перегретым водяным паром

В круглодонную колбу заливают необходимое количество дистиллированной воды, постоянно нагревают колбонагревателем для получения пара, регулируя уровень оставшейся воды. С помощью ЛАТРа регулируют температуру в кварцевой трубке, которую измеряют терморегулятором.

#### 2.4 Метод дифференциального термогравиметрического анализа

Для регистрации фазовых превращений в образце и исследования их параметров провели дифференциальный термогравиметрический анализ (ТГА) сырья-соломы мискантуса. Анализ проводился в атмосфере азота со скоростью продувки 20 мл/мин при скорости нагрева 20 0С в минуту до 1000 0С.

Этот метод анализа заключается в наблюдении массы исследуемой навески вещества при изменении её температуры. Результатом анализа являются ТГ-кривые — зависимости массы навески (или изменения массы навески) от температуры или времени. Для интерпретации результатов ТГ-анализа необходима обработка ТГ-кривых. В частности, производная от ТГ-сигнала (скорость изменения массы), представляемая кривой дифференциальной термогравиметрией, позволяет установить момент времени или температуру, при которой изменение веса происходит наиболее быстро.

ТГ-анализ широко используется в исследовательской практике для определения температуры деградации полимеров, влажности материалов,

доли органических и неорганических компонентов, входящих в состав исследуемого вещества и других целей.

### **2.5 Определение состава и физико-химических свойств углей**

Элементный анализ органических веществ соломы мискантуса и образцов угля проводили на анализаторе Vario MICRO cube (Elementar, Италия), который предназначен для одновременного определения элементов CHNS в однородных образцах. Определение проводили в потоке газа гелия со скоростью 180-200 мл/мин и подачей кислорода 10-15 мл/мин. Контрольным веществом являлся сульфаноламид.

Наиболее распространенным применением CHNS анализаторов является определение массовой доли углерода, водорода, азота, серы в синтетических органических соединениях. Достаточно широко применяются CHNS анализаторы в анализе углей, коксов и продуктов переработки нефти. CHNS анализаторы также применяются для анализа продуктов питания, растительных и синтетических волокон, полимерных материалов. Работа прибора основана на динамическом методе Дюма-Прегля – сжигание пробы в присутствии окислителя в токе инертного газа.

Прибор использует запатентованную технологию сжигания TurboFlash (инжекция кислорода под давлением независимо от давления и скорости потока газа-носителя), которая обеспечивает эффективное сжигание самых сложных матриц. В режиме сгорания (для определения элементов C, H, N, S) в реактор подается определенный объем кислорода. Продукты сгорания преобразуются в смеси индивидуальных компонентов (углерод в виде CO<sub>2</sub>, водород в виде H<sub>2</sub>O, азот в виде N<sub>2</sub>, сера в виде SO<sub>2</sub>) поступают на вход хроматографической колонки. После разделения индивидуальные компоненты определяются при помощи высокочувствительного катарометра. Полученные содержания компонентов автоматически (с применением результатов градуировки) пересчитываются в массовую долю определяемых элементов.

### **Определение влажности и зольности образцов углей**

Зольность и влажность полученных образцов угля определяли по ГОСТ 33625-2015 [163] гравиметрическим методом.

Влажность определяли по потере массы навески при ее высушивании в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы. При этом пробы доводили до воздушно-сухого состояния, затем полностью измельчали. В предварительно подготовленный тигель помещали навеску угля массой около 1 г и взвешивали с точностью до 0,1 мг. Тигель с навеской помещали в нагретый до 105±1 °С сушильный шкаф. Пробу сушили до постоянной массы, затем охлаждали до температуры окружающей среды в эксикаторе. Затем фиксировали конечную массу тигля с навеской. Содержание влаги в образцах рассчитывали по следующей формуле (2.2):

$$W, \% = \frac{A-B}{A} \cdot 100, \quad (2.2)$$

где  $W$  – влажность пробы, %  
 $A$  – масса навески, г;  
 $B$  – масса навески после сушки, г.

Таким образом находили влажность полученных образцов углей.

Определение зольности образцов проводили при температуре  $750 \pm 5$  °С в течение 6 ч. Навеску сухого АУ помещали в подготовленный тигель, затем помещали в разогретую муфельную печь. Через 6 ч тигли с пробой и крышками доставали, охлаждали в эксикаторе в течение 1 ч и взвешивали. Последующие прокаливания проводили в течение 1 ч до тех пор, пока потеря массы при прокаливании не превысит 0,0005 г.

Зольность пробы, выраженную в процентах, рассчитывали по формуле (2.3):

$$A = \frac{D}{B} \cdot 100\% , \quad (2.3)$$

где  $A$  – зольность активированного угля, %;  
 $B$  – масса навески после сушки, г;  
 $D$  – масса прокаленного остатка, г;

### **Определение удельной поверхности по методу БЭТ**

Одной из основных характеристик дисперсных материалов является величина удельной поверхности  $S_{уд}$ , которая представляет собой площадь межфазной поверхности, отнесённую к единице объёма дисперсной фазы. Удельную площадь поверхности и удельный объем пор определяли по методу БЭТ, основанному на сорбции азота при температуре жидкого азота. Использовали прибор сорбтометр М (Катакон, Новосибирск). Принцип действия анализаторов базируется на динамическом (термодесорбционном) методе, который заключается в измерении объема адсорбированного аргона или азота, находящегося в условиях сорбционного равновесия и в контакте с дисперсным пористым материалом. Результаты измерений объема адсорбированного аргона или азота используются для расчета удельной поверхности по уравнению Брунауэра-Эммета-Теллера методом одной точки [164] с использованием газа адсорбата - азота при температуре  $-196$  °С.

### **Исследование поверхностных и структурных характеристик активированных углей**

Исследование поверхностных и структурных характеристик АУ, а также элементный анализ проводились с использованием электронного сканирующего микроскопа FEI Quanta 3 D200i (компания FEI, Хиллсборо, Орегон, США) с детектором энергодисперсионной спектроскопии (АМЕТЕК EDAX, Mahwah, Нью-Джерси, США).

Микроскоп был настроен на ускоряющее напряжение 15 кВ, рабочее расстояние было 9,8 мм. Микрофотографии были сделаны при увеличении от 1000 до 30000 раз для получения подробной информации о морфологии



поверхности. Элементный анализ проводили при ускоряющем напряжении 15 кВ, рабочее расстояние составляло 15 мм. Поверхность сканирования поверхности рабочего материала составляла 19200 мкм<sup>2</sup>.

### **Метод Рамановской спектроскопии**

Для выявления особенностей фазового строения полученных углей применялась Раман-спектроскопия. Рамановская спектроскопия комбинационного рассеяния представляет собой молекулярную спектроскопию для наблюдения за неэластично рассеянным светом и позволяет идентифицировать вибрационные состояния (фононы) молекул.

Анализ образцов был проведен с помощью комбинированной системы: Атомно-силовой микроскоп + Рамановский спектрометр Solver Spectrum (NT-MDT, Россия). Параметры измерений: возбуждающее излучение – твердотельный лазер с длиной волны 473 нм, с максимальной мощностью 35 мВт; решетка со спектральным разрешением 4 см<sup>-1</sup>, время накопления сигнала 30-60 секунд. Сигнал детектировался в геометрии обратного рассеяния с помощью CCD детектора, охлаждаемого до температуры -65 °С.

### **2.6 Метод определения рН водной вытяжки углей**

рН водной вытяжки углей определяли по ГОСТ 33578-2015: Уголь активированный. Стандартный метод определения рН [165].

При прохождении жидкости, содержащей адсорбируемые вещества, через слой активированного угля могут возникать химические реакции между активированным углем, безуглеродными составляющими и адсорбируемыми веществами, содержащимися в жидкости. рН угля может быть существенным параметром такой реакции и, как следствие, важной характеристикой активированного угля.

Для установления рН пробу активированного угля кипятили в дистиллированной воде с использованием пробки с обратным холодильником для рециркуляции водяного пара. Полученную смесь фильтровали, далее фильтрат охлаждали до 50 °С и определяли его рН.

### **2.7 Методы определения сорбционной емкости активированных углей по йоду и метиленовому синему**

Метод определения сорбционной емкости по йоду и метиленовому синему являются одними из основных методов для характеристики угольных сорбентов во всем мире. Существуют стандартные методики для их определения и показатели норм, по которым определяют эффективность углей, а также можно проводить сравнительный анализ.

Определение сорбционной емкости по йоду проводят по ГОСТ 4453–74 [166]. Проводится предварительная подготовка образцов, которая включает в себя 10-минутное кипячение 20 г сорбента в 200 мл 0,2 н раствора соляной кислоты, последующую отмывку дистиллированной водой и высушивание до постоянного веса.

Навеска (1 г) подготовленного сорбента встряхивается 20 мин в 100 мл 0,1 н раствора йода в KI (25 г/л), затем отбирается аликвот 10 мл и титруется 0,1 н раствором тиосульфата натрия. В качестве индикатора используется крахмал. Йодное число рассчитывается по формуле (2.4):

$$E = \frac{12,7 * (V_1 - V_2)}{m}, \quad (2.4)$$

где E – йодное число

$V_1$  – объем раствора тиосульфата натрия, идущего на титрование 10 см<sup>3</sup> исходного йодного раствора, мл;

$V_2$  – объем раствора тиосульфата натрия, идущего на титрование 10 см<sup>3</sup> йодного раствора после перемешивания с сорбентом, мл;

m – масса навески, г.

Определения сорбционной способности АУ по метиленовому голубому проводят по ГОСТ4453-74: Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный [166].

Оптическую плотность растворов определяли на УФ-спектрометре Lambda 35 (Perkin Elmer, Германия) с использованием фильтра синего света ( $\lambda = 400$  нм)

Раствор метиленового голубого концентрацией 1500 мг/л готовят путем взвешивания 1,5 г метиленового голубого и растворением его в колбе на 1 л до метки. Для построения градуировочного графика готовят растворы сравнения. Для этого в 10 мерных колб, вместимостью 50 мл каждая, вводят 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 мл раствора метиленового голубого, после чего объемы доводят водой до метки. Полученные растворы содержат в 1 л соответственно: 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 мг/л метиленового голубого. Оптическую плотность D приготовленных растворов сравнения замеряют на УФ-спектрометре при синем светофильтре с длиной волны  $\lambda = 400$  нм в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм. В качестве контрольного раствора применяют дистиллированную воду. По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации растворов сравнения.

Около 0,1 г угля, предварительно высушенного при температуре 105-110 °С в течение 2 ч, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г. Навеску угля помещают в коническую колбу вместимостью 50 мл, добавляют 25 мл раствора метиленового синего, закрывают колбы и взбалтывают в течение 20 мин. После взбалтывания угольную суспензию переносят в пробирки для центрифугирования и центрифугируют в течение 15 мин, осторожно отбирают пипеткой 5 мл осветленного раствора и определяют его оптическую плотность на том же УФ-спектрометре. Если оптическая плотность осветленного раствора превышает 0,8 оптических единиц, то 5 мл этого раствора переносят в мерную колбу вместимостью 25 или 50 мл в

зависимости от его оптической плотности. Раствор в колбе разбавляют дистиллированной водой до метки. Оптическая плотность раствора после разбавления должна быть от 0,1 до 0,8 оптических единиц.

По полученному значению оптической плотности, пользуясь градуировочным графиком, определяют остаточную массовую концентрацию индикатора в осветленном растворе.

Адсорбционную активность угля по метиленовому голубому в миллиграммах метиленового голубого на 1 г активированного угля, вычисляют по формуле (2.5):

$$X = \frac{(C_1 - C_2 \cdot K)}{m} \cdot 0,025, \quad (2.5)$$

где  $C_1$  – концентрация исходного раствора красителя, мг/л;

$C_2$  – концентрация раствора после контактирования с АУ, мг/л;

$K$  – коэффициент разбавления раствора, взятого для анализа, после контактирования с АУ;

$m$  – масса навески угля, г;

0,025 – объем раствора метиленового голубого, взятого для осветления, мл.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допустимое расхождение, равное 10 мг на 1 г продукта.

## **2.8 Метод определения сорбционной емкости сорбентов по ионам металлов**

Для определения сорбционной емкости сорбента по катионам различных металлов были приготовлены серии модельных растворов солей металлов разной концентрации. В дистиллированной воде готовили стандартные растворы  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  соответственно, содержащие от 1 до 1000 мг/л. Образец активированного угля 0,2 г помещали в модельный раствор объемом 20 мл на 60 минут. Таким образом, соотношение сорбент: раствор составило 1:100 (масс. %) [167]. Для нахождения максимальной практической сорбционной емкости АУ сорбент оставляли в растворе с концентрацией 1000 мг/л ионов ТМ на 24 часа.

Сорбцию проводили в конических колбах объемом 50 мл с перемешиванием при 100 об/мин на лабораторном орбитальном шейкере с амплитудой вращения 20 мм. Затем раствор отфильтровывали и анализировали равновесные концентрации ионов ТМ.

Равновесную концентрацию металла в растворах до и после сорбции определяли с использованием атомно-абсорбционного спектрометра в ацетилен/воздушном пламени со скоростью потока 2,5 л/мин ацетилена и 10 л/мин воздуха с использованием безэлектродных ламп и полой катодной лампы ( $\lambda = 324,75$ ; 283,31 и 213,86 нм для меди, свинца и цинка соответственно).

Величину адсорбции рассчитывают по уравнению (2.6):

$$A = \frac{C_n - C_{\text{равн}}}{m} \cdot V \quad (2.6)$$

где:  $A$  – значение экспериментальной адсорбции, мг/г;  
 $C_n$  – начальная концентрация ионов ТМ в растворе до адсорбции, мг/л;  
 $C_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация уксусной кислоты после адсорбции, мг/л;  
 $m$  – масса навески угля, мг  
 $V$  – объем раствора, л.

Степень извлечения это доля абсолютного количества вещества, содержащегося в извлекающей фазе концентрате по отношению к количеству этого вещества в исходной пробе. Степень извлечения ионов металлов АУ из растворов, % рассчитывается по формуле (2.7):

$$R = \frac{C_n - C_{\text{равн}}}{C_n} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

где  $R$  – степень извлечения в %;  
 $C_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация металла в мг/мл;  
 $C_n$  – начальная концентрация металла в мг/мл.

## 2.9 Изотермы сорбции. Кинетические модели сорбции

### *Изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха*

Для описания процесса адсорбции используют изотермы, полученные по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха [167].

Уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции, которое для адсорбции из растворов имеет вид (2.8):

$$A = A_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (2.8)$$

где  $A$  – величина сорбционной емкости, мг/г;  
 $C_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация металла, мг/мл;  
 $K$  – константа адсорбционного равновесия, характеризующая энергию взаимодействия адсорбата и адсорбента;  
 $A_{\infty}$  – предельная адсорбция (емкость адсорбционного монослоя), мг/г.

Максимальную сорбционную емкость сорбента, а также константу равновесия определяли графически с помощью линейной анаморфозы изотермы адсорбции Ленгмюра как максимальную адсорбцию по формуле (2.9):

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C} \quad (2.9)$$

где  $A$  – величина сорбционной емкости, мг/г;  
 $A_{\infty}$  – предельная сорбционная емкость монослоя, мг/г;  
 $K$  – константа сорбционного равновесия.

Также можно найти параметр  $R_L$ , который называется коэффициентом разделения и указывает на природу процесса адсорбции [168]. Коэффициент находят по формуле (2.10)

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L + C_0} \quad (2.10)$$

где  $K_L$  – константа Ленгмюра, л/мг;  
 $C_0$  – начальная концентрация металла, мг/л.

Для описания процесса адсорбции также использовали эмпирическое уравнение Фрейндлиха [167], вычисляемое по формуле (2.11):

$$A = \beta \cdot C^{1/n} \quad (2.11)$$

где  $C$  – равновесная концентрация металла, мг/л;  
 $\beta$  и  $n$  – константы, определяемые опытным путем.

Константа  $\beta$  по своему физическому смыслу представляет собой значение адсорбции при равновесной концентрации адсорбтива, равной единице (при  $C=1$ ,  $A = \beta$ ). Показатель  $1/n$  характеризует степень отклонения изотермы адсорбции от прямой линии ( $1/n \approx 0,2 \div 0,7$ ).

Константы уравнения Фрейндлиха из опытных данных определяют графически, логарифмируя уравнение (2.11), получают уравнение (2.12):

$$\lg A = \lg \beta + 1/n \cdot \lg C \quad (2.12)$$

#### *Кинетические исследования*

Кинетика сорбции представляет собой математическую модель, описывающую зависимость скорости поглощения растворенного вещества от времени и концентрации вещества в системе. Она позволяет определить время, необходимое для достижения равновесия между сорбентом и сорбатом, а также оценить эффективность процесса сорбции [169].

Скорость процесса в целом определяется скоростью самой медленной (лимитирующей) стадии и описывается ее законами. Она может определяться внешним или внутренним массопереносом, а также временем химического взаимодействия. Также механизм кинетики может быть смешанным. Для

корректного расчета константы скорости процесса необходимо определить порядок реакции и соответствующее ему уравнение.

Для изучения процесса сорбции ионов ТМ активированными углями были получены кинетические кривые сорбции в статических условиях при постоянном перемешивании в течение разного времени - от 5 до 60 минут. Пробы отбирали на 5 минуте, затем каждые 10 минут. Использовали стандартные растворы  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  с концентрацией ионов металла 10 мг/л. Соотношение сорбента к раствору составило 1:100 (масс. %) [167]. Сорбцию проводили в конических колбах объемом 50 мл с перемешиванием при 100 об/мин на лабораторном орбитальном шейкере с амплитудой вращения 20 мм.

Кинетика сорбционных процессов подчиняется общим закономерностям кинетики гетерогенных процессов; при сорбции веществ необходимо рассматривать, по меньшей мере, две контактирующие фазы. При сорбции веществ в основе таких процессов лежит диффузионный перенос.

Для исследования кинетики адсорбции ионов ТМ были рассмотрены две кинетические модели реакции адсорбции: псевдопервого порядка, псевдовторого порядка и одна модель адсорбционной диффузии (внутричастичная диффузия) [170].

*Модель кинетики адсорбции псевдопервого порядка*

Описание кинетики в рамках модели псевдопервого порядка можно представить с учетом протекания адсорбции молекул сорбата М на адсорбционных центрах А (2.13):



где А – активные центры на поверхности сорбента;

М – сорбтив в растворе;

АМ – сорбат, связанный с активным центром.

Уравнение первого порядка записывается как (2.14):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.14)$$

где  $q_e$  и  $q_t$  – количество сорбированного вещества в состоянии равновесия и в момент времени  $t$ , соответственно (ммоль/г);

$k_1$  – константа скорости псевдопервого порядка (мин<sup>-1</sup>).

При интегрировании уравнения (2.14) с граничными и начальными условиями  $q_t = 0$  и  $q_t = Q_t$  для  $t = 0$  и  $t$  выражение имеет вид (2.15)

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg(Q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.15)$$

Построение кривых в координатах  $lg(Q_e - Q_t)$  от  $t$  позволяет провести анализ экспериментальных данных в рамках модели кинетики псевдопервого порядка. График зависимости  $lg(q_e - q_t)$  от  $t$  дает тангенс угла наклона прямой, по которому можно найти  $k_1$ , и экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок  $lg q_e$ . Однако замечено, что уравнение псевдопервого порядка не хорошо сочетается со всем диапазоном времени контакта. Это обычно актуально для начальной стадии сорбционных процессов. Описание кинетики в рамках этой модели позволяет говорить о характере и преобладании взаимодействий сорбат-сорбент или сорбат-сорбат.

Начальная скорость сорбции –  $h$ , ч, определяется по уравнению (2.16):

$$h = k_1 \cdot q_{e,cal} \quad (2.16)$$

*Модель кинетики адсорбции псевдвторого порядка:*

Уравнение псевдвторого порядка предсказывает поведение во всем диапазоне процесса адсорбции и контролируется механизмом химической сорбции как стадии, регулирующей скорость реакции (2.17):



Уравнение псевдвторого порядка, основанное на равновесной адсорбции, выражается как (2.18):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.18)$$

Интегрирование уравнения (2.18) относительно граничных условий  $q=0$  при  $t=0$  и  $q=q_t$  при  $t=t$  дает уравнение (2.19):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (2.19)$$

Начальная скорость сорбции определяется по уравнению (2.20):

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (2.20)$$

где  $k_2$  (г/мг·ч) – константа скорости адсорбции второго порядка,  $h$  (мг/г·мин) – начальная скорость сорбции.

Линейный график зависимости  $t/q_t$  от  $t$  дает  $1/q_e$  в качестве тангенса угла наклона и  $1/k_2 q_e^2$  в качестве точки пересечения с осью ординат.

*Модель внутрочастичной диффузии*

Модель диффузии внутри частиц используется для оценки роли диффузии как стадии, лимитирующей скорость в процессе сорбции. По теории данной модели поглощение изменяется почти пропорционально квадратному корню из

времени. Модель Вебера-Морриса [170] при малых  $t$  описывается уравнением (2.21):

$$q_t = k_{id} \cdot t^{\frac{1}{2}} + c \quad (2.21)$$

где  $k_{id}$  (мг/г·мин<sup>1/2</sup>) – константа скорости внутренней диффузии;  
 $c$  (мг/г) – константа диффузии модели Вебера и Морриса.

Значения  $k_{id}$  могут быть получены из наклона кривой  $q_t$  от  $\sqrt{t}$  при соответствующих концентрациях, где  $k_{id}$  (мг/г·ч), константа скорости внутричастичной диффузии. Константа  $c$  дает представление о толщине пограничного слоя, т. е. чем больше точка пересечения, тем больше влияние пограничного слоя. Если имеет место внутричастичная диффузия, то  $q_t$  будет линейной. Если линейные графики проходят через начало координат, то процесс ограничения скорости определяется внутричастичной диффузией, т. е. диффузия частиц является стадией, лимитирующей скорость сорбции.

Для графиков внутричастичной диффузии первая, более крутая область представляет непосредственную сорбцию или сорбцию на внешней поверхности. Вторая область, представляющая собой стадию постепенной адсорбции, отражает то, что диффузия внутри частиц является стадией, лимитирующей скорость. В редких случаях присутствует третья область, являющаяся завершающей частью сорбционной стадии, где внутричастичная диффузия начинает замедляться из-за низких концентраций сорбатов, оставшихся в растворах. Три хронологических этапа адсорбции: пленочная диффузия, диффузия частиц и абсорбция. На начальном этапе ионы адсорбата движутся к внешней поверхности адсорбента, что называется пленочной диффузией. После присоединения небольшой доли адсорбата к внешней поверхности адсорбента начинается диффузия частиц, при которой ионы адсорбата перемещаются внутри пор адсорбента. Заключительный этап называется абсорбцией, когда ионы адсорбата прикрепляются к внутренней поверхности сорбента. Заключительная стадия или третья стадия, как правило, очень быстрая, поэтому она не может быть лимитирующей.

## 2.10 Метод рентгено-флуоресцентного анализа активированных углей

Наличие ионов меди, цинка и свинца в угольных материалах до и после сорбции изучали с помощью рентгено-флуоресцентного анализа (РФА). Параметры работы прибора: рабочее напряжение – 40 кВ, сила тока – от 0,5 до 3 мА, в зависимости от кристалла анализатора. Для получения спектров использовались четыре типа кристаллов: LiF200, C002, PET, KAP. Высушенный образец помещали в кювету, прессовали по стандартной методике, затем анализировали на приборе по стандартным методикам.

Метод РФА основан на сборе и последующем анализе спектра, полученного путём воздействия на исследуемый материал рентгеновским излучением. При облучении атом переходит в возбуждённое состояние,



сопровождающееся переходом электронов на более высокие квантовые уровни. В возбужденном состоянии атом пребывает крайне малое время, порядка одной микросекунды, после чего возвращается в спокойное положение (основное состояние). При этом электроны с внешних оболочек либо заполняют образовавшиеся вакантные места, а излишек энергии испускается в виде фотона, либо энергия передается другому электрону из внешних оболочек (оже-электрон). Далее соответственно по энергии и количеству квантов судят о строении вещества. Результаты анализа вещества выдаются в виде рентгеновских спектров, которые в дальнейшем анализируются на наличие либо отсутствие характеристических линий элементов.

### **2.11 Метод ИК-спектроскопии**

Характеристику природы химических связей изучили с использованием ИК-Фурье спектрометра. Спектральный диапазон прибора  $7800 - 350 \text{ см}^{-1}$  с разрешением не ниже  $0,4 \text{ см}^{-1}$ . Исследуемое вещество смешивают в ступке с порошком KBr, затем спрессовывают смесь под давлением. Полученные в виде таблеток образцы анализируют на спектрометре.

Метод ИК-спектроскопии (ИКС) основан на поглощении электромагнитного излучения инфракрасного диапазона молекулами изучаемого вещества, при котором происходит возбуждение колебательных и вращательных состояний. ИК-спектры поглощения, отражения или рассеяния несут важную информацию о составе и свойствах пробы. Сопоставляя ИК-спектр исследуемого «неизвестного» образца со спектрами известных, можно идентифицировать исследуемый, определить основной состав пробы, обнаружить примеси, провести фракционный или структурно-групповой анализ. Методом корреляционного анализа по ИК-спектру пробы также можно определить его физико-химические характеристики, например, химический состав, размер гранул, плотность и т.д. [171].

### **2.12 Изучение пористости исследуемых веществ методом ртутной порометрии**

Одним из основных методов, используемым в настоящее время для исследования пористой структуры адсорбентов, является ртутная порометрия.

Ртутный порозиметр определяет общий объем пор и удельную площадь поверхности в зависимости от приложенного давления по измерениям интрузии/экструзии ртути.

Исследование структуры высокодисперсных пористых тел методом вдавливания (интрузии) ртути основано на свойстве этой жидкости не смачивать поверхности твердых тел и необходимости в связи с этим прилагать внешнее давление, для того чтобы ртуть могла проникнуть в поры исследуемого материала. В основе метода лежит явление капиллярной депрессии.

Величина прилагаемого давления связана с размером поры уравнением Уошберна (2.22):

$$R = \frac{-2\gamma \cdot \cos(\theta)}{P} \quad (2.22)$$

где  $\gamma$  – поверхностное натяжение ртути

$R$  – радиус пор

$\theta$  – краевой угол смачивания ртути

$P$  – давление при проникновении

Исследование активированных углей, полученных в ходе работы, выполняли на ртутном порозиметре.

Плавное изменение давления обеспечивает получение детальных высокоточных данных о размерах пор с использованием автоматического регулирования скорости изменения давления, учитывающего особенности исследуемого материала.

### 2.13 Статистическая обработка экспериментальных данных

При постановке химического эксперимента на конечный результат оказывает влияние множество факторов. Поэтому экспериментальные данные могут быть получены с различной точностью. Используя приемы математической статистики, можно рассчитать основные метрологические характеристики, оценить воспроизводимость и правильность полученных данных. Так как во время исследования имеется определенная выборка объемом  $n$ , то находят выборочные параметры, которые служат приближением к основным параметрам [172].

Среднее значение случайной величины  $a$  для выборочной совокупности определяется как среднее арифметическое значений по формуле (2.23):

$$a_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n} \quad (2.23)$$

где  $a_{cp}$  - среднее значение случайной величины;

$a_i$  - опытные значения случайной величины;

$n$  - число параллельных опытов.

Рассеяние результатов измерений относительно среднего значения принято характеризовать дисперсией  $S^2$  (2.24):

$$S^2(a) = \frac{\sum_{i=1}^n (a_i - a_{cp})^2}{(n-1)} \quad (2.24)$$

где  $a_i$  - опытные значения случайной величины;

$n$  - число параллельных опытов.

Среднеквадратичное отклонение среднего арифметического находят по формуле (2.24):

$$S(a_{cp}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (a_i - a_{cp})^2}{n \cdot (n-1)}} \quad (2.24)$$

Случайные погрешности ( $\Delta_{сл}$ ) представляются в виде доверительного интервала. Результат измерения величины  $a$  представляется в виде уравнения (2.25):

$$a = a_{cp} + \Delta a = a_{cp} + t_{\alpha, f} \cdot S(a_{cp}) \quad (2.25)$$

Для доверительной вероятности  $P = 0,95$  и числа степеней свободы  $f = 2$  критерий Стьюдента равен  $t_{0,95, 3} = 4,3027$ .

Общую погрешность измерений определяют как корень квадратный из суммы квадратов приборной и случайной погрешностей по формуле (2.26):

$$\Delta = \sqrt{\Delta_n^2 + \Delta_{сл}^2} \quad (2.26)$$

где  $\Delta_n = t_{\alpha, \infty} \cdot \frac{\delta_n}{n}$  – приборная погрешность при доверительной вероятности  $P$ ,

$t_{\alpha, \infty}$  – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности  $P$  и бесконечного числа степеней свободы.

### 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1 Определение элементного состава исходного сырья – соломы мискантуса

В качестве сырья для разработки технологии очистки водных объектов от ионов ТМ нами была изучена солома растения мискантус. Материалы соломы мискантуса первого и второго года выращивания для проведения исследований были предоставлены Институтом биологии и биотехнологии КН МОН РК, который участвовал в международном проекте НАТО “New Phytotechnology for Cleaning Contaminated Military Sites” по разработке технологии фиторемедиации загрязненных тяжелыми металлами почв Казахстана, с помощью мискантуса гигантского. Растение мискантус выращивали на Казахстанских почвах, загрязненных ТМ. При этом учеными был проведен ряд экспериментов для выявления аккумуляции ТМ из загрязненных поллютантами почв рассматриваемым растением и подробно изучена возможность выращивания и применения мискантуса для очистки загрязненных земель Казахстана. Данные по проведенным работам и полученным результатам подробно описаны в проекте [23]. Результаты исследований показывают, что растение благоприятно произрастает в климатических условиях Казахстана как на песчаных, так и на глинистых почвах. Таким образом, выращивание изучаемого растения на территории Казахстана дает большие перспективы для очищения загрязненных почв, а также использования выращенной биомассы в качестве сырья в различных целях [173, 174].

На рисунке 3.1 представлены фотографии высушенной соломы мискантуса.



Рисунок 3.1 – Исходный образец соломы мискантуса

Отобранные образцы растения мискантус были изучены с целью выявления экологичности применяемого сырья в разрабатываемой нами технологии. Изучено содержание тяжелых металлов в образцах полученной соломы из растения, выращенного на загрязненных почвах.

Определение ионов металлов проводили путем разложения образцов различных частей растения, а именно, корней, стеблей и листьев мискантуса в азотнокислых растворах, с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой.

Результаты анализа растворов на наличие тяжелых металлов, полученных в ходе экспериментов, представлены в таблице 3.1

Таблица 3.1 – Среднее содержание ионов тяжелых металлов в образцах соломы растения мискантуса, выращенного на почвах военного полигона и местах добычи полезных ископаемых мг/кг

Элемент	Почва	Концентрация элементов в тканях растения, мг/кг		
		3	4	5
1	2	Корень	Стебель	Лист
As	Военный полигон	1,61±0,22	0,12±0,04	0,20±0,04
	Добыча полезных ископаемых	1,17±0,10	≤ 0,001	≤ 0,001
Pb	Военный полигон	6,9±1,2	0,55±0,20	0,42±0,12
	Добыча полезных ископаемых	3,55±0,63	0,56±0,11	0,37±0,07
Zn	Военный полигон	64,0±5,2	32,3±2,3	12,5±2,1
	Добыча полезных ископаемых	33,9±2,1	13,1±3,5	11,2±2,1
Co	Военный полигон	2,90±0,42	0,065±0,00 2	≤ 0,001
	Добыча полезных ископаемых	1,25±0,45	≤ 0,001	≤ 0,001
Ni	Военный полигон	7,72±0,57	1,18±0,52	0,67±0,07
	Добыча полезных ископаемых	6,25±1,48	≤ 0,001	≤ 0,001

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5
Cu	Военный полигон	7,50±1,12	2,40±0,50	5,4±1,4
	Добыча полезных ископаемых	16,50±0,70	2,75±0,41	3,98±0,70
Cr	Военный полигон	9,3±1,2	0,41±0,17	1,18±0,12
	Добыча полезных ископаемых	7,04±0,45	0,02±0,01	0,15±0,08
Sr	Военный полигон	111,1±4,0	59,5±1,6	51,50±0,70
	Добыча полезных ископаемых	34,0±1,5	21,6±1,6	22,6±2,1
V	Военный полигон	10,90±0,40	0,50±0,03	≤ 0,001
	Добыча полезных ископаемых	5,60±0,20	0,10±0,01	0,10±0,01
Mn	Военный полигон	105±19	45,0±9,9	51,5±9,9
	Добыча полезных ископаемых	52,0±6,3	45,7±5,6	48,1±6,0
U	Военный полигон	0,46±0,03	0,17±0,09	≤ 0,001
	Добыча полезных ископаемых	0,83±0,15	0,010±0,001	≤ 0,001

По полученным результатам анализа пришли к выводу, что мискантус гигантский как эксклюдер аккумулирует опасные элементы, такие как As, Pb, Co, Ni и Cr, в корневой системе. Менее опасные металлы (Sr, Mn, Ba, V) и опасный токсикант Zn аккумулируются в корневой системе и в незначительном количестве в надземной биомассе. Учитывая коэффициент биологического поглощения, коэффициент биоаккумуляции, коэффициент транслокации, установлено, что растение обладает способностью к фитостабилизации опасных тяжелых металлов в почве и фитоэкстракции менее опасных элементов. В надземных органах растения они либо не аккумулируются, либо аккумулируются в незначительных количествах. Тем не менее, необходимо отметить, что поглощение тяжелых металлов из почвы растением зависит от

типа почвы. Выявлено, что поглощение элементов из песчаной почвы заметно выше, чем спектр поглощения элементов из суглинистой почвы [111, с.32].

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности использования мискантуса для восстановления плодородия заброшенных загрязненных земель, а надземная биомасса, не загрязненная опасными металлами, может быть использована для различных целей, в том числе для получения экологически чистых активированных углей.

### 3.2 Результаты дифференциального термогравиметрического анализа образцов соломы мискантуса

Перед проведением исследований по получению угля из соломы мискантуса образцы соломы изучили методом термо-гравиметрического анализа. ТГА и дифференциально-термический анализы соломы выполнены на микроанализаторе в инертной среде азота. Солому промывали дистиллированной водой, высушивали при комнатной температуре и измельчали. Для получения термогравиметрических кривых определяется потеря в массе вещества в процессе нагревания до высоких температур.

На рисунке 3.2 представлен график ТГА предварительно подготовленных по установленным методикам образцов соломы мискантуса.

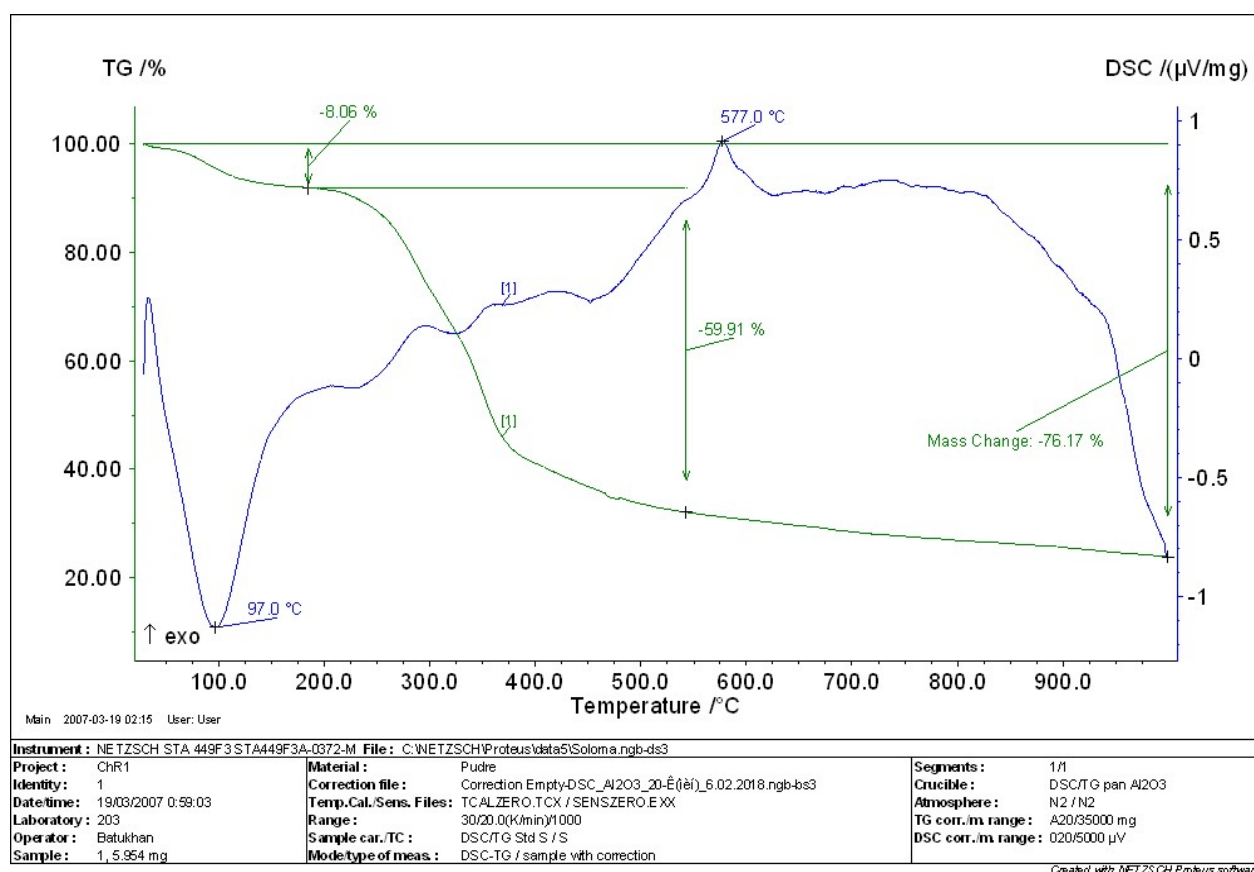


Рисунок 3.2 – Кривые дифференциально-термического анализа соломы мискантуса

На графике видно, что при нагреве от 20 до 97 °С произошло испарение влаги, содержащейся в соломе, что сопровождалось эндотермическим пиком. При температуре 180 °С наблюдалось начало термического разложения соломы, протекающее без четко выраженных тепловых эффектов.

На рисунке виден ярко выраженный экзотермический эффект в диапазоне температур 250-820 °С, что можно объяснить разложением целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы, входящих по литературным данным [175] в состав соломы. Термическое разложение целлюлозы происходит в интервале температур 230-430 °С, гемицеллюлоз – от 200 до 350 °С, лигнина – от 200 до 500 °С [176]. При этом разложение данных веществ сопровождается выделением теплоты, а одним из конечных продуктов является вода. Эти интервалы температур совпадают с результатами, полученными при ДТА анализе соломы. Максимальный тепловой эффект разложения соломы наблюдается при температуре 577 °С. При температуре около 350 °С начинается выделение пиролизной смолы. Повышение температуры более 450 °С сопровождается обильным выделением газа.

В результате анализа установлено, что тепловые эффекты возникают в соломе после нагрева до 200 °С. Первые проявления экзотермических реакций наблюдаются при нагреве реактора до 250 °С.

С помощью дифференциально-термического анализа установлен температурный диапазон тепловыделения - от 250 до 625 °С.

По дифференциально-термическому анализу при воздушно-сухом состоянии соломы мискантуса влажность составила 8,06 %, углеродный остаток - 23,83 %.

### **3.3 Получение углей из соломы мискантуса гигантского методом карбонизации и их исследование**

Основным сырьем для получения углей являлась солома мискантуса первого и второго года выращивания на казахстанских почвах. Для установления оптимальной температуры карбонизации и времени выдержки в реакторе изучаемого нами сырья получили серию углей из соломы Мискантуса. Карбонизацию проводили в реакторе печи с электронагревателем в инертной среде азота со скоростью повышения температуры 1-10 °С/мин. Температуру обжига варьировали в диапазоне от 300 до 650 °С.

Процесс карбонизации проводили от 30 до 60 минут. По завершении процесса карбонизации реактор охлаждали. Замечено, что при температурах от 400 °С до 600 °С получался уголь равномерного черного цвета. При температурах ниже указанного диапазона сырье обугливается не полностью, при температуре выше 600 °С наблюдались примеси золы, что в дальнейшем отрицательно сказывается на физико-химических характеристиках получаемых активированных углей.

Полученные нами при различных условиях карбонизации угли были исследованы с целью установления технологических параметров получения углей с наилучшими характеристиками, т.е. наибольшим содержанием углерода по массе.



### **Результаты элементного анализа образцов угля из соломы мискантуса**

Первоначально была получена и исследована серия образцов углей, полученных при различных температурных и временных параметрах процесса карбонизации соломы мискантуса. Состав полученных образцов углей изучали при помощи электронного сканирующего микроскопа с детектором энергодисперсионной спектроскопии.

В таблице 3.2 представлены результаты элементного анализа образцов углей, полученных при разных температурах и времени обжига.

Таблица 3.2 – Результаты элементного анализа углей на основе соломы мискантуса первого (УМ 1) и второго (УМ 2) года выращивания, полученные при разных температурных и временных режимах

Образец	Условия карбонизации	Массовая доля элемента, %						
		С	О	Mg	P	Cl	K	Ca
УМ 1	$T_{\text{обж.}} - 300-350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , $t_{\text{обж.}} - 60 \text{ мин}$	57,1	21,8	2,5	3,0	5,1	8,5	2,1
	$T_{\text{обж.}} - 400-450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , $t_{\text{обж.}} - 60 \text{ мин}$	81,1	6,5	0,5	0,5	3,0	7,7	1,1
	$T_{\text{обж.}} - 400-450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , $t_{\text{обж.}} - 30 \text{ мин}$	80,5	7,1	0,5	0,7	3,1	7,0	1,1
	$T_{\text{обж.}} - 500-550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , $t_{\text{обж.}} - 30 \text{ мин}$	79,8	7,6	0,5	0,7	3,2	7,2	1,0
УМ 2	$T_{\text{обж.}} - 300-350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , $t_{\text{обж.}} - 60 \text{ мин}$	52,4	25,9	2,8	4,1	3,5	9,1	1,7
	$T_{\text{обж.}} - 400-450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , $t_{\text{обж.}} - 30 \text{ мин}$	78,5	20,3	-	-	-	1,2	-
	$T_{\text{обж.}} - 500-550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , $t_{\text{обж.}} - 30 \text{ мин}$	79,3	9,2	0,3	0,7	1,3	7,9	2,2

По полученным данным наибольший процент содержания углерода составил в образцах углей, полученных при температурном диапазоне от 400 до 550 °С. Дальнейшее повышение температуры выше 600-650 °С вызвало горение образца, в то время как применение температур ниже 400 °С вызвало неполное обугливание материала соломы. При неполной карбонизации образца наблюдается высокое содержание примесей из-за неполного удаления

органических компонентов биомассы мискантуса, содержащих O, Mg, P, K, Ca и низкое содержание углерода.

При более высоких температурах эти примеси удаляются в виде смолы и газов. При 300-350 °С содержание углерода составляет всего 57,1%, тогда как при увеличении температуры обжига до 400-500 °С образец полностью карбонизируется уже через 30 минут после достижения установленной температуры, а содержание углерода в образце составляет 78,34-81,1%. Дальнейшее увеличение времени карбонизации не привело к существенному увеличению процентного содержания углерода в угле [177].

Таким образом, рекомендуется проводить карбонизацию при температуре карбонизации 500-550 °С и времени карбонизации 30 минут для получения углей из соломы мискантуса с содержанием углерода 79-80 %:

### 3.4 Результаты определения выхода продукта реакции карбонизации углей

Для установления наиболее оптимального температурного режима процесса получения углей установили потери массы вещества при карбонизации соломы. Выход продукта реакции при обжиге соломы изучили с помощью трубчатой печи. Исследования проводили в диапазоне температур 450-650 °С в течение 30 минут. Полученные результаты выхода продукта реакции карбонизации соломы представлены на рисунке 3.3

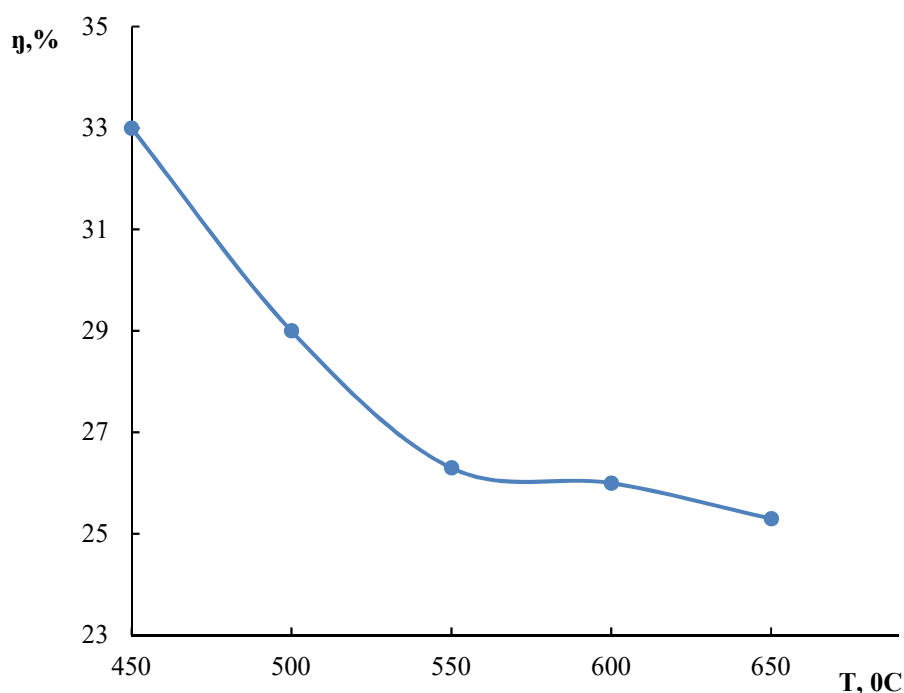


Рисунок 3.3 – Выход продукта реакции карбонизации в зависимости от температуры процесса

Установлено, что потери массы продукта реакции увеличиваются с увеличением температуры карбонизации, что вероятно связано с удалением летучих веществ, влаги и смолы. Содержание этих компонентов было подробно изучено в работе Минковой и др. [104].

По полученным результатам анализа пришли к выводу, что потери массы в размере 71–73 % от начальной массы образца являются наиболее удовлетворительными для изучаемого объекта, учитывая параметры температуры и времени процесса. Выход продукта реакции в размере 29 % можно получить при температуре процесса карбонизации 500 °С и времени карбонизации 30 минут. При более низких температурах, как показали результаты исследований, происходит неполное обугливание образца соломы. При температуре более 500 °С заметно снижается выход продукта реакции, что в целом отрицательно скажется на производственном процессе получения активированных углей. Пришли к выводу, что для получения оптимального выхода продукта реакции карбонизации соломы мискантуса, время карбонизации соломы составляет 30 минут при температуре процесса 500 °С.

### **3.5 Исследование влияния активации водяным паром на структурные и морфологические свойства углей**

Для увеличения площади поверхности углей, а также активации сорбционных центров на их поверхности, провели активацию поверхности полученного карбонизата. В методе были использованы угли, полученные при оптимальном температурном режиме карбонизации, при котором наблюдается наименьшее содержание различных примесей и относительно большим содержанием углерода в составе.

После процесса карбонизации сырья охлаждённый карбонизат переносили в печь активации. Для активации поверхности углей выбрали наиболее экологически чистый метод – метод активации перегретым водяным паром. Температура процесса составила 800–850 °С, расход пара – 100-200 г на 50 г карбонизованного продукта.

Изучили влияние времени активации поверхности в интервале 60-120 мин на структуру и площадь поверхности активированных углей. Интервалы температур и время активации установили, опираясь на литературные данные ранее проведенных исследований ученых в работе Лорда Р. И Аткинсона Ж. [109].

На рисунке 3.4 представлены фотографии полученных углей после активации.



(a)



(б)

Рисунок 3.4 – а – Образцы углей после карбонизации и активации  
б – Измельченные образцы углей

Далее определяли основные физико-химические свойства АУ, а также их адсорбционные свойства.

Изучен состав полученных образцов АУ и наличие некоторых примесей в них. Элементный анализ образцов соломы мискантуса и образцов угля провели на анализаторе, который предназначен для одновременного определения количества углерода, водорода и серы в однородных образцах, а также на электронном сканирующем микроскопе с детектором энергодисперсионной спектроскопии.

Были исследованы образцы соломы мискантуса первого и второго года выращивания.

В таблице 3.3 приведены данные элементного состава карбонизированной соломы Мискантуса после активации перегретым водяным паром, полученные с помощью СЭМ с детектором энергодисперсионной спектроскопии.

По полученным результатам угли из мискантуса первого и второго годов выращивания имеют по своему составу незначительные отличия. Активация поверхности углей водяным паром приводит к увеличению процентного содержания углерода и уменьшению содержания примесей в образцах.

Известно, что активация перегретым водяным паром увеличивает удельную площадь поверхности, объемы пор и распределение пор по размерам и может увеличить содержание кислорода [161]. Кроме того, выход активированного угля зависит от времени активации. Углеродный материал частично сгорает в кислороде, который присутствует в паре.

Таблица 3.3 – Результаты элементного анализа углей на основе соломы мискантуса методом СЭМ до и после активации перегретым водяным паром ( $T_{\text{обжига}} - 500-550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{обжига}} - 30 \text{ мин.}$ ,  $T_{\text{акт}} - 800-850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{акт.}} - 120 \text{ мин}$ )

Образец	Массовая доля элемента, %						
	C	O	Mg	P	Cl	K	Ca
УМ 1	79,8	7,6	0,5	0,7	3,2	7,2	1,0
АУМ 1	89,9	7,4	0,4	-	0,4	1,8	-
УМ 2	78,5	20,3	-	-	-	1,2	-
АУМ 2	85,2	9,1	-	0,5	-	2,4	-
УМ 2	78,3	9,2	0,3	0,7	1,3	7,9	2,2
АУМ 2	84,2	12,5	-	-	-	3,3	-

Таким образом, более длительное время активации может вызвать повышенное сжигание органических соединений. Очевидно, что это приводит к некоторому расходу продукта карбонизации, но приводит к получению материала с довольно высокими удельными поверхностями и объемами пор [162]. Во время процесса активации летучие вещества удаляются паром, вызывая уменьшение содержания примесей в составе углей. Различие в содержании микроэлементов в угле может быть объяснено тем фактом, что материал соломы Мискантуса может иметь различный состав в зависимости от времени года сбора материала, а также почвы и возраста растения [101, с. 548].

Активация образцов угля может увеличить массовую долю углерода до 85-90%. Во время активации угля, содержащего большое количество кислорода в составе, часть кислорода удаляется.

Сравнительный анализ углей и образцов соломы мискантуса на анализаторе CHNS элементов показал несколько больший процент углерода в составе полученных углей. Результаты определения CHNS элементов в образцах представлены в таблице 3.4

По результатам анализа массовая доля углерода значительно увеличивается после карбонизации образцов соломы мискантуса до 85% по массе. После процесса активации полученных углей содержание углерода по массе увеличивается незначительно и достигает 87%. Также получено, что после проведения активации углей водяным паром уменьшается содержание азота и может достичь нуля. Процентное содержание водорода в составе углей после активации уменьшается незначительно, что говорит о возможном наличии некоторых функциональных групп на поверхности углерода. Уменьшение содержания указанных примесей также объясняется процессом выхода летучих компонентов во время активации угля водяным паром.

Таблица 3.4 – Результаты элементного анализа соломы мискантуса, углей на основе соломы мискантуса

Образец	Условия карбонизации	Массовая доля элемента, %					
		N	C	H	S	C/N	C/H
Солома мискантуса		2,5	50,8	6,1	0,01	20,5	8,3
Уголь неактивированный	$T_{\text{обж.}} - 500-550^{\circ}\text{C}$ , $t_{\text{обж.}} - 30$ мин	3,4	84,9	1,9	0,15	26,5	44,1
Уголь активированный	$T_{\text{обж.}} - 500-550^{\circ}\text{C}$ , $t_{\text{обж.}} - 30$ мин $T_{\text{акт.}} - 800-850^{\circ}\text{C}$ , $t_{\text{акт.}} - 60$ мин	0,07	86,9	1,2	0,16	1269	70,1

Таким образом, активация угля перегретым водяным паром при температуре  $800^{\circ}\text{C}$  благоприятно влияет на состав получаемых активированных углей, увеличивая содержание углерода по массе и уменьшая процент содержания примесей.

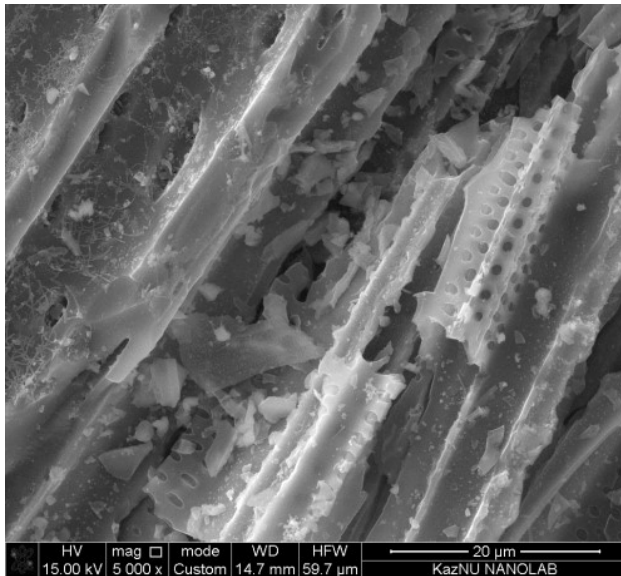
### 3.6 Физико-химические свойства активированных углей на основе соломы мискантуса

#### *Результаты микроскопических исследований (СЭМ анализ)*

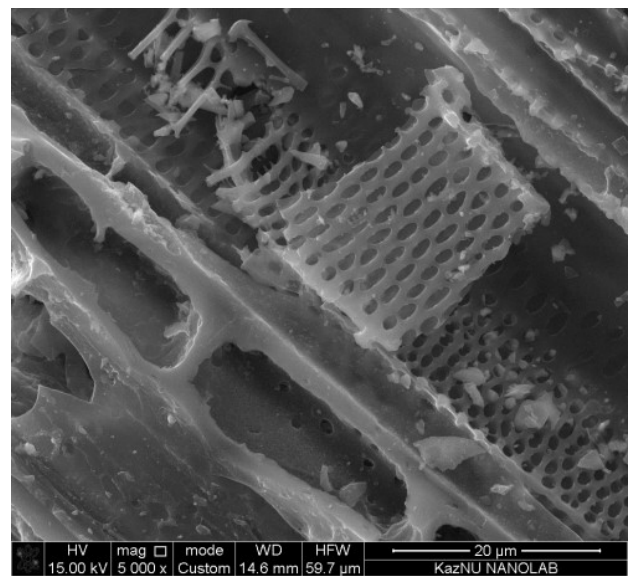
Методом микроскопирования, а именно с использованием СЭМ анализа, изучили морфологию поверхности неактивированных и активированных углей. Для сравнения микропор были проанализированы образцы углей, полученных из соломы мискантуса первого и второго года выращивания (угли 1, угли 2 соответственно).

На рисунке 3.5 приведены микрофотографии поверхности изучаемых углей. Исследования подтверждают наличие пористой структуры, которая отчетливо видна на микрофотографиях, показанных на рисунке 3.5

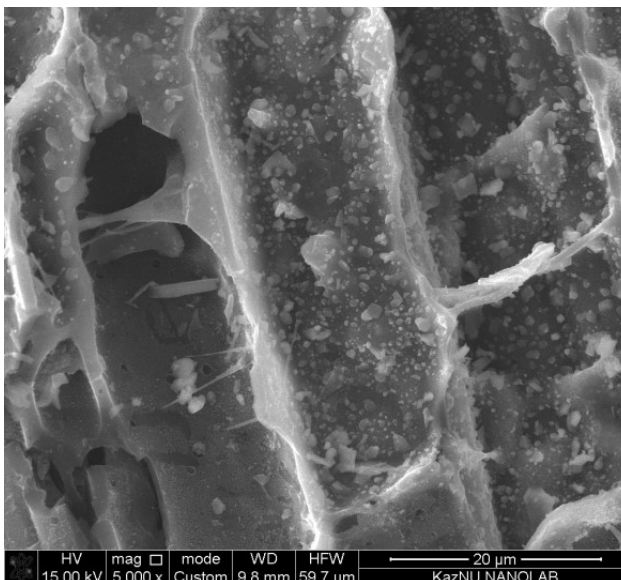
Поверхность образцов активированного угля представлена порами различного размера, упорядоченными по порядку и имеющими овальную форму (рис.3.5). Размеры пор углей из соломы варьируются от 1 до 30 мкм.



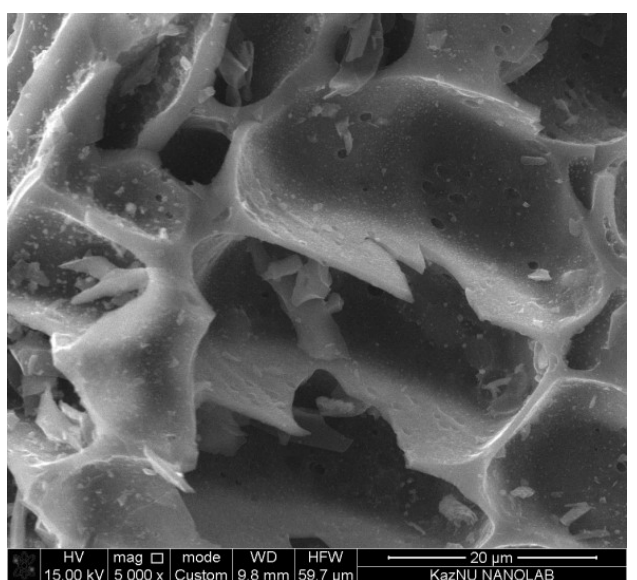
(а)



(б)



(в)



(г)

а) Угли 1 до активации; б) Угли 1 после активации;  
 в) Угли 2 до активации; г) Угли 2 после активации

Рисунок 3.5 – Микрофотографии угля из соломы мискантуса ( $T_{\text{обжига}} - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{обжига}} - 30\text{ мин.}$ ,  $T_{\text{акт}} - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{акт}} - 120\text{ мин.}$ )

Угли из соломы, собранной во второй год выращивания, имеют в структуре более крупные по размеру поры.

После активации карбонизованного образца заметно увеличивается количество пор на поверхности угля (рисунок 3.5 (б, г)). Предположительно, на поверхности углей после карбонизации остаются рыхлые органические частицы, которые удаляются при последующей физической активации образцов

перегретым водяным паром. На микрофотографиях, полученных в ходе исследования образцов после активации паром, отсутствуют частицы в порах углей.

### **Результаты анализов изучения удельной поверхности углей по методу БЭТ**

В различных областях науки и промышленности широко применяются разнообразные дисперсные материалы: высокодисперсные порошки, адсорбенты, катализаторы и др. Определение удельной поверхности и других характеристик пористой структуры этих дисперсных систем имеет важное значение, поскольку именно эти характеристики определяют многие свойства, следовательно, и области применения таких материалов. Удельную площадь поверхности и удельный объем пор определяли по методу БЭТ, основанному на сорбции азота при температуре жидкого азота. Удельную поверхность выражают отношением общей поверхности пористого или диспергированного в данной среде тела к его объёму или массе. От величины удельной поверхности зависит количество адсорбируемого вещества.

С помощью метода БЭТ установили площадь поверхности образцов исследованных углей. Проанализировали влияние времени воздействия перегретым водяным паром на изменение площади поверхности АУ, а также сравнили АУ, полученные из соломы, собранной в первый и второй годы выращивания мискантуса.

В таблице 3.5 приведены данные для удельной площади поверхности и удельного объема пор исследованных нами углей.

Таблица 3.5 – Характеристики пористой структуры углей на основе соломы мискантуса первого (УМ 1, АУМ 1) и второго (УМ 2, АУМ 2) года выращивания ( $T_{\text{обжига}} - 400-450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{обжига}} - 30 \text{ мин.}$ ,  $T_{\text{акт}} - 800-850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Характеристики структуры углей	УМ 1	АУМ 1, $t_{\text{акт}} - 60$ мин.	АУМ 1, $t_{\text{акт}} - 120$ мин	УМ 2	АУМ 2, $t_{\text{акт}} - 60$ мин.	АУМ 2, $t_{\text{акт}} - 120$ мин
Площадь удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	27±4	251±13	409±11	64±9	542±9	523±11
Удельный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0,012± 0,002	0,108± 0,007	0,175± 0,006	0,028± 0,004	0,232± 0,004	0,224± 0,005

Из таблицы 3.5 видно, что активация углей с использованием перегретого водяного пара позволяет получать АУ из соломы Мискантуса с площадью удельной поверхности до 542±9  $\text{м}^2/\text{г}$  и объемом пор 0,232  $\text{см}^3/\text{г}$ .

В 2016 году Ходжсон и другие [178] описали технологию получения угля из гигантского мискантуса и угля из других видов растительного сырья.



Технология добычи угля, представленная в настоящем исследовании, отличается от работы Ходжсона дополнительной активацией полученного угольного материала, приводящей к значительному увеличению площади поверхности и объема пор.

Кроме того нами показано, что можно использовать увеличенный диапазон размеров измельченного образца соломы, от 0,5 до 2 см. В 2006 году Мишель и соавт. [102] рассмотрели мискантус для производства брикетов, а также возможность приготовления угля из пеллет. Однако активированные угли, полученные из соломы, имели более низкую удельную поверхность по сравнению с углями, полученными из гранул. Таким образом, площадь поверхности угля сильно зависит от фактического способа обработки соломы [102].

Согласно результатам анализа, увеличение времени активации до двух часов увеличивает площадь удельной поверхности образцов угля, полученного из соломы мискантуса первого года культивирования, в 1,63 раза. Увеличение времени активации существенно не влияет на изменение удельной площади поверхности угля из соломы второго года выращивания; таким образом, полная активация карбонизированного продукта, по-видимому, происходит в течение 60 минут.

Исследования позволили установить, что АУ из соломы более взрослого растения имеют более развитую поверхность (таблица 3.5).

#### ***Результаты порометрического анализа углей***

На качество углей, а также область их применения большое влияние оказывает как площадь поверхности углей, так и размеры пор, составляющих данную поверхность.

Для установления соотношения нано, мезо и микропор полученных АУ были проведены порометрические исследования.

В таблице 3.6 представлены результаты анализа образцов активированных углей, полученных при различных температурах карбонизации.

Из таблицы видно, что поверхность АУ, полученных из соломы мискантуса, представлена большей частью микропорами, в меньшем количестве присутствуют мезопоры и макропоры. Также необходимо отметить, что при увеличении температуры карбонизации образцов отмечается увеличение площади удельной поверхности углей, которая увеличивается с 409 до 542 при увеличении температуры карбонизации с 400 до 500 °С.

Дальнейшее увеличение температуры не приводит к увеличению площади удельной поверхности. Данная статистика подтверждается исследованиями других ученых [161,162] и объясняется тем, что при достижении необходимой температуры и времени нагрева летучие органические вещества полностью улетучиваются, оставляя углеродный каркас.

Таблица 3.6 – Физико-химические и адсорбционные характеристики АУМ, полученных при разных температурах

№	Образец	АУМ		
		400	500	600
1	Т процесса карбонизации, °С	400	500	600
2	Скорость подъема Т, °С/мин.	7-10	7-10	7-10
3	Выход продукта, %	33	29	26
4	Т процесса активации, °С	800	800	800
5	Время выдержки, мин.	60	60	60
6	Площадь удельной поверхности АУМ, м <sup>2</sup> /г	409±11	542±9	530±4
7	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,174±0,006	0,232±0,004	0,227±0,002
8	Общее содержание микропор, %	50,1	55,3	54,2
9	Общее содержание мезопор, %	21,7	19,7	18,3
10	Общее содержание макропор, %	28,2	25,0	27,5
11	Зольность АУМ, %	13,1	12,5	12,7

Полученные АУ из образцов соломы мискантуса были охарактеризованы по основным физико-химическим характеристикам, таким как сорбционная активность по йоду, метиленовому голубому, влажность, зольность образцов, а также рН водной вытяжки по методикам, описанным в разделе 2.4, результирующие данные сведены в таблицу 3.7. Для сравнения приведены данные по активированному березовому углю [166, 179].

Анализ физико-химических свойств углей после активации показал повышение адсорбционной емкости по метиленовому голубому и по йоду. Полученные данные сравнивали со стандартными физико-химическими показателями березовых активированных углей (БАУ), которые входят в число лучших адсорбентов, используемых на практике [41, с.132].

Как показали данные анализов, адсорбционная активность АУ из соломы Мискантуса по отношению к йоду, а также его влажность и зольность сопоставимы с данными, приведенными для БАУ [179]. Сорбционная способность АУМ к метиленовому голубому намного ниже стандартного показателя БАУ. Так как метиленовый голубой является относительно большой молекулой, то низкая адсорбционная емкость по сравнению с БАУ [179] указывает на меньший размер пор АУ из соломы мискантуса по сравнению с порами угля, полученными из древесины.

Таблица 3.7 – Сравнительная характеристика физико-химических свойств АУМ

Образец	Условия карбонизации	Сорбционная активность по йоду, %	Сорбционная активность по метил. голубому Мг/г	Влажность, %	Зольность, %	рН водной вытяжки
УМ	$T_{\text{обж.}} - 500^{\circ}\text{C}$ , $t_{\text{обж.}} - 30$ мин	$21,5 \pm 3,1$	0	$4,5 \pm 0,6$	$15 \pm 1,1$	$9,4 \pm 0,3$
АУМ	$T_{\text{обж.}} - 500^{\circ}\text{C}$ , $t_{\text{обж.}} - 30$ мин $T_{\text{акт}} - 850^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{обж.}} - 120$ мин	$59,5 \pm 3,3$	$62,5 \pm 5,5$	$5,4 \pm 0,9$	$12,5 \pm 1,4$	$9,5 \pm 0,3$
БАУ по ГОСТ 6217-74 (БАУ-МФ - для адсорбции из водных сред в фильтровальных установках.) / ГОСТ 4453-74		Не менее 70	/Не менее 225	Не более 10	Не более 10	/Не нормируется

Как отмечалось выше, площадь поверхности АУ из мискантуса в основном представлена микропорами, что подтверждает также низкая удельная сорбционная емкость к ионам метиленового голубого.

В работе Минковой и др. [104] активированный уголь из мискантуса был получен одностадийным методом с йодным числом около 28,1%. Проведенный нами двухстадийный метод карбонизации с активацией позволил получить угли с йодным числом в 2 раза больше - 59,5%.

Таким образом, изучив основные физико-химические характеристики полученных активированных углей, пришли к выводу, что активация углей на основе соломы травы мискантуса перегретым водяным паром благоприятно сказывается, увеличивая площадь поверхности углей до  $542 \text{ м}^2/\text{г}$ . При этом увеличивается сорбционная активность по йоду и метиленовому синему за счет образования активных центров и очистке пор на поверхности угля от различных остатков органических включений. Такие характеристики как влажность, зольность, а также рН водной вытяжки после активации образцов изменяются незначительно.

### 3.7 Сорбционная емкость активированных углей из соломы мискантуса по ионам металлов

Нами было проведено три экспедиции с целью отбора проб воды в следующих стратегически важных водных объектах Казахстана и изучению количественного содержания ТМ в образцах воды: Самаркандском водохранилище, Бухтарминском водохранилище, озере Балхаш. Место отбора проб выбирали исходя из предположительно наиболее загрязненных участков исследуемых водоемов в соответствии с данными КазГидромета. Отбор проб проводили в случайно выбранных трех точках на расстоянии 50-100 м друг от друга. В каждой точке было отобрано по три образца воды, которые консервировали раствором азотной кислоты. При отборе проб регистрировали время отбора проб, температуру, рН воды (Таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Физические показатели воды на месте отбора проб

Место отбора	Время года	Т воды, °С	рН воды	Время отбора проб
Самаркандское водохранилище	Лето	18	7,2	10-00
Балхаш	Лето	17	7,11	09-45
Бухтарминское Водоохранилище	лето	16	7,1	10-30

Отобранные образцы воды были проанализированы на содержание тяжелых металлов. Определение ионов металлов на исследуемых водных объектах проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой по нормативному документу СТ РК ИСО 17294-2-2006 [180].

Полученные результаты анализов воды водоемов на наличие ионов тяжелых металлов представлены в таблице 3.9.

Как видно из таблицы во всех исследуемых водоемах Казахстана наблюдается превышение норм ПДК по ионам меди, свинца, цинка и марганца. Таким образом, показана актуальность изучения сорбционной активности углей по отношению к данным ионам тяжелых металлов.

Проведена серия модельных экспериментов по сорбции ионов ТМ полученными АУ из водных растворов. Для определения удельной сорбционной емкости сорбента по катионам металлов были использованы растворы солей металлов:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Данные ионы металлов являются наиболее токсичными ТМ для живых организмов и относятся к 1 классу опасности.

Таблица 3.9 – Среднее содержание ионов тяжелых металлов в пробах воды, мг/л

Металл	Бухтарминское водохранилище	Балхаш	Самаркандское водохранилище	ПДК р/х/ВОЗ
Ni	0,010±0,001	н.о.	н.о.	0,0100
Cu	0,039±0,002	0,023±0,003	0,031±0,002	0,0010
Zn	0,154±0,003	0,296±0,002	0,256±0,004	0,01
Cd	н.о.	н.о.	н.о.	0,0010
Pb	0,008±0,001	0,015±0,002	0,047±0,002	0,01
Cr	0,005±0,001	н.о.	н.о.	0,020
Mn	0,014±0,002	0,058±0,001	0,073±0,001	0,010
Fe	0,316±0,003	0,264±0,001	0,329±0,005	1,00
Co	н.о.	н.о.	н.о.	/-

Была изучена зависимость степени извлечения ионов металлов от концентрации растворов. Концентрации ионов металлов в модельных растворах при этом варьировали от 1 до 1000 мг/л. Полученные экспериментальные данные по сорбции ионов тяжелых металлов активированными углями приведены в таблице 3.10, а также представлены в виде изотерм адсорбции на рисунке 3.6. Для анализа полученных нами данных были использованы изотермы Ленгмюра. Изотерма Ленгмюра описывает зависимость количества металла, адсорбированного на угле, от его концентрации в растворе при постоянной температуре.

Таблица 3.10 – Степень извлечения ионов металлов АУМ из растворов, %

Концентрация, мг/л	Степень извлечения ионов металлов, %		
	меди	цинка	свинца
1	2	3	4
1	99,9	99,0	99,0
5	99,9	98,4	99,4
10	98,3	94,8	98,9

Продолжение таблицы 3.10

1	2	3	4
25	92,9	89,9	99,5
50	91,3	89,4	98,8
250	91,8	89,8	98,7
500	52,1	69,9	98,0
1000	38,0	53,5	81,1

Исследования показали относительно высокую сорбционную емкость АУ по отношению к изучаемым ионам металлов. Как видно из таблицы 3.10 с ростом концентрации ионов металлов в растворе степень извлечения уменьшается.

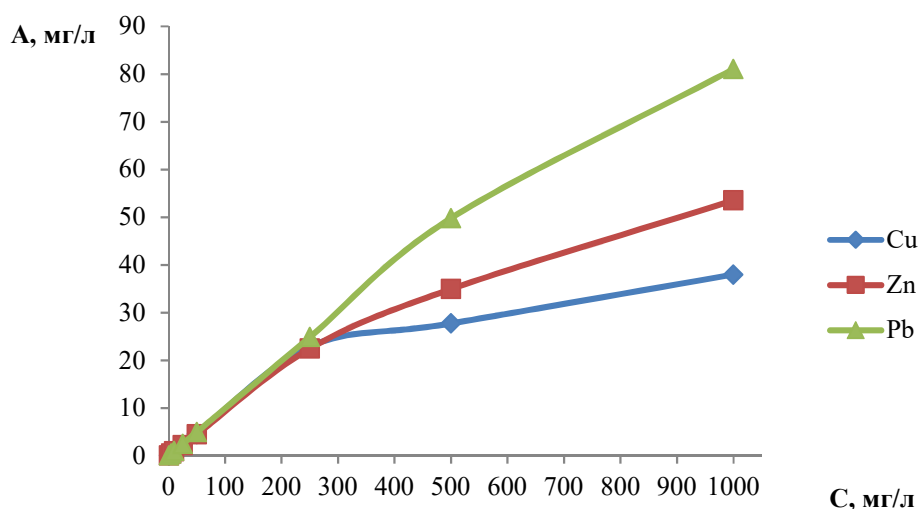


Рисунок 3.6 – Изотермы адсорбции ионов металлов АУМ

На линейных участках изотерм по теории Ленгмюра протекает образование монослоя металла на поверхности углей. Причем для ионов свинца зависимость адсорбции от концентрации ионов в растворе имеет линейную зависимость до 500 мг/л. Для ионов меди и цинка изотермы имеют линейный отрезок до концентрации раствора 250 мг/л, после чего изотермы имеют выпуклую форму. Высокая пористость полученного АУ из соломы мискантуса, очевидно, способствует хорошей адсорбции ионов ТМ из растворов.

Полученный АУ удаляет до 100 % ионов меди в низкоконцентрированных растворах. В более концентрированных растворах сорбция заметно снижается. При концентрации раствора 500 мг/л степень извлечения ионов меди уменьшается в 2 раза, цинка в 1,4 раза. Для растворов свинца во всем диапазоне исследуемых концентраций изучаемые активированные угли показывали высокую степень извлечения при времени контакта с раствором 60 минут.

Литературный обзор показал, что Ходжсон и соавторы [178] также занимались получением углей из соломы мискантуса. Полученные учеными угли позволили удалить до 51% ионов цинка из раствора. Полученный нами АУМ показал большую эффективность адсорбции цинка, в нашем случае сорбировало до 89,4-90,9% ионов цинка при тех же начальных концентрациях цинка в воде.

Для характеристики процесса адсорбции использовали изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха. Анализ данных с использованием линейной анаморфозы изотермы адсорбции Ленгмюра и эмпирического уравнения Фрейндлиха позволяет определить параметры сорбции металлов на угле, такие как максимальную сорбционную емкость, константу равновесия и коэффициент Фрейндлиха. Изотермы Фрейндлиха также широко используются для описания процессов адсорбции на углях, потому что теория учитывает не только концентрацию металла в растворе, но также учитывает степень заполнения активных центров угля. Это позволяет более точно описать процесс сорбции металлов на угле, особенно когда концентрация металла в растворе высока.

Провели графический анализ изотермических кривых Ленгмюра и Фрейндлиха, изображенных на рисунке 3.7.

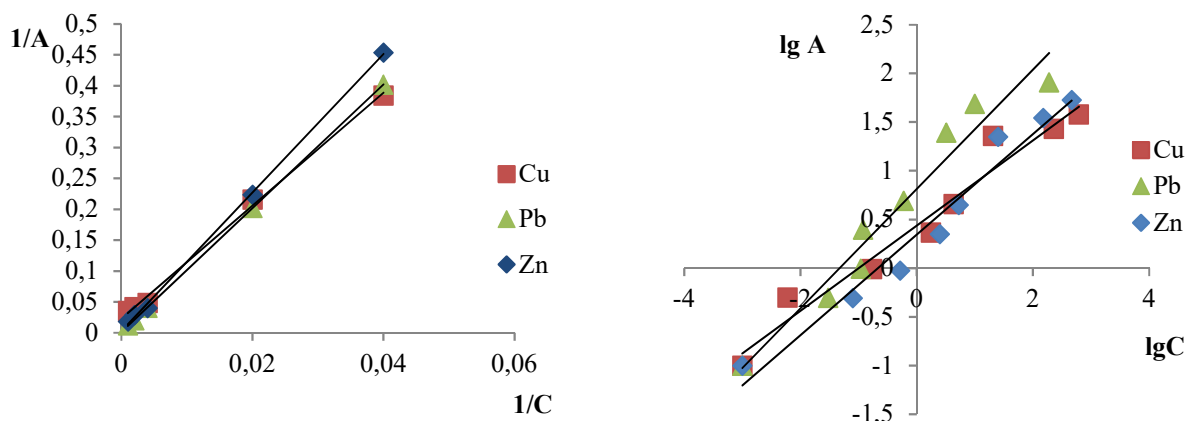


Рисунок 3.7 – Изотермические кривые Ленгмюра и Фрейндлиха

Графически найденные параметры по двум рассматриваемым нами моделям приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11– Константы изотерм адсорбции ионов металлов на АУМ

Модель изотермы	Параметры	Cu	Zn	Pb
Ленгмюра	$q_{max}$	91	101	500
	$K_L$	0,0011	0,0009	0,0002
	$R^2$	0,99	0,99	0,99
	$R_L$	0,08	0,52	0,84
Фрейндлиха	$\beta$	2,73	2,20	6,5
	$1/n$	0,43	0,52	0,61
	$R^2$	0,96	0,95	0,97

Используя найденные графически константы изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха, рассчитали теоретические сорбционные емкости. По рассчитанным значениям построили изотермы сорбции, которые приведены на графиках в сравнении со значениями, полученными экспериментальным путем (рисунок 3.8).

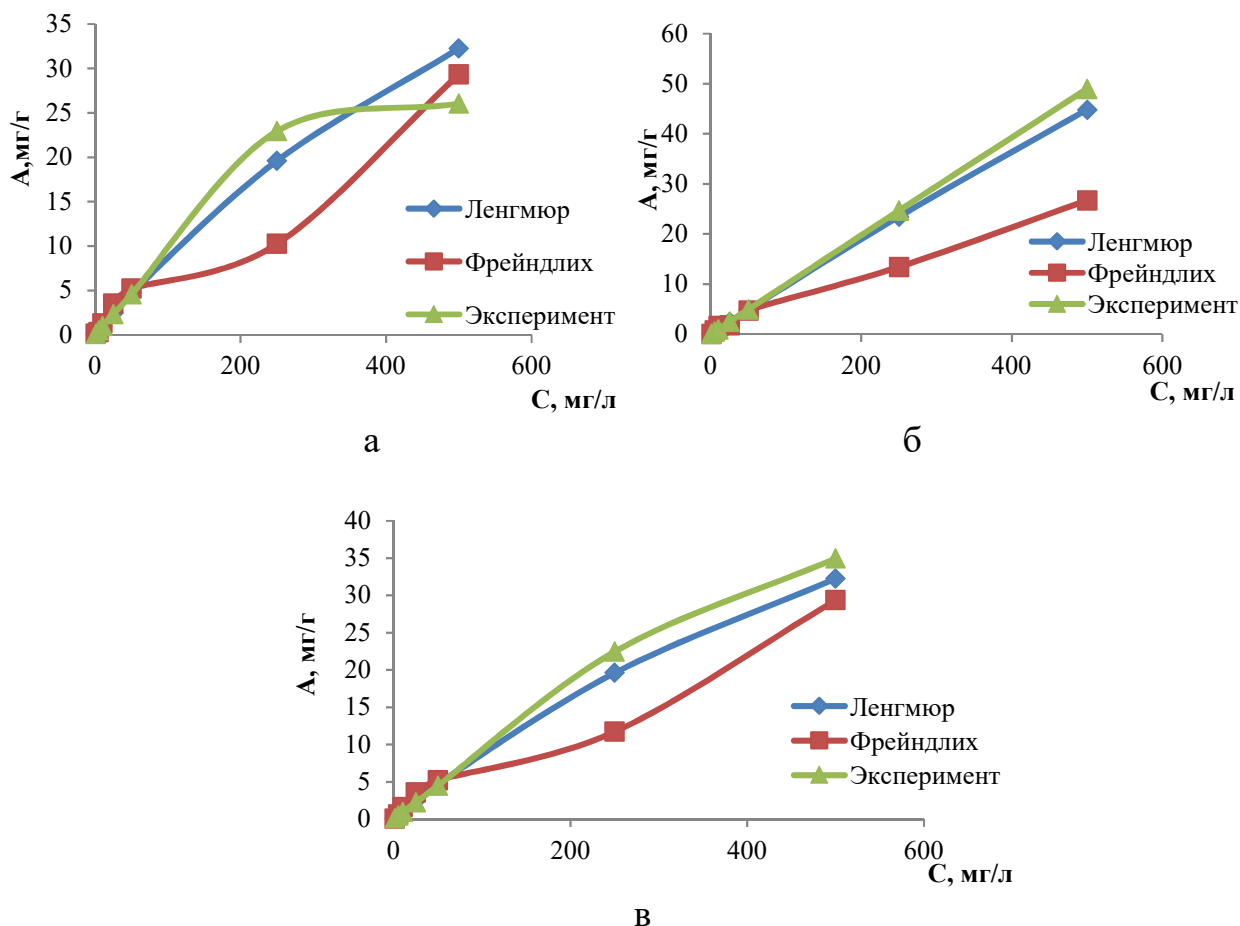


Рисунок 3.8 – Экспериментальные и теоретические изотермы адсорбции ионов ТМ на АУМ: а-Cu, б-Pb, в-Zn.

Установлено, что экспериментальные данные, полученные в ходе исследований, хорошо согласуются с теоретическими данными изотермических исследований. Сравнивая коэффициент корреляции для двух исследуемых моделей, можно видеть, что значения соизмеримы. В диапазоне исследуемых концентраций предпочтительно использовать модель Ленгмюра, так как рассчитанные значения адсорбции Ленгмюра более близки по значению к экспериментальным, чем рассчитанные по модели Фрейндлиха. На основании полученных значений констант равновесия Ленгмюра можно предположить, что ионы ТМ взаимодействуют с активными сорбционными центрами, расположенными на поверхности угля и ответственными за физическую адсорбцию.

Учитывая высокий показатель аппроксимации кривых, полученных по модели Фрейндлиха, адсорбция может быть связана с энергетической



неоднородностью адсорбционных центров при высоких концентрациях растворов, при которых не удовлетворяются граничные условия применимости модели Ленгмюра с мономолекулярным механизмом. Так как коэффициент разделения  $R_L$ , полученный из уравнения Ленгмюра, и значения  $1/n$ , полученные из модели Фрейндлиха, для всех исследованных металлов ниже значения единицы, это подтверждает благоприятную адсорбцию ионов ТМ на приготовленных активированных углях, можно предположить благоприятные условия для химической адсорбции. Таким образом, пришли к выводу, что адсорбция исследуемых ТМ на АУ из мискантуса носит комплексный характер, в частности, из-за наличия активных центров с различной энергией связи на поверхности адсорбента.

Также был проведен эксперимент по нахождению адсорбции ионов ТМ на углях из наиболее концентрированного раствора в течение 24 часов, описанного подробно в разделе 2.8. Таким образом, была определена максимальная экспериментальная сорбционная емкость углей по ионам ТМ, то есть максимальное количество ионов ТМ, которое может быть адсорбировано на углях при данной концентрации раствора и времени эксперимента. Полученные значения максимальной теоретической и экспериментальной сорбционной емкости приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Максимальная теоретическая и экспериментальная адсорбционные емкости исследуемых активированных углей по ионам тяжелых металлов.

	Сорбционная емкость АУ, мг/г		
	Cu	Zn	Pb
Максимальная теоретическая	90	100	500
Экспериментальная	81,5	136	469

Проанализировав данные, представленные в таблице 3.12, было выявлено, что экспериментально полученные значения сорбционной емкости для рассматриваемых ионов металлов сопоставимы с максимальной теоретической сорбционной емкостью, которая была рассчитана с помощью изотермы Ленгмюра. Это свидетельствует о правильности использования данной изотермы для описания процесса сорбции и подтверждает ее применимость для изучения сорбции ионов ТМ активированными углями из мискантуса.

Проведенные исследования показали, что адсорбционная активность АУ прямо пропорциональна атомной массе иона металла, что говорит о более эффективном удалении ионов с более высокой атомной массой и о возможности использования данного типа сорбентов для удаления ионов из концентрированных растворов.

В целом, адсорбция тяжелых металлов определяется их радиусами гидратации, энергиями гидратации, электроотрицательностью и растворимостью тяжелых металлов в водной фазе [181]. Радиусы гидратации, энергии гидратации и электроотрицательность Zn(II), Pb(II) и Cu(II) составляют 4,30, 4,01 и 4,19 Å; -1955, -1481 и -2010 кДж/моль; и 1,65, 2,33 и 2,00 Полинга соответственно. Чем меньше гидратный радиус тяжелого металла, тем быстрее и количественно больше происходит его адсорбция на углеродной поверхности. Энергия гидратации позволяет отделить молекулы воды от катиона тяжелого металла в водной фазе и тем самым отражает легкость, с которой катион тяжелого металла взаимодействует с поверхностью углерода во время адсорбции. Следовательно, чем более гидратирован катион тяжелого металла, тем выше его энергия гидратации и в меньшей степени он может взаимодействовать с адсорбентом [182]. Кроме того, чем выше электроотрицательность тяжелого металла, тем больше будет его склонность к количественной адсорбции [183]. С учетом вышеприведенных интерпретаций порядок адсорбции тяжелых металлов должен быть Pb(II) > Cu(II) > Zn(II), если учитывать гидратированные радиусы и электроотрицательность. Если рассматривать энергии гидратации, порядок должен быть Pb (II) > Zn (II) > Cu (II). Полученные нами экспериментальные данные совпадают с порядком адсорбции ионов ТМ с учетом их энергий гидратаций.

В целом, наблюдаемая здесь сорбционная емкость ленгмюровского монослоя выше для катионов Pb(II) по сравнению с двумя другими сорбатами. Это явление можно объяснить с точки зрения теории кислоты-основания, которая утверждает, что кислоты и основания могут быть классифицированы как "жесткие" или "мягкие", в зависимости от своей реакционной способности [184]. Исходя из этого, базовая структурная единица углерода может действовать как мягкое основание Льюиса, которое предпочитает принимать мягкую кислоту Льюиса, такую как катионы Pb (II). Тогда как Cu(II) считается более твердым катионом, предпочитающим поверхностные оксидные группы [185]. Сорбция Pb(II) может происходить одновременно как на более твердых, так и на более мягких участках углерода, что приводит к большим значениям  $q_{\max}$  (мг/г). Так, Pb(II) классифицируется как предельно мягкие ионы.

Ученые разных стран изучают вопрос очистки воды от ионов тяжелых металлов с помощью сорбционных методов и разработки зеленых технологий получения активированных углей из доступных, возобновляемых материалов. В работах Анита и др. были получены и изучены активированные угли из листьев растения астеры, максимальная адсорбционная емкость которых по ионам меди составила 46,3 мг/г [186]. В сравнении с углями из астеры, полученные нами активированные угли из мискантуса обладают большей сорбционной способностью по отношению к ионам меди в два раза, что делает их более эффективными для очистки водных растворов от ионов меди.

Также были изучены активированные угли из листьев банана, которые также уступают нашим углям, имея адсорбционную емкость по ионам меди 66,2 мг/г [187].

Активированный уголь из полуантрацита Тухумского месторождения показал максимальную теоретическую адсорбцию по ионам свинца равную 135,8 мг/г, что в 3,7 раза уступают углям из соломы мискантуса, полученных нами [188].

### 3.8 Результаты исследования сорбционных характеристик активированных углей из растворов, содержащих несколько ионов тяжелых металлов

Природные воды, как правило, имеют очень сложный химический состав и содержат большое количество различных растворенных металлов в ней. Чтобы установить, возможна ли избирательная сорбция ионов металлов активированными углями, провели серию модельных экспериментов по нахождению сорбционной емкости полученных АУ по ионам ТМ из совместного раствора, содержащего ионы меди, цинка и свинца с равнозначными значениями концентраций. При этом также изучили сорбцию, как при низких, так и при высоких концентрациях металлов.

Значения степени извлечения ионов металлов из содержащих все три ТМ, при разных концентрациях приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Степень извлечения ионов исследуемых металлов, %

Концентрация, мг/л	Степень извлечения ионов металлов, %		
	меди	цинка	свинца
1	100	90	0
5	88,4	89,9	2,8
10	94	92,6	54,8
20	96,5	95	77,6
40	100	99,6	90,8
100	99,8	88	96,23
150	85,5	56,7	92,3

При наличии трех металлов в растворе их ионы конкурируют за сорбцию на поверхности угля. Причем селективность адсорбции ионов зависит от множества факторов.

Из приведенной таблицы видно, что при нахождении ионов всех трех металлов в растворе наибольшая степень извлечения для ионов каждого металла сильно зависит от концентрации его в растворе. Так в растворе с

низкими концентрациями металлов наибольшая степень извлечения наблюдается для ионов меди, затем для цинка. Ионы свинца при низких концентрациях почти не адсорбируются на активированном угле. При увеличении концентрации сорбционная способность АУ к ионам свинца значительно увеличивается и при высоких концентрациях практически равна для всех трех ионов металлов, что свидетельствует о высоких сорбционных емкостях для всех трех ионов металлов из смешанного раствора. Таким образом, наблюдается конкуренция ионов меди, цинка и свинца в разбавленных растворах концентрацией до 20 мг/г, а также в концентрированных растворах выше 100 мг/г.

Таким образом, с ростом концентрации ионов металлов в растворе порядок сорбции на АУ из мискантуса:  $Pb > Cu > Zn$ . Кроме того, в тройной системе адсорбция металла с самым высоким сродством, Pb, увеличивается с увеличением равновесной концентрацией, тогда как адсорбция металлов с меньшим сродством, Cu и Zn - уменьшается. Данная зависимость сорбции изучаемых ионов металлов также подтверждается в работе [189], где была подробно изучена сорбция ионов ТМ на активированных углях на древесной основе.

### **3.9 Изучение возможности регенерации активированных углей из мискантуса и их повторные сорбционные характеристики**

Одной из важных характеристик активированных углей является их способность к регенерации и повторному использованию. Известны различные способы извлечения элементов из углеродных сорбентов, которые заключаются в химической обработке использованных сорбентов различными реагентами. Основным методом регенерации использованных углеродных сорбентов является обработка их кислотами. Нами были проведены эксперименты для изучения возможности применения азотной кислоты для регенерации использованных АУ. Использование азотной кислоты для восстановления сорбционных свойств сорбентов как сильного окислителя позволяет превращать металлы в соответствующие ионы и нитраты, переводя их в раствор.

В экспериментах по сорбции металлов из растворов соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:100 (по массе), скорость перемешивания раствора - 100 оборотов в минуту, время сорбции 60 минут. Содержание ионов ТМ до и после сорбции определяли на атомно-адсорбционном спектрофотометре. После использования АУ регенерировали раствором азотной кислоты, а затем опять проводили процесс сорбции ионов металлов. Такой процесс повторяли 3 раза.

Для регенерации АУ в лабораторных условиях использовали растворы азотной кислоты концентрацией 10 и 20%. Отработанные угли высушивали при комнатной температуре, затем подвергали обработке кислотой в соотношении 1:10 (масс.%). Концентрацию растворов азотной кислоты и соотношение установили, используя данные, приведенные в ранее проведенных

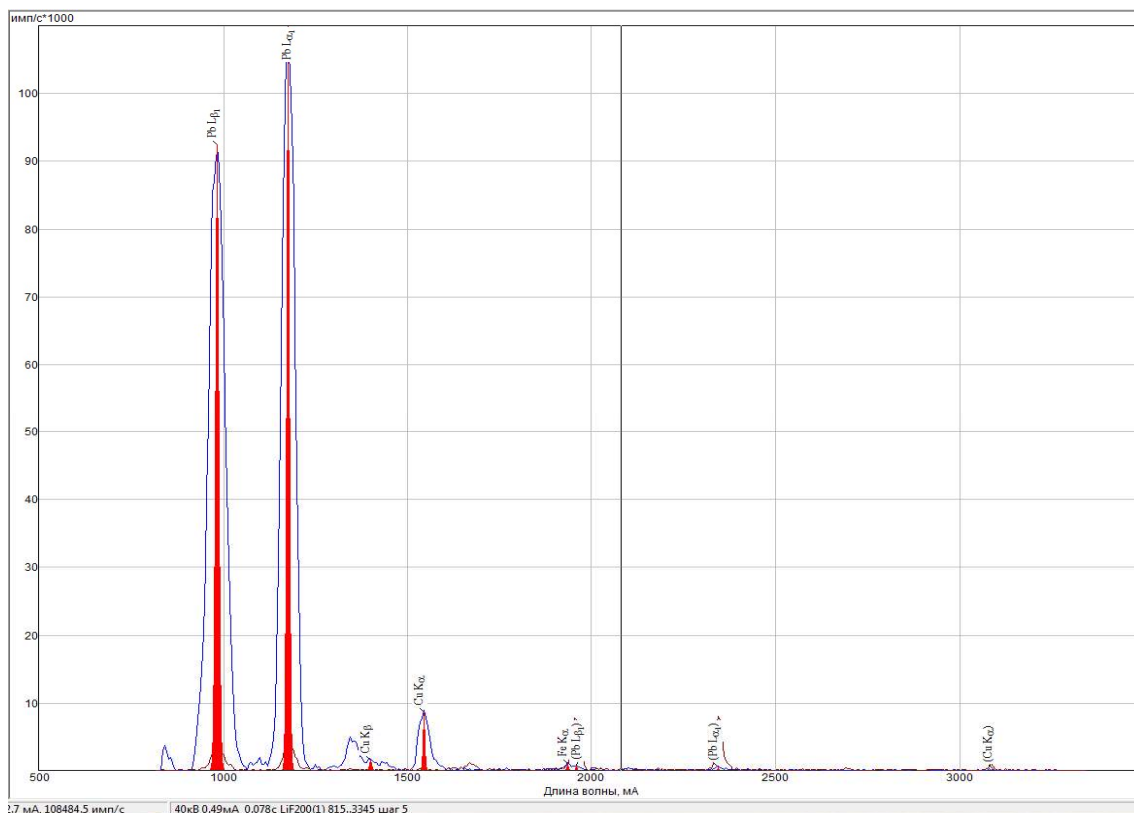
исследованиях [190]. Восстановленные таким образом угли обильно промывали водой, затем сушили на воздухе.

С целью проверки эффективности проведенного процесса регенерации и выбора оптимальных условий восстановления исходных сорбционных свойств были исследованы основные физико-химические свойства восстановленных углей.

Провели рентгено-флуоресцентный анализ образцов углей после процесса сорбции ионов ТМ, а также после регенерации на установление полноты удаления металлов с поверхности углей. Это один из современных методов исследования вещества с целью анализа его элементного состава.

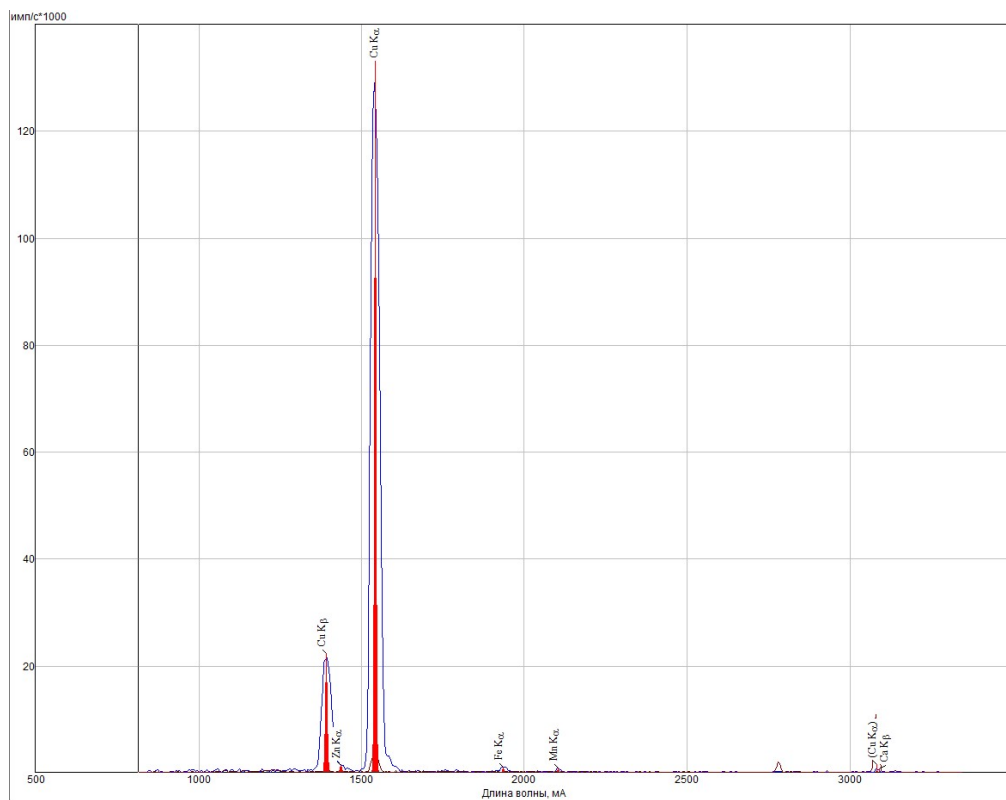
Отфильтрованные порошки АУ тщательно промывали водой после сорбции ионов ТМ, затем высушивали при комнатной температуре.

На рисунке 3.9 представлены рентгеновские спектры проанализированных АУМ.

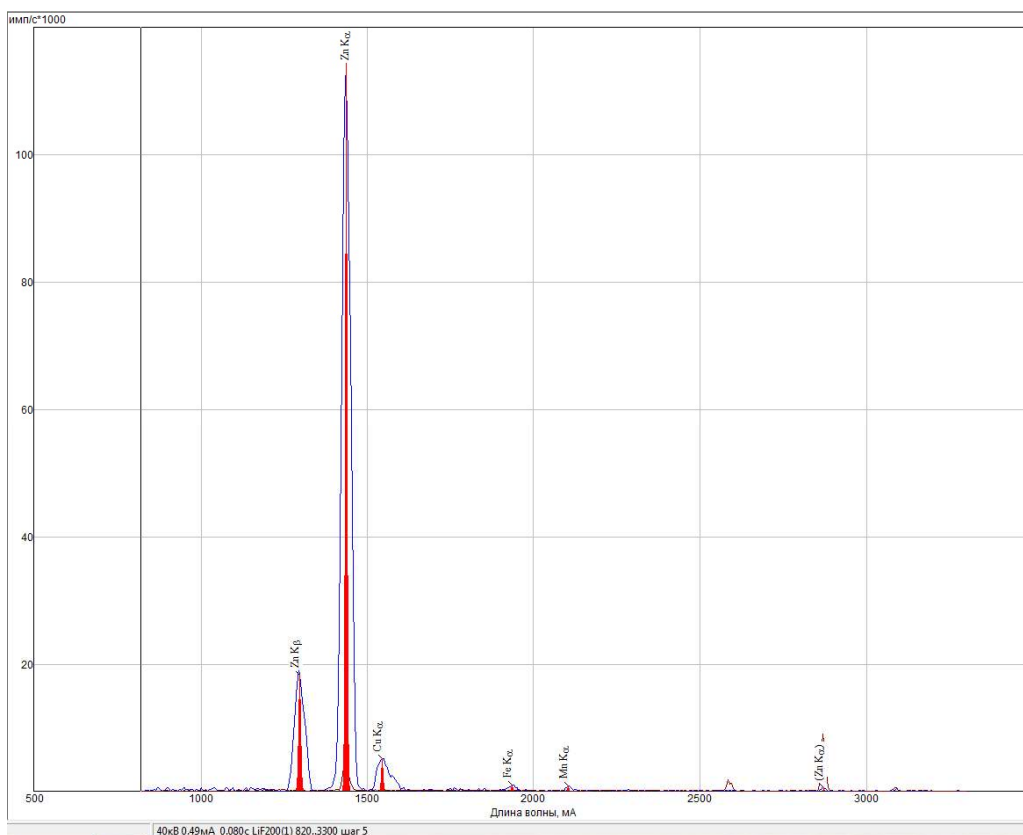


(a)

Рисунок 3.9 – Рентгеновские спектры АУ: а) после сорбции ионов свинца, б) после сорбции ионов меди, в) после сорбции ионов цинка, лист 1



(б)



(в)

Рисунок 3.9 – Лист 2

На рисунке 3.9 отчетливо видны характеристические линии рассматриваемых нами элементов в составе отработанных углей: а) видны интенсивные пики свинца, б) пики меди, в) пики цинка. Таким образом, пришли к выводу, что металлы находятся на поверхности активированных углей после проведенной сорбции и не подвергаются вымыванию дистиллированной водой.

Затем провели исследование регенерированных активированных углей. Как показали результаты анализа рентгеновских спектров, регенерация отработанных активированных углей азотной кислотой проходит в полной мере для углей, насыщенных ионами цинка и свинца. Для углей после контактирования с растворами меди регенерация поверхности 10 % раствором азотной кислоты частично переводит ионы меди в раствор. Увеличение концентрации промывочной кислоты до 20 % способствует полной очистке углей от ионов меди. Соответственно можно сделать вывод о том, что ионы меди могут занимать наименьшие по объему поры, что препятствует быстрой регенерации отработанного угля при низких концентрациях растворов азотной кислоты.

Для определения возможности использования отработанных АУ после их регенерации раствором азотной кислоты провели ряд опытов. Были поставлены три серии экспериментов по сорбции ионов ТМ из модельных растворов. Провели рентгенофлуоресцентный анализ АУ и анализ удельной площади поверхности после проведенной регенерации раствором азотной кислоты. Также провели сорбцию ионов ТМ из модельных растворов восстановленными АУ. В экспериментах по сорбции использовали более насыщенные растворы солей ТМ, при которых начинается снижение степени извлечения чистыми АУ. Вычислили сорбционную емкость восстановленных АУ, использованных для сорбции ионов ТМ из растворов. Результаты данных экспериментов показывают, насколько эффективно повторное применение АУ после регенерации для сорбции ионов ТМ из растворов.

Рентгенофлуоресцентный анализ восстановленных образцов АУ как после первой, так и после второй регенерации раствором азотной кислоты показал отсутствие спектров адсорбированных металлов. Следовательно, ионы металлов с поверхности АУ полностью переходят в раствор азотной кислоты.

В таблице 3.14 представлены результаты сорбционной активности АУ к ионам изучаемых металлов до регенерации, а также после проведенных этапов регенерации.

По полученным данным сорбционная емкость регенерированных отработанных углей снижается по сравнению с первичными углями. Скорее всего, после контакта растворов металлов с поверхностью АУ происходит заполнение пор, а также реакция с активными центрами, образующимися в процессе активации АУ водяным паром.

Таблица 3.14 – Степень извлечения ионов металлов после регенерации АУ азотной кислотой, %

Металл	Концентрация, мг/л	Степень извлечения ионов металлов, %		
		До регенерации	После 1 регенерации	После 2 регенерации
Cu	250	92,8	22,3	14,5
	500	52,1	19,1	17,2
Pb	250	98,0	49,7	32,8
	500	99,2	38,2	26,0
Zn	250	95,4	58,44	31,3
	500	83	52	28,9

После регенерации не все активные центры восстанавливаются азотной кислотой, а также вследствие наибольшего уменьшения степени извлечения для ионов меди, можно сделать вывод что микропоры и мезопоры, которые участвуют в адсорбции менее объемных ионов меди, также не полностью восстанавливаются.

При использовании 10% раствора азотной кислоты сорбционная емкость АУ по ионам металлов восстанавливается примерно на 24% для углей после растворов меди, 51 % - свинца и 61 % - после цинка в первом цикле.

Провели анализ площади поверхности отработанных углей после восстановления азотной кислотой. В таблице 3.15 представлены результаты проведенных исследований, в которых использовали метод БЭТ.

Таблица 3.15 – Удельная площадь поверхности восстановленных углей после процесса сорбции ионов металлов из модельных растворов, м<sup>2</sup>

Металл	Концентрация, мг/л	Площадь поверхности восстановленных углей, м <sup>2</sup>		
		До регенерации	После 1 регенерации	После 2 регенерации
Cu	500	542±9	217±5	115±6
Pb	500	542±9	201±7	171±9
Zn	500	542±9	302±12	167±5



Анализ площади поверхности после регенерации АУ показал уменьшение удельной площади поверхности. Результаты, полученные в ходе изучения площади поверхности, соответствуют результатам экспериментов по установлению степени извлечения металлов. Таким образом, показано, что восстановленные АУ после контакта с растворами меди менее эффективны в последующем применении для сорбции ионов ТМ. Наибольшее восстановление поверхности показали АУ после сорбции ионов цинка, затем АУМ после сорбции свинца.

Учитывая уменьшение площади поверхности восстановленных углей, при отсутствии характеристических линий на рентгеновских спектрах регенерация АУМ раствором азотной кислоты полностью удаляет адсорбированные металлы из углей, но при этом активные центры и поры не обладают прежней эффективностью для сорбции в сравнении с углями сразу после активации.

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно сделать вывод, что физико-химические свойства отработанных углей после регенерации отличаются от исходных в среднем на 50-70%. Сорбционные свойства сорбента, использованного в процессах очистки и последующей регенерации, ниже первоначальных показателей, но, имея довольно высокие показатели степени извлечения ионов ТМ из растворов концентрацией до 250 мг/г, сорбент может быть использован повторно.

### **3.10 Результаты кинетических исследований, влияние рН раствора на сорбцию тяжелых металлов**

Эффективность применения сорбентов в методах очистки водных объектов обусловлена учетом всех факторов, влияющих на адсорбционное равновесие, таких как особенности состава и строения поверхностных групп сорбентов, химической формы нахождения металла в растворе, концентрации металла, времени контакта с раствором, кислотности водной фазы, наличие в растворе различных компонентов и другие.

Изучена зависимость степени извлечения ионов металлов АУМ от времени контакта углей с раствором. Для построения кинетической кривой сорбционного процесса извлечения ионов металлов АУМ проводили исследование в статических условиях на модельных растворах с концентрацией ионов металлов 10 мг/л при соотношении Т: Ж =1:100 (по массе). Анализировали пробы раствора с временем сорбции 5, 10 минут, затем каждые 10 минут до общего времени контакта 60 минут. Концентрацию ионов металла определяли на атомно – абсорбционном спектрофотометре.

Результаты исследования зависимости степени извлечения ионов металлов АУМ от времени сорбции ионов ТМ представлены на рисунке 3.10.

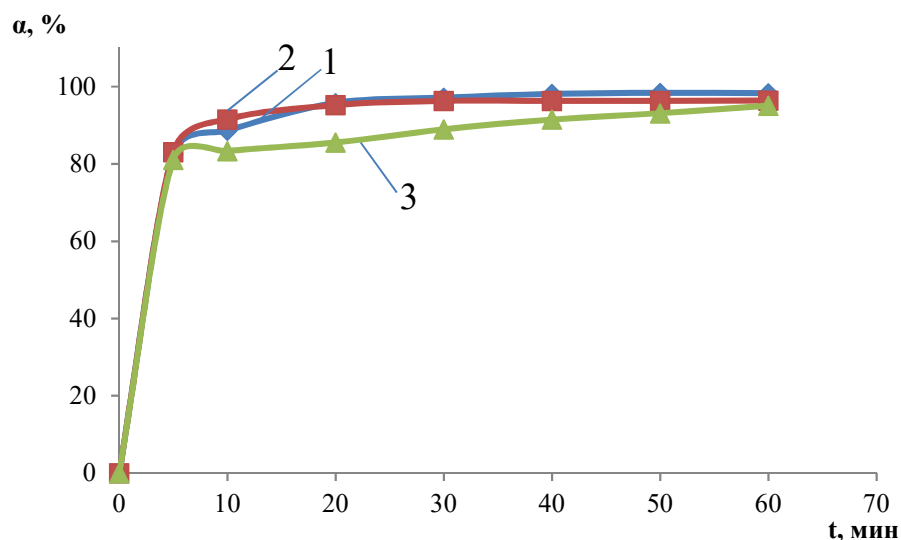


Рисунок 3.10 – Зависимость степени извлечения ионов металлов АУМ от времени сорбции: 1) меди; 2) свинца; 3) цинка

Из рисунка 3.10 видно, что уже с пятой минуты процесса сорбции раствора степень извлечения ионов металлов достигает 80 %. Для растворов соли цинка сорбционное равновесие наступает позже, чем для растворов солей меди и свинца.

В сравнении с активированным углем из финиковых косточек, разработанные нами угли показали более высокую степень извлечения ионов ТМ в низких концентрациях, а также сорбционное равновесие в растворах наступало быстрее. По литературным данным извлечение ионов Zn (II), Cu (II) и Pb (II) за 15 мин адсорбции углями из финиковых косточек достигало лишь 63,8%, 87,5%, 35% соответственно [191].

В целях уточнения механизма сорбции ионов ТМ на исследуемых сорбентах, изучены зависимости емкости активированных углей от времени сорбции. Так как собственно сама сорбция протекает относительно быстро, то эта стадия не принимается во внимание при рассмотрении стадий массопереноса. Поэтому, общая скорость сорбции, как гетерогенного процесса, зависит от скорости внешнего и внутреннего массообмена и определяется наиболее медленной из них. Полученные данные исследования проанализировали с использованием двух кинетических моделей с целью определения порядка реакции сорбции ионов ТМ активированными углями из мискантуса.

Построив график зависимости  $\lg (q_e - q_t)$  от  $t$  для трех исследуемых ионов ТМ, определили тангенс угла наклона прямой, по которому нашли значение константы скорости -  $k_1$ , и экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок логарифма адсорбции -  $\lg q_e$  (рисунок 3.11). Описание кинетики в рамках этой модели позволяет говорить о характере и преобладании взаимодействий сорбат-сорбент или сорбат-сорбат.

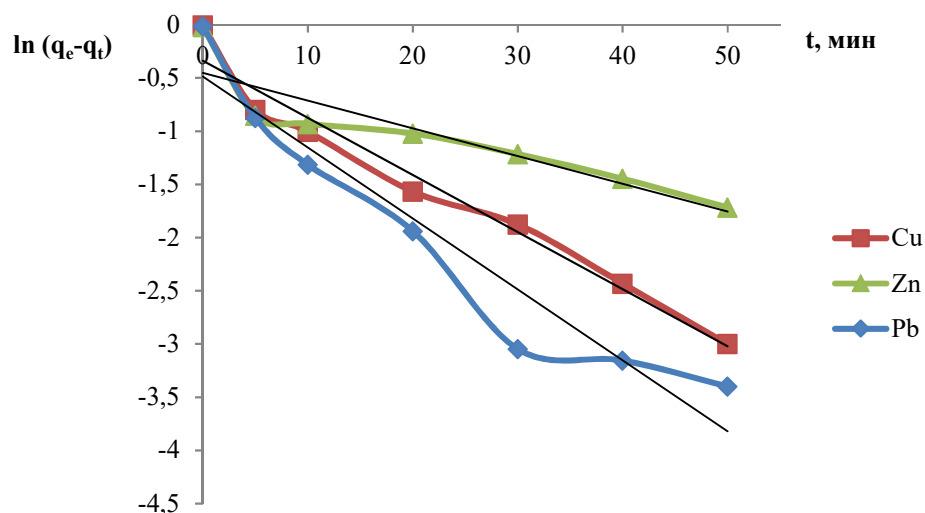


Рисунок 3.11 – Линеаризованные графики кинетики псевдопервого порядка для сорбции катионов Cu(II), Zn(II) и Pb(II) на АУМ

На рисунке 3.11 показаны линеаризованные графики кинетической модели псевдопервого порядка для сорбции катионов Pb(II), Cu(II) и Zn(II) на АУМ при  $20 \pm 2$  °С с начальной концентрацией 10 мг/л. Как видно из этих графиков, результаты, полученные для всех трех ионов металлов, сопоставимы и имеют отрицательные наклоны.

Кинетические кривые сорбции ионов исследуемых ТМ растворов на АУМ также описали в рамках модели псевдвторого порядка (рисунок 3.12).

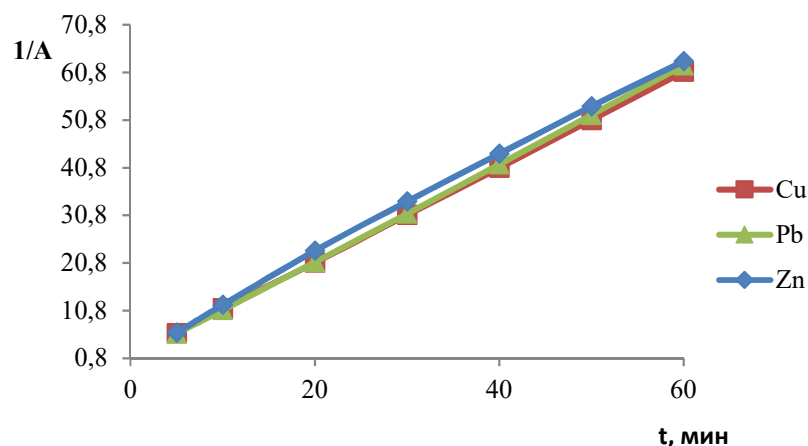


Рисунок 3.12– Линеаризованные графики кинетики псевдвторого порядка для сорбции катионов Cu(II), Zn(II) и Pb(II) на АУМ

Линейный график зависимости  $t/qt$  от  $t$  дает  $1/q_e$  в качестве тангенса угла наклона и  $1/k_2 q_e^2$  в качестве точки пересечения с осью ординат. Основным допущением для данной модели является: адсорбция должна иметь второй порядок, а стадия, определяющая скорость – адсорбция с участием функциональных групп сорбента. По модели псевдвторого порядка адсорбция

должна описываться уравнением Ленгмюра, что хорошо соответствует нашим исследованиям.

При описании процесса сорбции активированными углями с пористой структурой часто используется адсорбционная кинетическая модель Вебера и Морриса, учитывающая вклад внутридиффузионного лимитирования. Провели анализ данных с использованием кинетической модели Вебера и Морриса для определения лимитирующей стадии процесса сорбции. Полученные линеаризованные графики представлены на рисунке 3.13.

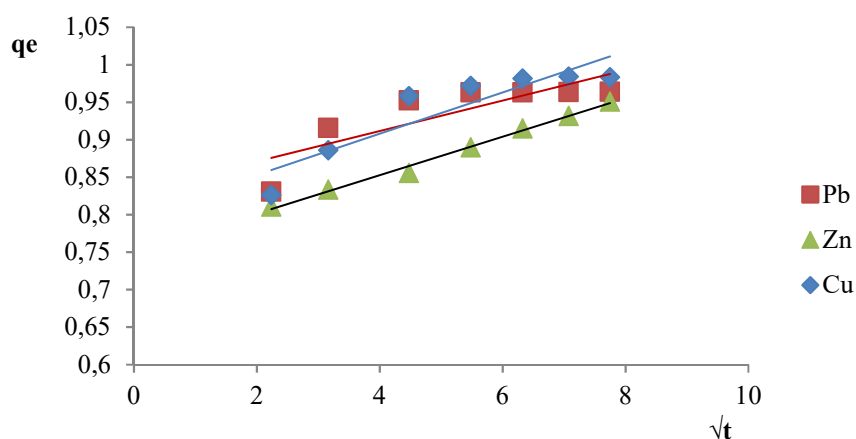


Рисунок 3.13 – Линеаризованные графики исследований внутричастичной диффузии для сорбции катионов Cu(II), Zn(II) и Pb(II) на АУМ

Экспериментальные и расчетные значения  $q_e$  вместе с модельными константами и коэффициентом корреляции  $R^2$ , определенными по вышеописанным кинетическим моделям для сорбции всех катионов на АУМ, приведены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Параметры модели внутричастичной диффузии для адсорбции ионов Cu(II), Zn(II) и Pb(II) с использованием АУМ

Кинетическая модель	Параметры	Cu	Zn	Pb
Эксперимент	$q_{e \text{ exp}}$	0,98	0,95	0,96
Псевдопервого порядка	$q_e$	2,17	2,83	3,07
	$K_1, \text{мин}^{-1}$	0,1236	0,0601	0,153
	$R^2$	0,97	0,82	0,92
	$h, \text{г/мг}\cdot\text{ч}$	0,2682	0,1701	0,4697
Псевдовторого порядка	$q_e$	1,01	0,967	0,977
	$K_2, \text{г/мг}\cdot\text{ч}$	0,8799	0,5472	1,5999
	$R^2$	1	0,99	0,99
	$h, \text{мг/г}\cdot\text{мин}$	0,8976	0,5223	1,49611
Внутричастичной диффузии	$K_{id}, \text{мг г}^{-1} \text{мин}^{-1/2}$	0,0275	0,0256	0,02
	$c, \text{мг/г}$	0,79	0,75	0,83
	$R^2$	0,83	0,99	0,69

Проведя анализ полученных графиков и параметров из уравнений модели псевдопервого порядка, установили, что кривые на рисунке 3.11 имеют отклонение от линейного вида и не позволяют говорить о чисто внешнедиффузионном контроле кинетики сорбции ионов ТМ. Уравнение псевдопервого порядка обычно хорошо описывают начальную стадию сорбционных процессов. Кинетические исследования показали, что экспериментальные равновесные емкости,  $q_{e,exp}$  (мг/г), не согласуются с расчетными значениями  $q_e$  (мг/г) по модели псевдопервого порядка, это показывает, что модель псевдопервого порядка не может предсказать процесс сорбции на АУМ. Соответственно система лишь частично следует механизму физической сорбции. Этот вывод подтверждает наличие некоторых активных функциональных групп в полученных образцах.

Данные о равновесии также были сопоставлены с линейной формой уравнения псевдодвухго порядка. Установлено, что оно позволяет предсказать ход сорбционного процесса во всем исследованном диапазоне концентраций. Полученные графики имеют минимальное отклонение от линейности (рис. 3.12). В целом кинетическая модель псевдодвухго порядка лучше соответствует экспериментальным данным, чем кинетическая модель псевдопервого порядка, поскольку она хорошо коррелирует с экспериментальными данными для всех исследуемых катионов. Из таблицы 3.16 видно, что все  $R^2$  значения, полученные по модели псевдодвухго порядка, ближе к единице, что указывает на то, что адсорбция ионов на активированных адсорбентах хорошо соответствует модели. Кроме того, экспериментальные значения  $q_{e,exp}$  (мг/г) хорошо согласуются с расчетными значениями  $q_e$  (мг/г). Кинетическая модель псевдодвухго порядка основана на предположении, что химическая адсорбция является стадией, контролирующей скорость. Это свидетельствует о том, что общая скорость изучаемого здесь процесса адсорбции контролируется хемосорбцией, которая протекает путем обмена или совместного использования валентных электронов между адсорбатом и адсорбентом.

Результаты, полученные в данном исследовании, согласуются с предыдущими работами по адсорбции, например: катионов Pb(II) на сосне обыкновенной [192], Cu(II) на углях их отходов сельскохозяйственного производства [192], в которых процессы адсорбции лучше всего описываются кинетической моделью псевдодвухго порядка.

Анализ графиков внутричастичной диффузии для адсорбции Pb(II), Cu(II) и Zn(II), представленных на рисунках 3.13, показал, что графики для ионов Pb(II), Cu(II) содержат положительные пересечения и наклон с двумя отчетливыми участками сорбции.

Как видно из всех этих графиков, первая более острая область завершается в течение начальных 5-20 минут, отражая немедленную сорбцию или сорбцию на внешней поверхности. Это представляет собой массоперенос катионов сорбата из объема раствора на поверхность сорбента. Вторая область, почти параллельная оси X, - стадия постепенной сорбции. Вовлечение разных

стадий в общий процесс сорбции свидетельствует о том, что скорость адсорбции вначале выше, а затем замедляется ближе к моменту равновесия.

Из всех графиков внутричастичной диффузии (рис. 3.13) видно, что линии не проходят через начало координат. Это расхождение может быть связано с разницей в скорости массопереноса на предварительной и заключительной стадиях сорбционного процесса [193]. При адсорбции ионов константа  $s$  в данной модели характеризует массоперенос сорбата через пограничный слой раствора на поверхности сорбента. Так как величина  $s$  ближе к 1, то вклад внутридиффузионной составляющей снижается, в то время как возрастает роль "пленочной" диффузии [170]. Это означает, что внутричастичная диффузия не является стадией ограничения скорости в сорбционных процессах. Аналогичное наблюдение было зарегистрировано для сорбции катионов  $\text{Cu (II)}$  опилками каучукового дерева [194].

С учетом сказанного выше можно полагать, что кинетика сорбции может характеризоваться как смешанно-диффузионная.

Модели кинетики псевдопервого порядка, как и диффузионные модели, с внешнедиффузионным лимитированием, не могут адекватно описывать кинетику сорбции изучаемыми сорбентами, так как не выполняется линейность зависимостей. Таким образом, кинетическая модель псевдвторого порядка хорошо описывает процесс сорбции катионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Pb(II)}$  на АУМ, и химическая адсорбция является стадией, лимитирующей скорость процесса.

#### ***Исследования влияния pH среды***

Были проведены исследования влияния pH среды на адсорбцию углями ТМ. Для установления рабочего диапазона pH активированных углей провели эксперименты по сорбции ионов ТМ.

Влияние pH среды на величину адсорбции металлов сорбентом изучали в статических условиях. Значение pH варьировали от 2 до 12, концентрация ионов металлов в растворе составила 10 мг/л. Навеску АУ (1 г) помещали в раствор соли соответствующего металла объемом 500 мл. Температуру рабочего раствора поддерживали равным  $20 \pm 2$  °С. Раствор перемешивали на лабораторном шейкере при 100 об/мин. Время процесса сорбции составило 60 мин, при этом, как показали предыдущие опыты, достигается сорбционное равновесие для всех трех изучаемых металлов. Количественный анализ проводили на атомно-абсорбционном спектрометре.

Результаты исследований представлены на рисунке 3.14.

При более низких значениях pH чрезмерное протонирование поверхности АУ приводило к связыванию тяжелых металлов, что приводило к снижению адсорбции на АУ. Таким образом, адсорбция ниже pH 4 для всех исследуемых катионов является достаточно низкой. По мере увеличения значения pH конкуренция между протонами и ионами тяжелых металлов за занятие участков поверхности АУ уменьшается, тем самым увеличивая адсорбцию ионов тяжелых металлов.

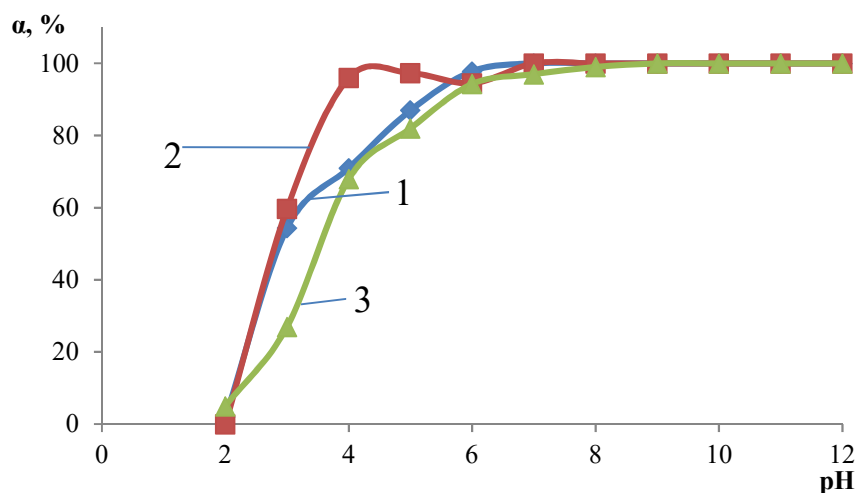


Рис. 3.14 – Зависимость сорбции ионов металлов АУМ от pH:  
1) меди; 2) свинца; 3) цинка

Кроме того, после завершения адсорбции тяжелых металлов в сильноокислых условиях наблюдалось увеличение конечных значений pH в сторону нейтральных значений pH, что свидетельствует о параллельном протекании процессов нейтрализации и адсорбции [195].

Проанализировав данные, установили оптимальные значения кислотности, при которых сорбционное извлечение ионов тяжелых металлов достигает максимального значения. Для растворов меди pH составил 6, свинца - pH 4 и цинка - pH от 6 до 7.

Эти данные показывают, что исследуемые АУ имеют явно выраженную зависимость сорбционной емкости от изменения pH растворов.

Области оптимальной адсорбции, практически совпадают с областями осаждения их гидроксидов для ионов цинка и меди [196]. Для ионов свинца во время сорбции оптимальное значение pH начинается на 3 единицы раньше pH начала осаждения (pH=7,4).

В исследованиях Алдаусари и др. показано, что адсорбция ионов меди, цинка и свинца на активированных углях из финиковых косточек также увеличивается с увеличением pH раствора, и оптимальным значением pH является pH 7 [191].

АУ из древесины, исследованный в работе Логаназана и Шима, также показал увеличение сорбционной емкости с ростом pH, при этом уже при pH 5,5 наблюдали эффективную сорбцию свинца, для ионов меди и цинка оптимальное значение pH составило 6,5 [189].

На основании вышеизложенных данных АУ из мискантуса могут быть применены для эффективной сорбции ионов свинца в более кислых растворах с pH от 4 по сравнению с АУ из приведенных работ.

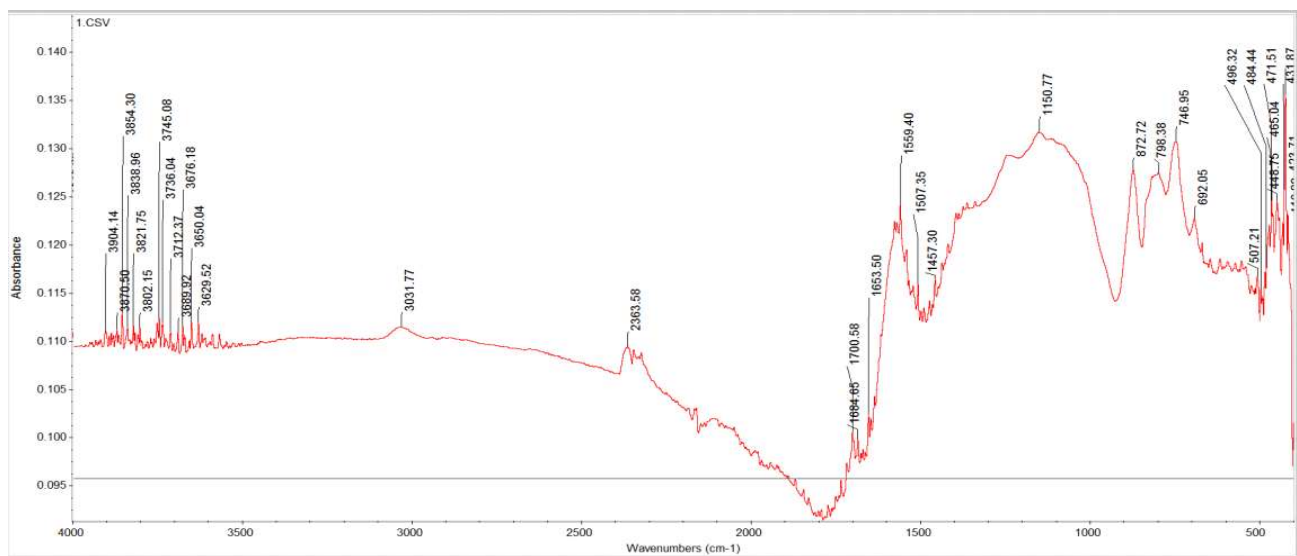
Следовательно, исследуемые нами угли применимы для водных растворов с слабокислой и нейтральной средой.

Таким образом, на основании результатов экспериментального исследования влияния рН на извлечение ионов металлов нашим углеродным сорбентом установлены оптимальные условия сорбции меди, цинка, свинца. Практическое значение для извлечения тяжелых металлов из водных растворов имеет нейтральная среда, что соответствует значению рН воды в природных водоемах.

### 3.11 Результаты ИК-спектроскопических исследований активированных углей

ИК-спектроскопия – это один из основных методов анализа органических соединений, представляющий собой экспресс-метод установления структурных особенностей соединений. Этот метод позволяет идентифицировать разнообразные функциональные группы: карбонильная, гидроксильная, карбоксильная, амидная, и др.; а также различные непредельные фрагменты: двойные и тройные углерод-углеродные связи, ароматические или гетероароматические системы.

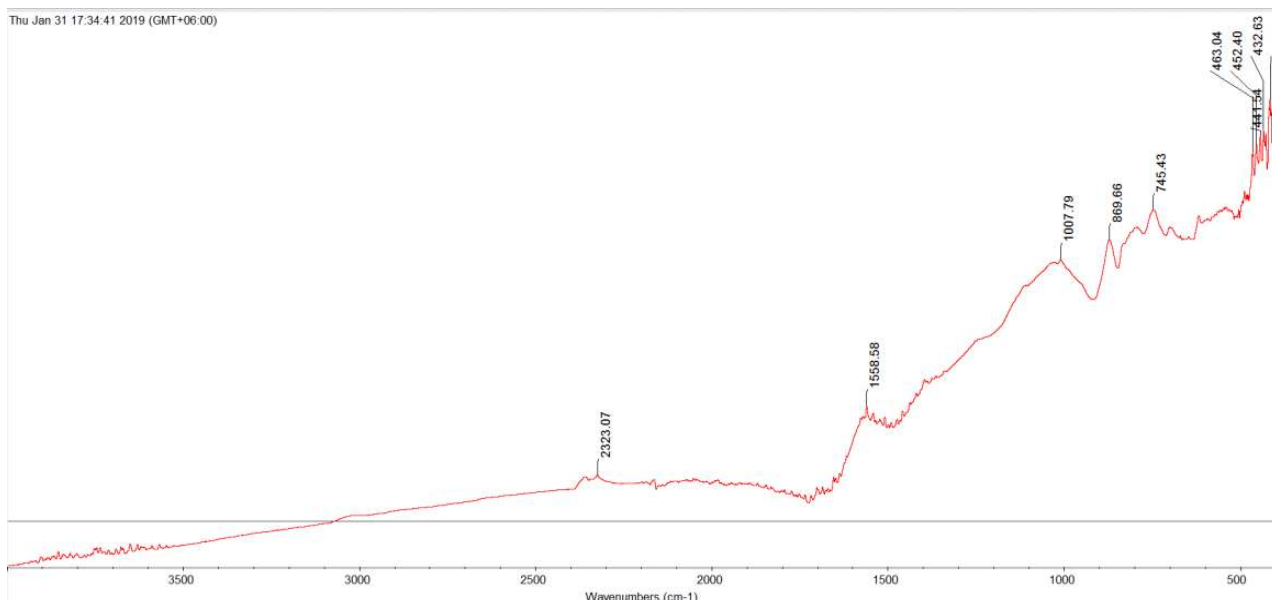
Анализ образцов АУМ провели на ИК-спектрометре Termo scientific Nicolet iS10 с использованием KBr детектора. Полученные ИК-спектры абсорбции неактивированного и активированного образцов угля представлены на рисунке 3.15.



(a)

Рисунок 3.15: ИК-спектры угля на основе соломы Мискантуса  
а- неактивированный уголь, б- активированный уголь, лист 1





(б)

Рисунок 3.15 – Лист 2

Деформационные колебания углеродного скелета на ИК – спектрах характеризуются появлением полос поглощения, обусловленных колебаниями связей С-С и С-Н [198].

На ИК-спектрах неактивированных углей (рис. 3.15 а) присутствуют полосы углеводородов, связанные с характеристическими частотами С-Н (метильные, метиленовые и метиновые группы), находящиеся в трех областях: 3000 – 2800, 1400- 1300 и около 700 см<sup>-1</sup>. Поглощение в области 3000-2800 см<sup>-1</sup> обусловлено валентными колебаниями С-Н, в области 1400-1300 см<sup>-1</sup> и около 700 см<sup>-1</sup> – вызвано деформационными колебаниями данных связей. Имеются также широкие полосы в области 1000-1200 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным колебаниям связей С-С, а также аморфного углерода, графита, силикатов и алюмосиликатов. Также в интервале частот 3600- 2500 см<sup>-1</sup> могут наблюдаться валентные колебания О-Н, которые являются характеристическими, что связано со способностью гидроксильной группы образовывать водородные связи. Образование водородной связи влияет на положение и форму полос валентных колебаний ОН.

На рисунке 3.15 б отсутствуют пики поглощения в области 3000-2500 см<sup>-1</sup>. Рост пика наблюдается в области валентного колебания связей С-С на 1008 см<sup>-1</sup>. Также на спектре имеется небольшой интенсивности пик длиной волны 1558 см<sup>-1</sup>, который указывает на присутствие в исследуемом веществе двойные С=С либо С=О связи. Еще один небольшой пик при 2323 см<sup>-1</sup> соответствует валентным колебаниям С-С в алкиновых группах.

Таким образом, сравнив ИК-спектры активированных и неактивированных углей, пришли к выводу, что процесс активации водяным паром благоприятно влияет на характеристики конечного продукта. При этом происходит доочистка углей от различных примесей, оставляя при этом углеродный каркас, тем

самым увеличивая площадь поверхности углей [158, с. 5]. Полученные результаты анализа площадей поверхности изучаемых углей, описанные в разделе 3.5, подтверждают эти данные. Так площадь поверхности АУ увеличивается с 64,5 до 541,9 м<sup>2</sup>, что делает возможным их применение для извлечения ионов ТМ и других поллютантов из водных объектов.

### **3.12 Сравнение методов получения углей методом частичного порядка**

Нами был проведен литературный обзор работ по получению активированных углей из наиболее широко используемых материалов. В качестве сырья для производства АУ могут использоваться различные материалы с высоким содержанием углерода [117, с. 880], [118, с. 1967]. Некоторые из широко используемых материалов являются агропромышленными побочными продуктами, которые характеризуются своей возобновляемостью, высокой механической прочностью, дешевизной, изобилием, а также низким содержанием золы. Выбрав некоторые из интересных и продуктивных работ ученых мира, мы провели сравнительный анализ с разрабатываемым нами методом получения активированных углей на основе растительного сырья – травы мискантуса.

Для оценки методов получения АУ были выбраны четыре показателя, влияющих на процесс получения и физико-химические параметры АУ:

1. Температура активации ( $T_A$ ), которая, как считается, влияет на потребление энергии для производства АУ. Таким образом, чем ниже  $T_A$ , тем ниже расход электроэнергии. Обратите внимание, что отрицательные значения  $T_A$  используются для того, чтобы иметь одинаковую ориентацию для всех методов, то есть чем больше показатель, тем лучше

2. Выход продукта реакции (Выход)

3. Площадь поверхности АУ ( $S$ ), как показатель сорбционных характеристик АУ

4. Способ активации ( $CA$ ), который может быть физическим, т. е. без применения каких-либо химических веществ (кроме, возможно, воды / пара) или химических веществ, когда определенные химические вещества применяются как часть процесса активации. Считается, что избегать использования химических веществ является предпочтительным. Таким образом, значения индикатора для химической и физической активации обозначаются 1 и 2 соответственно.

В таблице 3.16 представлены параметры, выбранные в качестве показателей, характеризующих метод получения. По этим данным была составлена сравнительная характеристика к различным методам получения АУ.

Все анализы частичного порядка были выполнены с использованием программного обеспечения PyHasse [147].

Таблица 3.16 – Значения параметров оценки методов получения АУ [199-208]

№	Метод		$T_A, ^\circ C$	Выход, %	S, м <sup>2</sup> /г	СА
1	2	3	4	5	6	7
1	M1	J. Laine, A. Calafat, M. Labady	-400	45	1180	1
2	M2a	M. Lopez, M. Labady and J. Laine	-800	15	620	1
3	M2б	M. Lopez, M. Labady, J. Laine Химическая активация с H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (40%).	-450	40	1450	1
4	M2в	M. Lopez, M. Labady, J. Laine Химическая активация с ZnCl <sub>2</sub> (25%).	-450	40	1550	1
5	M3a	J. Laine and S. Yunes Физическая активация (с CO <sub>2</sub> при 800°C 3-4 ч.)	-800	20	751	1
6	M3б	J. Laine and S. Yunes С3: химическая активация (с H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30 %)	-500	30	1360	1
7	M4a	J. Pastor-Villegas, C. Valenzuela-Calahorro, V. Gomez-Serran Активация: Перегретым паром	-750	60	439	2
8	M4б	J. Pastor-Villegas, C. Valenzuela-Calahorro, V. Gomez-Serran Активация: CO <sub>2</sub>	-950	60	650	1
9	M4в	J. Pastor-Villegas, C. Valenzuela-Calahorro, V. Gomez-Serran Активация: H <sub>2</sub> O	-950	60	759	2
10	M5a	N.H. Phan et al. activation: CO <sub>2</sub>	-950	7	912	1
11	M5б	N.H. Phan et al. Химическая активация: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-900	33	959	1
12	M6a	L. Giraldo and J. C. Moreno-Piraján Химическая активация 50% HNO <sub>3</sub>	-900	46	868	1

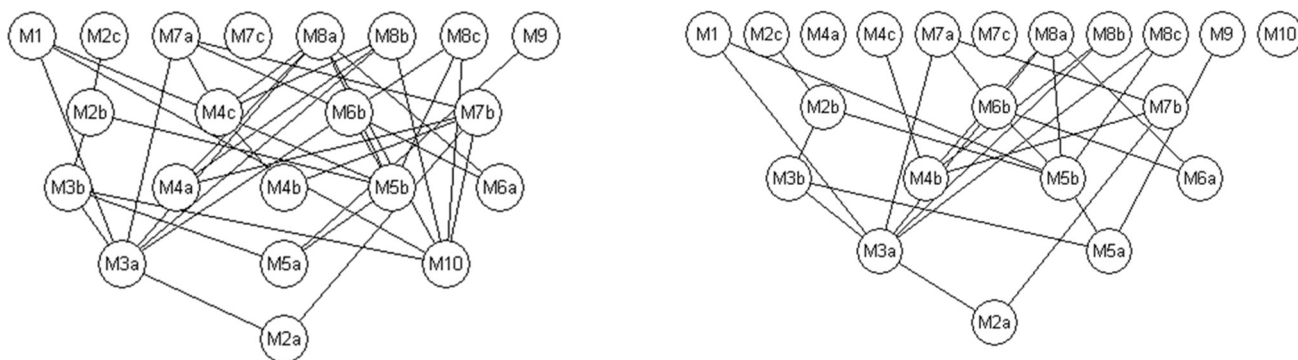
Продолжение таблицы 3.16

1	2	3	4	5	6	7
13	M66	L. Giraldo and J. C. Moreno-Piraján Химическая активация 50% HNO <sub>3</sub>	-900	46	967	1
14	M7a	J. Hayashi et al. Химическая активация: ZnCl <sub>2</sub>	-500	60	1000	1
15	M76	J. Hayashi et al. Chemical activation: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-500	60	700	1
16	M7в	J. Hayashi et al. Химическая активация: KOH	-500	65	250	1
17	M8a	L.-Y. Hsu, H. Tengr Химическая активация: ZnCl <sub>2</sub>	-600	69	960	1
18	M86	L.-Y. Hsu, H. Tengr Химическая активация: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-600	80	770	1
19	M8в	L.-Y. Hsu, H. Tengr Химическая активация: KOH	-600	45	1800	1
20	M9	H. Teng, S.-C. Wang Физическая активация: прим. 900 <sup>0</sup> С с KOH	-900	12	2220	1
21	M10	<b>Наш метод</b> Активация перегретым водяным паром при 800 <sup>0</sup> С, 60 мин.	-800	28	542	2

PyHasse программируется с использованием языка интерпретатора Python (версия 2.6) [209-213]. На сегодняшний день программный пакет содержит более 100 модулей и предоставляется по запросу от разработчика, доктора Р. Брюггеманна (brg\_home@web.de).

С помощью компьютерного моделирования выбрали два возможных варианта диаграмм Хоссе - частичного упорядочивания 21 рассматриваемого метода, включенных в исходную оценку: А) без учета любого возможного влияния метода активации, т.е. включая только индикаторы 1 - 3, и Б), включая все 4 индикатора. На рис. 3.16 показаны результирующие диаграммы Хоссе.

Следует отметить, что в случае варианта диаграммы на рисунке 3.16 А, то есть без учета фактического метода активации, метод М10, который представляет собой производство АУ из соломы мискантуса [208], расположен на втором уровне (считая снизу), и сравним с М1, М36, М76, М8а, М86 и М8в соответственно, тогда как М10 не имеет точек соприкосновения с каким-либо другим методом и, таким образом, является минимальным элементом.



А

Б

Рисунок 3.16 – Диаграммы Хассе, при которых одновременно включаются:  
 А: индикаторы 1-3; Б: все индикаторы

Расположение M10, который на самом деле является минимальным элементом на уровне 2, является результатом соглашения о размещении отдельных элементов как можно выше на диаграмме Хассе. В отличие от этого видно, что в случае варианта, представленного на рисунке 3.16 Б, то есть включая все четыре индикатора, M10 теперь выступает как изолированный элемент, который условно расположен на уровне 5.

На основании этих замечаний становится очевидным, что более точное расположение M10 относительно других 20 методов невозможно, только изучив диаграммы Хассе на рис. 3.16. Чтобы лучше понять относительное ранжирование различных методов, которые мы оценили (применяя модуль LROMext8\_3 программы PyHasse; [152]) так называемый усредненный ранг, где первый метод является наиболее оптимальным и номер 21 как наименьший - на основе включенных индикаторов (см. Таблицу 3.17).

Таблица 3.17 – Усредненный рейтинг 21 метода производства активированного угля. А- индикаторы 1-3; Б-все индикаторы

А			Б		
Метод	R <sub>kav</sub>	Рейтинг	Метод	R <sub>kav</sub>	Рейтинг
1	2	3	1	2	3
M7a	2.164	1	M7a	2.725	1
M8a	2.968	2	M2c	3.369	2
M2c	3.133	3	M8a	3.927	3
M8b	4	4	M1	5.733	4.5
M1	5.364	5.5	M8c	5.733	4.5
M8c	5.364	5.5	M8b	5.85	6
M2b	6.266	7	M2b	6.738	7
M7b	6.971	8	M6b	7.933	8
M6b	7.533	9	M4c	8	9
M9	8.833	10	M9	8.833	10
M3b	10.032	11	M7b	9.267	11
M7c	11	12	M3b	10.921	12

Продолжение таблицы 3.17

1	2	3	1	2	3
M4c	12.85	13	M4a	11	14
M6a	16.15	14	M7c	11	14
M5b	16.588	15	<b>M10</b>	<b>11</b>	<b>14</b>
M4a	16.717	16	M6a	16.55	16
M3a	16.786	17	M5b	16.988	17
M4b	17.983	18	M3a	17.408	18
<b>M10</b>	<b>18.913</b>	<b>19</b>	M4b	18.364	19
M2a	19.581	20	M5a	19.881	20
M5a	19.731	21	M2a	19.901	21

В таблице 3.17 дан средний рейтинг 21 метода, соответствующего двум диаграммам Хассе, показанным на рисунке 3.16. Значения  $R_{kav}$  - это рассчитанные значения ранжирования, которые впоследствии преобразуются в ранжирование «1-21».

Сравнение методов получения АУ из различных материалов, а также некоторых физических данных получаемых углей показало, что многим рассматриваемым в данном разделе углям наш продукт уступает площадью поверхности, а также не высоким процентом выхода продукта реакции. Тем не менее, следует отметить, что АУ из соломы мискантуса имеют высокую сорбционную емкость ионов ТМ, которая подробно изучена и описана в разделе 3.6.

Таким образом, без учета метода активации (таблица 3.17 А) мы находим метод M10 на уровне 19, тогда как применение всех четырех индикаторов M10 находится на уровне 14 (таблица 3.17 Б). В последнем случае следует помнить, что, поскольку M10 является изолированным элементом, ранжирование является довольно неопределенным. Чтобы получить более подробное представление о ранжировании M10, фактические вероятности (P) того, что M10 будет ранжироваться выше, чем другие методы, показаны в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Расчетные вероятности того, что метод M10 будет иметь более высокий рейтинг, чем другие 20 методов

Сравнение	P
1	2
M10 > M1	0.167
M10 > M2a	0.917
M10 > M2b	0.250
M10 > M2c	0.125
M10 > M3a	0.818
M10 > M3b	0.429
M10 > M4a	0.500
M10 > M4b	0.857

Продолжение таблицы 3.18

1	2
M10 > M4c	0.333
M10 > M5a	0.917
M10 > M5b	0.800
M10 > M6a	0.800
M10 > M6b	0.333
M10 > M7a	0.100
M10 > M7b	0.400
M10 > M7c	0.500
M10 > M8a	0.125
M10 > M8b	0.200
M10 > M8c	0.167
M10 > M9	0.333

Из таблицы 3.18 сразу видно, что, глядя на вероятности выше 0,5, M10 находится выше, чем шесть методов M2a, M3a, M4b, M5a, M5b, M6a, которые все расположены ниже M10 в рассчитанном усредненном рейтинге (таблица 3.14). Следовательно, эти данные подтверждают, что оценочное ранжирование от M10 до 14 является реалистичным.

Относительная важность отдельных индикаторов изучалась с помощью модуля sensitive24\_5 программы PyHase [147, 156] (таблица 3.19).

Таблица 3.19 – Относительная важность показателя. А: оценочный показатель 1-3 и Б: все оценочные показатели (см. Таблицу 3.11).

	А	Б
Оценочный показатель	Относительная важность	Относительная важность
T <sub>A</sub>	0.147	0.126
Выход	0.412	0.396
S	0.441	0.440
CA		0.101

Сразу следует отметить, что в обоих случаях выход и площадь поверхности являются наиболее важными показателями с практически одинаковым значением, тогда как температура активации и, в случае Б, способ активации играют лишь второстепенные роли.

Рассмотрим причину, по которой M10 в случае Б выглядит изолированным элементом. Это может быть успешно показано с помощью трехстороннего инструмента (модуль sepanalcoloured17\_0 программного обеспечения PyHase; [155]). Трехсторонний график - это простая визуализация любого конфликта оценочных показателей. Таким образом, в данном случае элемент x - это метод M10, который сравнивается с остальными методами. Линия от индикатора к

M10 визуализировала, что для M10 этот индикатор выше, чем такой же индикатор для метода y, и наоборот. На рис. 3.17 показано сравнение M10 с оставшимися 20 методами, причем сравнения выполняются по уровням.

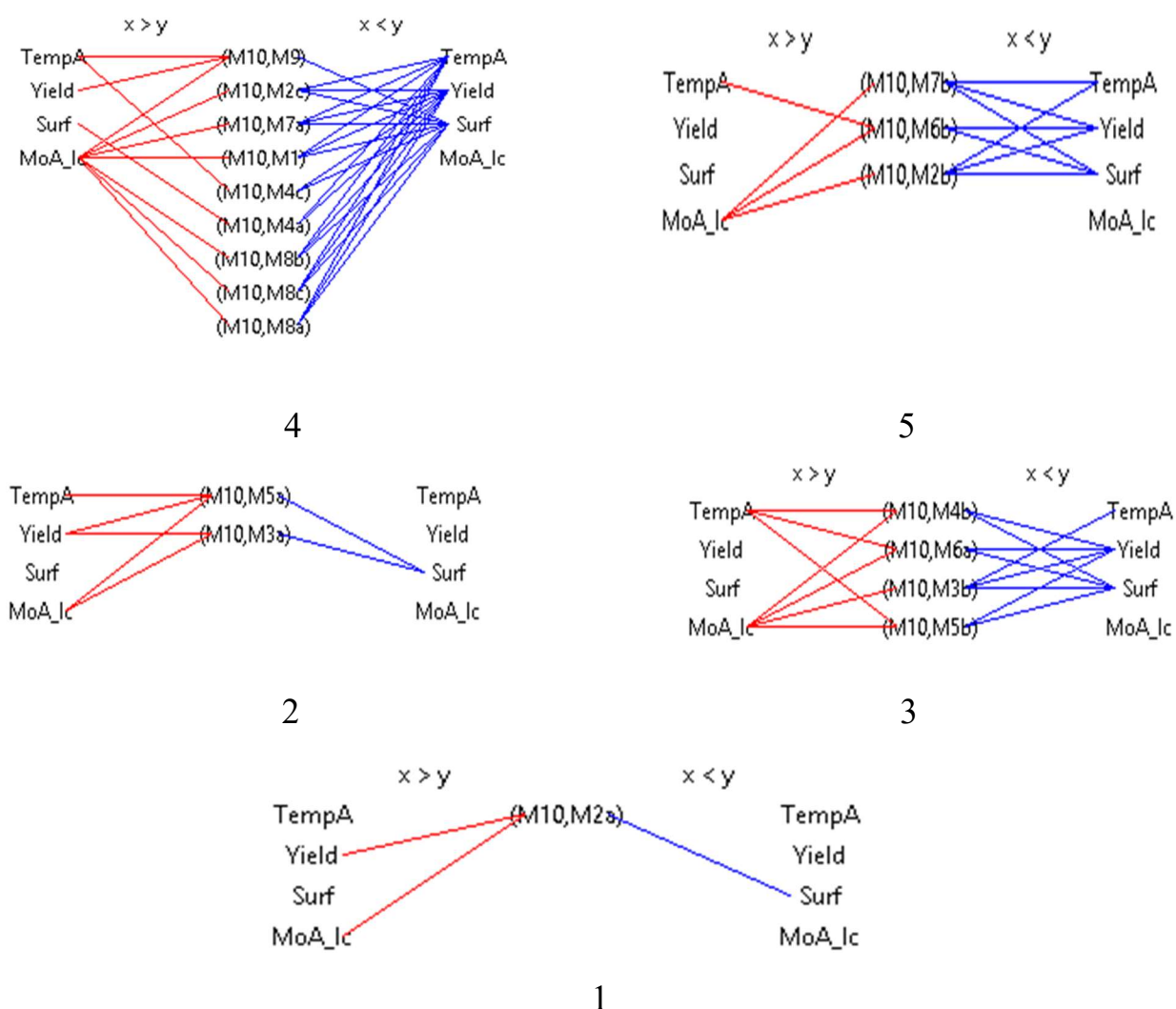


Рисунок 3.17 – Трехсторонние графики, отображающие конфликты индикаторов при сравнении между M10 и другими 20 методами.

Сравнение проводится по уровням, номера уровней даны (сравните рис.3.16).

Сразу видно, что на всех пяти уровнях преобладают конфликты нескольких индикаторов. Следует упомянуть важный фактор - это роль индикатора МА, который практически во всех случаях выше для M10, чем для других методов. Однако, как это очевидно и по другим показателям, конфликты преобладают на всех уровнях. Таким образом, в качестве простого примера можно привести уровень 1, где показатели СА и Выход выше для M10, чем для M2a, тогда как показатель S выше для M2a, чем для M10, что создает конфликт и, следовательно, несопоставимость.



Очевидно, что получение АУ из мискантуса не следует недооценивать, поскольку они удовлетворяет требованиям к адсорбентам для очистки жидкости, газа и твердых веществ.

В целом можно сделать вывод, что наш метод, основанный на получении АУ из соломы мискантуса (М10), очевидно, не является особенно эффективным способом производства активированного угля. Тем не менее, в пользу нашего метода можно сделать следующие выводы:

1. Активированный уголь получают из растительного материала, который является возобновляемым, быстрорастущим многолетним растением. Это растение ежегодно приносит высокие темпы роста биомассы. Таким образом, метод является устойчивым.

2. Полученные активированные угли имеют высокую сорбционную емкость по отношению к ионам ТМ в растворах, что делает их пригодными для сорбционной очистки воды.

3. Материал демонстрирует хорошую высокую сорбционную емкость к ионам тяжелых металлов и органических веществ из почвы (поглощение корнями) [214]. В Казахстане ведутся работы в рамках международного проекта НАТО по очистке загрязненных почв Казахстана с помощью этого растения [215]. Следовательно, существует очень высокая перспектива выращивания мискантуса с использованием корневой системы для очистки почвы, а надземная часть биомассы может быть превращена в активированный уголь для очистки водоемов. Кроме того, использование надземной части в качестве дешевого сырья для производства АУ экономически целесообразно, как способ безотходного использования растения Мискантус.

4. Огромные неиспользуемые площади в Казахстане могут быть использованы для выращивания мискантуса. Материал мискантуса не требует сложной предварительной обработки, в отличие, например, от скорлупы кокосовых орехов и косточек абрикоса. Кроме того, например, кокосы невозможно использовать в Казахстане из-за отсутствия сырьевой базы и относительно дорогого сырья [216].

5. Косточки абрикоса и отходы других фруктовых деревьев априори выглядят как выгодные исходные материалы. Однако, как правило, при получении АУ из косточек различных плодов используют химические методы активации, что вредно как для человека, работающего на производстве, так и для окружающей среды в целом, что не поддерживает концепцию зеленых технологий производства.

6. Получение АУ из традиционного сырья, такого как битуминозный уголь, фенолформальдегидные смолы, является экономически дорогим и экологически вредным производством. Это сырье не возобновляемое, а его добыча - трудоемкий и вредный процесс.

7. Использование древесины в качестве сырья для производства АУ - трудоемкий процесс, так как он часто требует измельчения и химической подготовки сырья для карбонизации. Основная задача замены древесины более доступным материалом заключается в том, что требуется длительный период

для восстановления и выращивания лесных массивов, которые ежегодно вырубаются в результате широкого использования древесины.

Экономичные АУ из новых материалов должны найти свое применение в различных отраслях промышленности, например, в процессах очистки сточных вод, воздуха и окружающей среды в целом. Следовательно, несмотря на не высокую оценку метода получения АУ, основанного на соломе мискантуса, очевидно, что этот метод не следует оставлять без внимания.

## 4 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 4.1 Технология синтеза активированного угля методом карбонизации с последующей активацией водяным паром

По результатам проведённых лабораторных исследований разработали технологическую схему производства порошкообразного активированного угля из соломы Мискантуса методом карбонизации с последующей активацией водяным паром. Процесс получения АУ является двухстадийным и состоит из карбонизации сырья и последующей активации полученных углей. Основные стадии процесса представлены на блок-схеме (рисунок 4.1):

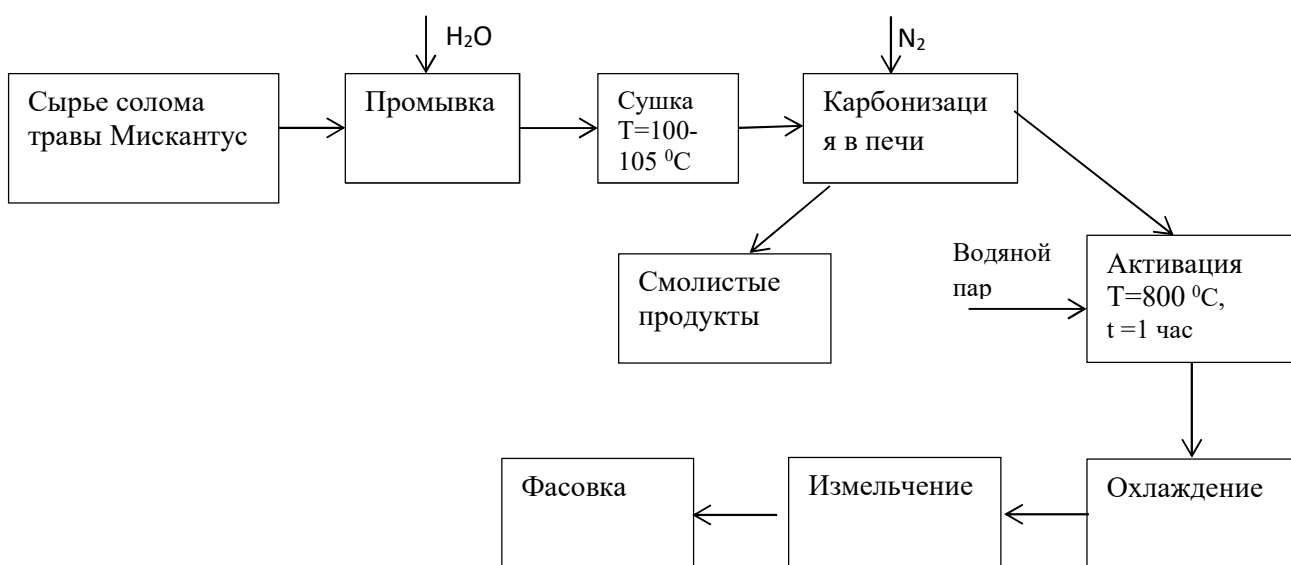


Рисунок 4.1 – Блок-схема процесса производства активированного угля из соломы Мискантуса методом карбонизации с последующей активацией водяным паром

Аппаратурное оформление приведённой блок-схемы представлено на рисунке 4.2. Разработанная технологическая схема действует следующим образом. Исходное сырьё из бункера сырья (БС) ленточным питателем (ЛП1) подаётся на сушку в сушильную установку (СУ). Сушка сырья осуществляется в течение 5 часов при температуре 100-105 °С. Подсушенное до влажности 10 % сырьё ленточным питателем (ЛП2) подается на термическую обработку при температуре 500 °С в печь карбонизации (ПК) с внешним нагревом, снабженную приборами КИП (манометры, термопары, расходомеры). В печь непрерывно подается инертный газ – азот для предотвращения возгорания биомассы. Для удаления отходящих дымовых газов из топки и абсорбции смолистых продуктов карбонизации печь карбонизации снабжается специальными коллекторами (К).

Полученный на стадии карбонизации уголь загружается в бункер (Б), откуда остывший уголь подается в реактор для активации водяным паром (Р). Реактор представляет собой трубчатую печь со специальным покрытием, в

которую через парораспределитель в соотношении 4 кг пара на 1 кг сырья подается перегретый водяной пар. Активированный уголь через разгрузочную воронку ссыпается в приемник угля (ПУ), откуда после охлаждения ссыпается в промежуточную металлическую тару.

Первоначально происходит интенсивная сушка сырья, а затем карбонизация и активация.

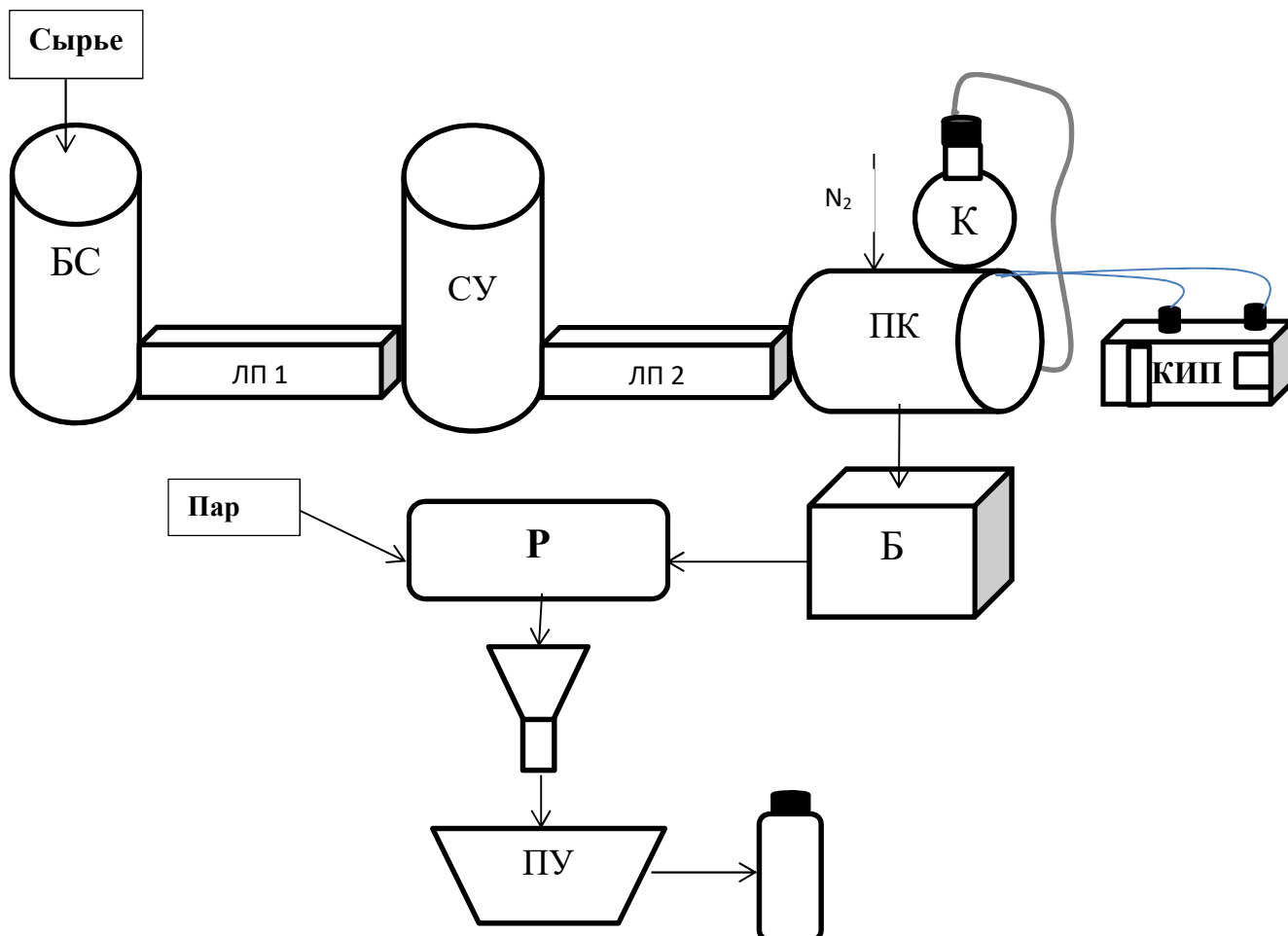


Рисунок 4.2 – Технологическая схема производства угля

В соответствии со схемой (рисунок 4.1) составлен материальный баланс процесса получения углей, результаты которого приведены ниже.

Параметры процесса получения на начальной стадии были получены на основании проведённых оценок. Исходным компонентом является солома мискантуса.

Характеристики соломы мискантуса: зольность сырья в расчете на сухую массу  $A_c = 12,5 \%$ ; выход летучих веществ в расчете на органическую массу = 71 %. Элементный состав по основным компонентам был следующий (масс. % на абсолютно сухое беззольное вещество): углерод – 50,8; водород – 6,1.

Перед стадией карбонизации происходит высушивание сырья. На стадии карбонизации осуществляется испарение остаточной влаги и выгорание

органической части сырья, которые переходят в парогазы и смолистые вещества. Его состав следующий: углерод – 84,9; водород – 1,9. Вторая стадия активация перегретым водяным паром, во время которой активизируется пористая поверхность углей. Расход угля для этой стадии составляет 5%.

Таблица 4.1 – Материальный баланс процесса карбонизации соломы Мискантуса с последующей активацией на 100 кг готовой продукции активированного угля

Приход			Расход		
Статья прихода	кг	%	Статья расхода	кг	%
Солома мискантуса	362,07	41,6	Уголь активированный	100	12,7
			Смолистые продукты карбонизации и газообразные продукты	257,07	32,8
Вода для активации	422,6	53,9	Вода	422,6	53,9
			Потери	5	0,6
Итого	784,67	100		784,67	100

#### 4.2 Эколого-экономическая оценка производства активированного угля из соломы мискантуса

Солома мискантуса является побочным продуктом в биотехнологии очистки загрязненных почв Казахстана корнями растения. По расчетам с одного гектара земли получают до 12 т сухой биомассы мискантуса. Таким образом, получая активированные угли из соломы мискантуса, решается вопрос утилизации надземной биомассы растения.

Сама технология получения АУ состоит из двух стадий: карбонизации при 500 °С и активации перегретым водяным паром при 800 °С. В технологии получения углей не используются дополнительные химические реагенты, снижая экологическую нагрузку по сравнению с большинством углей, получаемых из косточек различных растений. Также использование в качестве сырья быстро растущего многолетнего растения мискантус является альтернативой для углей из дорогостоящей древесины.

Поэтому использование соломы мискантуса при производстве АУ для обработки воды будет иметь дополнительные преимущества для защиты окружающей среды и экономики Казахстана.

#### 4.3 Расчет экономической оценки производства активированного угля из соломы мискантуса

##### Оборудование и капитальные затраты

Рассмотрим производство АУ из соломы мискантуса с использованием печи для карбонизации, физической активации марки «LU-E6B-2500» [217]. Характеристики печи «LU-E6B-2500» представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 -Характеристики печи «LU-E6B-2500» для производства АУ из соломы

Сырье и производительность		
Количество сырья	Тонн/сутки	1-3,5
Производительность	Тонн/сутки	0,29-1,1
Фракция сырья	мм	5-50
Персонал и режим работы		
Работники	Чел.	2
Количество смен	Шт./часы	3x8; 2x12
Квалификация работника		Среднее техническое образование
Время работы в сутки	ч	24 часа либо посменно
Время работы в год	сут.	340
Размеры		
Размер печи	мм	2200x1800x2000
Объем камеры печи	м <sup>3</sup>	3
Размер участка или помещения с учетом зоны безопасности	м <sup>2</sup>	30
Склад сырья	м <sup>2</sup>	От 100
Склад готовой продукции	м <sup>2</sup>	От 50
Коммуникации		
Вода для процесса активации	м <sup>3</sup>	0,5 – 4,4
Энергия	кВт·час	200

Печь карбонизации и активации «LU-E6B-2500» может работать 340 сут/год. Стоит отметить, что данная установка способна обработать до 3500 килограммов соломы мискантуса в сутки и произвести при этом 1100 килограммов АУ. Таким образом, при данной производительности масса необходимого сырья и годовой выпуск АУ на данном оборудовании составит 1190000 кг/год и 374000 кг/год, соответственно.

Капитальные затраты (КЗ) на печь карбонизации и дополнительное оборудование для производства АУ из соломы мискантуса представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 - Капитальные затраты (КЗ) на оборудование для производства АУ из соломы мискантуса.

Оборудование или прибор	Количество, шт.	Цена шт., млн тг.	Стоимость, млн тг.
Печь для карбонизации и активации: марка-«LU-E6B-2500»	1	79,920	79,920
Бак для отмывки; объем 10 м <sup>3</sup>	1	0,580	0,580
Теплогенератор для получения пара		17,72	17,72
Стальной ящик для сбора готовых АУ; объем 9 м <sup>3</sup>	3	0,290	0,290
Дробилка	1	1,200	1,200
Итого стоимость			
Расчет амортизационных средств	10% от итога стоимости		9,97
КЗ			109,68

#### Расчет затраченной энергии

В республике Казахстан, цена 1кВт/ч составляет 19,92 тг. Энергия необходимая для карбонизации в печи «LU-E6B-2500», а также на активацию с использованием парогенератора – 200 кВт час. Затраты на энергию для карбонизации и активации при запуске печи 4 раза в сутки составит:  $19,92 \cdot 200 \cdot 340 \cdot 4 = 5418240$  тг/год. (451520 тг/мес).

Затраты на энергию для работы дробилки, потребляющей 10 кВт час, при включении 4 раза в сутки, на год составят:  $19,92 \cdot 104 \cdot 340 = 270920$  тг/год

Затраты денежных средств на энергию при производстве АУ из соломы на год:  $Z_3 = 5418240 + 270920 = 5,69$  млн тг/год.

Удельные затраты электроэнергии производства 1 кг АУ из соломы мискантуса:  $5,69 \text{ млн тг} / 374000 \text{ кг} = 15,21$  тг/кг.

#### Расчет затраченной воды

В республике Казахстан для предприятия или завода цена 1м<sup>3</sup> воды составляет: 161,31тг/м<sup>3</sup>, стоимость канализации 71,69 тг/м<sup>3</sup>.

Объем воды, затрачиваемой для отмывки 1 кг соломы, составляет 6 л (0,006 м<sup>3</sup>), что соответствует 7140 м<sup>3</sup> за год для отмывки 1190 т соломы мискантуса.

Объем воды, необходимой для активации полученных углей перегретым паром, за год эксплуатации печи составит 5984 м<sup>3</sup>, учитывая, что за один цикл активации углей расходуется 4,4 м<sup>3</sup> воды (таблица 4.2).

Таким образом, потребление воды, необходимой для отмывки соломы и активации углей перегретым паром, составит 13124 м<sup>3</sup> в год.

Затраты денежных средств на воду при рассчитанном потреблении воды на год эксплуатации завода составят 2117032 тг.

Удельной стоимостью воды на производство 1 кг АУ из соломы мискантуса составит:  $2,12 \text{ млн тг} / 374000 \text{ кг} = 5,66 \text{ тг/кг}$

#### Расчет заработной платы

Для рассматриваемого производства АУ из соломы мискантуса требуется 7 сотрудников: 1 электрик; 3 операторов оборудования и 3 помощников, которые будут отмывать солому, загружать полученный АУ из соломы в тары. Примерные заработные платы сотрудников приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Зарплаты сотрудников

Должность	Количество	Зарплата за месяц; тыс. тг	Зарплата за год; млн тг
Оператор	3	150	5,400
Электрик	1	150	1,800
Помощник	3	120	4,320
Итого			11,52

Расчет удельной годовой зарплаты на производство 1 кг АУ из соломы:  $11520000 / 374000 = 30,8 \text{ тг/кг}$ .

#### Себестоимость

Себестоимость производства АУ из соломы мискантуса складывается из затрат на сырье, коммуникации, заработной платы сотрудников, налогов, а также расхода на ремонт и обслуживание оборудования представлен в таблице 4.5. Определение цены АУ из соломы мискантуса рассчитывается по формуле (4.1):

$$Ц = С + П, \quad (4.1)$$

где: Ц- цена АУ на 1 кг;

С – себестоимость, тг;

П– прибыль 25% от себестоимости АУ, тг.

Таблица 4.5 – Расчет себестоимости производства АУ из соломы мискантуса

№	Затраты	Сумма затрат на разработку	
		1 кг АУ, тг	374 тыс. кг АУ, млн тг
1	2	3	4
1	Затраты на сырье (3 на солому)	0	0
2	Энергия	15,21	5,689
3	Вода	5,66	2,117
4	Основные и дополнительные заработные платы рабочих	30,8	11,520



Продолжение таблицы 4.5

1	2	3	4
5	Расход на ремонт и обслуживание (1% от стоимости оборудования)	2,94	1,096
6	Налоги (12 % от зарплаты)	3,70	1,382
9	С- себестоимость АУ	58,31	
10	П – прибыль 25% от себестоимости	14,5	
11	Ц- цена АУ	72,81	

Исходя из полученных данных прибыль для производства АУ из соломы мискантуса при работе цеха 374 дня составит 5423000 тг/год.

Рентабельность производства АУ из соломы мискантуса (Р) рассчитывали по формуле (4.2):

$$P = \frac{(Ц-С)}{С}100, \quad (4.2)$$

где Р - рентабельность, %;

Ц - цена АУ, тг;

С - себестоимость АУ, тг.

Окупаемость производства (ОК) находят по формуле (4.3):

$$OK = KЗ / П, \quad (4.3)$$

где КЗ – капитальные затраты, тг;

П – прибыль, тг.

Технико-экономические показатели производства АУ из соломы мискантуса представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Технико-экономические показатели производства АУ из соломы

1	Показатели	На весь объем производства
2	Капитальные затраты на оборудование	1,09 млн тг
3	Затраты на сырье	-
4	Себестоимость	58,31 тг/кг
5	Цена	72,81 тг/кг
6	Прибыль	5,423 млн тг/год
7	Рентабельность	25 %
8	Срок окупаемости	20,22 года

Провели сравнительный анализ цен активированных углей, представленных на рынке в республике Казахстан, и полученного АУ из соломы мискантуса, результаты которого приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 - Сравнение цены полученного АУ из соломы мискантуса с ценой АУ на рынке.

АУ	АУ из кокосовых орехов	БАУ	АУ из мискантуса
Цена, тг	2000-4000	1000	72,81

Отпускная цена АУ из соломы мискантуса дешевле в 13,7 раз по сравнению с БАУ, и в 27,4 раза в сравнении с кокосовыми АУ на рынке.

#### **Расчет для уменьшения срока окупаемости**

Чтобы уменьшать срок окупаемости можно увеличивать отпускную цену АУ из соломы мискантуса до 400 тг/кг.

При цене АУ из соломы мискантуса 400 тг/кг получили показатели производства, представленные в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Техничко-экономические показатели производства АУ из соломы

1	Показатели	На весь объем производства
2	Капитальные затраты на оборудование	1,09 млн тг
3	Затраты на сырье	-
4	Себестоимость	58,31 тг/кг
5	Цена	400 тг/кг
6	Прибыль	127,8 млн тг/год
7	Рентабельность	586 %
8	Срок окупаемости	9 месяцев

Таким образом, увеличивая цену продукции, можно окупить технологию уже через 9 месяцев производства АУ, при этом отпускная цена остается конкурентно способной. В этой связи результаты выполненных ориентировочных оценок указывают на целесообразность реализации разработанной технологии, так как она в состоянии обеспечить эффективное вовлечение соломы мискантуса в материальное производство с получением углеродных адсорбентов удовлетворительного качества для решения широкого спектра задач очистки сбросов национальных производств.

#### 4.4 Технология очистки природных вод методом сорбции активированными углями из соломы мискантуса

Универсальность методов сорбционной очистки вод, позволяющая очищать растворы от многих видов загрязнений, обуславливает его повсеместное применение. Сорбенты могут извлекать поллютанты при различных, в том числе и при небольших, концентрациях его в воде, когда другие методы очистки оказываются неэффективными.

Полученные в работе новые АУ из соломы мискантуса, ввиду высокой сорбционной емкости по отношению к ионам тяжелых металлов, рекомендованы нами для использования в качестве адсорбента в технологии очистки загрязненных водных объектов.

Технология использования АУМ и фильтров на их основе предполагает формирование предбассейнов в местах слива сточных вод в водоемы. Если нет возможности сооружения предбассейна, то активированный уголь лучше всего размещать в зоне сильного течения воды. Учитывая различный состав сточных вод, стандартизировать параметры использования разработанных углей для очистки не представляется возможным. Таким образом, следует проводить предварительные испытания для конкретного водоема. Исследовав пробы воды в местах слива сточных вод, содержание ионов ТМ и их концентрацию, подбирают условия для наиболее эффективной эксплуатации активированных углей, а именно, количество сорбента и время сорбции.

##### Технология очистки воды в предбассейнах

Активированный уголь из соломы мискантуса следует поместить в сетчатый фильтр-мешок, а затем поместить в зону протока воды. В зависимости от размера бассейна может понадобиться несколько мешков с углем для эффективной обработки объема воды. Для упрощения погрузки и удаления фильтров после использования, в местах погрузки рекомендуется устанавливать буи, на которые можно закрепить фильтр-мешки. Основные стадии очистки представлены на блок-схеме (рисунок 4.3):



Рисунок 4.3 – Принципиальная схема очистки водоема от примесей ионов исследованных металлов.

После насыщения активированного угля поллютантами, фильтры удаляют, и отработанный уголь утилизируют путем сжигания в печи. Зола после сжигания собирают в тары для дальнейшего извлечения металлов.

Рассмотрим теоретический расход АУМ для бассейна размером 10×10×3 (д×ш×г) метра с объёмом воды 300м<sup>3</sup>, сооруженный около Самаркандского водохранилища. Экспериментальную сорбционную емкость АУ рассчитали из раствора, содержащего все три иона металла. Полученные результаты представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Результаты теоретического расчета массы сорбента для установки в предбассейны.

Металл	Концентрация, мг/л	Общая концентрация ионов металла в бассейне, мг	Сорбционная емкость АУ, мг/г	Сорбционная емкость АУ, мг/г (из единого раствора)	Масса АУ для сорбции, кг
Cu	0,0309	9270	28	12,8	0,7
Zn	0,256	76800	53,3	8,5	9
Pb	0,047	14100	81,06	13,8	1
Итого					10,7

Таким образом, по результатам теоретического расчета массы АУ для очистки вод, с исходной концентрацией ионов ТМ в Самаркандском водохранилище, необходимо распределить 11 кг угля в несколько фильтромешков и поместить в местах непосредственного слива вод с предприятий, либо в местах повышенного течения.

Массу загрузки сорбента желательно увеличить с учетом концентрации ионов ТМ в сбросах сточных вод предприятий, возле которых они устанавливаются. Периодичность замены фильтра также будет зависеть от этих показателей.

Для открытых водоемов расчет массы угля будет рассчитываться из условного объема воды прибрежных зон. Фильтры желательно устанавливать в местах повышенных концентраций ионов ТМ на сооруженные буи.

Данным методом вода очищается от ионов ТМ без какого-либо ущерба для окружающей среды.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенного диссертационного исследования сделаны следующие выводы:

1. В ходе работы разработана технологическая схема получения сорбционно-активных углеродных материалов на основе дешевого нетрадиционного сырья растительного происхождения – растения мискантуса, выращенного в Казахстане, методом карбонизации с последующей термической активацией перегретым водяным паром. Метод является экономически и экологически рациональным.

2. Наиболее оптимальным температурным режимом карбонизации для соломы Мискантуса является: обжиг при температуре 500 °С в течение 30 минут, который приводит к получению образца с содержанием углерода по массе 73%.

3. Установлен физико-химический состав и технологические характеристики полученных АУ. Активация перегретым водяным паром углей, полученных при 800 °С в течение 60 минут, позволяет получить активированный уголь с удельной площадью поверхности  $542 \pm 9$  м<sup>2</sup>/г, адсорбционным объемом  $0,232 \pm 0,004$  см<sup>3</sup>/г.

4. Полученные активированные угли обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . АУМ удаляют до 90% ионов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и 99,8%  $\text{Pb}^{2+}$  в начальной концентрации 50 мг/л. Как видно из проведенных анализов активированные угли из мискантуса наиболее легко удаляют из водных растворов ионы  $\text{Pb}^{2+}$ .

5. Начало сорбции ионов ТМ полученными активированными углями из водных растворов от рН 4 для свинца, а также от рН 6 для цинка и меди с концентрациями исходных растворов 10 мг/л.

6. Сравнительный анализ метода получения АУМ с методами получения углей из различного сырья методом частичного порядка показал, что данный метод является хорошей альтернативой для производства АУ из растительного сырья.

7. Разработаны технологические схемы производства АУ. Показано, что себестоимость производства АУ из соломы мискантуса меньше в 13,7 раз, чем стоимость углей на рынке Казахстана АУ из других видов растительности на примере БАУ.

8. Разработана технология очистки водоемов с использованием в качестве сорбента АУ из соломы мискантуса.

Включение обработки углем в комплекс технологических схем очистки воды приведет к снижению содержания ионов тяжелых металлов, также они могут использоваться в разных отраслях промышленности, при этом снижая затраты по сравнению с дорогостоящими сорбционными материалами из не возобновляемого сырья.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Тулебаев Р., Слажнева Т., Кенесариев У. и др. Оценка гигиенических рисков в промышленных регионах Казахстана // Алматы. – 2004. – С. 373.
- 2 Качество поверхностных вод на территории Республики Казахстан за 2015 год обзор водного компонента информационного бюллетеня Департамента экологического мониторинга РГП «Казгидромет» «О состоянии окружающей среды Республики Казахстан за 2015 год» // Астана. – 2015. – С.131.
- 3 Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2019. – Т. 55. – № 5. – С. 507- 512.
- 4 Водные ресурсы Казахстана в новом тысячелетии – Обзор ПРООН, Алматы, – 2004. – 132 с.
- 5 Еремеева Ю. Н. Исследования по повышению эффективности очистки производственных сточных вод ТОО «Казцинк»// автореф. дис.... канд. техн. наук. Алматы. – 2010 г.
- 6 Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды Республики Казахстан // вып. №7(249), июль 2020. Стр 29. / [http://https://www.kazhydromet.kz/uploads/calendar/5/jule\\_file/5f3bca7b3e451byull-rk\\_iyul\\_2020.pdf](http://https://www.kazhydromet.kz/uploads/calendar/5/jule_file/5f3bca7b3e451byull-rk_iyul_2020.pdf) (20.03.2023).
- 7 Christie C.C. Metals from electroplating sludge // Trans. Inst. Met.Finish. – 1991. – № 2. – P. 2-6.
- 8 Polljr G.H. From industrial by product compounds // Products Finishing. – 1990. – № 10. – P. 478-482.
- 9 Малкин В.П. Технологические аспекты очистки промстоков, содержащих ионы тяжелых металлов. – Иркутск: ИГУ, 1991. – 63 с.
- 10 Найденко В.В., Губанов Л.Н. Очистка и утилизация промышленных стоков. – Н. Новгород: ДЕКОМ, 1999. – 368 с.
- 11 Алибяков С.Я., Фоминых В.В. Экологические технологии: интенсификация процесса очистки сточных вод от ионов никеля // Инженерная экология. – 2003. – № 3. – С. 55-58.
- 12 Глушко Е.В., Радовенчик В.М., Радовенчик Я.В. Малоотходная ионообменная технология очистки гальваносточков от ионов цинка // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 5. – С. 60–63.
- 13 Каратаев О.Р., Шамсутдинова З.Р., Хафизов И.И. Очистка сточных вод электрохимическими методами // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – №22. – С. 21-23.
- 14 Варламова С.И., Климов Е.С. Экологическая безопасность предприятий машиностроения (Обзор современного состояния проблемы) // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2005. – № 2. – С. 163–168.
- 15 Babel S., Kurniawan T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review // J. Hazard. Mater. –2003. – Vol. 97. –№ 1-3. – P. 219-243.

16 Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. *Activated Carbon* // Elsevier Science, Oxford. – 2006. – P. 554.

17 Dias J. M., Alvim-Ferraz M. C. M., Almeida M. F., Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review // *J. Environ. Manag.* – 2007. – Vol. 85. – № 4. – P. 833-846.

18 Kundu A., Redzwan G., Sahu J. N., Mukherjee S., Gupta B. S., Hashim M. A. Hexavalent chromium adsorption by a novel activated carbon prepared by microwave activation // *Bio Resources.* – 2014. – Vol. 9. – №1. – P. 1498-1518.

19 Jones M.B., Walsh M. *Miscanthus for energy and fibre. – Origins and Taxonomy of Miscanthus*// James & James Publishers, London. – 2001. – P. 2-9.

20 Nsanganwimana F., Pourrut B., Mench M., Douay F. Suitability of *Miscanthus* species for managing inorganic and organic contaminated land and restoring ecosystem services. A review // *Journal of Environmental Management.* – 2014. – Vol. 143. – P. 123-134.

21 Pidlisnyuk B., Erickson L., Kharchenko S., Stefanovska T. Sustainable Land Management: Growing *Miscanthus* in Soils Contaminated with Heavy Metals // *Journal of Environmental Protection, Special Issue in Environmental Remediation.* – 2014. – Vol. 5. – P. 723-730.

22 Pidlisnyuk V.V., Soloshich I.A. Bioenergy as a perspective direction for implementation sustainability// In a Book: *Socioeconomic and Environmental aspects of sustainable development.* Marie Heskova a kol., Vysoka Skola Evropskych Studii, Ceske Budejovice: Czech Republic – 2013. – P. 191-195.

23 *New Phytotechnology for Cleaning Contaminated Military Sites. Project of NATO G 4687.*

24 Сарсенбаев М.Х., Баженов М.Г., Жанабаева Ж.А. Современные пути управления водными ресурсами// *Вестник КазНУ. Серия географическая.* Т.37 № 2. – 2013

25 Нургалиев Д. Водная дилемма// *Казахстанская правда.* – 2013 г. – 27 декабря. С.7/[http://elib.kstu.kz/lib/page/6/?e\\_kls=%D0%A0%D0%B5%D1%81%D1%83%D1%80%D1%81%D1%8B&e\\_viewdb=ТЕМАТ](http://elib.kstu.kz/lib/page/6/?e_kls=%D0%A0%D0%B5%D1%81%D1%83%D1%80%D1%81%D1%8B&e_viewdb=ТЕМАТ) (20.03.2023).

26 В Восточном Казахстане нашли источники загрязнения Бухтарминского водохранилища// *Today.kz* - 2015. / <http://oskemen.info/12371-v-vostochnom-kazahstane-nashli-istochniki-zagryazneniya-buhtarminskogo-vodohranilischa.html> (20.03.2023).

27 Остроумова Л.П., Шапов, А.П. Актуальные проблемы гидрометеорологии озера Балхаш и Прибалхашья - СПб.: Гидрометеиздат, – 1995. – 269 с.

28 Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды бассейна реки Нуры// Вып. 5. – Астана. 2015г. / <https://dropdoc.ru/doc/949005/> (20.03.2023).

29 Woszczyk M., Sychalski W., Boluspaeva L. Trace metal (Cd, Cu, Pb, Zn) fractionation in urban-industrial soils of Ust-Kamenogorsk (Oskemen), Kazakhstan-

implications for the assessment of environmental quality. // Environ Monit Assess. – 2018. – №190: 362. –Р.16.

30 Валеев Т.К., Сулейманов Р.А., Егорова Н.Н. Материалы эколого-гигиенических исследований качества водных объектов на территориях горнорудного района // Вода: Химия и экология. – 2015. – № 3. – С.30–33.

31 Галямова Г.К., Зайцев В.Ф., Волкова И.В. Цинк в почвах города Усть-Каменогорска // География и геоэкология Юг России. –2013. – № 2. –С. 114-119.

32 Гончарук Е.И. Состояние воды открытых водоемов на техногенной зоне. // Коммунальная гигиена. – 2006. – № 1. – С.440.

33 Батралина Н.Ж. Состояние водных ресурсов Восточно-Казахстанской области // Гигиена труда и медицинская экология. – 2016. – Т. 53. – №4. – С. 34-40.

34 Каратаев М.А. Современная экологическая ситуация и обеспечение устойчивого развития Рудно-Алтайской природнохозяйственной системы // Науки о земле. Всероссийский журнал научных публикаций. – 2011. – Т. 4. – №3. – С. 83-87.

35 Информация по управлению рисками природных и техногенных / антропогенных опасностей в Республике Казахстан. <https://cesdrr.org/uploads/projects/2.42.%20%D0%9A%D0%B0%D0%B7%D0%B0%D1%85%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%BD%20-%20%D0%A3%D0%BF%D1%80%D0%B0%D0%B2%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5%20%D1%80%D0%B8%D1%81%D0%BA%D0%B0%D0%BC%D0%B8%20%20%D0%B8%20%D0%9E%D0%B1%D0%B7%D0%BE%D1%80.pdf> (20.04.2023).

36 Кенжебеков Н. Приоритеты развития промышленности Карагандинской области // Вестник Киевского национального университета им. Т.Шевченко. Экономика. – 2012. – №143. – С.37-40.

37 Качество поверхностных вод на территории Республики Казахстан за 2015 год (обзор водного компонента информационного бюллетеня Департамента экологического мониторинга РГП «Казгидромет» «О состоянии окружающей среды Республики Казахстан за 2015 год») // Астана. – 2015. – С.131

38 Боровая Н. Спасти уникальное озеро. Стремительно мелеет казахстанский Балхаш// «Экспресс К». - 2005. - №186. – С.1584.

39 Анурьева А.Н., Лопарёва Т.Я. Биокумуляция микроэлементов бентосными организмами и их миграция в биоте озеро Балхаш // Вестник Астраханского государственного технического университета. Серия: Рыбное хозяйство. – 2015. – №1. – С. 86-92.

40 Лопарёва Т.Я., Шарипова О.А., Петрушенко Л.В. Уровень накопления токсикантов в мышечной ткани рыб в водных бассейнах Республики Казахстан // Вестник АГТУ Сер: Рыбное хозяйство. – 2016. – № 2. – С.115-121

41 Бейсенова А., Шилдебаев Ж. Экология - 2-е изд., перераб., доп. - Алматы: Мектеп, 2009. - 176 с.



- 42 Какимжанов З.Х. Экономическая и социальная география Казахстана. - Алматы, Атамұра. – 2007.
- 43 Shehata S., Bard S. Growth response of *Scenedesmus* to different concentrations of copper, cadmium, nickel, zinc and lead // *Environ Int.* – 1980. – Vol. 4. – № 5-6. – P. 431-434.
- 44 Celik A., Demirbas A., Removal of heavy metal ions from aqueous solutions via adsorption onto modified lignin from pulping wastes // *Energy Sources.* – 2005. – Vol.27. – P. 1167-1177
- 45 Friedman M., Waiss A.C. Mercury uptake by selected agricultural products and by-products // *Environ. Sci. Technol.* – 1972. – Vol. 6. – P.457-458.
- 46 Kjellstrom T., Shiroishi K., Erwin P. E. Urinary beta.sub 2-microglobulin excretion among people exposed to cadmium in the general environment // *Environ. Res.* – 1977. – V.13. – P. 318-344.
- 47 Анзельм К.А. Наблюдение за наличием тяжелых металлов в пахотном горизонте орошаемых сероземов Южного Казахстана // *Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии.* – 2012. – №.1. – С. 142-145
- 48 Гайсина Л. А., Фазлутдинова А. И., Кабиров Р. Р. Популяционная альгология: Уфа. – 2008. – 152 с.
- 49 Swideraka-Droz V. On the manifold role of lime coagulation// 5 *Miedzunar. konf.* – Krakow. – 1989. – P. 159-165.
- 50 Akpor O. B., Muchie M. Remediation of heavy metals in drinking water and wastewater treatment systems: Process and applications//*International Journal of the Physical Sciences.* – 2010. – Vol.5. – № 12. – P.1807-1817
- 51 Гудкова Н.Н., Корнякова Л.Н. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и цветных металлов карбонатом кальция// *Соверш. инж. Оборуд. Зданий и сооруж. / Челябинский государственный технический университет.* – Челябинск. – 1990. – С.104-112.
- 52 Соложенкин П.М. Состояние и проблемы очистки сточных вод с применением эффекта макрогальвано пары// *научные и технические аспекты охраны окружающей среды: Обзорная информация.* – М.: ВИНТИ, - 2002. – Вып. 2. – С. 51-107.
- 53 Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов Н.М. Технология электрохимической обработки воды. – Л.: Стройиздат, 1987.
- 54 Евилевич А.З., Евилевич М.А. Утилизация осадков сточных вод. – Л.: Стройиздат, 1988. – 247 с.
- 55 Туровский И.С. Обработка осадков сточных вод. – М.: Стройиздат, 1988. – 257 с.
- 56 Бабков В.В., Закиров Д.М., Чулков А.Н. Утилизация осадков сточных вод гальванических производств. – М.: Руда и металлы, 2003. – 272 с.
- 57 Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. – М.: Стройиздат, 1990. – 352 с.
- 58 Буракаева А.Д., Русанов А.М., Лантух В.П. Роль микроорганизмов в очистке сточных вод от тяжелых металлов// *методическое пособие.* – Оренбург: ОГУ. 1999. – 54 с.

- 59 Rajamani S., Siripornadulsil S., Falcao V., Torres M., Colepicolo P., Sayre R. Phytoremediation of Heavy Metals Using Transgenic Microalgae // *Advances in Experimental Medicine and Biology*. – 2007. - Vol. 616 – P. 99-109.
- 60 Pickhardt P.C., Fisher N.S. Accumulation of inorganic and methylmercury by freshwater phytoplankton in two contrasting water bodies // *Environ Sci. Technol.* -2007.-Vol. 41- P. 125–131.
- 61 Van Roy S., Vanbroekhoven K., Dejonghe W., Diels L. Immobilization of heavy metals in the saturated zone by sorption and in situ bioprecipitation processes// *Hydrometallurgy*. – 2006. – Vol.83, Iss.1–4. – P.195–203.
- 62 Chekroun K.B., Baghour M. The role of algae in phytoremediation of heavy metals: A review // *J. Mater. Environ. Sci.* –2013. - Vol.4. - P. 873-880.
- 63 Барак К., Бебен Ж., Бернар Ж. и др. Технические записки по проблемам воды: Пер. с англ. / Под ред. Т.А. Карюхиной, И.Н. Чурбановой. – М.: Стройиздат, 1983. – 997 с.
- 64 Дашибалова Л.Д. Интенсификация биологической очистки хозяйственно-бытовых сточных вод с использованием биосорбционного фильтрования на природных цеолитах: Автореф. дис....канд. техн. наук. – Иркутск, 2000. – 24 с.
- 65 Nadeem R., Hanif M., Shaheen F. et al. Physical and chemical modification of distillery sludge for Pb (II) biosorption // *J. Hazard. Matter.* – 2008. – Vol. 150. – P. 335–342.
- 66 Padmavathy V. Biosorption of nickel (II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies // *Bioresource. Technol.* – 2008. – Vol. 99. – P. 3100–3109.
- 67 Akhtar N., Iqbal M., Zafar S., Iqbal J. Biosorption characteristics of unicellular green alga *Chlorella sorokiniana* immobilized in loofa sponge for removal of Cr(III) // *J. Environ. Sci.* – 2008. – Vol. 20. – P. 231–39.
- 68 Apiratikul R., Pavasant P. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera* // *Bioresource. Technol.* – 2008. – Vol. 99. – P. 2766–2777.
- 69 Чиркст Д.Э. Сорбция железа (2+) железомарганцевыми конкрециями // *Журнал прикладной химии*. – 2005. – Т. 78. – Вып. 4. – С. 599–605.
- 70 Mohan D., Chander S., Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using ligniteda low cost sorbent // *J. Hazard. Mater.* -2006.-Vol. 137.- P.1545-1553.
- 71 Apiratikul R., Pavasant P. Sorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$  using modified zeolite from coal fly ash// *Chem. Eng. J.*-2008.-Vol. 144.-P. 245-258.
- 72 Nitin W. Ingole, Vidya N. Patil Cadmium removal from aqueous solution by modified low cost adsorbants // *Urban Water Journal.*-2013.-Vol.3.-P.17-26
- 73 Скитер Н. А. Природные модифицированные сорбенты для деманганизации и обезжелезивания подземных вод: Автореф. дис.... канд. техн. наук. – Новосибирск, 2004. – 24 с.

- 74 Salman T., Temel F.A., Turan N.G. and Ardali Y. Adsorption of Pb (II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature// *Colloid Surf.* – 2009. – Vol. 339. – P.159-166.
- 75 Lu A., Zhong S., Chen J., Shi J., Tang J., Lu X. Removal of Cr (VI) and Cr (III) from aqueous solutions and industrial wastewaters by natural clinopyrrhotite// *Environ. Sci. Technol.* – 2006. – Vol. 40. – P. 3064-3069.
- 76 Khler S. J., Cubillas P., Rodríguez-Blanco J. D., Bauer C., Prieto M. Removal of cadmium from wastewaters by aragonite shells and the influence of other divalent cations// *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – Vol.41. – P.112-118.
- 77 Al-Jlil S.A., Alsewailem F.D. Saudi Arabian clays for lead removal in waste-water // *Appl. Clay Sci.* – 2009. – Vol. 42. – P. 671-674.
- 78 Gu X.Y., Evans L.J. Surface complexation modelling of Cd (II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite// *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2008. – Vol.72. – P. 267-276.
- 79 Годымчук А. Ю. Технология изготовления карбонатных сорбентов для очистки воды от катионов тяжелых металлов: Автореф. дис....канд. техн. наук. – Томск, 2003. – 24 с.
- 80 Wingenfelder U., Furrer G., Schulin R. Sorption of antimonite by HDTMA-modified zeolites // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2006. – Vol. 95. – P. 265–271.
- 81 Wang Y., Lin F., Pang W. Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite // *J. Hazard. Matter.* – 2007. – Vol. 142. – P. 160-164.
- 82 Chutia P., Kato S., Kojima T., Satokawa S. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites // *J. Hazard. Matter.* – 2009. – Vol. 162. – P. 440–447.
- 83 Chutia P., Kato S., Kojima T., Satokawa S. Adsorption of As (V) on surfactant-modified natural zeolites // *J. Hazard. Matter.* – 2009. – Vol. 162. – P. 204–211.
- 84 Adebawale K.O., Unuabonah I.E., Olu-Owolabi B.I. Adsorption of some heavy metal ions on sulfate- and phosphate-modified kaolin // *Applied Clay Science.* – 2005. – Vol. 30. – P.145–148.
- 85 Al-Degs Y., Khraisheh M.A., Tutunji M.F. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite // *Water Research.* – 2001. – Vol. 35. – № 15. – P. 3724–3728.
- 86 Khraisheh M.A., Al-Gouty M.A., Allen S.J., Ahmad M.A. The Effect of pH, Temperature, and Molecular Size on the Removal of Dyes from Textile Effluent Using Manganese Oxides-Modified Diatomite // *Water Environment Research.* – 2004. – Vol. 76. – № 7. – P. 2655-2663.
- 87 Луценко М.М. Совершенствование технологии очистки стоков гальванических производств от ионов меди и никеля: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – С.– Пб., 2004. – 20 с.
- 88 Wan Ngah, S.W., Hanafiah, M.A. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. // *Bioresour. Technol.* – 2008. – Vol.99. – P. 3935-3948.

- 89 Nitin W. Ingole, Vidya N. Patil Cadmium removal from aqueous solution by modified low cost adsorbents // *Urban Water Journal*. – 2013. – Vol.3. – P.17-26
- 90 O'zer A., O'zer D., O'zer A., The adsorption of copper (II) ions onto dehydrated wheat bran (DWB): determination of equilibrium and thermodynamic parameters // *Process Biochem*. – 2004. – Vol.39. – P. 2183-2191.
- 91 Галимова Р.З., Шайхиев И.Г., Камалова Н.А., Свергузова С.В. Влияние рН среды на протекание процессов адсорбции ионов меди, никеля и цинка иголками лиственницы сибирской (*Larix Sibirica*)// Сорбционные и хроматографические процессы. – 2020. – Т. 20. – № 3. – С. 400-407.
- 92 Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals// *Water Res.*-1999.-Vol. 33.-P. 2469–2479.
- 93 Hashem A., Abdel-Halim E.S., El-Tahlawy K.F., Hebeish A., Enhancement of adsorption of Co (II) and Ni (II) ions onto peanut hulls through esterification using citric acid// *Adsorp. Sci. Technol.*-2005.-Vol. 23.-P.367–380.
- 94 Hashem A., Akasha R.A., Ghith A., Hussein D.A. Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: A review. *Energy Edu. Sci. Technol.* –2005. –Vol. 19. –P. 69–86.
- 95 Sud D., Mahajan G., Kaurv M. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review // *Bioresource Technology*. – 2008. – Vol. 99. – P. 6017-6027.
- 96 Lewandowski I., Clifton-Brown J.C., Scurlock J.M., Huisman W. *Miscanthus*: European experience with a novel energy crop // *Biomass Bioenergy*. – 2000. – Vol.19. – P.209-27.
- 97 Baker A.J., McGrath S.P., Reeves R.D. Metal hyperaccumulator plants: a review of the ecology and physiology of a biochemical resource for phytoremediation of metal polluted soils // *Phytoremediation Contamin. Soil Water*. – 2000. – Vol. 85. – P. 85-107.
- 98 Zub H.V., Brancourt-Hulmel M. Agronomic and physiological performances of different species of *Miscanthus*. A major energy crop. A review// *Agron. Sustain. Dev*. – 2010. – Vol.2. – №.30, – P.201-214.
- 99 В России начались исследования в области энергетической травы. [Http://www.vashsad.ua/news/events/show/32/](http://www.vashsad.ua/news/events/show/32/) (20.04.2023)
- 100 Baxter X.C., Darvell L.I., Jones J.M., Barraclough T., Yates N.E., Shield I. *Miscanthus* combustion properties and variations with // *Miscanthus agronomy*. – 2014. – Vol.117. – P. 851-869.
- 101 Smith A. M., Whittaker C., Shield I., Ross A. B. The potential for production of high-quality bio-coal from early harvested *Miscanthus* by hydrothermal carbonisation// *Fuel*. – 2018. – Vol.220. – P.546-557.
- 102 Michel R., Mischler N., Azambre B., Finqueneisel G., Machnikowski J., Rutkowski P., Weber J. V. *Miscanthus* × *Giganteus* straw and pellets as sustainable fuels and raw material for activated carbon// *Environmental Chemistry Letters*. – 2006. – Vol. 4. – P.185-189.
- 103 Doczekalska B., Bartkowiak M., Waliszewska B., Orszulak G., Ceraży-Waliszewska J., Pniewski T. Characterization of chemically activated carbons

prepared from miscanthus and switchgrass biomass // Materials. – 2020. – Vol. 13. – P.7

104 Minkova V., Razvigorova M., Bjornbom E., Zanzi R., Budinova T., Petrov N. Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass // Fuel Processing Technology. – 2001. – Vol.70. – №1. – P.53-61.

105 Houben D., Sonnet P., Cornelis J.T. Biochar from Miscanthus: a potential silicon fertilizer // Plant and Soil. – 2013. – Vol.374. – № 1-2. – P. 871-882.

106 Khelfa A., Sharypov V., Fingueneisel G., Weber, J. V. Catalytic pyrolysis and gasification of Miscanthus Giganteus: Haematite ( $Fe_2O_3$ ) a versatile catalyst // Journal of Analytical and Applied Pyrolysi. – 2009. – Vol. 84. – № 1. – P. 84-88.

107 Pogrzeba M., Krzyzak J., Sas-Nowosielska A. Environmental hazards related to Miscanthus x giganteus cultivation on heavy metal contaminated soil // Proceedings of the 16th International Conference on Heavy Metals in the Environment. – 2013. – Vol.1. – P.1-4.

108 Kilpatrick L.A. Sustainable growth of Miscanthus on marginal lands amended with flue gas desulfurization gypsum and sewage biosolids // Paper. 2012. N 12-133766124, ASABE. – P. 37.

109 Lord R., Atkinson J., Lane A., Scurlock J., Street G. Biomass, remediation, re generation (BioReGen Life Project): reusing brownfield sites for renewable energy crops // GeoCongress. – 2008. – Vol. 177. – P. 527-534.

110 Heaton E.A., Dohleman F.G., Miguez A.F., Juvik J.A., Lozovaya V., Widholm J., Zabolina O.A., Mcisaac G.F., David M.B., Voigt T.B., Boersma N.N., Long S.P. Miscanthus: a promising biomass crop // Advances in Botanical Research. – 2010. – Vol. 56. – P. 75-137.

111 Нуржанова А.А., Пидлинюк В., Муратова А.Ю., Бержанова Р.Ж., Абит К., Нурмагамбетова А., Нуржанов Ч., Мукашева Т.Д., Бектилеуова Н.К. Фиторемедиация загрязненных металлами почв с помощью биоэнергетического вида miscanthus x giganteus // Вестник КазНУ. Серия экологическая. – 2018. – Т. 56. – №3. – С.32-45.

112 ТОО «ARG Group». Производство активированного угля, в том числе из отходов деятельности сельского хозяйства Республики Казахстан. г. Алматы. -2017 г.

[Http://atameken.kz/uploads/content/files/%D0%90%D1%82%D0%B0%D0%BC%D0%B5%D0%BA%D0%B5%D0%BD\\_%20%D0%9C%D0%98-2017\\_%20%D0%9F%D1%80%D0%BE%D0%B8%D0%B7%D0%B2%D0%BE%D0%B4%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE%20%D0%B0%D0%BA%D1%82%D0%B8%D0%B2%D0%B8%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%BD%D0%BE%D0%B3%D0%BE%20%D1%83%D0%B3%D0%BB%D1%8F.pdf](http://atameken.kz/uploads/content/files/%D0%90%D1%82%D0%B0%D0%BC%D0%B5%D0%BA%D0%B5%D0%BD_%20%D0%9C%D0%98-2017_%20%D0%9F%D1%80%D0%BE%D0%B8%D0%B7%D0%B2%D0%BE%D0%B4%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE%20%D0%B0%D0%BA%D1%82%D0%B8%D0%B2%D0%B8%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%BD%D0%BE%D0%B3%D0%BE%20%D1%83%D0%B3%D0%BB%D1%8F.pdf)  
(20.04.2023)

113 Пимнева Л.А., Загорская А.А. Использование активированного угля для интенсификации процессов очистки природных вод Тюменского региона // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6; <https://science-education.ru/ru/article/view?id=16639> (20.04.2023)

114 Соколов А.Ю., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А. Адсорбция марганца на активированных углях, полученных карбонизацией саксаула // 5 Беремжановский Международный съезд по химии, Вестник КазНУ, С. хим., Алматы. – №4(44). – 2006. – С.117-120.

115 Валинурова Э.Р., Гимаева А.Р., Кудашева Ф.Х. Исследование процесса сорбции ионов хрома (III) и хрома (VI) из воды активированными углеродными адсорбентами // Вестник Башкирского университета. – 2009. – Т.14. – Вып.12. – С. 385-388.

116 Веприкова Е.В. Очистка воды от тяжелых металлов и гуминовых веществ сорбентами, полученными из сырья Красноярского края: на примере луба коры березы и бурого угля: Автореф. дис.... канд. техн. наук. Красноярск, 2007.

117 Bae W, Kim J, Chung J. Production of granular activated carbon from food-processing wastes (walnut shells and jujube seeds) and its adsorptive properties// J. Air Waste Manage. Assoc. – 2014. – Vol.64. – P.879-886.

118 Ioannidou O, Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: a review // Renew. Sustain. Energy Rev. 2007. – Vol. 9. – № 11. – P.1966-2005.

119 Laine J, Calafat A, Labady M. Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid // Carbon. – 1989. – Vol. 27. – P. 191-195.

120 Laine J., Yunes S. Effect of the preparation method on the pore size distribution of activated carbon from coconut shell // Carbon. – 1992. – Vol. 30. – P. 601-604.

121 Boopathy R., Karthikeyan S. Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies // Env. Sci Pollut Res. – 2013. – Vol.20. – P.533-542.

122 Noor A.B., Nawi M.A. Textural characteristics of activated carbons prepared from oil palm shells activated with  $ZnCl_2$  and pyrolysis under nitrogen and carbon dioxide // Journal of Physical Science. – 2008. – Vol.19. – №2. – P. 93-104.

123 Lopez M., Labady M., Laine J. Preparation of activated carbon from wood monolith// Carbon. – 1996. – Vol.34. №6. – P. 825-827.

124 Hayashi J., Kazehaya A., Muroyama K., Watkinson A. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation // Carbon. – 2000. – Vol. 38. №13. – P.1873-1878.

125 Janos P, Coskun S. Removal of basic (Methylene Blue) and acid (Egacid Orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings // Bioresour. Technol. – 2009. – Vol.100. – P.1450-1453.

126 Phan N.H., Rio S., Faur C., Le Coq L., Le Cloirec P., Nguyen T.H. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications // Carbon. – 2006. – Vol. 44. – №12. – P.2569-2577.

127 Giraldo L., Moreno-Piraján J.C. Pb<sup>2+</sup> adsorption from aqueous solutions on activated carbons obtained from lignocellulosic residues //Brazilian Journal of Chemical Engineering – 2008. – Vol. 25. – №1. – P. 143-151.

128 Yang J, Qiu K. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal//Chemical Engineering Journal. – 2010. – Vol.165. – P.209-217.

129 Jonglertjanya W. Biosorption of Lead (II) and Copper (II) from Aqueous // Chiang Mai J. Sci. – 2008. – Vol.35. № 1. – P. 69-81.

130 Alvarez J., Lopez G., Amutio M., Bilbao J., Olazar M. Upgrading the rice husk char obtained by flash pyrolysis for the production of amorphous silica and high-quality activated carbon // Bioresour. Technol. – 2014. – Vol.170. – P.132-137.

131 Rahman M.M., Bari Q.H., Mohammad N., Ahsan A., Sobuz H.R., Uddin M.A. Characterization of rice husk carbon produced through simple technology// Adv. Mater. Sci. Appl. – 2013. Vol.2. №1. – P.25-30.

132 Kini S.M, Saidutta M.B, Murty R.V, Kadoli S.V. Adsorption of basic dye from aqueous solution using HCl treated saw dust (*Lagerstroemia microcarpa*): kinetic, modeling of equilibrium, thermodynamic //INDIA. International Research Journal of Environment Sciences. – 2015. –Vol.2. № 8. –P.6-16.

133 Teng H., Wang S.C. Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation // Carbon. – 2000. – Vol.38. – № 6. – P.817-824.

134 Hsu L.Y., Teng H. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal // Fuel Processing Technology. – 2000. – Vol.64. №1-3. – P. 155-166.

135 Болотов А.В., Машкина С.В. Актуальность производства активированного угля в Республике Казахстан // Сборник тезисов международной научно-практической конференции «Экологическая безопасность урбанизированных территорий в условиях устойчивого развития». – Астана, – 2007. – С. 215-216.

136 Dabrowski A., Podkościelny P., Hubicki Z., Barczak M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon: A Critical Review // Chemosphere. – 2005. – Vol.58. №8. – P.1049-70.

137 Zarifah M.S. To produce the activated carbon from matured palm kernel shell. Bachelor Thesis, Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering, Universiti Malaysia Pahang, Malaysia; – 2010.

138 Mohammed M.A., Shitu A., Tadda M.A., Ngabura M. Utilization of various agricultural waste materials in the treatment of industrial wastewater containing heavy metals: a review// Int. Res. J. Environ. Sci. – 2014. – Vol. 3. – № 3. – P. 62-71.

139 Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 132 с. С 10-11.

140 Nauryzbaev M.K., Abit K.E. Determination of the physicochemical characteristics of new activated carbon from miscanthus straw//7th International and

Development patterns in technical and natural sciences. Vienna: Premier publishing, 20 June, – 2019. – P. 47-50.

141 Foo K.Y., Hameed B.H. The environmental applications of activated carbon/zeolite composite materials// *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2011. –Vol.162. – № (1-2). – P.22-28.

142 Chowdhury Z.Z., Zain S.M., Khan R.A., Ahmad A.A., Islam M.S., Araminiya A. Application of central composite design for preparation of Kenaf fiber based activated carbon for adsorption of manganese (II) ion // *African J. Bus. Manag.* – 2011. – Vol.6. № 31. – P.7191-7202.

143 Carlson L., Abit K. Comparison of Selected Procedures for Generating Activated Carbon with Special Focus on Miscanthus Straw as a Sustainable Raw Material // *Measuring and Understanding Complex Phenomena.* Springer, Cham. 2021

144 Abdullah A.H., Kassim A., Zainal Z., Hussien M.Z., Kuang D., Wooi O.S. Preparation and characterization of activated carbon from Gelam wood bark (*Melaleuca cajuputi*) // *Malaysian J. Anal. Sci.* – 2001. – Vol.7. – № 1. – P.65-68.

145 Bruggemann R., Carlsen L. Partial order in environmental sciences and chemistry. Berlin: Springer. – 2006. – P. 406.

146 Bruggemann R., Munzer B. A graph-theoretical tool for priority setting of chemicals// *Chemosphere.* – 1993. – №27. – P.1729-1736.

147 Halfon E., Reggiani M. G. On ranking chemicals for environmental hazard// *Environmental Science and Technology.* – 1986. – № 20. – P.1173-1179.

148 Bruggemann R., Patil G. P. Ranking and prioritization for multi-indicator systems – Introduction to partial order applications. New York: Springer. – 2011. 13 p.

149 Bublely R., Dyer M. Faster random generation of linear extensions. *Discrete Mathematics.* – 1999. –№ 201. – P.81-88.

150 Bruggemann R., Sorensen P. B., Lerche D., Carlsen L. Estimation of averaged ranks by a local partial order model. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences.* – 2004. – №44. – P.618-625.

151 De Loof K., De Meyer H., De Baets B. Exploiting the lattice of ideals representation of a Poset. *Fundamenta Informaticae.* – 2006. – № 71. – P. 309-321.

152 Bruggemann R., Carlsen L. An improved estimation of averaged ranks of partially orders. *MATCH – Communications in Mathematical and in Computer Chemistry.* – 2011. – № 65. – P.383-414.

153 Bruggemann R., Annoni P. Average heights in partially ordered sets. *MATCH – Communications in Mathematical and in Computer Chemistry.* – 2014. – № 71. – P.117-142.

154 Bruggemann R., Carlsen L., Voigt K., Wieland R. PyHasse software for partial order analysis: Scientific background and description of selected modules. In R. Bruggemann, L.Carlsen, J. Wittmann. Multi-indicator systems and modelling in partial order// Springer: New York. – 2014. – P.389-423.



155 Bruggemann R., Voigt K. A new tool to analyze partially ordered sets - application, ranking of polychlorinated biphenyls and alkanes/alkenes in river main, Germany. MATCH – Communications in Mathematical and in Computer Chemistry. – 2011. – №66. – P.231-251.

156 Bruggemann R., Halfon E., Welzl G., Voigt K., Steinberg C. Applying the concept of partially ordered sets on the ranking of near-shore sediments by a battery of tests. Journal of Chemical Information and Computer Sciences. – 2001. – № 41. – P. 918-925.

157 Арбуз Г.С. Разработка модифицированных электродов с синергетическим эффектом на основе новых носителей и поливалентных металлов: Дис.... докт. филос. – Алматы, 2017. – 137 с.

158 Zanzi R., Bai X., Capdevila P., Björnbom E. Pyrolysis of biomass in presence of steam for production of activated carbon, liquid and gaseous fuels/ Proc. of 6th World Congress on Chemical Engineering, Melbourne, Australia. – 2001. – P.1-8.

159 Чесноков Н.В., Микова Н.М. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы // J. Of Siberian Federal Univ. – 2014. – Vol. 1, Issue 7. – P. 42-53.

160 Youssef A.M., Hassan A.F., Safan M. Modeling and Characterization of Steam-Activated Carbons Developed from Cotton Stalks // Carbon Letters. – 2013. – Vol. 14, Issue 1. – P. 14-21.

161 Wang B., Gao B., Fang J. Recent advances in engineered biochar productions and applications // Crit Rev Environ Sci Technol. – 2017. – V. 47. – P. 2158-2207.

162 Ваџаoui A., Yaacoubi A., Dahbi A.; Bennouna C., Luu, R.P.T., Maldonado-Hodar F.J., Rivera-Utrilla J., Moreno-Castilla C. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes// Carbon. – 2001. – Vol.39. – P. 425-432.

163 ГОСТ 33625-2015. Уголь древесный. Стандартный метод технического анализа. 6 с.

164 Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)//Pure Appl. Chem. – 2015. – № 89. – P.1051-1069.

165 ГОСТ 33578-2015: Уголь активированный. Стандартный метод определения pH. 6 с.

166 ГОСТ4453-74: Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. 21 с.

167 Ермакова Т.А., Акатьев В.В., Дрючков Е.С., Фомичев В.Т. Адсорбция на поверхности твердого тела: учеб.-метод. пособие для студ. спец. «Судеб. экспертиза», напр. подгот. «Наноинженерия», «Нанотехнологии и микросистемная техника» / Федер. гос. авт. образоват. учреждение высш. образования «Волгогр. гос. ун-т», Ин-т приоритет.технологий, Каф. судеб.

экспертизы и физического материаловедения. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, – 2021. – 32 с.

168 Weber T.W., Chakkravorti R.K. Pore and solid diffusion model for fixedbed adsorbents// *AIChE Journal*. – 1974. – № 20. – P. 228-238.

169 Senthilkumaar S., Varadarajan P.R., Porkodi K., Subbhuraam C.V. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – № 284. – P. 78-82.

170 Chowdhury Z.Z. Preparation, characterization and adsorption studies of heavy metals onto activated adsorbent materials derived from agricultural residues// PhD thesis. Kuala Lumpur. 2003.

171 Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Москва, «Высшая школа». 1971, 264 с.

172 Репкин Н.М., Леванова С.В., Дружинина Ю.А. Методы обработки результатов химического эксперимента: учеб. пособие /Самара: Самар. гос. техн. ун-т. – 2012. – 107 с.

173 Abit K., Nurzhanova A. Fitoremediation of military soil contaminated by heavy metals and organochlorine pesticides using miscanthus // *Comm. Appl. Biol. Sci, Ghent University*. – 2017. – № 82/2. – P. 61-68.

174 Әбіт К.Е., Наурызбаев М.К. Исследование сорбции ионов тяжелых металлов активированными углями на основе мискантуса// *Вестник КазНУТУ, Алматы*, – 2019 г. – №4. – Т. 134. – С.558-664.

175 Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review // *Energy and Fuels*. – 2006. – Vol. 20. – P. 848-889.

176 Тарасов Н.И. Пожарная опасность древесины различных пород // *Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация*. – 2008. – № 1. – С. 14-28.

177 Әбіт К.Е., Наурызбаев М.К. Технология получения активированных углей из соломы мискантуса (*Miscanthus x giganteus*)// *Вестник КазНУТУ, Алматы*, – 2018. – №4. – С.217-221.

178 Hodgson E., Lewys-James A., Rao Ravella S., Thomas-Jones S., W. Perkins, J. Gallagher. Optimisation of slow-pyrolysis process conditions to maximise char yield and heavy metal adsorption of biochar produced from different feedstocks// *Bioresour. Technol.* – 2016. – № 214. – P.574-581.

179 ГОСТ 6217-74: Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. 7 с.

180 СТ РК ИСО 17294-2-2006: Качество воды. Применение масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Часть 2. Определение 62 элементов. 21 с.

181 Motsi T., Rowson N.A., Simmons M.J. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite// *Inter J Miner Proc.* – 2009. – Vol. 92. – P. 42–48.

182 Amarasinghe P.K., Williams R.A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater// *Chem. Eng. J.* – 2007. – Vol. 132. – P. 299–309.

183 Alsohaimi I.H., Wabaidur S.M., Kumar M., Khan M.A., Alothman Z.A., Abdalla M.A. Synthesis, characterization of PMDA/TMSPEDA hybrid nano-composite and its applications as an adsorbent for the removal of bivalent heavy metals ions// Chem Eng J. – 2015. – Vol. 270. – P. 9-21.

184 Chattaraj P. K., Sarkar U., Roy D. R. Electrophilicity index. Chemical Reviews. – 2006. – Vol. 106. №. 6. – P. 2065-2090.

185 Adil M. Preparation, modification and characterization of activated carbon for batch adsorption studies on the removal of selected metal ions: M.Sc Thesis. - University Technology, Malaysia. – 2006.

186 Anitha A., Murugalakshmi R., Kohilavani K. Adsorption of copper by activated carbon from thumbai (*Leucus aspera*) leaves/ International Journal of Applied Engineering Research. –2018. –Vol.13, –№ 13. – P. 11035-11040.

187 Darweesh M. A., Elgendy M. Y., Ayad M. I., Ahmed A. M., Elsayed N. M., Hammad W.A. Adsorption isotherm, kinetic, and optimization studies for copper (II) removal from aqueous solutions by banana leaves and derived activated carbon /South African Journal of Chemical Engineering. – 2022. –Vol. 40. – P. 10-20.

188 Byamba-Ochir N., Muratbyek N., Tumen-Ulzii N., Alyeksandr A., Oyunchimeg N. Efficiency of KOH-activated carbon for removal of heavy metal pollution from water// Mongolian Journal of Chemistry. – 2022. – Vol.49. – № 23.– P. 1-8.

189 Loganathan P., Shim W.G., Sounthararajah D.P. Modelling equilibrium adsorption of single, binary, and ternary combinations of Cu, Pb, and Zn onto granular activated carbon// Environ Sci Pollut Res. – 2018. – № 25. – P. 16664-16675.

190 Хамитова К.К. Разработка сорбционной технологии очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых и цветных металлов: Дис.... канд. техн. наук. – Шымкент, 2010. – 115 с.

191 Aldawsari A., Khan M.A., Hameed B.H., Alqadami A.A., Siddiqui M.R., Alothman Z.A. Mercerized mesoporous date pit activated carbon-A novel adsorbent to sequester potentially toxic divalent heavy metals from water//PLoS ONE. –2017. – Vol. 9. –№ 12. – P. 1-17.

192 Taty-Costodes V.C., Fauduet H., Porte C., Ho Y.S. Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust Adsorption on a fixed-bed column// Journal of Hazardous Material. – 2005. – № 123. – P. 135-144.

193 Mohanty K., Das. D., Biswas M.N. Adsorption of phenol from aqueous solution using activated carbon from *Tectona grandis* sawdust by  $ZnCl_2$  activation// Chemical Engineering Journal. – 2005. – № 115. – P.121-131.

194 Kalavathy M, H., Karthikeyan T, Rajgopal S., Miranda L.R. Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto  $H_3PO_4$  activated rubber wood sawdust// Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – № 292. – P. 354-362.

195 Johnson T.A., Jain N., Joshi H.C., Prasad S. Agricultural and agroprocessing wastes as low-cost adsorbent for heavy metal removal from waste

water: A Review// Journal of Scientific and Industrial Research. – 2008. – № 67. – P. 647-658.

196 Mohan D, Singh KP, Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse agricultural waste// Water Res. – 2002. – № 36. – P. 2304–2318.

197 Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Неорганическая химия в реакциях. Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. - М.: 2007. - 637 с.

198 Saka C. BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with  $ZnCl_2$ // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2012. – № 95. – P. 21-24.

199 Laine J., Calafat A., Labady M. Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid// Carbon. – 1989. – № 27. – P. 191-195.

200 Lopez M., Labady M., Laine J. Preparation of activated carbon from wood monolith// Carbon. – 1996. – № 34. – P. 825-827.

201 Laine J., Yunes S. Effect of the preparation method on the pore size distribution of activated carbon from coconut shell// Carbon. – 1992. – № 30. – P. 601-604.

202 Pastor-Villegas J., Valenzuela-Calahorro C., Gomez-Serrano V. Preparation of activated carbon from rockrose char. Influence of activation temperature// Biomass and Bioenergy. – 1994. – № 6. – P. 453-460.

203 Phan N. H., Rio S., Faur C., Le Coq L., Le Cloirec P., Nguyen T. H. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications// Carbon. – 2006. – № 44. – P. 2569-2577.

204 Giraldo L., Moreno-Pirajan, J.  $Pb^{2+}$  adsorption from aqueous solutions on activated carbons obtained from lignocellulosic residues// Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2008. – № 25. – P. 143-151.

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

206 Hsu L., Teng H. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal// Fuel Processing Technology. – 2000. – № 64. – P. 155-166.

207 Teng H., Wang S. Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation// Carbon. – 2000. – № 38. – P. 817-824.

208 Abit K.E., Carlsen L., Nurzhanova A.A., Nauryzbaev M.K. Activated carbons from miscanthus straw for cleaning water bodies in Kazakhstan// Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2019. – № 21. – P. 259–267

209 Ernesti J., Kaiser P. Python-Das umfassende Handbuch/ Bonn: Galileo Press. - 2008. 819 p.

210 Hetland M. L. Beginning Python - From novice to professional. Berkeley: Apress. – 2005. 640 p.

- 211 Langtangen H. P. Python scripting for computational science. Berlin: Springer. – 2008. 750 p.
- 212 Weigend M. Objektorientierte Programmierung mit Python// Bonn: mitp-Verlag. – 2006. 704 p.
- 213 Python. 2015. <https://www.python.org/> (20.04.2023)
- 214 Reddad Z., Gerente C., Andres Y., Le Cloirec P. Mechanisms of Cr (III) and Cr (VI) removal from aqueous solutions by sugar beet pulp// Environmental Technology. – 2003. – № 24. – P.257-264.
- 215 Nurzhanova A., Pidlisnyuk V., Abit K., Nurzhanov C., Kenessov B., Stefanovska T., Ericson L. Comparative assessment of using Miscanthus × giganteus for remediation of soils contaminated by heavy metals: A case of military and mining sites// Environmental Science and Pollution Research. – 2019. – № 26. – P. 13320-13333.
- 216 Antoszczyszyn T., Michalska A. The potential risk of environmental contamination by mercury contained in Polish coal mining waste// Journal of Sustainable Mining. – 2016. – № 15. – P.191-196.
- 217 Активированный уголь: производство в вертикальных автоматических печахLU-E6B-2500 [https://asia-business.ru/torg/mini-factory/coal/activated/activated\\_2498.html](https://asia-business.ru/torg/mini-factory/coal/activated/activated_2498.html)