

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНСТИТУТ ФАРМАЦИИ, ХИМИИ И БИОЛОГИИ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА И
АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД
ХВОРОСТЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Магистерская диссертация
обучающегося по направлению подготовки 04.04.01 Химия
очной формы обучения, группы 11001740
Пантелеевой Яны Александровны

Научный руководитель:
д.т.н., профессор
Везенцев А.И.

Рецензент:
д.т.н., профессор
Старостина И.В..

БЕЛГОРОД 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 4 |
| 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР..... | 7 |
| 1.1.Методы очистки сточных вод..... | 7 |
| 1.2 Глины и мергели Хворостянского месторождения | 18 |
| 1.3 Новый вид минерального сырья Поддубенского участка Хворостянского месторождения | 19 |
| 1.4 Карбосил полученный путем пиролиза из рисовой шелухи | 28 |
| 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЕ..... | 31 |
| 2.1 Объекты исследования | 31 |
| 2.2 Методы исследования..... | 31 |
| 2.2.1 Определение химического состава горных пород | 31 |
| 2.2.2 Определение минералогического состава э горных пород | 31 |
| 2.2.3 Определение гранулометрического состава горных | 32 |
| 2.2.4 Определение адсорбционной способности экспериментальных сорбентов по отношению к ионам Fe^{3+} | 33 |
| 2.2.5 Определение поглотительной способности экспериментальных сорбентов по отношению к ионам Ni^{2+} | 36 |
| 2.2.6 Определение поглотительной способности экспериментального сорбента по отношению к метиленовому голубому | 41 |
| 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ..... | 46 |
| 3.1 Изучение вещественного состава экспериментального образца горных пород | 46 |
| 3.1.1 Результаты определения химического состава экспериментального образца горной породы | 46 |
| 3.1.2 Результаты изучения минералогического состава образца горной породы..... | 47 |
| 3.1.3 Результаты определения гранулометрического состава экспериментального образца горной породы..... | 49 |

| | |
|---|----|
| 3.1.4 Структурно-морфологические характеристики экспериментального образца горной породы..... | 50 |
| 3.2 Адсорбция ионов Fe^{3+} экспериментальными адсорбентами | 52 |
| 3.3 Адсорбция ионов Ni^{2+} экспериментальными адсорбентами..... | 55 |
| 3.4 Адсорбция органических красителей экспериментальными адсорбентами..... | 63 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 69 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ..... | 71 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ | 77 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ А..... | 78 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ Б..... | 82 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ Г..... | 92 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ Д..... | 97 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Сегодня человечество стоит перед лицом серьезного глобального кризиса водных ресурсов – один миллиард человек во всем мире не имеет доступа к чистой питьевой воде, а более 2-х млрд человек не располагают достаточным количеством систем очистки воды, что является главной причиной заболеваний, вызываемых употреблением воды, которая не соответствует санитарным стандартам. В России, хотя она и обладает самым крупным на Земле хранилищем пресной воды – озером Байкал, которое способно удовлетворять потребности в питьевой воде 1,5 млрд человек, в ряде регионов существуют трудности в водообеспечении населения безопасной питьевой водой.

Основными загрязняющими веществами, содержащимися в сточных водах машиностроительных предприятий, предприятиях цветной металлургии, приборостроения, являются ионы тяжелых металлов. В наибольшей степени загрязняют природу такие металлы как никель (II), хром (III) и (VI), цинк (II), медь (II), кадмий (II) и др. Среди современных методов, обеспечивающих эффективную очистку сточных вод от различных загрязняющих веществ, в том числе и ионов тяжелых металлов, особая роль принадлежит физико-химическим технологиям. В настоящее время физико-химические технологии распространены в области очистки природных и сточных вод, обладая неоспоримыми преимуществами при решении многих задач обеспечения чистоты окружающей среды.

Адсорбционные методы очистки на сегодняшний момент являются наиболее эффективными, однако обладают высокой стоимостью. Также необходимо учитывать наличие обширной сырьевой базы, достаточной для их производства. В качестве адсорбентов используют активные угли, синтетические смолы, минеральные адсорбенты – цеолиты, опоки,

силикагели, глины и прежде всего на основе монтмориллонита. Выбор адсорбента определяется многими факторами, главными из которых является его адсорбционные характеристики, химическая стойкость и стоимость материала. Углеродные сорбенты эффективно поглощают органические поллютанты, в то время как минеральные, глинистые сорбенты обладают высокой эффективностью при очистке неорганических загрязнений.

Целью данной работы является определение вещественного состава и адсорбционных свойств горных пород Хворостянского месторождения.

Для выполнения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Определить химический, минералогический и гранулометрический состав и структурно-морфологические характеристики;
2. Определить адсорбционную способность экспериментальных сорбентов по отношению к ионам железа (III);
3. Определить адсорбционную способность экспериментальных сорбентов по отношению к ионам (II);
4. Определить адсорбционную способность экспериментальных сорбентов по отношению к метиленовому голубому.

Научная новизна работы: Доказана возможность использования карбонатно-кремнистых пород как агрохимического милиоранта, для получения керамики, активной карбонатно-кремниевой добавки при производстве силикатного кирпича, сорбционной минеральной добавки для кормления сельскохозяйственных животных, включая птиц, как сорбента для очистки природных и технических вод от ионов тяжелых металлов, радионуклидов и органических красителей, попавших в окружающую среду.

Установлено, эффективность адсорбции исследуемых образцов гонной породы отношению к метиленовому голубому эффективность

адсорбции уменьшается от 57,27% до 49,9%, но по отношению к ионам Ni^{2+} увеличивается от 88,9% до 99,14%.

При очистке модельного раствора с концентрацией ионов Ni^{2+} 1,1927 ммоль/мл, метиленового голубого 0,2345 ммоль/мл при соотношении сорбент: сорбат = 10(г):50мл, 0,1(г):25мл экспериментальным адсорбентом установлена следующая закономерность: при увеличении времени контакта экспериментального адсорбента с модельным раствором концентрация ионов Ni^{2+} и метиленового голубого уменьшаются.

Теоретическая и практическая значимость: Детализирован вещественный состав и физико-химические свойства предоставленных образцов горной породы Хворостянского месторождения. Экспериментально доказана высокая эффективность очистки модельных водных растворов с применением горной породы Хворостянского месторождения.

Публикации: По теме диссертации опубликована 1 статья в материалах международной научно-технической конференции «Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды» на тему «Определение вещественного состава и адсорбционных свойств горных пород Хворостянского месторождения» (г. Алушта, Республика Крым, 2019г.).

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Методы очистки сточных вод

В Европе в значительной степени интерес уделяется не строительству новых промышленных предприятий, а реконструкции и переоснащению существующих. Наблюдается постоянная тенденция к снижению объемов сточных вод, которые сбрасываются в канализацию предприятий и, соответственно, к уменьшению площадей и объемов зданий, предназначенные под очистные сооружения, с соответственным сокращением средств, выделенных на строительство станций водоочистки[1].

Очистку сточных вод делят на деструктивные и регенеративные методы. В деструктивных методах проявляется процесс разложения загрязняющих воду веществ путем окисления или восстановления. Образовавшиеся продукты распада извлекают из воды в виде осадков или газов, также могут сохраняться в ней в виде растворимых минеральных солей. Извлечение и утилизация находящихся в воде важных веществ осуществляется регенеративными методами. Порой регенеративные методы не очищают воду до такого состояния, в котором ее можно сбрасывать в водоем. В подобных случаях вода нуждается в последующей очистке, но уже деструктивными методами[2].

1.1.1 Механические методы

Механические методы очистки сточных вод включают такие подметоды:

- 1) процеживание;
- 2) отстаивание: гравитационное и центробежное;
- 3) фильтрование.

Химическими, физико-химическими или биологическими методами задается механическая очистка стоков для подготовки производственных

сточных вод до более глубокой очистки . Механический метод очистки предоставляет выделение взвешенных веществ из производственных стоков до 90...95 % и сокращение органических загрязнений (по БПКп) до 20...25 %[3]. Как результат исключается до 60–70% минеральных загрязнений [4].

1.1.2 Химические методы

Очистка сточных вод способствует извлечению из отработанных стоков растворённые в них вещества, имеющее губительное воздействие на окружающую среду. Под влиянием добавленных в сточные воды реагентов эти загрязнения выпадают в осадок, после чего механизировано удаляются из специализирующих установок. Главными методами химической водоочистки являются нейтрализация и окисление.[6].

1.1.2.1 Метод нейтрализации:

- 1) Взаимная нейтрализация кислых и щелочных стоков при их смешивании.
- 2) Нейтрализация промстоков с использованием добавок различных реагентов: растворов кислот и щелочей, негашеной (CaO) и гашеной (Ca(OH)₂) извести, кальцинированной соды Na₂CO₃, каустической соды (NaOH), аммиака водного(NH₃OH), отходов производств, как пример, известково-карбонатного шлама и др.
- 3) Фильтрование сквозь нейтрализующие материалы: известь, известняк (CaCO₃); доломит (CaCO₃*MgCO₃); магнезит MgCO₃; обожженный магнезит (MgO); мел (CaCO₃) и др.
- 4) Нейтрализация щелочных производственных вод дымовыми газами, включающих CO₂, SO₂, NO₂ и др., способствующей производству и очистке газов[2].

1.1.2.2 Метод окисления включает обработку сточных вод:

- 1) Хлором и его производными.
- 2) Озоном.
- 3) Кислородом воздуха, а также техническим кислородом.

- 4) Реагентами-окислителями (пероксид водорода, оксиды марганца, формальдегид, бихромат и перманганат калия, и др.).
- 5) Электрохимическое окисление.
- 6) Радиационное окисление.

Суть окисления заключается в том, чтоб в стоки внести всяческого рода окислители, сжиженный или газообразный хлор, хлорная известь, диоксид хлора, гипохлорат натрия или кальция, кислород и т.д. Эффективность метода окисления заключается в том чтоб в отработанных стоках, имеющих в составе цианид меди, цинка и другие похожие соединения. Проходящие химические реакции, и токсичные вещества сводятся к нулю. Единственный минус очистки сточных вод окислением – это огромный расход дорогостоящих реагентов [6].

1.1.3 Физико-химические методы

Изучено более двадцати способов очистки стоков от тяжелых металлов. Выбор соответствующего метода очистки обуславливается многими факторами. В практике сплошное использование, таких методов, как реагентный, сорбционный, ионообменный, электрохимический, обратный осмос, гальванокоагуляция и экстракция [7].

В основе работы физических способов очистки воды лежат различные физические явления, используемые для воздействия на воду или содержащиеся в ней загрязнения. Очищение больших объемов воды с использованием методов, прежде всего для удаления достаточно крупных твердых включений и предстают в качестве первоначальной стадии грубой очистки, заданной снизить нагрузку на дальнейшие стадии тонкой очистки.

Присущий ряд физических методов, первоспособных проводить глубокую очистку воды, но продуктивность таких методов низкая. К основным физическим методам очистки воды относятся: процеживание, отстаивание, фильтрование, ультрафиолетовая обработка [8].

Реагентным методом утилизируются сточные воды гальванических и травильных производств, в виде гальванических шламов. К настоящему времени объемы накопления шламов по масштабу уже могут сравниться с залежами природных полезных ископаемых[9].

Достоинством реагентного метода является крайне низкая чувствительность к исходному содержанию загрязнений; этот метод позволяет сбрасывать очищенные сточные воды на городские станции аэрации. Указанный метод имеет ряд существенных недостатков: большой расход реагентов, которые дороги и дефицитны, выделение вредных газов; вторичное загрязнение воды (повышение солевого состава), вызывающее затруднения при возврате ее на повторное использование; потеря ценных веществ, содержащихся в обрабатываемых стоках, и сложность их утилизации; образование больших количеств осадков при использовании ряда реагентов[10].

К достоинствам электрохимического метода относятся: меньшая потребность в производственных площадях, автоматизация технологического процесса, извлечение из стоков многих ценных продуктов, доочистка для создания оборотного цикла, значительное упрощение схемы и эксплуатации установок, не увеличивают солевой состав очищенных сточных вод. Недостатков всего два : высокое потребление электроэнергии, использование листового металла [11].

Популяризация среди физико-химических методов получила очистка сточных вод с использованием коагулянтов и флокулянтов [12-13]. В качестве коагулянтов используют соли алюминия, железа или их смеси. Очищение сточных вод от ионов тяжелых металлов используют сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$; алюминат натрия $NaAlO_2$; гидроксохлорид алюминия $Al_2(OH)_5Cl$; тетраоксосульфаты алюминия–калия и алюминия–аммония (квасцы алюмокалиевые и аммиачные) [14]. Из указанных ранее коагулянтов самый популярный сульфат алюминия и алюминат натрия. Сульфат алюминия результативен в интервале значений $pH = 5-7,5$, хорошо

растворим в воде с низкой стоимостью. Используют в сухом виде или в виде 50%-го раствора. Аллюминат натрия – т в сухом виде или в виде 45%-го раствора. Представлен щелочным реагентом, при $\text{pH} = 9,3\text{--}9,8$ образует быстро-осаждающиеся хлопья. В большинстве случаев используют смесь NaAlO_2 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, совместное использование этих солей дает возможность повысить эффект осветления, увеличить плотность и скорость осаждения хлопьев, расширить оптимальную область pH среды[15].

Сорбционные и ионообменные методы имеют высокую степень очистки стоков, недостаток этого метода это - образование вторичных стоков после регенерации и необходимость в их обезвреживания[16].

Сорбционное извлечение металлов из сточных вод получило достаточно широкое распространение вследствие высокой эффективности и отсутствия вторичных загрязнений. Сорбционные материалы поглощают из водных растворов металлы практически до любых остаточных концентраций[17].

Сорбционные процессы подразделяются на следующие типы:

1.адсорбция–концентрирование компонентов на поверхности химического, инертного сорбента вследствие межмолекулярного взаимодействия;

2.экстракция– растворение компонентов в растворителе, нанесенном на сорбент;

3.ионный обмен–обратимая химическая реакция компонентов электролита с подвижными катионами или анионами ионита [18].

Применение ионообменной очистки сточных вод сдерживается отсутствием глубоких научно-технических и проектных проработок по производству технологий комплексной переработки и утилизации стоков и элюатов ионообменной очистки; огромными расходами реагентов-кислот, щелочей, ингибиторов с дефицитными и дорогостоящими средствами их хранения, транспортирования, реализации технологических процессов; высокими концентрациями в сточных водах органических

веществ, как результат - отравление ионообменными смолами (использование же для предварительной очистки углеродных сорбентов связано с необходимостью их регенерации, но промышленностью не освоены эффективные технические средства для выполнения этой операции); высокой стоимостью и дефицитом ионообменных смол и углеродных сорбентов[16].

Регенеративная сорбционная очистка, когда извлеченные вещества утилизируются, а деструктивной, когда извлеченные вещества уничтожаются. Применяются разнообразные методы регенерация сорбента или его уничтожения, в соответствии от назначения сорбционной очистки[6].

1.1.4 Биохимические методы

Биохимический метод построен на способности искусственно применять, вселяемых микроорганизмов, для своего развития органические и некоторые неорганические соединения, находящиеся в сточных водах (сероводород, аммиак, нитриты, сульфиды и т.д.). Осуществление процесса связано с протеканием двух стадий, одновременно, но с различной скоростью: адсорбция из сточных вод тонкодисперсных и растворенных примесей органических веществ, также разложение адсорбированных веществ внутри клетки микроорганизмов при протекающих в них биохимических процессах (окислении и восстановлении) [6].

1.1.5 Биологические методы

Используемый в практике метод биологического окисления для очистки производственных сточных вод, способствует очистке их от многих органических и неорганических примесей, а так же ионов тяжелых металлов. Биологический метод очистки производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов имеет ограниченное применение (очистка от хрома(VI),

извлечение урана и др.), так как не нашел широкого применения на практике [19].

Различие биологического от биохимического метода в отсутствии химических реагентов. Насыщенную кислородом воду легче очистить от соединений железа и других примесей, применяется аэрация — процесс, при котором вода насыщается молекулами кислорода. Протекает двумя способами: распылением воды в воздухе или пропусканием потока воздуха через жидкость. Высокая концентрация кислорода в воде способствует окислению железа и удалению таких растворенных газов, как аммиак, сероводород, диоксид углерода и другие [20].

Одним из перспективных способов очистки сточных вод является метод сорбции. Он применяется, как правило, на завершающих стадиях очистки, обеспечивая глубокое, вплоть до следовых количеств, удаление примесей. Для реализации данного метода применяется целый ряд сорбентов как природного, так и искусственного происхождения минеральной и органической природы. Одним из главных критериев эффективности сорбента является его поглощающая способность, определяющая степень очистки воды [21].

Выбор сорбентов зависит и от состава производственных, хозяйственно-бытовых и от химического состава и физико-химических свойств загрязнителей, от доступности и дешевизны способа и его компонентов, возможности переработки продуктов очистки и другие. Общеизвестным является применение ионообменных сорбентов — катионитов для уменьшения жесткости воды. Этот принцип положен в основу использования некоторых бытовых фильтров, например фильтра Аквафор В100-5 [22].

В качестве сорбентов используют активные угли, являющиеся сорбентами высшего уровня, минеральные сорбенты — цеолиты, опоки, глины и прежде всего на основе монтмориллонита синтетические органические сорбенты. В последние годы проведены исследования по

изучению возможности применения гидроксипатита (ГАП) в качестве сорбента для очистки сточных вод, содержащих тяжелые металлы. Композиционный сорбент на основе бентонитоподобной глины и гидроксипатита обладает высокими сорбционными способностями[26].

Активированные угли наиболее продуктивные сорбент различных марок. Широкого круга применения, также и для очистки от ионов металлов. Гальванические стоки очищают от ионов тяжелых металлов, используя сажистые бурые угли Канско-Ачинского бассейна[24]. Пористость этих углей составляет 60–75% а удельная площадь поверхности 400–900 м². Адсорбционные свойства активированных углей в значительной мере зависят от структуры пор, их величины, распределения по размерам. Активность сорбента характеризуется количеством поглощаемого вещества на единицу объема или массы сорбента (кг/м³, кг/кг³) [6].

Минеральные сорбенты - цеолиты относятся к подклассу трехмерных каркасных алюмосиликатов. Их кристаллическая решетка построена из четырех, пяти и более многочисленных колец, образованных кремнекислородными тетраэдрами. В части этих тетраэдров атом кремния замещен алюминием. Их относят к микропористым сорбентам с размером входных окон 0,3-0,6 нм. Присущая цеолитсодержащим породам сквозная фиксированная микропористость создает молекулярно-ситовый механизм сорбции. Их кристаллическая решетка состоит из четырех, пяти и более многочисленных колец, образованных кремнекислородными тетраэдрами. Отрицательные электрические заряды каркаса кристаллической решетки компенсируются в основном катионами калия, кальция и натрия. В результате такого строения во внутрискристаллическом пространстве цеолитов образуется система соединенных между собой микрополостей, в которых располагаются обменные катионы и молекулы воды[25].

Микротекстура цеолитов, открыто-пористая, определяет их полезные свойства: ионообменные, каталитические, молекулярно-ситовые и адсорбционные. В водной среде цеолиты легко обменивают свои катионы на

другие, находящиеся в растворе. При ионном обмене или адсорбции цеолиты избирательно извлекают определенные ионы или молекулы и отдают другие. Способность многих адсорбированных цеолитами молекул резко и избирательно увеличивается, в результате чего цеолиты проявляют каталитическую активность во многих реакциях при синтезе различных продуктов[26]. Цеолит является адсорбентом аммиачного азота, тяжелых металлов и радионуклеидов, связывает низкополярные токсические вещества, включая и микотоксины [27].

Применение цеолита позволит снизить концентрации ряда вредных примесей в почвах, поверхностных и подземных водах, получить экологически чистую продукцию [28].

Цеолиты являются важным компонентом многобарьерных систем изоляции. Примечательной особенностью цеолитов является наличие системы пустот и каналов в их структуре, которые могут составлять до 50% от общего объема цеолита. В дегидратированной форме адсорбционная емкость одного грамма цеолита эквивалентна 800 моль/г. Эффективны цеолиты и в отношении органических соединений, например, концентрация наиболее распространенного в воде канцерогена – бензапирена, уменьшается в 260 раз [29].

Одной из приоритетных проблем в мировой и отечественной практике водоподготовки является поиск методов улучшения качества водных ресурсов в соответствии с установленными нормативными показателями. Белгородская область является одним из малообеспеченных водными ресурсами регионов России: водотоками и водоемами занято 1% территории. Известно, что соединения железа способны поступать в воду как из природных, так и антропогенных источников. В результате процессов выветривания и разрушения железосодержащих горных пород соединения железа могут попадать в грунтовые и поверхностные воды. Так, при концентрации ионов железа в воде свыше 2 мг/л наблюдается ухудшение химических показателей воды. При этом значение предельно-допустимой

концентрации для общего железа, поступающее в источники водоснабжения в результате хозяйственной деятельности человека составляет не более 0,3 мг/л. Целью работы [30] являлось изучение кинетических зависимостей сорбции ионов железа (III) нативными глинистыми материалами месторождения Белгородской области. Методами рентгенофазового (дифрактометр Rigaku Ultima IV XRD – 320), электронномикроскопического (трансмиссионный электронный микроскоп) и энергодисперсного (анализатор совмещённый с растровым электронным микроскопом) анализов установлено, что все исследованные природные глины являются полимерными с преобладанием в своём составе монтмориллонит-иллитовой составляющей. Количество сорбционно-активного минерала монтмориллонита находится в пределах 40-50 масс.%, что можно считать достаточно высоким[30].

Прекрасным сорбентом является монтмориллонит – глинистый минерал, относящийся к группе слоистых силикатов структурного типа 2:1 с разбухающей кристаллической решёткой. В природе находится подобно мелких, зачастую наноплёночных и наноструктурных кристаллов. Кристаллическая решётка монтмориллонита предложена трёхслойным пакетом типа 2:1: два слоя кремнекислородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]^-$, с формированием сетки состава $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$, повернутых вершинами друг к другу, с двух сторон обеспечивающих слой состава $[\text{Al}_4\text{OH}_8]^{4+}$, созданных из алюмогидроксильных октаэдров $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$. Межпакетная связь мала, а межпакетное расстояние велико для внедрения молекул воды или других полярных молекул, вдобавок обменных катионов и анионов. Минерал не токсичен для животных, не обладает кумулятивными свойствами, тератогенность, эмбриотоксичность, раздражающее действие на слизистые оболочки экспериментально не выявлены. Связывает и выводит из организма токсичные вещества, оптимизирует обмен белков, жизненно-важных микро-элементов, липидов, содействует всасыванию витаминов пищеварительной системой, увеличивает неспецифическую резистентность организма,

нормализует функцию кишечника, влияние на продуктивность и производительность функций у животных положительное. В то же время биологическая ценность и экологическая чистота продукции животноводства заметно улучшается. Пористо слоистая структура и наличие на поверхности отрицательного заряда обуславливает сорбционно-адгезивную и ионоселективную способность монтмориллонитовых глин, т.е. электрокинетического ξ -потенциала. Такие адсорбенты зачастую имеют большую удельную поверхность – до нескольких сотен м²/г. Расстояние между наноразмерными слоями, образующими структурную основу глины, всего доли нанометра. Значительно возрастет удельная поверхность монтмориллонита и его адсорбционные свойства если увеличить расстояние и электрокинетический потенциал [31].

В последние годы научная литература представляет способы внедрения наночастиц металлов в структуру природных (монтмориллонит, смектит и др.) и синтетических (лапонит) слоистых силикатов. Наноразмерные частицы удерживаются в межслоевом пространстве и/или на внешних поверхностях силиката, это препятствует их агрегации и образованию малоактивных агломераций. Высокая сорбционная способность (набухание) слоистых силикатов, оказывает заметное влияние на исходные физико-химические свойства полимеров, а также антимикробное действие, обусловленное способностью к образованию наноразмерной частицы серебра (AgNPs - *ArgentumNanoParticles*), определяют интерес к использованию их в качестве наполнителей матриц раневых покрытий. Имобилизованный в структуру композитного покрытия модифицированный серебром монтмориллонит (Ag-MMT) является источником дозированного выведения Ag⁺ в рану и, обеспечивая пролонгированные антимикробные свойства покрытия, препятствует цитотоксическому действию серебра. Модифицированный монтмориллонит, за счет образования в межслоевом

пространстве наночастиц серебра, обладает биоцидной активностью в отношении референтных и госпитальных штаммов микроорганизмов, основных возбудителей раневой инфекции, при минимальной концентрации 0,025 г/мл водной взвеси. Введение модифицированного монтмориллонита в качестве антимикробного наполнителя матриц раневых покрытий на основе гидрогелевого нанокомпозита (2 мас.%) и дезинтегрированной целлюлозы *Glucanobacter xylinus* (0,2 мас.%) позволяет получать значимый бактериостатический эффект *in vitro*, и поддерживать уровень бактериального обсеменения раны ниже 10^3 (КОЕ) на протяжении 5-7 суток *in vivo*[32].

Бентонит связывает полярные токсические вещества, снижает воспалительные процессы, обеспечивает препаратам эластичность и структурирование суспензии. Растворимый кремний улучшает работу кровеносной системы[17]. Бентонит снижает воспалительные процессы, инактивирует полярные токсические вещества, растворимый кремний улучшает работу сердечнососудистой системы. У отечественного бентонита низкая стоимость, более чем в 50 раз дешевле импортных [33].

1.2 Глины и мергели Хворостянского месторождения

По химическому составу опоки Губкинского района характеризуются сравнительно высоким содержанием кремнезема, низким содержанием глинозема и умеренным – окислов железа. Опоки зеленовато-серые, в сухом виде белесые, слюдистые, пятнами ожелезненные, неясно-горизонтально сложенные. Усредненная характеристика карбонатно-кремнистых пород в процентном соотношении: SiO_2 – 49,03, SiO_2 аморф. – 7,27, CaO – 20,88, Al_2O_3 – 5,5, MgO – 0,85. Глина песочного (светло-желтого) цвета. Хорошо набухает и распушается в воде. Минералогический состав данной глины представлен преимущественно монтмориллонитом – фаза слабо закристаллизованная. Отмечается хорошо закристаллизованные фазы низкотемпературного кварца и клиноптилолита с присутствием

гидрослюды. Под глиной залегает два технологических сорта опок: сверху - опока кремненная, в основании – опока пористая. Опока визуалью выделяется две фазы: белая и серая. Обе фазы представлены кальцитом и низкотемпературным кварцем. Белая фаза характеризуется высоким содержанием кальцита, серая фаза преимущественно образована низкотемпературным кварцем. Отмечается отсутствием в обеих фазах монтмориллонита, но ограничешно присутствует клиноптилолит, однако интенсивность отражений на рентгеновской дифрактограмме клиноптилолита больше в серой фазе, чем в белой. По химическому составу опока характеризуется сравнительно высоким содержанием кремнезема, которое колеблется от 59,86 до 75,74 масс%. Гидравлическая активность опоки - 260-335 мг СаО на 1г. Для опоки характерна кристаллизация новых фаз при температуре 840-870°С[34].

1.3. Новый вид минерального сырья Поддубенского участка Хворостянского месторождения

Научно-производственная фирма (НПФ) «Геос», начиная с 1994 года, ведет разработку Хворостянского месторождения, находящегося в 30 км от г. Губкина Белгородской области. Фирмой был изучен участок, который представляет собой кору выветривания на мергельно-меловых породах сантонского яруса, образовавшуюся в неогеновое время. По результатам поисково-оценочных пород установлено, что в толще пород снизу вверх происходит увеличение содержания общего кремнезема и аморфного с одновременным уменьшением содержания СаО. Для отложений сантонского яруса характерный постепенный переход мергеля мелоподобного в мергель натуральный, далее в прослой известковистых опок и мергеля опоквидного. Данная толща пород относится к остаточным образованиям по первичным морским биогенным осадкам пород, преобразованных в эпигенные метасоматические образования. Данные природные химические процессы образовали сотовые структуры массива, в которой остаточный кальцит в

большей степени пропитан аморфным кремнеземом и вновь образованными минералами – цеолитом и монтмориллонитом. В количественном соотношении доля цеолита в материале составляет 20–25 масс%, опала – 10–15 масс%, бентонита – 15–20 масс%, 5-25 масс% гидратированного растворимого кремнезема (в аморфном состоянии) и кальцита – 45–50 масс%. Особенностью этих минералов является дефектность их кристаллической решетки, которая и предопределяет их высокую сорбционную и биологическую активность[35].

Сотрудниками фирмы открыта залежь нового вида сорбционного минерального сырья «Карбосил». Здесь развита содержащая цеолиты кора выветривания на мергельно-меловых породах сантонского яруса, образовавшаяся в неогеновое время (рис. 1) [25].

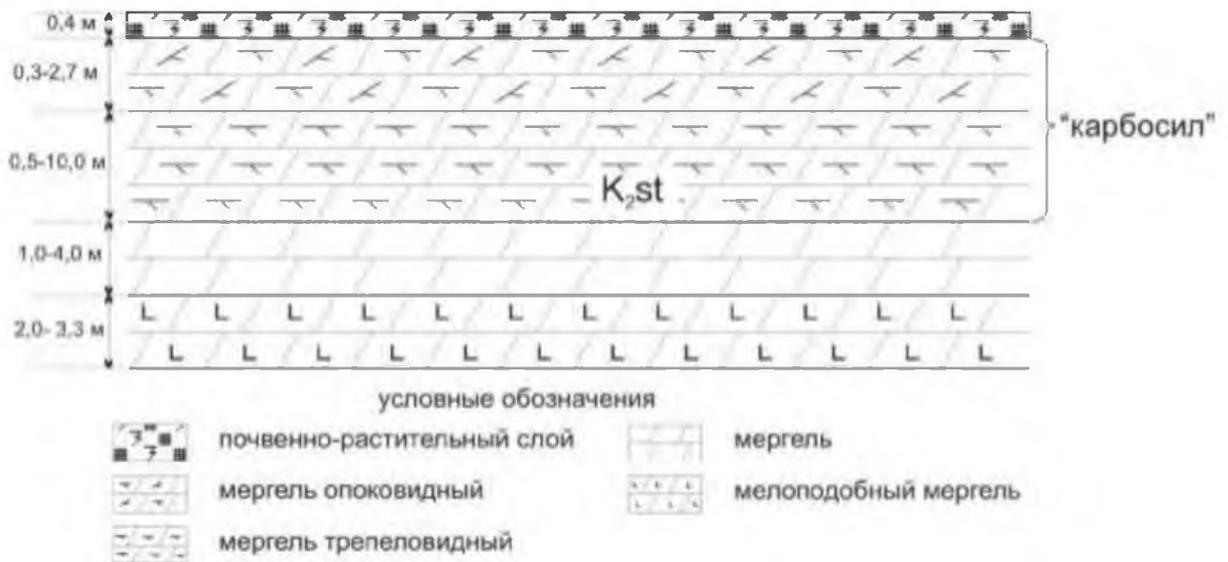


Рис. 1.3. Схематический разрез коры выветривания Хворостянского месторождения [25]

Мергель (от 1,0 до 4,4 м) — представлен светло-серой, массивной породой с неровным изломом, на ощупь глинистой. Текстура неслоистая. Основная масса породы это тонкосросшиеся агрегаты пелитоморфно-зернистого кальцита, тонкодисперсно-микрочешуйчатой глины и

глобулярным опалом. Мелоподобный мергель (от 2,0 до 3,3 м) серовато-белый, плотный с единичными точечными выделениями гидроокислов железа. Текстура породы неслоистая, структура тонкодисперсная и пелитоморфнозернистая. Трепеловидный мергель (от 0,5 до 14,9 м) — это серая, плотная порода, часто трещиноватая с тонкими налетами гидроокислов железа по плоскостям трещин. Микроскопически выделены алевролитистые или известковистые разности трепеловидного мергеля, которые цеолитсодержащие. Текстура породы неслоистая, структура реликтово-органогенная и пелитоморфно-зернистая. Основная масса породы сложена из пелитоморфнозернистого кальцита. Известковистая опока и мергель опоковидный (от 0,3 до 2,7 м) это прослой серых и светло-серых плотных пород, интенсивно трещиноватых и ожелезненных. Микроскопически известковистая опока и опоковидный мергель состоят из тонкосросшихся агрегатов пелитоморфнозернистого кальцита, замещаемого глобулярным опалом и глинистым материалом, текстура неслоистая [36].

Сотрудниками НПФ «Геос» на базе лаборатории Белгородского государственного технологического университета были проведены испытания на сорбционные свойства «Карбосила». Осаждение ионов стронция при взаимодействии с сорбентом «Карбосил»: доля «Карбосила», 16,7% – процент удаления ионов Sr^{2+} 99,1, доля «Карбосила», 33,3% – процент удаления ионов Sr^{2+} 99,2, доля «Карбосила», 50,0% – процент удаления ионов Sr^{2+} 99,0, доля «Карбосила», 66,7% – процент удаления ионов Sr^{2+} 99,1, доля «Карбосила», 83,3% – процент удаления ионов Sr^{2+} 99,6. Полученные результаты показывают, что производимый научно-производственной фирмой «Геос» сорбент по своему минеральному составу соответствует условиям поглощения радионуклидов из водных растворов. Присутствующий в сорбенте карбонат кальция в водной среде активно взаимодействует со стронцием, образуя новый минерал – стронцианит, который выпадает в осадок. Частицы цеолита и бентонитовой глины, в связи с условиями образования, обладают повышенной электростатической

энергией кристаллической решетки, усиленной процессами гидратации, активно поглощают из воды ионы цезия и стронция через обменные реакции. Частицы аморфного кремнезема также активно поглощают радионуклиды указанных элементов[25].

Изучение «Карбосила» показало экологичность продукта, в котором токсичные элементы практически отсутствуют, в частности, свинец, ртуть и кадмий не обнаружены, мышьяк – 1, 6393 мг/кг, медь – 2, 1930 мг/кг, цинк – 0, 3393 мг/кг, радионуклиды цезий¹³⁷ – 3, 06 Бк/кг, стронций 90–50 Бк/кг. Из-за обволакивания карбонат кальция частиц монтмориллонитом и аморфным кремнеземом имеет замедленное растворение, это и является уникальностью добавки «Карбосил» [29].

Минеральная добавка на основе карбонатно-силикатных пород обладает сорбционным, ионообменным, молекулярно-антиситовым каталитическим действием, в организм поступают все необходимые и достающие для нормальной жизнедеятельности человека химические элементы. Одновременно из организма выводятся вредные токсические вещества, положительные и отрицательные ионы, соли тяжелых металлов, радионуклиды, токсины, повышается и гормональная активность и ферментативная [29].

Карбонатно-кремнистые породы используют для увеличения плодородности почв и качественных характеристик продукции. Применения минеральных удобрений в свекловодстве, как и в растениеводстве в целом, указывает на необходимость решения вопросов, связанных со всеми возрастающими дозами используемых азота, калия и фосфора. Характерной особенностью почв, в которую вносили «Карбосил», является увеличение ее пористости, что способствует созданию для сахарной свеклы благоприятных условия развития. Вследствие этого формируются корнеплоды правильной формы с мощной, сильно развитой корневой системой. Преимуществом применения «Карбосила» в качестве агроруд являются повышения урожая свеклы до 50 масс% и сахара на 2,3 масс%, снижение затрат на переработку

свеклы за счет улучшения качественных характеристик продукции, уменьшение затрат на уборку корнеплодов за счет увеличения рыхлости почвы в осенний период на 7-9%. Применяют «Карбосил» также для очистки радиоактивно загрязненных вод. Сорбент показывает, что он по своему минералогическому составу соответствует условиям поглощения радионуклидов из водных растворов. Карбонатно-кремнистые породы Хворостянского месторождения являются важным компонентом многобарьерной системы изоляции радионуклидов, находящихся в водной среде [36].

По данным рентгеноструктурного анализа, межслоевое расстояние d_{002} равно $3,53 \div 3,56 \text{ \AA}$, размеры углеродных слоев (ядер) $L_a = 33 \div 42 \text{ \AA}$ а толщина пакета $L_c = 13 \div 17 \text{ \AA}$. «Карбосил» обладает большим насыпной массой - $0,39 \text{ т/м}^3$. Пикнометрическая плотность этого материала составляет $1,9 \text{ г/см}^3$, УЭС – $5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а его реакционная способность ниже, чем у древесного угля, но выше, чем у малозольного нефтяного кокса [37].

Проведено изучение эффективности применения минерально-сорбционной добавки «Карбосил» для профилактики микотоксикозов и повышения продуктивности свиней. Первоначально минерально-сорбционная добавка «Карбосил» была протестирована по отношению к культуре клеток *in vitro* на ее токсичность. Научно-производственные опыты по применению минеральной добавки свиньям всех возрастов проведены на базе промышленных комплексов Белгородской области. В рационы животных вводили разное количество «Карбосила», при этом учитывали продуктивные показатели, проводили клинические, копрологические исследования, гематологические а также оценку качества получаемой продукции. В исследованиях *in vitro* было установлено антитоксическое действие «Карбосила». В научно-производственных опытах на свиньях было выявлено, что скармливание свиноматкам во второй половине супоросности «Карбосила» в дозе 0,75 и 1.50 масс% к корму получено на 3,0 и 5,0 масс% поросят больше, чем в контрольной группе. При этом живая масса поросят

при рождении повысилась на 14,5 и 18,0 масс%. У поросят, рационы которых были обогащены минеральной добавкой, не было отмечено нарушений функции желудочно-кишечного тракта. В опытах *in vitro* установлено высокое антитоксическое действие препарата к продуктам метаболизма культуры клеток. По результатам исследования выявлено, что «Карбосил» обладает высокими адсорбционными и противовоспалительными свойствами[38].

Минеральная добавка выражает комплексное воздействие при лечении гастрита, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, энтероколитов, дисбактериозов в результате восстановления минерального баланса. Гарантирует антианемический, антиаллергический, антисклеротический и стрессозащитный эффект, учащает процесс заживления. Используют в виде суспензии. При поступлении частиц в желудочно-кишечный тракт происходит взаимодействие со средой, одновременно с этим активный карбонат кальция сквозь бентонито-цеолитовую оболочку взаимодействует с избытком соляной кислоты, нейтрализуя ее, с поглощением одновременно сформировавшихся продуктов реакции. К антиаллергическим минералам относят – цеолит и монтмориллонит, они адсорбируют вредные микотоксины, включая и микроорганизмы *Helikobacter pylori* выводя их из организма. Водная форма диоксида кремния, растворяясь в подщелоченной среде, всасывается и переходит в кровеносную систему, улучшая её деятельность [26,39].

Представленные для исследований образцы «Карбосила» в естественном виде представляют собой глину белого (светло-серого) цвета сухую рассыпчатую без запаха; с кислотой бурой вскипает, глина хорошо намокает в воде, превращаясь в пластичную однородную массу. По гранулометрическому составу глину можно отнести к среднедисперсной. Частицы диаметром 0,01 мм и меньше составляют 26,01%, а гидрофильно-колоидный комплекс 33,6% (на сухое вещество). В то же время значительную часть глинистого остова составляет фракция 0,05-0,01 мм –

14,0%. Такие глины, являются высоко гидрофильными, даже при большом увлажнении остаются достаточно плотными и хорошо держат форму при использовании их для лечебных целей. Большая влагоёмкость обеспечивает им хорошие тепловые свойства – высокую теплоемкость и низкую теплопроводность[40].

При увлажнении глины до консистенции, выпускаемой для лечебных процедур (до влажности 40,21%), ее сопротивление сдвигу составляет 3202 дин/см² (при норме 1500-4000), теплоемкость достигает 0,52 кал/г.град. Влажность глины 2,10 масс%, рН -8,2, а Eh глины +185 мV. Засоренность частицами диаметром 0,25-0,5 мм 0,01% при норме <3%, а частицы диаметром более 5,0 мм отсутствуют, что полностью соответствует требованиям[41].

Сульфиды железа и другие специфические минеральные микрокомпоненты, в данной глине не найдены. Органических веществ незначительно – всего 1,12% (на сухое вещество). Учитывая многовековой возраст (примерно 70 млн лет) данных глин, можно допустить, инертность органических веществ и для бальнеологических целей значения не представляют[42].

Содержание тяжелых металлов по всем определявшимся компонентам очень низкое, значительно ниже фоновых значений в почвах: Zn - содержание в глине 95 мг/кг, исследуемые глины сухого пелоида 0,8 мг/кг; Mn - содержание в глине 850 мг/кг, исследуемые глины сухого пелоида 28 мг/кг; Cu - содержание в глине 45 мг/кг, исследуемые глины сухого пелоида 0,6 мг/кг; Ni - содержание в глине 68 мг/кг, исследуемые глины сухого пелоида 0,9; мг/кг Co - содержание в глине 19 мг/кг, исследуемые глины сухого пелоида 0,7; мг/кг Pb - содержание в глине 20мг/кг, исследуемые глины сухого пелоида <0,05 мг/кг; Cd - содержание в глине 0,3 мг/кг, исследуемые глины сухого пелоида 0,26 мг/кг; Cr - содержание в глине 90 мг/кг, исследуемые глины сухого пелоида 2,4 мг/кг[42].

Грязевой раствор жидкой фазы содержит воду 4,10 масс% на сырую глину и растворенные соли 0,02 масс% на сырую глину, 0,03 масс% на сухое вещество, так как находящаяся в ней вода поглощена коллоидами. Гидрофильный коллоидный комплекс твердой фазы составляет : силикатные частицы диаметром $<0,001$ мм – 6,24 масс % на сырую глину, 6,50 масс% на сухое вещество, продукты разрушения HCl – 3,66 масс% на сырую глину, 3,80 масс% на сухое вещество, SiO₂ – 0,78 масс% на сырую глину, 0,81 масс% на сухое вещество, Fe₂O₃ - 1,30 масс% на сырую глину, 1,36 масс% на сухое вещество, Al₂O₃ – 1,58 масс% на сырую глину, 1,65 масс% на сухое вещество, органические вещества (потери при прокаливании) – 1,07 масс% на сырую глину, 1,12 масс% на сухое вещество, в том числе и углерод – 0,62 масс% на сырую глину, 0,65 масс% на сухое вещество, поглощённые ионы – 0,12 масс% на сырую глину, 0,12 масс% на сухое вещество. Кристаллический скелет твердой фазы : гипс (CaSO₄·2H₂O) 1,12 масс% на сырую глину, 1,16 масс% на сухое вещество, кальцит (CaCO₃) 38,50 масс% на сырую глину, 40,15 масс% на сухое вещество, магнезит (MgCO₃) 5,77 масс% на сырую глину, 6,02 масс% на сухое вещество. Состав отжима глины, подготовленной для процедур в литре раствора содержит катионы натрия и калия 113,505 мг, 1,9 мг-экв., 50 %-экв., кальция 70,14 мг, 3,50 мг-экв., 35 %-экв., магния 18,24 мг, 1,5 мг-экв., 15 %-экв., железо закисное 0,1 мг, железо окисное 0,2 мг, 0,01 мг-экв. ; анионы хлора 81,53 мг, 2,3 мг-экв., 23 %-экв., сульфата 55,0 мг, 1,14 мг-экв., 12 %-экв., гидрокарбоната 335,5 мг, 5,50 мг-экв., 55 %-экв., карбоната 30,0 мг, 1,0 мг-экв., 10 %-экв. рН отжима глины составляет 7,8. Общая минерализация 705,36 г/л, формула химического состава $M 0,7 \frac{(HCO_3+CO_3)65 C 123 SO_4 12}{(Na+K)50 Ca 35 Mg 15}$ [41].

В результате гамма-спектрофотометрических измерений пробы глины было установлено содержание радионуклидов радия-226 - 24,5 Бк/кг ,тория-232 11,6 Бк/кг, цезия-137 Бк/кг, калия-40 - 233 Бк/кг. Содержание в пробе Sr⁹⁰ не превышает 10,0 Бк/кг, сумма альфа-активности пробы 243 Бк/кг, а

суммарная бета-активность пробы 209 Бк/кг. Эффективная удельная поверхность природных радионуклидов, содержащихся в пробе глины, составляет 60,55 Бк/кг, что значительно ниже предельного значения (370 Бк/кг), установленного СанПиН 2.6.1.2523-09 (НРБ-99/2009), для строительных материалов (цементное и кирпичное сырье, песок и др.). Удельная активность цезия-137 и стронция-90 практически не существенны. Опираясь на данные анализа можно сделать выводы, что содержание радионуклидов не превышает установленные нормы для лечебных грязей[43].

Глины указанного ранние месторождения являются вариацией карбонатно-силикатных пород верхнемелового возраста, лечебные свойства обусловлены широким диапазоном пластичности, большой удельной массой, довольно высокими тепловыми показателями, адсорбционной способностью и высокой коллоидальностью. Исходя из физико-химических особенностей исследуемая глина рекомендуется ФГБУ «РНЦ МРиК» Минздрава России к лечебному использованию медицинских показаниях. Показания к наружному применению при болезнях нервной системы: воспалительные болезни, последствия травм и нейрохирургических операций центральной нервной системы, болезни периферической и вегетативной нервной системы; болезни кислотно-мышечной системы: артропатии (инфекционные, воспалительные, остеоартрозы), системные поражения соединительной ткани, дорсопатии и спондилопатии, болезни мягких тканей, остеопатии и хондропатии. При болезнях органов дыхания: болезни верхних дыхательных путей, болезни нижних дыхательных путей, остаточные явления после острой пневмонии, хронический бронхит, последствия перенесенной операции на легких; болезни органов пищеварения: болезни полости рта, болезни пищевода, желудка и двенадцатиперстной кишки, болезни кишечника, печени, желчного пузыря, желчевыводящих путей и поджелудочной железы, последствия оперативных вмешательств и воспалительных процессов в брюшной полости. Также при болезни мочеполовой системы: почек и

мочевыводящих путей, мужских половых органов, воспалительные и невоспалительные болезни женских половых органов; болезни кожи: дерматит и экзема, папулосквамозные нарушения, крапивница, болезни придатков кожи, рубцы, кератозы, трофические язвы, болезни уха и сосцевидного отростка[40].

1.4 Карбосил полученный путем пиролиза из рисовой шелухи

Среди различных карбоновых материалов известно, что карбосил, представляющий собой смесь углерода и диоксида кремния, вызывает большой интерес и интенсивно исследуется, поскольку этот композит является многообещающим материалом для широкого спектра применений благодаря двойным полярно-неполярным свойствам поверхности, полученным из углерода и кремнезема. Этот материал имеет очень интересные характеристики, такие как большая плотность и дефектность пор, наличие углерода в качестве поверхностных атомов и аморфных кристаллитов в качестве вклада как углерода так и кремнезема. Обычно карбосил получают с использованием гидротермальной или термической обработки из смеси кремнезема и источника углерода. В предыдущих исследованиях сообщалось о подготовке карбосила, используя аморфный кремнезем и хлористый метилен в качестве сырья, путем пиролиза хлористого метилена при 550 С и при 1000' С, для выделения углерода с последующим осаждением углерода на кремнезем. В статье [44] карбосил был получен с использованием гидротермальной или термической обработки из смеси пористого кремнезема и стирола. В контексте производства карбосила рисовая шелуха является очень интересным сырьем для изучения. Этот обильный сельскохозяйственный остаток как известно, содержит органику и кремнезем. Сообщалось, что в пересчете на массу рисовая шелуха состоит из 80-85 масс% органических компонентов, первичной целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, и 15-20 масс% минеральной золы, в которой диоксид кремния является основным

компонентом в количестве 94-98 г%. Исходя из своего состава, рисовая шелуха может быть использована в качестве отдельного сырья для производства карбосила. Ожидается, что пиролиз рисовой шелухи в анаэробных условиях приведет к карбонизации органических веществ, а полученные угли соединятся с кремнеземом с образованием карбосила. Этот потенциал подтверждается результатами предыдущих исследований, которые показали, что аморфный углерод и диоксид кремния могут быть получены из рисовой шелухи с помощью термического процесса[44].

Более того, сообщается, что зола рисовой шелухи с содержанием углерода около 45 масс% может быть получена путем термической обработки шелухи. Сообщалось также о производстве пористого углеродного композита из рисовой шелухи с использованием активации фосфорной кислотой. Как упоминалось ранее в статье [44], карбосил является интересным материалом, потому что он состоит из элементарного углерода, который известен как электрический проводник, и диоксида кремния, который известен как электрический изолятор. Следовательно, в этом исследовании предпринимались попытки получения карбосилов при различных температурах пиролиза, а также изучалось влияние температур пиролиза на состав получаемого карбосила. Кроме того, было исследовано влияние давления сжатия на электропроводность карбосила. Поскольку оба источника углерода и кремнезема содержатся в шелухе, ожидается, что получение карбосила из этого сырья будет достигнуто при относительно низких температурах, что является значительным преимуществом с практической точки зрения. Результаты FTIR показывают наличие функциональных групп, связанных с диоксидом кремния, и отсутствие функциональных групп, связанных с углеродом, подтверждая карбонизацию органических компонентов шелухи с образованием элементарного углерода. Результаты дифракции рентгеновских лучей показывают, что карбосилы представляют собой аморфные материалы с преобладающей фазой углерода в образце, приготовленном при 200° С, и диоксида кремния в образцах,

полученных при 400 и 700° С. На морфологию поверхности и элементный состав образцов сильное влияние оказывают температуры пиролиза, при которых чем выше температура, тем меньше размер зерна образцов и относительное количество углерода резко уменьшается с 84,70 до 7,25 масс%, в то время как содержание кремнезема увеличивается с 15,30 до 92,75 масс%. Снижение относительного количества углерода привело к снижению электропроводности образцов с $6,81 \times 10^{-3}$ до $1,13 \times 10^{-3}$ / (мкм), а увеличение давления сжатия с 10 до 80 тн привело к увеличению электропроводности. от $6,81 \times 10^{-3}$ до $41,94 \times 10^{-3}$ (мкм). Исходя из значений проводимости, образцы рассматриваются как полупроводник, что предполагает потенциальное использование карбосила в полупроводниковых устройствах[44].

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЕ

2.1 Объекты исследования

В качестве объекта исследования использовали карбонатно-силикатное минеральное сырье мергельно-меловых пород сантонского яруса Поддубенского участка Хворостянского месторождения, находящееся в 30 км от г. Губкина Белгородской области. Указанная горная порода представлена карбонатами и силикатами, поэтому коммерческое название продукта получаемого из кор выветривания указанного месторождения – «Карбосил».

Образец любезно предоставил директор НПФ «ГЕОС» (научно-производственной фирмы) кандидат геолого-минералогических наук, Поддубный Алексей Павлович.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Определение химического состава горных пород

Химический состав исследуемых горных пород определяли рентгенофлюоресцентным методом с использованием прибора «Oxford ED 2000» и энергодисперсионного анализа (анализатор EDAX, совмещенный с ионно-электронным микроскопом Quanta 600).

2.2.2 Определение минералогического состава горных пород

Определение минералогического состава горных пород проводили методами рентгенофазового анализа, который применяют для определения различных кристаллических фаз и их относительных концентраций в минеральном сырье на основе анализа рентгеновских дифрактограмм.

Анализ проводили с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV (Rigaku, Япония) (в диапазоне углов гониометра 2θ от 5° до 64°). На дифрактометре Rigaku Ultima IV (Rigaku, Япония) съёмку дифрактограмм

вели с использованием высокочастотного преобразователя, максимальная мощность – 3 кВт, напряжение – 40 кВ, ток трубки – 40 мА, сканирование непрерывное, диапазон 5-64 град. 2 тетта, шаг сканирования 0,02 град., скорость сканирования – 2 град/мин., материал анода – Cu, размер фокуса – 0,4 x 12 мм, $\lambda_{CuK\alpha}$ – 1,5406 Å. Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводили с помощью программного обеспечения EVA. Расшифровка проб и поиск фаз проводили по программе Search/match с использованием Базы порошковых дифрактометрических данных PDF-2.

Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов были сняты кандидатом физико-математических наук, инженером Япрынцевым Максимом Николаевичем в Центре Коллективного Пользования (ЦКП) «Технологии и Материалы НИУ БелГУ».

2.2.3 Определение гранулометрического состава горных пород

Гранулометрический состав экспериментальных образцов определяли с использованием лазерного анализатора размеров частиц «Analysette 22 NanoТес». Лазерный анализатор позволяет определить распределение частиц по размерам в суспензиях, эмульсиях и аэрозолях.

По сравнению с «классическими» методами измерения – рассевом, седиментацией либо анализом по изображению, – лазерная дифракция обладает рядом важных преимуществ, таких как короткое время анализа, хорошая воспроизводимость и точность, простая калибровка, большой диапазон измерений и высокая универсальность. Диапазон измерений «Analysette 22 NanoТес» составляет от 0,01 до 2000 мкм. В анализаторах, определяющих распределение частиц по размерам посредством лазерной дифракции, используется физический принцип рассеяния электромагнитных волн. Конструкция анализатора состоит из лазера, через измерительную ячейку направленного на детектор. При помощи диспергирующего устройства частицы подают в измерительную ячейку и проходят сквозь

лазерный луч. Свет, рассеянный пропорционально размеру частиц, посредством линзы фокусируется на детектор. По распределению рассеянного света при помощи комплексной математики рассчитывают распределение частиц по их размерам.

В результате получают объемные доли, соответствующие эквивалентным диаметрам при лазерной дифракции. Благодаря встроенной ультразвуковой ванне (объем около 500 мл, энергия и частота ультразвука 80 Вт/36 кГц), даже труднодиспергируемые пробы могут анализироваться без применения дополнительного оборудования. Цифровой ультразвуковой генератор всегда поддерживает установленную мощность на оптимальном и постоянном уровне. Нижний предел чувствительности при малых количествах мелких и крупных частиц в распределениях их по размерам (в пределах диапазона измерений) - 3 %. Воспроизводимость согласно ISO 13320-1 $d_{50} \leq 1 \%$.

2.2.4 Определение адсорбционной способности экспериментальных сорбентов по отношению к ионам Fe^{3+}

Этапы эксперимента:

1. Приготовление растворов.

1.1. Приготовление стандартного раствора железоммонийных квасцов.

Навеску 0,8640 г свежеперекристаллизованных железоммонийных квасцов растворили в дистиллированной воде, подкисленной 5 мл серной кислоты, довели до метки дистиллированной водой в колбе на 1 л.

Концентрация ионов железа (III) в рабочем растворе составляет 100 мг/л.

1.2. Приготовление рабочего раствора 1 железоммонийных квасцов.

В мерную колбу на 100 мл внесли 10 мл стандартного раствора железоммонийных квасцов и довели до метки дистиллированной водой.

Концентрация рабочего раствора 1 будет равна 10 мг/л ионов Fe^{3+} . Рабочий раствор использовали свежеприготовленным, хранению не подлежит.

1.3. Приготовление рабочего раствора 2 железоммонийных квасцов.

В мерную колбу на 1 л внесли 50 мл стандартного раствора железоммонийных квасцов и довели до метки дистиллированной водой. Концентрация рабочего раствора 2 будет равна 10 мг/л ионов Fe^{3+} . Рабочий раствор использовали свежеприготовленным, хранению не подлежит.

1.4. Приготовление раствора тиоцианата калия (аммония).

Навеску 100 г тиоцианата калия (аммония) растворили в мерной колбе на 1 л. Полученного раствора хватает для большой серии анализов.

2. Ход работы

2.1. Приготовление серии эталонных растворов.

В мерные колбы на 50 мл последовательно внесли 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 17,5 и 25 мл рабочего раствора 1, концентрации растворов будут соответственно равны 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3,5 и 5 мг/л Fe^{3+} . Добавили в каждую колбу 3-4 капли азотной кислоты и 5 мл тиоцианата калия (аммония) и довели дистиллированной водой до метки. Тщательно перемешали.

2.2. Выбор максимальной длины поглощения.

Для определения максимальной длины поглощения раствор с концентрацией ионов Fe^{3+} равной 5 мг/л внесли в кювету с $l=1$ см и измерили в диапазоне длин волн 300 – 700 нм. Раствор сравнения приготовили также как и эталонные растворы, только без добавления раствора железоммонийных квасцов.

2.3. Построение градуировочного графика.

Оптическую плотность приготовленных растворов определили при длине волны 480 нм в кювете с $l=1$ см. Раствор сравнения приготовили также как и эталонные растворы, только без добавления раствора

железоаммонийных квасцов. Оптическую плотность для каждого эталонного раствора измерили 3 раза и вычислили среднее арифметическое.

По полученным результатам построили график $A=f(C)$, где ось ординат – оптическая плотность, а ось абсцисс – концентрация эталонных растворов в мг/л.

2.4. Определение сорбции ионов Fe^{3+} .

Из стандартного раствора приготовили раствор с концентрацией ионов Fe^{3+} 5 мг/л. Для этого 50 мл стандартного раствора перенесли в мерную колбу на 1 л и довели до метки дистиллированной водой. Взвесили по 1 г сорбента и перенесли в каждую из 5 конических колб, добавили по 100 мл рабочего раствора 2 и зафиксировали продолжительность сорбции ионов Fe^{3+} в течение 1, 5, 15, 30 и 60 мин.

После прошествии заданного времени растворы перемешали и отфильтровали с помощью воронок и фильтра «белая лента» в чистые конические колбы. Затем отобрали пипеткой по 40 мл полученных фильтратов и внесли в мерные колбы на 50 мл. В каждую колбу добавили по 3-4 капли азотной кислоты, по 5 мл 10% раствора тиоцианата калия (аммония) и довели до метки дистиллированной водой. Перемешали и измерили оптическую плотность каждого раствора при длине волны 480 нм в кювете с $l=1$ см. Как раствор сравнения использовали дистиллированную воду. Оптическую плотность каждого раствора измерили 3 раза и вычислили среднее арифметическое. По градуировочному графику с помощью уравнения регрессии $y=a+bx$, где a и b – коэффициенты регрессии, вычислили концентрацию ионов Fe^{3+} в исследуемых растворах в мг/мл. Провели пересчет мг/мл в ммоль/мл.

Для определения изменения концентрации ионов Fe^{3+} во времени построили график $C=f(t)$, где ось ординат – C (ммоль/мл), а ось абсцисс – t (мин). Для определения скорости сорбции ионов Fe^{3+} рассчитали изменение концентрации в зависимости от заданного интервала времени

по формуле $v = \frac{C_0 - C_x}{\Delta t}$, где C_0 и C_x – концентрации ионов Fe^{3+} в начале и конце определенного интервала времени сорбции.

2.2.5 Определение поглотительной способности

экспериментальных сорбентов по отношению к ионам Ni^{2+}

Содержание никеля в поверхностных водах нормируется. ПДК растворенных форм никеля в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет 0,01 мг/л. В водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения ПДК составляет 0,02 мг/л. Свободные ионы Ni^{2+} примерно в 2 раза более токсичны, чем его комплексные соединения с неорганическими и органическими лигандами. Выполнение измерений массовой концентрации никеля фотометрическим методом основано на взаимодействии ионов Ni^{2+} с диметилглиоксимом в присутствии окислителя с образованием комплексного соединения коричневатого-красного цвета с максимумом в спектре поглощения при 445 нм.

Этапы эксперимента:

1. Приготовление растворов.

1.1. Раствор аммиака (1:1)

К 100 мл концентрированного раствора аммиака приливали 100 мл бидистиллированной воды и перемешивали. Раствор хранили в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

1.2. Раствор соляной кислоты (1:1)

К 100 мл бидистиллированной воды приливали 100 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор устойчив.

1.3. Йодная вода

В стакан вместимостью 250 мл поместили 0,64 г кристаллического йода, прилили 20 мл бидистиллированной воды и при интенсивном перемешивании добавили небольшими порциями йодид калия до полного

растворения йода; затем прилили еще 80 мл бидистиллированной воды и перемешали. Раствор хранили в темной склянке не более 1 мес.

1.4. Раствор диметилглиоксима

К 1,0 г диметилглиоксима прилили 100 мл этилового спирта и перемешали до полного растворения. Раствор хранили в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более месяца.

2. Ход работы

2.1. Приготовление градуировочных растворов

Навеску 4,7855 г сухого сульфата никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ перенесли в мерную колбу на 1000 мл и довели до метки дистиллированной водой. Полученному раствору приписали массовую концентрацию никеля 1,0 г/мл. С помощью градуированной пипетки вместимостью 2 мл поместили 1,0 мл раствора ионов Ni^{2+} с концентрацией 1,00 г/мл в мерную колбу вместимостью 500 мл, довели до метки дистиллированной водой и перемешали. Полученному раствору приписали массовую концентрацию никеля 0,002 г/мл. Раствор использовали в течение рабочего дня.

2.2. Установление градуировочной зависимости

Для приготовления образцов для построения градуировочной зависимости в делительные воронки вместимостью 250 мл, содержащие 100 мл дистиллированной воды, с помощью градуированных пипеток вместимостью 1, 5 и 10 мл поместили 0; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 мл градуировочного раствора с массовой концентрацией никеля 0,002 г/мл и добавили по 2 мл соляной кислоты (1:1). Содержание никеля в полученных образцах равно 0; 0,0005; 0,0010; 0,0020; 0,0050; 0,0100; 0,0150; 0,0200 мг/л. Градуировочную зависимость оптической плотности от содержания никеля в образце в миллиграммах рассчитывали методом наименьших квадратов. Градуировочную зависимость устанавливали при замене прибора или использовании диметилглиоксима из новой партии. Провели пересчет мг/мл в ммоль/мл.

По полученным результатам фотометрирования построили график $A=f(C)$, где ось ординат – оптическая плотность, а ось абсцисс – концентрация эталонных растворов в ммоль/мл.

2.3. Определение сорбции ионов Ni^{2+} .

Взвесили по 1 г сорбента и перенесли в каждую из 5 конических колб, добавили по 100 мл стандартного раствора и зафиксировали продолжительность сорбции ионов Ni^{2+} в течение 1, 5, 15, 30 и 60 мин. После прохождения заданного времени растворы перемешали и отфильтровали с помощью воронок и фильтра «белая лента» в чистые конические колбы. Затем отобрали пипеткой по 40 мл полученных фильтратов и внесли в мерные колбы на 50 мл. В каждую колбу добавили по 0,5 мл HCl, 1 мл йодной воды, 2 мл NH_4OH и 1 мл раствора диметилглиоксима и довели до метки дистиллированной водой. Перемешали и измерили оптическую плотность каждого раствора при длине волны 450 нм в кювете с $l=1$ см. Оптическую плотность каждого раствора измерили 3 раза и вычислили среднее арифметическое. Провели пересчет мг/мл в ммоль/мл. По градуировочному графику с помощью уравнения регрессии $y=a+bx$, где a и b – коэффициенты регрессии, вычислили концентрацию ионов Ni^{2+} в исследуемых растворах в ммоль/мл.

2.4. Исследование изотермы адсорбции ионов Ni^{2+} .

В мерную колбу с вместимостью 50 мл прилили по 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8 мл основного стандартного раствора ионов Ni^{2+} 500 мг/мл, довели объем раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешали. Полученный раствор перенесли в плоскодонные колбы с вместимостью 250 мл. Концентрация ионов Ni^{2+} в плоскодонных колбах составляет 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80 мг/мл соответственно.

В плоскодонные колбы поместили по $1 \pm 0,001$ г экспериментального адсорбента, содержащие приготовленные растворы ионов Ni^{2+} . Продолжительность времени адсорбции составило 45 мин. После прошествия данного времени растворы переместили и отфильтровали с помощью воронок и фильтра «белая лента» в чистые конические колбы. Затем отобрали пипеткой по 40 мл полученных фильтратов и внесли в мерные колбы на 50 мл. В каждую колбу добавили по 0,5 мл HCl , 1 мл йодной воды, 2мл NH_4OH и 1 мл раствора диметилглиоксима и довели до метки дистиллированной водой. Перемешали и измерили оптическую плотность каждого раствора при длине волны 450 нм в кювете с $l=1$ см. Оптическую плотность каждого раствора измерили 3 раза и вычислили среднее арифметическое. По градуировочному графику нашли концентрацию равновесия ионов Ni^{2+} в исследуемом растворе в ммоль/мл. Построили графики изотерм адсорбции ионов Ni^{2+} $A = f(C_p)$; $1/A = f(1/C_p)$ и $\log(A) = f(\log(C_p))$.

3. Обработка результатов

По градуировочному графику, зная оптическую плотность (A), вычислили концентрации равновесия ионов Ni^{2+} в растворе по следующей формуле:

$$C_p = \frac{A + 0,0001}{0,2301}, \quad (1)$$

где C_p – равновесная концентрация ионов Ni^{2+} , ммоль/мл; числа 0,0001 и 0,2301 – коэффициенты, полученные из линейного уравнения градуировочного графика.

Для определения изменения концентрации ионов Ni^{2+} во времени построили график $C=f(t)$, где ось ординат – C (ммоль/мл), а ось абсцисс – t (мин). Для определения скорости сорбции ионов Ni^{2+} рассчитали

изменение концентрации в зависимости от заданного интервала времени по формуле :

$$v = \frac{C_0 - C_x}{\Delta t}, \quad (2)$$

где C_0 и C_x – концентрации ионов Ni^{2+} в начале и конце определенного интервала времени сорбции, Δt – определенный интервал времени адсорбции, мин. Построили график $C_p = f(t)$ и $v = f(\Delta t)$.

3.1 Определение параметров изотермы адсорбции ионов Ni^{2+}

Параметры изотермы адсорбции ионов Ni^{2+} экспериментальным адсорбентом определяли по формулам:

$$A = \frac{(C_{исх} - C_p)V}{m}, \quad (3)$$

где: A – адсорбция, ммоль/г; $C_{исх}$, C_p – исходная и равновесная концентрация ионов Ni^{2+} , ммоль/мл; V – объем раствора, содержащего ионы Ni^{2+} , мл; m – масса сорбента, г.

Путем графического решения уравнений Ленгмюра (4) и Фрейндлиха (5).

$$\frac{C_p}{A} = \frac{C_p}{A_m} + \frac{1}{A_m \cdot K_L}, \quad (4)$$

$$\ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p, \quad (5)$$

Эффективность сорбции рассчитывали по уравнению (6):

$$\alpha = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{к}}}{C_{\text{исх}}} * 100\%, \quad (6)$$

Место для формулы.

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация ионов Ni^{2+} в растворе, ммоль/л; $C_{\text{к}}$ – концентрация ионов Ni^{2+} в растворах после процесса сорбции, ммоль/мл.

Обработанные экспериментальные данные привели в таблицах. Сделали выводы о максимальной адсорбционной емкости ионов Ni^{2+} экспериментальным адсорбентом и установили какая модель изотермы наиболее предпочтительна.

2.2.6 Определение поглотительной способности экспериментального сорбента по отношению к метиленовому голубому

В медицине использование метиленового голубого (МГ) в качестве дезинфектора, в фармацевтических препаратах, в производстве пестицидов, лаков и пигментов и т. д. Катионные красители, такие как МГ, токсичнее, чем анионные красители. При контакте с человеком МГ вызывает раздражения кожи, глаз и даже канцерогенное воздействие. Поэтому удаление МГ и других красителей из сточных вод является серьезной экологической проблемой во всем мире.

Для удаления органических красителей существуют различные способы, включающие как биологический, коагулянтный, химического окисления и каталитического процесса, мембранного разделения, электрохимический и адсорбционный.

Этапы эксперимента:

1. Приготовление растворов.

1.1. Приготовление основного стандартного раствора с концентрацией метиленового голубого (МГ) 0,5 мг/мл.

Взвесили 0,5 г МГ с точностью до четвертого десятичного знака и поместили в мерную колбу вместимостью 1 мл, растворили в 0,2 – 0,3 мл дистиллированной воды и довели объем раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешали. Раствор храним в склянке из темного стекла. Срок хранения раствора МГ до месяца.

1.2. Построение градуировочного графика.

Приготовили рабочий раствор 1 с концентрацией МГ 50 мг/мл из основного стандартного раствора путем разбавления в 10 раз дистиллированной водой.

В мерные колбы вместимостью 25 мл прилили 0; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6 мл рабочего раствора 1. Далее довели объем раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешали, что соответствует 0; 1; 4; 6; 8; 10; 12 мг/мл концентрации МГ.

Измерили оптическую плотность раствора в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм при длине волны 660 нм относительно раствора холостого опыта. В качестве раствора холостого опыта использовали дистиллированную воду. Для построения градуировочного графика анализы повторили два-три раза и вычислили средние значения оптической плотности для каждой точки градуировочного графика. Провели пересчет мг/мл в ммоль/мл. Далее построили градуировочный график зависимости средних значений оптической плотности растворов от концентрации МГ, откладывая на оси абсцисс концентрацию МГ в ммоль/мл, а на оси ординат - значения оптической плотности.

Построив градуировочный график и методом наименьшего квадрата нашли линейное уравнение зависимости оптической плотности от концентрации МГ.

2. Исследование кинетики адсорбции МГ экспериментальным адсорбентом.

Взвесили по 0,1 г экспериментального адсорбента с точностью до четвертого десятичного знака и поместили его в каждую из плоскодонных колб, прилили по 50 мл раствора МГ с концентрацией 150 мг/мл, приготовленного разбавлением основного стандартного раствора МГ. Фиксировали продолжительность адсорбции МГ (1; 5; 10; 20; 30; 40; 60; 90; 120 мин). После прошествии данного времени отобрали 15 мл надосадочной жидкости. Остаточную концентрацию метиленового голубого в растворе определяли спектрофотометрическим методом при $\lambda = 663$ нм и длине кювета $l = 10$ мм. В качестве холостого раствора использовали дистиллированную воду. Оптическую плотность каждого раствора измеряли 3 раза и вычисляют ее среднее значение. Провели пересчет мг/мл в ммоль/мл. По градуировочному графику с помощью уравнения регрессии $y=a+bx$, где a и b – коэффициенты регрессии, нашли концентрацию равновесия МГ в исследуемых растворах в ммоль/мл.

3. Исследование изотермы адсорбции МГ экспериментальным адсорбентом

В мерную колбу с вместимостью 50 мл прилили по 2,5; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40 мл основного стандартного раствора МГ 0,5 г/мл, довели объем раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешали. Полученный раствор перенесли в плоскодонные колбы с вместимостью 250 мл. Концентрация МГ в плоскодонных колбах составляет 25; 50; 100; 150; 200; 250; 300; 350; 400 мг/мл соответственно. Поместили по $0,1 \pm 0,001$ г экспериментального адсорбента в плоскодонные колбы, содержащих приготовленные растворы МГ. Продолжительность времени адсорбции составило 2 часа. После прошествии данного времени отобрали 15 мл надосадочной жидкости. Остаточную концентрацию метиленового голубого

в растворе определили спектрофотометрическим методом при $\lambda = 660$ нм и длине кювета $l = 10$ мм. В качестве раствора холостого опыта использовали дистиллированную воду. Оптическую плотность каждого раствора измеряли 3 раза и вычислили ее среднее значение. По градуировочному графику нашли концентрацию равновесия МГ в исследуемом растворе в ммоль/мл. Построили графики изотерм адсорбции МГ $A = f(C_p)$; $1/A = f(1/C_p)$ и $\log(A) = f(\log(C_p))$.

4.Обработка результатов

По градуировочному графику, зная оптическую плотность (A), вычислили концентрации равновесия МГ в растворе по следующей формуле:

$$C_p = \frac{A - 0,0001}{0,1336}, \quad (7)$$

где C_p – равновесная концентрация МГ, ммоль/мл; числа 0,0001 и 0,1336 – коэффициенты, полученные из линейного уравнения градуировочного графика.

Для определения изменения концентрации МГ во времени построили график $C=f(t)$, где ось ординат – C (ммоль/мл), а ось абсцисс – t (мин). Для определения скорости сорбции МГ рассчитали изменение концентрации в зависимости от заданного интервала времени по формуле (2) приведенной ранее.

Построили график $C_p = f(t)$ и $v = f(\Delta\tau)$.

4.1Определение параметров изотермы адсорбции МГ

Параметры изотермы адсорбции МГ экспериментальным адсорбентом определяли по формуле (3). Путем графического решения уравнений Ленгмюра (4) и Фрейндлиха (5). Эффективность сорбции рассчитывали по уравнению (6) приведенные ранее.

Обработанные экспериментальные данные привели в таблицах. Сделали выводы о максимальной адсорбционной емкости МГ экспериментальным адсорбентом и установили, какая модель изотермы наиболее предпочтительна.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Изучение вещественного состава экспериментального образца горных пород

В качестве объекта исследований использован образец горной породы Поддубенского участка Хворостянского месторождения. Коммерческое название продукции на основе указанной породы – «Карбосил».

3.1.1 Результаты определения химического состава экспериментального образца горной породы

По результатам энергодисперсионного анализа установлен химический (элементный и оксидный) состав горной породы Хворостянского месторождения. Энергодисперсионный спектр горной породы Хворостянского месторождения представлен на рис. 3.1.

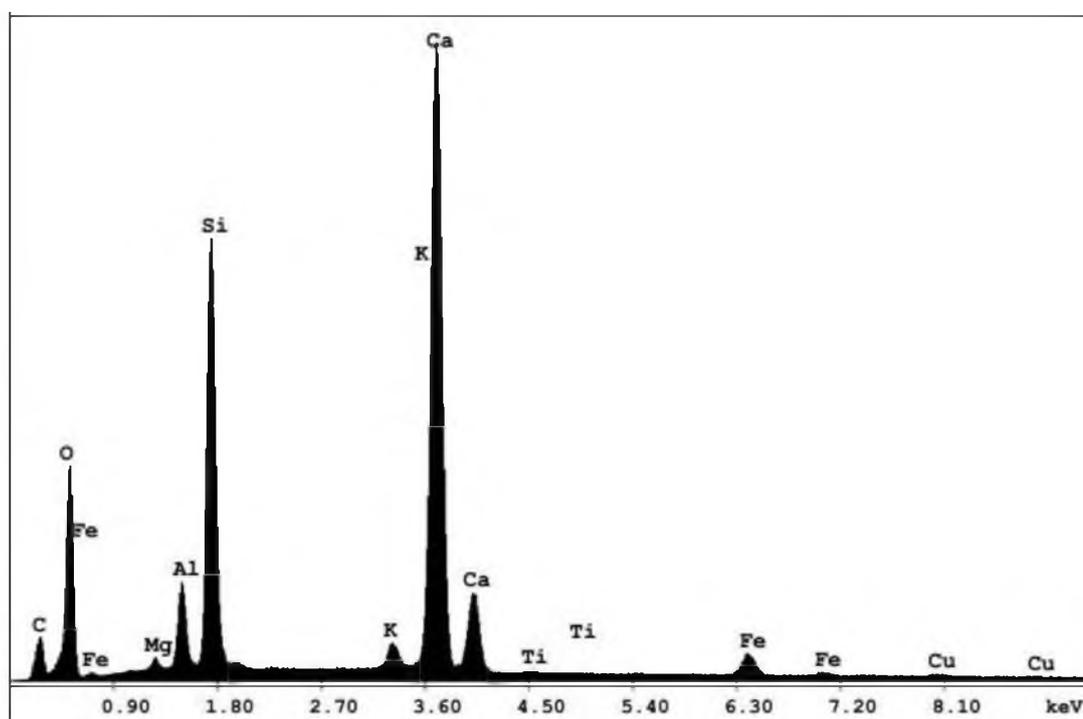


Рис. 3.1 Энергодисперсионный спектр горной породы Хворостянского месторождения

Результаты определения химического составов изучаемых горной породы представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1.

Химический состав образца горной породы Хворостянского месторождения

| Оксид | Содержание, масс. % | Содержание, моль % | Погрешность, % |
|--------------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------|
| CaO | 42,91 | 47,21 | 0,2652 |
| SiO ₂ | 41,66 | 42,72 | 0,1021 |
| Al ₂ O ₃ | 8,33 | 5,04 | 0,0188 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,37 | 1,03 | 0,0197 |
| K ₂ O | 1,55 | 1,07 | 0,0110 |
| MgO | 1,29 | 1,98 | 0,0025 |
| CuO | 0,53 | 0,41 | 0,0036 |
| TiO ₂ | 0,34 | 0,26 | 0,0014 |
| Σ | 100 | 100 | - |

В исследуемом образце горной породы Хворостянского месторождения содержатся оксиды кальция, кремния и алюминия (42,91, 41,66 и 8,33 масс.% соответственно). Большое содержание оксида кальция в образце горной породы объясняется тем, что глины Белгородской области богаты кальцитом. Наличие K₂O свидетельствует о существенной доли гидрослюд в образце горной породы.

3.1.2 Результаты изучения минералогического состава образца горной породы

С целью определения минералогического состава образца изучаемой горной породы Хворостянского месторождения проведен анализ

рентгеновских порошковых дифрактограмм. Рентгеновская порошковая дифрактограмма образца горной породы представлена на рис. 3.2.

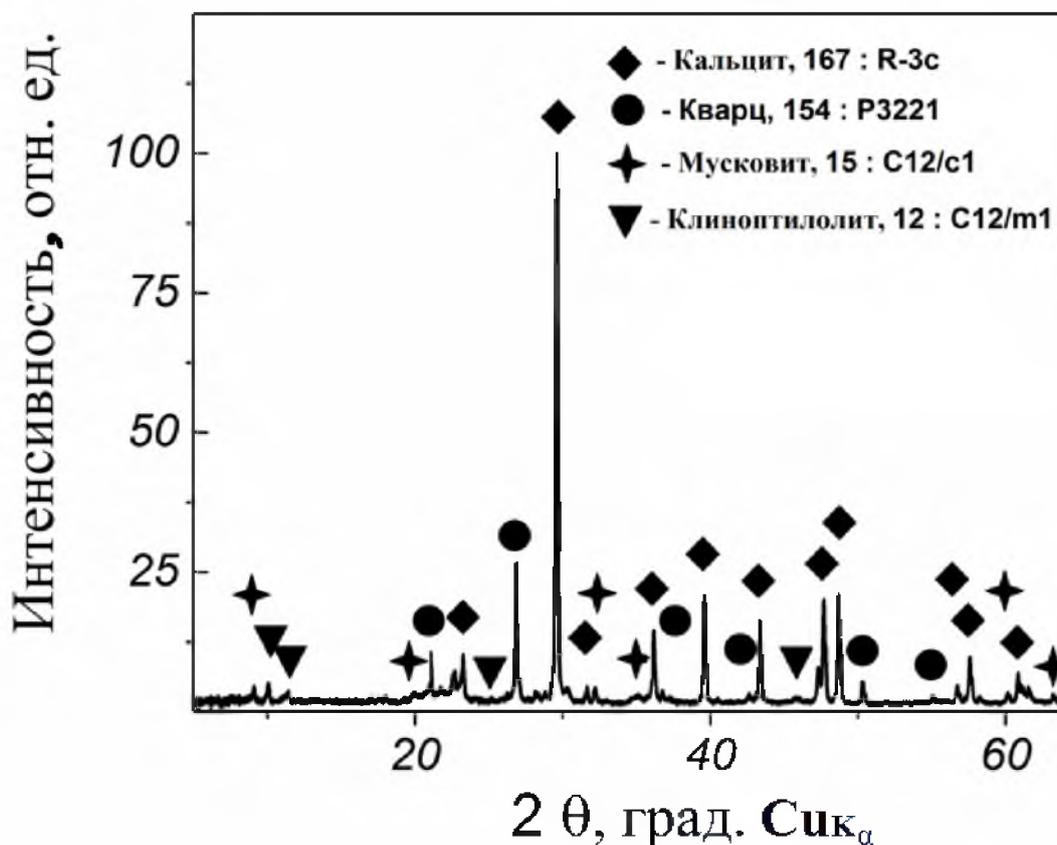


Рис. 3.2 Рентгеновская порошковая дифрактограмма горной породы (снята на дифрактометре Rigaku Ultima IV)

При описании пространственных групп установлено, что кальцит имеет тригональную сингонию и тригонально-скаленоэдрический вид симметрии, кварц – тригональную сингонию и тригональный вид симметрии, мусковит и клиноптилолит – моноклинную сингонию и планаксиальную симметрию (Рис.3.2).

Для горной породы характерно присутствие минералов с основными отражениями: кальцит – 17.00, 4.98, Å, кварц – 5.38, 4.89 Å, клиноптилолит – 17.85, 17.58, 7.37 Å, мусковит – 19.71, 9.15, 5.23 Å.

Количественный минералогический состав горной породы представлен на рис. 3.3.

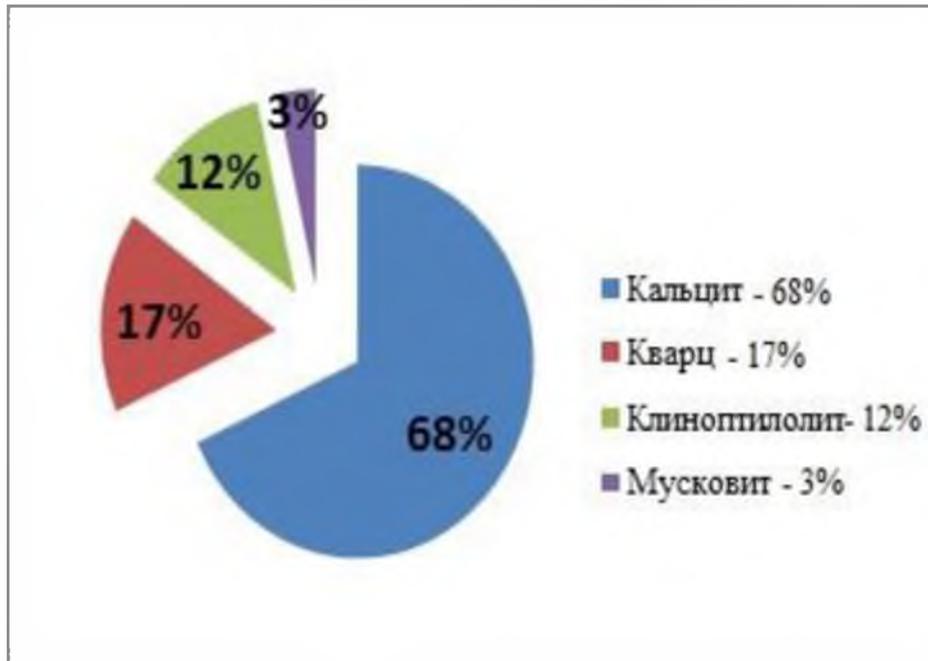


Рис. 3.3 Количественный минералогический состав горной породы

В результате рентгенофазового анализа установлен минералогический состав представленного образца в масс. %: кальцит – 68.24, кварц – 16.6, клинопсилолит – 11.6, мусковит – 3.56.

3.1.3 Результаты определения гранулометрического состава экспериментального образца горной породы

На рис. 3.4 представлена гистограмма распределения по размерам микрочастиц образца горной породы Хворостянского месторождения

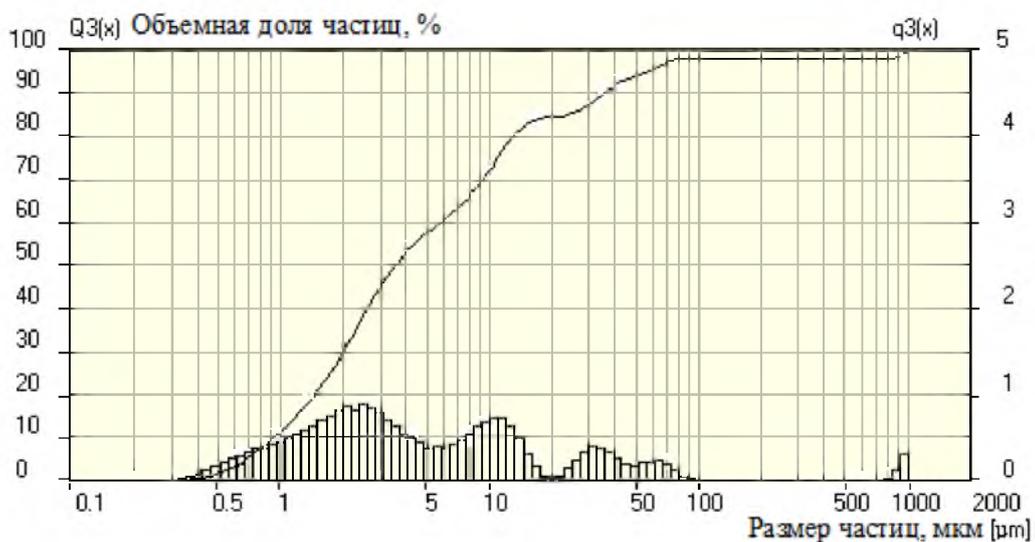


Рис. 3.4 Гистограмма распределения по размерам микрочастиц образца горной породы Хворостянского месторождения.

По гранулометрическому составу, в частности размеру частиц, выявлено, что данный образец горной породы можно отнести к микродисперсному порошку. Из гистограммы (рис. 3.4) установлено, что средний размер частиц горной породы составляет 26,19 мкм, площадь удельной поверхности – 25722,81 см²/см³. Частиц, размером меньше или равным 3,55 мкм в порошке содержится 50% от общего объема.

3.1.4 Структурно-морфологические характеристики экспериментального образца горной породы

Электронные микрофотографии горной породы Хворостянского месторождения приведены на рис. 3.5.

На рис. 3.5 зафиксированы следующие кристаллы : кальцит – зернистые, плотные агрегаты(1), кварц – удлиненно-призматические кристаллы(2), клиноптилолит – сдвоенные кристаллы(3), мусковит – чешуйчатые или листоватые агрегаты(4). Длина кристаллов от 0.4 до 9.2 мкм, агрегаты кристаллов имеют размер от 7 до 8 мкм.

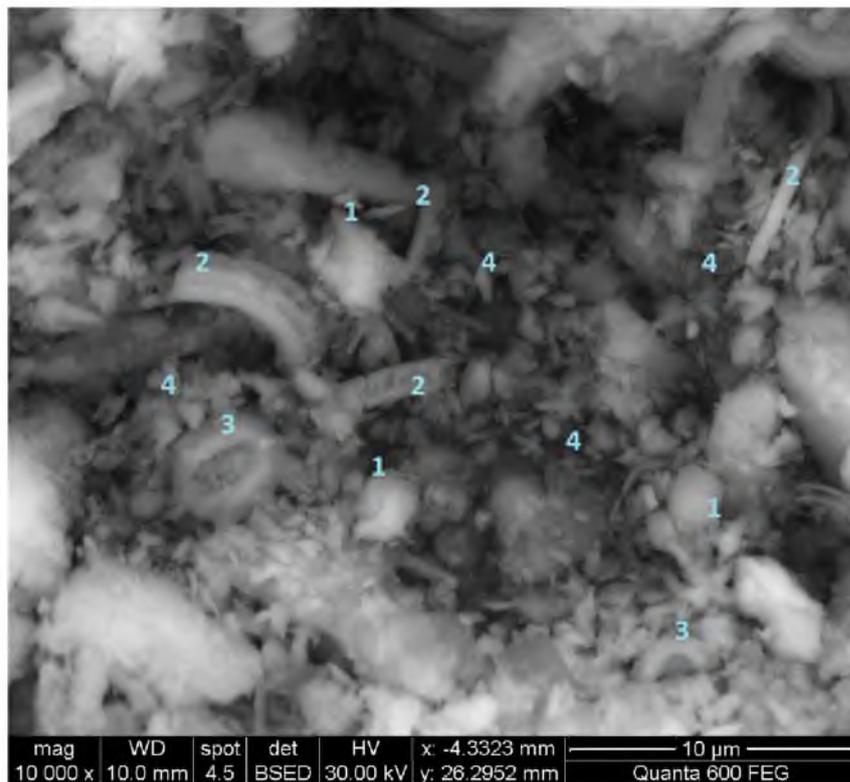
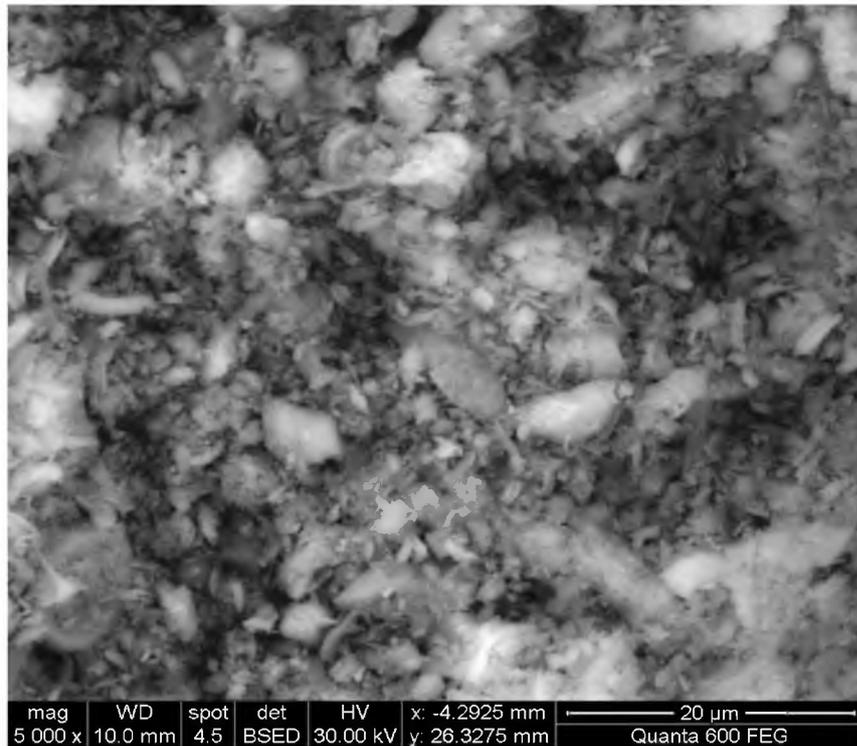


Рис. 3.5 Электронные микрофотографии горной породы Хворостянского месторождения

3.2 Адсорбция ионов Fe^{3+} экспериментальными адсорбентами

Исследование поглотительной способности экспериментальным адсорбентом по отношению к ионам Fe^{3+} проводили спектрофотометрическим методом. Адсорбцию по отношению к ионам Fe^{3+} проводили из модельного раствора железоммонийных квасцов с начальной концентрацией ионов Fe^{3+} 0,08953 ммоль/мл (5 мг/мл) с расходом на 50 мл раствора использовали 1 г экспериментального адсорбента. Время контакта 60 мин.

Зависимость оптической плотности ионов Fe^{3+} от концентрации ионов Fe^{3+} представлена в таблице 3.2.

Таблица 3.2.

Зависимость оптической плотности ионов Fe^{3+} от концентрации ионов Fe^{3+}

| № | Концентрация ионов Fe^{3+} (C), ммоль/л | Оптическая плотность (A) |
|---|---|--------------------------|
| 1 | 0,008953 | 0,0992 |
| 2 | 0,01791 | 0,1333 |
| 3 | 0,02686 | 0,2 |
| 4 | 0,03581 | 0,2592 |
| 5 | 0,04477 | 0,3234 |
| 6 | 0,06267 | 0,4396 |
| 7 | 0,08953 | 0,6573 |

На основании экспериментальных данных, приведенных в табл. 3.2. построен градуировочный график (рис.3.6).

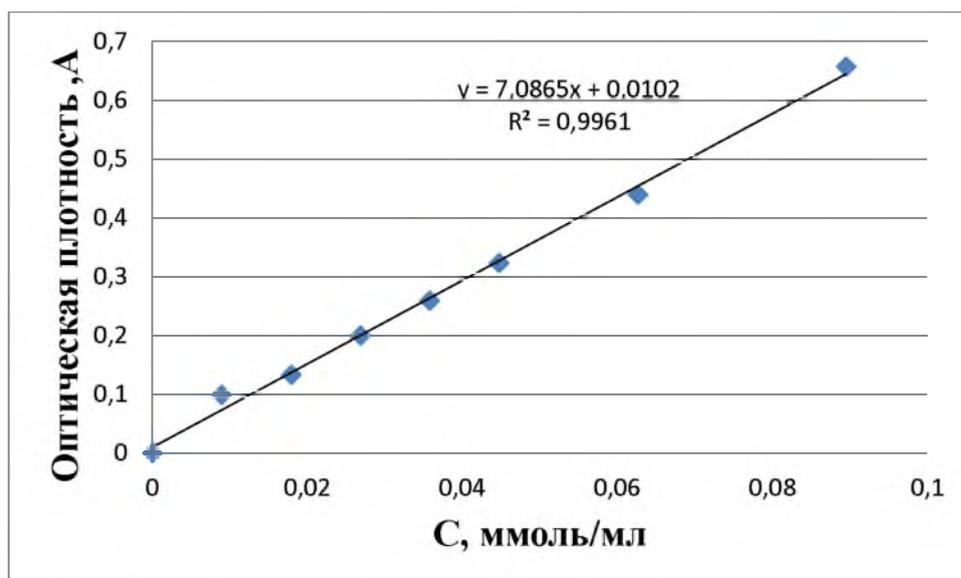


Рис. 3.6 Градуировочный график $C=f(A)$

Адсорбция ионов Fe^{3+} из модельного раствора изучали в промежутке времени от 1 до 60 мин. На рис. 3.7 приведены кинетические кривые изменения концентрации ионов Fe^{3+} в модельных растворах в зависимости от продолжительности процесса сорбции при использовании в качестве адсорбента горной породы Хворостянского месторождения .

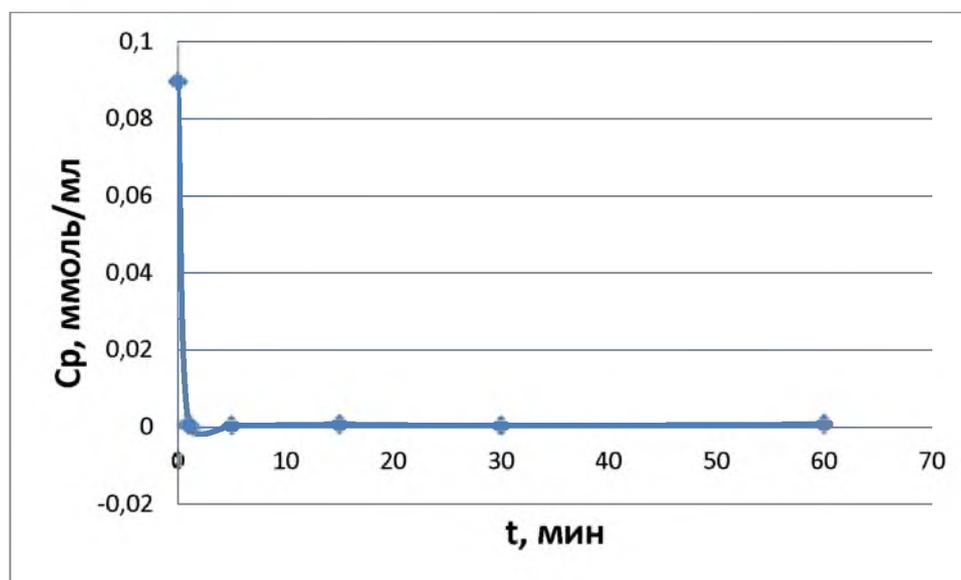


Рис. 3.7 Изменение концентрации ионов Fe^{3+} в модельных растворах от продолжительности контакта с адсорбентом

Адсорбционное равновесие устанавливается через 10 мин.

Результаты расчета изменения концентрации ионов Fe^{3+} во времени и концентрации в зависимости от заданного интервала времени представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3.

Полученные экспериментальные результаты

| Параметры | Время, мин | | | | | |
|----------------------|------------|---------|----------|----------|----------|----------|
| | 0 | 1 | 5 | 15 | 30 | 60 |
| $C_{исх}$, ммоль/мл | 0,08953 | | | | | |
| C_p , ммоль/мл | 0 | 0,00058 | 0,000332 | 0,000677 | 0,000332 | 0,000718 |
| Δt , мин | 0 | 1 | 4 | 10 | 15 | 30 |
| v , ммоль/мл·мин | 0 | 0,08895 | 0,0223 | 0,008885 | 0,005945 | 0,00296 |

Скорость снижения концентрации ионов Fe^{3+} в модельных растворах представлена на рис. 3.8.

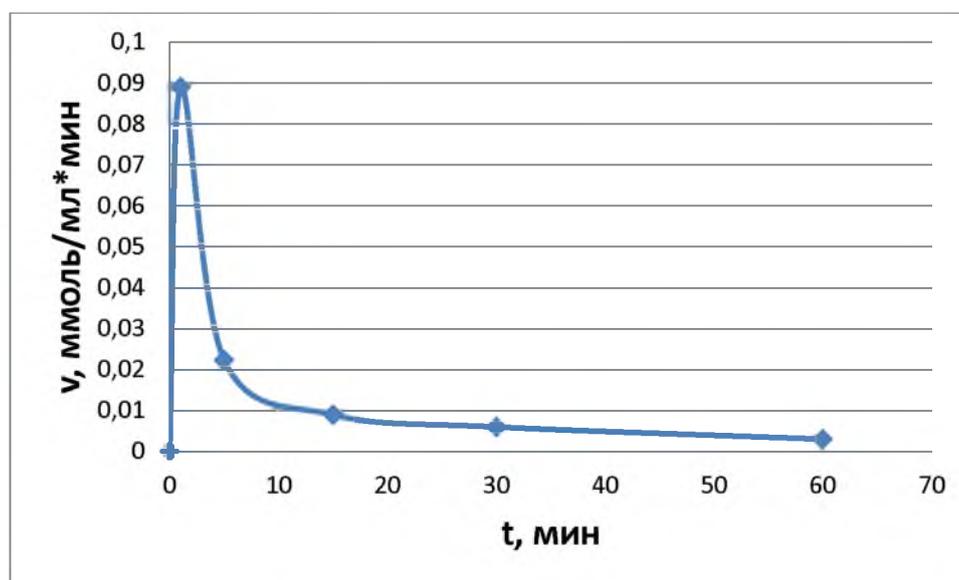


Рис. 3.8 Скорость адсорбции ионов Fe^{3+} экспериментальным адсорбентом

Максимальная скорость адсорбции наблюдается в первые минуты. После 30 мин экспозиции скорость адсорбции снижается, так как количество свободных активных центров уменьшается.

При исследовании изотермы адсорбции ионов Fe^{3+} установили, что экспериментальный адсорбент разрушается. Так как при увеличении концентрации ионов Fe^{3+} уменьшается рН среды, а в кислой среде идет процесс разложения с шипением минералов кальцита. Данный адсорбент не подходит для изучения адсорбционных свойств по отношению к ионам Fe^{3+} .

3.3 Адсорбция ионов Ni^{2+} экспериментальными адсорбентами

Исследование поглотительной способности экспериментальным адсорбентом по отношению к ионам Ni^{2+} проводили спектрофотометрическим методом. Адсорбцию по отношению к ионам Ni^{2+} проводили из модельного раствора с начальной концентрацией ионов Ni^{2+} 0,3408 ммоль/мл (20 мг/мл) с расходом на 50 мл раствора использовали 1 г экспериментального адсорбента. Время контакта 140 мин.

Зависимость оптической плотности ионов Ni^{2+} от концентрации ионов Ni^{2+} представлена в таблице 3.4.

Таблица 3.4.

Зависимость оптической плотности ионов Ni^{2+} от концентрации ионов Ni^{2+}

| № | Концентрация ионов Ni^{2+} (С), ммоль/л | Оптическая плотность (А) |
|---|--|--------------------------|
| 1 | 0,0068 | 0,0014 |
| 2 | 0,014 | 0,003 |
| 3 | 0,02 | 0,0045 |
| 4 | 0,027 | 0,0061 |
| 5 | 0,034 | 0,0078 |
| 6 | 0,041 | 0,0091 |
| 7 | 0,055 | 0,0124 |
| 8 | 0,068 | 0,0157 |

На основании экспериментальных данных, приведенных в табл. 3.4 построен градуировочный график (рис. 3.9).

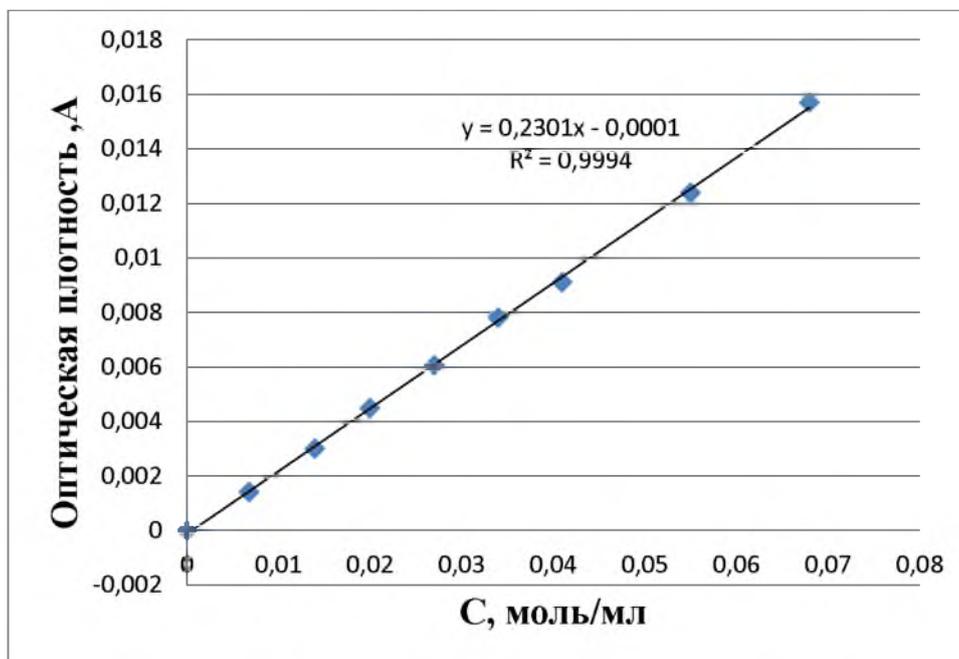


Рис. 3.9. Градуировочный график $C=f(A)$

На рис. 3.9 представлен градуировочный график.

Установлено, что адсорбция ионов Ni^{2+} образцами горной породы из модельного раствора изучали в промежутке времени от 1 до 60 мин.

На рис. 3.10 приведены кинетические кривые изменения концентрации ионов Ni^{2+} в модельных растворах в зависимости от продолжительности процесса сорбции.

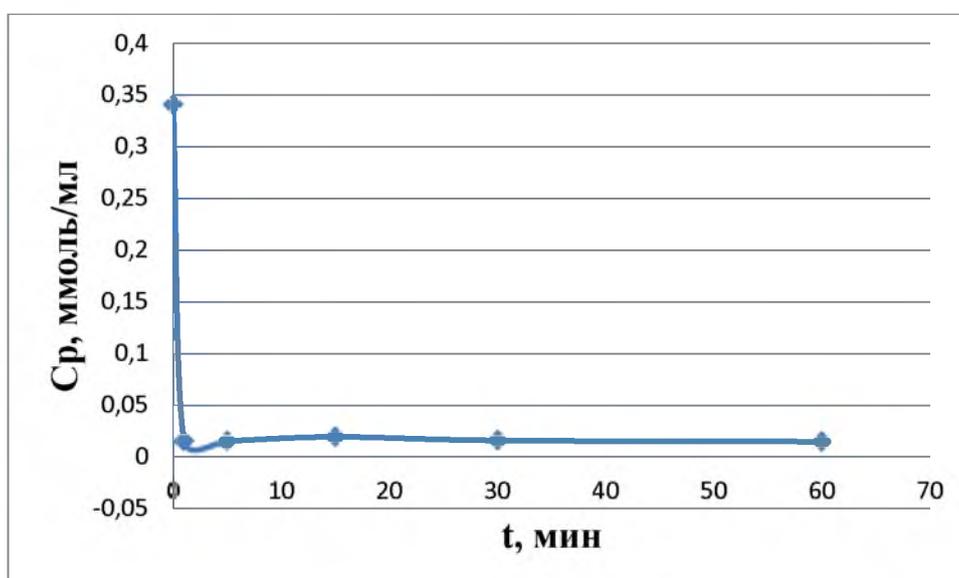


Рис. 3.10 Изменение концентрации ионов Ni^{2+} в модельных растворах от продолжительности контакта с адсорбентом

Адсорбционное равновесие устанавливается через 10 мин.

Результаты расчета изменения концентрации ионов Ni^{2+} во времени и концентрации в зависимости от заданного интервала времени представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5.

Полученные экспериментальные результаты

| Параметры | Время, мин | | | | | |
|-----------------------------|------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0 | 1 | 5 | 15 | 30 | 60 |
| $C_{\text{исх}}$, ммоль/мл | 0,3408 | | | | | |
| $C_{\text{р}}$, ммоль/мл | 0 | 0,01542 | 0,01538 | 0,01923 | 0,01578 | 0,01461 |
| Δt , мин | 0 | 1 | 4 | 10 | 15 | 30 |
| v , ммоль/мл·мин | 0 | 0,3254 | 0,08135 | 0,03215 | 0,02167 | 0,01087 |

Скорость снижения концентрации ионов Ni^{2+} в модельных растворах представлена на рис. 3.11.

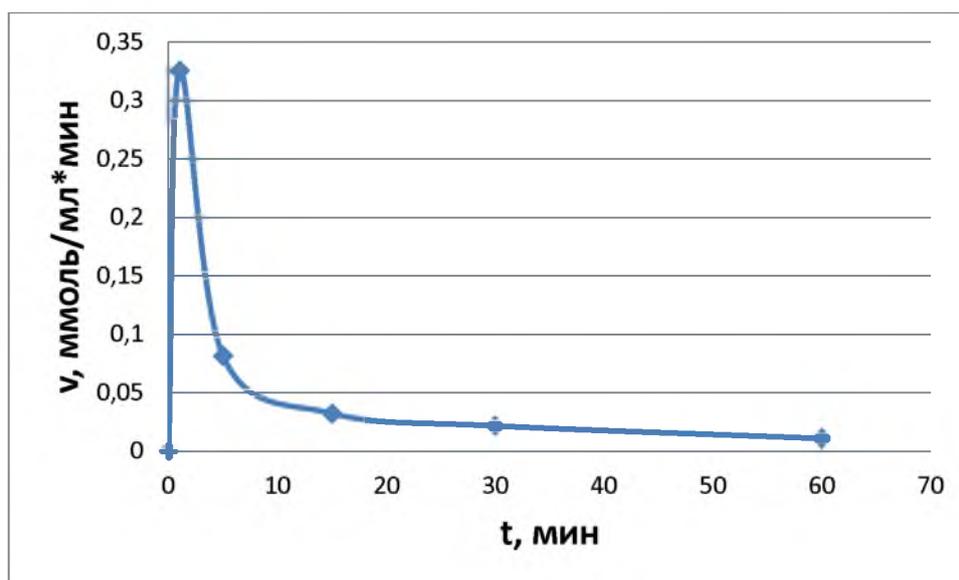


Рис. 3.11. Скорость изменение концентрации ионов Ni^{2+} в модельных растворах

Максимальная скорость адсорбции наблюдается в первые минуты. После 30 мин экспозиции скорость адсорбции снижается, так как количество свободных активных центров уменьшается. Максимальная скорость поглощения наблюдается в первые 5 мин.

Изотермы адсорбции ионов Ni^{2+} представлены на рис. 3.12, 3.13 и 3.14

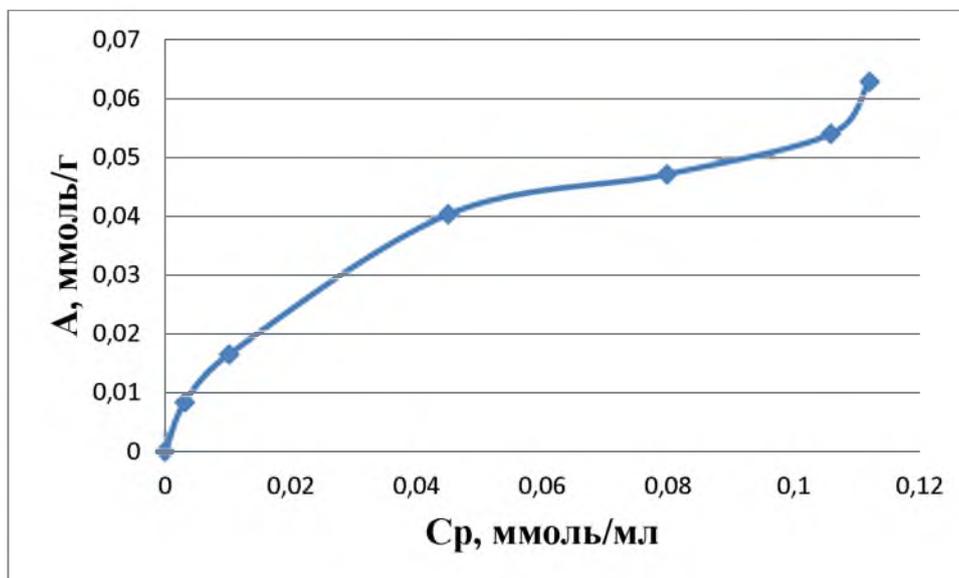


Рис. 3.12 Изотерма адсорбции ионов Ni^{2+} в координатах C_p - A

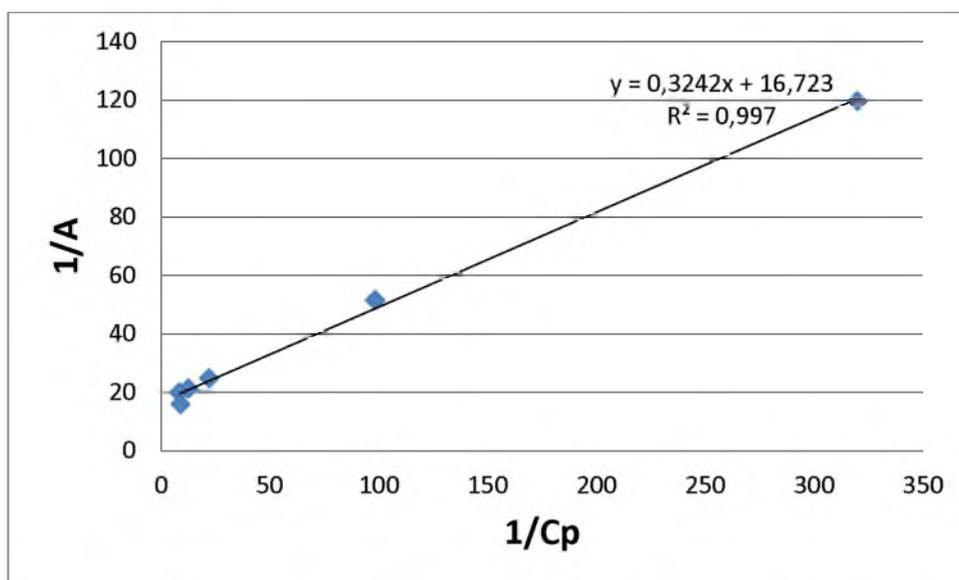


Рис. 3.13 Изотерма адсорбции ионов Ni^{2+} в координатах $1/C_p$ - $1/A$

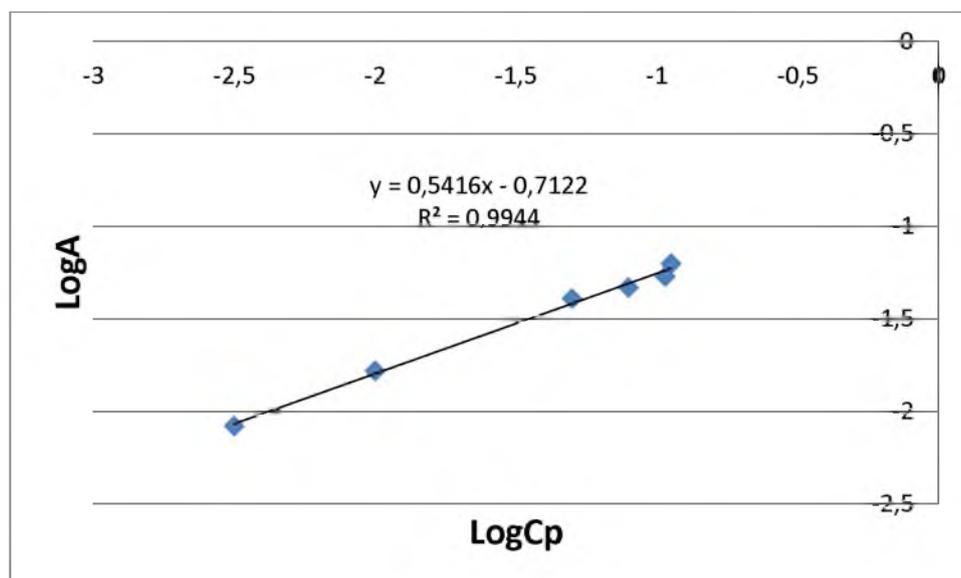


Рис. 3.14 Изотерма адсорбции ионов Ni^{2+} в координатах LogC_p - LogA

В таблице 3.6 приведены параметры изотерм адсорбции ионов Ni^{2+} .

Таблица 3.6

Параметры изотерм адсорбции

| | | | | | | |
|-----------------------------|----------|---------|---------|---------|--------|---------|
| $C_{\text{исх}}$, ммоль/мл | 0,1704 | 0,3408 | 0,8519 | 1,0223 | 1,1927 | 1,3631 |
| C_p , ммоль/мл | 0,003126 | 0,01017 | 0,04509 | 0,07983 | 0,1059 | 0,1121 |
| A , ммоль/г | 0,008363 | 0,01653 | 0,04034 | 0,04712 | 0,054 | 0,06284 |
| $1/A$ | 119,57 | 51,5 | 24,7 | 21,22 | 18,52 | 15,91 |
| $1/C_p$ | 319,9 | 98,33 | 22,18 | 12,53 | 9,44 | 8,92 |
| $\log(A)$ | -2,08 | -1,78 | -1,39 | -1,33 | -1,27 | -1,2 |
| $\log(C_p)$ | -2,5 | -2 | -1,3 | -1,1 | -0,97 | -0,95 |

Путем графического решения уравнений Ленгмюра (4) и Фрейндлиха (5), определены параметры изотерм, представленные в таблице 3.7.

Параметры изотермы адсорбции ионов Ni^{2+} , рассчитанные по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха.

| Адсорбента | Параметры модели | | | | |
|------------|------------------|-------------------|-------|------------|--------|
| | Ленгмюра | | | Фрейндлиха | |
| | A_m ммоль/г | K_L мл/ммоль | R^2 | K_F | R^2 |
| | 0,05909 | 5,4865 | 0,997 | 0,3857 | 0,9944 |

Высокое значение коэффициента корреляции R^2 позволяет утверждать, что адсорбция ионов Ni^{2+} на экспериментальных образцах хорошо описывается теорией Ленгмюра. Из уравнений Ленгмюра нашли максимальную величину адсорбции $A = 0,05909$ ммоль/г и концентрацию ионов $\text{Ni}^{2+} = 0,2345$ ммоль/мл. Провели исследование кинетики адсорбции при концентрации ионов $\text{Ni}^{2+} = 0,2345$ ммоль/мл.

На рис. 3.15 приведены кинетические кривые изменения концентрации ионов Ni^{2+} в модельных растворах в зависимости от продолжительности процесса сорбции.

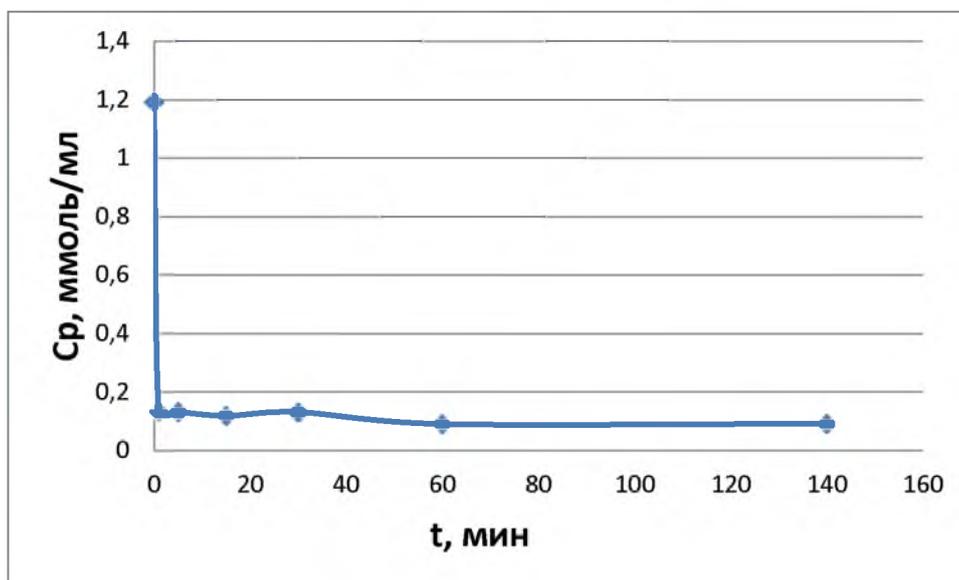


Рис. 3.15 Изменение концентрации ионов Ni^{2+} в модельных растворах от продолжительности контакта с адсорбентом

Адсорбционное равновесие устанавливается через 60 мин.

Результаты расчета изменения концентрации ионов Ni^{2+} во времени и концентрации в зависимости от заданного интервала времени представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8

Полученные экспериментальные результаты

| Параметры | Время, мин | | | | | | |
|-----------------------------|------------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| | 0 | 1 | 5 | 15 | 30 | 60 | |
| $C_{\text{исх}}$, ммоль/мл | 1,1927 | | | | | | |
| C_p , ммоль/мл | 0 | 0,1324 | 0,1311 | 0,1183 | 0,1309 | 0,09 | 0,091 |
| Δt , мин | 0 | 1 | 4 | 10 | 15 | 30 | 80 |
| v , ммоль/мл·мин | 0 | 1,0653 | 0,2654 | 0,1074 | 0,0708 | 0,037 | 0,014 |

Скорость снижения концентрации ионов Ni^{2+} в модельных растворах представлена на рис. 3.16.

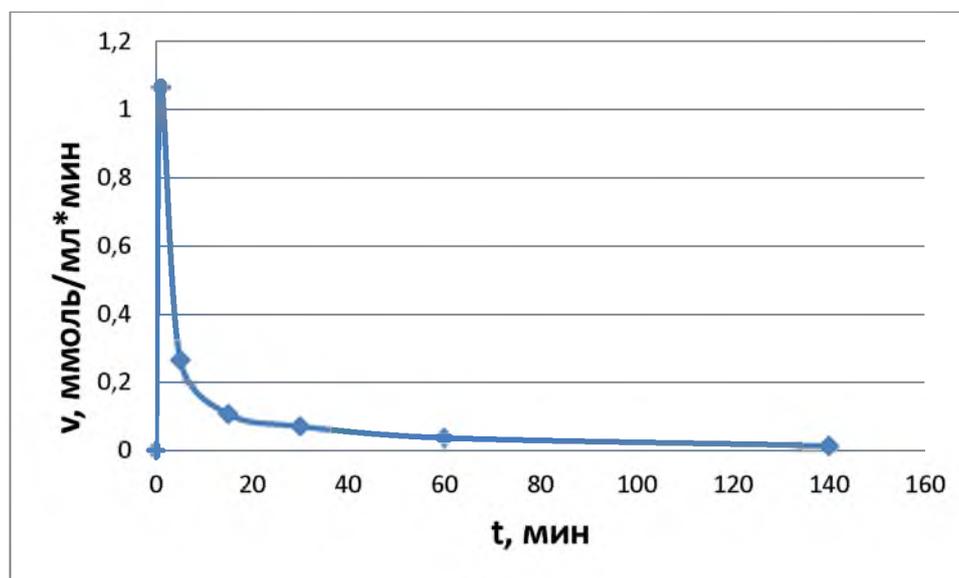


Рис. 3.16. Скорость изменение концентрации ионов Ni^{2+} в модельных растворах

Максимальная скорость адсорбции наблюдается в первые минуты. После 60 мин экспозиции скорость адсорбции снижается, так как количество свободных активных центров уменьшается. Максимальная скорость поглощения наблюдается в первые 5 мин.

Эффективность адсорбции ионов Ni^{2+} по времени представлена в таблице 3.9.

Таблица 2.9

Эффективность адсорбции ионов Ni^{2+} по времени

| t, мин | 1 | 5 | 15 | 30 | 60 | 140 |
|--------------|------|------|------|------|-------|-------|
| α , % | 88,9 | 89,0 | 90,0 | 89,0 | 92,45 | 92,37 |

Из-за того, что содержание ионов Ni^{2+} после адсорбции превышает значение ПДК РФ ($< 0,01$ мг/л), увеличили массу адсорбента до 10 г. Остальные экспериментальные условия не изменяли. Содержания ионов Ni^{2+} равна 0,01 ммоль/мл что соответствует ПДК РФ и Эффективность сорбции составила 99,14%.

3.4 Адсорбция органических красителей экспериментальными адсорбентами

В качестве органического красителя изучили адсорбционные свойства метиленового голубого. Концентрация метиленового голубого в изучаемом модельном растворе 0,2345 ммоль/мл (75 мг/мл). Расход модельного раствора на 25 мл использовали 0,1 г сорбента. Изменение адсорбции наблюдалось в течение 180 мин. Зависимость оптической плотности от концентрации метиленового голубого представлена в таблице 3.10.

Таблица 3.10

Зависимость оптической плотности от концентрации метиленового голубого

| № | Концентрация МГ (С), ммоль/л | Оптическая плотность (А) |
|---|---------------------------------|-----------------------------|
| 1 | 0,001205 | 0,000176 |
| 2 | 0,002501 | 0,000775 |
| 3 | 0,005 | 0,000728 |
| 4 | 0,0075 | 0,001107 |
| 5 | 0,01 | 0,00146 |
| 6 | 0,0125 | 0,0018 |
| 7 | 0,015 | 0,0021 |

На рис. 3.17 представлен градуировочный график.

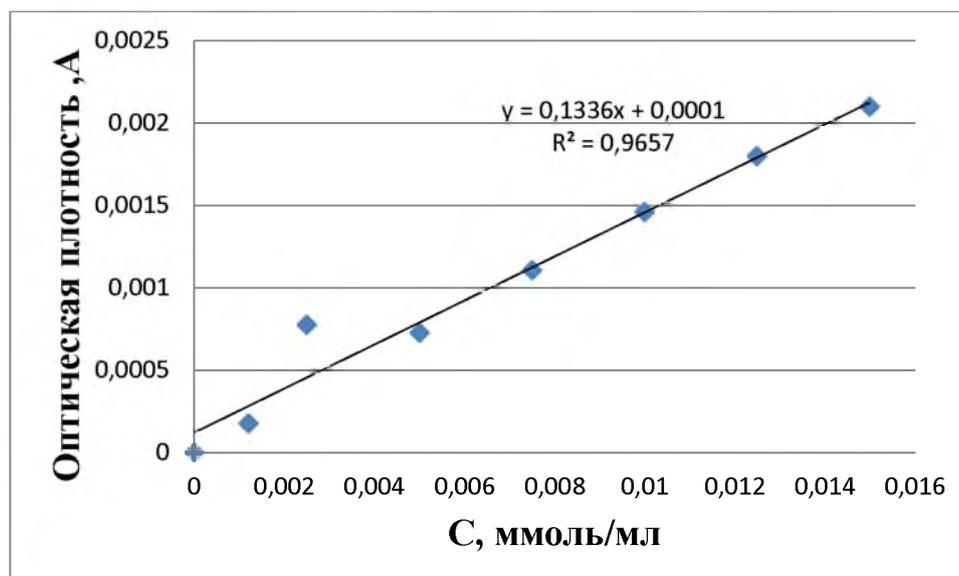


Рис. 3.17 Градуировочный график $C=f(A)$

Адсорбция метиленового голубого из модельного раствора изучали в промежутке времени от 1 до 180 мин. На рис. 3.18 приведены кинетические кривые изменения концентрации метиленового голубого в модельных растворах в зависимости от продолжительности процесса сорбции.

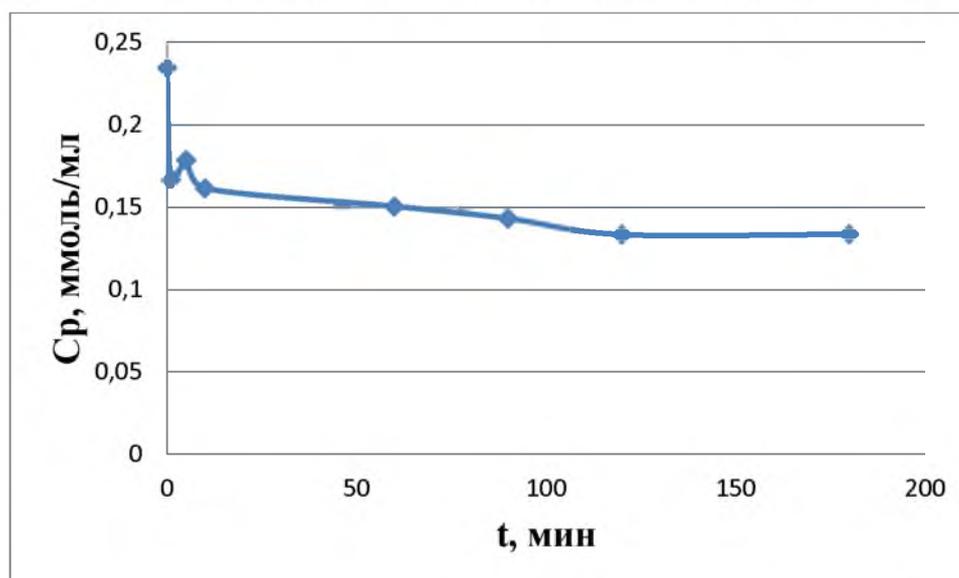


Рис. 3.18 Изменение концентрации метиленового голубого в модельных растворах от продолжительности контакта с адсорбентом
Адсорбционное равновесие устанавливается через 120 мин.

Результаты расчета изменения концентрации метиленового голубого во времени и концентрации в зависимости от заданного интервала времени представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11

Полученные экспериментальные результаты

| Параметры | Время, мин | | | | | | | |
|-------------------------|------------|--------|---------|---------|----------|---------|----------|----------|
| | 0 | 1 | 5 | 10 | 60 | 90 | 120 | 180 |
| $C_{исх}$, ММОЛЬ/МЛ | 0,2345 | | | | | | | |
| C_p , ММОЛЬ/МЛ | 0 | 0,1664 | 0,1784 | 0,1614 | 0,1504 | 0,143 | 0,1333 | 0,1334 |
| $\Delta\tau$, МИН | 0 | 1 | 4 | 5 | 50 | 30 | 30 | 60 |
| v , ММОЛЬ/МЛ· МИН | 0 | 0,6809 | 0,01401 | 0,01462 | 0,004205 | 0,00305 | 0,003373 | 0,002971 |

Скорость снижения концентрации метиленового голубого в модельных растворах представлена на рис. 3.19.

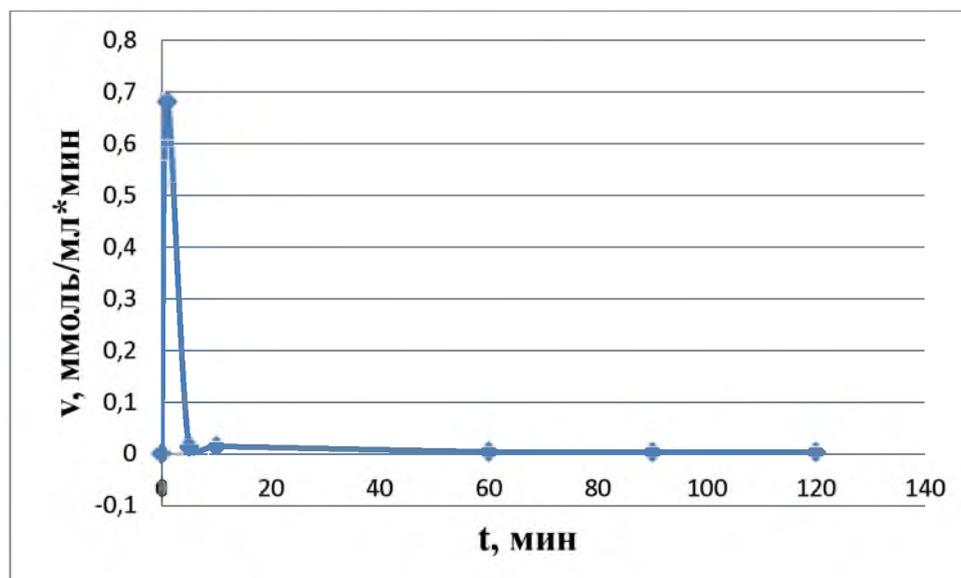


Рис. 3.19. Скорость изменение концентрации метиленового голубого в модельных растворах

Максимальная скорость адсорбции наблюдается в первые минуты. После 60 мин экспозиции скорость адсорбции снижается, так как количество свободных активных центров уменьшается. Максимальная скорость поглощения наблюдается в первые 5 мин.

Изотермы адсорбции метиленового голубого представлены на рис. 3.20 3.21 и 3.22.

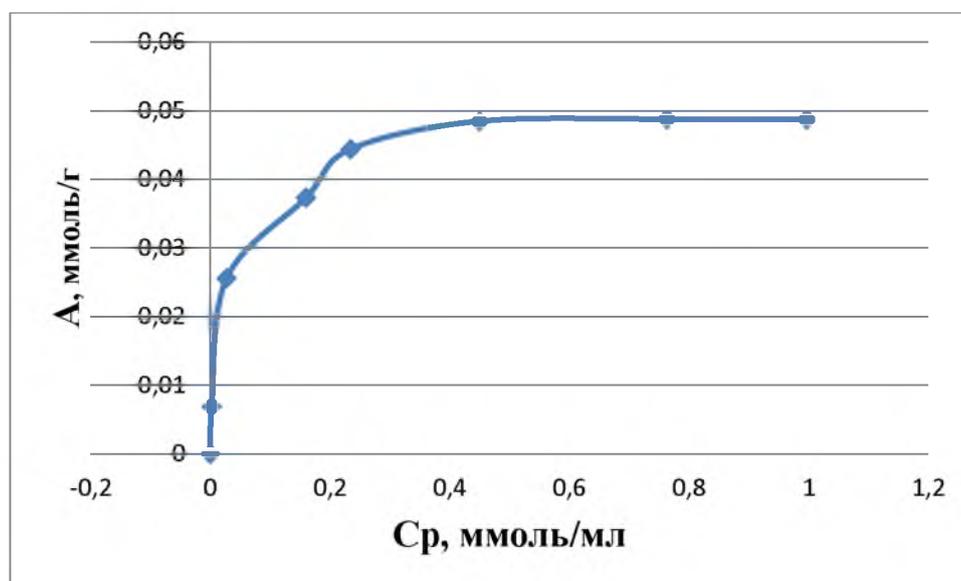


Рис. 3.20 Изотерма адсорбции метиленового голубого в координатах C_p - A

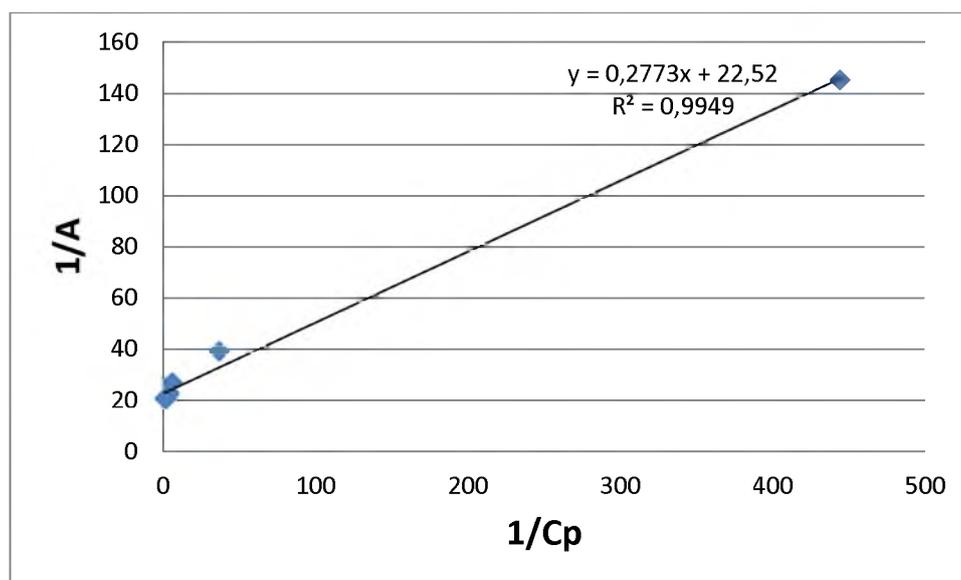


Рис. 3.21 Изотерма адсорбции метиленового голубого в координатах $1/C_p$ - $1/A$

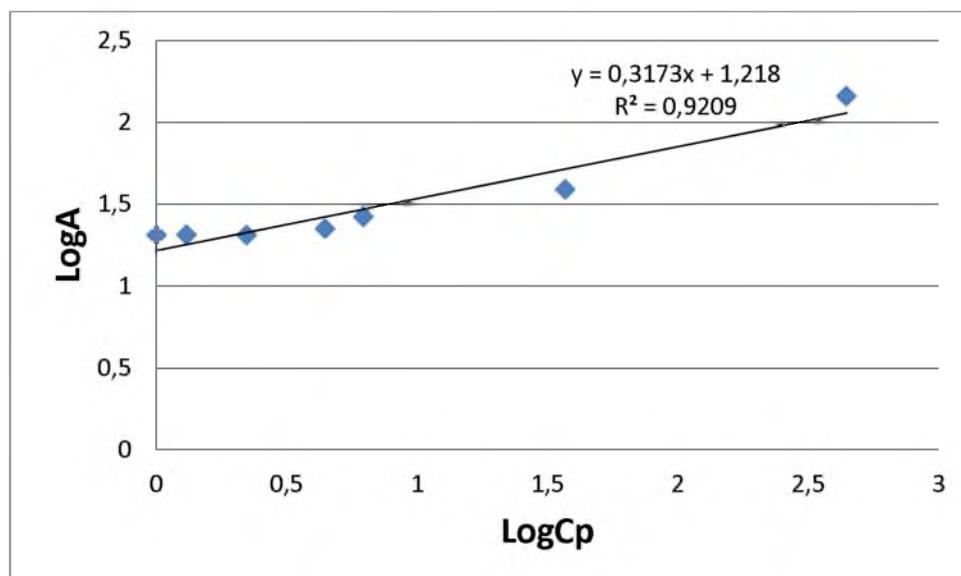


Рис. 3.22 Изотерма адсорбции метиленового голубого в координатах LogC_p - LogA

В таблице 3.12 приведены параметры изотерм адсорбции метиленового голубого.

Таблица 3.12

Параметры изотерм адсорбции

| | | | | | | | |
|-----------------------------|----------|---------|---------|--------|---------|---------|----------|
| $C_{\text{исх}}$, ммоль/мл | 0,01563 | 0,07816 | 0,2345 | 0,3136 | 0,5471 | 0,8598 | 1,0943 |
| C_p , ммоль/мл | 0,002255 | 0,02701 | 0,16 | 0,2241 | 0,4502 | 0,7627 | 0,9968 |
| A , ммоль/г | 0,006884 | 0,02558 | 0,03735 | 0,0444 | 0,04846 | 0,04876 | 0,04871 |
| $1/A$ | 145,26 | 39,09 | 26,77 | 22,52 | 20,64 | 20,59 | 20,53 |
| $1/C_p$ | 444,44 | 37,023 | 6,25 | 4,46 | 2,22 | 1,31 | 1,003 |
| $\log(A)$ | 2,1621 | 1,5921 | 1,42476 | 1,3526 | 1,3122 | 1,314 | 1,3124 |
| $\log(C_p)$ | 2,6478 | 1,5685 | 0,796 | 0,6493 | 0,3464 | 0,1173 | 0,001301 |

Путем графического решения уравнений Ленгмюра (4) и Фрейндлиха (5), определены параметры изотерм, представленные в таблице 3.13.

Таблица 3.13

Параметры изотермы адсорбции метиленового голубого, рассчитанные по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха.

| Адсорбента | Параметры модели | | | | |
|------------|------------------|-------------------|--------|------------|--------|
| | Ленгмюра | | | Фрейндлиха | |
| | A_m ммоль/г | K_L мл/ммоль | R^2 | K_F | R^2 |
| | 0,0444 | 6,2448 | 0,9949 | 0,3864 | 0,9209 |

Высокое значение коэффициента корреляции R^2 утверждает, что адсорбция ионов метиленового голубого на экспериментальных образцах хорошо описывается теорией Ленгмюра. Из уравнений Ленгмюра нашли максимальную величину адсорбции $A = 0,0444$ ммоль/г, которая оказалась равной модельному раствору 0,2345 ммоль/мл.

Эффективность адсорбции метиленового голубого по времени представлена в таблице 3.14.

Таблица 4.14

Эффективность адсорбции метиленового голубого по времени

| | | | | | | | |
|--------------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| t, мин | 1 | 5 | 10 | 60 | 90 | 120 | 180 |
| α , % | 14,8 | 30,15 | 48,38 | 51,9 | 54,27 | 57,37 | 57,34 |

Из данных таблицы 3.14 можно сделать вывод что эффективность адсорбции, при отстаивания, равна 57,37% и для улучшения показателей нужно использовать метод центрифугирования.

ВЫВОДЫ

1. Исследован вещественный состав горной породы Хворостянского месторождения. Установлено, что в исследуемом образце горной породы Хворостянского месторождения содержатся оксиды кальция, кремния и алюминия (42,91, 41,66 и 8,33 масс.% соответственно).
2. Установлен минералогический состав представленного образца в масс. %: кальцит – 68.24, кварц – 16.6, клиноптилолит – 11.6, мусковит – 3.56.
3. По гранулометрическому составу, в частности размеру частиц, выявлено, что данный образец горной породы можно отнести к микродисперсному порошку. Установлено, что средний размер частиц горной породы составляет 26,19 мкм, частиц, размером меньше или равным 3,55 мкм в порошке содержится 50% от общего объема.
4. По данным, полученным сканирующей электронной микроскопией, сделан вывод о форме и поверхности частиц. Частицы исследуемого образца имеют изометричную форму: кальцит – зернистые, плотные агрегаты, кварц – удлиненно-призматические кристаллы, клиноптилолит – сдвоенные кристаллы, мусковит – чешуйчатые или листоватые агрегаты.
5. Установлено, что экспериментальный адсорбент разрушается. Так как при увеличении концентрации ионов Fe^{3+} уменьшается рН среды, а в кислой среде идет процесс разложения с шипением минералов кальцита. Данный адсорбент не подходит для изучения адсорбционных свойств по отношению к ионам Fe^{3+} .
6. Спектрофотометрическим методом установлена высокая сорбционная способность по отношению к ионам ионов Ni^{2+}

99,14% образцов горной породы. Установлено, что максимальную скорость сорбции ионов Ni^{2+} составляет 1,0653 ммоль/мл·мин. Сорбционная емкость для ионов Ni^{2+} равна 0,0524 ммоль/г.

7. Спектрофотометрическим методом установлена низкая сорбционная способность по отношению к метиленовому голубому 57,37% образцов горной породы. Сорбционная емкость для метиленового голубого равна 0,117 ммоль/г.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матеріали науковопрактичних конференцій III Міжнародного Водного Форуму "Аква України-2005", К., 2005. С. 320.
2. Долина Л.Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов // Монография. – Днепр.: Континент. 2008. С. 254.
3. Долина Л.Ф. Проектирование и расчет сооружений и установок для механической очистки производственных сточных вод // Учебное пособие. – Днепр.: Континент. 2004. С.93.
4. Пат. 2439001 РФ, МПК 7 Н 04 В 1/38, Н 04. Способ очистки сточных вод / Скворцов Л.С., Грачева Р.С., Шматова В.В., Коньгин А.А. – № 2439001; заявл. 03.08.2010; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. С. 5.
5. Бокиев Б.Р., Хужаев П.С., Шарипов Ш.К. Сорбционный метод очистки производственных сточных вод // Бюллетень науки и практики. 2018. Т. 4. №7. С. 203-209.
6. Корсунова Д.А., Жолобова М.В. Совершенствование системы управления отходами как главная задача в области охраны и безопасности окружающей среды // Молодая наука аграрного Дона: традиции, опыт, инновации. –г.Зерноград, 2018. Т. 2. № 2. С. 57-61.
7. Международная научно-техническая конференция «Экология химических производств» //Сборник тезисов и докладов. Мн.: РИЦ«Физинтер», -Северодонецк, 1994. С. 268 .
8. Кичигин, В.И. Водоотводящие системы промышленных предприятий: учебное пособие для вузов // – Москва: АСВ, 2011. С. 656.

9. Добрецов В.Б. Разработка и комплексное использование материалов залежей железомарганцевых конкреций Финского залива// Горный журнал. – 2002. №8 С. 63–65.
10. Найденко В.В., Губанов Л.Н., Кнохинов Б.И. Рекомендации к выбору технологий обезвреживания гальваносток // ВСТ– 1992. №10. С. 8-11.
11. Долина Л.Ф. Проектирование и расчет сооружений и установок для физико-химической очистки производственных сточных вод // Учебное пособие. – Д.: Кон-тинент. 2004. С.127 .
12. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянта-ми. М.: Наука, 1977. 356 с.
13. Бабенков Е.Д. Воду очищают коагулян-ты. М.: Знание, 1983. 64 с.
14. Гомеля Н.Д., Красильникова Т.Н. Оценка эффективности алюминиевых коагу-лянтов при очистке сточных вод // Экотехноло-гии и ресурсосбережение. 2007. № 1. С. 53–56.
15. Филатова Е.Г. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах // Известия Вузов. Прикладная химия и биотехнология. Иркутск. 2015. № 2 (13). С. 97-109.
16. Москвичева Е.В., Москвичева А.В. Исследование взаимосвязи между физико-химическими свойствами промышленных сточных вод и методами их очистки //ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет». –Волгоград. С. 9.
17. Чиркст Д.Э. Сорбция железа(2+) железомарганцевыми конкрециями// Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. Вып. 4. С. 599–605.
18. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. 168 с.

19. Яковлев С.В. Очистка производственных сточных вод // Учеб. пособие для вузов. – М.: Стройиздат. 1985. 2-е изд. С.335 .

20. Котовчихина Е.А. Актуальные проблемы строительства, ЖКХ и техносферной безопасности // Всероссийской научно-технической конференции молодых исследователей (с международным участием). Под общей редакцией Н.Ю. Ермиловой. 2018. С. 132-134.

21. Дремичева Е.С. Инновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей среды // Международная научно-техническая конференция. Отв. ред. И.В. Старостина. 2018. С. 84-90.

22. Голдовская-Перистая Л.Ф., Перистый В.А., Канищева А.В. О возможности использования природных материалов глины и шунгита для устранения повышенной жесткости питьевой воды // Научные Ведомости БелГУ: Серия Естественные науки. 2010. № 15 (86). Выпуск 12. С. 125-129.

23. Везенцев А.И., Данг Минь Тхуй, Перистая Л.Ф. Получение композиционного сорбента на основе бентонитоподобной глины и гидроксиапатита // Сборник трудов конференции: Перспективы развития науки и образования . Тамбов. 2017 г. С. 30-32.

24. Алыков Н.М., Павлова А.В., Нгуэн Кхань Зуй. Сорбционное удаление из воды ионов тяжелых металлов // Безопасность жизнедеятельности. – 2010. №4. С. 17–20.

25. Поддубный А.П., Чигарев А.Г. Новый вид минерального сырья – «Карбосил» // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: География. Геоэкология. 2008. № 2. С. 209-210.

26. Закусов В. В. Клиническая фармакология // Изд-во «Медицина». Москва. 1978.

27. Панин Н.Е., Борисенко С.В., Беляев В.И. Эффективность различных детоксикантов при использовании комбикормов с микотоксинами // Свиноводство. 2010. № 5. С. 23-24.

28. Савко А.Д., Иванова Е.О., Чигарев А.Г. Природные сорбенты ЦЧЭР Сообщение 2. Цеолиты в верхнемеловых отложениях Белгородской и Курской областей // Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж. 2010г. С. 433-439.

29. Чигарев А.Г., Поддубный А.П. Применение карбонатно-силекатного минерального сырья для очистки радиоактивно загрязненных вод // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: География. Геоэкология. 2009. № 2. С. 51-53.

30. Везенцев А.И., Воловичева Н.А., Королькова С.В. Исследование кинетики сорбции железа (III) из водных растворов нативными монтмориллонит содержащими глинами Белгородской области // Сборник статей. Современная наука: Теоретический и практический взгляд. -Темь. Часть 4. 2016г. С.13-16.

31. Зуев Н.П., Буханов В.Д., Везенцев А.И. Фармакологическая коррекция влияния ксенобиотиков на безопасность и качество продукции птицеводства с использованием монтмориллонит содержащей глины // Вестник Вгу, Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 3. С 53-57.

32. Касанов К.Н., Попов В.А., Евсеев Р.А. Модифицированный серебром монтмориллонит: получение, антимикробная активность и медицинское применение в биоактивных раневых покрытиях // Научные Ведомости БелГУ: Серия Медицина. Фармация. 2013. № 18 (161). Выпуск 23. С. 188-197.

33. Концевенко В.В., Денисов А.В., Дученко В.М. Новая импортзамещающая минерально-сорбционная добавка для животных // Инновации в АПК: проблемы и перспективы . 2017г. №2(14). С.95-99.

34. Везенцев А.И., Беседин П.В., Солодовинко Д.И., Создание местной минерально-сырьевой базы глин и мергелей для очистки воды и производства кормовых и пищевых добавок и лекарственных препаратов для выведения радиоактивных и тяжелых элементов из организма сельскохозяйственных животных и человека // Отчет о научно-исследовательской работе № 31/94. Белгородский государственный технологическая академия строительных материалов. 1994. С. 109.

35. Семенов В.П., Аскоченский Б.В., Селезнев В.Н. Геология кремнистых метасоматитов карбонатных пород верхнего мела КМА Воронеж: Изд-во ВГУ, 1980. С. 84.

36. Чигарев А.Г. Литология карбонатно-кремнистых пород сантона Старооскольского железорудного района и возможности их практического использования: Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. геол.-мин. наук. Воронеж. 2011. С. 24.

37. Немчинова Н.В. Изучение структуры восстановителя и его реакционной способности при карботермическом получении кремния высокой чистоты // Известия вузов. Цветная металлургия. -Иркутск. 2006г. №1. С. 4-8.

38. Концевенко В.В., Денисов А.В., Дученко В.М. Новая импортзамещающая минерально-сорбционная добавка для животных // Инновации в АПК: проблемы и перспективы. 2017г. №2(14). С.95-99.

39. Труды НПФ «Геос», отчет «Оценка опоковидных мергелей Поддубенского участка Хворостянского месторождения для производства минеральной добавки, с подсчетом запасов». -Белгород. 2006.

40. Адилов В.Б., Львова Н.В. Бальнеологическое заключение на глинах мелового периода Поддубенского участка Хворостяновского месторождения в Губкинском районе Белгородской области // Отчет № 14/612. Министерство здравоохранения Российской Федерации. Российский Научный Центр Медицинской Реабилитации и Курортологии ФГБУ «РНЦ МРиК» Минздрава России. –М. 2012. С 4.

41. Адилов В.Б., Шарапова В.Н. Схема полного физико-химического анализа // Протокол испытаний глины № 0403-2012. Министерство здравоохранения Российской Федерации. Российский Научный Центр Медицинской Реабилитации и Курортологии ФГБУ «РНЦ МРиК» Минздрава России. –М. 2012. С 2.

42. Адилов В.Б., Федотова М.Ю. Содержание тяжелых металлов в лечебной грязи // Протокол испытаний глины № 403-12. Министерство здравоохранения Российской Федерации. Российский Научный Центр Медицинской Реабилитации и Курортологии ФГБУ «РНЦ МРиК» Минздрава России. –Москва. 2012. С 1.

43. Дубовской А.В. Содержание радионуклидов // Протокол испытаний глины № 250/2012. Аккредитованный испытательный центр природных лечебных ресурсов ФГБУ «РНЦ МРиК» Минздрава России. –М. 2012. С 1.

44. Simon Sembiring , Wasinton Simanjuntak, Kerista Sebayang . Effect of pyrolysis temperatures on composition and electrical conductivity of carbosil prepared from rice husk // Indonesian Journal of Chemistry. July 2012. P. 119-125.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А**«УТВЕРЖДАЮ»**

Генеральный директор

АО «ОЭЗ «ВладМиВа»

_____ Чуев В.П.

« » _____ 2019г.

АКТ

апробации экспериментальных адсорбентов при очистке технической воды

ООО «ТД «ВладМиВа»

Мы, нижеподписавшиеся: технический директор АО «ОЭЗ «ВладМиВа» Бузов А.А., начальник ОТК АО «ОЭЗ «ВладМиВа» Бекетова З.Е., начальник участка АО «ОЭЗ «ВладМиВа» Фусунова В.Г., профессор кафедры общей химии НИУ «БелГУ» Везенцев А.И. и магистрант кафедры общей химии НИУ «БелГУ» Пантелеева Я.А. составили настоящий акт о том, что в период с 04.04.2018 по 07.05.2019 в АО «ОЭЗ «ВладМиВа» проведена апробация экспериментального адсорбента при очистке производственно-сточных технических воды, содержащей 167 г/дм^3 ионов Ni^{2+} . В качестве адсорбента использовали следующие материалы:

Карбонатно-силикатная мергельно-меловая порода сантонского яруса Поддубенского участка Хворостянского месторождения;

КБГ(К) - композиционный адсорбент, полученный сотрудниками НИУ «БелГУ» на основе гидроксилпатита, синтезированного методом

химического осаждения на поверхности монтмориллонита, слагающего бентонитоподобную глину Кудринского месторождения республики Крым.

Дата отбора пробы технологической воды на анализ: 04 апреля 2019г.

Дата выполнения анализа: с 04 апреля по 07 мая 2019г.

Для определения поглотительной емкости экспериментальных адсорбентов использовали разбавленную технологическую воду. Содержание ионов Ni^{2+} после разбавления технологической воды составляет 66,8 г/дм³.

Очистку технологической воды проводили при следующих параметрах: температура $23 \pm 2^\circ C$; продолжительность адсорбции 1 час; навеска адсорбента $1,00 \pm 0,01$ г; объем модельного раствора 1,0 дм³; значение pH среды водных растворов составляет 6,5.

Определение содержания ионов Ni^{2+} в пробах воды проводили в соответствии с Федеральной природоохранной нормативной документацией. Использовали следующую методику «Массовая концентрация никеля в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с диметилглиоксимом. – Р.Д. 52.24.494. – 2006».

Эффективность очистки технологической воды от ионов Ni^{2+} представлена в таблице 1.

Таблица 1. Эффективность очистки технологической воды от ионов Ni^{2+}

| Адсорбент | Содержания ионов Ni^{2+} , мг/дм ³ | | Эффективность сорбции, % | ПДК (РФ), мг/дм ³ | ПДК (Европейский Союз), мг/дм ³ |
|------------|---|---------------|--------------------------|------------------------------|--|
| | До очистки | После очистки | | | |
| «Карбосил» | 66,8 | 6,63 | 90,51 | < 0,01 | 0,5-3 |
| КБГ(К) | | 0,09 | 99,85 | | |

Анализ результатов, приведённых в таблице 1. позволяет констатировать, что при используемом соотношении сорбат : сорбент удалось очистить технологическую воду при использовании горной породы, но не до требований ПДК РФ и ЕС.

Из-за того, что содержание ионов Ni^{2+} после адсорбции превышает значение ПДК РФ, мы увеличили массу адсорбента до 10 г. Остальные экспериментальные условия не изменяли. Эффективность очистки технологической воды от ионов Ni^{2+} представлена в таблице 2.

Таблица 2. Эффективность очистки технологической воды от ионов Ni^{2+}

| Адсорбент | Содержания ионов Ni^{2+} , мг/дм ³ | | Эффективность сорбции, % | ПДК (РФ), мг/дм ³ | ПДК (Европейский Союз), мг/дм ³ |
|------------|---|---------------|--------------------------|------------------------------|--|
| | До очистки | После очистки | | | |
| «Карбосил» | 66,8 | 0,60 | 99,14 | < 0,01 | 0,5-3 |
| КБГ(К) | | 0,09 | 99,85 | | |

Из Проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Доказано, что композиционный адсорбент проявил более выраженные адсорбционные действия по отношению к ионам Ni^{2+} , чем горная порода Хворостянского месторождения.
2. Доказано, что результаты испытаний вышеуказанных сорбентов, свидетельствует о возможности их практического использования для очистки технологических и сточных вод от ионов Ni^{2+} .
3. Для очистки 100 мл технологической воды АО «ОЭЗ «ВладМиВа», содержащей 66,8 г/ дм³ ионов Ni^{2+} до требований ПДК РФ следует увеличить массу адсорбента на основе горной породы Хворостянского месторождения до 15 г.

Экономическая эффективность

Для очистки 1,0 дм³ технологической воды с содержанием ионов Ni^{2+} 167 г/ дм³ до значения ПДК РФ нужно использовать 3 кг горной породы, которая стоит 36 руб.

Общая себестоимость очистки 1,0 дм³ технологической воды, содержащей ионы Ni^{2+} 167 г/дм³ до значения ПДК РФ в АО «ОЭЗ «ВладМиВа» составляет 40 руб. (в Ценах 2019г.). Ориентировочный

экономический эффект при очистке 13 м³/год технологической от воды ионов Ni²⁺ с использованием горной породы Хворостянского месторождения составит 0,8 млн руб./год.

Технический директор

Бузов А.А.

Начальник ОТК

Бекетова З.Е.

Начальник участка

Фусунова В.Г.

Профессор кафедры общей химии

НИУ «БелГУ»

Везенцев А.И.

Магистрант кафедры общей химии

НИУ «БелГУ»

Пантелеева Я.А.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
**«Белгородский государственный национальный
исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»)**
Центр коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ»
308034, г. Белгород, ул. Королева 2а, тел.\факс (4722) 58-54-55

УТВЕРЖДАЮ

Директор ЦКП НИУ «БелГУ»

_____ Д.В. Тагиров

подпись

расшифровка подписи

О Т Ч Е Т
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

Заказчик: Кафедра общей химии НИУ «БелГУ».

Получатель: Везенцев А.И., Пантелеева Я.

Цель исследования: исследование распределения по размерам микрочастиц с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц «Analysette 22 NanoTec».

Оператор:

С.н.с. ЦКП НИУ «БелГУ»

Ковалева

_____ М.Г.

Белгород 2019

Содержание

| | |
|-------------------------|----|
| <i>Введение</i> | 84 |
| <i>Карбосил</i> | 85 |
| <i>Заключение</i> | 86 |
| Приложение 1 | 91 |

Введение

Лазерный анализатор размеров частиц «Analysette 22 NanoTec» определяет распределение по размерам частиц в суспензиях, эмульсиях и аэрозолях.

По сравнению с „классическими“ методами измерения – рассевом, седиментацией либо анализом по изображению, – лазерная дифракция обладает рядом важных преимуществ, таких как краткое время анализа, хорошая воспроизводимость и точность, простая калибровка, большой диапазон измерений и высокая универсальность. Диапазон измерений «Analysette 22 NanoTec» составляет от 0,01 до 2000 мкм. В анализаторах, определяющих распределение частиц по размерам посредством лазерной дифракции, используется физический принцип рассеяния электромагнитных волн. Конструкция состоит из лазера, через измерительную ячейку направленного на детектор. При помощи диспергирующего устройства частицы подаются в измерительную ячейку и проходят сквозь лазерный луч. Свет, рассеянный пропорционально размеру частиц, посредством линзы фокусируется на детектор. По распределению рассеянного света при помощи комплексной математики рассчитывают распределение частиц по их размерам. В результате получают объемные доли, соответствующие эквивалентным диаметрам при лазерной дифракции. Благодаря встроенной ультразвуковой ванне (объем около 500 мл, энергия и частота ультразвука 80 Вт/36 кГц), даже труднодиспергируемые пробы могут анализироваться без применения дополнительного оборудования. Цифровой ультразвуковой генератор всегда поддерживает установленную мощность на оптимальном и постоянном уровне. Нижний предел чувствительности при малых количествах мелких и крупных частиц в распределениях их по размерам (в пределах диапазона измерений) - 3 %. Воспроизводимость согласно ISO 13320-1 $d_{50} \leq 1 \%$.

Карбосил

Диспергирование в жидкости с ультразвуком. Методика исследования (ФР 1.27.2009.06762 «Методика выполнения измерений размера частиц в суспензиях, эмульсиях и аэрозолях в нанометровом и коллоидном диапазонах с использованием эффекта динамического рассеяния света»). Пробоподготовка: диспергирование пробы в жидкости. Измерение фона – для того, чтобы снизить влияние измерительной жидкости перед каждым измерением проводят фоновое измерение. Любое загрязнение от предыдущих измерений измеряется и устраняется его влияние на текущий результат. Измерение распределение частиц по размеру: образец исследуемого объемом около 1-5 г помещали в модуль для диспергирования в жидкости (объемом 500 мл). Измерение начиналось автоматически, как только значение абсорбции достигало указанной величины. Параметры измерения: Тип измерения - по методу Фраунгофера; диапазон измерения - 0,1 [мкм] – 1022,24 [мкм]; разрешение - 102 канала (20/385 мм); продолжительность измерения - 100 (сканов); регуляризация - средняя модель.

Проведено определение распределения по размерам микрочастиц порошка «Карбосил» (в приложении 1 приведен стандартный отчет). Результаты измерения размера частиц представлены на рисунке 1 и в таблице 1, 2 (заключение).

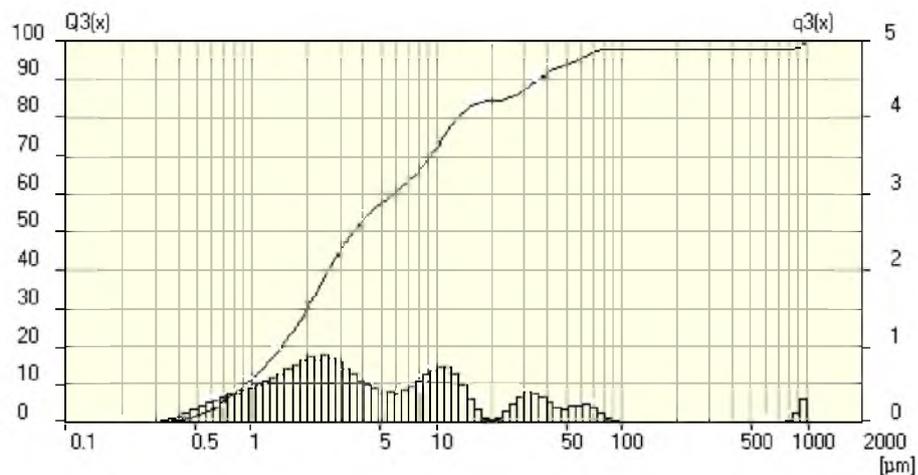


Рисунок 1 - Распределение по размерам микрочастиц образца «Карбосил»

Интегральная кривая и гистограмма: интегральная кривая в координатах $Q3(x)=f(\mu\text{m})$ (левая шкала) - каждая точка на кривой, сколько % образца имеет размер частиц меньше либо равно данному. Гистограмма в координатах $q3(x)=f(\mu\text{m})$ (правая шкала) - количество образца с данным размером частиц.

Установлено, что средний размер частиц составляет 26,19 мкм, арифметическое значение – 26,194 мкм, удельная площадь поверхности – 25722,81 см²/см³.

Заключение

В таблице 1 приведены результаты исследования распределения по размерам микрочастиц.

Таблица 1

| | Карбосил |
|--|-----------------|
| D10 (10% of particles), мкм | 0,94 |
| D20 (20% of particles), мкм | 1,463 |
| D30 (30% of particles), мкм | 1,992 |
| D40 (40% of particles), мкм | 2,614 |
| D50 (50% of particles), мкм | 3,546 |
| D60 (60% of particles), мкм | 5,788 |
| D70 (70% of particles), мкм | 9,284 |
| D80 (80% of particles), мкм | 12,948 |
| D90 (90% of particles), мкм | 34,619 |
| D95 (95% of particles), мкм | 56,255 |
| d[4,3] Объемный средний диаметр, мкм | 26,19 |
| d[3,2] Средний диаметр по площади поверхности, мкм | 2,33 |
| d[3,0] Средний диаметр по отношению к объему, мкм | 1,2 |
| d[2,0] Средний диаметр по отношению к площади, мкм | 0,86 |
| d[1,0] Средний диаметр по отношению к длине, мкм | 0,71 |

D50 (50% of particles) - 3,546 мкм, то есть частиц, размером меньше или равно 3,546 мкм в порошке содержится 50,0% от общего объема.

В таблице 2 приведены обобщенные данные по результатам исследования процентного содержания различных фракций материала.

Таблица 2

| | Размер частиц в пределах | | Карбосил |
|-----|--------------------------|--------------------------|----------|
| | x Low [μm] | x High [μm] | |
| 1. | 0,1 | 0,109 | 0 |
| 2. | 0,109 | 0,12 | 0 |
| 3. | 0,12 | 0,131 | 0 |
| 4. | 0,131 | 0,144 | 0 |
| 5. | 0,144 | 0,157 | 0 |
| 6. | 0,157 | 0,172 | 0 |
| 7. | 0,172 | 0,188 | 0 |
| 8. | 0,188 | 0,206 | 0 |
| 9. | 0,206 | 0,226 | 0 |
| 10. | 0,226 | 0,248 | 0 |
| 11. | 0,248 | 0,27 | 0 |
| 12. | 0,27 | 0,296 | 0,01 |
| 13. | 0,296 | 0,324 | 0,04 |
| 14. | 0,324 | 0,356 | 0,09 |
| 15. | 0,356 | 0,388 | 0,18 |
| 16. | 0,388 | 0,426 | 0,3 |
| 17. | 0,426 | 0,466 | 0,45 |
| 18. | 0,466 | 0,51 | 0,62 |
| 19. | 0,51 | 0,558 | 0,8 |
| 20. | 0,558 | 0,612 | 0,97 |
| 21. | 0,612 | 0,67 | 1,13 |
| 22. | 0,67 | 0,732 | 1,27 |
| 23. | 0,732 | 0,802 | 1,4 |
| 24. | 0,802 | 0,878 | 1,51 |
| 25. | 0,878 | 0,96 | 1,63 |

| | | | |
|-----|--------------|--------------|------|
| 26. | 0,96 | 1,052 | 1,75 |
| 27. | 1,052 | 1,152 | 1,89 |
| 28. | 1,152 | 1,26 | 2,07 |
| 29. | 1,26 | 1,38 | 2,27 |
| 30. | 1,38 | 1,51 | 2,5 |
| 31. | 1,51 | 1,654 | 2,74 |
| 32. | 1,654 | 1,81 | 2,97 |
| 33. | 1,81 | 1,982 | 3,17 |
| 34. | 1,982 | 2,18 | 3,32 |
| 35. | 2,18 | 2,38 | 3,38 |
| 36. | 2,38 | 2,6 | 3,36 |
| 37. | 2,6 | 2,84 | 3,24 |
| 38. | 2,84 | 3,12 | 3,04 |
| 39. | 3,12 | 3,42 | 2,78 |
| 40. | 3,42 | 3,74 | 2,49 |
| 41. | 3,74 | 4,08 | 2,19 |
| 42. | 4,08 | 4,48 | 1,92 |
| 43. | 4,48 | 4,9 | 1,7 |
| 44. | 4,9 | 5,36 | 1,56 |
| 45. | 5,36 | 5,88 | 1,49 |
| 46. | 5,88 | 6,42 | 1,52 |
| 47. | 6,42 | 7,04 | 1,64 |
| 48. | 7,04 | 7,7 | 1,84 |
| 49. | 7,7 | 8,44 | 2,11 |
| 50. | 8,44 | 9,24 | 2,42 |
| 51. | 9,24 | 10,1 | 2,7 |
| 52. | 10,1 | 11,06 | 2,86 |

| | | | |
|-----|--------------|--------------|------|
| 53. | 11,06 | 12,12 | 2,81 |
| 54. | 12,12 | 13,26 | 2,48 |
| 55. | 13,26 | 14,52 | 1,91 |
| 56. | 14,52 | 15,9 | 1,22 |
| 57. | 15,9 | 17,4 | 0,6 |
| 58. | 17,4 | 19,04 | 0,21 |
| 59. | 19,04 | 20,8 | 0,1 |
| 60. | 20,8 | 22,8 | 0,22 |
| 61. | 22,8 | 25 | 0,51 |
| 62. | 25 | 27,4 | 0,9 |
| 63. | 27,4 | 30 | 1,28 |
| 64. | 30 | 32,8 | 1,51 |
| 65. | 32,8 | 35,8 | 1,5 |
| 66. | 35,8 | 39,2 | 1,27 |
| 67. | 39,2 | 43 | 0,97 |
| 68. | 43 | 47 | 0,74 |
| 69. | 47 | 51,6 | 0,69 |
| 70. | 51,6 | 56,4 | 0,77 |
| 71. | 56,4 | 61,8 | 0,87 |
| 72. | 61,8 | 67,6 | 0,88 |
| 73. | 67,6 | 74 | 0,73 |
| 74. | 74 | 81 | 0,48 |
| 75. | 81 | 88,8 | 0,23 |
| 76. | 88,8 | 97,2 | 0,07 |
| 77. | 97,2 | 106,4 | 0,01 |
| 78. | 106,4 | 116,4 | 0 |
| 79. | 116,4 | 127,4 | 0 |

| | | | |
|------|--------------|--------------|------|
| 80. | 127,4 | 139,6 | 0 |
| 81. | 139,6 | 152,8 | 0 |
| 82. | 152,8 | 167,2 | 0 |
| 83. | 167,2 | 183 | 0 |
| 84. | 183 | 200 | 0 |
| 85. | 200 | 220 | 0 |
| 86. | 220 | 240 | 0 |
| 87. | 240 | 262 | 0 |
| 88. | 262 | 288 | 0 |
| 89. | 288 | 316 | 0 |
| 90. | 316 | 344 | 0 |
| 91. | 344 | 378 | 0 |
| 92. | 378 | 414 | 0 |
| 93. | 414 | 452 | 0 |
| 94. | 452 | 496 | 0 |
| 95. | 496 | 542 | 0 |
| 96. | 542 | 594 | 0 |
| 97. | 594 | 650 | 0 |
| 98. | 650 | 712 | 0 |
| 99. | 712 | 778 | 0,01 |
| 100. | 778 | 852 | 0,1 |
| 101. | 852 | 934 | 0,43 |
| 102. | 934 | 1022 | 1,2 |

x Low, x High – размер частиц, соответственно, меньше и больше указанного значения. Volume, % - процентное содержание фракции от общего объема пробы. Т.е., для образца, частицы размером в пределах от 0,356 до 0,388 мкм составляют 0,18% от общего объема пробы.

Fritsch Particle Sizer 'analysette 22'

Meas.No. 2 | Date 18.03.2019 | Time 10:22 | Operator Kovaleva | ID 7645 | Serial No. 123456

Карбосил 18.03.2019

| | | | |
|----------------------|--------------------------------|------------|--------|
| Measuring Range | 0.1 [µm] - 1022.24 [µm] | Pump | 90 [%] |
| Resolution | 102 Channels (20 mm / 385 mm) | Ultrasonic | On |
| Absorption | 16.00 [%] | | |
| Measurement Duration | 100 [Scans] | | |

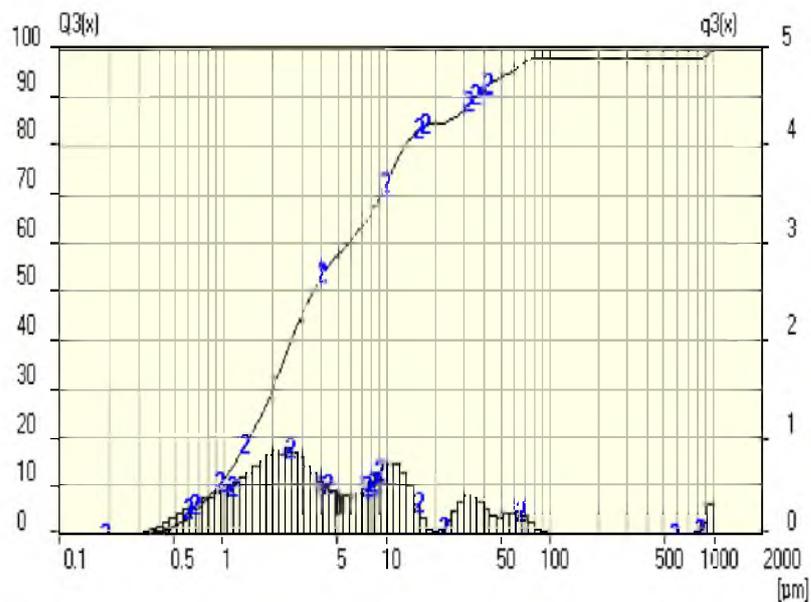
Regularization / Modell o_medium

Fraunhofer Calculation selected.

d[4,3] = 26.19 µm | Aritmetic Mean = 26.194 µm | Specific Surface Area = 25722.81 cm²/cm³

| Interpolation Values... | | C:\Program Files\la22_32\fritsch\HIMNT_1.FPS | |
|-------------------------|------------------|--|------------------|
| 0.050- | 1.000µm= 11.17% | 1.000- | 2.000µm= 18.98% |
| 3.000- | 4.000µm= 8.14% | 4.000- | 5.000µm= 4.50% |
| 10.000- | 20.000µm= 12.39% | 20.000- | 50.000µm= 9.43% |
| 100.000- | 200.000µm= 0.01% | 50.000- | 100.000µm= 4.24% |

| Interpolation Values... | | C:\Program Files\la22_32\fritsch\10_90.FPV | |
|-------------------------|-----------|--|-----------|
| 5.0 % <= | 0.689 µm | 10.0 % <= | 0.940 µm |
| 20.0 % <= | 1.463 µm | 25.0 % <= | 1.724 µm |
| 35.0 % <= | 2.286 µm | 40.0 % <= | 2.614 µm |
| 50.0 % <= | 3.546 µm | 55.0 % <= | 4.368 µm |
| 65.0 % <= | 7.603 µm | 70.0 % <= | 9.284 µm |
| 85.0 % <= | 23.383 µm | 90.0 % <= | 34.619 µm |
| | | 95.0 % <= | 56.255 µm |



УДК 544.016.5 + 544.723.212

Пантелеева Я.А., магистрант ,
Везенцев А.И., д-р техн. наук, проф.
(НИУ «БелГУ», г.Белгород, Россия)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА И АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД ХВОРОСТЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Методами рентгенофлуорисцентного и рентгенофазового анализов установлен химический и минералогический составы экспериментальных образцов. Выявлено, что основным компонентом исследуемой горной породы является кальцит. Карбонатно-силикатные породы Поддубенского участка Хворостянского месторождения обладают адсорбционными свойствами по отношению к органическим красителям и могут быть использованы для очистки воды.

Ключевые слова: карбонатно-силикатные породы, химический состав, фазовый состав, размер частиц, органические красители, адсорбция, очистка воды.

В настоящее время все государства планеты Земля сталкиваются с глобальной экологической проблемой загрязнения окружающей среды, в частности природных, питьевых и сточных вод радионуклидами, тяжёлыми металлами, природными и промышленными углеводородами, поверхностно-активными веществами. Для очистки воды часто применяют адсорбционный метод. В качестве адсорбентов используют активные угли, синтетические смолы, минеральные адсорбенты – цеолиты, опоки, силикагели, глины и прежде всего на основе монтмориллонита[1].

Доказана возможность использования карбонатно-кремнистых пород как агрохимического милиоранта, для получения керамики, активной карбонатно-кремниевой добавки при производстве силикатного кирпича, сорбционной минеральной добавки для кормления сельскохозяйственных животных, включая птиц, как сорбента для очистки природных и технических вод от ионов радионуклидов, попавших в окружающую среду[2-5].

Выбор адсорбента определяется многими факторами, главными из которых является его адсорбционные характеристики, химическая стойкость и стоимость материала. Карбонатно-силикатное минеральное сырьё мергельно-меловых пород сантонского яруса Поддубенского участка

Хворостянского месторождения обладает адсорбционными свойствами по отношению к радионуклидом, находящимся в водной среде. Указанная горная порода представлена карбонатами и силикатами, поэтому коммерческое название продукта получаемого из кор выветривания указанного месторождения – «Карбосил» [5].

Целью данной работы является определение вещественного состава и адсорбционных свойств представленных образцов горных пород Хворостянского месторождения.

Образцы горных пород Хворостянского месторождения изучены комплексом современных методов анализа. Вещественный (химический, минералогический, гранулометрический,) состав и технологические свойства карбонатно-силикатного минерального сырья определены с применением методов рентгенофлуорисцентного, рентгенофазового, лазерного анализов .

Рентгенофлуоресцентным методом на приборе «Oxford ED 2000» определен химический (элементный и оксидный) состав образцов горных пород. Представленные образцы горных пород в своем составе содержат химические элементы, а также оксиды в исследуемом материале указанные в Табл.1.

Таблица 1.

Оксидный состав горных пород Хворостянского месторождения

| Содержание оксидов, масс. % | | | | | | | | |
|-----------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|-------|------------------|-------|
| CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | CuO | TiO ₂ | Сумма |
| 42.91- | 41.66- | 8.33- | 3.37- | 1.55- | 1.29- | 0.53- | 0.34- | 100 |
| 47.21 | 42.78 | 5.04 | 1.30 | 1.02 | 1.98 | 0.41 | 0.26 | |

В результате рентгенофазового анализа проведенного с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV определен минералогический состав представленного образца в масс. %: кальцит – 68.24, кварц – 16.6, клиноптилолит – 11.6, мусковит – 3.56 (Рис.2).

При описании пространственных групп установлено, что кальцит имеет тригональную сингонию и тригонально-скаленоэдрический вид симметрии, кварц – тригональную сингонию и тригональный λ-кварц вид симметрии, мусковит и клиноптилолит – моноклинную сингонию и планаксиальную симметрию (Рис.1).

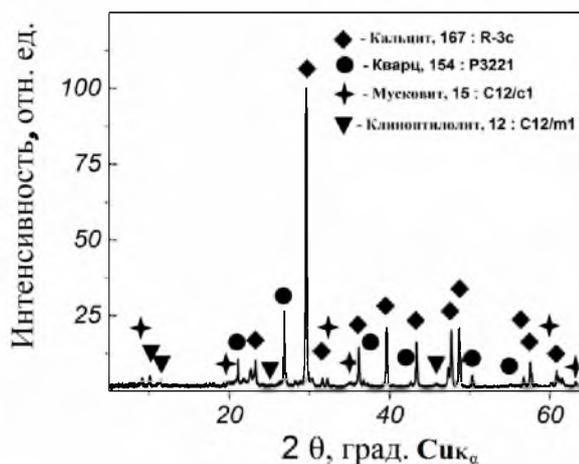


Рис.1. Рентгеновская порошковая дифрактограмма образца горной породы Хворостянского месторождения.

По гранулометрическому составу, в частности размеру частиц, выявлено, что данный образец горной породы можно отнести к микродисперсному порошку. Распределение частиц по размеру в образцах горных пород установлено с помощью лазерного анализатора размера частиц «Analysette 22 NanoТес» и показано на рис.3. С помощью лазерного анализа установлено, что средний размер частиц составляет 26,19 мкм, площадь удельной поверхности – 25722,81 см²/см³. А частиц, размером меньше или равным 3,55 мкм в порошке содержится 50% от общего объема[6].

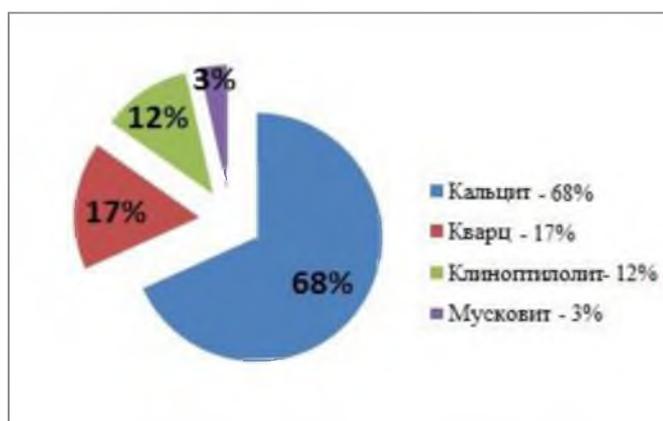
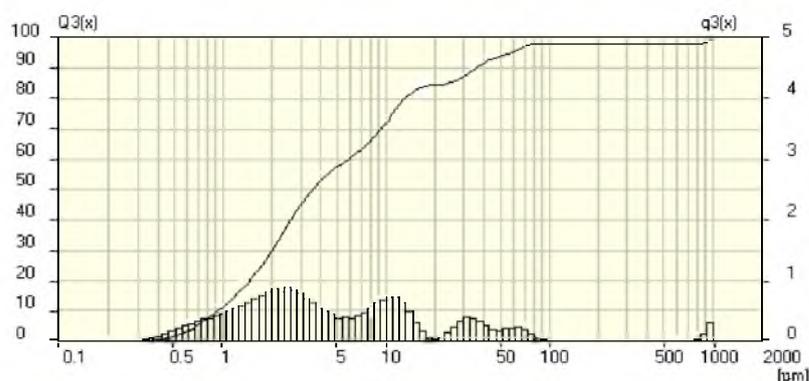


Рис.2. Минералогический состав горной породы Хворостянского месторождения, масс.%.

Объемная доля частиц, %



Размер частиц, мкм

Рис. 3. Гистограмма распределения по размерам микрочастиц образца горной породы Хворостянского месторождения.

В работе представлены результаты исследования адсорбционной способности и эффективности очистки модельных водных растворов, содержащих органические красители, с использованием образцов горных пород указанного месторождения. Проведены испытания поглотительной способности образцов горной породы по отношению к метиленовому голубому. Параметры эксперимента: масса навески – 0,1 г, концентрация метиленового голубого – 0,5 г/дм³, объем рабочего раствора – 25 мл, время контакта – 5, 15, 20, 30, 60 мин. Горная порода проявила высокую адсорбционную активность по отношению к метиленовому голубому, которая оказалась равной 374,997 мг/г. Адсорбционная активность Карбопон β-актив – 178 мг/г, Бусофит Т – 312 мг/г, углей марки ОУ-А – 153,5 мг/г, и глин: Таганская – 1,18 мг/г, Полянская – 1,05 мг/г[7-8].

Заключение. Методом рентгенофлуоресцентного анализа определен химический (элементный и оксидный) состав образцов горных пород Хворостянского месторождения в масс. %: CaO – 42.91-47.21, SiO₂ – 41.66-42.78, Al₂O₃ – 8.33-5.04, Fe₂O₃ – 3.37-1.30, K₂O – 1.55-1.02, MgO – 1.29-1.98, CuO – 0.53-0.41, TiO₂ – 0.34-0.26. Методом рентгенофазового анализа определен минералогический состав указанных горных пород в масс. %: кальцит – 68.24, кварц – 16.6, клиноптилолит – 11.6, мусковит – 3.56. Методом лазерной анализа установлено, что средний размер частиц составляет 26,19 мкм, площадь удельной поверхности – 25722,81 см²/см³. Наибольшая доля частиц в порошке, составляет 50% от общего объема частиц, размером меньшим или равным 3,55 мкм. Установлено, что

анализируемая горная порода проявляет высокую адсорбционную активность по отношению к метиленовому голубому, равной 374,997 мг/г. Исследуемую горную породу можно рекомендовать для очистки сточных вод от катионных органических красителей.

Благодарность

Автор выражает благодарность и признательность к.г.-м.н., директору НПФ «Геос» Поддубнову А.Л. за любезно предоставленные образцы горных пород Хворостянского месторождения, сотрудникам Центра коллективного пользования «Технологии и материалы НИУ «БелГУ» к.ф.-м.н., инженеру Япрынцеву М.Н. за помощь в проведении рентенофазового анализа, к.ф.-м.н., оператору, с.н.с. Ковалевой М.Г за определение гранулометрического состава указанных пород.

Библиографический список

1. Везенцев А.И. Получение композиционного сорбента на основе бентонитоподобной глины и гидроксипатита / Везенцев А.И., Данг Минь Тхуи, Перистая Л.Ф.// Перспективы развития науки и образования. Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции. ООО "Консалтинговая компания Юком". Тамбов. -2017г. -С. 30-32.
2. Немчинова Н.В. Изучение структуры восстановителя и его реакционной способности при карботермическом получении кремния высокой чистоты// Известия вузов. Цветная металлургия. -№ 1. - Иркутск. -2006г. -С. 4-8.
3. Концевенко В.В. Новая импортзамещающая минерально-сорбционная добавка для животных / Концевенко В.В. , Денисов А.В., Дученко В.М.// Инновации в АПК: проблемы и перспективы .-2017г. -№2(14). - С.95-99.
4. Везенцев А.И. Создание местной минерально-сырьевой базы глин и мергелей для очистки воды и производства кормовых и пищевых добавок и лекарственных препаратов для выведения радиоактивных и тяжелых элементов из организма сельскохозяйственных животных и человека / Везенцев А.И., Беседин П.В., Солодовников Д.Н., Кузнецов А.П.// Отчет о научно-исследовательской работе № 31/94. Белгородский государственный технологическая академия строительных материалов. -1994г. -109.С.
5. Чигарев А.Г. Применение карбонатно-силикатного минерального сырья для очистки радиоактивно загрязненных вод / Чигарев А.Г.,

- Поддубный А.П.// Вестник Воронежского государственного университета. Серия: География. Геоэкология.-2009г. -№ 2.-С.51-53.
6. Ковалева М.Г. Отчет о научно-исследовательской работе по определению гранулометрического состава «Карбосила» / Ковалева М.Г.// Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования. Белгородский государственный национальный исследовательский университет НИУ «БелГУ». Центр коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ». -2019г. -10.С.
 7. Оленцев В.Ф. Исследование адсорбционной активности углеродных материалов / Оленцев В.Ф., Минькова А.А., Генералова К.Н.// Пермский национальный исследовательский университет. -2013г. -№ 2. -С.87-97.
 8. Конькова Т. В. Адсорбционные свойства пилларированных глин / Конькова Т. В., Алехина М. Б., Михайличенко А. И.// Физическая химия поверхности и защиты материалов. Российская академия наук. -Москва. -2014г. -Том 50. -№3. -С.277-81.