

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи



Сулимова Мария Алексеевна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ФЕНОЛОВ И
ЦИАНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫМ
СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ**

**Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких
металлов**

**Диссертация
на соискание ученой степени кандидата
технических наук**

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки
Российской Федерации
Сизяков Виктор Михайлович

Санкт-Петербург - 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1 Современное состояние очистки сточных вод предприятий минерально-сырьевого комплекса	10
1.1 Фенолы в сточных водах промышленных предприятий металлургического комплекса.....	14
1.2 Способы очистки сточных вод от фенолов.....	16
1.3 Цианиды в сточных водах промышленных предприятий	34
1.4 Способы очистки сточных вод от цианидов.....	36
1.5 Применение железомарганцевых конкреций в очистке сточных вод.....	46
Выводы к главе 1.....	50
2. Методы и методики проведения исследований. Объект исследований.....	51
2.1 Методы и методики проведения исследований.....	51
2.1.1 Методы и методики анализов, используемые реактивы	51
2.1.2 Термогравиметрический анализ образца ЖМК	51
2.1.3 Определение удельной поверхности	52
2.1.4 Методика изучения кинетики сорбции фенолов и гексацианоферратов на ЖМК и оксиде марганца (VI)	53
2.1.5 Методики анализа определения фенолов.....	54
2.1.6 Определение гексацианоферратов(III)	57
2.1.7 Рентгенофлуоресцентный метод.....	58
2.1.8 Компьютерная рентгеновская томография	59
2.1.9 Электронная микроскопия.....	60
2.1.10 Микроскоп на базе спектрометра комбинационного рассеяния	60
2.2 Объект исследований.....	61
2.2.1 Морфологические типы ЖМК	61
2.2.2 Вещественный состав ЖМК.....	65
Выводы к главе 2.....	81

3 Кинетика окисления фенола и цианида диоксидом марганца и железомарганцевыми конкрециями	82
3.1 Кинетика окисления фенола оксидом марганца (IV).....	82
3.2 Кинетика окисления фенола железомарганцевыми конкрециями	94
3.3 Кинетика окисления гексацианоферрата (III) диоксидом марганца	103
3.4 Кинетика окисления гексацианоферрата (III) железомарганцевыми конкрециями	109
Выводы к главе 3.....	117
4 Разработка технологического процесса и расчет экономической эффективности.....	118
4.1 Область применения и разработка аппаратного оформления установки, по очистке сточных вод на основе ЖМК	118
4.2 Характеристика и результаты работы лабораторных установок, на которых отработаны и проверены научно-исследовательские работы, на основании которых разрабатываются исходные данные	120
4.3 Обеспеченность производства сырьем и материалами требуемого качества	121
4.4 Химизм, физико-химические основы технологических процессов	122
4.5 Описание технологического процесса и схемы.....	123
4.6 Расчет адсорбционной установки со слоем ЖМК для очистки многокомпонентных сточных вод.	125
4.7 Расчет экономической эффективности.....	133
Выводы к главе 4.....	135
Заключение	136
Список литературы	138

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Очистка водных стоков металлургических предприятий от цианидов и фенолов в последнее десятилетие становится все более актуальной в связи с продолжающимся распространением методов цианирования в металлургии, наращиванием объемов выпуска продукции. Проблема регенерации промышленных стоков и оборотной воды остро выражена на предприятиях черной и цветной металлургии: обогатительных фабриках, глинозёмных комбинатах, коксохимических заводах, доменных цехах и сталеплавильных переделах.

Существующие способы очистки, такие как окисление электрическим током и озоном, экстракционные методы очистки являются мало эффективными, либо приводят к вторичному загрязнению реагентами, например, бутилацетатом, бензолом и другими. Сорбционные методы очистки с использованием активированных углей или синтетических сорбентов являются дорогостоящим процессом, т.к. необходима регенерация исходных реагентов, что приводит к увеличению себестоимости продукции и необходимости утилизации использованного сорбента.

Добыча железомарганцевых конкреций (ЖМК) ведется с целью получения марганцевых концентратов и оксида железа. В металлургической промышленности используется определенная крупность материала - не менее 0,01 мм. Фракции крупностью менее 0,01 мм обычно направляют в отвал, в то время как именно эта фракция пригодна для получения многофункционального сорбента (МФС) на основе ЖМК.

Значительный вклад в изучение и описание состава ЖМК, их сорбционных ионообменных свойств внесли ученые Челищевым Н.Ф., Жамойда В.А., Грибановым Г.К., Смысловым А.А., Новиковым Г.В., Черемисиной О.В. и другими. Показана сорбционная активность ЖМК по отношению к катионам тяжелых цветных и черных металлов, некоторых органических соединений, что позволяет считать ЖМК многофункциональным сорбентом. Однако в настоящее

время не в полном объеме изучены процессы сорбции фенолов и цианидов сорбентами, содержащими MnO_2 в качестве окислителя, а также механизм процесса деструкции и взаимное влияние оксидов марганца и железа, входящих в состав ЖМК.

Представленные в диссертации исследования выполнялись в рамках выполнения государственного задания № 10.1392.2014/К от 11 июля 2014 года «Исследование технически значимых систем и процессов глинозёмного производства, разработка и оптимизация технологических решений для повышения его эффективности».

Цель работы. Разработка и научное обоснование технических решений, обеспечивающих повышение эффективности очистки сточных вод металлургических предприятий от фенолов и цианидов, с привлечением тонкодисперсной фазы отходов металлургических производств на основе ЖМК.

Основные задачи исследования:

- изучение структурно фазового состава железомарганцевых конкреций;
- определение механизма окисления и деструкции фенолов и цианидов;
- установление количественных характеристик реакции окисления фенолов и цианидов;
- определение кинетических характеристик процесса окисления фенолов и цианидов;
- создание математической модели описывающей процесс окисления и деструкции фенолов и цианидов ЖМК;
- разработка экономически выгодного технического решения для очистки сточных вод металлургических предприятий от фенолов и цианидов с применением МФС на основе ЖМК.

Научная новизна исследований

1. Детализирован структурно-фазовый состав ЖМК финского залива. Установлено существование в составе ЖМК оксидов железа (III) и марганца (IV) в аморфной форме, следовательно, наличие высокоразвитой поверхности и большого количества активных центров, что делает этот материал перспективным

для обезвреживания промышленных стоков химико-металлургических предприятий от фенолов и цианидов.

2. Установлено, что на поверхности оксида марганца происходит окислительная деструкция фенолов и цианистых соединений. Продуктами окисления фенола являются гидрохинон и *n*-бензохинон, имеющие уровень ПДК в 200 раз меньше, чем у фенола. Продуктами окисления цианистых соединений являются цианаты, которые неустойчивы и разлагаются на угольную кислоту, аммиак, азот.

3. Определен порядок и механизм окисления фенолов и цианидов на ЖМК и оксиде марганца (IV), получены константы скорости и энергии активации окисления фенолов и цианидов на пиролюзите и железомарганцевых конкрециях.

4. Выявлено каталитическое действие оксида железа (III) при окислении фенолов на поверхности ЖМК.

5. Изучена кинетика окисления фенолов и цианидов с применением ЖМК, MnO_2 , Fe_2O_3 , в системе $MnO_2+Fe_2O_3$.

6. Дано математическое описание закономерностей процесса окисления и деструкции. Получены константы позволяющие упростить расчет параметров уравнений используемых в ходе проектирования очистных сооружений для металлургических предприятий.

Практическая значимость:

Установлены характеристики ЖМК как сорбента для очистки промышленных стоков от фенолов и цианистых соединений.

Разработаны технические решения, направленные на очистку промышленных стоков металлургических предприятий до уровня ПДК от загрязнений фенолом и цианистыми соединениями.

Предложен способ очистки сточных вод от фенолов (патент РФ № 2476384 от 27.02.2013).

Железомарганцевые конкреции, как многофункциональный сорбент, применимы для очистки производственных стоков от соединений свинца, меди,

ртути, кобальта, а также от нефтепродуктов и ПАВ. В данной работе была исследована возможность очистки промышленных стоков от цианидов и фенолов.

Очистка сточных вод металлургических предприятий от фенолов и цианидов многофункциональным сорбентом на основе ЖМК позволит получить экономическую эффективность за счет вовлечения техногенных отходов и повышения степени очистки сточных вод.

Для предприятий горно-металлургического комплекса разработан комплекс мероприятий, который позволит снизить техногенную нагрузку на окружающую среду.

Материалы диссертационной работы содержат результаты НИР, представляющие интерес для реального сектора экономики, которые могут быть использованы при модернизации действующих производственных мощностей и проектировании новых производств для очистки сточных вод.

Методология и методы исследований В работе были использованы экспериментальные и теоретические методы исследований, химические, физические и физико-химические методы изучения состава и свойств. Экспериментальные исследования выполнены в лабораторном и укрупненно-лабораторном масштабах на модельных и на реальных образцах. Состав сырья, реагентов и продуктов установлен с применением современного аналитического оборудования. Используются методы спектрального анализа в видимой и инфракрасной области света, рентгено-флуоресцентного, рентгенофазового, рентгеноструктурного, электронно-зондового анализа, электронной сканирующей томографии, термогравиметрический анализ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Существование в составе железомарганцевых конкреций оксидов железа (III) и марганца (IV) в аморфной форме, наличие высокоразвитой поверхности и большого количества активных центров обуславливает возможность их применения в качестве многофункционального сорбента для очистки сточных вод металлургических предприятий, поскольку при этом на поверхности

многофункционального сорбента происходит окислительная деструкция фенолов и цианистых соединений; оксид железа (III), при этом, катализирует процесс.

2. Установленные физико-химические закономерности окисления фенолов и цианистых соединений позволили сформировать новое техническое решение для очистки промышленных стоков металлургических предприятий от фенолов и цианидов с применением многофункционального сорбента на основе железомарганцевых конкреций, которое позволяет повысить комплексность использования сырья и снизить затраты за сброс сточных вод.

Степень достоверности и апробация результатов

Экспериментальные исследования выполнены в лабораторном масштабе. При выводе зависимостей применены методы системного анализа. Гипотезы и прогнозы, положенные в основу экспериментальных исследований, подтверждены полученными опытными данными. Достоверность результатов доказана их воспроизводимостью с использованием современного аналитического оборудования. Полученные экспериментальные данные согласуются с результатами аналогичных исследований, описанных в литературе.

Степень достоверности и апробация результатов

Основные результаты работы представлены на конференциях и выставках: Экология большого города – 2011, в рамках международного экологического форума, г.Санкт-Петербург, 2011; диплом с международным участием. 22-я международная выставка изобретений, инновация и промышленного дизайна, г. Куала-Лумпур, Малайзия. 2011 год. Золотая медаль, диплом. Золотая медаль и специальная награда от всемирной организации интеллектуальной собственности за лучшую молодежную разработку вручена соискателю лично. Европейский салон изобретений «конкурс ЛЕПИН», г. Страсбург, Франция, 2012 г. бронзовая медаль, диплом. XV Московский международный салон изобретений и инновационных технологий «АРХИМЕД», г.Москва, 2012. бронзовая медаль, диплом; диплом «Инновационный потенциал молодежи». IV Петербургский международный инновационный форум, г. Санкт-Петербург, 2013 г.

Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев 2012», г. Санкт-Петербург, 2012.

Работа выполнена в рамках ведущей научной школы профессора В.М. Сизякова «Комплексная переработка сырья цветных, благородных и редких металлов».

Публикации. Содержание опубликовано в 10 научных трудах, в том числе одни тезисы, 6 статьи в журналах из перечня ВАК. Получен один патент на изобретение.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Диссертация представлена на 155 страницах машинописного текста, 62 рисунков, 40 таблиц списка литературы, содержащего 176 наименований.

Предполагаемое внедрение.

Возможность использования результатов работы на предприятиях металлургической промышленности, нефтехимической промышленности, а также на горных предприятиях, результат деятельности которых приводит к загрязнению сточных вод фенолами и цианистыми соединениями.

1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОГО КОМПЛЕКСА

Проектирование значительной части минерально-сырьевых производств велось практически без учета влияния на окружающую среду. С течением времени происходило расширение производств, что влекло за собой увеличение негативного воздействия на окружающую среду.

На данный момент все больше внимания уделяется разработке и внедрению новых технологий очистки, позволяющих минимизировать количество образующихся отходов, выбросов и сбросов на единицу выпускаемой продукции. В то же время производственные предприятия заинтересованы в новых технологиях по очистке промышленных стоков, позволяющих снизить негативное воздействие на окружающую среду и снизить капитальные и эксплуатационные затраты на природоохранные мероприятия. В сточных водах металлургического производства, коксохимического, а также некоторых химических производств загрязняющими веществами являются фенолы, цианиды, цветные металлы, роданиды, азотосодержащие соединения, ароматические и другие органические вещества. Все они, попадая в водоемы, тормозят процессы самоочищения, отрицательно влияют на микрофлору, являются высокотоксичными соединениями для организма человека. Сточные воды также содержат различные масла, взвешенные вещества и прочие примеси органического и неорганического происхождения. Большинство из этих веществ затрудняют вовлечение сточных вод в оборотный цикл производства [1]. Одними из наиболее опасных соединений являются фенолы и цианиды.

Состав сточных вод предприятий минерально-сырьевого комплекса представлен в таблице 1 [2,3].

Таблица 1 – Загрязняющие вещества производств, их концентрации

Предприятие	Загрязняющее вещество	Нахождение загрязняющего вещества	Концентрация, мг/л	
Медно-никелевые предприятия	фенолы	Сливы со сгустителей медного концентрата	До 2,1 мг/л	
Флотационное обогащение сурьмяных руд	фенолы	Сточные воды хвостохранилищ	1,04 мг/л	
Свинцово-обогатительные фабрики	фенолы	сливы со сгустителей свинцового концентрата	0,44 мг/л	
		хвостовой сток после флотации	3,5 мг/л	
		общий сток	- до хвостохранилища	3,2 мг/л
			после хвостохранилища	1,8 мг/л
Свинцово-цинковые предприятия	фенолы	сливы со сгустителей концентрата	10,4 мг/л	
		общем стоке до сливов сгустителей концентрата	16 мг/л	
	цианиды	общем стоке	0,39 до 235 мг/л	
			44 мг/л	
Коксохимические производства	фенолы	сточных водах	10-20 г/л	
	цианиды	сточных водах при аммиачно-сульфатном отделении	0,1 г/л	
		при бензольном отделении, в сточных водах	0,2 г/л	
Выплавка передельного литейного чугуна; выплавка ферромарганца	цианиды	В сточных водах	0,028 мг/л.	
Производства ферросплавов	цианиды	производство силикомарганца	до 25 мг/л	
		производство ферросилиция	до 7 мг/л	
		производство передельного феррохрома	до 700 мг/л	
Гальванические производства	цианиды	электрохимическое цинкование	При наличии ванн улавливания 2 до 30 мг/л При отсутствии ванн улавливания от 30 мг/л	
		электрохимическое меднение		

В таблице 2 представлены водные объекты Российской Федерации наиболее загрязнены фенолами и цианидами [5].

Таблица 2 - Наиболее загрязненные водные объекты на территории Российской Федерации по данным на 2011-2013 гг.

Водный объект	Населенный Пункт	Наличие загрязняющих веществ (фенолы/цианиды)	Степень загрязненности (Кратность превышения ПДК)*	Предприятия основные источники загрязнения
Р. Волхов	Кириши	Фенолы	грязная	Кириши нефтеоргсинтез
Р. Дон	Донской	фенолы	грязная	ОАО «Донской завод радиодеталей»
Р.Пельшма	Сокол	фенолы	Экстремально грязная	ОАО «Сокольский деревообрабатывающий комбинат»
Р. Вологда	Вологда	фенолы	грязная	ОАО «Электротехмаш»
Р.Обь	Салехард	фенолы	грязная	ОАО НК «Роснефть», ОАО «Ямалзолото»
Р. Каменка	Новосибирск	фенолы	грязная	Новосибирский оловянный комбинат, ООО «Завод промышленной комплектации»
Р.Исеть	Екатеринбург	фенолы	Экстремально грязная	ООО «Уральский металлургический завод», ОАО «Уралхиммаш»
Р.Миасс	Челябинск	фенолы	Экстремально грязная	ОАО «Челябинский металлургический комбинат», ОАО «Цинковый завод»
р.Тагил	Нижний Тагил	фенолы	грязная	Нижнетагильский металлургический комбинат, Коксохимическое производство, НТМКУХП — Уралхимпласт
Р.Нейва	Невьянск	фенолы	Очень грязная	ОАО «Электромедь», ФГУП «Уральский Электрозимический комбинат»
р.Кача	Красноярск	Фенолы, цианиды	грязная	Красноярский металлургический завод (КраМЗ), Красноярский завод цветных металлов им. Гулидова, Красноярский завод синтетического каучука
Р.Волга	Астрахань	фенолы	грязная	ОАО «Астраханский завод резиновых технических изделий», ОАО «Астраханское стекловолокно»
Р.Чапаевка	Чапаевск	фенолы	грязная	ЗАО «Химсинтез, ФКП «Чапаевский механический завод», ООО «Волгопромхим»

Водный объект	Населенный Пункт	Наличие загрязняющих веществ (фенолы/цианиды)	Степень загрязненности (Кратность превышения ПДК)*	Предприятия основные источники загрязнения
Р.Ока	Кашира	фенолы	грязная	«Центролит»,
Пахра	Подольск	фенолы	Очень грязная	Подольский химико-металлургический завод (ПХМЗ), Подольский электромеханический завод (ПЭМЗ)
Р.Упа	Тула	фенолы	грязная	ОАО «Тулачермет» и ОАО «Косогорский металлургический завод»,
Р.Москва, р.Яуза	Москва	Фенолы, цианиды	грязная	Московский нефтеперерабатывающий завод, Московский лакокрасочный завод (Оливеста), Литейно-прокатный завод Москва (ЛПЗ), Московский металлургический завод (ММЗ "Серп и молот"), Кусковский химический завод (КХЗ)
Р.Москва	Воскресенск	фенолы	Очень грязная	ОАО «Воскресенские минеральные удобрения», ОАО «Воскресенск-Цемент»
Р.Москва	Коломна	фенолы	Очень грязная	Коломенский тепловозостроительный завод
Клязьма	Щелково	Фенолы, цианиды	Экстремально грязная	Щелковский металлургический завод (Щелмет)
Клязьма	Павловский посад	фенолы	Очень грязная	ООО «Международная алюминиевая компания» (МАК), ООО «БАСФ Восток»
Клязьма	Орехово-Зуево	фенолы	Очень грязная	Завод компании «Акзо-Нобель Лакокраска», ТЭЦ-6 Мосэнерго
Косьева	Губаха	фенолы	грязная	ОАО «Губахинский кокс»
Березовая	Федоровка	фенолы	Экстремально грязная	Предприятия по производству строительных материалов

*Кратность превышения ПДК (для фенолов): грязная - превышение ПДК от 2 до 30 раз, очень грязная - превышение ПДК от 30 до 50 раз, экстремально грязная - превышение ПДК более чем в 50 раз.

Кратность превышения ПДК (для цианидов): грязная - превышение ПДК от 2 до 3 раз, очень грязная - превышение ПДК от 3 до 5 раз, экстремально грязная - превышение ПДК более чем в 5 раз.

На многих производственных предприятиях существуют водоочистные сооружения [2, 3], которые, однако, не способны справиться с количеством загрязняющих веществ находящихся в стоках. Качественные характеристики сточных вод, возможность и извлечения загрязняющих веществ, необходимы для подбора метода очистки сточных вод.

1.1 Фенолы в сточных водах промышленных предприятий металлургического комплекса

Предельно допустимая концентрация (ПДК) фенола в стоках 0,001 мг/л, (лимитирующий показатель опасности - рыбохозяйственный) [5]. ПДК фенола в водоемах хозяйственно-питьевого снабжения установлена равной 0,001 мг/л [6].

Количественный и качественный состав сточных вод, содержащих фенол, весьма разнообразен, зависит как от технологических процессов, так и от отрасли промышленности. Фенолы могут поступать в поверхностные воды со стоками предприятий. В стоках промышленных предприятий содержание фенолов достигает, в некоторых случаях, десятков и сотен микрограммов в 1 литре. При очистке стоков фенол окисляют до гидрохинона или *m*-бензохинона, ПДК которых составляет 0,2 мг/л [7].

Сточные воды медно-никелевых предприятий, как правило, имеют в своем составе крезол (в пересчете на фенол):

- сливы со сгустителей медного концентрата 2,1 мг/л;
- до хвостохранилища 7,4 мг/л;
- после хвостохранилища 3,2 мг/л.

Сточные воды хвостохранилищ флотационного обогащения сурьмяных руд содержат, как правило, в своем составе грубодисперсные примеси и фенолы, которые попадают в сточные воды с флотореагентами, которые применяются в

процессе обогащения. Концентрация фенолов до хвостохранилища 1,04 мг/л, после хвостохранилища 0,2 мг/л.

Для сточных вод свинцово-обогатительных фабрик наличие фенола характерно даже в стоках после очистки:

- сливы со сгустителей свинцового концентрата 0,44 мг/л;
- хвостовой сток после флотации 3,5 мг/л;
- общий сток - до хвостохранилища 3,2 мг/л, после хвостохранилища 1,8 мг/л [2,3].

Средний состав сточных вод свинцово-цинковых предприятий по наличию фенолов показан в таблице 3.

Таблица 3 - Примерный состав производственных сточных вод свинцово-цинковых предприятий, имеющих в своем составе фенолы

Показатели	Сливы со сгустителей концентрата					Хвостовой сток	Общий сток	
	Свинцового	цинкового	медного	пиритного	Общий слив		До хвостохранилища	После хвостохранилища
Крезол в пересчете на фенол мг/л	2,3	2,4	10,4	3,4	1,98	4,67	16	4,3

Содержание фенола в стоках коксохимического цеха может достигать до 1 г/л [8]. Фенол содержится во влаге шихты коксохимических предприятий и конденсируется при охлаждении коксового газа, который выбрасывается в атмосферу при тушении кокса. В сточных водах предприятий содержание фенолов может достигать до 10-20 г/л.

Сточные воды коксохимических заводов довольно сильно загрязнены цианидами, роданидами, фенолами, аммиаком и взвешенными веществами. В таблице 4 представлен примерный состав сточных вод цехов коксохимического завода.

Таблица 4 - Примерный состав сточных вод цехов коксохимического завода

Характеристика	Аммиачно-сульфатное отделение		Бензольное отделение	Цех ректификации	Смолоперегонный цех	Тушение кокса очищенной фенольной водой
	Без обесфеноливающей установки	При обесфеноливающей установке				
Взвешенные вещества, г/дм ³	0,3-0,5	0,3-20	-	0,05	0,2-1,0	0,07-6,5
Смола и масло, г/дм ³	0,3-0,6	0,3-0,5	следы	До 0,1	-	следы
Фенолы, г/дм ³	1,8-2,0	0,15-0,25	0,3-0,4	0,2-0,3	0,3-0,35	До 0,1
Аммиак, г/дм ³	3,0-10,0	0,05-0,1	0,1-0,6	0,3-1,0	0,3-1,0	0,01-0,05
Цианиды, г/дм ³	0,04-0,1	-	0,02	-	0,03	-
Роданиды, г/дм ³	0,15-0,4	-	0,02-0,1	0,004	0,02-0,1	-

Наиболее распространенные концентрации фенолов [9] для стоков нефтеперерабатывающих заводов менее 50 мг/л для дистилляции, от 50 до 500 мг/л, для каталитического крекинга и висбрекинга и более 500 мг/л в щелочных растворах, для стоков коксохимических производств при процессах конверсии угля от 200 до 500 мг/л [10].

Сточные воды данного состава весьма опасны тем, что вступают в окислительный процесс с водой вследствие чего происходит уменьшение кислорода в воде, также происходит ухудшение органолептических показателей воды.

1.2 Способы очистки сточных вод от фенолов

Существуют различные методы [11,12] очистки сточных вод (рисунок 1). Методы очистки сточных вод от фенолов делятся на два типа: регенеративные и деструктивные. Деструктивные методы извлечения фенолов из сточных вод, применяют в том случае, если невозможно или экономически нецелесообразно использовать регенеративные.



Рисунок 1 – Классификация методов очистки сточных вод

1.2.1 Деструктивные методы очистки сточных вод от фенолов

К деструктивным методам очистки сточных вод от фенолов относятся окислительные методы, термоокислительные, электрохимическое окисление и гидролиз. Практически все встречающиеся органические соединения в стоках возможно разрушить путем глубокого окисления с применением катализаторов. В качестве катализаторов используют медь, марганец и их соединения, а также металлы переменной валентности преимущественно металлы VIII группы таблицы Менделеева, их оксиды и соли.

Биохимические технологии, ультразвуковое окисление, фотокатализ также используют для окисления фенола, однако эти методы работают нестабильно и имеют высокую себестоимость и невозможность регенерации активированного углеродного материала [13] или сложность утилизации токсичных остатков, например, при применении метода жидкостной экстракции [14, 15].

К процессам, отличающимся высокой себестоимостью, относятся: микробная деградация [16,17], окисление озоном [18.19], окисление диоксидом хлора [20] или гипохлоритом натрия [21], электролитическое окисление [22] и обезвреживание водной фазы каталитического окисления [23].

Наиболее широко используемыми при очистке фенольных сточных вод, и экономически альтернативными, в силу своей невысокой себестоимости, являются такие процессы, как использование биореакторов [24] и биоаугментация [25].

Использование микроорганизмов при высокой концентрации фенольных сточных вод невозможно, так как они имеют низкую способность к биологическому разложению фенолов [26]. Биологические методы применимы для промежуточных концентраций в пределах от 5 до 500 мг/л [27], наиболее оптимальный диапазон не более чем 300 мг/л. Таким образом, при использовании биохимических методов необходим предварительный этап очистки сточных вод, [28]. На практике экстракция растворителем, коагуляция и разбавление являются наиболее широко применяемыми методами, которые используют для предварительной обработки сточных вод с высокой концентрацией фенолов [20, 21, 25, 27].

Существует способ биохимической очистки промышленных сточных вод от фенолов [29]. Данный способ осуществляется путем окисления фенолов активным илом и перекисью водорода одновременно. Для использования активный ил предварительно должен быть адаптирован к высоким концентрациям фенола. Процесс длится от 1,5 до 3 месяцев при концентрации перекиси водорода не более 3,0 г/л, при этом интенсивность биологического окисления не уменьшается. Недостатком этого способа является длительность процесса и подготовки, а также сложность регенерации активного ила.

Способ очистки сточных вод от фенолов [30], основан на принципе электрокаталитического окисления и предусматривает использование марганецсодержащего катализатора (пирролюзит) с высотой насыпного слоя от 1,2 до 6,0 см в поле гальванического элемента, анодом которого является пирролюзит, а катодом - пластины из нержавеющей стали. Электрокаталитическая обработка сточной воды, содержащей фенол в количестве от 4 до 200 мг/л, в поле гальванического элемента реактора с секционной загрузкой анода катализатора пирролюзита, разделенного катодными пластинами из нержавеющей стали,

позволяет в течение от 1,0 до 1,5 ч. снизить содержание фенола в воде до 0,001 мг/л, т.е. до предельно допустимой концентрации. Данный процесс происходит при температуре $20\pm 5^\circ\text{C}$. Невозможность очистки сточных вод с высокой концентрацией фенолов, а также высокий расход энергии являются недостатками данного способа.

В литературе имеются данные, посвященные очистке сточных вод газификации угля от фенолов методом окисления [31]. Оксиды марганца из манганита и гаусманита смешивались с промышленным MnSO_4 и NaOH , а далее окислялись на воздухе. В ходе лабораторных экспериментов была изучена эффективность удаления фенолов в зависимости от количества серной кислоты, времени реакции, температуры, размера зерен оксида марганца и концентрации фенолов.

Смесь манганита и гаусманита показала большую активность по удалению общих фенолов по сравнению с чистым MnO_2 . Большинство органических загрязнителей особенно фенол, который преобладал в сточных водах, был удален что делало возможным дальнейшее применение биологических способов очистки от оставшихся загрязнителей. Решающими факторами, влияющими на эффективность удаления общих фенолов были: величина pH раствора и концентрация оксида марганца. Реакция окисления фенолов проходит на частицах оксида марганца [32].

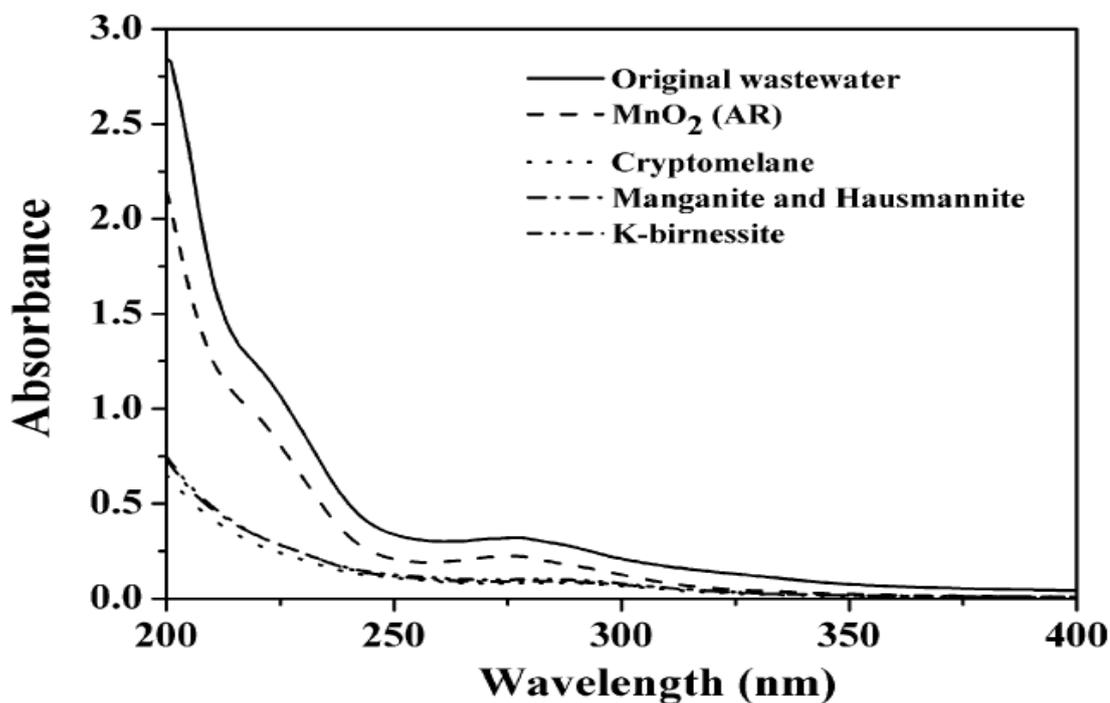


Рисунок 2 - Результаты УФ-сканирования сточных фенольных вод до обработки и после на смеси манганита и гаусманита, криптомелана, К-бинессита и MnO₂ [32].

1.2.2 Регенеративные методы очистки сточных вод от фенолов

Известны различные способы удаления фенолов из сточных вод, в том числе адсорбция-флокуляция [33], деграция [34], экстракция растворителем, жидкое мембранное проникновение и адсорбция [35]. Адсорбция, в частности, является эффективным разделительным процессом для широкого круга применения [36,37]. Удаление фенолов при высоких концентрациях осуществляют активированным углем [38] или глиной [39], экстракцией растворителем [40], методом жидкость-мембрана [41], коагуляцией [42], флотацией [43], окислением влажным воздухом [44], озонированием [45], фотокаталитическим окислением [46].

Одним из наиболее эффективных способов очистки от загрязняющих веществ промышленных стоков является адсорбция активированным углем [47, 48].

Следует принимать во внимание необходимость осуществления физические или химических процессов подготовки исходного сырья для создания

гранулированных активированных углей, с достаточной площадью поверхности [49]. Например, для создания активированного угля с площадью поверхности более 1200 м²/г может быть использована миндальная шелуха [50].

В статье [51] изучена возможность производства активированного угля из оливкового жмыха, с высокой площадью поверхности, а также механизм адсорбции полифенолов, в частности галловой кислоты, *n*-гидроксибензойной кислоты, ванилиновой кислоты, кофейной кислоты и ванилина. Термодинамические параметры адсорбции пяти полифенолов на активированном угле представлены в таблице 5. Были приведены эксперименты по определению параметров адсорбционного механизма смеси пяти полифенолов и активированного угля, учитывались их физико-химические свойства, взаимодействие с поверхностью активированного угля и влияние температуры на адсорбционную емкость.

Таблица 5 - Термодинамические параметры адсорбции пяти полифенолов на активированном угле

	Образец: активированный углерод из оливкового жмыха		
	DG ⁰ (кДж/моль)		DH ⁰ (кДж/моль)
	25 °С	45 °С	
Кофейная кислота	-5,959	-6,661	5,045
Ванилин	-6,176	-7,032	6,577
Ванильная кислота	-5,621	-6,083	1,361
П-гидроксибензойная кислота	-5,151	-5,499	0,027
Галловая кислота	-1,217	-1,490	2,853

Увеличение времени пиролиза и повышение температуры не оказало влияния на площадь поверхности получаемого активированного угля, что показывает ограничения, связанные с используемым сырьем (оливковый жмых). Авторы работы пришли к выводу, что в данном случае большое значение имеет уровень рН, т.к. чем он выше, тем хуже идет сорбция.

В работе [52], в качестве биосорбента применялся активированный уголь на основе банановой кожуры. Была определена возможность его использования в качестве сорбента при очистке сточных вод от фенольных соединений. Химические и физические характеристики использованного сорбента приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Химические и физические характеристики использованного сорбента (банановая кожура)

Параметры	Данные
Содержание влаги (%)	13,55
Летучие вещества (%)	86,44
Зола (%)	3,85
Содержание С (%)	31,79
Содержание О (%)	42,87
Содержание К (%)	14,86
Содержание Na (%)	1,33
Содержание Si(%)	1,48
Содержание Al(%)	1,05
Содержание Cl (%)	3,22
Величина рН	6,60
Размер частиц (мм)	Менее 1

Определено влияние количества сорбента, величины рН, а так же времени контакта фаз на сорбцию. Увеличение значения рН выше 7 привело к увеличению адсорбции фенольных производных (рисунок 3).

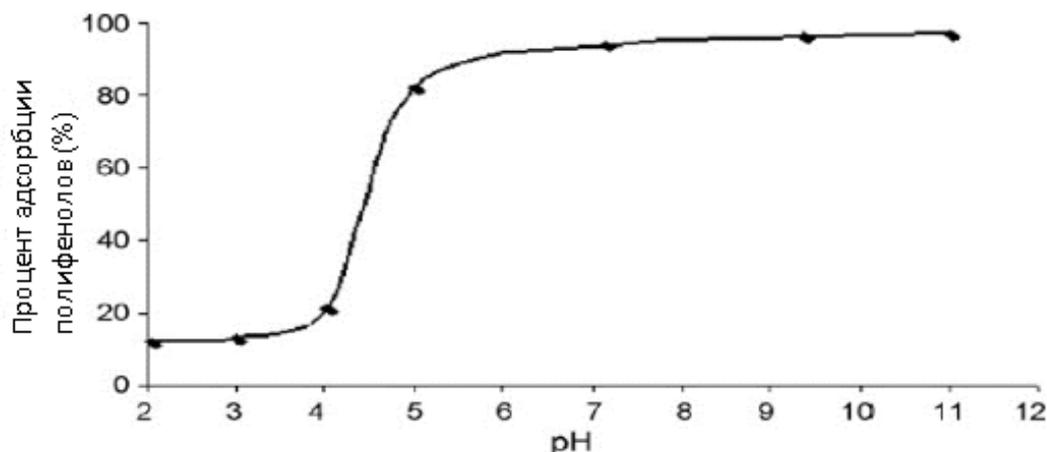


Рисунок 3 - Зависимость величины рН на сорбцию полифенолов (температура 30⁰С, время контакта фаз 24 часа).

Равновесие достигалось в течение трех часов контакта. Авторы статьи продолжили эксперимент в течение 24 часов, однако увеличение времени контакта фаз не сказалось на сорбции фенола. Исследования десорбции показали, что низкое значение рН было эффективным для десорбции фенольных соединений. Результаты исследования показывают эффективность активированного угля, полученного из банановой кожуры, как недорогого адсорбента для очистки сточных вод, и дают предварительные данные для

понимания взаимодействия между биоадсорбентом и соединениями, содержащимися в сточных водах, образующихся в нефтяной промышленности.

Уголь является наиболее часто используемым адсорбентом, однако его использование остается достаточно дорогим, не только из-за рыночной цены сорбента, но и из-за стоимости его регенерации [53]. Таким образом, поиск более дешевых материалов для удаления органических соединений из сточных вод остается актуальным.

На данный момент существует множество сорбентов с различной функциональностью, развитой поверхностью, которые приходят на смену активированному углю, как селективному сорбенту органических веществ из сточных вод. Сорбция фенола изучена на различных сорбентах, таких как кальцинированный гидротальцит, органоглины и цеолиты [54-57], биосорбенты [58], глины [59], цеолиты [60] и смолы [61].

В литературе [62] существуют данные об использовании миндальной скорлупы в качестве сорбента для пентахлорфенола. Исходя из информации, приведенной в статье, миндальная скорлупа - это макропористый материал, со средней площадью поверхности $12,9 \pm 2,8 \text{ м}^2/\text{г}$, данная площадь поверхности гораздо ниже, чем у представленных, для сравнения, в приведенной статье материалов: GAC ($700\text{-}1300 \text{ м}^2/\text{г}$) или PAC ($800\text{-}1800 \text{ м}^2/\text{г}$), также она ничтожно мала по сравнению с активированным углем. Сорбент содержит макропоры (более 25 нм) и мезопоры (более 1 нм и менее 25 нм). В статье приведены экспериментальные данные, показывающие, что при увеличении массы сорбента, возрастает величина сорбции, время сорбция сильно зависит от величины pH (рисунок 4).

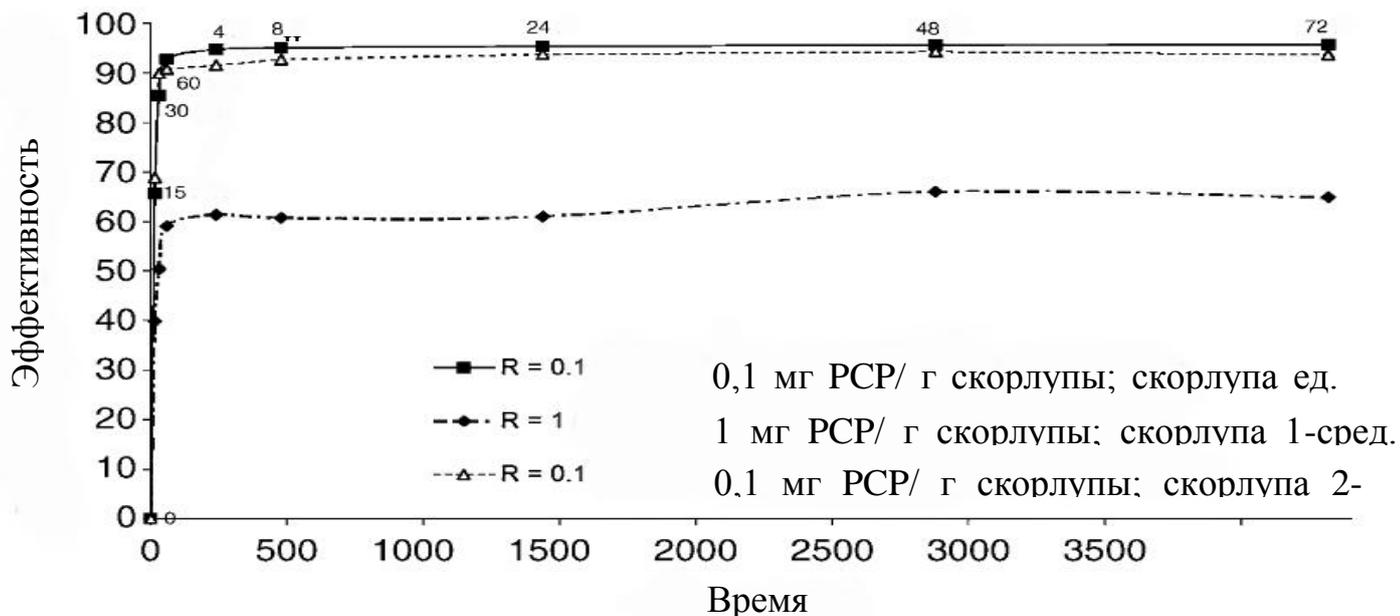


Рисунок 4 - Влияние соотношения ПХФ/мендальной скорлупы и диаметра частиц на эффективность удаления РСР

В литературе есть данные по сорбции из сточных вод, в состав которых входят такие вещества, как резорцин и *n*-крезол, на мезопористом углеродном биосорбенте СМК-1. Описано влияние значения рН и время контакта фаз, а так же влияние температуры. В ходе исследований было обнаружено, что поглощение резорцина было выше, чем других фенольных производных. Были использованы изотермы адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра, для моделирования равновесия адсорбции для фенольных соединений. Константы адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха для резорцина, фенола и крезола на сорбенте СМК-1 приведены в таблице 7. Обе модели основаны на предположении, что реакции протекают по псевдо-первому порядку и внутри-диффузионному механизму. Что так же было подтверждено экспериментальными данными [63].

Таблица 7- Коэффициенты корреляции Ленгмюра и Фрейндлиха для резорцина, фенола и крезола на сорбенте СМК-1

Адсорбат	Ленгмюр	Фрейндлих
	R ²	R ²
Резорцин	0,9925	0,9951
Фенол	0,9956	0,9977
Крезол	0,9973	0,9974

Один из способ очистки стоков от фенолов [64], основан на фильтрации через природный сорбент, которым является кремнистая порода смешанного минерального состава (мас.%): опал-кristобалит - 30-49; цеолит - 7-25; глина - 7-25, кальцит - 10-28, остальное - обломочно-песчано-алевритовый материал). Породу перед активацией прокаливают при температуре 300°C, а после обрабатывают раствором хлорида натрия. Недостатком способа является низкая сорбционная емкость сорбента по фенолам. Данный способ является более подходящим для доочистки стоков от фенолов.

Другой сорбент, который используется для очистки сточных вод от фенола и его производных (р-крезол, р-хлорфенол, р-нитрофенол) - NJ-08, показал свою способность к сорбции в два раза превышающую сорбент XAD-4, используемый для очистки стоков от фенолов и его производных, что связано с микропористой структурой и полярностью данного сорбента. Характеристика сорбентов NJ-08 и XAD-4 представлена в таблице 8.

Таблица 8 - Характеристика сорбентов NJ-08 и XAD-4

Свойство	XAD-4	NJ-08
Структура	Ароматические, полистирол	Кислородо-модифицированный полистирол
Полярность	Не полярный	Умеренно полярный
Площадь поверхности сорбента (м ² /г)	880	906
Средний диаметр пор (нм)	5,8	2,5
Размер частиц (мм)	0,4-0,4	0,4-0,6
Площадь пор (м ² /г)	3,1	529,0
Пористость(мл/г)	1,0	0,52
Остаточное содержание хлорида (%)	-	3,5
Содержание кислорода (%)	-	5,95
Цвет	Белый	Темно коричневый

В статье [65] приведены данные сорбции при температуре от 283 до 323 К. Уравнения изотермы Фрейндлиха, а также относительные возможности адсорбции энтальпии для фенольных соединений, показывают, что адсорбция фенольных соединений на сорбенте NJ-8 происходит путем физической адсорбции. В ходе анализа растворов после сорбции, было выяснено, что на данном сорбенте также происходит окисление. Кроме того, макро-и мезо-поры в NJ-8 могут способствовать диффузионным процессам внутри полимерных частиц.

Авторами работы [66] были проведены эксперименты по установлению адсорбции водных растворов фенола, 3-хлорфенола, 4-хлорфенола и 3-нитрофенола на мембранном сорбенте NF 90 (таблица 9).

Таблица 9 - Характеристика сорбента NF 90.

Материал поверхности сорбента	Полиамид
Вспомогательный материал	Полисульфон
Удержание NaCl (%)	85-95
Водопроницаемость чистой воды ($\text{л м}^2 \text{день}^{-1} \text{Па}^{-1}$)	2,49
Максимальная температура ($^{\circ}\text{C}$)	35
Дзета потенциал (мВ) (при pH=7)	-24,9
Максимальное давление (бар)	41
Диапазон pH	4-11

Эксперимент был проведен для получения соответствующих изотерм адсорбции при температуре 25 ° С. Были использованы растворы с концентрацией от 0,1 до 8 ммоль/л⁻¹. Модели Фрейндлиха и Ленгмюра были сопоставлены с экспериментальными изотермами и их характеристические параметры были получены при линейной аппроксимации. Кроме того, адсорбция двенадцати водных фенольных соединений на сорбенте NF90 изучалась с целью установления взаимосвязи между адсорбцией и поглощением из данных растворов растворенных веществ. Было исследовано влияние молекулярной гидрофобности и дипольного момента фенольных соединений на мембраны адсорбции, удержание растворенных веществ и уменьшение потока воды. Изотермы адсорбции представлены на рисунке 5.

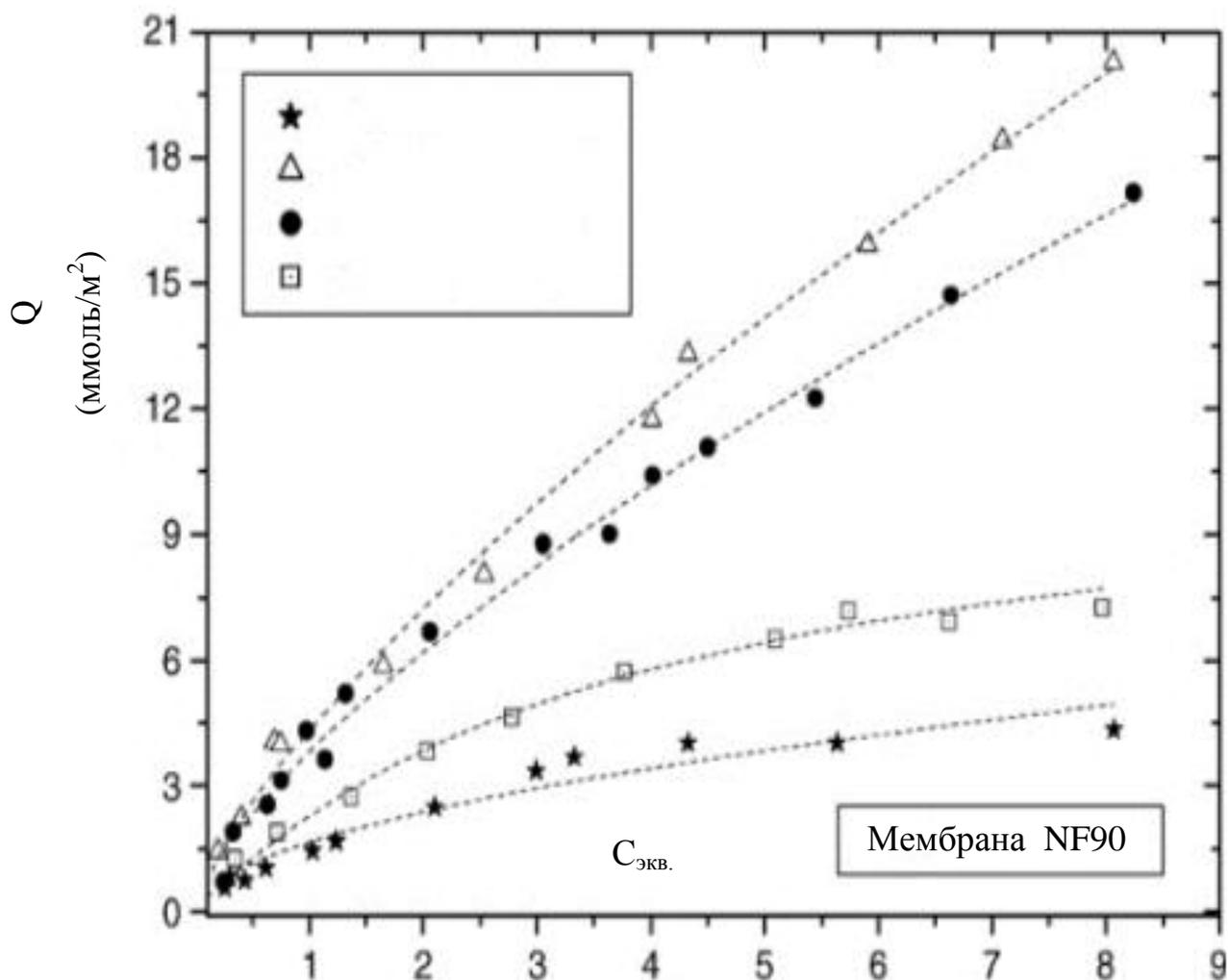


Рисунок 5 - Изотермы адсорбции фенола и его производных на мембране NF90

Недостатком мембранных сорбентов является тот факт, что мембраны имеют свойство загрязняться, что влияет на их эффективность. Также адсорбция органических загрязнений, может привести изменению свойств поверхности мембраны, такие как гидрофильность и заряд, из-за чего снижается эффективность данного вида сорбентов [66].

Существует предположение, что глины эффективно сорбируют, в основном, тяжелые металлы, в то время как органоглины являются адсорбентами органических загрязнителей. Авторы одной из работ [67] предполагают, что существует оптимальное количество катионного ПАВ на поверхности сорбента, которое позволяет сорбировать как тяжелые металлы, так и органические загрязнители. В исследовании [68] свинец и фенол были выбраны в качестве

представителей тяжелых металлов и токсичных органических загрязнителей соответственно, а в качестве сорбента был использован органический монтмориллонит. Исследования показали наличие зависимости сорбции от значения величины рН: кислотность раствора в диапазоне от 3,0 до 10,0 единиц рН не оказывала никакого влияния на сорбцию, в то время как сорбционная емкость резко сократилась в диапазоне рН от 10,0 до 12,0. Многие исследования отмечают, что большая часть кинетики сорбции фенола может быть представлена в качестве механизма скорости псевдо-первого порядка. В литературе [69] есть данные о том, что скорость сорбции п-хлорфенол на органофильном бентоните соответствует псевдо-первому порядку реакции. В статье [68] сорбция фенола описана уравнением псевдо-второго порядка. Исходя из результатов исследования, на сорбцию свинца фенол не оказывает никакого влияния, но количество сорбированного фенола уменьшалось пропорционально увеличению концентрации катиона свинца. Это объясняется тем, что свинец, обладающий положительным зарядом, имеет большее сорбционное сродство, чем фенол на сорбентах на основе монтмориллонитов. Авторы статьи делают предположение, что катионы свинца в состоянии конкурировать с фенолом за одинаковые сорбционные участки, даже в случае когда фенол сорбировался ранее. Это подразумевает, что добавление катионов свинца позволит высвободить сорбированный фенол из глин. На рисунке 6 представлены изотермы сорбции.

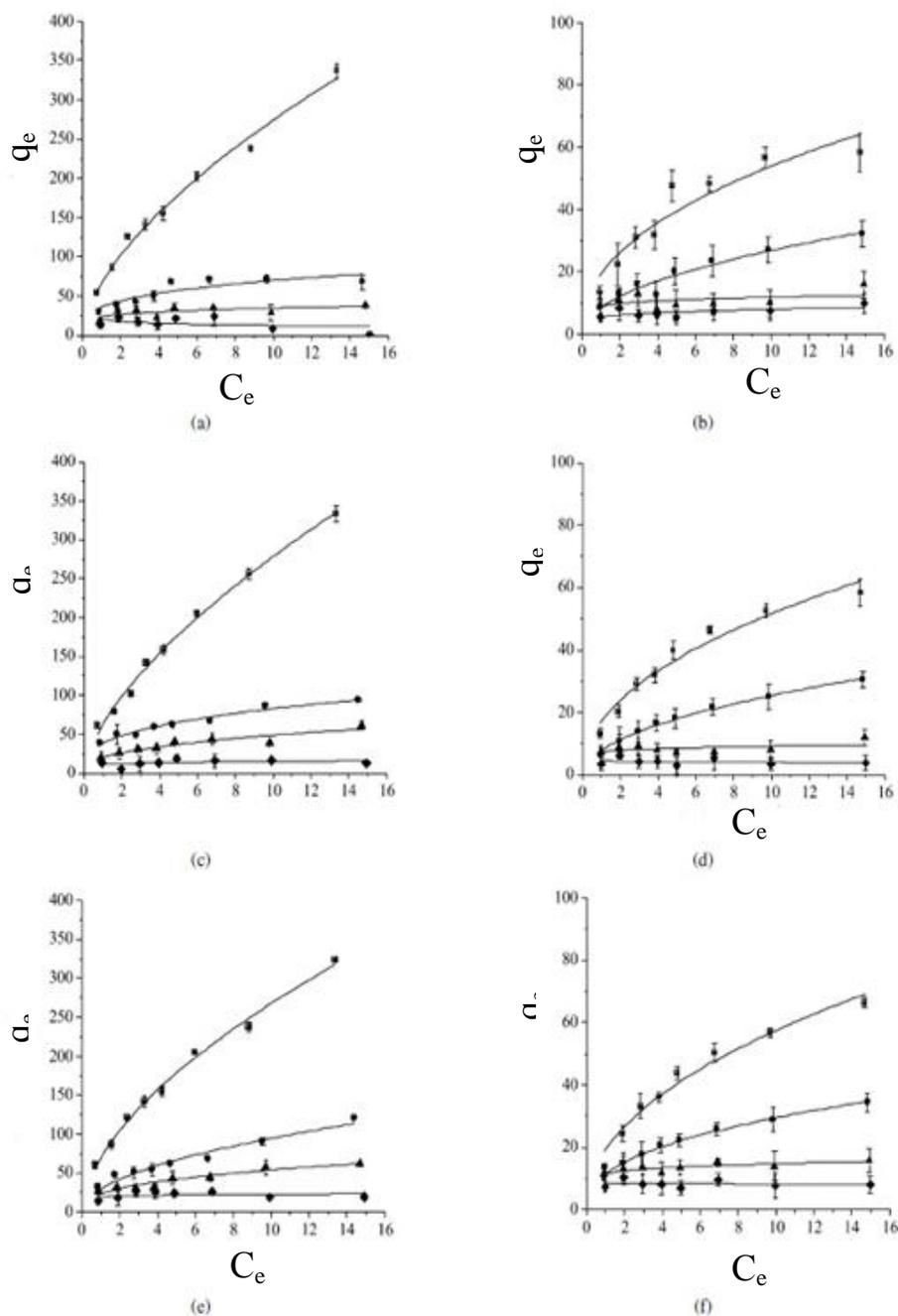


Рисунок 6 - Изотермы сорбции фенола на Na⁺ - (а, с, е) и Ca²⁺ -монтмориллониты (b,g,e), когда фенола нет (2), 0,5 ("), 1,0 (Q), 2,0 ммоль L-1 Pb (F) сорбируется одновременно (а, b), и когда Pb (с, g) или фенол сорбируется ранее (d, e)

Для удаления фенола из водных растворов, авторами следующего источника [70], был использован природный сорбент – глина (такая как цеолит, каолинит и галлуазит). В таблице 10 представлены результаты химического состава фракционного состава глины.

Таблица 10 - Химический анализ фракционного состава глины (%)

Химический компонент	Массовая доля
SiO ₂	48,12
Al ₂ O ₃	34,54
Fe ₂ O ₃	2,48
CaO	0,83
MgO	0,50
TiO ₂	0,40
LOI (800 ⁰ C)	12,44

Сорбционные исследования, по удалению фенола на глине, были проведены при различных экспериментальных условиях: разные размер частиц сорбента, величина рН и температура. Зависимость параметров адсорбции от фракционного состава глины представлены в таблице 10.

Таблица 11 - Параметры изотермы сорбции для различных фракций глины. Условия: рН 6,5 и температура 30⁰C

Сорбат	Размер частиц сорбента (μм)	Параметры изотермы Ленгмюра	
		Q ₀ (мг/г)	K (мг дм ⁻³)
Фенол	50	30,3275	46,849
	100	25,2217	37,318
	140	21,6478	29,922

Равновесные данные могут быть хорошо описаны уравнением изотермы Ленгмюра. Изучение термодинамики показало, что сорбция фенола на глине является эндотермическим процессом, в котором увеличение сорбции происходит при более высоких температурах. Исследования в этой статье показывают, что глина может быть использована в качестве сорбента для удаления фенола из водных растворов. Зависимость термодинамических параметров от температуры представлена в таблице 12.

Таблица 12 - Термодинамические параметры от разной температуры. Условия рН=6,5, размер частиц =50 μм

Сорбат	Температура (°C)	Термодинамические параметры		
		ΔG ₀ (ккал/моль)	ΔS ₀ (кал/моль 1)	ΔH ₀ (ккал/моль)
Фенол	30	-2,316	15,60	2,4112
	40	-2,472	19,86	3,7356
	50	-2,670	-	-

В статье [71], рассмотрен вопрос об использовании в качестве сорбента - полибензимидазола. Клиноптилолит является наиболее распространенным

природным цеолитом [72]. Удаление загрязнителей с использованием природных минералов зависит от нескольких факторов, включая природу загрязняющих веществ, происхождение цеолита, концентрации ПАВ на поверхности цеолита и величины pH.

Высокие значения адсорбции фенола на цеолите были выявлены при pH=11. Сорбция фенола проходит наиболее эффективно на материалах, которые содержат высокое количество поверхностно-активного вещества, независимо от того, какое поверхностно-активное вещество используется. Поверхностные свойства модифицированного цеолита и pH раствора играют важную роль при удалении фенола из водных растворов и, также, оказывают влияние на тип механизма. Значение коэффициента разделения является более высокими при pH=6.

Таблица 13 - Параметры полученные при обработке экспериментальных данных изотерм адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха Ссылка

Значение pH	SMZ	Модель	R ²
pH=6	SH34-MZ	Ленгмюр	0.8443
	SH54-MZ	Ленгмюр	-
	SB35-MZ	Ленгмюр	0.8573
	SB45-MZ	Ленгмюр	0.7801
pH=11	SH34-MZ	Ленгмюр	0.8417
		Фрейндлих	-
	SH54-MZ	Ленгмюр	0.7785
		Фрейндлих	0.8764
	SB35-MZ	Ленгмюр	0.8199
		Фрейндлих	0.9187
SB45-MZ	Ленгмюр	0.883	
	Фрейндлих	0.9125	

Значение корреляции (R²) было опущено, когда оно было менее 0,7

В литературы [73] описано, что в качестве сорбента фенолов может быть использована ионообменная смола – полибензимидазол. Полибензимидазол (ПБМ), первоначально был разработан для космической программы, как волокно устойчивое к воспламенению, сейчас применяется в ионном обмене, хроматографии и других химических процессах [74]. Уравнение изотермы Фрейндлиха больше подходит для описания сорбционных процессов фенола на ПБМ, в то время как изотерма Ленгмюра не может быть применена в данном

случае, т.к. не подходит для описания процесса сорбции. На эффективность сорбции фенола на ПБМ влияет изменение величины рН. С уменьшением рН в кислотный диапазон, уменьшается количество свободного основания формы ПБМ, а увеличение рН в щелочной диапазон уменьшает количество недиссоциированного фенола. Сорбция фенолов на ПБМ увеличивается в порядке м-аминофенол < фенол < *n*-крезол < *n*-хлорфенол. Зависимость коэффициента изотермы Фрейндлиха от значения величины рН представлена на рисунке 7.

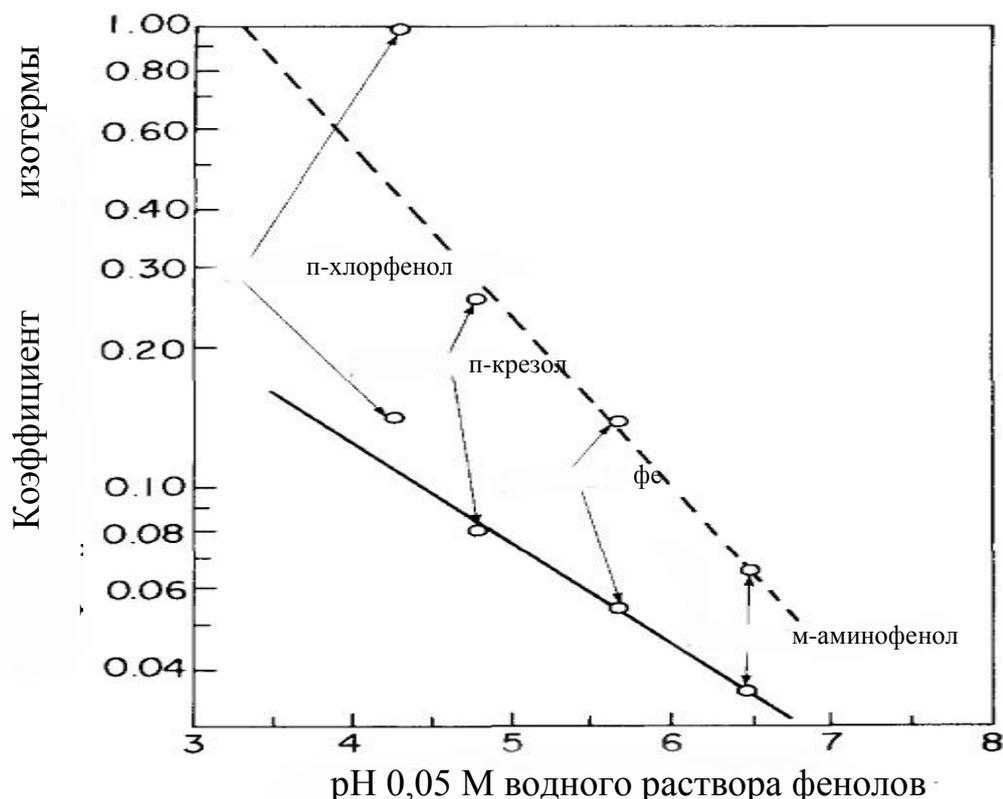


Рисунок 7 - Полулогарифмический участок изотермы Фрейндлиха коэффициента, для сорбции фенолов на ПВ1 (___) и PVP (----) в сравнении с рН 0,05 М водного раствора фенолов

Натуральные сорбенты [75], такие как высококачественные сульфидные-иловые грязи, также используются в качестве сорбента [76]. В литературе есть упоминания об изучении влияния величины рН на сорбцию фенола, где в качестве сорбента используется иловая грязь. Сорбцию проводили при температурах 278 К, 298 К, 313 К. График зависимости величины рН на сорбцию фенола представлен на рисунке 8.

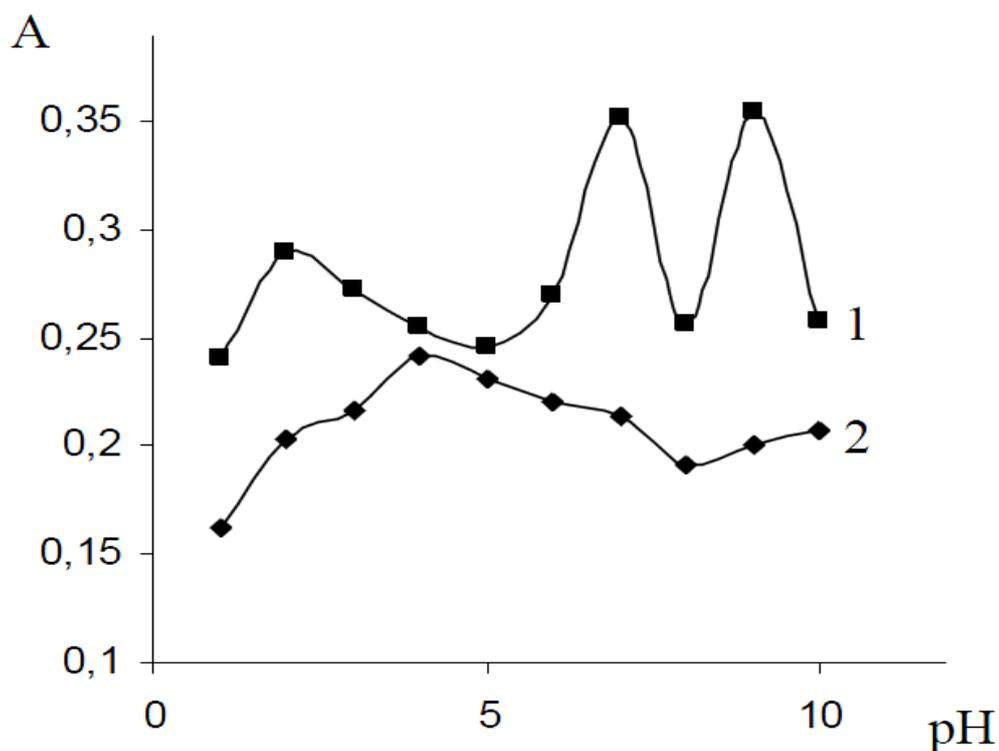


Рисунок 8 - Зависимость оптической плотности от pH при 460 нм: до сорбции (1), после сорбции (2).

Емкость сорбентов и константы сорбции были рассчитаны графическим путем с использованием уравнения Ленгмюра. В статье указано, что сорбция на сухой грязи идет хуже, чем на мокрой, это можно объяснить тем, что, из-за вхождения в состав мокрой грязи, молекул воды и лигнин, есть возможность образования связей между сорбентом и сорбатом. Из изотерм сорбции видно, что сорбция увеличивается с увеличением температуры (рисунок 9).

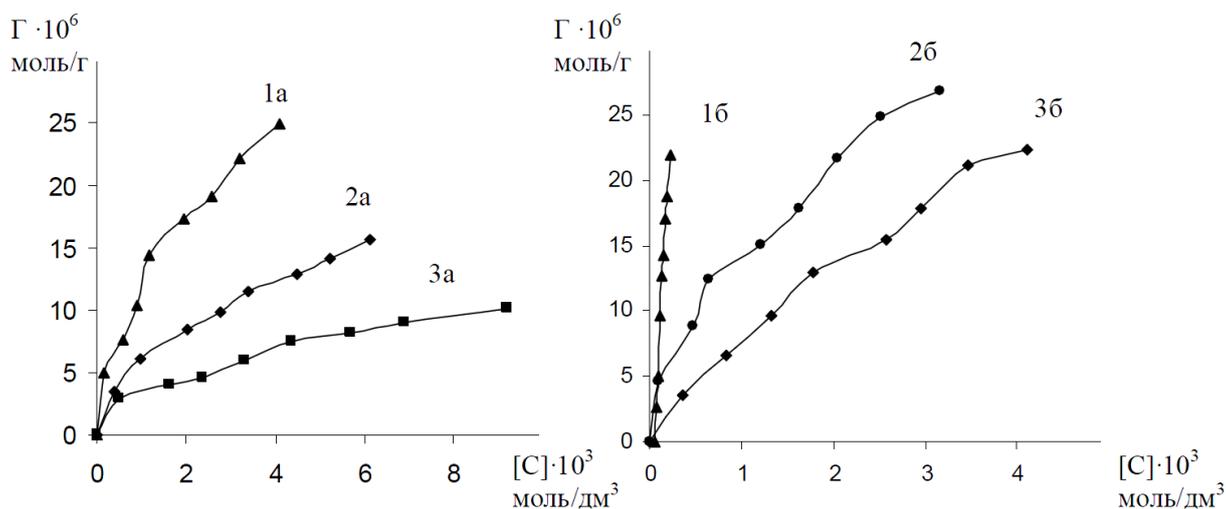


Рисунок 9 - Изотермы сорбции фенола на сухой (а) и на мокрой грязи (б) при 278 К (3), 298 К (2), 313 К (1)

Повсеместное распространение фенолов, их токсичность даже в следовых концентрациях и строгие экологические нормы делают необходимым разрабатывать новые сорбенты для удаления фенолов из сточных вод [71].

1.3 Цианиды в сточных водах промышленных предприятий

Цианистые соединения содержатся в стоках обогатительных и золотодобывающих предприятий, коксохимических и гальванических производств.

Например, на золотоизвлекательной фабрике «Тардан» содержание цианидов в сточных водах в 200 раз превышает ПДК, а на обогатительной фабрике «Галнах» - в 2000 раз [78]. На золотоизвлекательных фабриках используются цианиды и цианирование процесса переработки золотосодержащей руды (таблица 14).

Таблица 14 - Расходы и состав производственных сточных вод золотоизвлекательных фабрик

показатели	Значения показателей загрязненных сточных вод					Общий сток фабрики
	От процессов		Обеззолоченых раствор фильтрации	От флотации	Слив сгустителя концентрата	
	сорбции	фильтрации				
Количество сточных вод, м ³ на 1 т руды	1,2-2,5	1,2-3,5	0,5-1	1,2-3,5	0,3-0,5	2-5
Цианиды CN ⁻ общие, мг/дм ³	90-570	32,5-92,5	200-264	-	-	13-145

Сильное сродство цианида к ионам металлов делает его благоприятным реагентом в гальванике металлических покрытий, добыче золота, серебра в отраслях [79]. Цианидные соединения, присутствуют в стоках в виде цианидов, цианатов и нитрилов [77,81,81]. Состав загрязнений сточных вод от очистки доменного газа довольно разнообразен, одними из основных загрязнителей являются цианиды. Наличие цианидов, в воде после газоочистки, 0,015 г/дм³ при выплавке передельного литейного чугуна, а также при выплавке ферромарганца наличие цианидов составляет:

- вода поступающая 0,022 г/дм³;
- вода после газоочистки 0,028 г/дм³.

В состав сточных вод производства ферросплавов входят цианиды, однако количество цианидов может меняться в зависимости от производства (таблица 15).

Таблица 15 - Состав и концентрация загрязнений в сточных водах, выпускаемых в водоемы производствами ферросплавов

показатели	Единицы измерения	Сточные воды		Метод очистки
		До очистки	После очистки	
Производство силикомарганца				
CN ⁻	мг/дм ³	10-25	6-7	Отстаивание с коагуляцией FeSO ⁴ *7H ² O и ППА
Производство ферросилиция				
CN ⁻	мг/дм ³	5-7	1-3	Отстаивание с коагуляцией FeSO ⁴ *7H ² O и ППА с нейтрализацией известью
Производство передельного феррохрома				
CN ⁻	мг/дм ³	400-700	150-70	Отстаивание с коагуляцией FeSO ⁴ *7H ² O и ППА

В водах, использованных для тушения кокса, содержание цианидов доходит до 200 мг/л [9], а в стоках гальваноцехов до 300 мг/л [82], тогда как ПДК составляет 0,07 мг/л [7].

Цианид натрия широко используют на горно-обогатительных комбинатах для подавления флотации сульфидов переходных металлов VIII группы и подгрупп меди и цинка, а также для извлечения золота из руд [83]. На гальванических производствах при электрохимическом цинковании и меднении образуются стоки с концентрацией цианидов при наличии ванн улавливания от 2 до 30 мг/л, а при отсутствии ванн улавливания – гораздо выше.

Средний состав сточных вод свинцово-цинковых предприятий показан в таблице 16.

Таблица 16 - Примерный состав производственных сточных вод свинцово-цинковых предприятий, имеющих в своем составе цианиды и фенолы

Показатели	Сливы со сгустителей концентрата					Хвостовой сток	Общий сток	
	Свинцового	цинкового	медного	пиритного	Общий слив		До хвостохранилища	После хвостохранилища
Цианиды свободные, мг/л (в пересчете на CN)	0,39	1,8	2,6	-	0,4	2,4	5,6	4,6
Цианиды связанные в комплекс, мг/л (в пересчете на CN)	4,6	1,6	235	2,9	13,9	5,9	44	2,6

1.4 Способы очистки сточных вод от цианидов

Разработано и внедрено множество методов очистки и окисления роданидов и цианидов из сточных вод. К ним относятся биологические методы деструкции цианидов, реагентные, электрохимические, сорбционные, комбинированные [84-86]. Развиваются биотехнологии обезцианирования сточных вод [87, 88], применение которых на практике ограничено длительностью процесса, однако

они перспективны для применения в кучном выщелачивании золотосодержащих руд.

Способ [89], основан на жизнедеятельности микроорганизмов, получающих необходимую энергию при деструкции циано- и цианоподобных структур. В микробиологических способах очистки основным ограничительным фактором является концентрация цианида в среде и pH среды. В наиболее благоприятном диапазоне pH, для роста большинства известных микроорганизмов способных к деструкции, цианид присутствует в форме HCN, в связи, с чем возможны его потери в ходе деструкции. В настоящее время известен ряд микроорганизмов, способных к деструкции цианидов — это отдельные представители родов бактерий: *Pseudomonas*, *Escherichia*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Acinetobacter*, *Klebsiella*, *Bacillus*, *Nocardia*; а также грибов: *Stemphylium*, *Gliocladium*, *Trichoderma*, *Fusarium*, *Aspergillus*, *Gloeocercospora*, *Neurospora*, *Leptosphaeria*.

Стоки, обезвреживаемые, штаммом *Raouimobilis*, и нитрифицирующими бактериями в составе активного ила, содержали от 11,5 мг/л цианидов и до 110 мг/л тиоцианатов. При использовании данных бактерий для обезвреживания высоких концентраций CN (100 мг/л) оказалось, что степень обезвреживания цианида низкая - около 43 % [90-92].

Недостатком биологических способов обезвреживания стоков, содержащих цианиды, является длительность процессов обезвреживания, и избирательность микроорганизмов к среде.

Наиболее многочисленные методы обезвреживания цианидных стоков - реагентные. Окислители: гипохлориты, сернистый газ, озон, перекись водорода в присутствии двух-валентного железа используются для обезвреживания цианидов и роданидов. Конечные продукты их окисления – углекислый газ, вода и азот.

Наиболее распространенными способами очистки сточных вод являются - щелочное хлорирование и окисление сернистым ангидридом в присутствии катализатора (метод ИНКО). При обезвреживании стоков щелочным хлорированием остаются высокие концентрации хлора и хлорорганических соединений (до 300 мг/л) [89]. Применение сернистого ангидрида для очистки

сточных вод не обеспечивает снижение концентрации цианида до ПДК (0,07 мг/л). Технологическая схема процесса хлорирования цианидсодержащих сточных вод приведена на рисунке 10.

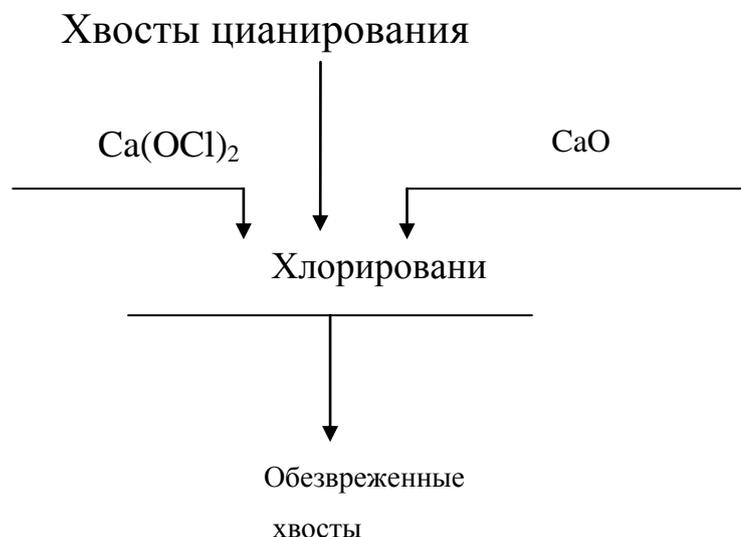


Рисунок 10 - Технологическая схема процесса хлорирования цианидсодержащих сточных вод

Очистка сточных вод сернокислым железом (II), до последнего времени, была одним из наиболее часто используемых способов, который применяется на коксохимических предприятиях. В ходе лабораторных и промышленных испытаний было установлено, что процесс протекает более полно при рН от 7,5 до 9.

Известен способ осаждения цианидов железным купоросом [93], при котором остаточная концентрация CN^- составляет не менее 2 мг/л, что значительно превышает ПДК. Реагентные методы приводят к вторичному загрязнению воды химикатами, а также к образованию в щелочной среде осадков гидроксидов металлов, которые необходимо отделять.

Для предотвращения окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} , необходимо снижать рН оборотной воды, в промышленных условиях рН рабочего раствора поддерживается менее 4 единиц (с добавлением кислоты) [94]. Технологическая схема процесса обработки цианидсодержащих сточных вод железным купоросом приведена на рисунке 11.



Рисунок 11 - Технологическая схема процесса обезвреживания цианидсодержащих сточных вод с использованием железного купороса

В литературных источниках подробно описываются характеристики реакции солей железа с продуктами реакции цианид-ионов. С учетом того, что pH оборотной воды невозможно регулировать точно, есть вероятность образования нерастворимых солей: ферро-цианиды и цианид железа (II). Осадки нерастворимых солей являются коллоидами, и в силу этого существует проблема невозможности их выделения отстаиванием. Большинство источников литературы ссылается на флотационный способ выделения подобных солей с использованием ПАВ.

В одном из источников [95] авторы ссылаются на то, что целесообразнее обезвреживать ферритизацией, отходы гальванического производства, при содержании цианидов превышающих концентрацию 30 мг/л, т.к. данный способ не требует использование сильных окислителей. Однако этот способ целесообразно использовать при малых объемах сточных вод. Цианиды гидролизуются с образованием аммиака и карбонатов после реакции их окисления до цианатов, на этом построена схема одного из способов очистки стоков. Комплексные цианиды окисляются перекисью, при этом реакция окисления идет быстрее, чем окисление простых цианидов, в роли катализатора выступает медь [96]. Комплексные цианиды имеют дативную связь, данная связь схожа со связью в карбонилах, по этой причине эти комплексы стабильны [97].

Озонирование и электролиз являются самыми эффективными из безреагентных методов.

Окисление цианидов посредством хлорирования является наиболее распространенным способом [98]. В то же время, существует огромное количество недостатков этих методов. В силу использования таких реагентов как гипохлорит натрия или хлорной извести есть вероятность вторичного загрязнения. Также есть проблема длительного отстаивания образующихся осадков. Электролиз и озонирование являются довольно энергоемкими методами, что приводит к увеличению стоимости очистки.

Для очистки сточных вод от цианидов также применяется электрокоагулирование. Метод электрокоагулирования заключается в связывании ионов железа с цианид-ионами, посредством электрохимического растворения стального анода. В данном случае возможно решить две задачи – дозировка коагулянта и возможность получения коагулянта. Однако, существует вероятность образования отложений на катодах - карбонатов кальция и гидроксидов магния. Это может приводить к снижению эффективности очистки, а внедрение технических мер по устранению данного недостатка ведет к значительному усложнению конструкции аппарата и увеличению его стоимости.

Существует способ очистки от цианидов путем электролитически активированной флотация, это объединение электрофлотации с электрокоагуляцией [94].

Широко распространены сорбционные методы очистки сточных вод от цианидов. Наиболее часто для адсорбции используют активированный уголь [95], силикагель [99], хитозан, смолы [100], и оксид алюминия [101]. Среди нетрадиционных адсорбентов опилки [102], овощные и фруктовые остатки [103], торф, зола и бентонит [104]. Хотя поиск подходящих адсорбентов продолжается, гранулированный активированный уголь (ГАУ) на сегодняшний день является наиболее часто используемым адсорбентом благодаря большой площади поверхности и высокопористой структуре [105].

ГАУ был использован в качестве адсорбента для исследования адсорбции натрия, цинка и железа, а также цианид-иона. Было исследовано влияния на эффективность процесса адсорбции таких параметров как: рН, температура, размер адсорбент и доза, время контакта. Было определено оптимальное значение рН-9, 7 и 5, для натрия оно составляло 9, для цинка и железа было равно 7, а для цианидов равнялось 5. Также, в этой статье показано, что чем выше диапазон рабочих температур, тем более высок процент сорбции цианидов и железа, в то время как для натрия и цинка он составлял гораздо меньшее значение. Оптимальное удаление цианидов проходило при температуре от 25⁰С до 35⁰С. Хотя размер частиц не оказывает большого влияния сорбцию, оптимальный размер был определен равным 3 мм. Данные о влиянии размера частиц на сорбцию представлены в таблице 17.

Таблица 17- Влияние размера частиц на адсорбцию CN⁻ на ГАУ

Размер гранул ГАУ (мм)	Удаленный CN ⁻ (%)		
	NaCN	ZnCN	FeCN
4-5	66,3	83,9	81,8
3,5-4	67	84	82,1
2-3,5	67	84,2	82,6
1,2-2	67,7	84,7	82,9

С увеличением массы адсорбента, увеличивается адсорбция цианидов. Более высокая эффективность удаления, при оптимальных условиях, была достигнута для металлических цианидов по сравнению с цианидом натрия [106]. Авторы данной статьи отмечают, что удаление цианидов цинка было максимальным в нейтральном диапазоне рН. График зависимости величины рН на адсорбцию представлен на рисунке 12.

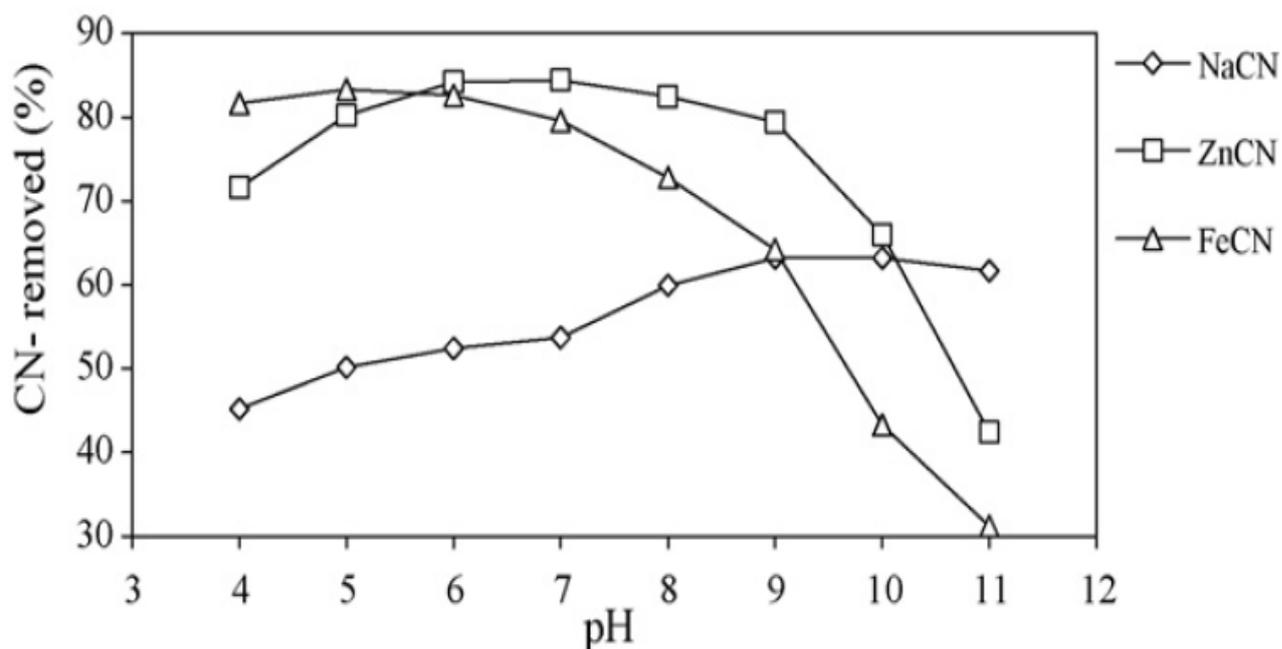


Рисунок 12 - Влияние величины pH на адсорбцию CN^- на ГАУ ($C_i = 100 \text{ mg CN}^-/\text{л}$, $P_c = 2-4 \text{ мм}$, $D_c = 20 \text{ мг/л}$, $t_c = 72 \text{ h}$)

Процент удаления цианида цинка уменьшается с повышением температуры. Было установлено, что с повышением температуры идет незначительное увеличение в процентном отношении удаления для железно-цианидных комплексов. Авторы статьи отмечают, что повышение дозы адсорбента выше 20-25 г/л ведет к снижению удельного поглощения цианида ГАУ. Отмечается, что данный тип сорбента подходит для очистки сточных вод с низкими концентрациями цианидов.

Исследования, приведенные в литературе [107,108] показали, что, изменение поверхности, путем пропитки металлическими ионами, может привести к увеличению емкости адсорбции, вследствие хемосорбции в результате взаимодействия между металлическими ионами и поверхностными группами ГАУ.

Результаты показали, что емкость активированного угля может быть значительно увеличена (до 6,3 раза) благодаря пропитке активированного угля металлами. Было обнаружено, что серебряно-пропитанный активированный уголь, становится наиболее эффективным для поглощения цианида из раствора.

На рисунке 13 представлены выходные кривые для адсорбции цианида.

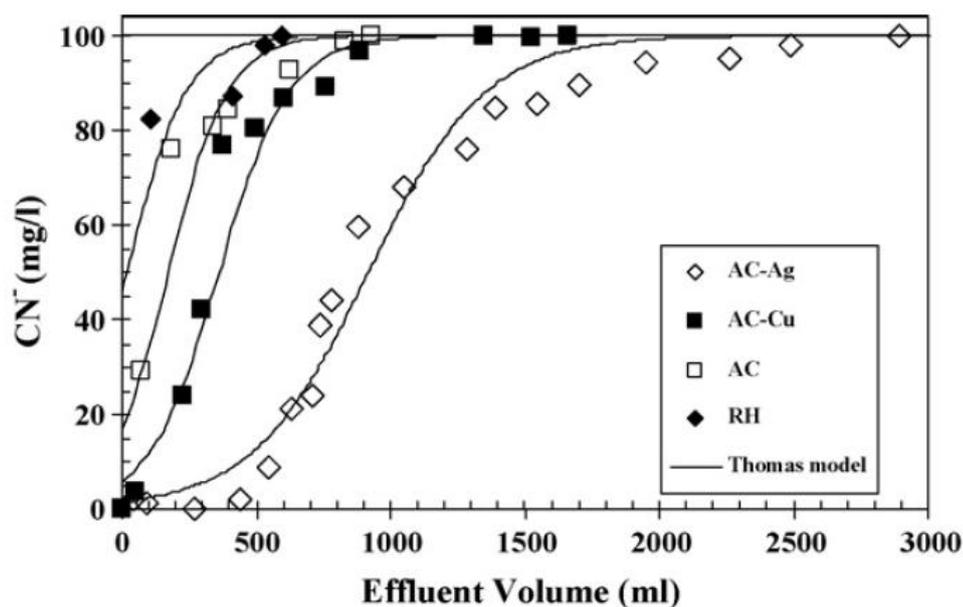


Рисунок 13-Выходные кривые для цианида адсорбции равнине (AC), медно- (AC-Cu) и серебро пропиткой (AC-Ag) активированные угли и рисовой шелухи (RH) ($[\text{CN}^-]$ 0:100 мг/л и pH 11)

Существуют данные, в которых, в качестве пропитки активированного угля, также используется медь [109].

Аэрация с удельным расходом воздуха 0,27 л / мин оказывает значительное влияние на процесс сорбции, и увеличивало что до 5.5-49.1% в металлографитовые активированные угли. Этот эффект может быть связан с увеличением доступности активных центров на активированном угле для адсорбции и каталитической окислительной активности активированного угля в присутствии кислорода.

В другом исследовании [110] упоминается способ удаления свободного цианида из водных растворов путем окисления воздухом. Изучена эффективность окисления воздухом и чистым кислородом, а также влияние катализатора на скорость и степень удаления цианида. Установлено, что удаление цианида окислением воздухом/кислородом очень ограничено, хотя в присутствии чистого кислорода и катализатора, такого как активированный уголь (АУ) и сульфат меди, улучшается

Существуют патенты описывающие способы нейтрализации цианидных сточных вод. В одном из патентов [111] описан способ обработки сточных, содержащих цианиды, предлагающий на первом этапе осуществлять обработку цианистых стоков пиросернистокислотным натрием или другим металлом I или II группы таблицы Менделеева, в присутствии медного катализатора. Далее, оставшиеся после обработки загрязнители, рекомендовано подвергать бактериальной деструкции. В качестве бактерий-деструкторов можно использовать бактерии *Pseudomonas putida* (штамм 18 и 21). Данный способ может быть использован для очистки сточных вод от цианидов, а также может быть применен для чистки пульп в некоторых отраслях промышленности, т.к. данный способ, возможно использовать при различных концентрациях.

В еще одном патенте описан способ обезвреживания цианидов, используемых для выщелачивания благородных металлов. Данный способ основан на регенерации цианидов концентрированной серной кислотой. Реакция проходит благодаря энергии, образующейся в процессе гидратации. В результате происходит выделение цианистого водорода, который впоследствии используют для получения цианида щелочного металла, который в дальнейшем используется для процесса выщелачивания руд, и отходов техногенного происхождения [112].

В статье [113] приводится кинетика адсорбции и равновесия тиоцианата в водных растворах на анионите Purolite-250 для оценки возможности использования этого адсорбента. Характеристики анионита Purolite-250 представлены в таблице 18.

Таблица 18- Физические и химические характеристики анионита Purolite-250

Характеристика	Значение
Физические характеристики	
Внешний вид	Однородный размер частиц сферические гранулы
коэффициент однородности	1,6
Диапазон размеров частиц	+1.2мм> 5% до 0.3мм> 1%
Температурные ограничения	40 °С в ОН форме, 80°С в форме соли
Целостность анионита	Минимально 85 %
Пригодный для сорбции размер анионита	0,5 мм (в среднем)
Химические характеристики	
Структура полимера	Полистирол
Функциональная группа	R-N+(CH ₃) ₂ C ₂ H ₆ OH
Ионная форма	Хлоридная
Ограничение величины рН	Нет
Общая обменная емкость	1,3 экв/л
Удержание влаги	40-50% (хлоридная форма)

Исследовано влияние различных параметров, таких как начальная концентрация тиоцианата, время контакта, величина рН, размер частиц, дозировка анионита и температура. Тиоцианат-анионит был использован для определения констант скорости и механизма адсорбции. Кинетические результаты коррелировали с моделью псевдо-второго порядка. Оптимальные условия для удаления тиоцианата были установлены следующими: рН=8, масса адсорбента 2 г/л, размер частиц от 355 мкм до 500 и время контакта равное 30 минутам. Термодинамика таких параметров как ΔG_0 , ΔH_0 и ΔS_0 для адсорбции также были определены. Положительное значение ΔH_0 указывает на то, что процесс имеет эндотермическую природу. На рисунке 14 представлено влияние температуры на адсорбцию тиоцианата на анионите.

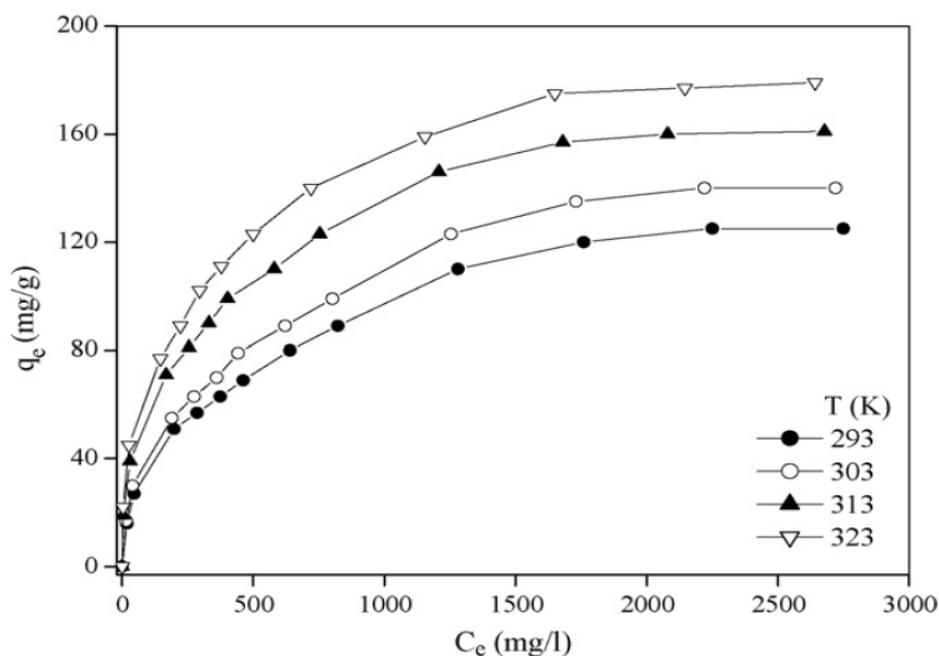


Рисунок 14 - Влияние температуры на адсорбцию тиоцианата на анионите (условиях: 50-3000 мг/л, рН=8, Т=24 Н, 2 г/л, 300 оборотов в минуту).

При высокой концентрации цианидов (>100 мг/л), применяют комбинированные методы очистки, которые могут включать сумму всех вышеприведенных методов [114].

1.5 Применение железомарганцевых конкреций в очистке сточных вод

В последние годы внимание сосредоточено на различных адсорбентах, например угле, отходах удобрений, опилках, торфе, бентоните [117, 118], хитозане, цеолите, красном шламе [119] и различных глинистых органических минералах, способных удалять опасные вещества из сточных вод, и имеющих низкую стоимость.

Любой сорбент должен соответствовать следующим характеристикам: высокая сорбционная емкость, высокая химическая стойкость к кислотам и щелочам, сорбент должен быть малотоксичен или не токсичен, иметь не высокую истираемость, высокую механическую прочность, а также невысокую цену [115, 116].

Таким образом, исходя из вышеперечисленного, для обеспечения необходимой степени очистки сточных вод от фенолов и цианидов, а также продуктов их окисления, сорбент должен обладать следующими свойствами:

высокоразвитой поверхностью;

окислительной способностью для преобразования фенолов и цианидов, а также продуктов их окисления менее опасные соединения;

высоким сродством к фенолам, цианидам и продуктам их окисления, для возможной реализации их хемосорбции.

Большинству вышеприведенных требований отвечают следующие материалы: глины, железомарганцевые конкреции (ЖМК), корки, пиролюзит, цеолиты и торф [120, 121].

ЖМК являются наиболее перспективными сорбентами, ввиду низкой себестоимости в сравнении с другими адсорбентами. Территория распространения ЖМК довольно велика. Они встречаются от зоны арктической тундры до тропиков [122]. На данный момент существует большое количество литературы, в которой описаны свойства ЖМК, такие как: состав, строение, распределение и генезис [123-125]. Схема распространения железомарганцевых конкреций в Мировом океане представлена на рисунке 15.

Вещественный состав ЖМК детально изучался в АО «СЕВМОРГЕО», ФГБУ ВНИИОкеангеология, ООО «Диомар».

Установлен следующий минеральный состав ЖМК:

Рудная составляющая:

Аморфные гидроксиды Mn и Fe, пиролюзит - (β -MnO₂), рамсделит - (γ -MnO₂), псиломелан - MnO·MnO₂, криптомелан - (K, Na)Mn₈O₁₆·H₂O, мананит - MnO(OH), биксбиит Mn₂O₃, тодоркит - MnO·H₂O, бузерит (Mn₄₊ [Mn₂₊])(OH, H₂O) O₂, бернессит - (Na_{0,7}, Ca_{0,3})Mn₇O₁₄·2,8H₂O, верандит - (MnO₂)(Mn, Fe, Ca, Na)(O,OH)₂·H₂O, асболан - m(Co, Ni)O MnO₂·nH₂O, акагенеит - Fe₂O₃·H₂O, гетит - Fe₂O₃·H₂O, гидрогематит - β -Fe₂O₃·H₂O, лепидокрокит - FeOOH, пирит - FeS₂, липскомбит - (Fe, Mn)(PO₄)₃(OH)₂, гидроксилпатит - Ca₅[PO₄]₃(OH, F₂), штрэнгит - FePO₄·2H₂O, сидерит - FeCO₃, монетит CaH[PO₄].

Нерудная составляющая:

Гидрослюда – $KAl_2(OH)_2(Al, Si)_4O_{10} \cdot nH_2O$, кварц – SiO_2 , ортоклаз – $K[AlSi_3O_8]$, альбит – $Na[AlSi_3O_8]$, филлипсит – $(K, Na)_2Si_{11}Al_5O_{32} \cdot 10H_2O$, хлорит – $(Mg, Fe)_3(OH)_4Si_2O_5$, гипс – $CaSO_4$, морденит $Na_2Ca[AlSi_5O_{12}]4 \cdot 6H_2O$, барит – $BaSO_4$, роговая обманка $NaCa_2(Mg, Fe)_4(Fe, Al)$, кальцит – $CaCO_3$, органическая составляющая ЖМК.

Рудная составляющая в ЖМК в среднем занимает около 65 % объема ЖМК, нерудная – 35 %.

В ряде работ, [126-128] приведены основные данные о морфометрии и геологии Балтийского моря, условиях осадконакопления, составе и геохимии донных отложений. Общая площадь Балтийского моря составляет 374 000 км, на долю Ботнического залива приходится 27,7 %, на долю Финского 8,0 % и, на долю Рижского, 4,8 %. Объем ресурсов российской части Финского залива составляет порядка 11 млн. т. [129]. В Финском заливе существует два типа скоплений конкреций – мелководные и относительно глубоководные. Первые, преимущественно, железистые ($Fe_{cp}=17.6\%$, $Mn=5.6\%$, P_2O_5 до 7%, при среднем 4.8%). В глубоководных (глубины 35-50 м) конкрециях содержание Mn выше: 21.3%, при Fe_{cp} : 7.3% и P_2O_5 : от 2 до 2.7%.

Железомарганцевые конкреции финского залива можно использовать в качестве марганецсодержащего окислителя. Содержания пиролюзита в составе ЖМК дает возможность вести процесс при низких температурах от 303 К до 343 К), но с высокой скоростью окисления. Количество оксида железа (III) в составе железомарганцевых конкреций, которое, в мольном отношении составляет 1:2 к активному оксиду марганца (IV), что в пересчете на элементарное железо и марганец составляет 1:1 и соответствует их количеству в составе ЖМК [130]. Схема распространения Fe-Mn корок и конкреций в Мировом океане представлена на рисунке 15.

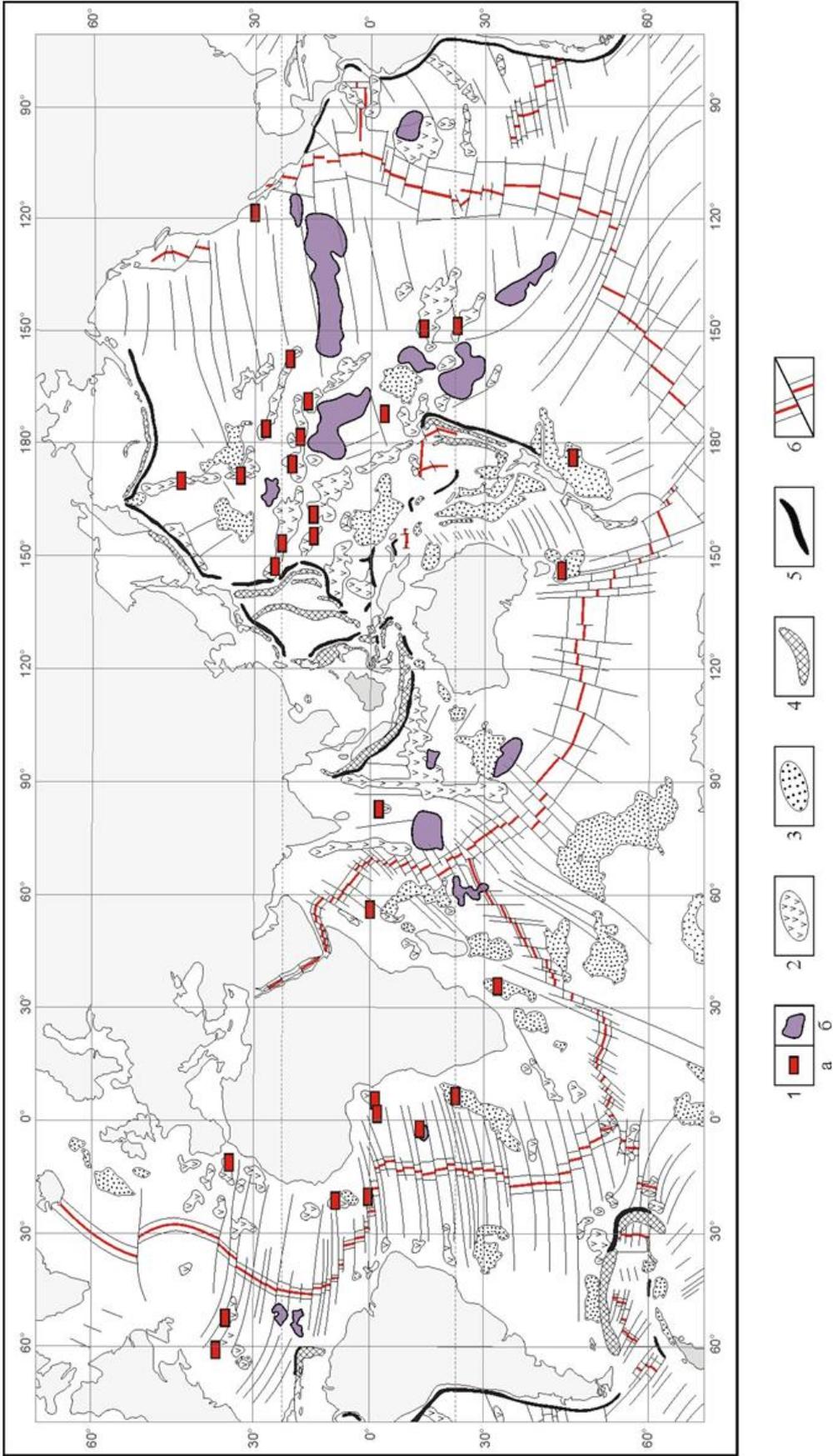


Рисунок 15- Схема распространения Fe-Mn корок и конкреций в Мировом океане

1 - скопление Fe-Mn образований: а - корок, б - конкреций; 2 - вулканно-тектонические поднятия; 3 - тектонические поднятия; 4 - островные дуги; 5 - осевая зона срединно-океанического хребта и секции ее трансформные разломы

Выводы к главе 1

Анализируя литературные источники, можно сделать следующие выводы:

Существует огромное количество способов обезвреживания стоков предприятий от фенолов и цианидов;

Многие методы очистки требуют высоких капитальных и эксплуатационных затрат, использования дорогостоящих сорбентов, достаточно длительного времени процесса очистки, имеют ряд ограничений по условиям их применения, а также, в отдельных случаях, могут приводить к вторичному загрязнению сточных вод, продуктами, образующимися в результате очистки;

Не во всех случаях использования того или иного метода позволяет достигнуть необходимой степени очистки сточных вод и обеспечить их соответствие нормативным требованиям;

Существует необходимость разработки метода, позволяющего обеспечить высокую степень очистки сточных вод предприятий от фенолов и цианидов, при этом основанного на применении широко распространённых материалов, реагентов, имеющих низкую стоимость.

2. МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1.1 Методы и методики анализов, используемые реактивы

В работе использовались следующие методы анализа: спектрофотометрический метод, рентгенофлуоресцентный (РФА) метод, люминесцентный метод, термический метод, томографический метод, метод микроскопии.

2.1.2 Термогравиметрический анализ образца ЖМК

Эксперименты были выполнены на установке синхронного термического анализа STA 429 CD немецкой фирмы NETZSCH с использованием платино-платинородиевого держателя для образцов типа «TG + DSC». Для анализа продуктов разложения был использован квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 C той же фирмы, позволяющий анализировать продукты термического разложения в интервале от 1 до 121 атомно-зарядных единиц.

При анализе производилось одновременное определение относительного изменения массы в образце (кривая TG) и изменений энтальпии, сопровождающих его термические трансформации в микроваттах на миллиграмм (кривая DSC), а также кривые изменения величин иных токов (кривые IC), обусловленных различными массами ионов продуктах термического разложения.

На анализ был представлен образец железомарганцевых конкреций, в виде грубого порошка и гранул с размерами от 5 до 20 мм.

Для обеспечения представительности анализа из этого материала был сначала приготовлен порошок в агатовой ступке, тонкость помола порошка составляла менее 100 мкм, а затем из него была отпрессована таблетка диаметром 5,1 мм и высотой 0,7-0,8 мм, давление прессования порядка 1,0-1,2 кгс на мм², масса таблетки составляла около 20 мг.

Таблетка, взвешенная с точностью до 0,01 мг, помещалась в открытый корундовый тигель и подвергалась комплексному термическому анализу при нагревании со скоростью 20°C в минуту в динамической атмосфере воздуха (поток воздуха 50 см³ в минуту) в интервале от 40 до 1000°C и при охлаждении до 400°C. Перед термическим анализом и после него исследуемая таблетка фотографировалась с помощью микроскопа типа МПБ-2 при 24-кратном увеличении.

2.1.3 Определение удельной поверхности

Необходимые реактивы:

сухой оксид железа (III) марки ч.д.а.;

сухой оксид марганца (IV) марки ч.д.а.;

сухой ЖМК;

сухой метиленовый голубой марки ч.д.а.

Удельная поверхность пробы ЖМК была определена по сорбции метиленового голубого [131], т.к. размеры молекул метиленового голубого, фенолов, а также гексацианоферратов близки. Сорбция происходила из водного раствора.

Навеска ЖМК, массой 5 г помещалась в колбу, пипеткой было введено 50 мл 10⁻²н. раствора метиленового голубого, взвесь перемешивалась, после чего была оставлена на 12 – 14 часов.

Суспензия, полученная в результате сорбции, была отфильтрована фильтром марки «синяя лента». Фильтрат (10 мл) отбрасывался, по причине возможной сорбции метиленового голубого, фильтром. Далее отбирались аликвоты метиленового голубого (исходного), а также метиленового голубого после сорбции в количестве 1 мл, далее аликвоты разбавлялись бидистиллированной водой до объема 100мл. Измерения оптической плотности полученного раствора были проведены при длине волны $\lambda=665$ нм.

Расчет концентрации метиленового голубого производился по формуле:

$$C_{\phi} = C_{\text{исх}} \cdot D_{\phi} / D_{\text{исх}}, \quad (1)$$

где D_{ϕ} – оптическая плотность раствора фильтрата, $D_{исх}$ - оптическая плотность раствора исходного, $C_{исх}$ концентрация исходного раствора, C_{ϕ} – концентрация раствора фильтрата. Расчет величины емкости производился по формуле (2):

$$E = \frac{\Delta C \cdot V \cdot 10^{-3}}{m} \text{ (экв/г)} \quad (2)$$

где ΔC - разность концентраций растворов, экв/л m - масса навески ЖМК, г.; v - объем раствора, см³.

Удельная поверхность образца ЖМК рассчитывалась по величине емкости обмена. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, посадочная площадка катиона метиленового голубого равна $95,6 \cdot 10^{-20}$ м². Было предположено, что мономолекулярному слою красителя соответствует количество сорбированных молекул метиленового голубого предельно. Принимая данное предположение, удельная поверхность может быть рассчитана по формуле:

$$S = E \cdot N_A \cdot W_0 \text{ (м}^2\text{/г)} \quad (3)$$

где N_A - константа Авогадро; E - емкость сорбента относительно метиленового голубого, в экв/г; W_0 –площадь, которую занимает один катион МГ.

В результате эксперимента по установлению величины удельной поверхности были получены следующие данные по величине поверхности ЖМК, Fe₂O₃ и MnO₂ (таблица 19), [200].

Таблица 19 - Удельная поверхность ЖМК, Fe₂O₃ и MnO₂

Минерал	Удельная поверхность, м ² /г
ЖМК	35,39
MnO ₂	40,34
Fe ₂ O ₃	9,67

2.1.4 Методика изучения кинетики сорбции фенолов и гексацианоферратов на ЖМК и оксиде марганца (VI)

Необходимые реактивы:

раствор фенола, 1 г/л;

раствор гексацианоферрата (III) калия, 1 г/л;

сухой ЖМК.

Скорость сорбции фенолов и цианидов на ЖМК и оксида марганца (VI) изучали в статических условиях. В ходе экспериментов в термостатированную ячейку марки «Туре ПВЕ» помещали водный раствор гексацианоферрата (III) или фенола с концентрацией 1 г/л и объемом 800 мл, вносили 40 г оксида марганца (VI) или ЖМК, далее раствор перемешивался при скорости 400 об./мин. Ячейку термостатировали при различных температурах от 293 до 353 К (с шагом в 10 К), точность поддержания температуры в термостате составляет $\pm 0,02$ К, температура контролировалась ртутным термометром с погрешностью определения $\pm 0,01^\circ$. Через определенные промежутки времени, которые были определены в ходе эксперимента, отбирали пробы объемом 15 мл. Данный объем был выбран после предварительных экспериментов по установлению необходимого объема пробы который необходим для анализа. Пробы анализировали на содержание фенола, гидрохинона и *n*-бензохинона, гексацианоферрата (III) [132, 153, 158, 161].

За равновесную концентрацию была принята такая концентрация, которая, в течении нескольких часов термостатирования оставалась неизменной.

2.1.5 Методики анализа определения фенолов

2.1.5.1 Метод спектрофотометрии

Необходимые реактивы

раствор фенола, 0,1-0,5 г/л;

раствор солянокислого гидроксиламина, 2 г/л;

раствор HCl, 0,1 моль/л;

NaOH, 0,1 моль/л;

химический спирт, ч.д.а.;

25% NH₄OH, водный раствор.

Прибор использованный в данном эксперименте Спектрофотометр СФ-46. Данный анализ позволяет установить концентрацию фенола, без его производных.

Спектр поглощения фенола находится в ультрафиолетовой области ($\lambda = 235$ нм), его содержание определялось по поглощению в данной области

[133]. В связи с образованием фенолятов в щелочной среде, Избирательность определения достигается использованием батохромного сдвига полос поглощения щелочных растворов при $pH=13$ относительно нейтральных с $pH=7$. Этот сдвиг обусловлен образованием фенолятов в щелочной среде. Содержание фенола находят по разности оптических плотностей $\Delta D = D_{pH=13} - D_{pH=7}$. Аликвоту 1 мл анализируемого раствора с содержанием фенола 0,1 – 0,5 г/л помещали в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки 0,1 моль/л раствором гидроксида натрия. Из полученного раствора отбирают две аликвоты объемом 5 мл. Первую аликвоту разбавляют в мерной колбе до 10 мл раствором NaOH и измеряют оптическую плотность полученного раствора при длине волны 235 нм относительно 0,1 моль/л раствора NaOH. Вторую аликвоту разбавляют в мерной колбе до 10 мл 0,1 моль/л раствором соляной кислоты и измеряют оптическую плотность при той же длине волны относительно нейтрализованного раствора гидроксида натрия. Линейная зависимость оптической плотности от концентрации соблюдается в области до 10 мг/л, предел обнаружения 0,5 мг/л. Определение возможно в присутствии оксидов азота и серы, сероводорода, альдегидов, кетонов, спиртов, бензола и его гомологов. Мешают определению амины, обладающие аналогичным батохромным эффектом [152].

Поскольку вследствие мезомерных эффектов фенол имеет нуклеофильный центр в пара-положении к функциональной группе, было принято, что продуктами окисления являются гидрохинон и *n*-бензохинон в согласии с результатами работы [154]. Поэтому концентрацию гидрохинона определяли по разности оптических плотностей $D_{pH=13} - \Delta D$. Концентрацию *n*-бензохинона определяли фотометрическим методом с использованием реакции оксимирования с помощью солянокислого гидроксиламина [17]. К 2-6 мл анализируемого раствора добавляли 0,25 мл солянокислого гидроксиламина с концентрацией 2 г/л, спустя 5 минут вносили 0,2 мл 25 % раствора аммиака и доводили объём жидкости водой и спиртом (при аликвоте 6 мл – только спиртом) до 8 мл. Окрашенные растворы фотометрировали в кювете длиной 1 см при 436 нм, помещая в кювету сравнения раствор холостого опыта.

2.1.5.2 Люминесцентный анализ фенола

Необходимые реактивы:

диэтиловый эфир, о.с.ч.;

раствор фенола, 1 мг/дм³;

HCl, конц., о.с.ч.;

NaOH, 0,1 Н;

гексан, ч.д.а.;

25% NH₄OH, водный раствор.

Прибор использованный в данном эксперименте Флюорат 02-3 М. Данный анализ позволяет установить концентрацию суммы фенолов, включая его производные.

Приготовление градуировочных растворов

В делительную воронку помещают 10 см³ дистиллированной воды, добавляют 10 см³ диэтилового эфира или бутилацетата и проводят экстракцию в течении 30 сек. Водный (нижний) слой отбрасывают, а к органическому слою пипеткой добавляют 10 см³ гидроксида натрия с концентрацией 0,1 Н, и проводят реэкстракцию в течение 30 сек. Нижний слой помещают в сухой стаканчик, и добавляют по каплям раствор соляной кислоты, перемешивая и контролируя рН с помощью рН-метра. Требуемое значение рН 3-6 (раствор №1).

Одновременно готовят аналогичным образом градуировочный раствор, используя для этого вместо дистиллированной воды 10 см³ раствора фенола с концентрацией 1 мг/дм³.

Входят в меню градуировка, устанавливают $C_0=0$ и $C_{10}=1,00$. При помощи клавиш со стрелками переводят курсор на ячейку со значением параметра J0, в кюветное отделение помещают кювету с градуировочным раствором №1 и нажимают клавишу Ent. Затем переводят курсор на ячейку со значением параметра J1, в кюветное отделение помещают кювету с градуировочным раствором №2 и нажимают клавишу Ent. При этом значения параметров C2-C6 и J2-J6 должны быть равны нулю.

Приготовленная и высушенная посуда для проб и анализа проверяется на чистоту, для чего её промывают гексаном (не менее 5 см^3), сливают в кювету анализатора и измеряют в режиме фон.

Устранение мешающего влияния нефтепродуктов

Отмеренную аликвотную пробу, с добавлением раствора NaOH, с концентрацией 0,1 N, из расчета 5 см^3 на 1 дм^3 пробы (или же до pH раствора >10) и раствора гексана, помещают в делительную воронку, после чего переходят к экстракции нефтепродуктов. После разделения гексановый слой (верхний) отбрасывают, а нижний вновь отправляют на обработку гексаном.

Экстракция фенола из воды

После удаления НП, достижения pH 3-6, к пробе добавляли раствор HCl. Затем к пробе приливали диэтиловый эфир или бутил-ацетат. Содержимое воронки перемешивают в течении 30 сек. После того, как слои были разделены, слой неорганического раствора отбрасывался, а к органическому слою добавлялось 10 см^3 реэкстрагента – раствора NaOH, с концентрацией 0,1 N, и проводят реэкстракцию. Нижний слой помещают в стакан и добавляют по каплям соляную кислоту. Перемешивают и контролируют pH раствора. Значение pH которое необходимо для эксперимента находится в диапазоне от 3 до 6.

Обработанная таким образом проба готова к проведению измерений. На флюорате 02-3М в режиме измерение [Методика выполнения измерений массовой концентрации фенолов в пробах питьевых, природных и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости "Флюорат-02"].

2.1.6 Определение гексацианоферратов(III)

Необходимые реактивы:

сухой гексацианоферрата(III) калия;

хлорид железа (II), конц.;

NaOH, 0,1 N;

сухой метиловый оранжевый;

25% NH_4OH , водный раствор.

Прибор фотометр фотоэлектрический КФК-3.

Стандартный раствор гексацианоферрата(III) 1 г/л.

В мерную колбу емкостью 50 мл наливают такой объем анализируемого раствора, чтобы в нем содержалось от 0,025 до 0,6 мг ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, нейтрализуют 0,1 н раствором щелочи (необходимый для нейтрализации объем раствора щелочи находят титрованием этим раствором другой порции анализируемой пробы с метиловым оранжевым) и доводят объем дистиллированной воды до метки. Затем перемешивают, приливают 2 мл раствора хлорида железа (II), снова перемешивают и дают постоять 3 часа. Полученный окрашенный раствор переносят в кювету фотоколориметра с толщиной слоя 3 см и измеряют оптическую плотность по отношению к раствору «холостого» опыта, в котором дистиллированную воду обрабатывают таким же количеством хлорида железа (II).

Измерение оптической плотности проводят в оранжево-красном спектре (длина волны 610 нм). Результат определения находят по градуировочной зависимости кривой [134].

2.1.7 Рентгенофлуоресцентный метод

2.7.1 РФА с использованием «СПЕКТРОСКАН-U»

Анализ растворов на наличие катионов марганца (II) необходим, т.к. Катионы марганца (II) являются токсинами, ПДК 0,1 мг/л. Поэтому необходимо проводить следующий анализ.

После проведения эксперимента, описанного в п.п. 2.4, с помощью рентгеновского флуоресцентного кристалл-дифракционного спектрометра «Spectroscan-U», проводится анализ растворов на содержание марганца (II).

Прибор предназначен для измерения вторичного рентгеновского излучения от химических элементов следующего диапазона: от кальция до урана. Прибор оснащен сканирующим дифракционным каналом с кристаллом-анализатором LiF Рентгеновская трубка БХВ-7 с серебряным анодом, ускоряющим напряжением от

20 до 40 кВ и силой тока до 100 мкА позволяет провести сканирование с шагом гониометра от 1 мА с минимальной экспозицией 1 с.

Для построения калибровочной зависимости была приготовлена серия растворов с концентрацией по Mn^{2+} в диапазоне от 10^{-1} до 10^{-5} моль/кг [135].

2.1.7.2 РФА с использованием PEAN

Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализатор, предназначенный для неразрушающего рентгеноспектрального флуоресцентного элементного анализа. Используются в целях изучения элементного состава подготовленных твердых, жидких и порошковых проб, а также неподготовленных образцов [136]. Диапазон определения содержаний химических элементов: $^{11}Na \div ^{92}U$. Рентгеновская трубка с родиевым анодом. Использование полупроводниковых детекторов с охлаждением Пельтье-элементами или жидким азотом. Статический предел обнаружения элементов: Легкие элементы (Na - Ca) 0,03% масс. Тяжелые элементы (Sc - U) 0,001% масс.

Использовался для установления элементного состава образца ЖМК.

2.1.7.3 РФА с использованием PANalytical - Omnia

Для элементного состава образца ЖМК был использован прибор PANalytical на базе программы Omnia. Анализ образца ЖМК истирался в порошок. После чего проба порошка усреднялась методом квартования. Достоверность анализа подтверждается воспроизводимостью результатов. Рентгеновский энергодисперсионный спектрометр.

Керамическая трубка, с возможностью возбуждения 50кВ, а также, входящий в состав, кремниевый детектор. Прибор имеет следующий диапазон определяемых элементов: от фтора до урана. Определяемые концентрации могут находиться в диапазоне от ppm до 100%.

2.1.7.4 Рентгеноструктурный анализ

Рентгенофазовый анализ образца железомарганцевых конкреций был получен на приборе XDR – 7000 Shimadzu. Рентгеновский дифрактометр с

высокоточным θ - θ гониометром и возможностью изучения очень больших образцов (до 400 мм x 550 мм x 400 мм).

Система поликапиллярной оптики, обеспечивающая параллельный рентгеновский пучок высокой интенсивности и принципиальное улучшение соотношения пик/фон [176].

2.1.8 Компьютерная рентгеновская томография

Рентгеновский нанотомограф фирмы SkyScan 2211. Прибор позволяет сканировать и создавать 3D модели образцов без разрушения внутренней микроструктуры объектов, как больших (более 200 мм в диаметре), также имеет возможность для работы с субмикронными размерами. Система содержит рентгеновский источник «открытого типа» и двух рентгеновских детекторов: плоский для больших объектов и 11 Мр с охлаждением ПЗС, для сканирования с высоким разрешением. Автоматически изменяемая конструкция и фазовый контраст позволяют получить наилучшее качество за относительно короткое время сканирования [139].

Использовался для получения томографических снимков образцов ЖМК.

2.1.9 Электронная микроскопия

Компьютерный комплекс для анализа структуры горных пород и руд на базе микроскопов Opton-Axioplan и Axiolab-Zeiss.

Методы контрастирования: отраженный свет и проходящий свет, фазовый контраст, поляризационный контраст.

Использовался для изучения образцов ЖМК [137].

2.1.10 Микроскоп на базе спектрометра комбинационного рассеяния

Микроскоп на базе Раман-спектрометра – Renishaw InVia Basis. В данном микроскопе обеспечивается фокусировка света на детекторе, в связи с чем диаметр лазерного пятна получается порядка 1 мкм на образце. Дисперсия и разрешающая способность может меняться в зависимости от длины волны, но, как правило 1 см^{-1} уменьшается до $0,5 \text{ см}^{-1}$ для некоторых решеток длины волн.

Данный микроскоп возможно использовать для определения химических и физических свойств материалов, а также структурных характеристик образцов. Прибор позволяет работать с образцами без разрушения их внутренней и внешней структуры [138].

Использовался для определения фазового состава образцов ЖМК.

2.2 ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.2.1 Морфологические типы ЖМК

Морскими железомарганцевыми конкрециями (ЖМК) называются находящиеся в донных осадках концентрически-слоистые, разносторонне растущие вокруг какого-либо ядра, обычно круглой или уплощенной формы, минеральные стяжения, значительная часть которых состоит из оксидов железа (III) и марганца (VI). Их размер составляет от нескольких миллиметров до десятков сантиметров.

Анализ научных информационных источников [125-127,140] показывает, что входящие в состав натуральных сорбентов оксид марганца (VI) и оксид железа (III), проявляют окислительные свойства, а также имеют высокие адсорбционные свойства и способны проявлять каталитическую активность.

ЖМК Финского залива подразделяются на несколько морфотипов [141]. Основными морфотипами принято считать шарообразные конкреции, дисковидные конкреции, корковидные конкреции, которые с большой долей вероятности являются формой деградации конкреций. Широко распространены многочисленные формы растворенных или механически разрушенных конкреций [141-143]. также существуют смешанные типы конкреций. Согласно исследованиям ООО «Петротранс» ЖМК делятся на следующие типы:

Шарообразные ЖМК включающие несколько подтипов, различающихся размером и характером поверхности:

1. *Крупные шаровидные ЖМК* размером от 3 до 5 см, строение которых является концентрически-зональным, поверхность характеризуется глобулярно-колломорфной текстурой. Цвет черный. Глобулы или мелкие

сферические образования размером порядка 3-4 мм, сросшиеся в виде сплошного агрегата, являются характерной принадлежностью именно этого морфотипа ЖМК и свидетельствуют об их активном росте. Данный тип конкреций наиболее обогащен марганцевыми рудами.

2. *Шарообразные конкреции*, размер которых колеблется от 0,5 см до 2,0 см. Они имеют, как правило, черный или темно-коричневый цвет и характеризуются глобулярной поверхностью. Иногда встречаются конкреции, у которых нижняя сторона гладкая, а верхняя глобулярная, причем глобули крупные, сросшиеся и количество их не превышает 4-8. Имеют широкое распространение.

3. *Шаровидные образования с гладкой поверхностью*. Преобладающим размером является 0,5-2,0 см, реже крупнее. Эти ЖМК обычно обладают коричневым и темнокоричневым цветом. Они образуют скопления в толще конкреционного слоя и входят в состав глинисто-железистых корок, отделяющих слой активно растущих ЖМК (3-5см) от нижележащей толщи.

4. *Шарообразные мелкие дробовидные ЖМК и микроконкреции*. Имеют размер менее 5 мм. Часто встречаются как в виде собственного морфотипа, так и в сочетании с более крупными конкрециями сферической формы, образуя с ними плотнейшую упаковку. Поверхность конкреций – зернистая. Цвет – черный. Микроконкреции не имеют видимого кластического ядра, являются начальными формами образования ЖМК и свидетельствуют об активном формировании рудного слоя.

К формам деградации шарообразных конкреций также относятся ЖМК с гладкой поверхностью, утратившие свою прочность и превратившиеся в землисто-глинистые агрегаты. Они наиболее характерны для слоя цементации и нижнего горизонта конкреционных залежей. Встречаются также полые шарики, полностью лишившиеся своей центральной колломорфно-зональной части. Во внутренней полости отмечается присутствие алевритового желтовато-серого вещества, реже отмечается плотное с металлическим блеском округлое ядро.

Плоские конкреции приурочены к участкам выклинивания отдельных рудных залежей и слагают обширные поля на периферии месторождений. Они также характеризуются морфологическим разнообразием.

1. *Дисковидные конкреции* характеризуются размерами от 2-3 до 15 см в диаметре и толщиной 0,5-1,0 см. Характерной особенностью является наличие у них четко выраженных концентрических следов роста и наличия ядра из обломков силикатных пород. Иногда встречаются экземпляры, у которых внешний край утолщен. Форма округлая или овальная и отражает морфологию ядра. Иногда в качестве ядра служат обломки конкреций более ранней генерации, причем может наблюдаться несколько таких генераций. Дисковидные ЖМК обычно не образуют сростков в горизонтальной плоскости, но довольно часто встречаются сростки в виде двухслойного (реже трехслойного) «пирога». Дисковидные ЖМК характеризуют зоны конкрециообразования при практическом отсутствии современного терригенного осадконакопления. Они всегда находятся на поверхности осадка, лишь иногда перекрываясь тонким слоем песчано-глинистого наилка.

2. *Монетовидные, оваловидные, бочонковидные конкреции*, как правило, распространены ограниченно. К монетовидным относят плоские ЖМК размером 1,0-3,0 см в диаметре. Оваловидные, размером в первые сантиметры, имеют вытянутую, эллиптическую форму, иногда концентрически-зональные или с буртиком. Бочонковидные конкреции образовались в результате срастания ядер двух дискообразных конкреций небольшого размера, имеют размер до 1-2 см.

3. *Чашеобразные ЖМК*, для которых характерны поднятые края, отображающие специфические условия роста конкреций в условиях незначительного поступления терригенного материала, сопровождающегося смещением вверх границы раздела «осадок – вода». Значительная часть конкреций перевернута вверх выпуклой стороной, что придает им более устойчивое положение в условиях придонных течений.

4. *Лепешковидные ЖМК*, имеющие диаметр до 10-15 см, двояковыпуклую форму с концентрически зональной текстурой. Внутри них обнаруживается ядро из обломков кристаллических пород.

Формами деградации плоских ЖМК являются дисковидные конкреции с выпавшим ядром, в результате чего возникают своеобразные кольца, тонкие листовидные образования, толщиной в первые миллиметры, практически утратившие концентрически-зональную текстуру, серповидные «дуги» – уплощенные, слабо изогнутые формы длиной до 3-4 см, шириной до 2-3 см и при толщине до 1 см, образовавшиеся при разрушении пустотелых дисковидных ЖМК и их некотором обрастании рудным веществом. Наконец, к этому подтипу относятся и механические обломки конкреций, нередко обросшие новыми слоями рудного вещества.

Корки покрывают сплошным покровом абрадированную поверхность верхнеплейстоценовых ледниково-озерных глин и представляют либо сплошные колломорфные агрегаты черного цвета с четко выраженной макроглобулярной поверхностью, либо состоят из сцементированных сферических конкреций. При этом их верхняя плоскость совершенно гладкая, а нижняя – неровная, состоящая из отдельных шариков. Толщина корок составляет 1-2 см, увеличиваясь за счет вцементированных конкреций до 3-5 см.

Железомарганцевые конкреции довольно широко распространены в Балтийском море [144-146].

Однако железомарганцевые конкреции Финского залива представлены в основном сферическими конкрециями с характерной гранулярной текстурой поверхности. Цвет от черного до ржаво-бурого. Размеры конкреций варьируются от 1-2 мм до 3см. ЖМК образуют конкрециносный слой мощностью от 3 до 50 см.

Существуют три типа залегания конкреций:

Сплошной покров («мостовая»);

«мостовая», перекрытая тонким слоем осадков и рельефно-выступающая из под него;

Конкреции не видны на поверхности дна из-за слоя перекрывающего осадка мощностью 1-2 см.

Содержание конкреционного слоя:

Конкреции 60-80%;

Осадочная порода (металлоносная) 20-40%;

ЖМК залегают непосредственно на поверхности морского дна в виде маломощного покрова с отдельными безрудными окнами. Рудные тела ЖМК занимают около 20-30% площади дна Финского залива и встречаются в диапазоне глубин 6-85 метров. Конкреционный покров неоднороден по плотности залегания, форме и составу ЖМК.

В связи с однотипностью морфологии конкреций можно заключить что они начали формироваться одновременно.

2.2.2 Вещественный состав ЖМК

Химический и фазовый состав ЖМК довольно разнообразен, и может меняться в зависимости от месторождения и глубины залегания, а также времени их формирования [213].

Химический состав ЖМК Балтийского моря приводится в публикациях [144,145, 147-148], данные, приведенные в этих литературных источниках, получены путем расчета по всем имеющимся анализам, усреднены и приведены в таблице 20.

Таблица 20 - Химический состав железомарганцевых конкреций различных месторождений

Макрокомпоненты		Микрокомпоненты	
Элемент	Массовая доля (в %)	Элемент	Массовая доля (в 10 ⁻⁴ %)
Fe	19,97	Ni	228
Mn	12,4	Co	120
P	0,94	Cu	52
Si	11,0	Zn	166
Al	2,0	Mo	254
Ca	1,35	Pb	36

Макрокомпоненты		Микрокомпоненты	
Mg	0,83	Ba	2500
K	1,36	V	114
Na	1,0	W	36
CO ₂	1,65	Ge	1.5
Сорг	1,25	Ga	11
S	0,08	Cr	50
Ti	0,22	Zr	93
Mn/Fe	0,62	Hf	2.2
Ta	$0.5 \cdot 10^{-4}$	Sr	410
As	$327 \cdot 10^{-4}$	Rb	62
Th	$5.2 \cdot 10^{-4}$	Cs	2.5
Ra	$15.4 \cdot 10^{-4}$	Sc	6

В таблице 21 приведен основной химический состав конкреций Финского залива, определенный рентгенофлуоресцентным методом (п.п 2.7.2).

Таблица 21 - Химический состав конкреций Финского залива

Компонент	Средняя массовая доля, %
SrO ₂	0,69
TiO ₂	0,25
MnO	39,24
Al ₂ O ₃	1,66
Fe ₂ O ₃	44,57
SO ₃	1,18
CaO	2,97
Cl ₂	0,85
K ₂ O	1,76
P ₂ O ₅	1,67
BaO	0,74
ZnO	0,17
NiO	0,08

Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализ образца ЖМК приведен на рисунке 16. Исходя из которого был посчитан элементный состав ЖМК показанный в таблице 22.

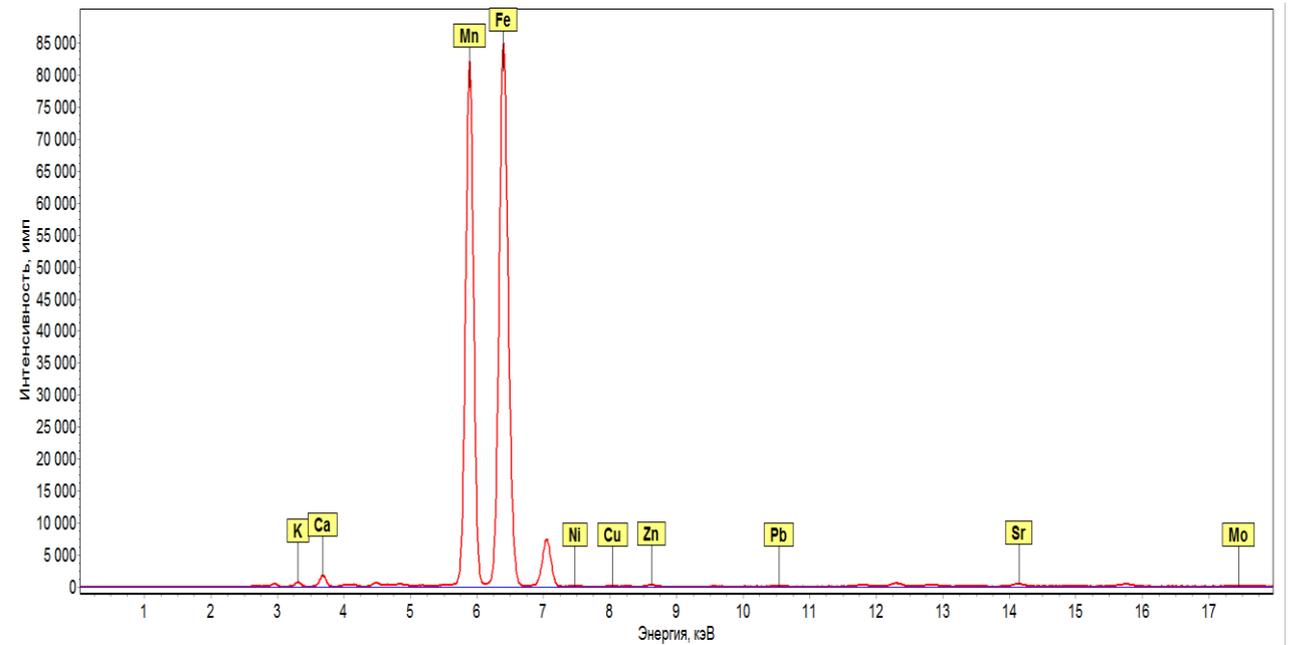


Рисунок 17 - Рентенофлуорисцентный энергодисперсионный спектр образца, отображающий элементный состав ЖМК.

Таблица 22 - Рентенофлуоресцентный энергодисперсионный анализ образцов ЖМК

Элемент	Средняя массовая доля, %
Mn	47,5
Pb	0,15
Fe	46,2
Sr	0,45
Ca	3,1
Cu	0,07
K	1,9
Mo	0,23
Zn	0,19
Ni	0,14

Согласно данным таблиц 20 и 21 данные по составу ЖМК разнятся, это может быть вызвано тем, что образцы ЖМК отданные на анализ не были усреднены. Для получения более полных и точных данных был проведен микроскопический анализ образцов ЖМК.

Изученные железомарганцевые конкреции имеют нечеткое концентрически-зональное (во внешних частях - скорлуповатое) строение, низкую плотность и высокую пористость (рисунок 17).

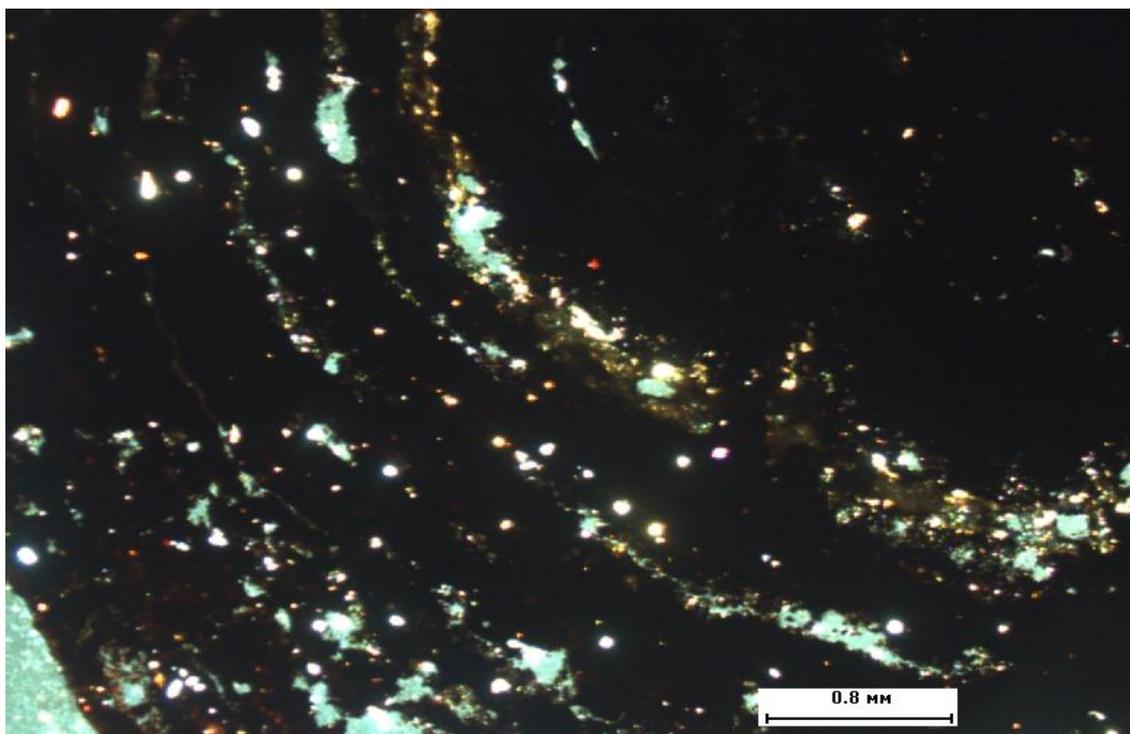


Рисунок 17 - Концентрически-зональное строение конкреции. Светлое – поры. Фото в проходящем свете на микроскопе Leica Axiolab

Большую часть вещества конкреций составляет тонкозернистый агрегат оксидов и гидроксидов Fe и Mn, отдельные фазы которого не идентифицируются в оптическом микроскопе. Можно предположить наличие гематита, гётита, гаусманита, тодорокита, вернадита, асболана, бузерита.

Помимо гидроксидов Fe и Mn, в отдельных зернах обломочного происхождения (до 0,1 мм) и заполняющих поры зернистых и волокнистых агрегатах, методами оптической микроскопии с заверкой на рамановском спектрометре установлены: кварц, плагиоклаз, кальцит, анатаз (рис 18, 19). Содержание этих минералов в конкреции не превышает 1-2 %.

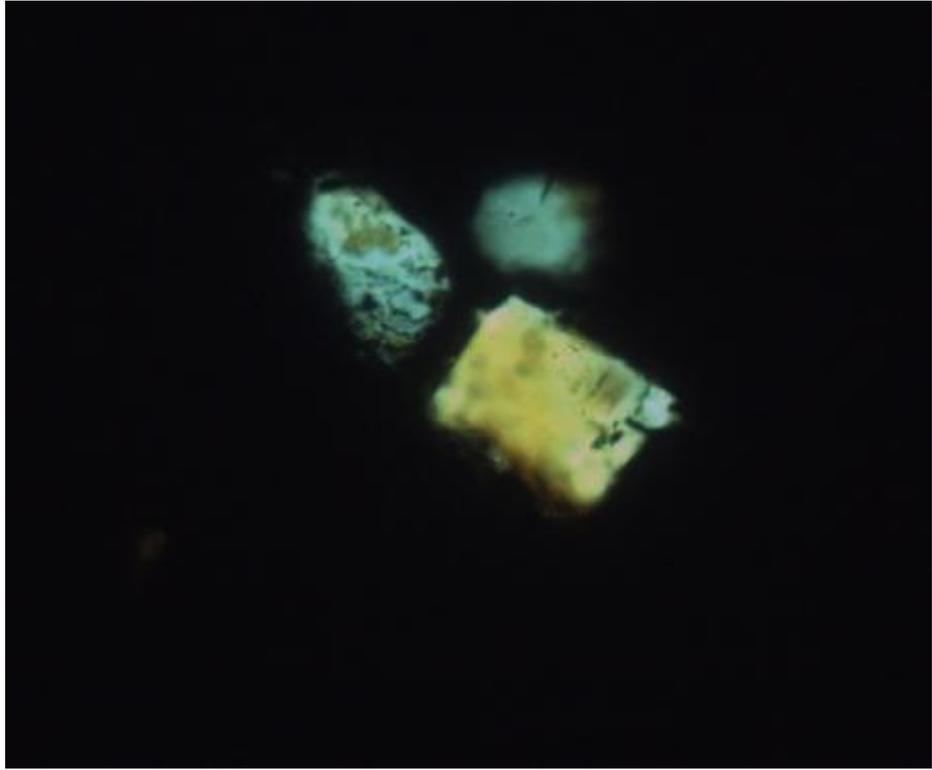


Рисунок 18 - Зерна кварца (1) и плагиоклаза (2).

Фото в проходящем поляризованном свете на микроскопе Leica AxioLab

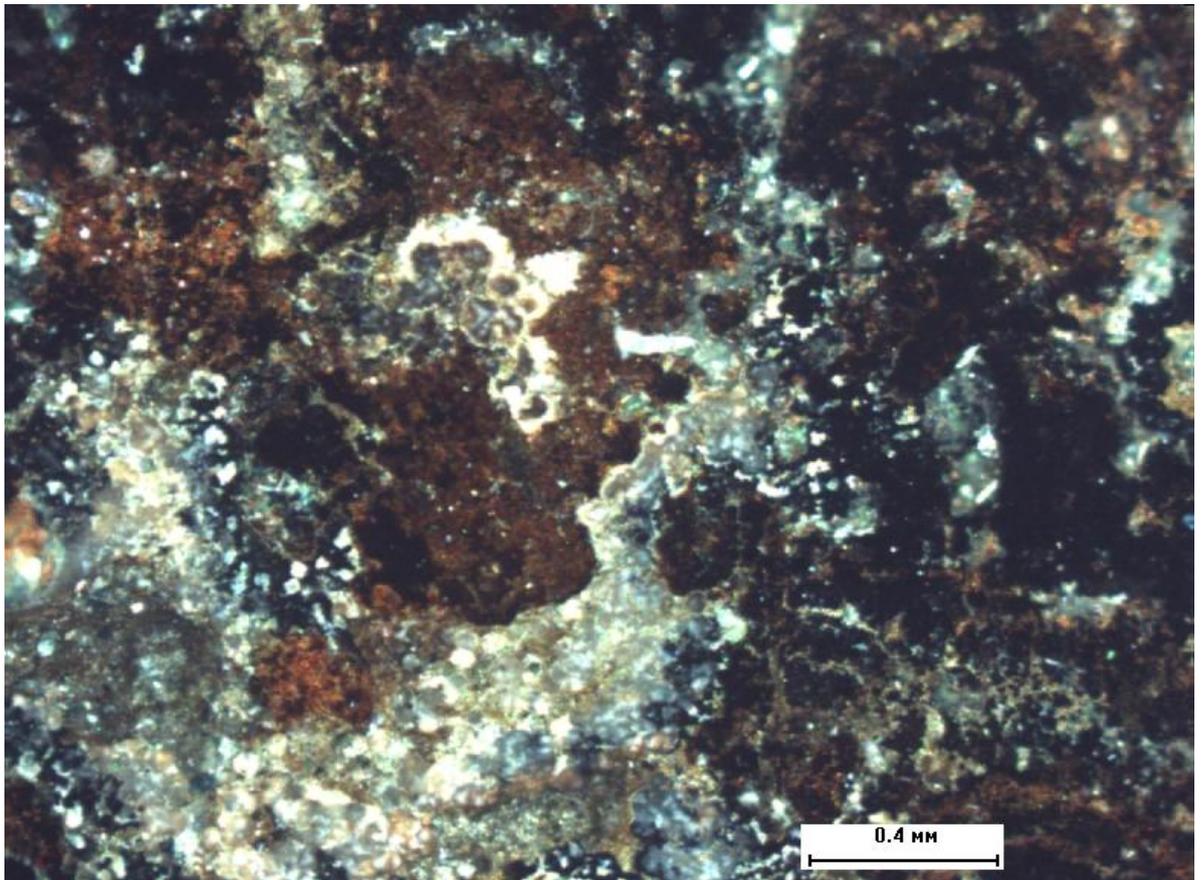


Рисунок - 19 Тонкокристаллические агрегаты гидроокислов Fe (1) и Mn (2), с прожилками кварца (3) и кальцита (4). Фото в отраженном поляризованном свете на микроскопе Leica AxioLab

Морфология внешней и внутренней поверхностей пор ЖМК исследовалась методом сканирующей электронной томографии. Исходя из томографического анализа, можно предположить, что данный вид конкреций, образовался следующим путем – сначала образовалось ядро конкреции (1), которое и выступило в качестве затравки для дальнейшего нарастания слоев (2), разница в толщине этих слоев показывает, что нарастание происходило непостоянно. Однако бороздки (3) показывают, что с течением времени происходило вымывание определенных частей конкреции (рисунки 20, 21).

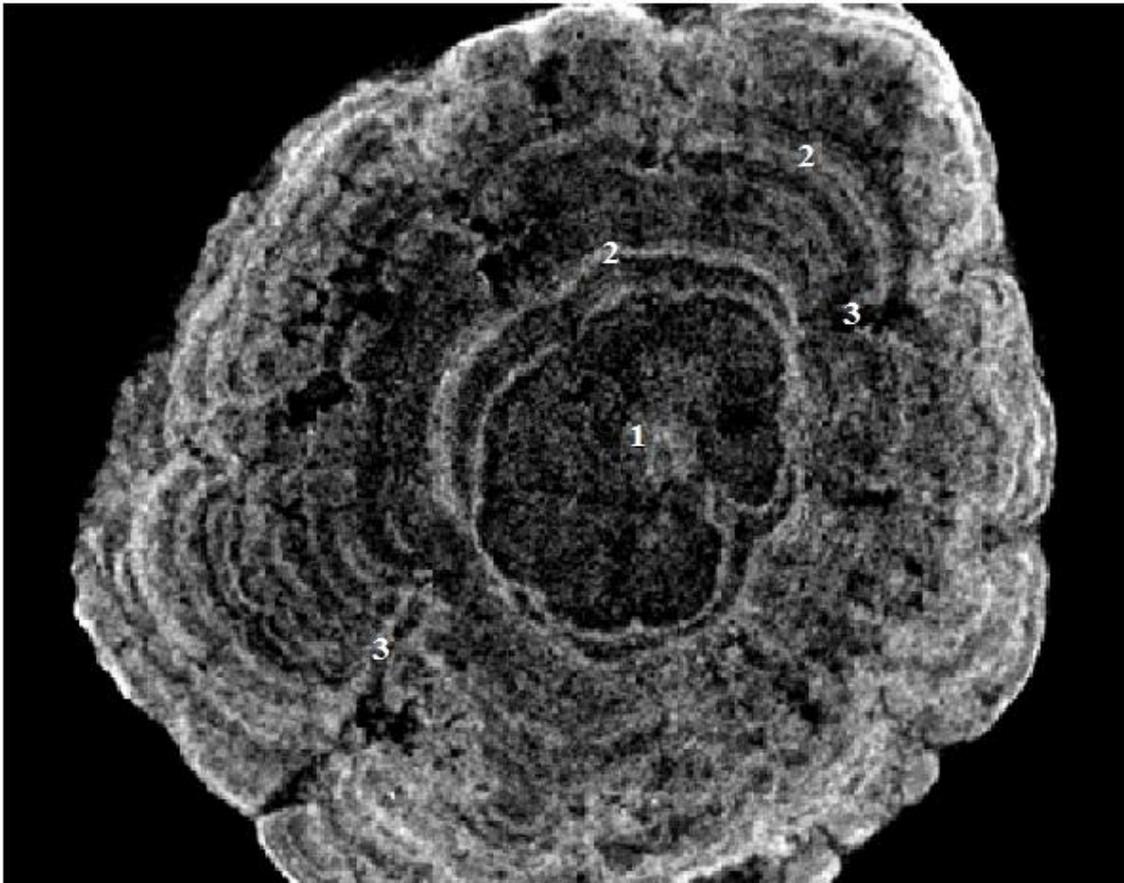


Рисунок 20 - Томографический снимок ЖМК. Образец в разрезе. 1 – ядро, 2-слои, 3-бороздки

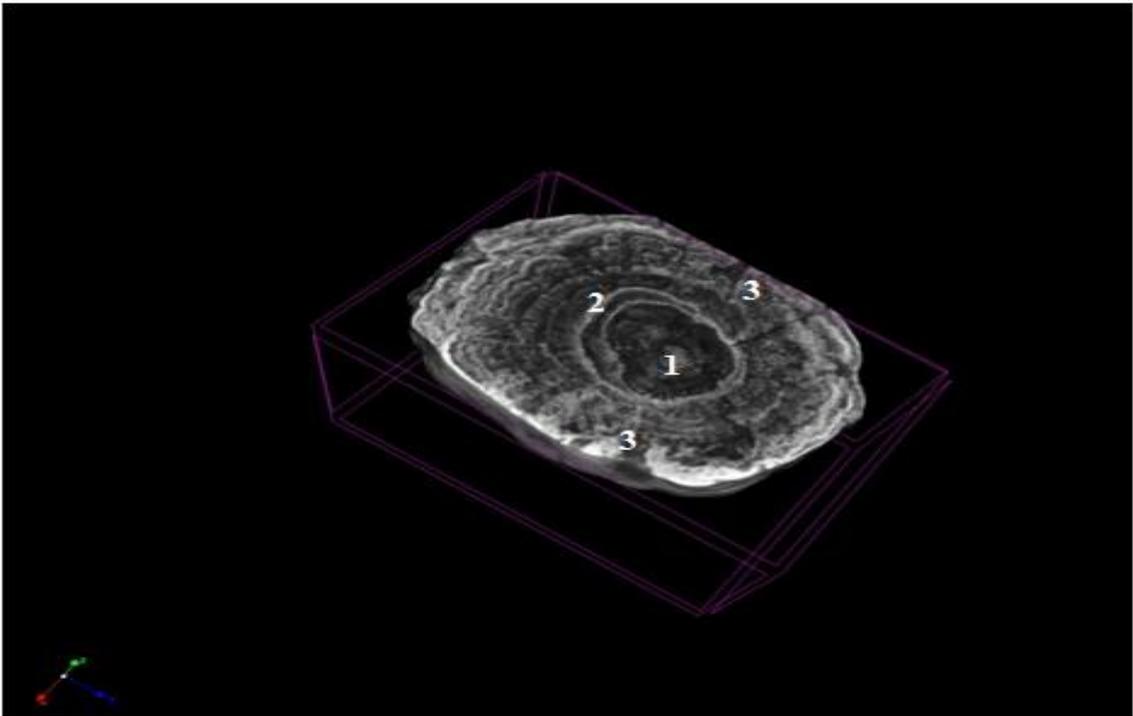
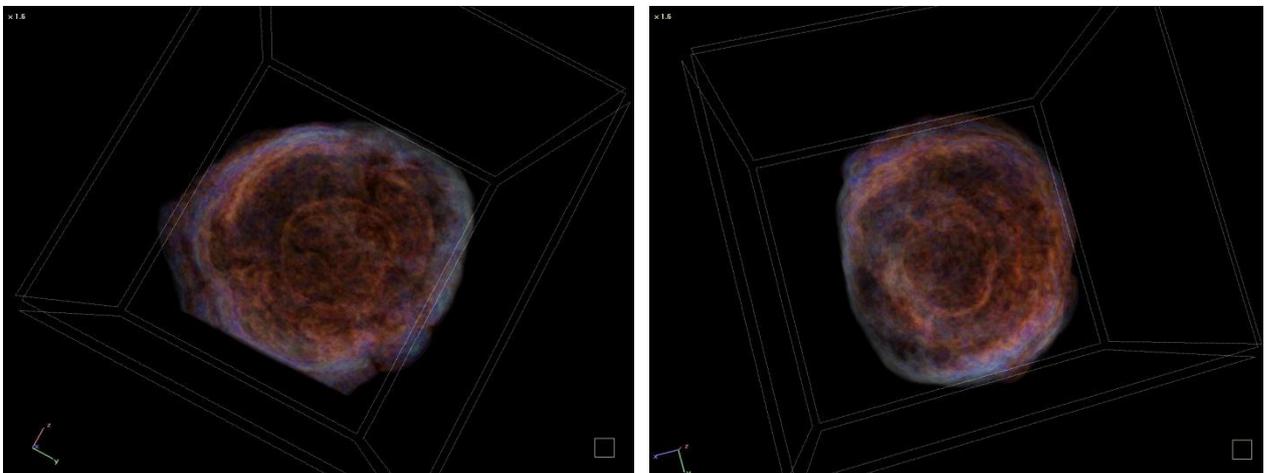


Рисунок 21 - Томографический снимок ЖМК. Образец в разрезе. 1 – ядро, 2-слои, 3-бороздки

В данном случае можно сделать предположение, что они перекатывались по дну за счет волн, волновой режим финского залива отличается интенсивностью.

Морфология поверхности образцов руды ЖМК неоднородна (рисунок 22), часть поверхности имеет плотную текстуру в виде глобул, между которыми имеются поры микронного размера. На сколе гранулы ЖМК морфология образца более рыхлая, по сравнению с поверхностью. Также на рисунке 22 представлены томографические снимки образца ЖМК, которые показывают удельную поверхности и пористость структуры.



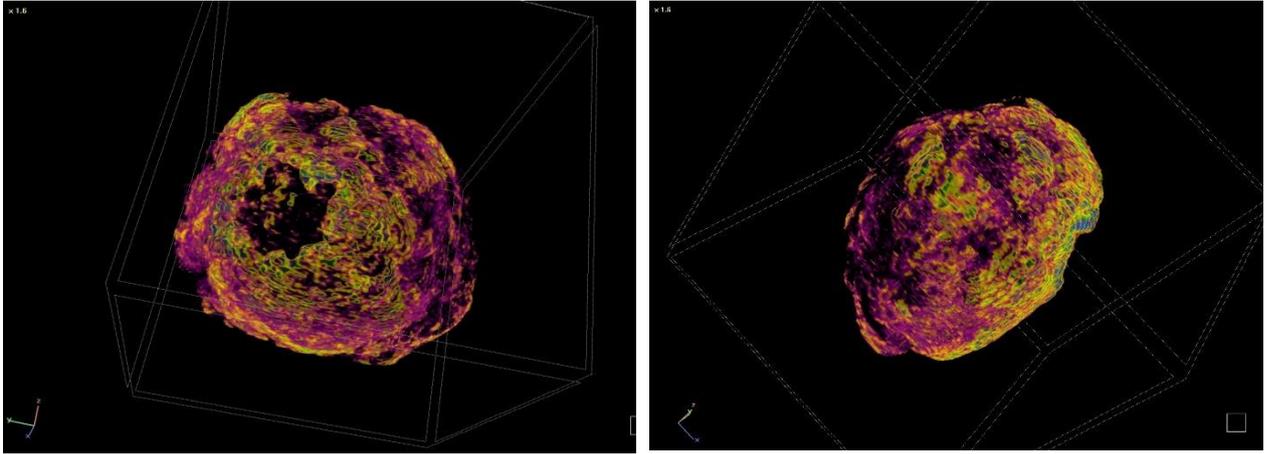


Рисунок 22 - Томография образца ЖМК

Во время проведения томографического анализа были получены данные по площади поверхности образца и по площади пор, данные представлены в таблице 22.

Таблица 23 - Данные анализа образца ЖМК, полученные в результате томографии.

Наименование	Количество
Объем удельной поверхности	3116 мм ³ /г
Количество закрытых пор	46564 шт.
Удельный объем закрытых пор	3,2 мм ³ /г
Удельная поверхность закрытых пор	345,9 мм ² /г
Закрытая пористость	0,64 %
Удельный объем открытой пористости	2620,5 мм ³ /г
Пористость открытая	84,11 %
Общий удельный объем порового пространства	2623,7 мм ³ /г
Общая пористость	84,21 %

Для идентификации фаз образца ЖМК, он был подвергнут термообработке. Результат которой представлен на рисунке 25.

При анализе производилось одновременное определение изменений массы образца в % от величины навески (кривая TG) и изменений энтальпии, сопровождающих его термические трансформации в микроваттах на миллиграмм (кривая DSC), а также кривые изменения величин иных токов (кривые IC), обусловленных различными массами ионов продуктах термического разложения.

Представлены кривые TG, DTG, DSC и IC (ионного тока, за счет частиц с массой 18 и 44), полученные при нагревании образца железомарганцевых конкреций от 40 до 1000°C со скоростью 20°C в минуту и при охлаждении до 400°C. На кривой TG имеются две ступени потерь массы. Первая из них в интервале от 70 до 408 градусов Цельсия, характеризуется двумя максимумами скорости разложения (кривая DTG) при 116 и 250°C, при этом в интервале от 70 до 204°C теряется 9,09% массы, а в интервале от 204 до 408°C уходит еще 6,54%. Этому интервалу на кривой DSC соответствуют один эндотермический и один экзотермический эффекты с максимумами при 116 и 283°C. Вероятнее всего, на первом этапе происходит удаление воды, адсорбированной на поверхности материала, а на втором - выгорание органических веществ. Повышение количества воды (кривая 18 массы) полностью подтверждает, что удаляется здесь только вода, на максимум экзотермического эффекта приходится максимум содержания углекислого газа (44 масса), сопровождаемое некоторым увеличением содержания воды (18 масса), что является типичной картиной для горения органических веществ.

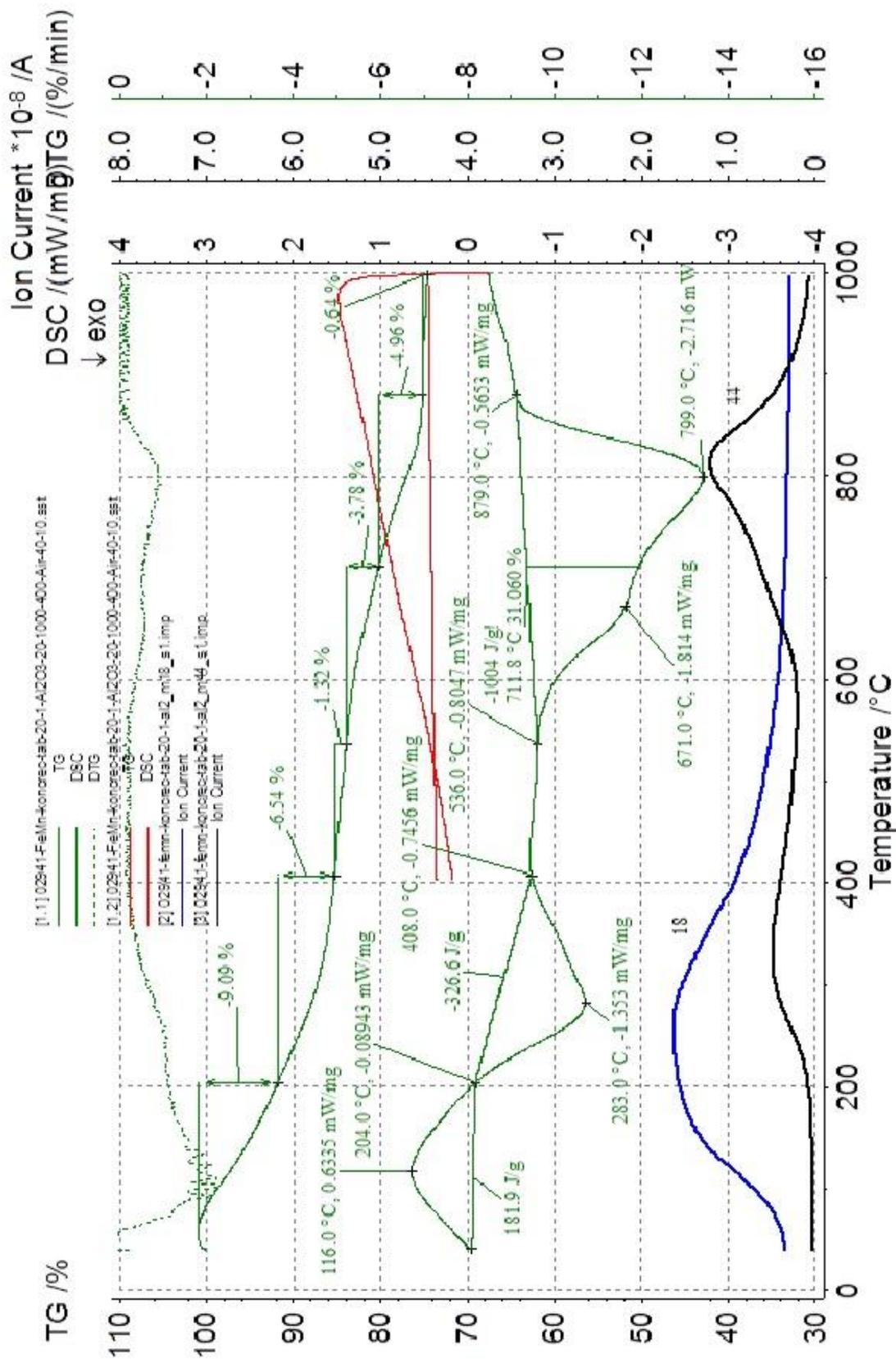


Рисунок 25 - Кривые TG, DTG, DSC и IC (ионного тока, за счет частиц с массой 18 и 44), полученные при нагревании образца железо-марганцевых конкреций от 40 до 1100°C со скоростью

На второй ступени разложения в интервале от 536 до 879°C присутствуют два максимума (кривая DTG) при 671 и 799°C, которым соответствует сильный экзотермический эффект с максимумами при тех же температурах. На этом интервале теряется 3,78 и 4,96% массы. Однако, в этом температурном интервале не выделяется вода, характерная для горения органики, а выделяется углекислый газ (44 масса). Можно было бы говорить о разложении карбоната, но декарбонизация сопровождается эндотермическим эффектом, а не экзотермическим.

На стадии нагревания и при охлаждении на кривых DSC отсутствуют какие-либо эффекты, что свидетельствует об отсутствии крупнозернистого кварца.

На рисунке 26 представлены микрофотографии таблетки образца железомарганцевых конкреций до (а) и после (б) нагрева до 1000°C при 24×кратном увеличении. Из фотографий видно, что порошок не однороден, на исходной таблетке видны как более светлые, так и более темные зерна с размерами до 0,20мм, после обжига до 1000°C таблетка темнеет, уменьшается в размерах (спекается) и остается неоднородной. Спекание составляет с 5,05 до 4,20мм, что будет 83,2% от исходного размера.

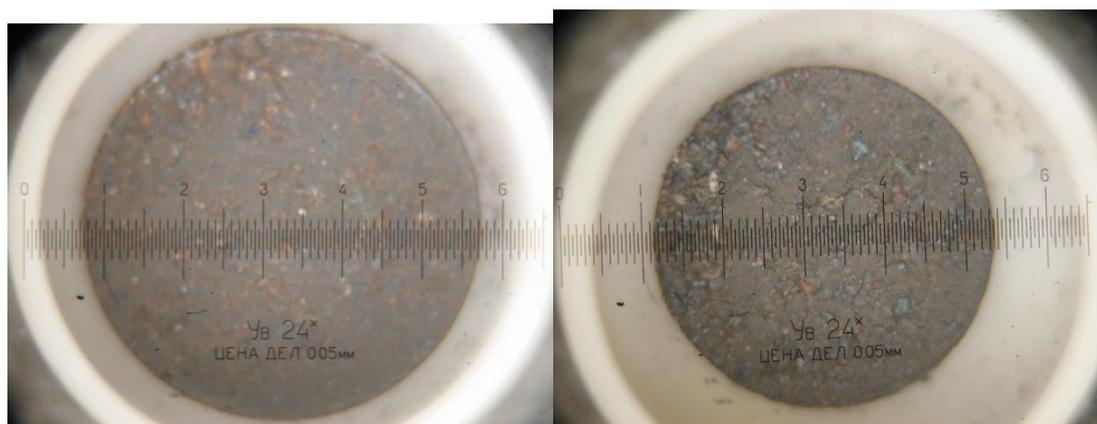


Рисунок 26 - Микрофотографии таблетки образца железомарганцевых конкреций до (а) и после (б) нагрева до 1000°C при 24×кратном увеличении.

В целом образцы руды ЖМК можно охарактеризовать, как неоднородно структурированные системы.

Фазовый состав конкреций определялся методом рентгеновской дифракции на приборе xrd -7000 shimadzu (пп. 2.1.7.4.). Из представленного на рисунке 27 графика следует, что основной кристаллической фазой исследованного образца конкреций является оксид марганца. Если сопоставить данный вывод с результатами обзорного элементного анализа представленного в таблице 22, можно заключить, что железо-содержащая компонента конкреций находится в рентгеноаморфном состоянии. При сопоставлении результатами TGA (рисунок 27), можно заключить что данная компонента представлена гидроксидом железа, поскольку на кривой наблюдается пик выделения воды в температурном интервале 200-250 С. Как правило рентгеноаморфные гидроксиды обладают развитой поверхностью и, как следствие, высокой сорбционной емкостью.

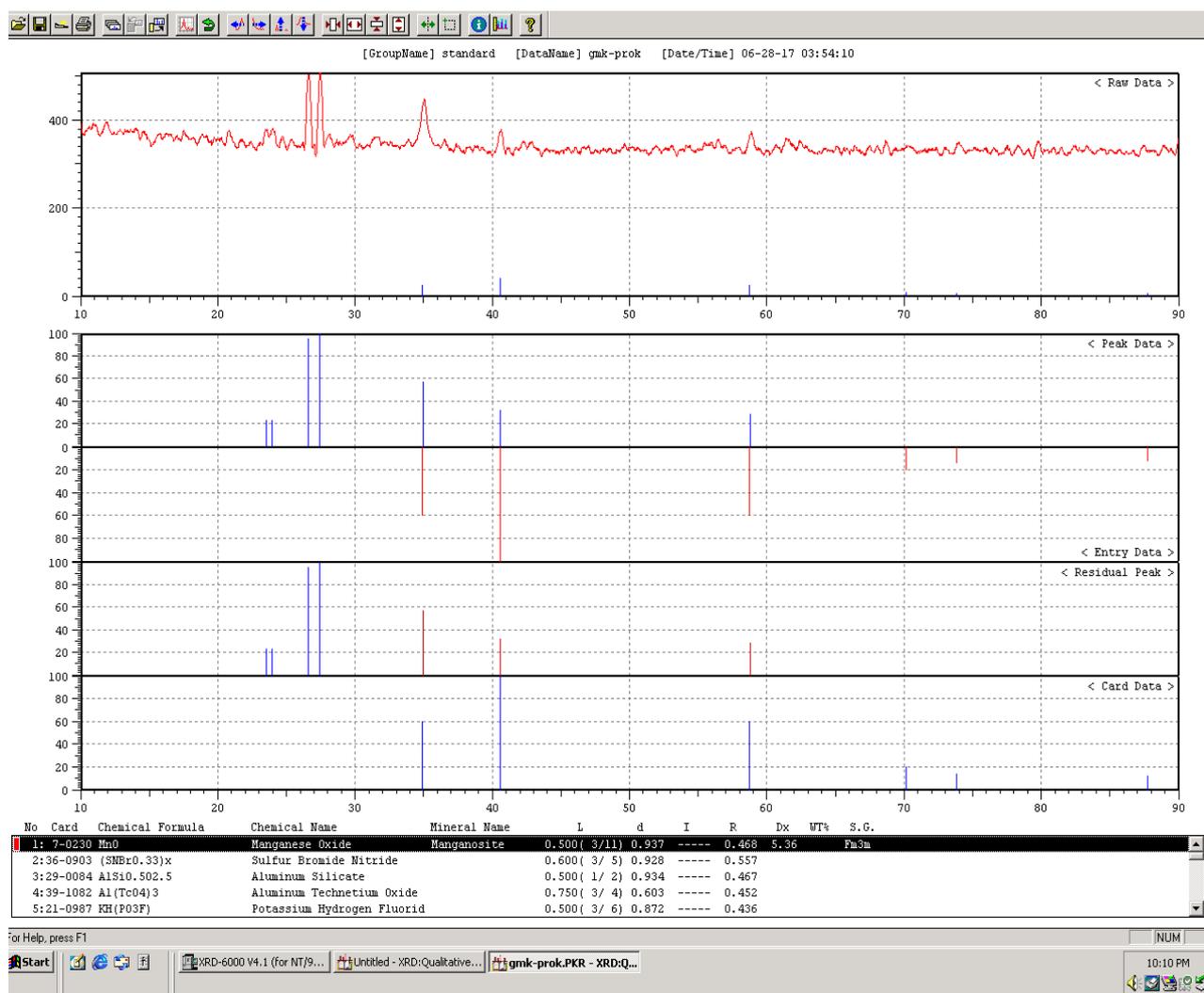
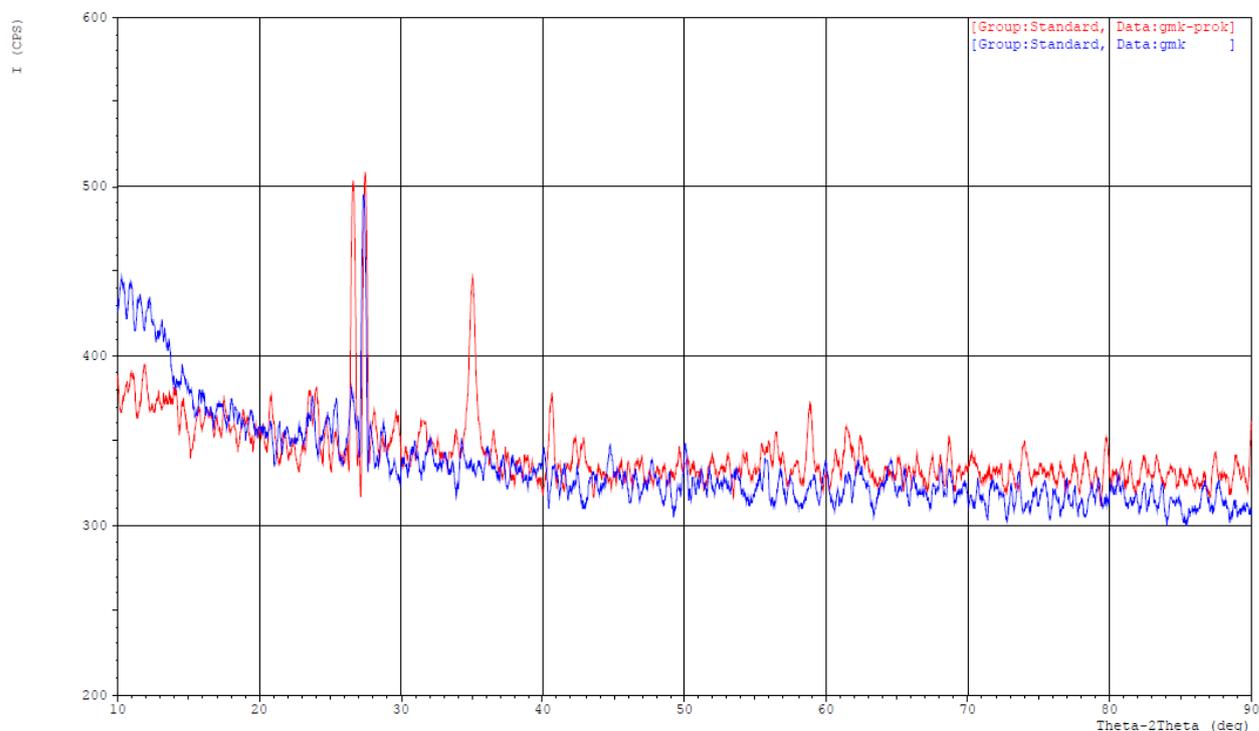


Рисунок 27 - Спектр рентгеновской дифрактометрии образца ЖМК

*** Multi Plot ***

File Name : Standard\gmk-prok
 Sample Name : Comment : mash-prok
 Date & Time : 06-27-17 16:54:10
 Condition
 X-ray Tube : Cu(1.54060 A) Voltage : 40.0 kV Current : 30.0 mA
 Scan Range : 10.0000 <-> 90.0000 deg Step Size : 0.0200 deg
 Count Time : 0.60 sec Slit DS : 1.00 deg SS : 1.00 deg RS : 0.15 mm



Standard\gmk-prok

Cont.Scan 2.0 deg/min 0.60 sec 0.020 deg 06-27-17 16:54:10

Рисунок 28 - Спектр рентгеновской дифрактомерии образца ЖМК.

Согласно результатам рентгеновской дифрактомерии, образец железомарганцевых конкреций является полностью аморфным.

После получения данных термического анализа, было установлено наличие органических веществ в образце ЖМК.

Конкреции добываются со дна Финского залива, в донных отложениях которого присутствуют органические вещества. Данные о наличии фенолов в донных отложениях приводятся в литературе [149]. Предполагается, что ЖМК сорбируют органические вещества. Наличие органических веществ, может быть подтверждено следующим экспериментом.

Для проверки ЖМК, были взяты не прокаленные навески, массой 5 г, которые смешали с водой объемом 50 мл, после чего были поставлены на лабораторный встряхиватель ПЭ-6410 в течение 20 часов. Далее водную фазу

отделяли фильтрованием (фильтр «синяя лента»). После отделения водной фазы от ЖМК, проба анализировалась. Анализ содержания фенолов, растворенных в воде, был выполнен методом люминесценции на приборе «Флюорат – 02 3М» по стандартизованным методикам НПО «Люмэкс», внесенным в государственный реестр методик количественного химического анализа. Данный прибор показал наличие фенолов в водной фазе, с концентрацией по суммарному содержанию фенолов равному 0,17 мг/л, тогда как исходной пробой воды являлась бидистиллированная вода, и наличие фенолов в ней исключено.

Исходя из полученных результатов, можно заключить, что образцы ЖМК требуют предварительной обработки, например, термической.

Данные термограммы показывают значительную потерю массы при следующем диапазоне температур. Первая потеря массы происходит в температурном диапазоне 70°C - 400°C , что может свидетельствовать о том, что происходит улетучивание воды и органических соединений (250°C). При температуре от 70 до 204°C потеря массы составляет 9,09%, а при температурах от 204 до 408°C потеря массы равна 6,54%. Результаты анализа показывают, что при этом удаляются остаточные органические соединения.

Для установления наиболее подходящей температуры прокаливанию ЖМК для дальнейшего использования их в качестве сорбента, был проведен еще один эксперимент.

Были взяты навески конкреций, которые прокаливали при двух температурах (200°C и 400°C) в течении 6 часов, соответствии с данными термического анализа, т.к. эти температуры находятся в том диапазоне в котором происходит потери массы образца. Навески ЖМК массой 5 г и пробы бидистиллированной воды объемом 50 мл. помещались на лабораторный встряхиватель, где перемешивались в течение 20 часов. После чего водную фазу отделяли фильтрованием (фильтр синяя лента) и анализировали на содержание фенолов. В ходе анализа было определено наличие фенолов в пробе воды, которая находилась с навеской ЖМК прокаленной при 200°C . Наличие органической составляющей в данной пробе возможно объяснить термограммой, которая

показывает, что при температуре 200°C происходит потеря массы образца ЖМК, а при температуре чуть выше 400°C потеря массы прекращается. Однако, исходя из данных термограммы, в интервале температур от 536 до 879°C присутствуют два максимума при 671°C и 799°C, также идет потеря массы, 3,78% и 4,96% соответственно. В этом температурном интервале не выделяется вода, характерная для горения органики.

Таким образом, можно заключить, что образцы ЖМК нецелесообразно прокаливать при температуре выше 800°C, т.к. они становятся хрупкими, и также происходит модификация составляющих ЖМК. Но также нецелесообразно прокаливать при температуре меньше 400°C, т.к. имеет место наличие органических соединений в не прокаленных пробах ЖМК.

Были взяты навески ЖМК по 50 г, которые прокаливали в печи марки SNOOL 8.2/1100, при трех температурах 200 °C, 400 °C и 800 °C в течении 6 часов. Далее образцы взвешивались. Навеска, прокаленная при температуре 200 °C потеряла 7,9 (15,8%), при 400 °C потеряла 9,1 (18,4%), а навеска, прокаленная при температуре 800 °C, потеряла 5,8 (13,2%). В случае прокаливания при температуре 200 °C такая потеря массы может быть объяснена процессом удаления кристаллизованной воды. При повышении температуры обжига до 400 °C активно протекает процесс удаления органических соединений из фазовых составляющих ЖМК. Структура конкреций, после обжига при 400 °C представлена на рисунке 29.

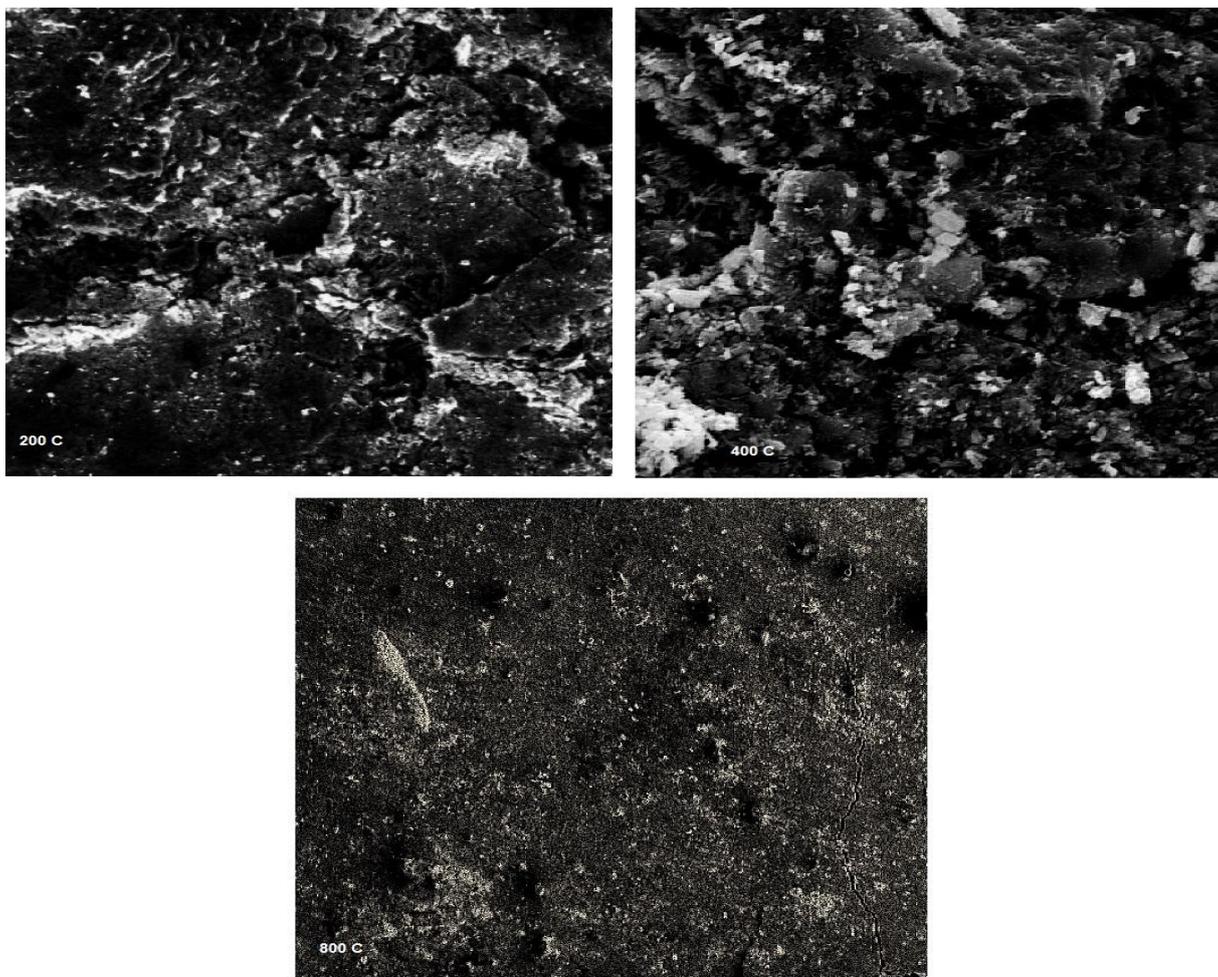


Рисунок 29 - Фотографии структуры ЖМК после обжига: 1-200⁰С, 2- 400⁰С, 3-800⁰С , увеличение x100

В случае же прокаливания при 800⁰С не выделяется вода, характерная для горения органики, а выделяется углекислый газ (согласно термограмме). Декарбонизация сопровождается эндотермическим эффектом, а не экзотермическим. Возможно происходит изменение модификации оксидов марганца и железа. Также в случае прокаливания при 800⁰С, образцы ЖМК потеряли прочность, и стали более хрупкими, в связи с этим также можно говорить о том, что в данном случае происходит смена модификаций фаз ЖМК, что приводит к ослаблению внутрикристаллических связей.

Данные, полученные в ходе термического анализа образца ЖМК, подтверждаются в литературе [150].

Выводы к главе 2

Установлено:

1. Для использования ЖМК в качестве многофункционального сорбента, необходимо прокалить ЖМК при температуре до 400°C , так как при более высокой температуре ЖМК меняют модификацию и становятся хрупкими и непригодными для использования.
2. Наличие большого количества пор и неровностей в структуре ЖМК, высокоразвитая удельная поверхность, что может выступать в роли активных центров.
3. Состав ЖМК обогащен аморфными формами оксидов марганца и железа, которые в свою очередь являются окислителем и катализатором соответственно, что приводит к увеличению сорбционной способности ЖМК и, как следствие, увеличению сорбционной способности сорбента на их основе.
4. Целесообразно использовать ЖМК в качестве природного сорбента.

3 КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА И ЦИАНИДА ДИОКСИДОМ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫМИ КОНКРЕЦИЯМИ

3.1 Кинетика окисления фенола оксидом марганца (IV)

Для установления возможности сорбции фенолов на ЖМК, получена изотерма сорбции, показанная на рисунке 30 [151,152, 175].

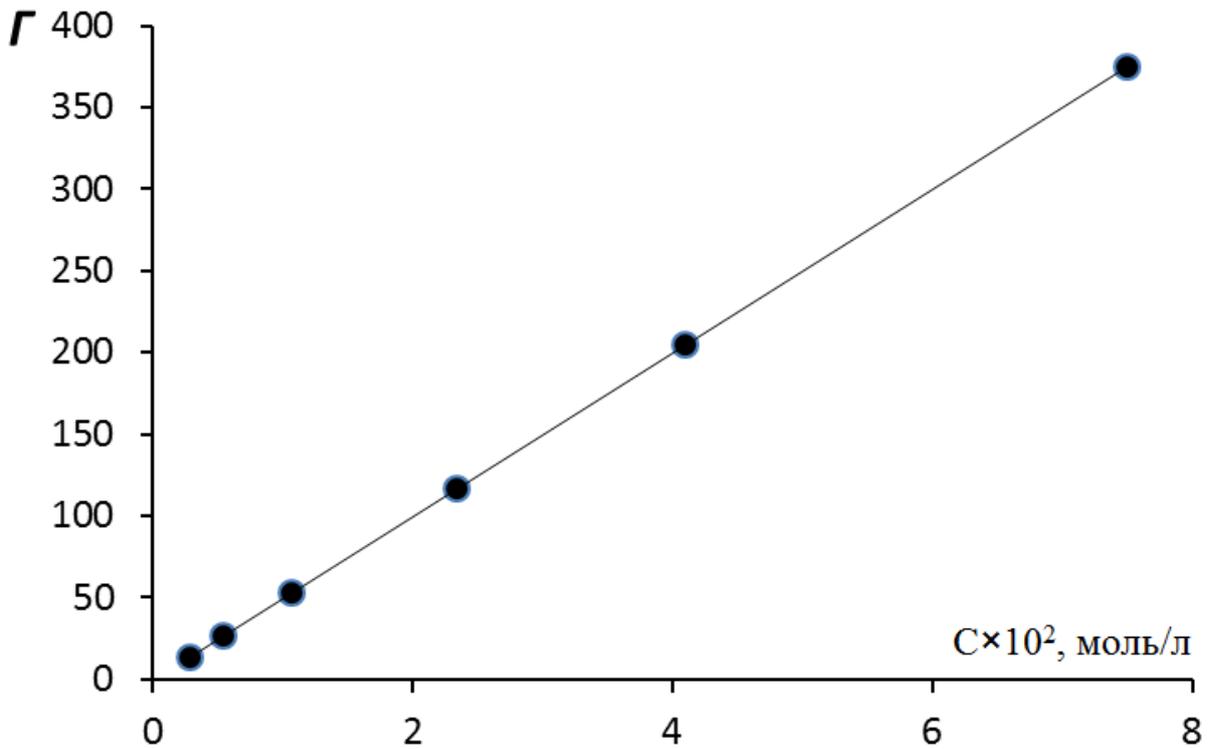


Рисунок 30. – Изотерма сорбции фенолов на ЖМК

Сорбция фенола на поверхности ЖМК описывается линейной формой уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра представленной на рисунке 31.

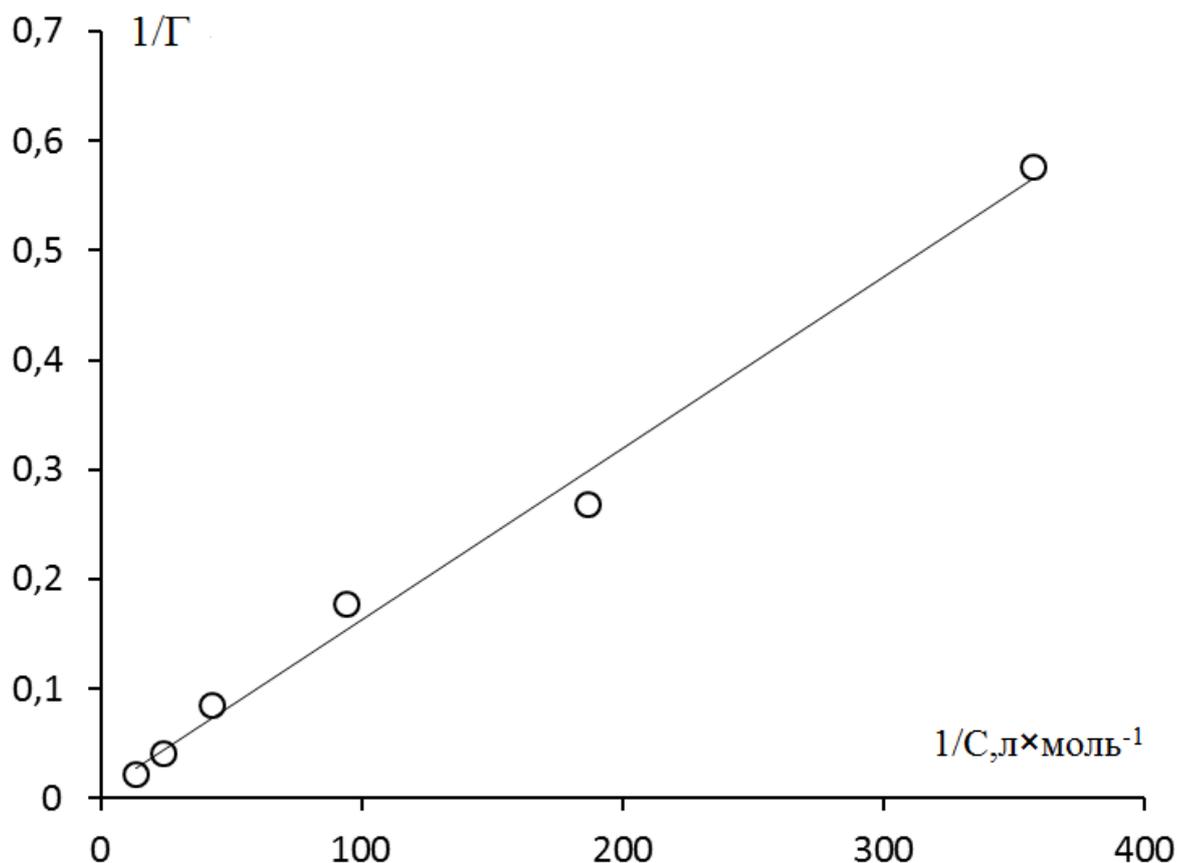


Рисунок 31 - Линейная форма уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра.

Полученная зависимость описывается линейной формой уравнения Ленгмюра:

$$\frac{1}{\Gamma} = 0,021 + 0,02 \frac{1}{C}, \text{ с фактором достоверности } R^2 = 0,998$$

По полученному уравнению изотермы адсорбции Ленгмюра в линейной форме были определены величины предельной адсорбции $\Gamma_{\infty} = 142,86$ моль/кг а также значение константы равновесия сорбции, равное 0,44.

Для использования ЖМК в качестве сорбента необходимо получить кинетические характеристики сорбента, а также установить механизм сорбции. Исследования окисления фенолов оксидом марганца (IV) интенсивно развиваются, так как данные по полученные в ходе этих исследований процессов кинетики актуальны для дальнейшего усовершенствования существующий и разработки новых методов очистки фенольных стоков.

Имеющиеся в литературе данные по кинетике относятся к кислой области, в то время, как стоки фенольных вод имеют нейтральную реакцию. В кислой

среде при $\text{pH} < 4$ при взаимодействии с фенолами наблюдается растворение диоксида марганца и содержащих его минералов с переходом в раствор катионов Mn^{2+} [153]. Последнее нежелательно при очистке сточных вод, так как катионы марганца ($2+$) являются токсически опасными веществами. Для установления наличия катионов Mn^{2+} в растворе был проведен анализ растворов на содержание марганца с помощью рентгеновского флуоресцентного кристалл-дифракционного спектрометра «Spectroscan-U». Концентрация марганца в растворе не превышает предела обнаружения, равного 4 мг/л. Следовательно, при $\text{pH} > 5$ марганец ($2+$) в раствор не переходит, а остается на поверхности ЖМК, а в дальнейшем окисляется кислородом воздуха до MnO_2 .

Согласно с результатами работы [154] фенол имеет нуклеофильный центр в пара-положении к функциональной группе вследствие мезомерных эффектов. Принято, что продуктами окисления являются гидрохинон и *n*-бензохинон. Поэтому концентрацию гидрохинона определяли по методике описанной в пп2. Низкую окислительную активность диоксида марганца в опытах можно объяснить относительно высоким значением pH .

Изучена кинетика окисления фенола оксидом марганца (IV) при температурах от 293 до 353 К и при pH водной фазы $5,5 \pm 0,5$ по методике, описанной в главе 2.

В таблице 24 и на рисунке 32 приведены полученные экспериментальные зависимости концентрации фенола от времени окисления диоксидом марганца при $\text{pH} = 5,5 \pm 0,5$, соотношении ж/т = 20 и температурах 293, 303, 318, 323, 333, 343 и 353 К.

Таблица 24 - Зависимость концентрации фенола от времени при ж:т = 20 г

τ, мин.	С, моль/л						
	293 К	303 К	318 К	323 К	333 К	343 К	353 К
0	0,0174	0,0146	0,0113	0,0121	0,0101	0,0115	0,0096
2	-	0,0133	-	0,0094	0,0101	-	0,0078
5	0,0172	-	0,0113	0,0093	0,0093	0,0112	0,0058
10	0,0157	0,0129	0,0092	0,0098	0,0116	0,0110	0,0070
15	0,0153	0,0134	0,0089	0,0088	-	0,0085	0,0060
20	-	-	-	0,0091	0,0087	0,0103	0,0068
25	0,0152	0,0126	0,0079	0,0092	0,0072	0,0086	0,0061
30	-	-	-	0,0080	0,0105	0,0095	0,0061
35	0,0142	0,0126	0,0062	0,0062	0,0079	0,0082	0,0069
45	-	-	-	0,0059	0,0074	-	0,0063
50	0,0141	-	-	-	-	-	-
60	-	0,0109	-	0,0072	0,0072	0,0066	0,0061
90	-	0,0100	-	0,0053	-	0,0061	0,0047
110	0,0116	-	-	-	-	-	-
120	-	0,0089	0,0042	-	0,0058	-	0,0040
130	0,0115	-	-	-	-	-	-
140	-	-	-	0,0038	-	-	-
150	0,0105	-	-	-	-	-	-
160	-	-	-	0,0031	-	-	-
180	-	0,0076	0,0034	-	0,0032	0,0039	0,0037
200	0,0093	-	-	-	-	-	-
220	-	-	-	0,0022	-	-	-
230	0,0063	-	-	-	-	-	-
240	-	0,0068	0,0030	-	0,0030	0,0025	0,0018
300	-	-	0,0026	-	0,0019	-	0,0016
315	-	-	-	-	0,0022	-	-
330	-	0,0044	0,0024	-	0,0019	-	-
340	-	-	-	0,0016	-	0,0018	-
360	-	0,0041	0,0016	0,0010	-	-	0,0011

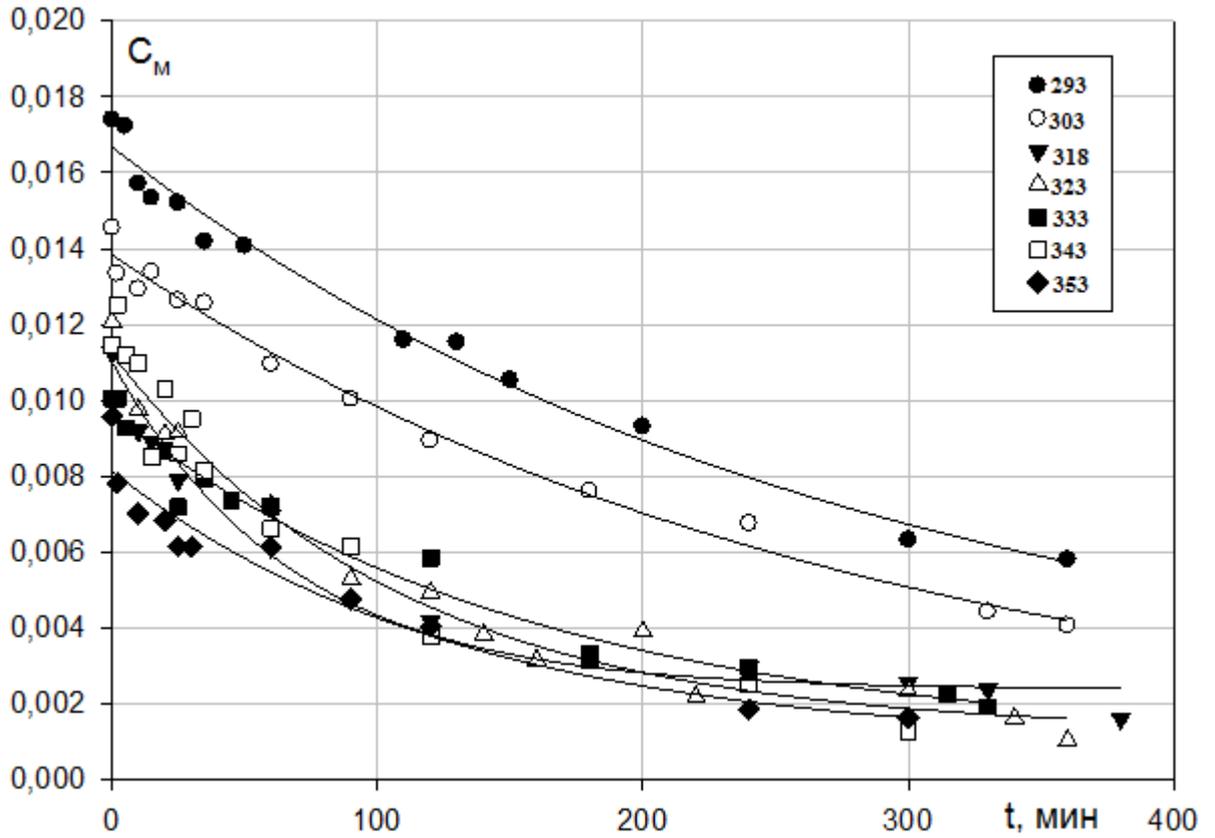


Рисунок 32 – Зависимость молярной концентрации фенола от времени при ж:т 20; C_M – концентрация фенола (моль/л), время t (мин)

В интервале температур от 293 до 323 К полученные зависимости описываются кинетическими уравнениями реакции второго порядка. Линейные зависимости обратных значений концентрации от времени представлены на рисунке 30, а аппроксимирующие уравнения и константы скорости, определенные по угловым коэффициентам, приведены в таблице 25.

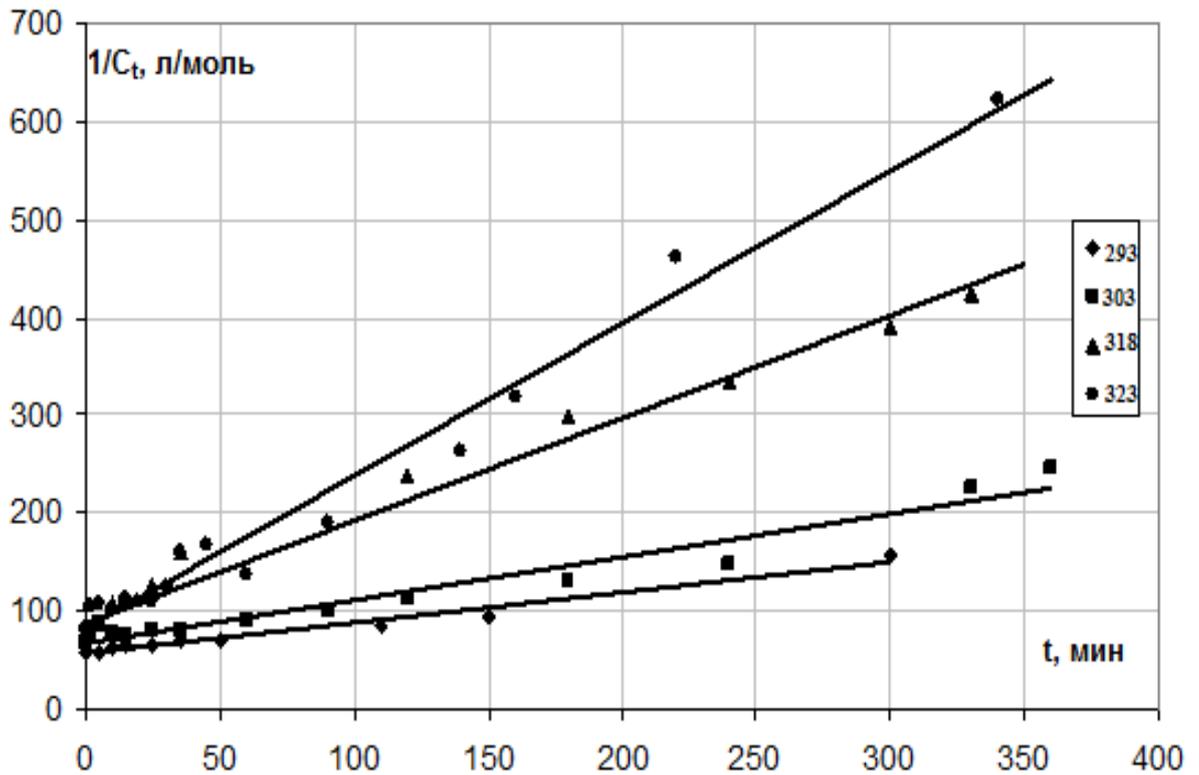


Рисунок 33 – Линейная форма кинетических зависимостей при $j:t = 20$, $1/C_t$ – обратная величина концентрации фенола (л/моль), время t (мин)

В интервале температур от 293 до 323 К зависимость концентрации фенола от времени подчиняется уравнению реакции первого порядка $\ln \frac{c_0}{c_t} = \varphi(t)$, что показано на рисунке 34. Аппроксимирующие уравнения, значения констант скорости реакции и энергии активации показаны в таблице 25. Величина энергии активации определена по температурным зависимостям логарифма константы скорости реакции, показанными на рисунках 35 и 36.

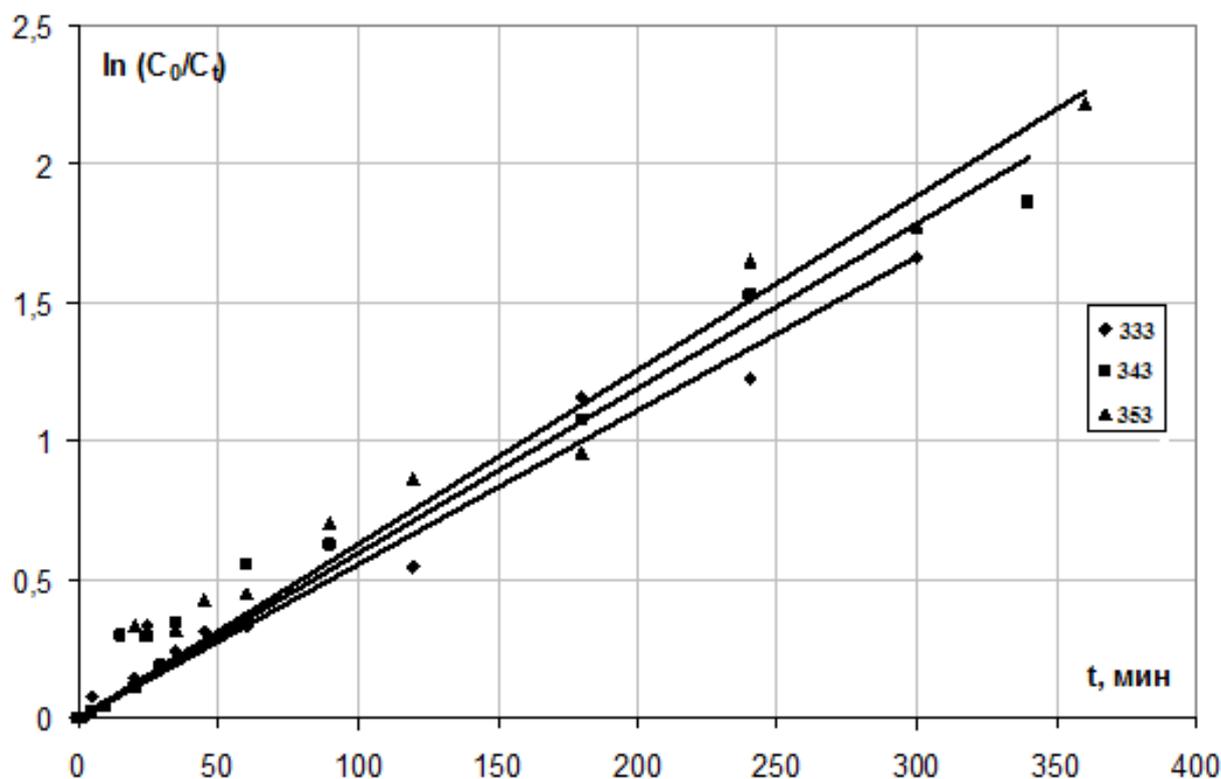


Рисунок 33 - Линейная форма кинетических зависимостей при ж:т = 20

Таблица 25 - Кинетические характеристики окисления фенола при ж:т = 20 мл/г

Т, К	Порядок реакции n	Аппроксимирующее уравнение	Константа скорости k	Ед. измер.	Е _а , кДж/моль
293	2	$1/C_t=0,314\tau + 57,48;$ $R^2=0,98$	0,314	моль/л·мин	42,0
303		$1/C_t=0,440\tau + 68,75;$ $R^2=0,95$	0,440		
318		$1/C_t=1,047\tau + 88,80;$ $R^2=0,98$	1,047		
323		$1/C_t=1,556\tau + 82,91;$ $R^2=0,98$	1,556		
333	1	$\ln(C_0/C_t)=0,0055\tau; R^2=0,97$	0,0055	мин ⁻¹	6,65
343		$\ln(C_0/C_t)=0,0060\tau; R^2=0,96$	0,0060		
353		$\ln(C_0/C_t)=0,0063\tau; R^2=0,97$	0,0063		

Зависимости $\ln k = \varphi(T^{-1})$, приведенные на рисунках 32 и 33, описываются линейными уравнениями.

При температурах от 293 до 323 К: $\ln k = -5052(T^{-1}) + 15,988$ ($R^2 = 0,98$);

При температурах от 333 до 353 К: $\ln k = -800,12(T^{-1}) - 2,795$ ($R^2 = 0,98$).

Значения энергий активации, вычисленные по угловым коэффициентам аппроксимирующих уравнений, приведены в таблице 25.

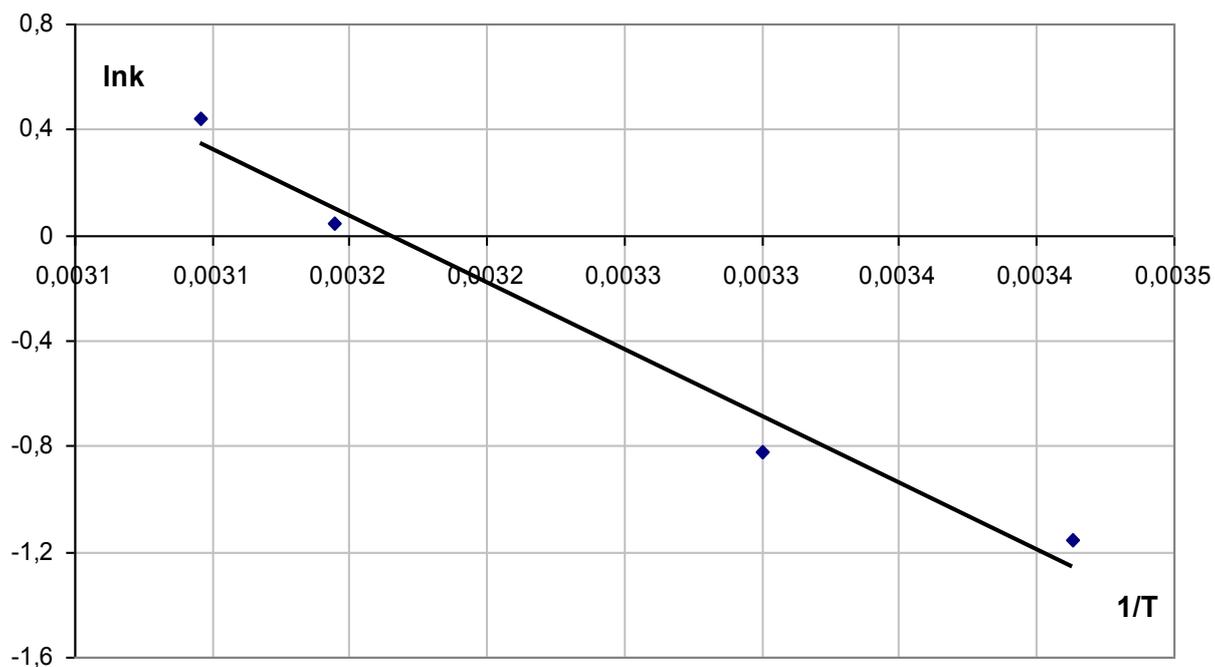


Рисунок 34 - Зависимость $\ln k = \varphi(T^{-1})$ в интервале температур от 293 до 323 К

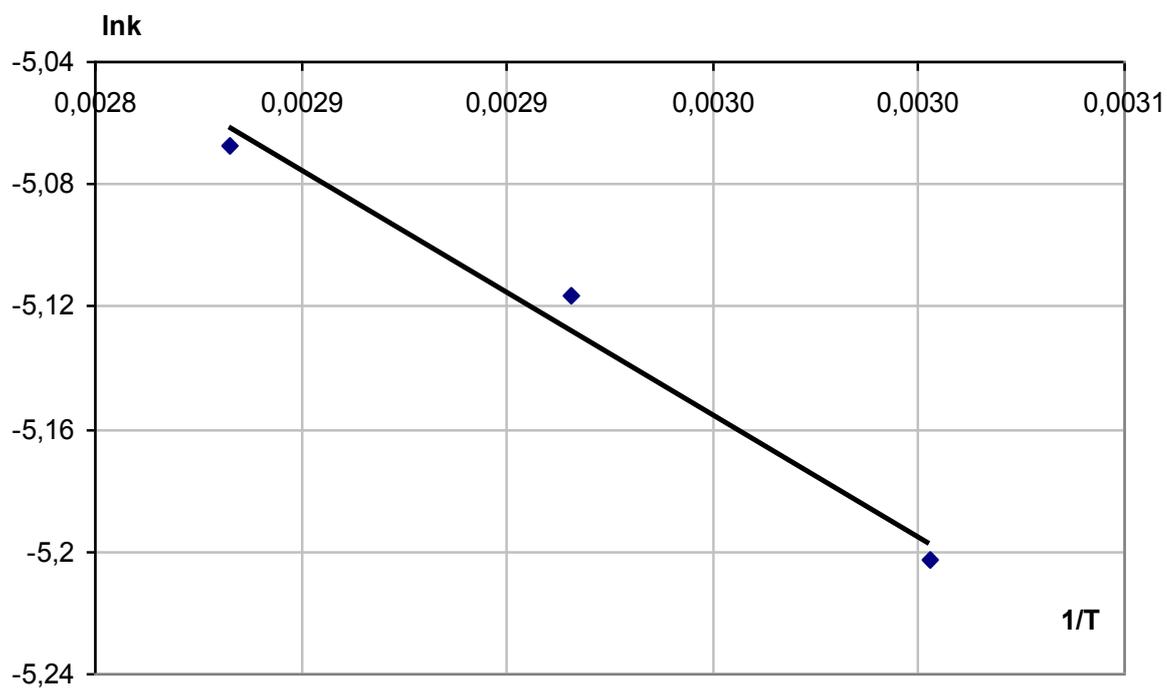


Рисунок 35 - Зависимость $\ln k = \varphi(T^{-1})$ в интервале температур от 333 до 353 К

Изменение формы кинетического уравнения, которому подчиняется реакция, при температурах от 323 до 333 К свидетельствует об изменении лимитирующей стадии реакции. В температурном диапазоне от 293 до 323 К

лимитирующей стадией является химическая реакция образования активированного комплекса на поверхности твердой фазы аналогично реакции окисления пирокатехина на поверхности бернессита [155]. Полученное значение энергии активации 42 кДж/моль несколько ниже значения $58,7 \pm 6,6 \text{ кДж/моль}$, определенного в работе [155], что можно объяснить образованием в случае пирокатехина активированного комплекса более сложного строения с координацией к атомам марганца двух функциональных групп. Различия в порядке реакции обусловлены тем, что восстановление марганца (IV) протекает до Mn^{2+} , имеющего устойчивую электронную конфигурацию $3d^5$. Марганец (3+), которому не хватает одного электрона до заполненного наполовину $3d$ -подуровня, неустойчив. Молекула пирокатехина отдает атому марганца (IV) два электрона, поэтому порядок поверхностно-химической реакции первый. В то же время для восстановления $\text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ требуются две молекулы фенола, что обуславливает бимолекулярность лимитирующей стадии и второй порядок реакции.

Природа лимитирующей стадии подтверждена исследованием зависимости концентрации фенола от времени при 318 К и отношении ж:т = 50 мл/г. Экспериментальные данные представлены в таблице 26, полученная зависимость приведена на рисунке 36, линейная форма которой в координатах $C^{-1} = \varphi(t)$ представлена на рисунке 35.

Таблица 26 - Зависимость концентрации фенола от времени при ж:т = 50 мл/г

τ , мин	С, моль/л	
	318 К	343 К
0	0,0141	0,0172
2	0,0139	0,0159
5	0,0136	0,0141
10	0,0132	0,0144
15	0,0129	0,0143
25	0,0127	0,0140
35	0,0125	0,0102
60	0,0121	0,0086
90	0,0100	0,0063
120	0,0089	0,0059
180	0,0078	0,0042
240	0,0063	0,0033
300	-	0,0028

τ , мин	С, моль/л	
	318 К	343 К
330	0,0043	-
360	-	0,0024

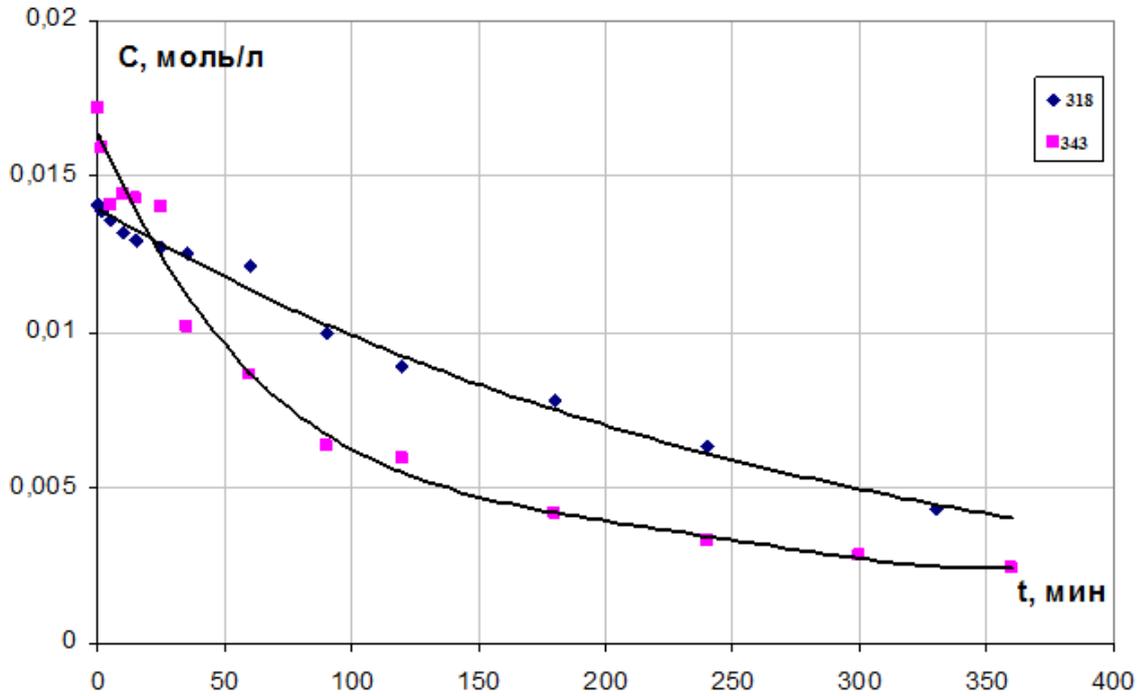


Рисунок 36 - Зависимость концентрации фенола от времени при ж:т = 50; С – концентрация фенола (моль/л), время t (мин)

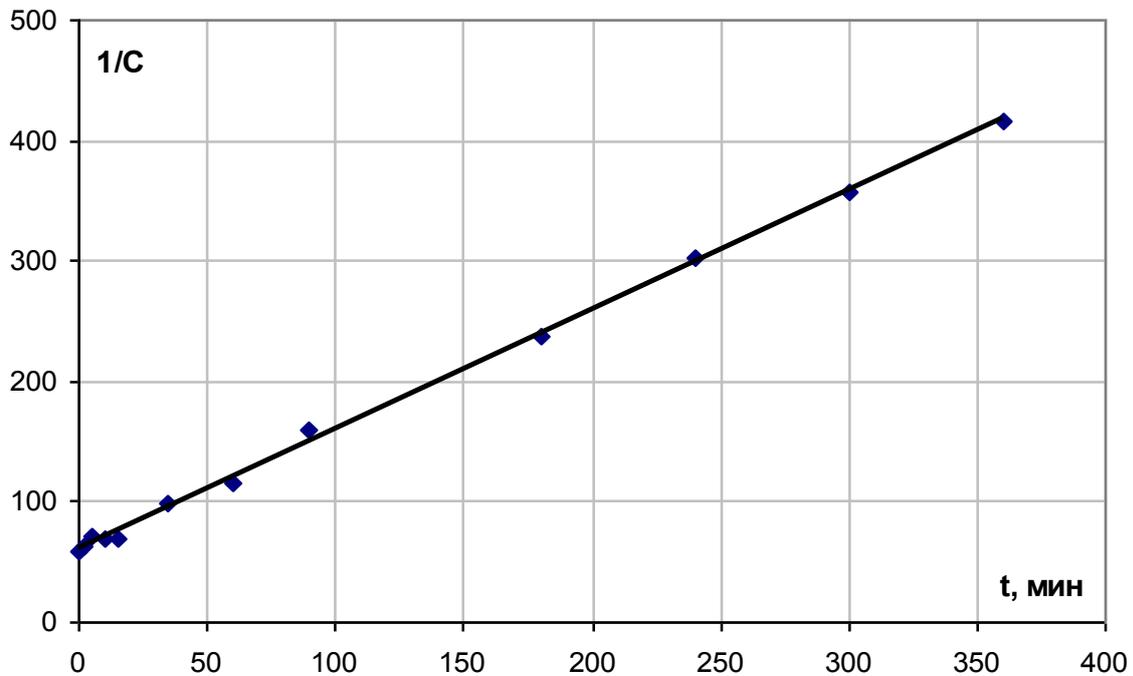


Рисунок 37 - Линейная форма кинетической зависимости при ж:т = 50, в координатах $1/C = \varphi(t)$

Линейная зависимость, показанная на рисунке 37, описывается уравнением:

$$1/C_t = 1,050t + 58,28$$

с фактором достоверности $R^2 = 0,99$, при температуре 318 К.

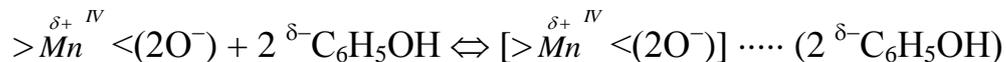
Значение константы скорости:

при ж:т = 50 мл/г $k_{318} = 1,050$ л/моль·мин

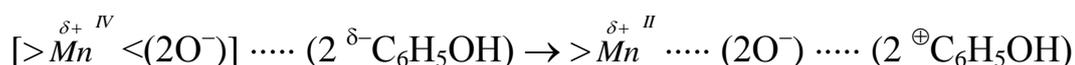
при ж:т = 20 мл/г $k_{318} = 1,047$ л/моль·мин.

Независимость константы скорости от соотношения ж:т является признаком того, что процесс протекает в кинетическом режиме, лимитирующей стадией является поверхностно-химическая реакция. По аналогии с работой [155] можно предположить следующий механизм реакции:

1. Образование активированного комплекса в результате взаимодействия атомов марганца (IV) с нуклеофильными центрами молекул фенола в пареположении к функциональной группе. Манганиольные группы диссоциированы, катионы водорода при $pH = 5,5 \pm 0,5$ в реакции не участвуют. Бимолекулярная по отношению к фенолу лимитирующая стадия реакции:



2. Перенос электронов – быстрая стадия реакции.



3. Распад активированного комплекса с образованием продуктов реакции. Mn^{2+} в раствор не переходит, остается на поверхности твердой фазы и в дальнейшем, согласно [156,157], окисляется растворенным кислородом до MnO_2 . Основным продуктом окисления, как показали аналитические исследования, является гидрохинон, до п-бензохинона окисляется менее 10 % фенола. $C \cdot 10^2$, моль/л



Суммарное уравнение реакции с учетом предварительного гидролиза поверхности и диссоциации манганиольных групп:



При повышении температуры скорость химической реакции быстро возрастает, и в интервале от 333 до 353 К процесс переходит в режим внешней диффузии. Лимитирующая стадия – стационарная конвективная диффузия молекул фенола в слое Нернста. В пользу такого предположения свидетельствуют первый порядок реакции и низкое значение энергии активации 6,65 кДж/моль. Выдвинутое предположение было подтверждено исследованием зависимости концентрации фенола от времени при 343 К и соотношении ж:т = 50 мл/г. Результаты эксперимента приведены в таблице 26, полученная зависимость представлена на рисунке 36 и на рисунке 38 в линейной форме в координатах

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = \varphi(t).$$

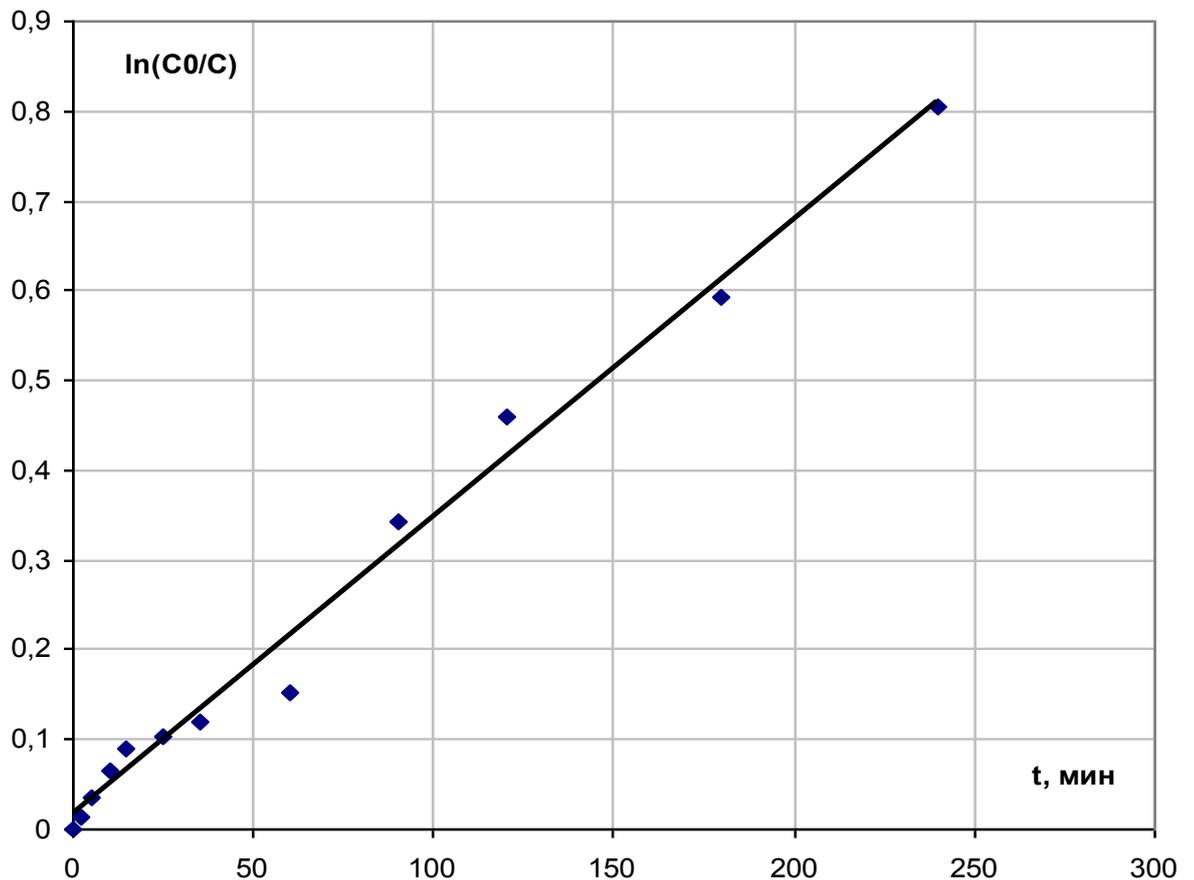


Рисунок 38 - Линейная форма кинетической зависимости при ж:т = 50 мл/г и температуре 343 К в координатах $\ln \frac{c_0}{c_t} = \varphi(t)$.

Линейная форма кинетических зависимостей описывается следующим уравнением:

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = 0,0035t \text{ с фактором достоверности } R^2 = 0,99.$$

Константа скорости:

$$\text{при ж:т} = 50 \text{ мл/г } k_{343} = 0,0035 \text{ мин}^{-1}$$

$$\text{при ж:т} = 20 \text{ мл/г } k_{343} = 0,0060 \text{ мин}^{-1}.$$

Зависимость константы скорости от отношения ж:т является характерным признаком внешнедиффузионного ограничения скорости реакции [153].

3.2 Кинетика окисления фенола железомарганцевыми конкрециями

Эксперименты проводили по методике описанной в главе 2. В таблице 27 и на рисунке 39 приведены полученные экспериментальные зависимости концентрации фенола от времени окисления на ЖМК при pH 5,5±0,5, соотношении ж:т = 20 мл/г и температурах 293, 303, 313, 323, 333, 343, 353 К [158].

Таблица 27 - Зависимость концентрации фенола от времени

t, мин	С, моль/л						
	293 К	303 К	313 К	323 К	333 К	343 К	353 К
0	0,0137	0,0152	0,0146	0,0129	0,0126	0,0128	0,0171
2	-	0,0149	-	0,0130	-	0,0127	0,0152
5	0,0131	0,0147	-	0,0115	-	0,0120	0,0140
10	0,0128	0,0141	0,0141	0,0117	0,0119	0,0112	0,0130
15	0,0129	0,0135	-	0,0099	-	0,0105	0,0108
20	-	-	0,0134	0,0107	0,0114	0,0109	0,0113
25	0,0114	0,0132	-	0,0104	0,0105	0,0094	0,0109
30	-	-	-	0,0094	-	0,0098	0,0098
35	0,0114	0,0128	0,0130	-	0,0104	0,0094	0,0105
45	-	-	-	-	0,0094	0,0081	0,0090
50	0,0107	-	-	-	-	-	-
60	-	0,0118	-	0,0080	0,0090	0,0081	0,0086
70	-	-	0,0104	-	-	-	-
90	-	0,0105	-	-	0,0088	-	0,0070
110	0,0097	-	0,0095	-	-	-	-
120	-	0,0096	-	0,0070	-	0,0063	-
130	0,0093	-	-	-	-	-	-
140	-	-	-	0,0065	-	-	-
150	0,0094	-	0,0080	-	-	-	-
160	-	-	-	0,0055	-	-	-
170	0,0082	-	-	-	-	-	-
180	-	0,0083	0,0071	-	0,0053	0,0058	-
200	0,0078	-	-	0,0063	-	-	-
210	-	-	0,0070	-	-	-	-

t, мин	C, моль/л						
	293 К	303 К	313 К	323 К	333 К	343 К	353 К
230	0,0070	-	-	0,0054	-	-	-
240	-	0,0071	-	-	-	-	-
300	0,0063	-	-	-	-	0,0036	-
320	-	-	-	-	-	0,0033	-

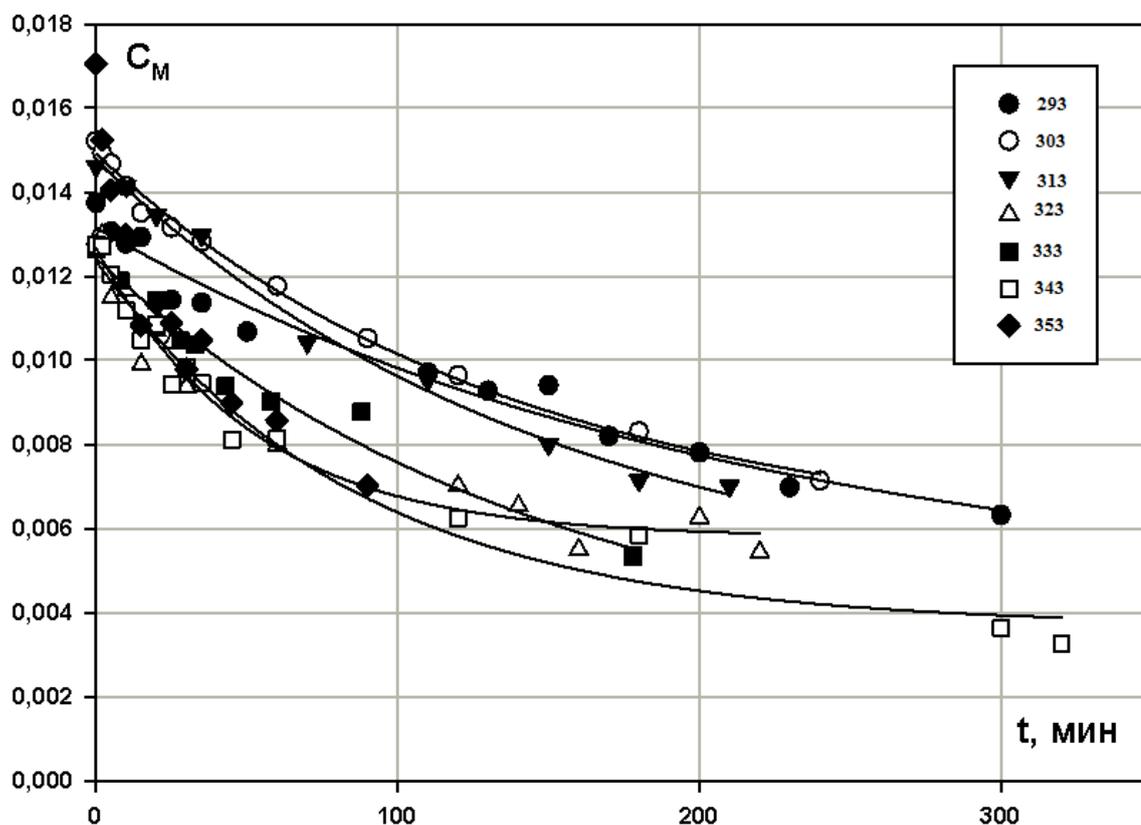


Рисунок 39 – Зависимость концентрации фенола от времени окисления, C_M – концентрация фенола, моль/л, время t (мин)

При обработке результатов в интервале температур от 293 до 353 К полученные зависимости описываются кинетическими уравнениями реакции второго порядка. Линейные зависимости обратных значений концентрации от времени представлены на рисунке 40. Аппроксимирующие уравнения и значения констант скорости, определенных по угловым коэффициентам, приведены в таблице 28.

Таблица 28 – Кинетические характеристики окисления фенола

№	T, К	Аппроксимирующее уравнение	Константа скорости k, моль/(л·мин)
1	293	$1/C\tau=0,271\tau+75,43; R^2=0,97$	0,271
2	303	$1/C\tau=0,301\tau+67,35; R^2=0,99$	0,301
3	313	$1/C\tau=0,378\tau+66,93; R^2=0,99$	0,378
4	323	$1/C\tau=0,465\tau+86,03; R^2=0,94$	0,465
5	333	$1/C\tau=0,583\tau+77,26; R^2=0,96$	0,583
6	343	$1/C\tau=0,652\tau+81,91; R^2=0,98$	0,652
7	353	$1/C\tau=0,864\tau+68,55; R^2=0,95$	0,864

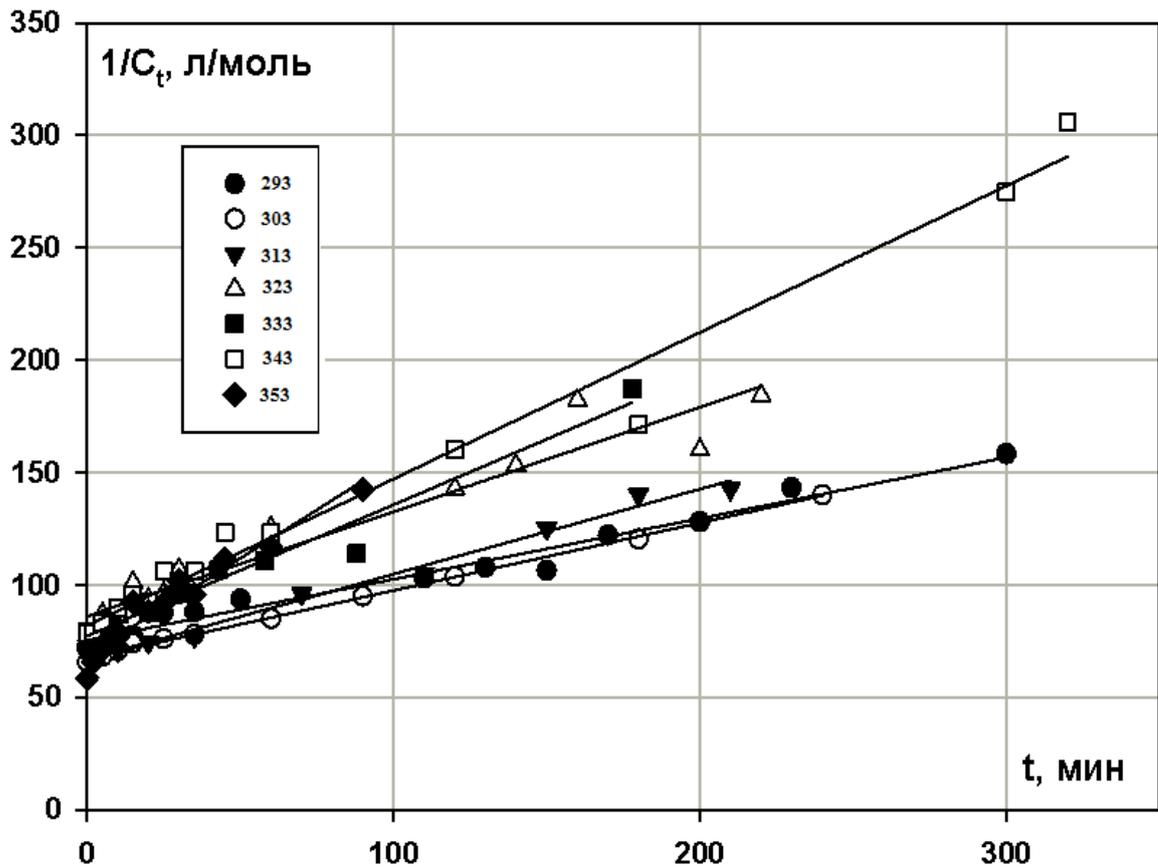


Рисунок 40 – Линейная форма кинетических зависимостей в температурном диапазоне от 293 до 353 К, $1/C_t$ – обратная величина концентрации фенола (л/моль), время t (мин)

Значение энергии активации, вычисленное по угловому коэффициенту линейной формы кинетических зависимостей, представленного на рисунке 41, составило 17,48 кДж/моль.

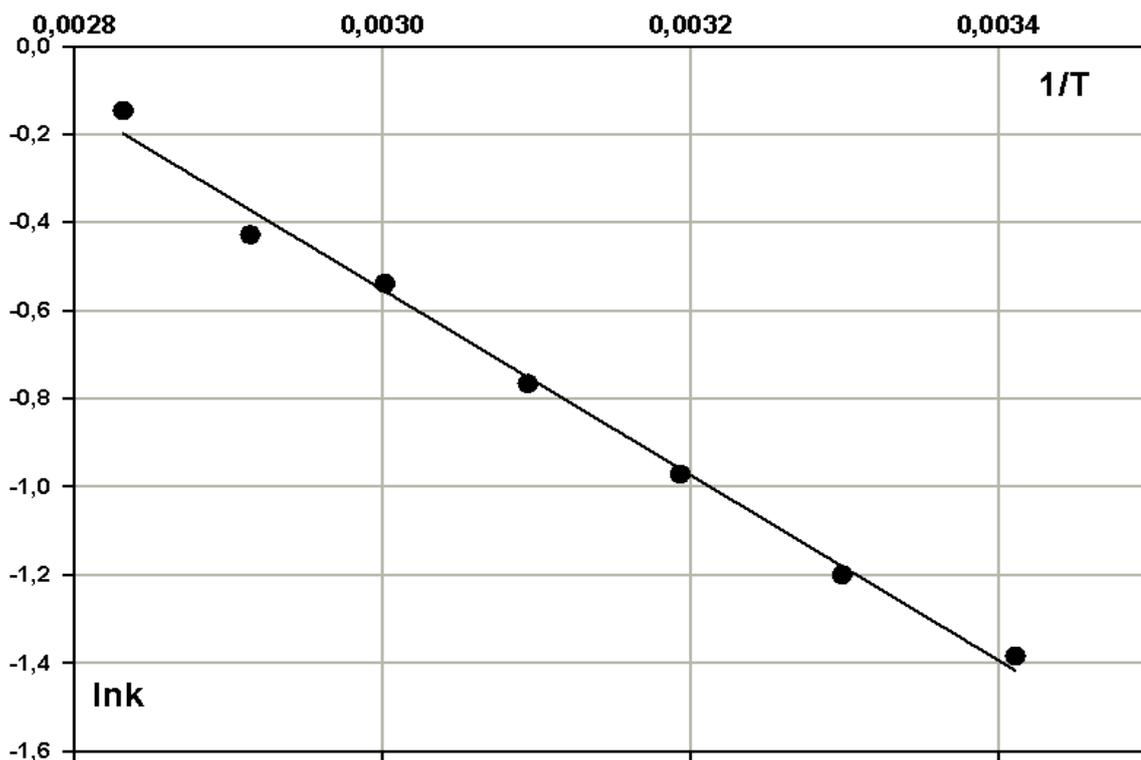


Рисунок 41 – Зависимость $\ln k = f(T^{-1})$ в интервале температур 293-353 К

По значению порядка реакции $n = 2$ и энергии активации 17,48 кДж/моль можно предположить, что при температурах от 293 до 353 К скорость процесса окисления лимитируется поверхностно-химической реакцией. Для подтверждения поверхностно-химической реакции проведен эксперимент при соотношении ж:т=50 мг/л. Экспериментальный факт независимости констант скорости реакции от различного соотношения фаз ж:т опровергает диффузионный режим процесса окисления.

Понижение энергии активации от 42,0 до 17,5 кДж/моль может объясняться каталитическим действием оксида железа (III), содержание которого соизмеримо с содержанием MnO_2 (таблица 21). Для подтверждения или опровержения данного предположения были проведены эксперименты по окислению фенола на поверхности чистого Fe_2O_3 и смеси оксидов: $Fe_2O_3 + MnO_2$ в мольном отношении 1:2, характерном для ЖМК, при отношении объема жидкой фазы к массе твердой ж:т = 20 мл/г и температуре 323 К.

Результаты эксперимента приведены в таблице 29 и на рисунке 42.

Таблица 29 - Зависимость концентрации фенола от времени окисления на поверхности Fe_2O_3 и смеси оксидов: $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2$ при температуре 323 К

t, мин	C, моль/л	
	Fe_2O_3	Fe_2O_3 и MnO_2
	323 К	323 К
0	0,0157	0,0155
2	0,0155	0,0151
5	0,0155	0,0149
10	0,0149	0,0137
15	0,0144	0,0126
20	0,0137	0,0099
25	0,0136	0,0111
30	0,0131	0,0094
35	0,0131	0,0094
45	0,0123	0,0086
60	0,0120	0,0090
90	0,0115	0,0064
120	0,0112	0,0066
180	0,0109	0,0070
240	0,0105	0,0062
300	0,0101	0,0040
315	0,0101	0,0034

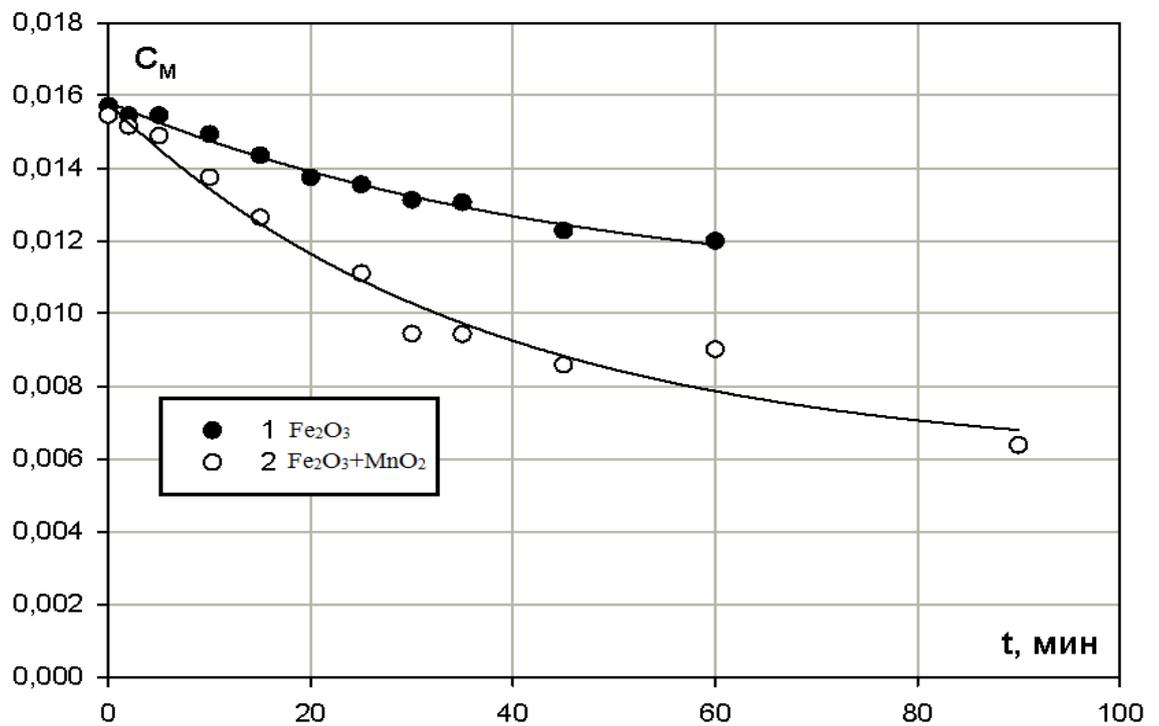


Рисунок 42 – Зависимость концентрации фенола от времени окисления при 323 К, C_M – концентрация фенола, моль/л, время t (мин)

Зависимости концентрации фенола от времени окисления на поверхности Fe_2O_3 и смеси оксидов: $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2$ описаны кинетическими уравнениями реакции второго порядка. На рисунке 43 представлены линейные зависимости обратных значений концентрации от времени. В таблице 30 приведены аппроксимирующие уравнения и константы скорости, определенные по угловым коэффициентам для Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2$ и из работы [153] для MnO_2 .

Таблица 30 – Кинетические характеристики окисления фенола на поверхности минералов при температуре 323 К

№	Окислители	Аппроксимирующие уравнения	Константа скорости k , моль/(л·мин)
1	Fe_2O_3	$1/C_\tau = 0,356\tau + 64,18; R^2=0,97$	0,356
2	$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2$	$1/C_\tau = 0,997\tau + 65,42; R^2=0,95$	0,997
3*	MnO_2	$1/C_\tau = 1,556\tau + 82,91; R^2=0,98$	1,556

*Уравнение аппроксимации и значение константы скорости при 323 К на поверхности MnO_2 определены в работе [153].

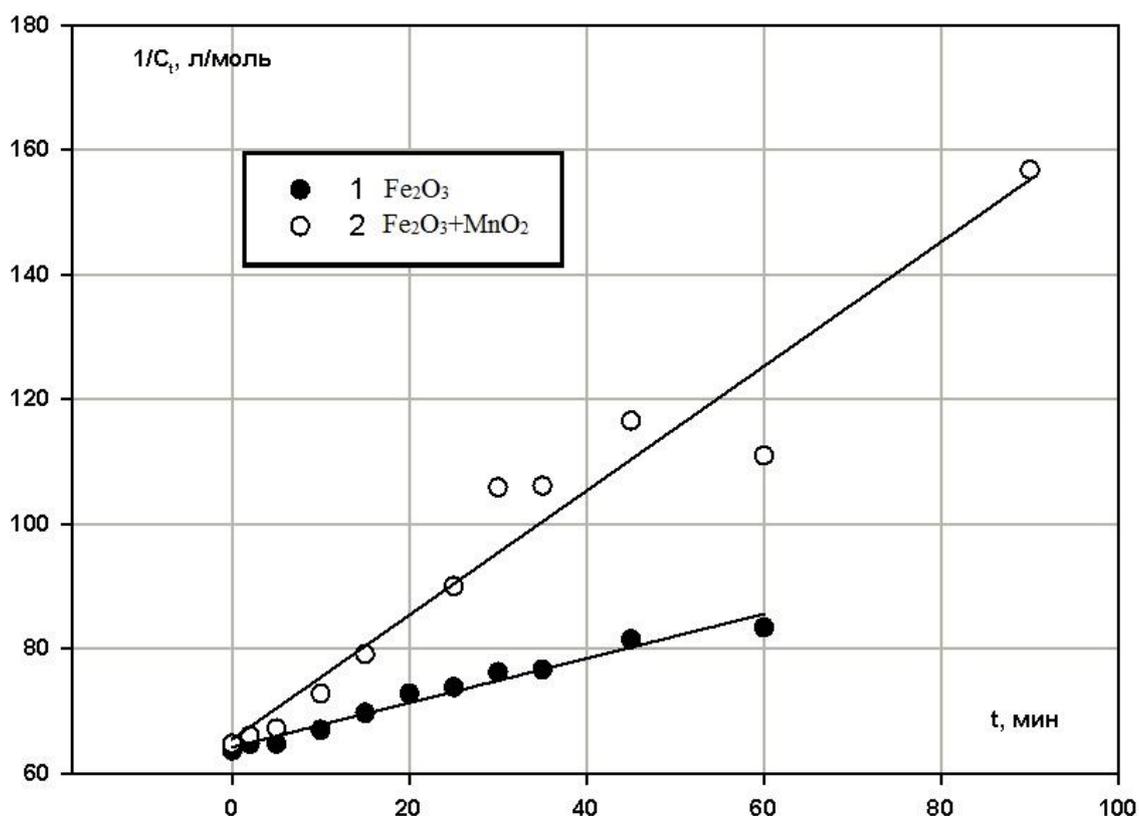


Рисунок 43 – Линейная форма кинетических зависимостей при температуре 323 К, $1/C_t$ – обратная величина концентрации фенола (л/моль), время t (мин)

В кинетике жидкофазного гетерогенного катализа существенную роль играет поверхностная концентрация катализатора, так как окисление фенола в жидкой фазе происходит на поверхности твердого катализатора. Поэтому для оценки истинных констант скорости процесса окисления были измерены величины удельной поверхности ЖМК, MnO_2 и Fe_2O_3 . Результаты определения удельной поверхности ЖМК, оксида железа (III) и оксида марганца (IV) приведены в таблице 31.

Таблица 31 – Величина удельной поверхности минералов

Минерал	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
ЖМК	35,39
MnO_2	40,34
Fe_2O_3	9,67

Так как скорость гетерогенно-каталитической и гетерогенной реакций относят к единице поверхности катализатора или к единице поверхности твердой фазы, то истинные константы скорости процесса окисления $k_{ист}$ связаны с константами, определенными в эксперименте $k_{эксп}$, соотношением:

$$k_{ист} = \frac{k_{эксп}}{C_{нов}} \quad (4)$$

,где $C_{нов}$ - поверхностная концентрация твердой фазы ($\text{моль}/\text{м}^2$), рассчитанная по формуле:

$$C_{нов} = \frac{1}{S_{уд} \cdot M} \quad (5)$$

,где M – молярная масса MnO_2 или Fe_2O_3 .

Рассчитанные значения $k_{ист}$ для процесса окисления при температуре 323 К на поверхности отдельных оксидов Fe_2O_3 или MnO_2 составили $4,94 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ и, соответственно, $5,46 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

При исследовании процесса на поверхности смеси оксидов: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ (в мольном отношении 1:2) значение экспериментальной константы скорости процесса $0,997 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{мин})$, совпадает в пределах погрешности с значением вычисленным по отдельным экспериментальным константам скорости реакции на

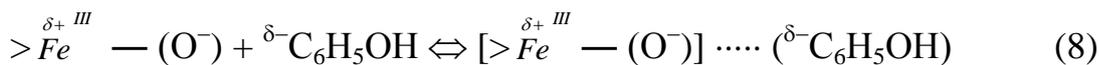
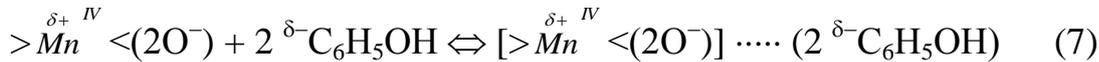
поверхности MnO_2 и Fe_2O_3 с учетом мольных долей оксидов ω в смеси, и равным 1,160 моль/(л·мин):

$$k_{\text{эксн}}(MnO_2 \text{ или } Fe_2O_3) = k_{\text{эксн}}(MnO_2) \cdot \omega + k_{\text{эксн}}(Fe_2O_3) \cdot \omega \quad (6)$$

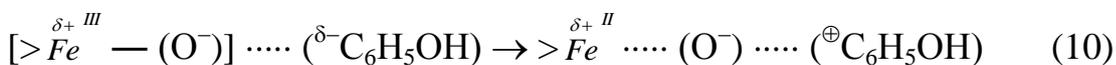
По рассчитанным значения $k_{\text{исч}}$ при температуре 323 К на поверхности отдельных оксидов Fe_2O_3 и MnO_2 с учетом мольного отношения 1:2, вычислено значение $k_{\text{эксн}}$, равное 0,427 моль/(л·мин) и совпадающее со значением 0,465 моль/(л·мин) в процессе окисления на поверхности ЖМК.

Таким образом, процесс окисления фенолов на ЖМК по сравнению с окислением на пиролюзите протекает с более низкими скоростями, что объясняется понижением, собственно, концентрации MnO_2 в ЖМК. Однако присутствие оксида железа (III) в ЖМК вносит вклад в значение константы скорости поверхностно-химической реакции и существенно понижает активационный барьер.

Хемосорбция двухатомных и более сложных молекул происходит молекулярно или диссоциативно. Молекулярная хемосорбция протекает с сохранением связей в адсорбируемой молекуле и обуславливается координационным взаимодействием адсорбата и адсорбента:

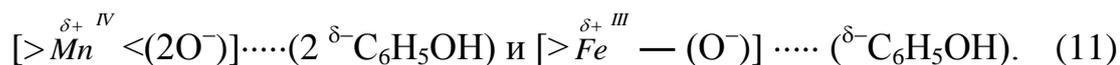


Особенностью молекулярной хемосорбции является также низкое значение энергии активации, что и показывает эксперимент по окислению фенола на поверхности ЖМК. Взаимодействие заряженных форм кислорода в оксидах металлов с окисляемым веществом сопровождается переходом электрона к катализатору:



Наличие электронных переходов при промежуточном взаимодействии объясняет исключительную роль соединений переходных металлов как

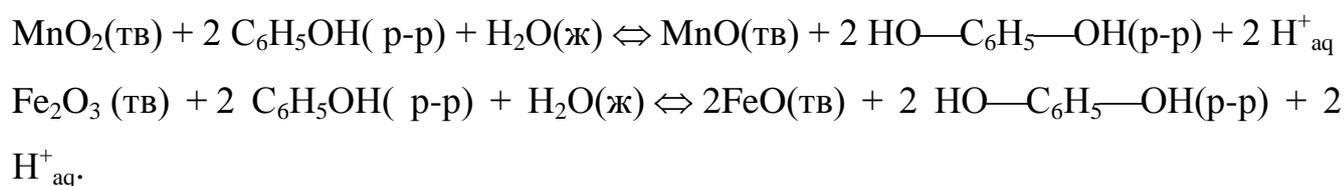
катализаторов реакций окисления. Высокая каталитическая активность соединений *d*-переходных металлов обусловлена сравнительно небольшой энергией валентных изменений их ионов, что облегчает электронные переходы, существенную роль играет также способность к образованию координационных соединений. Перенос электронов является быстрой стадией процесса окисления. Лимитировать процесс будет хемомолекулярная сорбция (реакции 3, 4) и устойчивость активированных комплексов:



Активированный комплекс с оксидом железа менее прочен. Это утверждение основывается на более низком значении энергии связи железо-кислород по сравнению с энергией связи марганец-кислород [159]. Энергия активации десорбции кислорода является суммой значений энергий связей металл-кислород и энергий активации адсорбции кислорода, значения которых для оксидов железа и марганца сопоставимы.

Распад активированных комплексов не приводит к образованию катионов Mn^{2+} и Fe^{2+} в растворе, о чем свидетельствуют результаты рентгенофлуоресцентного анализа растворов. Очевидно, Mn^{2+} и Fe^{2+} остаются на поверхности твердой фазы и в дальнейшем, согласно данным литературы, окисляются кислородом воздуха до оксидов FeO и MnO.

Суммарные уравнения реакций можно выразить следующим образом:



Каталитическая система, описанная в литературе [160], включает модифицированный активированный уголь. В ходе жидкофазного окисления в кипящем слое на данном катализаторе наблюдалась высокая конверсия фенола порядка 98 %. Авторы связывают наблюдаемые результаты с действием железа в качестве агента, стабилизирующего переходное состояние окисляемых молекул фенола на поверхности. Каталитическая активность ЖМК отличается от свойств чистого MnO_2 и минералов с высоким его содержанием в силу присутствия

значительного количества железа (III), который также обладает каталитической активностью.

Динамическая обменная емкость (ПОЕ) и полная обменная емкость (ПДОЕ) используется для того, чтобы охарактеризовать динамические показатели сорбции. Полная емкость определенная в динамических условиях является важнейшим показателем эффективности сорбента в процессе очистки сточных вод от загрязнителей. Результаты эксперимента по определению ДОЕ и ПДОЕ представлен на рисунке 44.

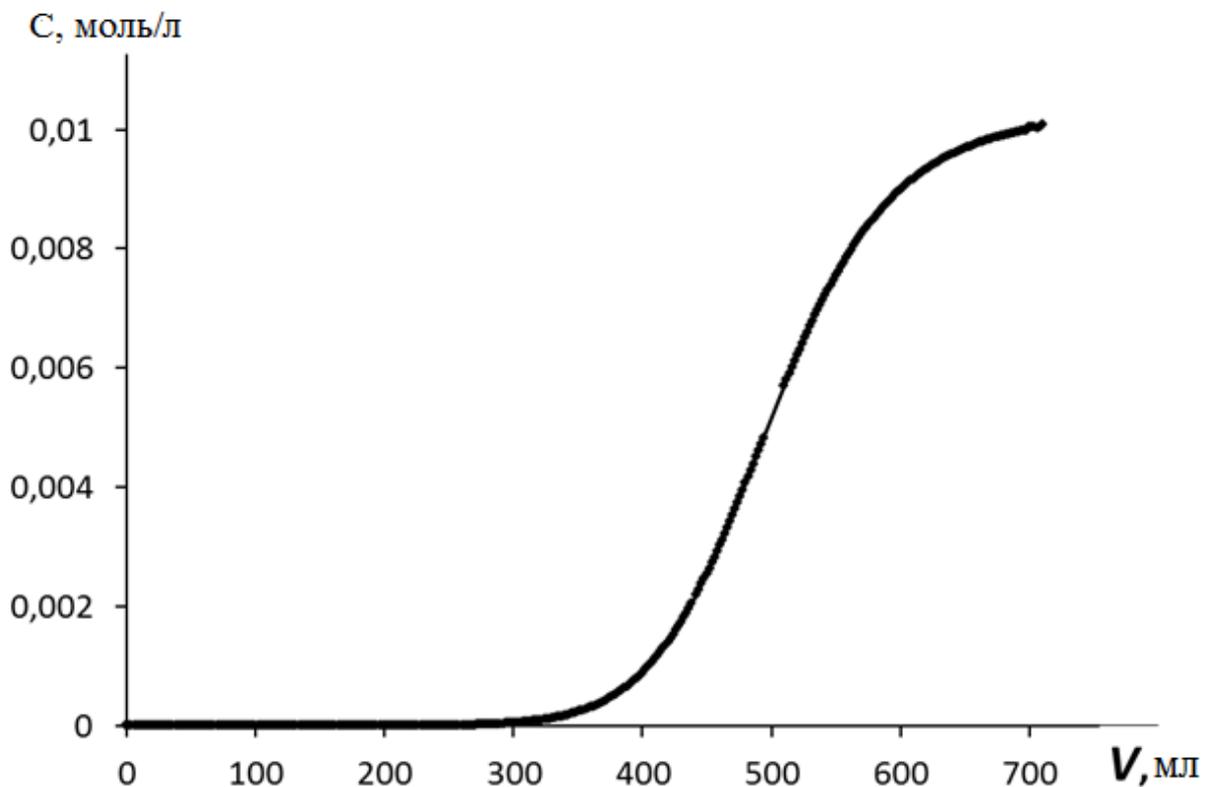


Рисунок 44 - Определение динамической обменной емкости до проскока и полной динамической обменной емкости.

Численные значения, полученные в ходе эксперимента для ДОЕ составило 0,2408 моль/кг, для ПДОЕ составило 0,2298 моль/кг.

3.3 Кинетика окисления гексацианоферрата (III) диоксидом марганца

С целью установления механизма взаимодействия цианистых соединений с MnO_2 , который проявляет выраженную окислительную функцию в составе ЖМК, была изучена кинетика окисления гексацианоферрата (III) оксидом марганца (IV)

в нейтральной среде [161]. Получены зависимости концентрации $K_3[Fe(CN)_6]$ от времени протекания реакции с оксидом марганца (IV) при температуре от 313 до 353 К (с шагом 10 К) по методике описанной в разделе 2..

Результаты эксперимента представлены в таблице 32, а также на рисунках 43 и 44.

Таблица 32 - Зависимости концентрации $K_3[Fe(CN)_6]$ от времени.

Время, мин.	Концентрация, моль/л				
	313 К	323 К	333 К	343 К	353 К
0	0,00242	0,00248	0,00251	0,00221	0,00221
2	-	0,00242	0,00237	0,00217	-
5	0,00231	0,00224	-	0,00201	-
10	0,00224	0,00221	0,00221	0,00193	0,00214
15	0,00217	0,00213	0,00198	0,00182	0,00198
20	0,00203	0,00203	0,00194	0,00163	-
25	0,00193	0,00190	0,00189	0,00158	0,00167
30	0,00190	0,00177	0,00173	0,00147	0,00151
35	0,00188	0,00165	0,00160	0,00134	0,00136
45	0,00179	0,00160	0,00150	0,00111	0,00129
60	0,00173	0,00151	0,00129	0,00097	0,00093
90	-	0,00132	0,00105	0,00084	0,00083
120	0,00135	0,00114	-	0,00067	0,00070

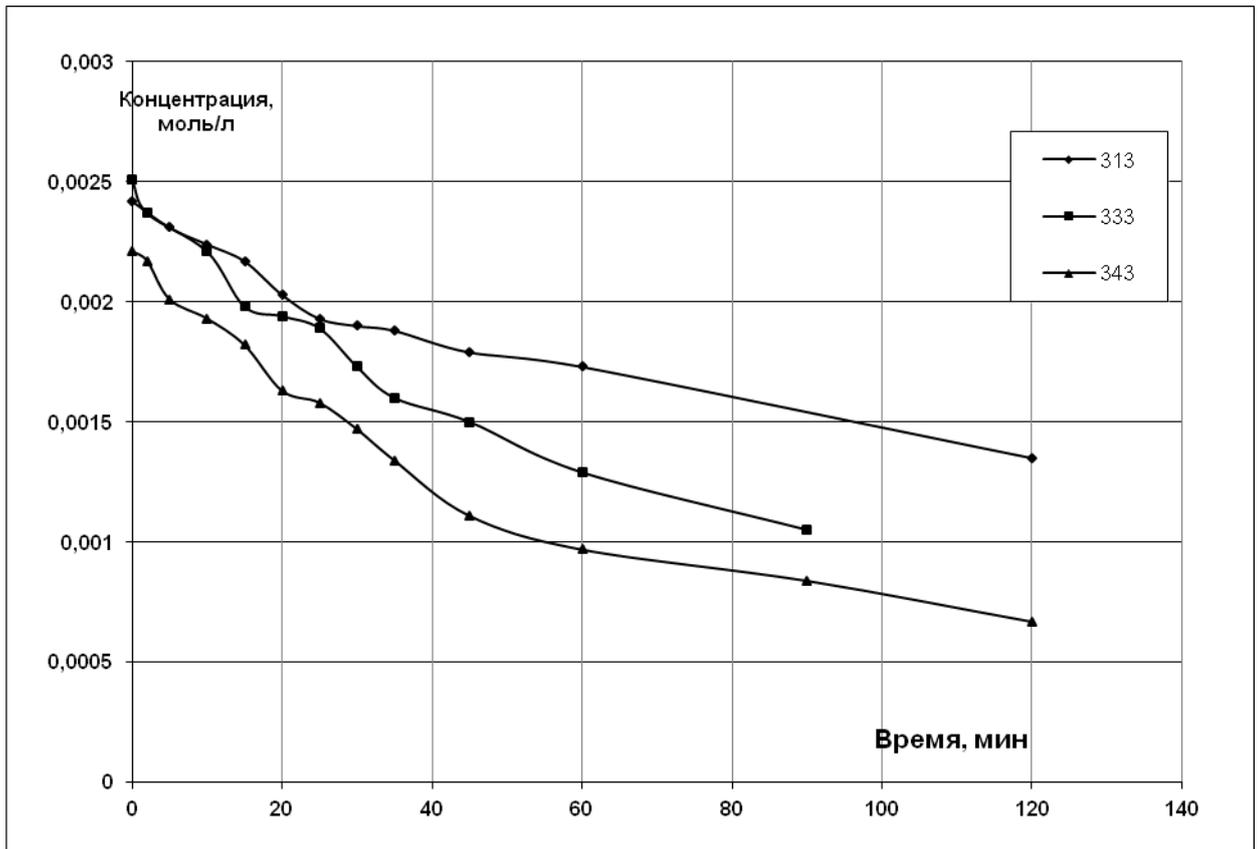


Рисунок 45 - Зависимости концентрации $K_3[Fe(CN)_6]$ от времени

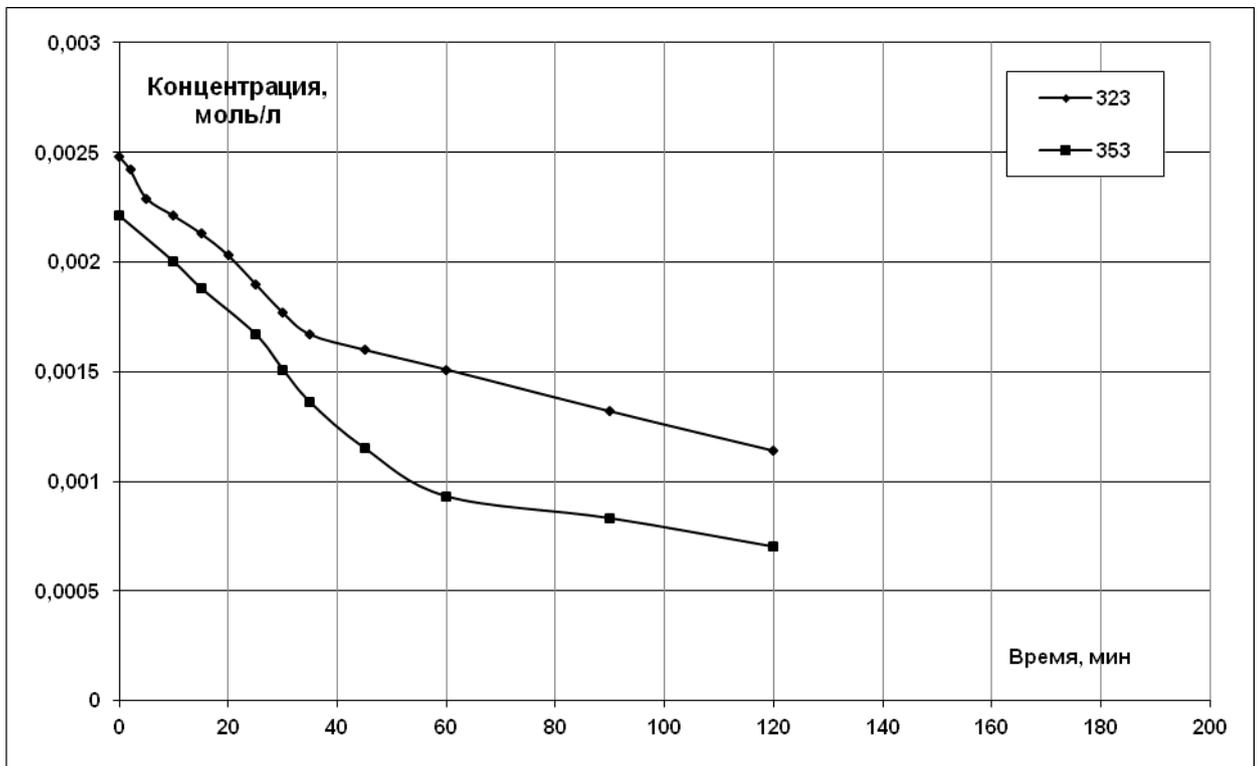


Рисунок 46 - Зависимости концентрации $K_3[Fe(CN)_6]$ от времени протекания эксперимента.

Полученные зависимости, приведенные на рисунке 47 аппроксимируются кинетическим уравнением второго порядка:

$$1/C = 1/C_0 + k\tau \quad (14)$$

Эмпирические уравнения, описывающие зависимости на рисунке 45 и значения констант скорости реакции приведены в таблице 33. По данным таблицы 33 получена зависимость логарифма константы скорости реакции от температуры, показанная на рисунке 46. Линейная зависимость рисунков 43-44, описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\ln k = -3353,2 \tau + 11,829 \quad (15)$$

с фактором достоверности $R^2 = 0,97$.

По значению углового коэффициента была рассчитана энергия активации, равная 27,82 кДж/моль.

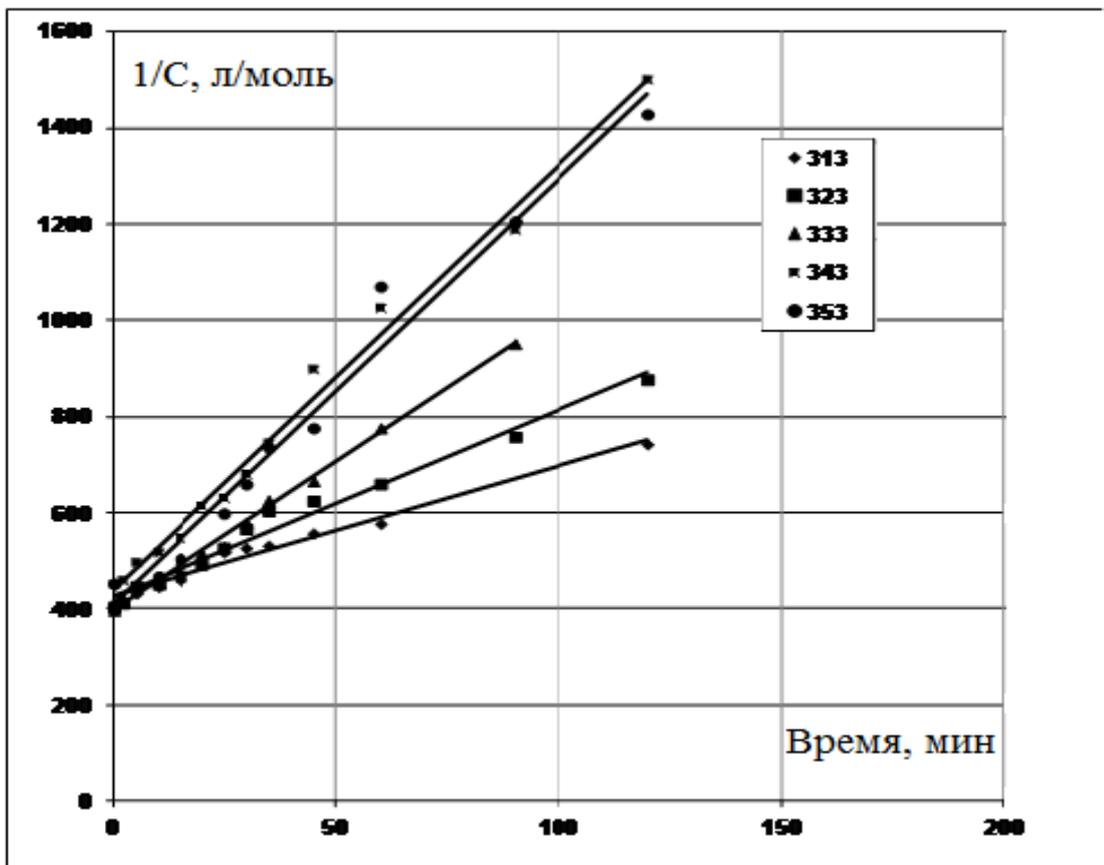


Рисунок 47 - Линейные зависимости обратных величин концентрации $K_3[Fe(CN)_6]$ от времени опыта

Таблица 33 – Аппроксимирующие уравнения зависимостей $1/C = \varphi(\tau)$ и константы скорости.

T, К	Аппроксимирующие уравнения	R ²	k, л/моль·мин
313	$1/C = 2,930 \tau + 412,6$	0,96	2,930
323	$1/C = 4,192 \tau + 403,9$	0,97	4,192
333	$1/C = 6,162 \tau + 398,0$	0,995	6,162
343	$1/C = 8,662 \tau + 452,3$	0,99	8,662
353	$1/C = 9,219 \tau + 453,5$	0,98	9,219

С учетом значений углового коэффициента и линейного члена уравнения 15 получено эмпирическое уравнение, описывающее окисление цианидов на поверхности MnO₂ в интервале температур от 313 до 353

$$w_{CN} = 132310,3 \cdot e^{3353,2/T} \cdot c^2 \quad (16)$$

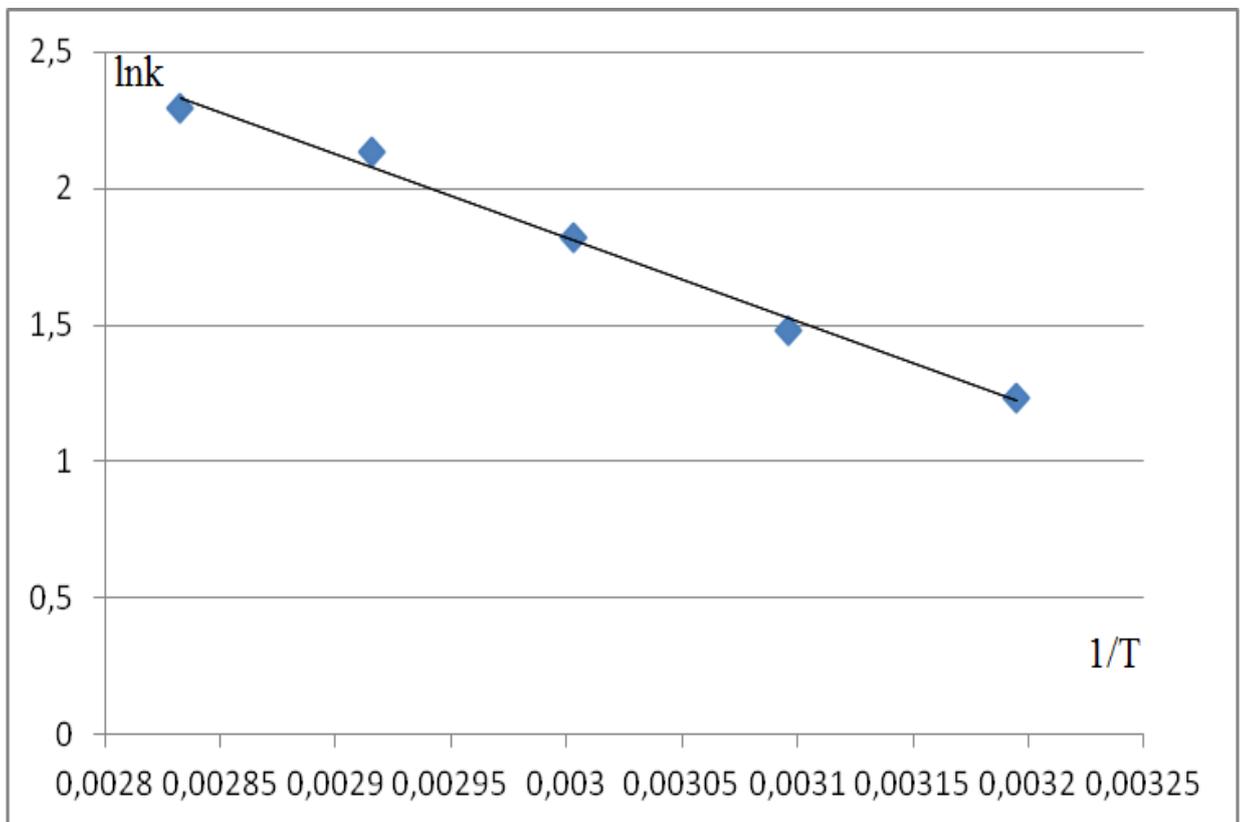
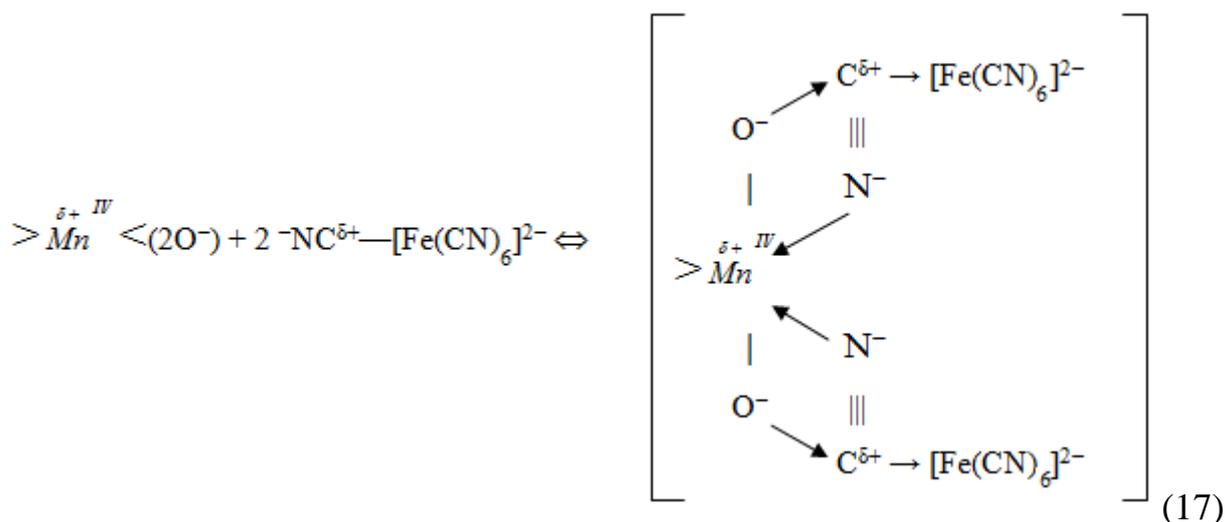


Рисунок 48 - Зависимость логарифма константы скорости от обратной величины температуры

Протекание реакции в кинетическом режиме позволяет предположить, что лимитирующая стадия – поверхностно-химическая реакция, протекающая по следующему механизму:

1. Образование активированного комплекса в результате взаимодействия атомов марганца (IV) с отрицательно заряженными атомами азота, принадлежащих двум анионам гексацианоферрата (III). Между анионами кислорода диссоциированных манганиольных групп и атомами углерода, которые в цианидах имеют дробный положительный заряд, завязываются связи в активированном комплексе. Манганиольные группы в нейтральной среде диссоциированы, $pK_1 = 3,4$ и $pK_2 = 5,0$. Расстояния Mn – O равны 188 пм, а длина связи C – N составляет 115 пм, таким образом стерических препятствий для образования активированного комплекса не наблюдается. Бимолекулярная по отношению к гексацианоферрату (III) лимитирующая стадия реакции может быть отображена следующим уравнением:



2. Перенос электронов от атомов азота цианидной группы к атому марганца – быстрая стадия реакции.

3. В следствии распада аивированного комплекса, образуются такие продукты реакции: MnO, NCO⁻ и [Fe(CN)₆]²⁻. MnO гидролизуеться до Mn(OH)₂.

Суммарное уравнение реакции:



Образующийся цианат неустойчив и разлагается на углекислоту, аммиак или азот. Гидроксид марганца окисляется растворенным кислородом по реакции:





Последняя реакция протекает медленно, о чем свидетельствует незначительное повышение рН в ходе опытов.

В проведенных экспериментах при исходной концентрации гексацианоферрата (III) калия $2,4 \cdot 10^{-3} \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л значение рН изменялось от $7,0 \pm 0,2$ до $11,0 \pm 0,2$, что соответствует образованию 0,2 моль гидроксильных ионов на 1 моль окисленного цианида или восстановленного марганца.

3.4 Кинетика окисления гексацианоферрата (III) железомарганцевыми конкрециями

Кинетика окисления гексацианоферрата (III) ЖМК изучена в нейтральной среде [151]. В ходе опытов значение рН повышалось до $11,0 \pm 0,2$ вследствие протекания реакций:

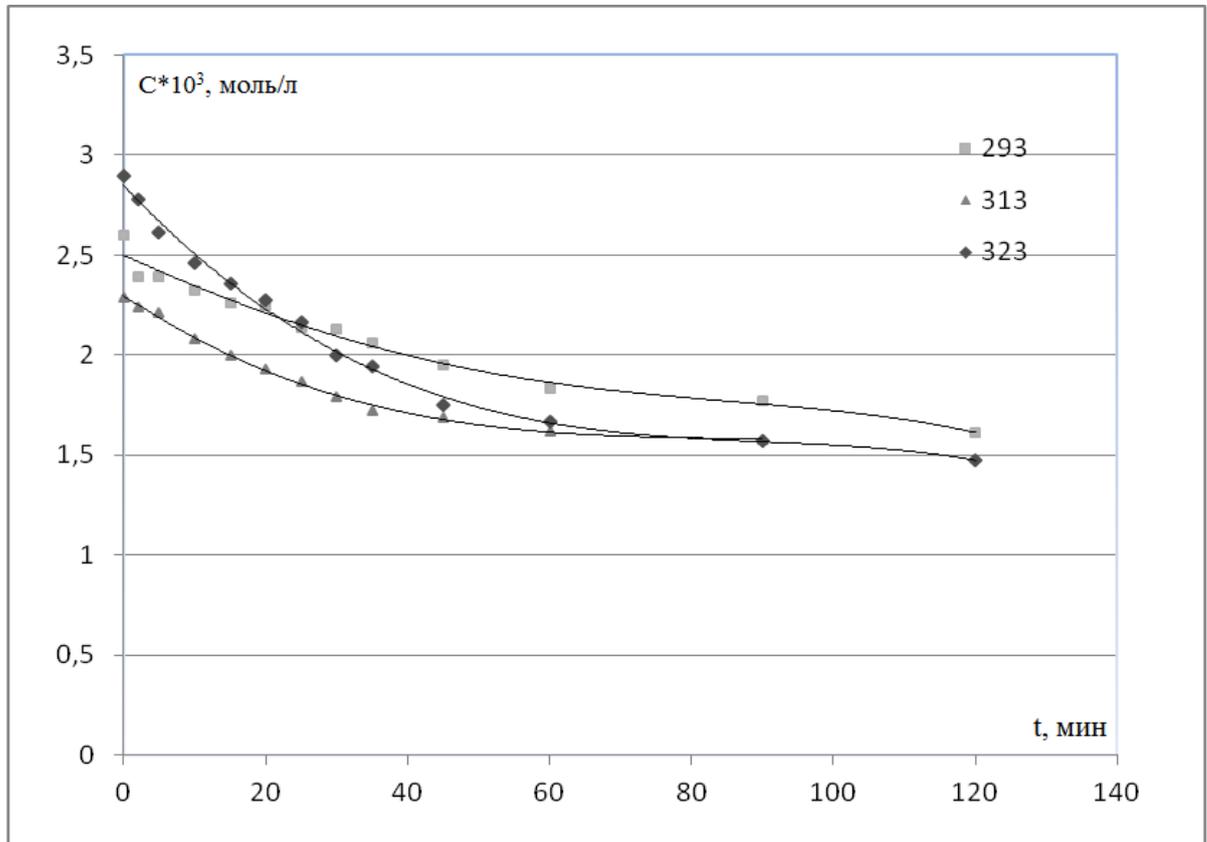


Последняя реакция протекает медленно, возрастание рН в проведенных экспериментах соответствовало образованию 0,2 моль гидроксильных ионов на 1 моль окисленного цианида или восстановленного марганца. Ход эксперимента описывается в п.п.2.

Полученные, в ходе экспериментов, зависимости концентрации $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ от времени протекания реакции с ЖМК при температуре от 293 до 353 К (с шагом 10 К) представлены в таблице 34 и на рисунках 49 и 50.

Таблица 35 - Зависимости концентрации $K_3[Fe(CN)_6]$ от времени при ж/т 20.

Время, мин.	Концентрация, 10^3 моль/л					
	293 К	313 К	323 К	333 К	343 К	353 К
0	2,600	2,290	2,898	2,576	2,292	2,286
2	2,390	-	2,777	2,563	2,241	-
5	2,390	2,210	2,611	2,429	2,212	2,213
10	2,320	2,080	2,458	2,285	2,043	2,044
15	2,260	2,000	2,355	2,209	1,931	1,926
20	2,250	1,930	2,273	2,033	1,861	1,830
25	2,140	-	2,167	1,871	1,682	1,661
30	2,130	1,790	2,002	1,666	1,558	1,472
35	2,060	1,720	1,941	1,577	1,443	1,348
45	1,950	1,690	1,752	1,363	1,258	1,160
60	1,830	1,620	1,666	1,284	1,118	1,045
90	1,770	1,58	1,571	1,178	1,115	1,00
120	1,610	1,49	1,473	1,056	1,005	0,98

Рисунок 49 - Зависимость концентрации $K_3[Fe(CN)_6]$ от времени при ж/т 20

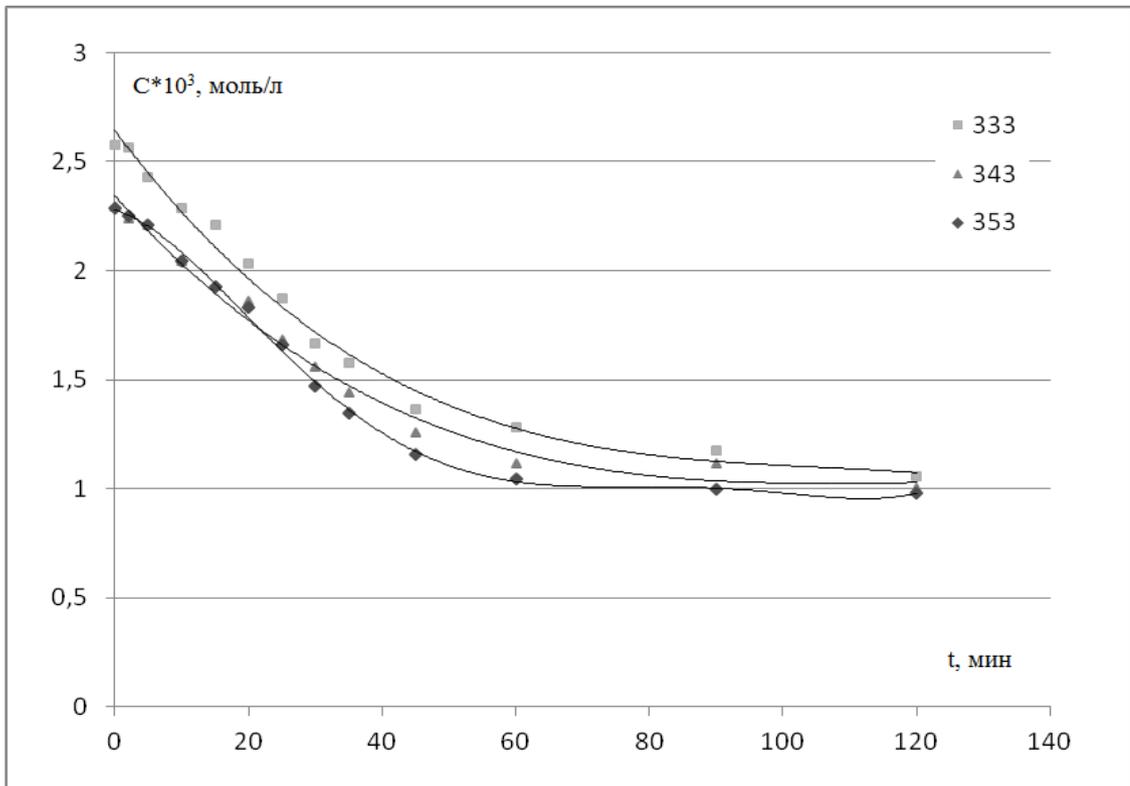


Рисунок 50 - Зависимость концентрации $K_3[Fe(CN)_6]$ от времени при ж/т 20

Для установления влияния на скорость процесса отношения ж:т, была изучена кинетика окисления гексацианоферрата (III) на ЖМК с отношением ж:т=50. В таблице 35 и на рисунке 51 приведены кинетические зависимости, полученные при отношении ж:т = 50.

Таблица 35 - Зависимости концентрации $K_3[Fe(CN)_6]$ от времени при ж/т 50.

Время, мин.	Концентрация, 10^3 моль/л		
	293 К	323 К	333 К
0	2,254	2,430	2,391
2	2,194	2,392	2,387
5	2,108	-	2,292
10	1,974	2,258	2,209
15	2,101	2,066	1,985
20	2,009	1,974	1,928
25	1,98	1,891	1,826
30	1,948	1,747	1,619
35	1,868	1,651	1,567
45	1,83	1,606	1,382
60	1,654	1,479	1,258
90	1,619	1,423	1,089
120	1,383	1,402	0,977

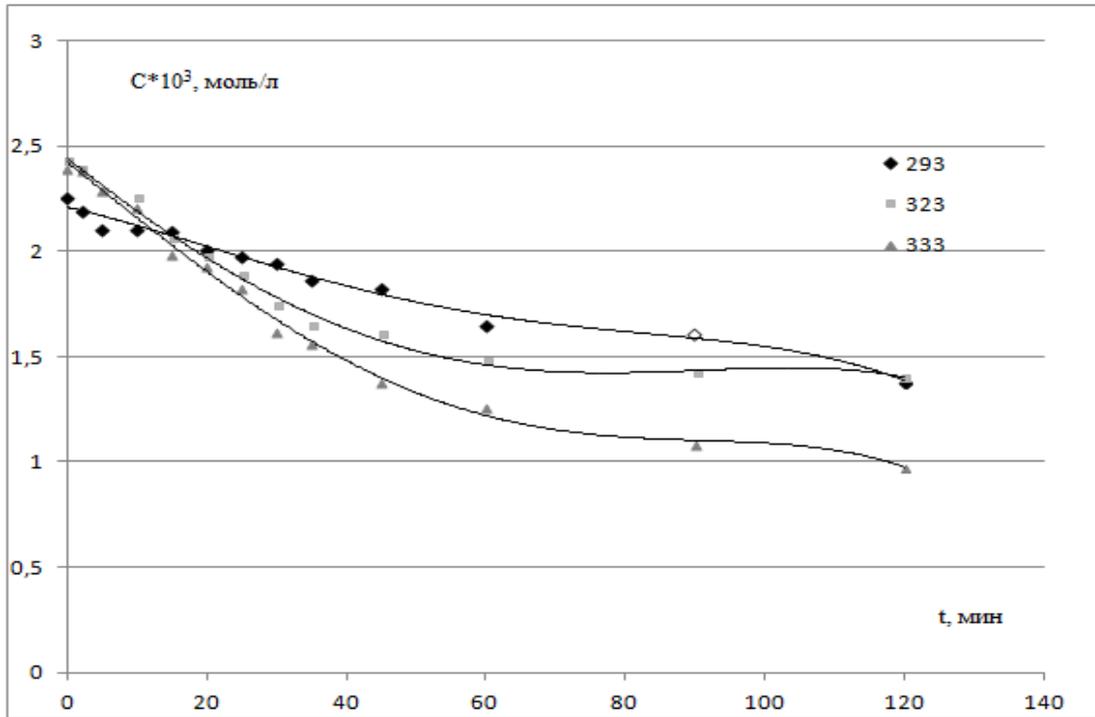


Рисунок 51 - Зависимость концентрации $K_3[Fe(CN)_6]$ от времени при ж/т = 50 и температурах от 293 до 333 К

Кинетические зависимости описываются уравнением реакции второго порядка $1/C = 1/C_0 + kt$. Линейные зависимости приведены на рисунках 50 – 52, а в таблице 36 представлены их уравнения с факторами достоверности и значения констант скорости, определенные по угловым коэффициентам.

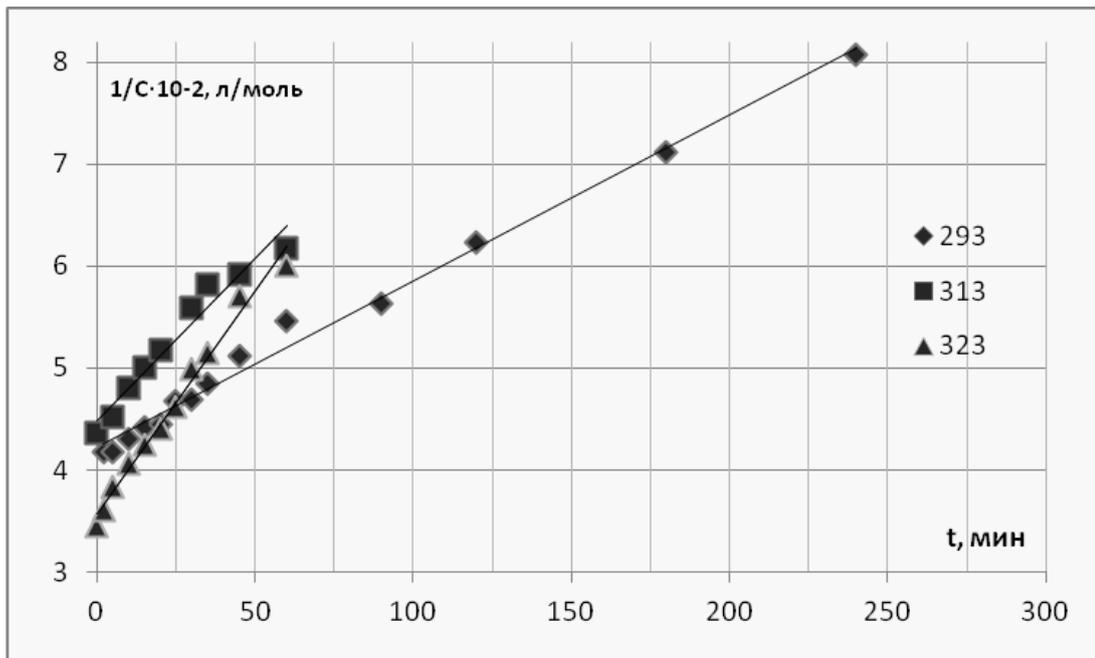


Рисунок 52 - Линейные зависимости обратных величин концентраций $K_3[Fe(CN)_6]$ от времени при ж/т = 20

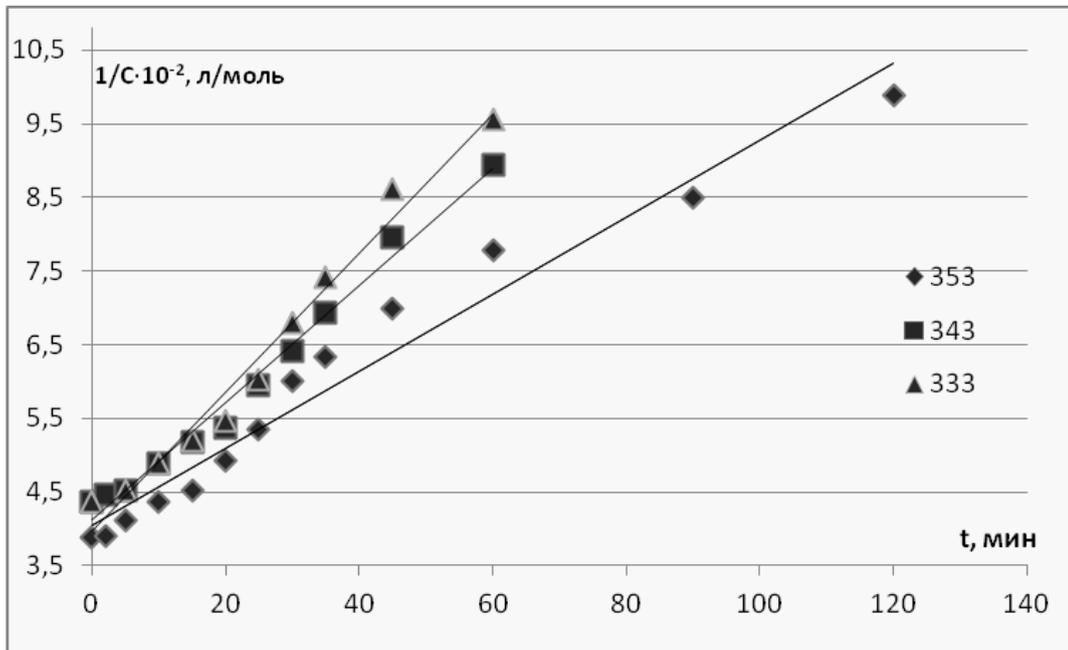


Рисунок 53 - Линейные зависимости обратных величин концентраций $K_3[Fe(CN)_6]$ от времени при $V/m = 20$

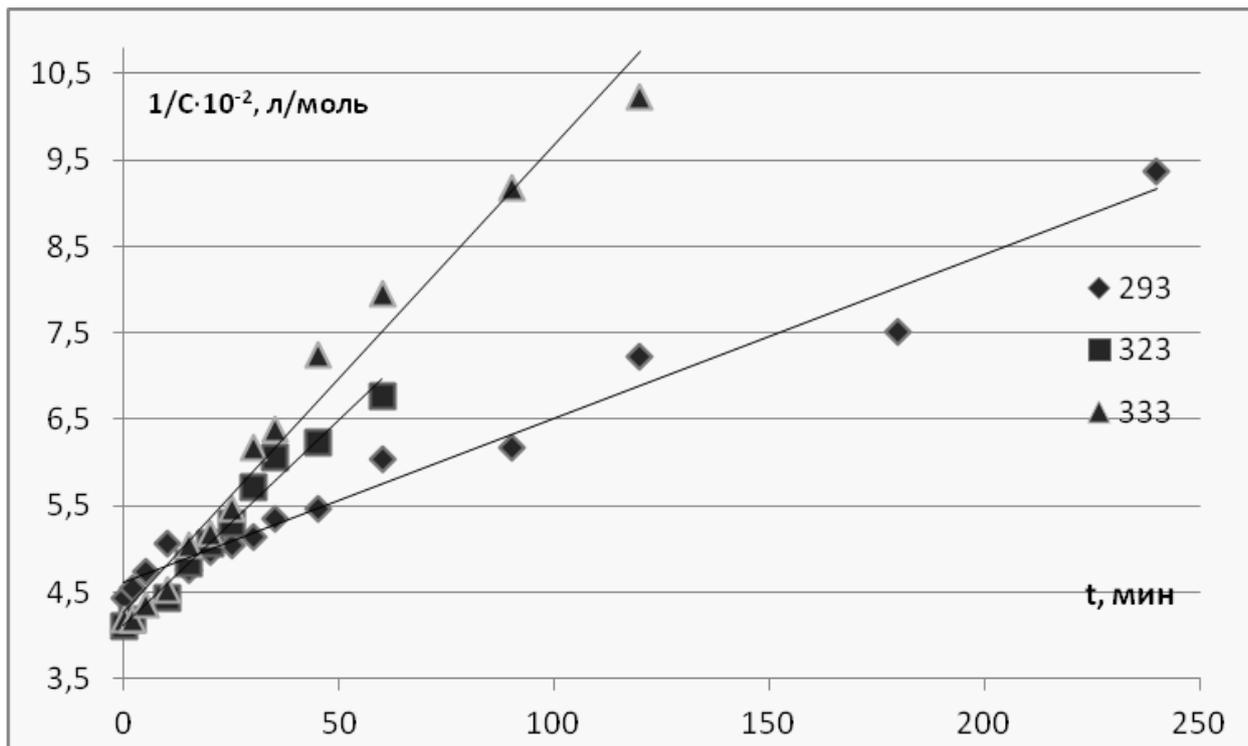


Рисунок 54 - Линейные зависимости обратных величин концентраций $K_3[Fe(CN)_6]$ от времени при $ж:т = 50$

Таблица 36 – Аппроксимирующие уравнения зависимостей $1/C = \varphi(\tau)$ и константы скорости

Т, К	ж:т, мл/г	Аппроксимирующие уравнения $1/C = \varphi(\tau)$	R^2	к, л/моль·мин ⁻¹
293	20	$1/C = 1,91 \tau + 3,840$	0,94	1,91
293	50	$1/C = 2,03 \tau + 4,437$	0,96	2,03
313	20	$1/C = 3,49 \tau + 4,367$	0,94	3,49
323	20	$1/C = 4,70 \tau + 3,451$	0,98	4,70
323	50	$1/C = 4,75 \tau + 4,115$	0,98	4,75
333	20	$1/C = 5,50 \tau + 3,882$	0,95	5,50
333	50	$1/C = 5,50 \tau + 4,182$	0,98	5,50
343	20	$1/C = 7,29 \tau + 4,364$	0,97	7,29
353	20	$1/C = 8,36 \tau + 4,374$	0,96	8,36

Из таблицы 36 следует, что при температурах 293, 323 и 333 К константы скорости окисления $K_3[Fe(CN)_6]$ на поверхности ЖМК при отношениях Ж:Т, равных 20 и 50, совпали в пределах погрешности определения. Второй порядок реакции и независимость константы скорости от отношения Ж:Т, а также от числа оборотов мешалки, свидетельствуют о протекании процесса в кинетическом режиме. Рисунок 55 иллюстрирует зависимость логарифма константы скорости от обратной величины температуры, которая описывается уравнением:

$$1/C = -2567 \tau + 9,440 \text{ с фактором достоверности } R^2 = 0,99.$$

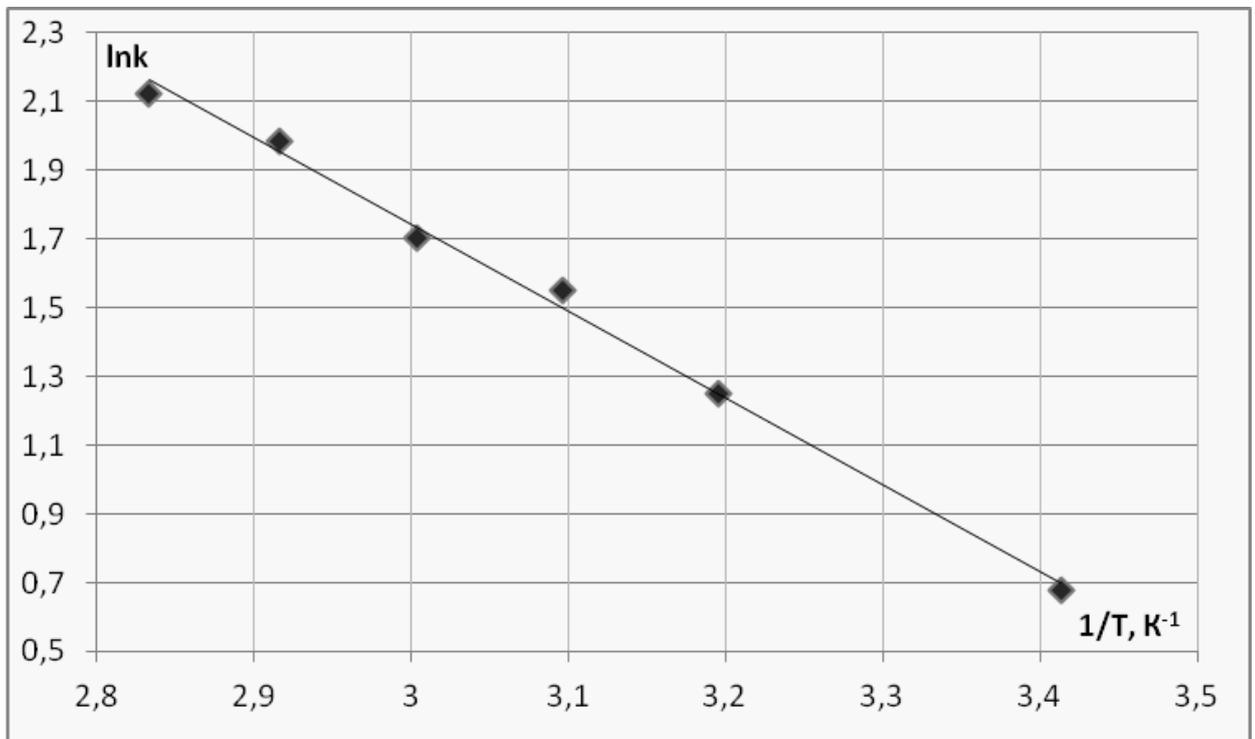


Рисунок 55 - Зависимость $\ln k$ от обратных значений времени

По значению углового коэффициента была рассчитана энергия активации, равная 21,34 кДж/моль. В таблице 37 полученные значения констант скорости и энергии активации сопоставлены с данными по кинетике окисления $K_3[Fe(CN)_6]$ оксидом марганца [164], а также окисления фенола на MnO_2 [153] и ЖМК [158].

Таблица 37 - Константы скорости и энергии активации окисления фенола и $K_3[Fe(CN)_6]$ на MnO_2 и ЖМК.

Т, К	Порядок и константа скорости, л/моль·мин ⁻¹				
	Фенол на MnO_2		Фенол на ЖМК, n=2	$K_3[Fe(CN)_6]$ на MnO_2 , n=2	$K_3[Fe(CN)_6]$ на ЖМК, n=2
	n	k			
293	2	0,314	0,271	-	1,97
303	2	0,440	0,301	-	-
313	-	-	0,378	2,930	3,49
318	2	1,047	-	-	-
323	2	1,556	0,465	4,192	4,72
333	1	0,0055*	0,583	6,162	5,50
343	1	0,0060*	0,652	8,662	7,29
353	1	0,0063*	0,864	9,219	8,36
E_a , кДж/моль	42,0 при n=2 6,65 при n=1		17,48	27,82	21,34

Примечание: k^* в мин⁻¹

Из данных таблицы 37 следует, что при температурах 293, 323 и 333 К константы скорости окисления $K_3[Fe(CN)_6]$ на поверхности ЖМК при отношениях Ж:Т, равных 20 и 50, совпали в пределах погрешности определения. Второй порядок реакции и независимость константы скорости от отношения Ж:Т, а также от числа оборотов мешалки, свидетельствуют о протекании процесса в кинетическом режиме.

Общей закономерностью окисления диоксидом марганца фенолов и цианидов в нейтральной и слабощелочной средах является бимолекулярная по отношению к восстановителям поверхностно-химическая реакция образования активированного комплекса, являющаяся лимитирующей стадией процесса. Манганиольные группы $>Mn^{IV}(OH)_2$ в нейтральной среде полностью диссоциированы согласно значениям констант диссоциации $pK_1 = 3,4$ и $pK_2 = 5,0$. Восстановители координируются к атомам марганца нуклеофильными центрами, расположенными на атомах углерода в пара-положении к функциональной группе в случае фенола и на атомах азота в случае цианидов. Одновременно

завязываются связи между атомами водорода у фенола или атомами углерода у цианидов с анионами кислорода диссоциированных манганиольных групп. Затем следуют быстрые стадии переноса электронов и распада активированного комплекса на продукты реакции. Марганец остается на поверхности твердой фазы в форме $Mn(OH)_2$, которая окисляется растворенным кислородом до диоксида.

Энергия активации при окислении фенола на MnO_2 выше по сравнению с окислением цианидов, так как нуклеофильный характер атомов углерода выражен слабее (заряд $-0,053$), чем у атомов азота (заряд в молекуле HCN $-0,21$), и активированный комплекс менее прочен. Поэтому скорость реакции с повышением температуры резко возрастает, и процесс переходит в диффузионный режим. Различием нуклеофильности можно объяснить и большую скорость окисления гексацианоферрата (III) по сравнению с фенолом. Низкое значение энергии активации для окисления фенола на ЖМК обусловлено каталитическим действием минералов железа (III). На окисление гексацианоферрата (III) соединения железа каталитического действия не оказывают, но энергия активации для процесса на ЖМК несколько ниже по сравнению с чистым MnO_2 . Это можно объяснить стерическим фактором. На поверхности ЖМК манганиольные группы расположены далеко друг от друга, вследствие чего не возникает пространственных затруднений при образовании активированных комплексов.

Полученные в результате экспериментальных исследований данные доказывают возможность применения ЖМК для очистки стоков предприятий минерально-сырьевого профиля, содержащих фенол и его производные, а также цианистые соединения. Метод основан на окислительной адсорбции с применением железомарганцевых конкреций Финского залива, имеющих окислительную функцию и обладающих каталитическими свойствами.

Использование нового сорбента позволит достичь снижения выбросов и техногенной нагрузки на окружающую среду. Данная возможность обеспечивает повышение комплексности вовлечения железомарганцевых конкреций как сырья используемого в металлургической промышленности [162].

Выводы к главе 3

1. Использование МФС позволит достичь снижения выбросов и техногенной нагрузки на окружающую среду, а также обеспечит повышение комплексной переработки ЖМК.

2. Таким образом в результате выполненных исследований доказана возможность использования ЖМК для очистки сточных вод металлургического производства как активного сорбента от фенолов и цианистых соединений.

4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА И РАСЧЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

4.1 Область применения и разработка аппаратного оформления установки, по очистке сточных вод на основе ЖМК

Сорбент на основе ЖМК является многофункциональным сорбентом т.к. они могут быть использованы для очистки от соединений меди, кобальта, ртути, свинца и др.), это было показано в работах [170-174]. В настоящей работе было изучена возможность использования тонкодисперсной фракции от переработки ЖМК для очистки от цианидов и фенолов, и дальнейшее его использование в получении черных металлов. В таблице 38 приведены исследования на основе наших форопытов, использования сорбента на основе ЖМК для очистки сточных вод от загрязнений [177].

Таблица 38 - Результаты применения ЖМК в качестве сорбента для характерных загрязняющих веществ сточных вод металлургических предприятий.

Загрязняющее вещество	ПДК для вод народно-хозяйственных нужд	Концентрация загрязняющих веществ до взаимодействия с ЖМК	Концентрация загрязняющих веществ после взаимодействия с ЖМК
Фенол	0,001 мг/л	1-1,2 г/л	0,001 мг/л
Цианистые соединения	0,1 мг/л	1,1 г/л	0,07 мг/л
Нефтепрод., растворенные в воде	0,1 мг/л	0,5 г/л	0,2 мг/л
Анионные ПАВ	0,5 мг/л	0,3 г/л	0,4 мг/л
Cu^{2+}	0,01 мг/л	5,1 г/л	3,9 г/л
Pb^{2+}	0,006 мг/л	3,933 г/л	2,8 г/л
Co^{2+}	0,01 мг/л	7,4 г/л	7,04 г/л
Hg^{2+}	0 мг/л	5 г/л	2,6 г/л

Разработанное техническое решение предназначено для очистки стоков предприятий минерально-сырьевого профиля, содержащих фенол и его производные, а также цианистые соединения. Метод основан на окислительной адсорбции с применением железомарганцевых конкреций финского залива,

имеющих окислительную функцию и обладающих каталитическими свойствами. Разработанное техническое решение может быть рекомендовано для внедрения на российских и зарубежных предприятиях минерально-сырьевого комплекса, таких как металлургические заводы, обогатительные фабрики, заводы выпускающие лакокрасочные изделия, продукты переработки коксохимии, удобрения, а также драгоценные металлы. Сточные воды этих предприятий содержат высокий процент загрязнений, которые требуют очистки до уровня ПДК. Использование нового сорбента позволит достичь снижения выбросов и техногенной нагрузки на окружающую среду. Полученное техническое решение обеспечивают повышение комплексности вовлечения железомарганцевых конкреций как сырья используемого в металлургической промышленности. Переработка железомарганцевых конкреций ведется с целью получения марганцевых концентратов, которые соответствуют требованиям металлургической промышленности [165]: $MnSO_4$, MnS , MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , $MnFe_2O_4$.

Переработка железомарганцевых конкреций проводится несколькими путями:

- с применением восстановительного обжига;
- сернокислотным способом с применением восстановительно-сульфатизирующего обжига с использованием ряда восстановителей (FeS_2 , S , $(NH_4)_2SO_4$);
- гидрометаллургические методы;
- с применением электрометаллургического способа или технология электроплавки руды;
- технология переработки, основанная на процессах пирометаллургии.

Размер ЖМК при добыче достигает нескольких сантиметров. Для металлургической промышленности необходима определенная крупность материала - не менее 0,01 мм. Размер фракций ЖМК для доменной плавки составляет до 120 мм, фракции ЖМК для окускования до 5 мм и менее, фракции ЖМК для обогащения от 0,1 мм до 0,01 мм. Фракция менее 0,01 мм идет в отвалы. Данная фракция ЖМК может быть использована в качестве сорбента для

очистки сточных вод. Таким образом, все фракции ЖМК будут задействованы в производстве.

Для очистки сточных вод с применением ЖМК необходимости в предварительной водоподготовке и предварительном понижении концентрации фенолов и цианидов нет, в отличие от большинства сорбентов описанных в главе 1. Сточные воды, очищаемые с помощью ЖМК, могут содержать взвешенные вещества, тяжелые металлы, а также нефтепродукты. Данные загрязняющие вещества не влияют на окисляющую способность ЖМК. При сорбции на ЖМК, катионов тяжелых и цветных металлов, не происходит снижение емкости сорбента – процесс идет по ионообменному механизму. Таким образом, наличие в сточных водах катионов тяжелых металлов не влияет на окисляющую способность ЖМК.

Разработанное техническое решение способно обеспечивать степень очистки промышленных стоков от фенолов и цианистых соединений до уровня ПДК независимо от их начального содержания в сточных водах.

4.2 Характеристика и результаты работы лабораторных установок, на которых отработаны и проверены научно-исследовательские работы, на основании которых разрабатываются исходные данные

При проведении исследовательских испытаний образца ЖМК установлены основные технологические параметры сорбции:

1. Динамическая обменная емкость 0,2408 моль/кг по фенолам, 0,1371 моль/кг по цианидам.
2. Полная динамическая обменная емкость 0,2298 моль/кг по фенолам, 0,0744 моль/кг по цианидам.
3. Кажущаяся плотность $\gamma_{sb}^{каж} = 2,0 \text{ г/см}^3$, насыпная $\gamma_{sb}^{нас} = 1,4 \text{ г/см}^3$.
4. Прочностные характеристики сорбента, крупность гранул сорбента, а также потери на истирание представлены в таблице 39.

Таблица 39 - Прочностные характеристики модифицированных конкреций

№ образца	Масса класса (-d ₁ ; +d ₂)	Масса класса (-d ₂ ; +d ₂ /2)	Масса класса (-d ₂ /2; +0)	Прочность		Доминиру-ющий класс
	Г	Г	Г	Измельча-емость	Истира-емость	
				%	%	(-d ₁ ; +d ₂)
1	100,34	4,02	1,27	4,01	1,27	(-2,0; +1,0)
2	78,00	0,18	1,46	0,23	1,87	(-2,5; +0,63)
3	95,56	2,91	0,74	3,04	0,78	(-2,0; +1,0)
4	100,30	7,27	1,95	7,25	1,94	(-3,0; +2,0)
5	109,05	7,36	1,75	6,75	1,60	(-1,0; +0,5)
6	107,15	0,28	1,22	0,26	1,14	(-2,5; +0,63)
7	107,59	0,16	1,39	0,15	1,29	(-2,5; +0,63)
10	77,02	0,37	0,89	0,48	1,16	(-2,5; +0,63)
11	56,94	2,90	0,25	5,09	0,43	(-2,0; +1,0)
12	48,51	1,01	0,15	2,08	0,31	(-1,0; +0,5)
13	91,64	0,64	1,31	0,70	1,43	(-2,5; +0,63)
14	27,07	3,25	1,68	12,02	6,20	(-1,0; +0,5)
15	16,48	0,76	1,53	4,64	9,30	(-1,0; +0,5)
16	92,81	0,54	0,91	0,58	0,98	(-2,5; +0,63)
17	100,19	0,27	0,06	2,85	0,35	(-2,5; +0,63)
18	82,30	0,37	0,66	0,45	0,80	(-2,0; +1,0)
20	105,27	3,97	0,30	3,76	0,30	(-1,0; +0,5)
21	70,52	2,73	0,15	3,87	0,21	(-2,5; +0,63)

* [166]. Согласно экспериментальным данным, ряд образцов по результатам прочностных характеристик удовлетворяет требованиям ГОСТ 51641-2000 [167], согласно которым измельчаемость не должна превышать 4,0 %, а истираемость – 0,5 %.

5. Удельная поверхность, пористость и другие параметры образца ЖМК представлены в таблице 22 главы 2.

4.3 Обеспеченность производства сырьем и материалами требуемого качества

Запасы ЖМК акватории Финского залива Балтийского моря согласно исследованиям [168], велики 1 057 690,1 тыс.м². В металлургической промышленности ЖМК используются для получения железа и марганца, а также

некоторых других, входящих в состав минерала, элементов. Для сорбента на основе ЖМК используется отсевная фракция минерала, не годная для металлургического передела, которая, после процесса сорбции может быть возвращен в основной металлургический цикл переработки. После очистки сточных вод использованный ЖМК может быть возвращен в пирометаллургический процесс, в этом случае фенолы и их окисленные производные разложатся под действием температур.

Таким образом, в переработку вовлекаются все фракции ЖМК, что может существенно сократить производство отходов от переработки ЖМК, и повысить комплексность использования сырья.

4.4 Химизм, физико-химические основы технологических процессов

Процесс окислительной сорбции фенола на ЖМК протекает по следующему уравнению:



Процесс окисления описывается кинетическим уравнением: $w = A \cdot e^{-(E_a/RT)} \cdot c^2$,
($A = 57472.6$, $E_a = 17,48$, T - диапазон температур от 293 до 353°C)

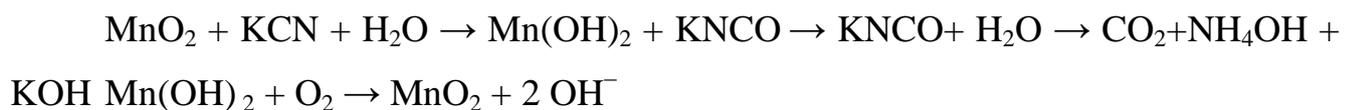
Лимитирующей стадией сорбции при температурах от 293 до 353 °C является: поверхностно-химическая реакция.

Сорбция фенола на ЖМК описывается уравнением Ленгмюра:

$$\frac{1}{G} = 0,021 + 0,02 \frac{1}{C}$$

Процесс сорбции может быть реализован при температуре от 20 до 80°C

Процесс окислительной сорбции цианидов на ЖМК протекает по следующему уравнению:



Процесс окисления описывается кинетическим уравнением: $w = A \cdot e^{-(E_a/RT)} \cdot c^2$,
($A = 132310,3$, $E_a = 27,82$, T - диапазон температур от 293 до 353°C)

Лимитирующей стадией сорбции при температурах от 293 до 353 °С является: поверхностно-химическая реакция.

Процесс сорбции может быть реализован при температуре от 20 до 80°С [151,153,158,161,162-164].

4.5 Описание технологического процесса и схемы

При наличии в сточных водах ароматических соединений, наиболее рациональной является сорбционная очистка. В качестве сорбента для очистки сточных вод применяются различные природные и искусственные сорбенты (цеолиты, активированные угли, силикагели).

Наличие большого количества пор определяет сорбционную способность сорбента. Процесс адсорбции и скорость процесса напрямую зависит от концентрации растворенных веществ, а также структуры и природы вещества.

Основные три стадии процесса адсорбции:

1. Процесс переноса вещества в сточной воде к поверхности сорбента (лимитирующая стадия внешняя диффузия)
2. Процесс переноса вещества внутри сорбента (внутренняя диффузия)
3. Смешанный процесс

Конструкция адсорберов делится на следующие типы:

Адсорбер I типа: неподвижная/движущаяся загрузка, фильтровние нисходящим потоком, скорость до 20 м/ч, фильтровние восходящим потоком скорость до 12 м/ч. Адсорберы данного типа применяются для очистки сточных вод различных концентраций и различного химического состава.

Адсорбер II типа: псевдосжиженная загрузка, расширение слоя не менее 50 % восходящий поток; скорость 10-40 м/ч. Адсорберы данного типа применяются преимущественно для очистки небольших объемов сточных вод.

Адсорбер III типа: смесители. Адсорберы данного типа применяются для очистки высококонцентрированных сточных вод.

Адсорбер IV: адсорбер патронного типа, скорость 1-12 м/ч, толщина слоя адсорбента 0,5-2 см. Данный вид адсорберов применяются для очистки низкоконцентрированных сточных вод небольшого объема.

Для больших объемов сточных вод, количество загрязняющих веществ которых велико, применяются адсорберы 1 типа.[169].

Диапазон концентраций загрязняющих веществ в сточных вод различается в зависимости от продукции, получаемой на предприятии. Для больших объемов сточных вод и высоких концентраций загрязняющих веществ рекомендуется использовать параллельно и последовательно работающие адсорберы.

Технологический процесс представляет одну технологическую линию. Схема сорбционной установки непрерывного действия состоит из:

1. Подача сточной воды в состав которой входят фенолы или цианиды
2. Фильтрация сточной воды через слой сорбента на основе ЖМК
3. Колонна (количество колонн определяется крупностью сорбента, а также количеством сточных вод).
4. Утилизация отработанного сорбента

Для выбора адсорбера необходимо учитывать: особенности высоты загрузки сорбента, возможности ведения процесса с перерывами, количество и объемы сточных вод и концентрации загрязнений, а также требуемую степень очистки.

При достижении предела емкости и наличия возможности прерывания процесса адсорбции с целью смены загрузки или регенерации, весь слой загрузки помещается в одном адсорбере.

При больших объемах сточных вод и высоких концентрациях загрязняющих веществ, для очистки до уровня ПДК необходимо устанавливать несколько адсорберов, так как один адсорбер не способен справиться с очисткой воды до уровня ПДК. В том случае если требуемая расчетная высота загрузки больше размеров одного адсорбера, рассчитанного для данной установки или сорбента, а также если процесс адсорбции невозможно прервать для смены загрузки, то в данном случае устанавливают несколько последовательных адсорберов.

Когда расход воды превышает допустимый рассчитанный объем для одного адсорбера, требуемая степень очистки может быть обеспечена за счет смешения потоков, в этом случае адсорберы устанавливаются параллельно.

Принципиальная схема параллельных адсорберов непрерывного действия представлена на рисунке 56.

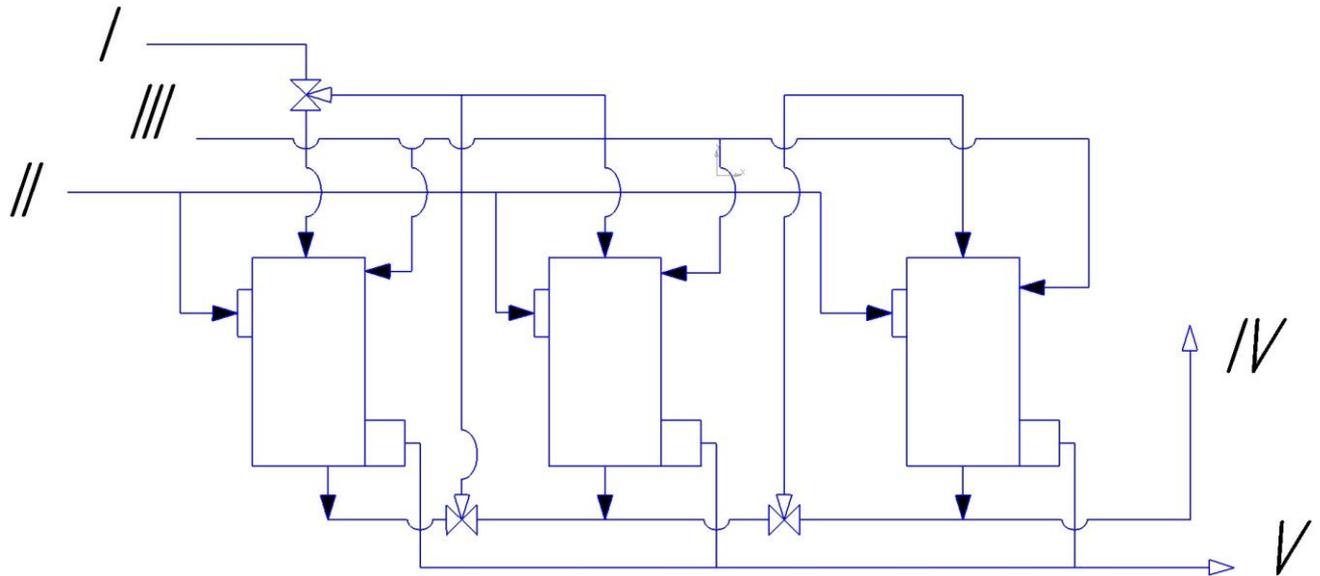


Рисунок 56 - Схема сорбционной установки непрерывного действия: I – вода на очистку; II – подвод ЖМК; III – вода для промывки; IV – очищенная вода; V – вывод обработанного ЖМК

4.6 Расчет адсорбционной установки со слоем ЖМК для очистки многокомпонентных сточных вод.

В качестве расчетной модели был взят расчет адсорбционной установки с плотным неподвижным слоем сорбента для очистки многокомпонентной сточной воды. За основу расчета расхода сточных вод были приняты объемы сточных вод заводов «АлданЗолото» и «Норильский Никель».

Примерные исходные данные:

1. Значение константы равновесия сорбции, равное 0,44.
2. Расход сточных вод: $q_w = 5479,5 \text{ м}^3/\text{сут}$; $q_w = 288,31 \text{ м}^3/\text{ч}$. (за основу расчета расхода сточных вод были приняты сточные воды заводов «АлданЗолото» и «Норильский Никель»);

3. Начальная концентрация фенолов (C_{en}) = 1000 мг/л;

4. Конечная концентрация фенолов (C_{ex}) = 0,9761 мг/л;

Из рисунка 28 полученная зависимость по Ленгмюру получается линейной и описывается следующим уравнением:

$$\frac{1}{\Gamma} = 0,021 + 0,02 \frac{1}{C}, \text{ по полученному уравнению изотермы адсорбции}$$

Ленгмюра в линейной форме были определены величины предельной адсорбции $a_{sds} = 142,86$ моль/кг, таким образом изотерма сорбции соответствует уравнению Ленгмюра, $a_{sds}^{min} = 142,86$ мг/г;

Линейная скорость относительно стен адсорбера $v = 12$ м/ч;

Ориентировочная продолжительность работы установки до проскока $t_{ads}^{op} = 24$ часа;

Сорбент ЖМК, его кажущаяся плотность $\gamma_{sb}^{каж} = 2,0$ г/см³, насыпная $\gamma_{sb}^{нас} = 1,4$ г/см³.

Высота слоя сорбента в одном адсорбере $N_{ads}=3$;

Заданная степень исчерпания емкости сорбента $K_{sb}=0,7$;

Диаметр адсорбер $D=2,5$;

В соответствии с изотермой Ленгмюра определена максимальная сорбционная емкость:

$$a_{sb}^{max} = 142,86 \cdot 1^{0,5} = 142,86 \text{ мг/г}$$

Общая площадь одновременно и параллельно работающих адсорберов при принятой скорости потока 12 м/с:

$$F_{ads} = \frac{q_w}{v} = \frac{5476,5}{24 \cdot 12} = 19,1$$

Количество параллельно и одновременно работающих адсорберов при диаметре $D=2,5$:

$$N_{ads} = \frac{F_{ads}}{f_{ads}} = \frac{19,1 \cdot 3}{3,14 \cdot 2,5^2} = 2,7$$

Принимаем к работе 3 параллельно и одновременно работающих линии адсорберов при скорости фильтрации 11 м/ч.

Максимальная доза сорбента ЖМК:

$$D_{sb}^{\max} = \frac{C_{en} - C_{ex}}{a_{sb}^{\min}} = \frac{1000 - 0,9761}{142,86 \cdot 0,097^{0,5}} = 22,45 \text{ г/л}$$

Количество сорбента ЖМК, выгружаемого из адсорбера:

$$D_{sb}^{\min} = \frac{C_{en} - C_{ex}}{K_{sb} \cdot a_{sb}^{\max}} = \frac{1000 - 0,9761}{0,7 \cdot 142,86} = 9,98 \text{ г/л}$$

Ориентировочная высота загрузки, обеспечивающая очистку до концентрации C_{ex} в течение времени t_{ads} :

$$H_1 = \frac{D_{sb}^{\min} \cdot q_w \cdot t_{ads}}{F_{ads} \cdot \gamma_{sb}} = \frac{9,98 \cdot 228,3 \cdot 24}{19,01 \cdot 1400} = 2,05 \text{ м}$$

$$H_2 = \frac{D_{sb}^{\max} \cdot q_w \cdot t_{ads}}{F_{ads} \cdot \gamma_{sb}} = \frac{22,45 \cdot 228,31 \cdot 24}{19,01 \cdot 1400} = 4,6 \text{ м} \sim 5 \text{ м}$$

Принимаем высоту загрузки адсорбера $H_2 = 5$ м. Ориентировочная высота загрузки $H_1 = 2,0$ м. Резервная высота загрузки H_3 принимается равной $H_1 = 2,0$ м.

Общая высота загрузки адсорбента в адсорбционной установке принимается с учетом установки одного резервного адсорбера:

$$H_{tot} = H_1 + H_2 + H_3 = 5 + 2 + 2 = 9 \text{ м}$$

Общее количество последовательно установленных адсорберов в одной линии:

$$N_{ads} = \frac{H_{tot}}{H_{ads}} = \frac{9}{3} = 3$$

Принимаем количество адсорберов = 3

Порозность загрузки:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\gamma_{sb}^{\text{нас}}}{\gamma_{sb}^{\text{каж}}} = \frac{1,4}{2,0} = 0,3$$

Продолжительность работы t_{ads} адсорбционной установки до проскока (при одном адсорбере, находящемся в процессе перегрузки)

$$t_{ads} = \frac{2 \cdot C_{ex} (H_{tot} - H_1) \cdot \varepsilon \cdot (C_{en} + a_{sb}^{\max})}{v \cdot C_{en}^2}$$

Продолжительность работы адсорбционной установки до проскока:

$$t_{1ads} = \frac{2 \cdot C_{ex}(H_3 - H_2) \cdot \varepsilon \cdot (C_{en} + a_{sb}^{max})}{v \cdot C_{en}^2} = \frac{2 \cdot 0,97 \cdot (2 + 2) \cdot 0,3 \cdot (142,86 + 1)}{11 \cdot 1^2} = 30,45 \text{ час}$$

Продолжительность работы одного адсорбера до исчерпания емкости:

$$t_{2ads} = \frac{2 \cdot C_{en} \cdot K_{sb} - H_1 \cdot \varepsilon \cdot (C_{en} + a_{sb}^{max})}{v \cdot C_{en}^2} = \frac{2 \cdot 1 \cdot 0,7 \cdot 2 \cdot 0,3 \cdot (142,86 + 1)}{11 \cdot 1^2} = 120,91 \text{ час}$$

Требуемую степень очистки, возможно достигнуть непрерывной работой 3 параллельных линий адсорберов, в каждой из которых по три последовательно установленных адсорбера, один является резервным и находится в режиме перезагрузки. Каждый адсорбер работает в течении 120.9 часов. Отключение на перезагрузки производится через 30,4 часа.

Объем загрузки одного адсорбера:

$$w_{sb} = f_{ads} \cdot H_{ads} = 3,14 \cdot \frac{3^2}{3} 2,5 = 20,55 \text{ м}^3$$

Сухая масса ЖМК в одном адсорбере:

$$P_{sb} = w_{sb} \cdot \gamma_{sb}^{nac} = 20,55 \cdot 1400 = 28770 \text{ кг} \sim 28,7 \text{ т.}$$

При перегрузке трех адсорберов каждые 30 часов, затраты угля составят:

$$z_{sb} = \frac{W_{sb}}{t_{2ads}} = \frac{28,7 \cdot 3}{120,91} = 0,71 \text{ т/час}$$

Это соответствует дозе ЖМК:

$$D_{sb} = \frac{z_{sb}}{q_w} = \frac{0,71 \cdot 10^6}{228,31 \cdot 10^3} = 3,11 \text{ г/л}$$

Согласно данным полученным в ходе расчетов количество необходимых линий адсорберов = 3, а также необходимое количество адсорберов в линии также равно трем, два адсорбера рабочих, третий служит резервным.

На основе полученных значений был рассчитан аппаратурно-технологический модуль очистки, который может быть встроен в схемы всех предприятий минерально-сырьевого комплекса содержащих в своих стоках фенол

и цианиды. Аппаратурно-технологический модуль может быть встроен в процессе сброса сточных вод, а также их очистки.

На рисунках 57 и 58 представлены принципиальные схемы коксохимического производства и кучного выщелачивания.

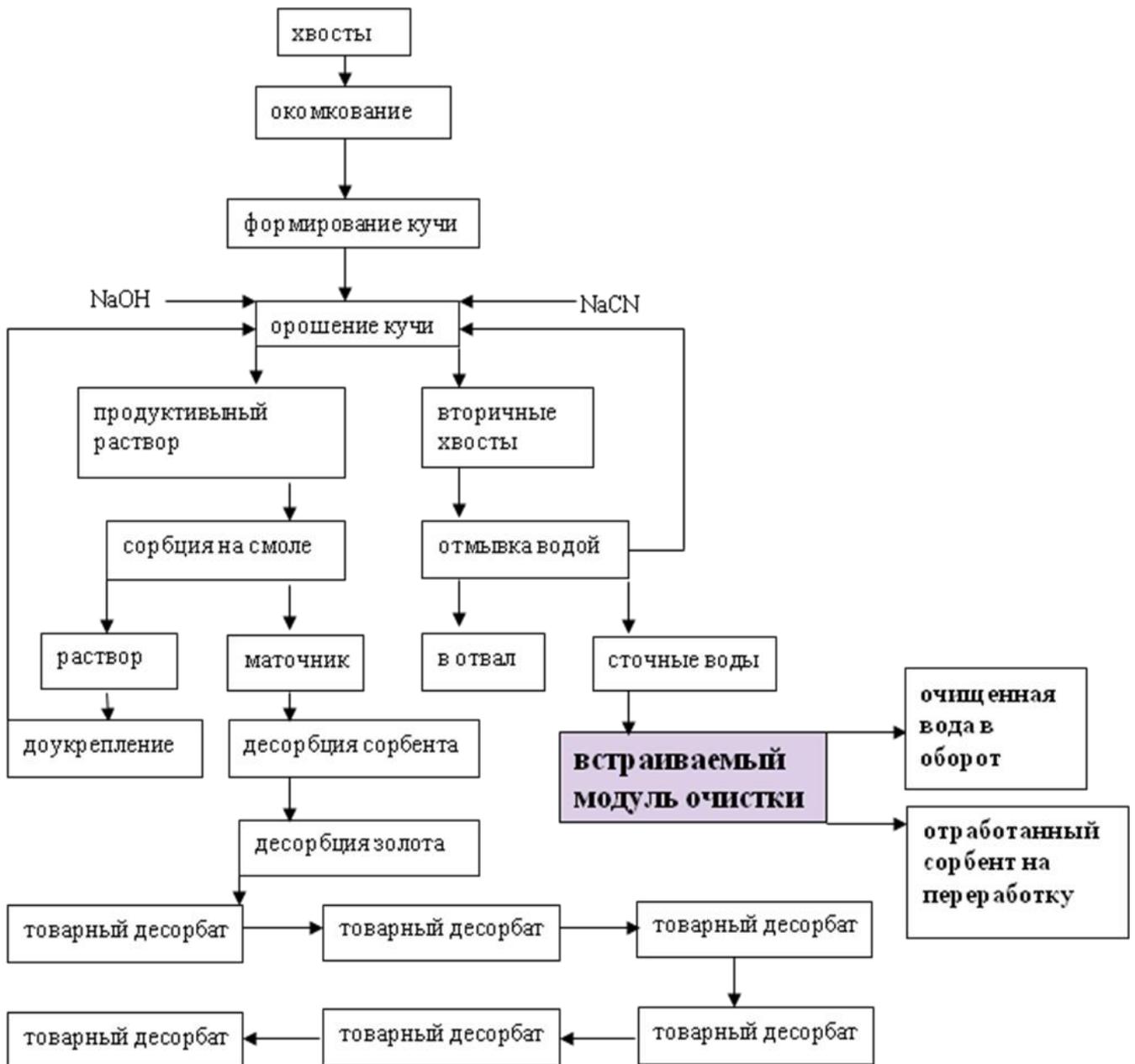


Рисунок 57 - Принципиальная схема кучного выщелачивания золота

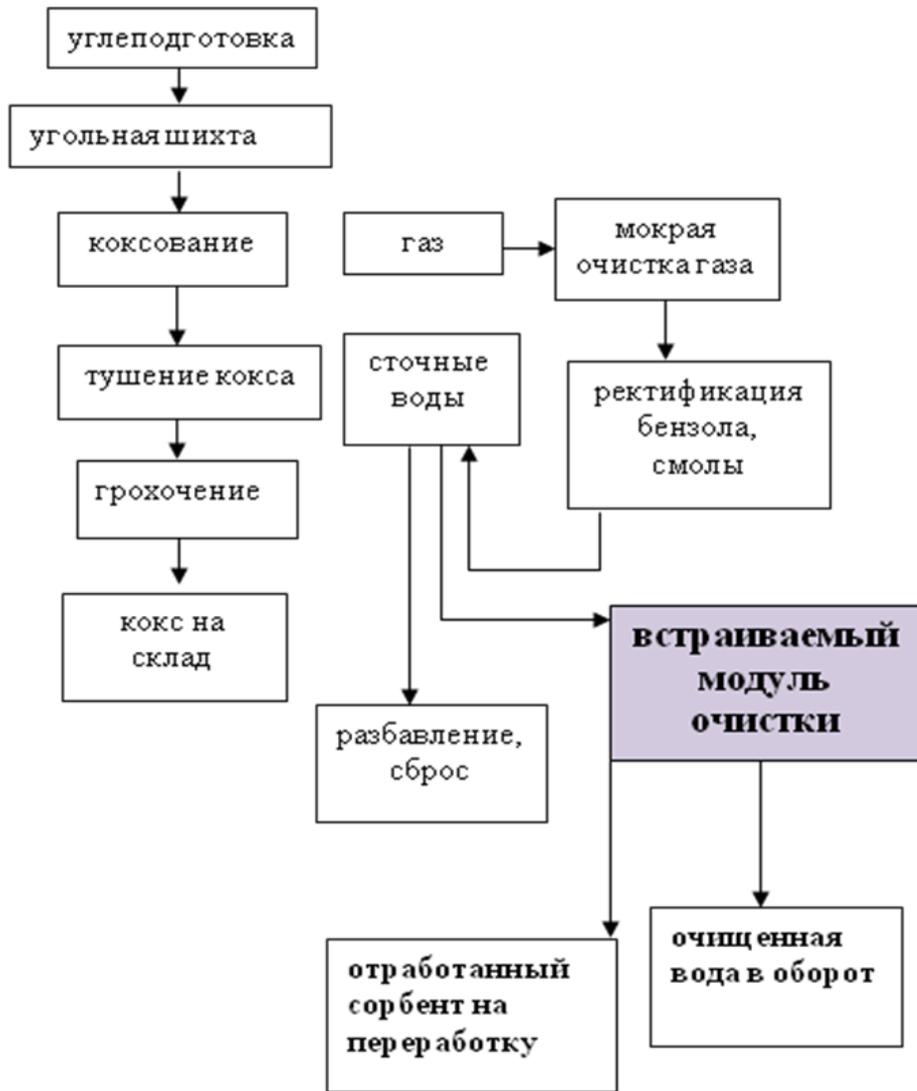


Рисунок 58 - Принципиальная схема коксохимического производства

Для больших объемов сточных вод с высокой концентрацией, таких как на заводах «Алданзолото», «Норильский Никель», необходимо устанавливать три параллельных линии адсорберов с тремя адсорберами в линии, примерная схема представлена на рисунке 59, Схема автоматизации процесса приведена на рисунке 60.

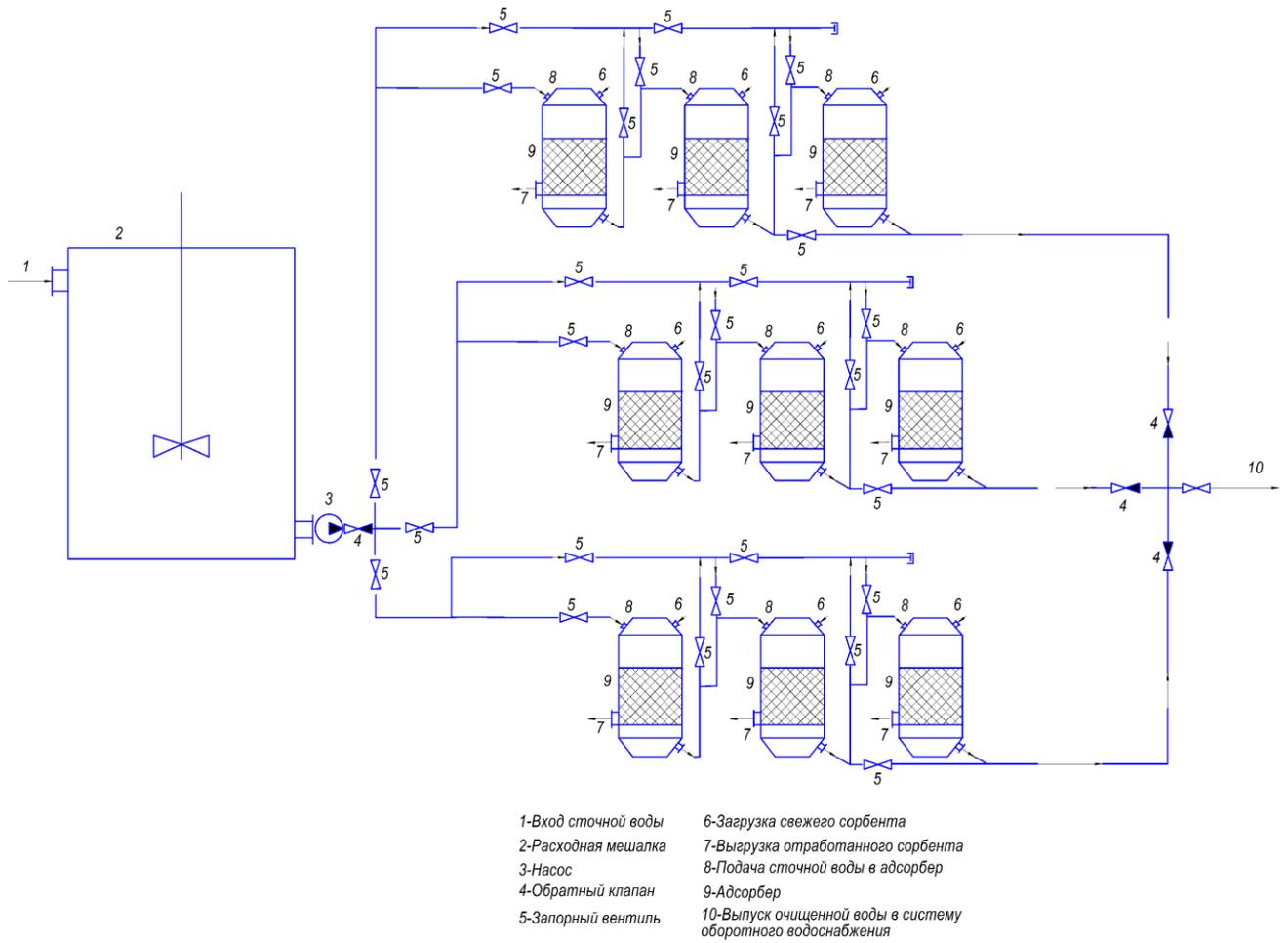
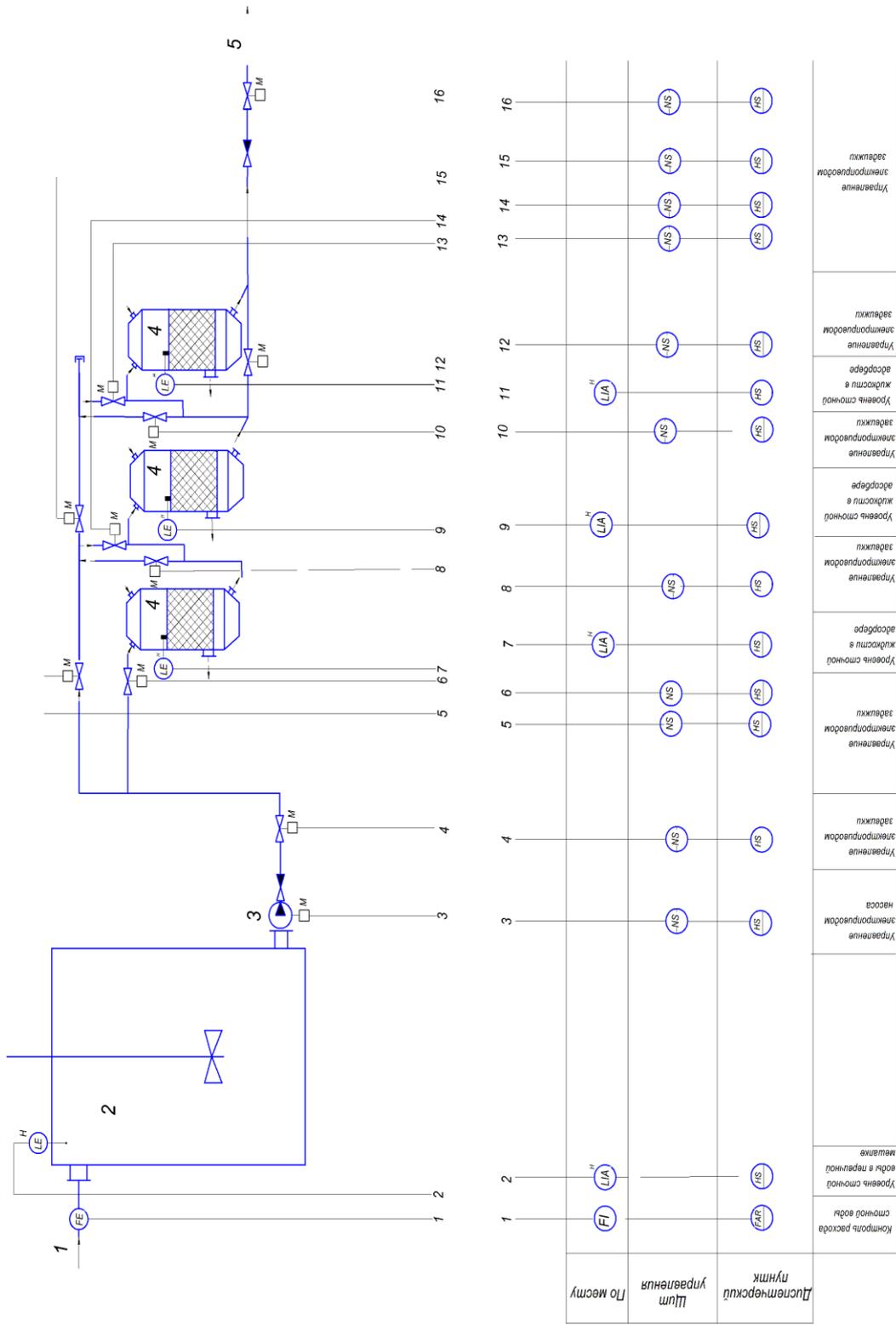


Рисунок 59 - Схема параллельных адсорберов. I – вода на отчистку, II – ЖМК, III – вода для промывки, IV – отчищенная вода, V – отработанный ЖМК.



1-Вход сточной воды
2-Расходная мешалка
3-Насос
4-Адсорбер
5-Выпуск сточной воды в систему оборотного водоснабжения

Рисунок 60 – Схема автоматизации процесса

На рисунке 61 представлен один из адсорберов в линии, адсорбер с неподвижным слоем загрузки.

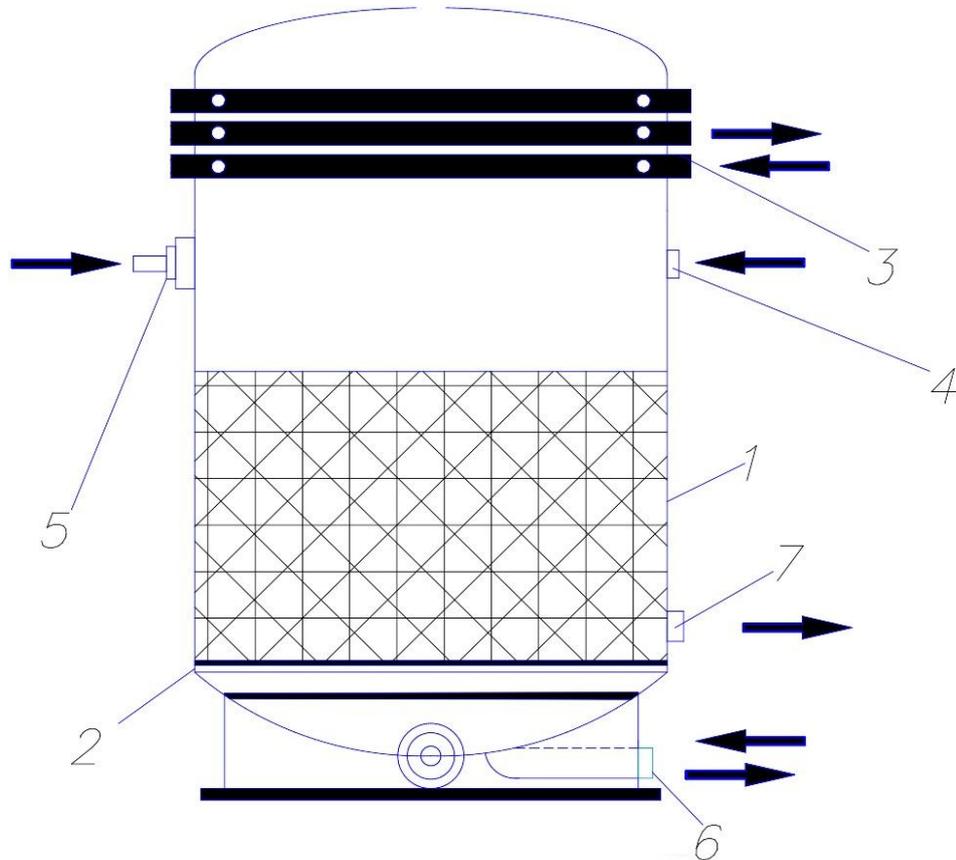


Рисунок 61 - Адсорбер с неподвижным слоем загрузки.

1 – Корпус адсорбера, 2 – решетка, 3 - штуцер подачи воды на очистку, 4 - штуцер подачи воды для поверхностной промывки загрузки, 5 – люк загрузки ЖМК, 6 - штуцер для отвода очищенной воды, 7 – люк для выгрузки отработанного сорбента.

4.7 Расчет экономической эффективности

Экономический эффект будет суммироваться из капитальных затрат на строительство и оборудование, зарплаты рабочих, стоимости электроэнергии, стоимости сорбента, а также за счет экономии средств на оплату штрафов за сброс сточных вод (таблица 40).

Таблица 40 – Расчет экономической эффективности

расход		сумма		0 год	1 год	3 год	5 год	10 год
зарплата рабочих		59,8 тыс.руб/месяц (включая %)			3,6 млн.руб	10,8 млн.руб	18 млн.руб	36 млн.руб
стоимость электроэнергии		4,86/день			0,071 млн.руб	0,21 млн.руб	0,5 млн.руб	2,1 млн.руб
закупка ЖМК		50 коп./кг			0,105 млн.руб	0,31 млн.руб	0,5 млн.руб	5,25 млн.руб
капитальные вложения		2,5 млрд.руб		2,5 млрд.ру б	-	-	-	-
приход		сумма		0 год	1 год	3 год	5 год	10 год
стоимость за сброс стоков фенолов (1 тонны)	общая стоимость	1,5 млн.ру б	1,53 млн.ру б		765 млн.руб	2296 млн.руб	3835 млн.руб	22,95 млрд.руб
стоимость за сброс стоков цианидов (1 тонны)		0,031 млн.ру б						
количество сбрасываемых вод		500 т						
стоимость сброса чистых вод					1 млн.руб.	3 млн.руб.	5 млн.руб.	10 млн.руб.
Суммарный доход					0,76 млрд.ру б	2,3 млрд.ру б	3,8 млрд.руб .	23,2 млрд.руб .

Согласно экономическим расчетам ожидаемый срок окупаемости проекта составит 3,5 года. Чистый дисконтированный доход приведен на рисунке б2.

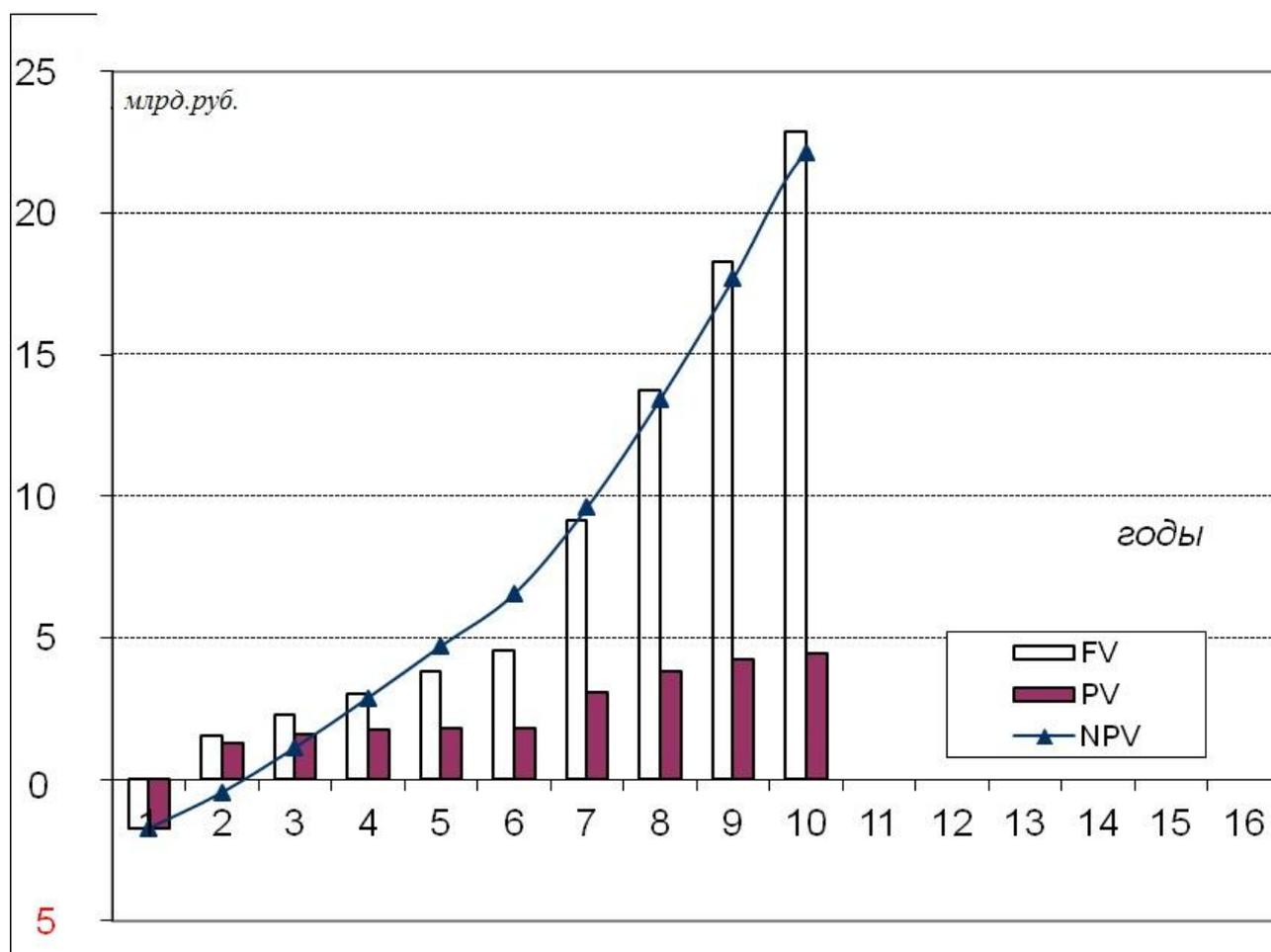


Рисунок 62 - Чистый дисконтированный доход приведен на рисунке 57

Выводы к главе 4

1. Определен химизм, физико-химические основы технологических процессов, которые легли в основу расчета адсорбционных установок. Согласно полученным данным, был выбран адсорбер и рассчитана схема процесса. Произведен расчет адсорбционной установки, что позволяет рассчитать экономическую эффективность мероприятий.

3. Согласно расчету экономический эффект, от внедрения установки по очистке стоков, составит 20 млрд.рублей чистой прибыли.

4. Определен срок окупаемости проекта, который составит 3.5 года.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты работы

1. Наличие в составе ЖМК Финского залива оксидов железа (III) и марганца (IV) в аморфной форме обуславливает наличие высокоразвитой поверхности и большого количества активных центров, что делает этот материал перспективным для обезвреживания промышленных стоков химико-металлургических предприятий.

2. Определен порядок и механизм окисления фенолов и цианидов на ЖМК и оксиде марганца (IV), получены константы скорости и энергии активации окисления фенолов и цианидов на пиролюзите и железомарганцевых конкрециях.

3. С участием оксида марганца происходит окислительная деструкция фенолов и цианистых соединений; продуктами окисления фенола являются гидрохинон и *n*-бензохинон, имеющие уровень ПДК в 200 меньший, чем у фенола; продуктами окисления цианистых соединений являются цианаты, которые неустойчивы и разлагаются на углекислоту, аммиак, азот.

4. Выявлено каталитическое действие оксида железа (III) при окислении фенолов на поверхности ЖМК.

5. Научно обоснованы и разработаны технические решения, направленные на очистку стоков металлургических предприятий от фенольных и цианистых загрязняющих веществ.

6. По результатам лабораторных исследований по очистке сточных вод было установлено, что применение многофункционального сорбента на основе ЖМК имеет ряд преимуществ перед своими аналогами:

- в отличие от большинства сорбентов при применении ЖМК для очистки сточных вод нет необходимости предварительной водоподготовки и понижении концентрации фенолов и цианидов.

- сточные воды, очищаемые с помощью ЖМК, могут содержать взвешенные вещества, тяжелые металлы, а также нефтепродукты, данные загрязняющие вещества не влияют на оксидирующую способность ЖМК.

- при сорбции на ЖМК, катионов тяжелых и цветных металлов не происходит снижение емкости сорбента – процесс идет по ионообменному механизму.

- для сорбента на основе ЖМК используется отсевная фракция минерала, не годная для металлургического передела; фракция, после процесса сорбции при необходимости может быть возвращена в основной металлургический цикл переработки.

- распад активированных комплексов не приводит к образованию катионов Mn^{2+} и Fe^{2+} в растворе, о чем свидетельствуют результаты рентгенофлуоресцентного анализа растворов.

7. Очистка сточных вод металлургических предприятий от фенолов и цианидов многофункциональным сорбентом на основе ЖМК позволит получить экономическую эффективность за счет вовлечения техногенных отходов и повышения степени очистки сточных вод.

8. Согласно расчетам экономический эффект от внедрения установки по очистке стоков, составит 300 млн.долларов чистой прибыли.

9. Срок окупаемости проекта составит 3.5 года.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лейбович, Р.Е. Технология коксохимического производства / Р.Е. Лейбович. – М.: Металлургия, 1982. –360 с.
2. Аксенов В.И., Ладыгичев М.Г., Ничкова И.И., Никулин В.А., Кляйн С.Э., Аксенов Е.В. Водное хозяйство промышленных предприятий.
3. В.И. Аксенов, Замкнутые системы водного хозяйства металлургических предприятий, Металлургия.
4. Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (РОСГИДРОМЕТ) / Обзор состояния загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2013 год.
5. Российская Федерация. Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. № 20 Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения.– Введ.2010-16-03–М: Российская газета. – № 46. – 05.03.2010.
6. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.– Введ.2003-15-07. – М: Российская газета. – № 119/1, 20.06.2003.
7. Белов, П. С. Основы технологии нефтехимического синтеза / П.С. Белов – М.: Химия, 2008. – С. 279.
8. Сериков, Н.Ф. Водное хозяйство заводов черной металлургии/ Н.Ф. Сериков. – М.: Металлургия, 1973. – С. 408.
9. Spain, European Commission, Directorate general-JRC. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference document on best available techniques for mineral oil and gas refineries. – Seville: Joint Research Centre. – 2001.
10. Singer, P.C. Active Carbon-Adsorption of Organics Phase / P.C. Singer, Yu. Yen Chen //Ann Arbor Science. – 1980. – Vol. 1. – P. 167.

11. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков: Учеб. пособие/Д.А. Кривошеин, П.П. Кукин, В.Л. Лапин и др.–М.: Высшая школа, 2003. –344 с.
12. Теоретические процессы экологической безопасности (основы энвайронменталистики) А. И. Родионов, В. Н. Клушин, В. Г. Систер
13. Pan, B.C. Role of amination of a polymeric adsorbent on phenol adsorption from aqueous solution / B.C. Pan, Y. Xiong, Q. Su, A.M. Li, J.L. Chen, Q.X. Zhang // *Chemosphere* . –2003. – №51. – P. 953.
14. Mossallam, K.F. Enzymatic removal of phenol from produced water and the effect of petroleum oil content / K.F. Mossalam, F.M. Sultanova, N.A. Salimova // *Thirteenth International Water Technology Conference*. – 2009. – Vol. 13. – P. 1009.
15. Song, Yin-xian. The Kinetics of Oxidizing Phenol in Wastewater by Natural Manganese Oxide Minerals / Yin-xian Song, Xie Qiao-qin, Chen Tian-hu et. all // *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*. –2006. –Vol. 25. –№ 4. – P. 324 – 329.
16. Semov, V. Microbial degradation of phenols during the purification of phenol waste waters with activated sludge / V. Semenov, L. Andreeva // *Sanit. Tekh.* –1972. –№ 8. – P.183.
17. Ivanova, V.I. Biological purification of waste waters from nontoxic copolymer production / V.I. Ivanova , N.P. Kuleshova // *Plast. Massy*. – 1978. – №5. – P. 57.
18. Garrison, Ri. Ozone based system treats plating effluents / Ri. Garrison, H.W. Prengle. Jr. and C.E. Mauk // *Met.Prog.* – 1975. – №108. – P. 6.
19. Prengle, H.W. Jr. Ozone/UV process effective waste water treatment / H.W. Prengle Jr., C.E. Mauk, R.W. Legan and C.G.Hewes // *Hydrocarbon Process.* – 1975. – №54. – P. 82.
20. Lur'e, Yu. Yu. Oxidation of phenol by chlorine dioxide in natural and waste waters / Yu. Yu. Lur'e, A.N. Belevtsev, I.V. Ouchinnikov // *Vodosnabzh. Tekh.* – 1973. – №4. – P. 7.

21. Khristoskova, S. Study of the oxidation of formic acid with sodium hypochlorite for use in waste water treatment / S.Khristoskova//Nauchni Tr.– 1982. – №19. – P. 167.
22. Honna, H. Removal of COD from electroless copper plating waste by electrolytic oxidation / H. Honna, H. Mitsui // Kinzoku Hyomen Gijutsu . – 1977. – №28. – P. 268.
23. Katzer, J.R. Aqueous phase catalytic oxidation as a waste water treatment technique / J.R. Katzer, A. Sadana, H. Ficke // Eng. Bull. Purdue Univ. Eng. Ext. Set. – 1974. – №145. – P. 29.
24. Borghei, S.M. The treatment of phenolic wastewater using amoving bed biofilm reactor / S.M. Borghei, S.H. Hosseini // Process. Biochem. – 2004. – № 39. – P. 1177.
25. Veeresh, G.S. Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: a review / G.S. Veeresh, P. Kumar, L. Mehrota // Water. Res. – 2005. – №39. – P. 154.
26. Limbergen, H.V. Bioaugmentation in activated sludge: current features and future perspectives / H.V. Limbergen, E.M.T.W. Verstraete //Appl. Microbiol. Biotechnol. – 1998. – №50. – P. 16.
27. Autenrieth, R.L Biodegradation of phenolic wastes / R.L. Autenrieth, J.S. Bonner, A. Akgerman, M. Okaygun, E.M. McCreary // J. Hazard. Mater. – 1991. – №28. – P. 29.
28. Hamdi, M. Effects of agitation and pretreatment on the batch anaerobic digestion of olive mill wastewater / M. Hamdi // Bioresour. Technol. – 1991. – № 36. – P. 173.
29. Пат. 2188164 Российская Федерация, Способ биологической очистки сточных вод от фенола / Сафронов В.В., Кузнецов А.Е.; заявитель и петентообладатель Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева . – № 2000127572/12; заявл. 03.11.00 ; опубл. 27.08.02.
30. Пат. 2058265 Российская Федерация, Способ очистки сточных вод от фенола / Айданова Е.В. Шмидт Ф.К.; Ким Е.Х.; Прибытков Л.Д.; заявитель и

патентообладатель Иркутский государственный университет. – № 4916659/26; заявл. 26.03.91 ; опубл. 20.04.96.

31. Chenzi, F. Pretreatment of actual high-strength phenolic wastewater by manganese oxide method / F.Chenzi, L. Anhuai, Y. Li, C. Wang// *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – №160. – P. 20–26.
32. Stone, A.T. Reduction and dissolution of manganese(III) and manganese(IV) oxides by organics. Reaction with hydroquinone / A.T. Stone, J.J. Morgan // *Environ. Sci. Technol.* – 1984. – №18. – P. 450.
33. Sen, Y.H. Removal of phenol from water by adsorption–flocculation using organobentonite / Y.H. Sen // *Water Res.* – 2002. – №36. – P. 1107–1114.
34. Guo, Z. Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater / Z. Guo, R. Ma, G. Li // *Chem. Eng. J.* – 2006. – № 119. – P. 55–59.
35. Carmona, M. Combined adsorption and ion exchange equilibrium of phenol on Amberlite IRA-420 / M. Carmona, A. De Lucas, J.L. Valverde, B. Velasco, J.F. Rodriguez // *Chem. Eng. J.* – 2006. – №117. – P. 155–160.
36. Ho, Y.S. Pseudo-isotherms using second order kinetic expression constant / Y.S Ho // *Adsorption*. – 2005. – №10. – P. 151–158.
37. Amiri, F. Sorption of phenols onto sandy aquifer material: the effect of dissolved organic matter (DOM) / F. Amiri, H. Brnick, E.Worch // *Water Res.* – 2005. – №39. – P. 933–941.
38. Qadeer, R. A. Study of the adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions / R. Qadeer, A.H. Rehan // *Turk. J. Chem.* – 2002. – №26. – P. 357.
39. Akcay, M. The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite / M. Akcay, G. Akcay // *J. Hazard. Mater.* – 2004. – №133. – P. 189.
40. Palma, M. Batch phenol removal from methyl isobutyl ketone by liquid-liquid extraction with chemical reaction / M. Palma, J.L. Paiva, M. Zilic, A. Converti // *Chem. Eng. Process.* – 2007. – №46. – P. 764.
41. Lin, S.H. Liquid membrane extraction of 2-chlorophenol from aqueous solution / S.H. Lin, C.L. Pan, H.G. Leu // *J. Hazard. Mater.* – 1999. – №65. – P. 289.

42. Lin, S.H. Treatment of high-strength phenolic wastewater by a new two-step method / S.H. Lin, C.S. Wang // *J. Hazard. Mater.* – 2002. – №90. – P. 205.
43. Li, P. Degradation of phenol by the collapse of microbubbles / P. Li, M. Takahashi, K. Chiba // *Chemosphere.* – 2009. – №75. – P. 1371.
44. Xu, A. Rectorite as catalyst for wet air oxidation of phenol / A. Xu, M. Yang, H. Du, C. Sun // *Appl. Clay Sci.* – 2009. – №43. – P. 435.
45. Qu, X. Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor / X. Qu, J. Zheng, Y. Zhang // *J. Colloid. Interface Sci.* – 2007. – № 309. – P. 429.
46. Brezova, V. Phenol decomposition using Mn+TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres / V. Brezova, A. Blazkova, L. Karpinsky, J. Groskova, B. Havlinova, V. Jorik, M. Ceppan // *J. Photochem. Photobiol.* – 1997. – № 109. – P. 177.
47. Aygün, A. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties / A. Aygün, S. Yenisoy-Karakas, I. Duman // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2003. – № 66. – P. 189–195.
48. Derylo-Marczewska, A. Influence of differences in porous structure within granules of activated carbon on adsorption of aromatics from aqueous solutions / A. Derylo-Marczewska, J. Goworek, A. Swiatkowski, B. Buczek // *Carbon.* – 2004. – №42. – P. 301–306.
49. Hayashi, J. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K₂CO₃ / J. Hayashi, T. Horikawa, I. Takeda, K. Muroyama, F.N. Ani // *Carbon.* – 2002. – № 40. – P. 2381–2386.
50. Toles, C.A. Granular activated carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds / C.A. Toles, M.E. Marshall, M.M. Johns // *Carbon.* – 1997. – № 35. – P. 1407–1414.
51. Michailof, C. Enhanced adsorption of phenolic compounds, commonly encountered in olive mill wastewaters, on olive husk derived activated carbons / C. Michailof, G.

- Stavropoulos, C. Panayiotis // *Bioresource Technology*. – 2008. – №99. – P. 6400–6408.
52. Achaka, M. Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies / M. Achaka, A. Hafidib, N. Ouazzania, S. Sayadic, L. Mandia // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – №166. – P.117–125.
53. Garcia-Mendieta, A. Comparison of phenol and 4-chlorophenol adsorption in activated carbon with different physical properties / A. Garcia-Mendieta, M. Solache-Ríos, M.T. Olgun // *Sep. Sci. Technol.* – 2003. – №38. – P. 2549–2564.
54. Yapar, S. Removal of phenol by using montmorillonite, clinoptilolite and hydrotalcite / S. Yapar, M. Yilmaz // *Adsorption*. – 2004. – № 10. – P. 287–298.
55. Li, Z. Sorption of ionizable organic solutes by surfactant-modified zeolite / Z. Li, T. Burt, R. Bowman // *Sci. Technol.* – 2000. – №34. – P. 3756–3760.
56. Dhaz-Nava, C. Effects of preparation and experimental conditions on removal of phenol by surfactant-modified zeolites / C. Dhaz-Nava, M.T. Olgun, M. Solache-Ríos, M.T. Alarcyn-Herrera, A. Aguilar-Elguezaba // *Environ. Technol.* – 2008. – №29. – P. 1229–1239.
57. Yildiz A. Adsorption of phenol and chlorophenols on pure and modified sepiolite / A. Yildiz, A. Gur // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2007. – №72. – P. 467–474.
58. Xing, B. Sorption of phenol by selected biopolymers: isotherms, energetics, and polarity / B. Xing, W.B. McGill, M.J. Dudas // *Environ. Sci. Technol.* – 1994. – № 28. – P. 466–473.
59. Banat, F.A. Adsorption of phenol by bentonite / F.A. Banat, B. Al-Bashir, S. Al-Asheh, O. Hayajneh // *Environ. Pollut.* – 2000. – № 101. – P. 391–398.
60. Kuleyin, A. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite / A. Kuleyin // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – № 144. – P. 307–315.
61. Pan, B.C. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solution onto a macroporous polymer and its aminated derivative: isotherm analysis / B.C. Pan, X. Zhang, W.M. Zhang, J.Z. Zheng, B.J. Pan, J.L. Chen, Q.X. Zhang // *J. Hazard. Mater.* – 2005. – № 121. – P. 233–241.

62. Estevinho, B.N. Pentachlorophenol removal from aqueous matrices by sorption with almond shell residues / B.N. Estevinho, N. Ratola, A. Alves, L. Santos // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – № 137. – P. 1175–11849.
63. Anbia, M. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions using carbon nanoporous adsorbent coated with polymer / M. Anbia, A. Ghaffari // *Applied Surface Science*. – 2009. – Vol. 255. – P. 9487-9492.
64. Пат. 2111172 Российская Федерация. Способ адсорбционной очистки воды/Конюхова Т.П.; Чуприна Т.Н.; Нагаева С.З.; Кикило Д.А.; Михайлова О.А.; Лучкин Г.С.; Дистанов У.Г.; Харисов Ю.Г; заявитель и патентообладатель Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых. – №96112598/25; заявл. 25.06.96 ; опубл. 20.05.1998
65. Li, A. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent A. Li, Q. Zhang, G. Zhang, J. Chen, Z. Fei, F. Liu // *Chemosphere*. – 2002. – №47. – P. 981–989.
66. Arsuaga, Jesús M. Correlation between retention and adsorption of phenolic compounds in nanofiltration membranes / Jesús M. Arsuaga, M.J. López-Muñoz, A.Sotto // *Desalination*. – 2010. – № 250. – P. 829–832.
67. Lee, J.J. Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite J.J. Lee, J. Choi, J.-W. Park // *Chemosphere*. – 2002. – № 49. – P.1309.
68. Yan, L Effect of lead on the sorption of phenol onto montmorillonites and organo-montmorillonites / L. Yan, X. Shan, B. Wen, S. Zhang // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – № 308. – p. 11–19.
69. M. Akçay, J. *Colloid Interface Sci.* 280 (2004) 299.
70. Nayak, P.S. Removal of phenol from aqueous solutions by sorption on low cost clay / P. S.Nayak, B. K. Singh // *Desalination*. – 2007. – №207. – P. 71–79.
71. Diaz-Nava, C. Phenol sorption on surfactant-modified Mexican zeolitic-rich tuff in batch and continuous systems / C. Diaz-Nava, M.T. Olguin, M. Solache-Rios, M.T. Alarcon-Herrera, A. Aguilar-Elguezabal // *Journal of hazardous materials*. – 2009. – №167. – P. 1063-1069.

72. *The Economics of Zeolites* // Roskill Information Services fifth ed. – London, U.K., 2004. – P. 150.
73. Chanda, M. Sorption of phenolics and carboxylic acids on polybenzimidazole / M. Chanda, K. F. O'Driscoll, G. L. Rempel // *Reactive Polymers Ion Exchangers Sorbents*. – 1985. – № 4. – P. 39-48.
74. Celanese R & D Product Information PBI Microporous Resins (issued November 1984); Typical Applications for Celanene PBI Microporous Resins (issued January 1985), Celanese Corporation, Charlotte, N.C. 28232.
75. Требухов, Я. А. Требования к изучению месторождений лечебных грязей / Я.А. Требухов // *Вопросы курортологии*. – 2000. – № 5. – С. 39-42
76. Садомцева, О.С. Изучение термодинамики процесса сорбции фенола на глинах астраханской области / О.С. Садомцева, Е.П. Дивина // *Успехи современного естествознания*. – 2010. – №8. – С. 37-39.
77. Desai, J.D. Microbial degradation of cyanides and its commercial application / J.D. Desai, C. Ramakrishna // *J. Sci. Ind. Res.* – 1998. – № 57. – P. 441–453.
78. Серганова, К.С. Разработка экологически эффективной технологии обезвреживания сточных вод обогатительной фабрики / К.С. Серганова, О.В. Кокорева, В.В. Коростовенко // В сб.: *Инновационные процессы в современном образовании России. Материалы Межвузовской научно-практической конференции*. – Красноярск, 2007. – С. 308-310.
79. Young, C.A. Cyanide remediation: current and past technologies / C.A. Young, T.S. Jordan // *Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research*, 1995. – P. 104–129.
80. Zheng, A. Evaluation and testing of analytical methods for cyanide species in municipal and industrial contaminated water / A. Zheng, D.A. Dzombak, R.G. Luthy, B. Sawyer, W. Lazouska, P. Tata, M.F. Delaney, L. Zilitinkevitch, J.R. Sebriski, R.S. Swartling, S.M. Drop, J.M. Flaherty // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – №37. – P. 107–115.
81. Ebbs, S. Biological degradation of cyanide compounds / S. Ebbs // *Curr. Opin. Biotechnol.* – 2004. – №15. – P. 1–6.

82. Алибеков, С.Я. Экологические технологии: интенсификация процесса очистки сточных вод от ионов никеля / С.Я. Алибеков, В.В.Фоминых // Инженерная экология. – 2003. – № 3. – С. 55 – 58.
83. Годэн, В.М. Флотация / В.М. Годэн – М.: Гос.тех.издат., 1959. – 653 с.
84. Тарасов, А.В. Технология цветной металлургии / А.В. Тарасов, Н.И.Уткин. – М.: Металлургия 1999. – 519 с.
85. Magdalinovic, N. Cyanide elimination from flotation processes the best solution of environmental problems in lead-zinc mines/ N. Magdalinovic, M. Trumic', Z. Petcovic', V.Rajic' // Conference on Environmental and Mineral Processing. – Ostrava, 2002.
86. Шубов, Л.Я. Запатентованные флотационные реагенты / Л.Я. Шубов, С.И.Иванков. – М.: Недра, 1992. – 361 с.
87. Саванина, Я.В. Детоксикация золотосодержащих стоков с использованием смешанных культур микроорганизмов /Я.В. саванина, А.Ф. Лебедева, Е.Л. Барский // В сб.: Материалы Всероссийского симпозиума «Автотрофные микроорганизмы». Памяти акад. РАН Е.Н.Кондратьевой. М. 21-24 декабря 2005. – С. 65.
88. Смирнова, Ю.В. Обезвреживание стоков оборотной воды после газоочистки металлургического предприятия от цианида с использованием аборигенного сообщества бактерий/ Ю.В. Смирнова С.В. Терехова, Н.В. Григорьева, Т.Ф. Кондратьева, Г.И. Каравайко // В сб.: Материалы 4-го Московского международного конгресса Биотехнология: состояние и перспективы развития. – М.,2007. – Ч. 2. – С. 347.
89. Григорьева Надежда Викторовна. Деструкция цианидов и тиоцианатов ассоциацией гетеротрофных бактерий и ее применение в биотехнологии : Дис.канд. биол. наук : 03.00.07 / Григорьева Надежда Викторовна. – Москва, 2006. – 159 с.
90. Kelly, D. P The organosulfur cycle: aerobic and anaerobic processes leading to turnover of C_i -sulfur compounds / D. P. Kelly, S. C. Baker // FEMS Microbiol. Rev. – 1990. – № 87. – P. 241-246.

91. Mason, J. Thiosulfate oxidation by obligately heterotrophic bacteria / J. Mason , D.P. Kelly // Microbiol. Ecol. – 1988. – № 15. – P. 123.
92. Pat. 5169532 United States of America. Method for biological removal of cyanides, thiocyanate and toxic heavy metals from highly alkaline environments / Whitlock J.L. Publ. 08.12.92
93. Pat. 4312760 United States of America. Reaction with ferrous bisulfite to produce prussian blue / Neville Roy G. Publ. 26.01.82.
94. Кагасов, В. М. Извлечение цианистого водорода из воды цикла конечного охлаждения коксового газа / В. М. Кагасов, Л. А. Шашмурина, Н. А. Четверикова, И. В. Пименов // Кокс и химия. – 1990. – №3. – С. 24 – 27.
95. Варламова, С. И. Обезвреживание цианосодержащих гальваношламов методом ферритизации / С. И. Варламова // Фундаментальные исследования. – 2004. – № 6 – С. 62-63.
96. Шлугер, М.А. Гальванические покрытия в машиностроении / М.А. Шлугер. – М.:Машиностроение, 1985. – Т.2. – С .215.
97. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин . – М.:Химия, 1981 г. – С. 373.
98. Мирошниченко, А.Н. Санитарно-гигиеническая характеристика методов обезвреживания цианосодержащих отходов на золоторудных предприятиях Приамурья / А.Н. Мирошниченко, Н.А. Павлович // В сб.: Проблемы безопасности жизнедеятельности в техносфере. Материалы Всероссийской научной конференции. – Благовещенск, 2010. – С. 18-22.
99. Dash, R. R. Treatment of metal cyanide bearing wastewater by simultaneous adsorption and biodegradation / R. R. Dash, S. Balomajumder, A. Kumar // J. Hazard. Mater. – 2008. – 152. – P. 387–396.
100. Belhekar, A. A. Photocatalytic activity of titania modified mesoporous silica for pollution control / A. A. Belhekar, S. V.Awate, R. Anand // Catal. Commun. – 2002. – №3. – P. 453–458.

101. Chao, L. Study on adsorption characteristic of macroporous resin to phenol in wastewater / L.Chao, Z.Hong, Z.Li, Z.Gang // *Can. J. Chem. Eng.* – 2010. – №88. – P. 417–424.
102. Jadhav, D. N. Removal of phenol from wastewaters using sawdust, polymerized sawdust and sawdust carbon / D. N. Jadhav, A. K. Vanjara // *Indian J. Chem. Technol.* – 2006. – №11. – P. 35–41.
103. Mandi, L. Low cost biosorbent for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater / L.Mandi, M.Achak, A. Hafidi, N. Ouazzani, N // *Options Merditerr.* – 2009. – №88. – P. 179–186.
104. Virarghavan, T. Adsorption of phenol from wastewater by peat, flash and bentonite / T. Virarghavan, F.M. Alfaro // *J. Hazard. Mater.* – 1998. – №57. – P. 59–70.
105. Bhatnagar, A. Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water—A review / A. Bhatnagar, A.K. Minocha // *Indian J. Chem. Technol.* – 2006. – №13. – P. 203–217.
106. Dasha, R.R. Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon / R. R. Dasha, C. Balomajumderb, A. Kumarc // *Chemical Engineering Journal.* – 2009. – № 146. – P. 408–413.
107. Monser, L. Liquid chromatographic determination of methylamines using porous graphitic carbon / L. Monser, G.M. Greenway // *Anal. Chim. Acta.* – 1996. – №322. – P. 63–68.
108. Yazici, E. Y. Treatment of cyanide effluents by oxidation and adsorption in batch and column studies / E. Y. Yazici, H. Deveci, I.Alp // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – № 166. – P. 1362–1366.
109. Yazıcı, E.Y. Removal of cyanide from wastewaters using hydrogen peroxide, activated carbon adsorption and ultrasonicwaves / E.Y. Yazıcı // *Karadeniz Technical University.* – 2005.
110. Yazıcı, E.Y. Treatment of cyanide effluents by oxidation and adsorption in batch and column studies / E.Y. Yazıcı, H. Deveci // *Journal of Hazardous Materials.* – 2009. – № 166. – P. 1362–1366.

111. Пат.2245850 Российская Федерация. Способ очистки промышленных стоков от цианидов и тиоцианатов / Каравайко Г.И.; Кондратьева Т.Ф.; Савари Е.Е.; Седельникова Г.В.; Григорьева Н.В.; заявитель и патентообладатель Институт микробиологии РАН (ИНМИ РАН), Федеральное государственное унитарное предприятие "Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов" (ФГУП "ЦНИГРИ"). – № 2002135478/13; заявл. 31.12.02; опубл. 10.02.05.
112. Пат. 2141538 Российская Федерация. Способ обезвреживания и регенерации цианидов при выщелачивании металлов из руд, концентратов и техногенных отходов /: Мамилов В.В.; Новик-Качан В.П.; Дорошенко А.И.; заявитель и патентообладатель Мамилов В. В.; Новик-Качан В. П.; Дорошенко А. И. – 98116561/02; заявл. 04.09.98; опубл. 20.11.99.
113. Dizgea, N. Removal of thiocyanate from aqueous solutions by ion exchange / N. Dizgea, E. Demirbasb, M. Kobya // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – № 166. – P. 1367–1376.
114. Кагасов, В. М. Извлечение цианистого водорода из воды цикла конечного охлаждения коксового газа / В.М. Кагасов, Шашмурина Л. А., Четверикова Н. А., Пименов И. В. // *Кокс и химия*. –1990. –№3. – С.24.
115. Шадерман, Ф. И. Природные цеолиты в технологиях водоподготовки и очистки сточных вод. (Лабораторные и технологические исследования минерального сырья.) / Ф.И. Шадерман. –М.: Геоинформмарк, 1998. – Вып. 3. – С.25-26, 52.
116. Пушкарева, Г.И. Сорбционное извлечение металлов из многокомпонентных растворов с использованием брусита / Г.И. Пушкарева // *ФТПРПИ*. – 1999. № 6. – С. 75-82
117. Гилинская, Л. Г. Физико-химические особенности природных глин / Л.Г. Глинская, Т.Н. Гртгорьева, Л.И. Разворотнева, Л.Б. Трофимова // *Журн. Неорган. химии*. – 2005.–Т. 50. № 4. –С . 689—698.
118. Тарасевич, Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды/ Ю.И. Тарасевич . – Киев: Наукова Думка, 1981. – С. 92.

119. Цицишвили, Г.В. Природные цеолиты / Г.В. Цицишвили, Т.Г. Анроникашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филизова –М: Химия , 1985. –С. 224.
120. Кульский, Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Л.А.Кульский. – Киев: Наукова думка, 1983. – С. 528.
121. Челищев, Н.Ф. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов / Н.Ф. Челищев, В.Ф. Володин, В.Л.Крюков . – М.: Наука, 1988. – С. 24-36.
122. Андреев, С.И. Кобальтоносные железомарганцевые корки и конкреции – новый вид минерального сырья / С.И. Андреев, Л.И. Аникеева, Б.Г. Ванштейн, М.М. Задорнов // Геология и геохимия железомарганцевых конкреций Мирового океана. – Л.: ПГО «Севморгеология». 1988. – С.17-23.
123. Аникеева, Л.И. корки Мирового океана: Геохимия, генезис, распространение / Л.И. Аникеев, С.И. Андреев, П.А. Александров, В.Е. Казакова // Разведка и охрана недр. – 2005. № 1. – С. 47–54.
124. Ветров, А.А. Исследование состава и генезиса органического вещества донных осадков Восточно-Сибирского моря / А.А. Ветров, И.П. Семилетов, О.В.Дударев, В.И. Пересыпкин, А.Н. Чаркин // Геохимия. – 2008, №2. – С. 183-195.
125. Македонов, А.В. Современные конкреции / А.В. Македонов. – М.: Наука, 1966. – С. 283.
126. Емельянов, Е. М. Геохимия осадочного процесса в Балтийском море. / Е. М. Емельянов, В. Н. Лукашин, В. Л. Стрюк и др. – М.: Наука, 1986. – С.230.
127. Богданов, Ю.А. Железомарганцевые руды подводных гор океана /Ю.А. Богданов, Л.П. Зоненшайн, А.П. Лисицын и др. – Изд. АН СССР, сер. геол. — 1987. – №7. – С. 103–120.
128. Школьник, Э.Л. Исследование марганцевой, железомарганцевой минерализации разных природных обстановок методами сканирующей электронной микроскопии / Э.Л. Школьник, Е.А. Жегалло, Г.Н. Батурин, и др.— М.: Эслан, 2012. – С. 472.

129. Рогов, В.С. Поиски, оценка и добыча железомарганцевых конкреций Финского залива. Полезные ископаемые континентальных шельфов / В.С. Рогов, А.П. Мотов, Н.С. Никольская и др. – СПб.: ВНИИ Океанология, 2005. – С. 64–66.
130. Челищев, Н.Ф. Сорбционные свойства океанических железомарганцевых конкреций и корок / Н.Ф. Челищев, Н.К. Грибанов, Г.В. Новиков. – М.: Недра, 1992. – С.21, 317.
131. ГОСТ 13144-79. Графит. Методы определения удельной поверхности. – Введ. 1981-01-01. – М.: ИПК Издательство стандартов. – 1999. – 7 с.
132. Черемисина, О.В. Кинетика окисления фенола железомарганцевыми конкрециями / О. В. Черемисина, Д. Э. Чиркст, М. А. Сулимова // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 82, вып. 401. – С. 599-606.
133. МУК 4.1.1263-03. Измерение массовой концентрации фенолов общих и летучих флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования. Методические указания. – Введ. 2003-09-01. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России. – 2003. – 13 с.
134. Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 1984. - 448 с.
135. Сайт компании ЗАО Научные Приборы <http://www.sinstr.ru>.
136. Сайт компании PANalytical: <http://www.panalytical.com/Epsilon-3.htm>.
137. Сайт компании Bruker <http://www.bruker.com>.
138. Сайт компании Zeiss www.zeiss.com.
139. Сайт компании Renishaw <http://www.renishaw.com/>
140. Bernard, S. Removal of organic compounds by adsorption on pyrolusite (β -MnO₂) / S. Bernard, Ph. Chazal, M. Mazet // Water Research. – 1997. – V. 31. – № 5. – P. 1216 – 122.
141. Отчет по исследованиям «Объемы морских поисково-оценочных работ ООО «Петротранс» за 2003-2007 гг., 2007 г..

142. Жамойда, В.А. Взаимосвязь между процессами конкрециеобразования и качеством природной среды в Финском заливе (Балтийское море). / В.А. Жамойда, А.Г. Григорьев // Тез. докладов Международной конференции «Полезные ископаемые континентальных шельфов». – СПб., ВНИИОкеангеология, 2005. – С.60-66.
143. Иванова, А.М. Шельфовые железомарганцевые конкреции – новый вид минерального сырья / А.М. Иванова, А.Н. Смирнов, В.С. Рогов и др. // – В кн.: Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2006. – №6. – С.14-19.
144. Варенцов, И.М. Железомарганцевые конкреции / И.М. Варенцов, А.И. Блажчишин // Геология Балтийского моря. – Вильнюс: Мокслас, 1976. – С.307-348.
145. Winterhalter, B. Ferromanganese concretions in the Baltic Sea / B. Winterhalter // *Geology and Geochemistry of Manganese*. – Budapesht, 1980. – Vol.3. – P.227-254.
146. Месторождение Финский залив // Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации. Марганцевые руды. – М.:
147. Бутылин, В.П. Зональность современного шельфового конкрециеобразования на примере Финского залива / В.П. Бутылин, В.А. Жамойда // В кн.: Геология и геохимия железомарганцевых конкреций Мирового океана. – Л.: 1988. – С.93-107
148. Экосистемные модели. Оценка современного состояния Финского залива. Часть II. Гидрометеорологические, гидрохимические, гидробиологические, геологические условия и динамика вод Финского залива. – СПб.: Гидрометеиздат, 1997. – №5. – 449 с.
149. Загрязнение донных отложений Финского залива. Единая система информации об обстановке в Мировом океане. – Динамическое электронное справочное пособие.
150. Нефедов, Ю.А. Фазовые превращения в океанических железомарганцевых конкрециях при подготовке к восстановительной плавке / Ю.А. Нефедов, Л.И.

- Анелок, Е.В. Крюков // Геология и полезные ископаемые мирового океана. – 2010. – С. 40-47.
151. **Sulimova M.A.**, Litvinova T.E., Lutskii D.S., Cheremisina O.V., The application of ferromanganese concretions (FMC) to clean industrial drains from phenol and its derivatives, [FOG - Freiberg Online Geoscience](#) Volume 40, 21 July 2015, Pages 103-108
152. *П.Т. Суханов, Я.И. Коренман.* Концентрирование и определение фенолов / Воронеж: изд. Воронеж. Гос. Технол. Акад. 2005. 260 с.
153. Кинетика окисления фенола диоксидом марганца / Д. Э. Чиркст, О.В. Черемисина, **Сулимова М.А.**, Кужаева А.А., Згонник П.В. // Журнал общей химии. - 2011. - Т. 81, вып. 4. - С. 612-617.
154. *L.Z. Zhang, Z.L. Chen, J. Ma, M. Yu.* // Environmental Science (China). 2006. V. 27. No. 5. P. 945.
155. *Ch.J. Matocha, D.L. Sparks, J.E. Amonette, R.K. Kukkadapu.* // Soil Science Soc. of Amer. J. 2001. V. 65. No. 1. P. 58.
156. *M.B. McBride.* // Clays and Clay Minerals. 1989. V. 37. No. 4. P. 341
157. *L. Ukrainczyk, M.B. McBride.* // Clays and Clay Minerals. 1992. V. 40. No. 2. P. 157.
158. Кинетика окисления фенола железомарганцевыми конкрециями / О. В. Черемисина, Д. Э. Чиркст, **М. А. Сулимова** // Журнал общей химии. - 2012. - Т. 82, вып. 4. - С. 599-606
159. Г.К. Борисков. Гетерогенный катализ. М.: Наука. 1986. 304 с.
160. *Y.X. Song, X.G. Qiao, T.X. Chen.*// Bull Mineral. Petrol and Geochem. 2006. No. 4. P. 324-329.
161. Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., **Сулимова М.А.** Кинетика окисления гексацианоферрата (III) пиролюзитом. Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 937-940.
162. Использование отходов металлургического производства в качестве сорбента в промышленном водообороте / **Сулимова М.А.**, Сизяков В.М., Литвинова Т.Е., Васильев В.В., . Черные Металлы. -2016.-№8, С. 43-49

163. **Sulimova M.A.**, Litvinova T.E., Metallurgical production waste treatment efficiency increase, International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 16, Volume. II, Pages 569-575
164. Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., Сулимова М.А. Кинетика окисления гексацианоферрата (III) пиролюзитом. Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 937-940.
165. ГОСТ 22772.3-96 Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Методы определения двуокиси марганца, ИСО 4297-78 Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Общие требования к методам химического анализа
166. Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., Иванов М.И. и др. // ЖПХ. 2005. Т.78. № 4. С. 599-605.
167. ГОСТ Р 51641-2000 // Материалы фильтрующий зернистые. Общие технические условия
168. Объемы морских поисково-оценочных работ ООО «Петротранс» за 2003-2007 гг // «Марганцевые руды» (М., 2004, с.3-7, 16-17
169. Пособие к СНиП 2.04.03-85 «Проектирование сооружений для очистки сточных вод»
170. Черемисина О.В. Изотерма обмена катионов натрия и меди на железомарганцевых конкрециях / Д.Э. Чиркст, О.В. Черемисина, М.В. Иванов, А.А. Чистяков, И.Т. Жадовский // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. № 2. С. 238-242
171. Жадовский И.Т. Ion exchange kinetic of Pb^{2+} and Na^{+} on the surface of FMN /60.Berg-und Huttenmannischer Tag 2009.//С.221-225
172. Кинетика сорбции катионов свинца на поверхности ЖМК/ Д.Э. Чиркст, О.В. Черемисина, А.А. Чистяков, И.Т. Жадовский // Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции 6-11 июля 2009. Тезисы С.29-31
173. Извлечение катионов цветных металлов из сточных и промышленных вод модифицированным неорганическим сорбентом на основе железомарганцевых конкреций / Д.Э. Чиркст, О.В. Черемисина А.А. Чистяков, И.Т. Жадовский//

Материалы научно-технической конференции Часть 2.-Апатиты: КНЦ РАН, 2008. С.228-2312.

174. Чиркст Д.Э. Изотерма обмена катионов меди и натрия на железомарганцевых конкрециях / Д.Э. Чиркст, О.В. Черемисина, А.А. Чистяков, И.Т. Жадовский // Журнал прикладной химии. 2009. Т.82. Вып.2. С.238-242.
175. Сулимова М.А. Использование ЖМК для очистки сточных вод предприятий минерально-сырьевого комплекса от фенолов / Сулимова М.А., Литвинова Т.Е., Луцкий Д.С. // Журнал Academy. 2015. Т.3 №3, С. 5-10
176. <https://www.shimadzu.ru/xrd-7000>
177. Sulimova M.A. The usage of multifunctional sorbent based on ferromanganese nodules for neutralizing wastewater from oil refineries/Sulimova M.A., Litvinova T.E., Cheremisina O.V. // International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 17,Bulgaria, 2017, Volume.V , Pages 319-326.