

АННОТАЦИЯ

диссертации, представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D072000 – «Химическая технология неорганических веществ»

Әбіт Камили Ермековны

Разработка сорбционных методов ремедиации водоемов Казахстана от тяжелых металлов

Общая характеристика работы. Диссертационная работа «Разработка сорбционных методов ремедиации водоемов Казахстана от тяжелых металлов» посвящена разработке технологии получения активированных углей на основе дешевого нетрадиционного сырья растительного происхождения – растения Мискантуса, выращенного на территории Казахстана. Предложены методы очистки водных объектов разработанными активированными углями.

Актуальность темы исследования.

Для Республики Казахстан, как и для всего мира в целом, характерно усиление тенденций урбанизации и индустриализации, которые вызывают ухудшение экосистемы. В настоящее время реки и озера Казахстана продолжают интенсивно загрязняться предприятиями горнодобывающей, металлургической и химической промышленности, коммунальными службами городов, представляя реальную экологическую угрозу биосфере и водной безопасности Республики. Не смотря на проводимую значительную работу по улучшению состояния водных объектов страны, загрязненность вод продолжает расти, в частности, как показали данные, ионами тяжелых металлов: свинец, цинк, медь.

Снижение содержания ионов тяжелых металлов в воде до значений, безопасных для использования человеком, а также снижение ущерба, наносимого человеком окружающей среде в процессе хозяйственной деятельности, является приоритетной задачей для страны. Одной из широко развивающихся технологий по очистке сточных и природных вод от наиболее вредных компонентов – ионов тяжелых металлов является использование адсорбционных технологий на основе активированных углей. Сорбционная очистка от ионов металлов получило широкое распространение вследствие эффективности, отсутствия вторичных загрязнений, а также экологической и экономической эффективности.

В связи с этим, поиск новых сорбентов и разработка сорбционных технологий является важным этапом в технологии восстановления загрязненной природной водной среды. Для решения поставленной задачи необходимо выбрать недорогой, но эффективный материал, пригодный для сорбционных процессов.

В данной работе в качестве сырья для получения активированных углей (АУ) было выбрано растение *Miscanthus x giganteus* (мискантус), являющееся

перспективным, возобновляемым растительным сырьем с хорошими сорбционными свойствами. Мискантус – высокопродуктивный триплоидный многолетний злак. Он хорошо растет на переувлажненных участках, адаптирован к холодным климатическим условиям. Во всем мире возрос интерес к мискантусу благодаря способности его корней аккумулировать ионы тяжелых металлов, а надземная биомасса может быть использована для различных целей, в частности, получения АУ. Казахские ученые активно изучают возможность выращивания данного растения на территории Казахстана, при этом исследуют почвы, загрязненные тяжелыми металлами и органическими поллютантами.

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

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

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

Задачи исследования:

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

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

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

Научная новизна исследования.

В работе впервые предложен способ получения активированных углей из соломы растения мискантуса, выращенного в Казахстане, двухстадийным

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

Найдены оптимальные условия получения АУ с высокой удельной площадью сорбента, которая превысила 500 м²/г и удельным объемом пор 0,232 см³/г. Установлены особенности очистки водных растворов АУ на основе соломы мискантуса от ионов ТМ.

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

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

Полученные новые АУ показали хорошие сорбционные возможности по отношению к ионам ТМ в растворах с рН от 4 для ионов свинца и 6 для ионов цинка и меди. Результаты исследований позволили выявить высокую сорбционную емкость исследуемых АУ по отношению к ионам Cu²⁺, Zn²⁺ и Pb²⁺. Показано, что полученные нами АУ удаляют до 90% ионов Zn²⁺, Cu²⁺ и 99,8% Pb²⁺ при начальном содержании 50 мг/л в течение 60 минут.

Научно-практическая значимость исследования.

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

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

Описана технология производства АУ для очистки водоемов от ионов ТМ.

Описаны методы очистки водных объектов полученным сорбентом.

Включение методов обработки углем для очистки воды приведет к снижению содержания ионов ТМ, также они могут быть использованы в

качестве сорбционных материалов в различных отраслях промышленности вследствие своей дешевизны.

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

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

Методы исследования.

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

Обоснованность и достоверность полученных данных.

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

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

Основные положения, выносимые на защиту.

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

2. Удельная площадь поверхности сорбента 542 ± 9 м²/г с удельным объемом пор $0,232 \pm 0,004$ см³/г достигается методом активации углей из соломы мискантуса перегретым водяным паром при 800 °С в течение 60 минут.

3. Технология получения АУ из мискантуса карбонизацией при 500 °С в течение 30 минут и последующей активацией перегретым водяным паром при 800 °С в течение 60 минут, позволяет получить сорбент с высокой

адсорбционной способностью к ионам ТМ: до 90% ионов Zn^{2+} , 90 % Cu^{2+} и 99,8% Pb^{2+} в начальной концентрации 50 мг/л.

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

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

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

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

Апробация работы и публикации.

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

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

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

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

- в 1 материале для одной из глав книги.

Личный вклад диссертанта.

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

Структура и объем диссертации.

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

Описание вклада докторанта в подготовку каждой публикации.

Докторант принимал непосредственное участие в приготовлении активированных углей, получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов, а также принимал участие в

выполнении физико-химических исследований для оформления и написания научных публикаций.

По результатам проведенного диссертационного исследования сделаны следующие выводы:

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

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

3. Установлен физико-химический состав и технологические характеристики полученных АУ. Активация перегретым водяным паром углей, полученных при 800 °С в течение 60 минут, позволяет получить активированный уголь с удельной площадью поверхности 542 ± 9 м²/г, адсорбционным объемом $0,232 \pm 0,004$ см³/г.

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

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

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

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

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

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