

UDC 628.316.12

**Author: NAZAROV Alexey Mikhaylovich**, Doctor of Chemistry, Professor of the Department «Environmental Protection and Prudent Exploitation of Natural Resources», Ufa State Petroleum Technological University; Kosmonavtov St., 1, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450062, oosripr@rusoil.net;

**Author: LATYPOVA Flyurya Mirsaetovna**, Ph.D. in Chemistry, Associate Professor of the Department «Environmental Protection and Prudent Exploitation of Natural Resources», Ufa State Petroleum Technological University; Kosmonavtov St., 1, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450062, oosripr@rusoil.net;

**Author: ARASLANOVA Lyaisan Khadisovna**, Assistant of the Department «Environmental Protection and Prudent Exploitation of Natural Resources», Ufa State Petroleum Technological University; Kosmonavtov St., 1, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450062, oosripr@rusoil.net;

**Author: SALMANOVA Elina Ravilevna**, Engineer of the Department «Environmental Protection and Prudent Exploitation of Natural Resources», Ufa State Petroleum Technological University; Kosmonavtov St., 1, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450062, oosripr@rusoil.net;

**Author: TUKTAROVA Iren Olvertovna**, Ph.D. in Engineering, Professor, Head of the Department «Environmental Protection and Prudent Exploitation of Natural Resources», Ufa State Petroleum Technological University; Kosmonavtov St., 1, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450062, umrko@mail.ru

---

## RESEARCH OF EFFICIENCY OF NATURAL AND MODIFIED SORBENTS FOR PURIFICATION OF INDUSTRIAL SEWAGE FROM HEAVY METAL IONS

---

### EXTENDED ABSTRACT:

The paper describes the research of efficiency of natural and modified sorbents used for purification of industrial sewage from ions of heavy metals (Fe, Cd, Zn, Cu, Cr). Sorbents of various structures are produced on the basis of waste of the mining and processing works (MPW), nonmetallic materials (montmorillonite, dolomite) and modified by humic compounds with thickness of applied layer from 50 nanometers to 100 microns.

The choice of structure of the modified sorbents has been determined by the aim to use positive properties of all components as much as possible: their high sorption and regeneration properties. Besides, application of the humic compounds disengaged from peat and waste of brown coal on surface of sorbents



caused significantly increased adsorptive activity due to existence of broad set of groups and fragments in structure of humates. These groups and fragments (acid, amino-acid, spirit, carbohydrate, phenolic, amino-keto-alcohol, etc.) form complexes practically with all heavy metals. Use of three main specified components as a part of sorbents resulted in synergetic effect and also allows receiving the highly effective and at the same time inexpensive, rather universal materials with high sorption properties.

The efficiency of natural and modified sorbents has been determined. Increase in sorption activity has been revealed among: dolomite (D) → composition «dolomite+montmorillonite» («D+M») → composition «waste of MPW+montmorillonite» («X+M»). It is shown that humic substances as the modifying agents increase efficiency of sorption of all natural sorbents and their compositions studied in this work to 98–99,9%.

Application of suggested natural and modified sorbents makes it possible to find complex solution for two environmental problems: to carry out effective purification of industrial sewage from ions of heavy metals and to recover different production wastes.

**Key words:** sewage, purification, ions of heavy metals, sorbents, waste of MPW, montmorillonite, dolomite, humic substances, sorption properties, extent of absorption.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-5-125-143](https://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-5-125-143)

#### MACHINE-READABLE INFORMATION ON CC-LICENSES (HTML-CODE) IN METADATA OF THE PAPER

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br /><span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Research of efficiency of natural and modified sorbents for purification of industrial sewage from heavy metal ions. </span> by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 5, pp. 125–143. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-5-125-143." property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Nazarov A.M., Latypova F.M., Araslanova L.Kh., Salmanova E.R., Tuktarova I.O.</a> is licensed under a <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Creative Commons Attribution 4.0 International License</a>. <br />Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-5-2018/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-5-2018/</a>. <br />Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="mailto:umrko@mail.ru" rel="cc:morePermissions">umrko@mail.ru</a>.
```



## References:

1. *Tuktarova I.O., Malikova T.Sh., Tuktarova I.F.* Ocenka vozdejstviya na okruzhayushchuyu sredu i ekologicheskaya ekspertiza: uchebno-metodicheskoe posobie po provedeniyu prakticheskikh zanyatij [Environmental impact assessment and environmental assessment: educational and methodical manual on carrying out practical studies]. Ufa: UGUES, 2015. 71 p. (In Russian).
2. *Vinogradov S.S.* Ekologicheski bezopasnoe gal'vanicheskoe proizvodstvo [Ecologically safe galvanic production]. Moscow: Production and publishing enterprise «Globus», 1998. 302 p. (In Russian).
3. *Stepanov S.V., Panfilova O.N.* Analiz sovremennykh tekhnologiy doochistki stochnykh vod ot ionov tyazhelykh metallov [The analysis of modern technologies of tertiary treatment of sewage from ions of heavy metals]. Tradicii i innovacii v stroitel'stve i arhitekture. Stroitel'nye tekhnologii: sbornik statej [Traditions and innovation in construction and architecture. Construction technologies: collection of articles]. Samara: SGASU, 2015. pp. 282–287. (In Russian).
4. *Latypova F.M., Araslanova L.H., Lukmanov I.I., Garankov I.N.* Issledovanie adsorbcionnykh svoystv prirodnykh sorbentov dlya ochistki stochnykh vod [Study of adsorption properties of natural sorbents for wastewater treatment]. Materialy II Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Bulatovskie chteniya» [Materials of the II International scientific and practical conference «Bulatovsky Readings»]. Tom 5 [Vol. 5]. Krasnodar: «Izdatel'skij Dom – Yug». 2018. pp. 155–158. (In Russian).
5. *Kudryavtsev P.G., Kudryavtsev N.P., Figovskiy O.L.* Purification of industrial and waste water using matrix-isolated nanocomposite flocculant-coagulants. Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 3, pp. 44–61. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-3-44-61. (In Russian).
6. *Garankov I.N., Bikbaeva E.M.* Ochistka stochnykh vod na prirodnykh sorbentah [Sewage treatment on natural sorbents]. Sbornik statej, dokladov i vystuplenij IX Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii molodykh uchenykh «Aktual'nye problemy nauki i tehniki» [Collection of articles, reports and performances of the IX International scientific and practical conference of young scientists «Current problems of science and technology»]. Ufa: USPTU, 2016. pp. 104–106. (In Russian).
7. *Hlynina N.G., Alekseyko I.S.* Izuchenie sorbicionnykh svoystv sorbentov v staticheskikh usloviyah [Study of sorption properties of sorbents in static conditions]. Vestnik Krasnoyarskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta [Bulletin of the Krasnoyarsk state agricultural university]. 2008. № 1. pp. 92–99. (In Russian).
8. *Levkin N.D., Afanaseva N.N., Malikov A.A., Ribak V.L.* Ochistka stochnykh vod prirodnyimi sorbentami [Treatment of waste water by natural sorbents]. Izvestiya TulGU. Nauki o Zemle [Izvestiya TULGU. Sciences about Earth]. 2014. № 4. pp. 37–42. (In Russian).
9. *Latypova F.M., Araslanova L.X., Garankov I.N., Smolova I.N.* Adsorbcionnaya ochistka stochnykh vod na prirodnykh sorbentah [Adsorptive sewage treatment on natural sorbents].



- Sbornik nauchnyh statej Vserossijskoj nauchno-prakticheskoj konferencii «Strategiya Respubliki Bashkortostan – 2030: priority ehkonomicheskogo rosta» [Collection of scientific articles of the All-Russian scientific and practical conference «Strategy of the Republic of Bashkortostan – 2030: priorities of economic growth»]. Ufa: USPTU, 2017. pp. 189–191. (In Russian).
10. *Araslanova L.X., Latypova F.M., Chusnutdinov M.R.* Modificirovannye sorbenty iz prirodnogo syr'ya dlya ochistki stochnykh vod [Modified sorbents from natural raw materials for sewage treatment]. Ural'skij ehkologicheskij vestnik [Ural ecological bulletin]. 2014. № 2. pp. 59–61. (In Russian).
  11. *Latypova F.M., Bikulova V.Zh., Yunusova E.F., Korotkova L.N., Igberdina G.I.* Issledovanie adsorbcionnykh svoystv prirodnykh materialov Kuganakskogo mestorozhdeniya [Research of the adsorptive properties of natural materials of the Kuganaksky field]. Vodoochistka [Water purification]. 2010. № 9. pp. 32–33. (In Russian).
  12. *Kasikov A.G.* Ochistka promyshlennykh stochnykh vod s ispol'zovaniem othodov proizvodstva (Obzor) [Purification of industrial sewage with use of production wastes (Review)]. Ekologiya promyshlennogo proizvodstva [Ecology of industrial production]. 2006. № 4. pp. 28–36. (In Russian).
  13. *Izyumov Yu.A., Chernenko Yu.V.* Ochistka stochnykh vod s pomoshch'yu promyshlennykh othodov [Sewage treatment by means of industrial wastes]. Sovershenstvovanie metodov gidravlicheskih raschetov vodopropusknykh i ochistnykh sooruzhenij [Improvement of methods of hydraulic calculations of water throughput and treatment facilities. Ecology of industrial production]. 2016. Vol. 1, № 1 (42). pp. 106–112. (In Russian).
  14. *Malkin P.* Wastewater treatment from heavy metal ions using nanoactivated complexes of natural zeolite and diatomite. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 2, pp. 21–41. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-2-21-41. (In Russian).
  15. *Stepanov S.V., Panfilova O.N., Abdugaffarova K.K.* Doochistka stochnykh vod ot ionov tyazhelykh metallov novym sorbentom na osnove modificirovannykh glin [Removing heavy metal ions from wastewater in the process of tertiary treatment with a new sorbent based on modified clays]. Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika [Water supply and the sanitary equipment]. 2018. № 1. pp. 46–50. (In Russian).
  16. *Ganebnykh E.V.* Ochistka stochnykh vod ot ionov nikelya s ispol'zovaniem gidrozolej montmorillonita [Purification of sewage by removing of nickel ions using hydrosols of montmorillonite]. Zdorov'e naseleniya i sreda obitaniya [Health of the population and the habitat]. 2010. № 1 (202). pp. 43–46. (In Russian).
  17. *Zhumamurat M.S., Ahmetova A.B.* Vybor prirodnykh sorbentov dlya ochistki stochnykh vod [Choice of natural sorbents for sewage treatment]. Aktual'nye nauchnye issledovaniya v sovremennom mire [Relevant scientific research in the modern world]. 2017. № 1–3 (21). pp. 116–125. (In Russian).
  18. *Kakhramanov N.T., Gadzhieva R.Sh.G., Guliev A.M., Agaguseinova M.M.* Sostoyanie problemy sorbционноj ochistki vody ot tyazhelykh metallov [Current state of problem of sorp-



- tion water treatment from heavy metals]. *Voda: himiya i ehkologiya* [Water: chemistry and ecology]. 2013. № 6 (60). pp. 40–52. (In Russian).
19. *Garankov I.N., Salmanova E.R., Araslanova L.H., Nazarov A.M.* Ispol'zovanie othodov dolomita v kachestve sorbentov tyazhelyh metallov [Use of waste of dolomite as sorbents of heavy metals]. *Stat'i i tezisy VII Mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoj konferencii studentov, aspirantov i molodyh uchenyh «Vodosnabzhenie, vodootvedenie i sistemy zashchity okruzhayushchej sredy»* [Articles and theses of the VII International scientific and technical conference of students, graduate students and young scientists «Water supply, water disposal and systems of environment protection»]. Ufa: USPTU, 2018. pp. 96–98. (In Russian).
  20. *Kovalev S.G., Bikulova V.Zh., Latypova F.M., Mukhametdinova L.Kh.* Mikroskopicheskie issledovaniya struktury sorbenta do i posle vozdejstviya vody, zagryaznennoj ionami zheleza [Microscopic studies of sorbent structure before and after exposure to iron ions contaminated water]. *Voda: himiya i ehkologiya* [Water: chemistry and ecology]. 2011. № 11. pp. 81–84. (In Russian).
  21. *Bikulova V.Zh., Latypova F.M., Muhametdinova L.H.* Novye modificirovannye sorbenty na osnove gliny dlya ochistki stochnyh vod ot ionov zheleza [New modified sorbents on the basis of clay for sewage treatment from iron ions]. *Voda: himiya i ehkologiya* [Water: chemistry and ecology]. 2011. № 2 (32). pp. 66–68. (In Russian).
  22. *Bikulova V.Zh., Latypova F.M., Mukhametdinova L.Kh.* Adsorbcionnaya ochistka promyshlennyh stochnyh vod ot ionov cinka [Adsorption purification of industrial waste water from zinc ion]. *Voda: himiya i ehkologiya* [Water: chemistry and ecology]. 2013. № 3. pp. 37–39. (In Russian).
  23. *Adelgildina A.I., Smolova I.N., Araslanova L.H.* Prirodnye sorbenty dlya ochistki stochnyh vod ot ionov cinka [Natural sorbents for sewage treatment from zinc ions]. *Stat'i i tezisy VII Mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoj konferencii studentov, aspirantov i molodyh uchenyh «Vodosnabzhenie, vodootvedenie i sistemy zashchity okruzhayushchej sredy»* [Articles and theses of the VII International scientific and technical conference of students, graduate students and young scientists «Water supply, water disposal and the systems of environment protection»]. Ufa: USPTU, 2018. pp. 102–105. (In Russian).
  24. *Araslanova L.H., Biktasheva L.F., Tuktarova I.F., Bikbaeva E.M.* Prirodnye sorbenty dlya ochistki stochnyh vod mashinostroitel'nyh predpriyatij [Natural sorbents for the purification of wastewater engineering enterprises] *Devyataya Vserossijskaya konferenciya molodyh uchenyh i specialistov «Budushchee mashinostroeniya Rossii»: sbornik dokladov.* [The ninth All-Russian conferences of young scientists and experts «The future of mechanical engineering of Russia»: collection of reports.]. Moscow: MSTU publishing house of N.E. Bauman, 2016. pp. 597–601. (In Russian).
  25. *Bikbaeva E.R., Smolova I.N., Tuktarova I.F.* Prirodnye sorbenty dlya ochistki stochnyh vod ot tyazhelyh metallov [Natural sorbents for sewage treatment from heavy metals]. *Trudy X Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii molodyh uchenyh «Aktual'nye problemy nauki i tekhniki»* [Works of the X International scientific and practical confer-



- ence of young scientists «Current problems of science and technology»]. Ufa: USPTU, 2017. pp. 192–193. (In Russian).
26. Orlov D.S., Grishina L.A. Praktikum po himii gumusa [Workshop on humus chemistry]. Moscow: MSU, 1981. 273 p. (In Russian).
  27. PNDF 14.1:2.50-96. Metodika vypolneniya izmerenij massovoj koncentracii obshchego zheleza v prirodnyh i stochnyh vodah fotometricheskim metodom s sul'fosalicilovoj kislotoj [A technique of performance of measurements of mass concentration of the general iron in natural and sewage by a photometric method with sulfosalicylic acid]. Moscow: Gosstandart of Russia: Prod. standards, 2004. 16 p. (In Russian).
  28. OST 34-70-953.15-90. Vody proizvodstvennye teplovyh ehlektrostantsij. Metod opredeleniya cinka [Waters production thermal power plants. Zinc definition method]. Moscow: VTI of F.E. Dzerzhinsky, 1993. 42 p. (In Russian).
  29. PND F 14.1:2.45-96 Kolichestvennyj himicheskij analiz vod. Metodika vypolneniya izmerenij massovoj koncentracii ionov kadmiya v prirodnyh i stochnyh vodah fotometricheskim metodom s ditizonom [Quantitative chemical analysis of waters. A technique of performance of measurements of mass concentration of ions of cadmium in natural and sewage by a photometric method with dithizon]. Moscow: Gosstandart of Russia. Publishing house of standards, 2004. 10 p. (In Russian).
  30. PNDF 14.1:2.52-96. Kolichestvennyj himicheskij analiz vod. Metodika vypolneniya izmerenij massovoj koncentracii ionov hroma v prirodnyh i stochnyh vodah fotometricheskim metodom s difenilkarbazidom [Quantitative chemical analysis of waters. A technique of performance of measurements of mass concentration of ions of chrome in natural and sewage by a photometric method with diphenylcarbazide]. Moscow: Gosstandart of Russia: Prod. standards, 2004. 10 p. (In Russian).
  31. GOST 4388-72. Voda pit'evaya. Metody opredeleniya massovoj koncentracii medi [Drinking water. Methods to determine mass concentration of copper]. Moscow: Federal State Unitary Enterprise Standartinform, 2010. 8 p. (In Russian).

**DEAR COLLEAGUES!****THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:**

*Nazarov A.M., Latypova F.M., Araslanova L.Kh., Salmanova E.R., Tuktarova I.O.* Research of efficiency of natural and modified sorbents for purification of industrial sewage from heavy metal ions. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2018, Vol. 10, no. 5, pp. 125–143. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-5-125-143](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-5-125-143). (In Russian).



УДК 628.316.12

**Автор: НАЗАРОВ Алексей Михайлович**, д-р хим. наук, проф. каф. «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450062, oosripr@rusoil.net;

**Автор: ЛАТЫПОВА Флюря Мирсаатовна**, канд. хим. наук, доц. каф. «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450062, oosripr@rusoil.net;

**Автор: АРАСЛАНОВА Ляйсан Хадисовна**, ассистент каф. «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450062, oosripr@rusoil.net;

**Автор: САЛЬМАНОВА Элина Равиловна**, инженер каф. «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450062, oosripr@rusoil.net;

**Автор: ТУКТАРОВА Ирэн Ольвертовна**, канд. техн. наук, доц., зав. каф. «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450062, umrko@mail.ru

---

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

---

### АННОТАЦИЯ К СТАТЬЕ (АВТОРСКОЕ РЕЗЮМЕ, РЕФЕРАТ):

Проведено исследование эффективности природных и модифицированных сорбентов, предназначенных для очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов (Fe, Cd, Zn, Cu, Cr). Сорбенты различных составов получены на основе отходов горно-обогатительных комбинатов (ГОК), нерудных материалов (монтмориллонит, доломит) и модифицированы гуминовыми соединениями с толщиной наносимого слоя от 50 нм до 100 мкм.

Выбор состава модифицированных сорбентов был обусловлен стремлением максимально использовать положительные свойства всех компонентов: их высокие сорбционные и регенерационные свойства. Кроме того, нанесение



на поверхность сорбентов гуминовых соединений, выделенных из торфа и отходов бурого угля, позволило существенно увеличить адсорбционную активность за счет наличия в составе гуматов широкого набора групп и фрагментов (кислотных, аминокислотных, спиртовых, углеводных, фенольных, аминокето-спиртовых и др.), которые образуют комплексы практически со всеми тяжелыми металлами. Использование в составе сорбентов трех основных указанных компонентов дает в результате синергетический эффект, а также позволяет получать высокоэффективные и одновременно недорогие, достаточно универсальные материалы, обладающие высокими сорбционными свойствами.

Определена эффективность природных и модифицированных сорбентов, выявлено увеличение сорбционной активности в ряду: доломит (Д) → композиция «доломит+монтмориллонит» («Д+М») → композиция «отходы ГОК+монтмориллонит» («Х+М»). Показано, что гуминовые вещества как модифицирующие агенты повышают эффективность сорбции всех изученных в данной работе природных сорбентов и их композиций до 98–99,9%.

Применение предложенных природных и модифицированных сорбентов позволит комплексно решать две экологические проблемы: осуществлять эффективную очистку промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов и утилизировать отходы различных производств.

**Ключевые слова:** сточные воды, очистка, ионы тяжелых металлов, сорбенты, отходы ГОК, монтмориллонит, доломит, гуминовые вещества, сорбционные свойства, степень поглощения.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-5-125-143](https://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-5-125-143)

#### Машиночитаемая информация о СС-лицензии в метаданных статьи (HTML-код):

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br /><span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Исследование эффективности природных и модифицированных сорбентов для очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов </span> by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Нанотехнологии в строительстве. – 2018. – Том 10, № 5. – С. 125–143. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-5-125-143" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Назаров А.М., Латыпова Ф.М., Арасланова Л.Х., Сальманова Э.Р., Туктарова И.О.</a> is licensed under a <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Creative Commons Attribution 4.0 International License</a>. <br />Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-5-2018/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-5-2018/</a>. <br />Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="umrko@mail.ru" rel="cc:morePermissions">umrko@mail.ru</a>.
```





Причиной большинства экологических проблем, связанных с высокой загрязненностью водных ресурсов в Российской Федерации, является деятельность промышленных предприятий. В результате технологических процессов практически всех отраслей промышленности (машиностроительной, металлургической, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, химической и т.д.) образуются стоки, загрязненные самыми различными веществами, в первую очередь, ионами тяжелых металлов и нефтепродуктами. Промышленные предприятия, согласно действующему законодательству, должны в обязательном порядке использовать очистные сооружения, позволяющие нейтрализовать негативное влияние стоков, однако эффективность очистных сооружений зачастую достаточно низка [1]. Например, сточные воды гальванических цехов машиностроительных предприятий загрязнены ионами тяжелых металлов в концентрациях, в 30-50 раз превышающих значения предельно-допустимых концентраций (ПДК), например, железо – 9,7; медь – 18,29; никель – 5,8; хром – 19,08; кадмий – 8,3 мг/л, соответственно [2]. В промышленных сточных водах нефтеперерабатывающих заводов концентрации ионов тяжелых металлов составляют: хрома – 0,01–0,07, меди – 0,01–0,33, железа – 0,24–1,34, цинка – 0,03–0,42, кадмия – 0,001–0,007, алюминия – до 0,027, марганца – до 0,14 мг/л, соответственно, что также значительно превышает установленные нормативы [3].

На предприятиях для очистки промышленных сточных вод применяются комбинированные методы, сочетающие несколько методов: механические, химические, физико-химические и биологические. Эти методы эффективны при больших концентрациях загрязняющих веществ. Однако при меньших концентрациях загрязняющих веществ для доочистки воды необходимо использование других методов [4, 5].

Для удаления трудноизвлекаемых растворенных органических и неорганических загрязняющих веществ, в том числе, ионов тяжелых металлов, при многостадийной очистке сточных вод важное место занимают адсорбционные методы [6–10]. Достоинством данных мето-



дов является их высокая эффективность, возможность очистки сточных вод, содержащих несколько загрязняющих веществ. В настоящее время наиболее распространены углеродные сорбенты, адсорбционная способность которых является следствием их высокой пористости. Недостатком же таких сорбентов является трудность их регенерации и, как следствие, невозможность их повторного использования. Относительно дешевым и доступным сырьем для изготовления сорбентов являются природные материалы и отходы различных производств [11–13]. Так, известно использование модифицированных сорбентов на основе природного монтмориллонита и отходов горной промышленности для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов [3, 4, 11, 14–17].

Несмотря на разнообразие применяемых сорбентов, многие из них не удовлетворяют всему комплексу требований, предъявляемых к материалам подобного типа. Главным недостатком большинства применяемых сорбентов является их высокая стоимость и зачастую недостаточная эффективность [18]. Таким образом, поиск высокоэффективных недорогих сорбентов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов является актуальной задачей, которая решается путем создания высокоэффективных сорбентов, сочетающих в себе положительные стороны неорганических веществ, в качестве которых используются отходы ГОК, доломиты и монтмориллонит, а также органических сорбентов – гуминовых веществ, полученных из торфа или отходов различных видов промышленности, например, отходов бурого угля [4, 12, 13, 19]. Обычно выбираются экологически безопасные отходы (отвалы) ГОК, не содержащие опасных веществ, которые подвергаются предварительной термической обработке.

Данный подход к созданию и применению природных и модифицированных сорбентов позволяет комплексно решать две экологические проблемы: осуществлять эффективную очистку промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов и утилизировать отходы различных производств.

Целью данной работы является исследование эффективности сорбентов (полученных на основе природных материалов – отходов ГОК, монтмориллонита, доломита – и модифицированных гуматами, выделенными из бурого угля) при очистке промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов.



Объектами исследования были выбраны отвалы (хвосты) Учалинского ГОК и Сибайского ГОК (Х), монтмориллонит (глина) Куганакского месторождения (М), доломит (отвалы, отсева) Мадаевского месторождения (Д) и гуматы (Г), полученные щелочной экстракцией из отходов бурого угля Тюльганского месторождения, а также модельные растворы сточных вод, содержащие ионы Fe (III), Cd (II), Zn (II), Cu (II), Cr (VI), и образцы сточных вод приборо- и машиностроительных предприятий, содержащие данные ионы в индивидуальном виде и в смеси [20–25].

Исследования проводились с использованием сорбентов различного состава:

- состав № 1 («Х+М» в массовом соотношении 1:1);
- состав № 2 («Д+М» в массовом соотношении 1:1);
- состав № 1, модифицированный гуматами (1%), – «Х+М+Г»;
- состав № 2, модифицированный гуматами (1%), – «Д+М+Г».

Сорбенты получали путем перемешивания монтмориллонита с отходами ГОК либо с доломитом и высушивали при комнатной температуре в течение суток, затем полученную смесь прокаливали при температурах 400–900°C в течение 2 часов. Гуминовые вещества получали щелочной экстракцией отходов бурого угля по методике [26], затем их водный раствор добавлялся к сорбенту, в результате чего происходило нанесение гуматов на поверхность сорбента в количестве 1% масс. Сорбент высушивался до постоянной массы в течение суток при перемешивании при комнатной температуре.

Исследования процесса очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов проводились при комнатной температуре в стационарном и проточном режимах. При стационарном режиме 3–10 г сорбента перемешивали с 50 мл раствора, содержащего ионы тяжелых металлов, в течение 1–2 часов. При проточном режиме в колонку диаметром 10 мм и высотой 200 мм загружали сорбент, через который пропускалась модельная сточная вода со скоростью 0,3–0,5 дм<sup>3</sup>/ч. Эффективность сорбции или степень поглощения ( $\alpha$ ) определялась по формуле:

$$\alpha = (C_{\text{исх}} - C) \cdot 100 / C_{\text{исх}}, \% \quad (1)$$

где  $C_{\text{исх}}$  и  $C$  – исходная и равновесная концентрации ионов тяжелых металлов в растворе, соответственно, мг/дм<sup>3</sup>.



Концентрации ионов тяжелых металлов определялись по известным методикам с применением комплексонометрии и спектрофотометрии [27–31].

Для определения значений динамической емкости сорбентов ( $E$ ) предварительно определялась их удельная поверхность ( $S$ ) по сорбции метиленового голубого из раствора. Полученные экспериментальные и расчетные данные показали, что динамическая емкость и удельная поверхность для сорбента из чистого доломита «Д» составили  $E = 9 \cdot 10^{-5}$  экв/г и  $S = 51,96$  м<sup>2</sup>/г, а для сорбента «Д+Г» – на порядок выше:  $E = 9 \cdot 10^{-4}$  экв/г и  $S = 517,96$  м<sup>2</sup>/г, соответственно. По величинам удельной поверхности ( $S$ ) были проведены оценки толщины наносимого слоя гуматов: 50 нм–100 мкм.

Изучение сорбционных свойств отходов доломита в чистом виде по отношению к ионам цинка и железа в стационарном режиме показало, что степень поглощения не слишком высока и для ионов цинка составила 71%, для ионов железа – 64%, соответственно (рис. 1).

Результаты оценки эффективности сорбции ионов цинка доломитом, на поверхность которого был нанесен гумат натрия (1% масс.), свидетельствуют о том, что такой модифицированный сорбент «Д+Г» проявляет значительно большую поглощательную способность по срав-

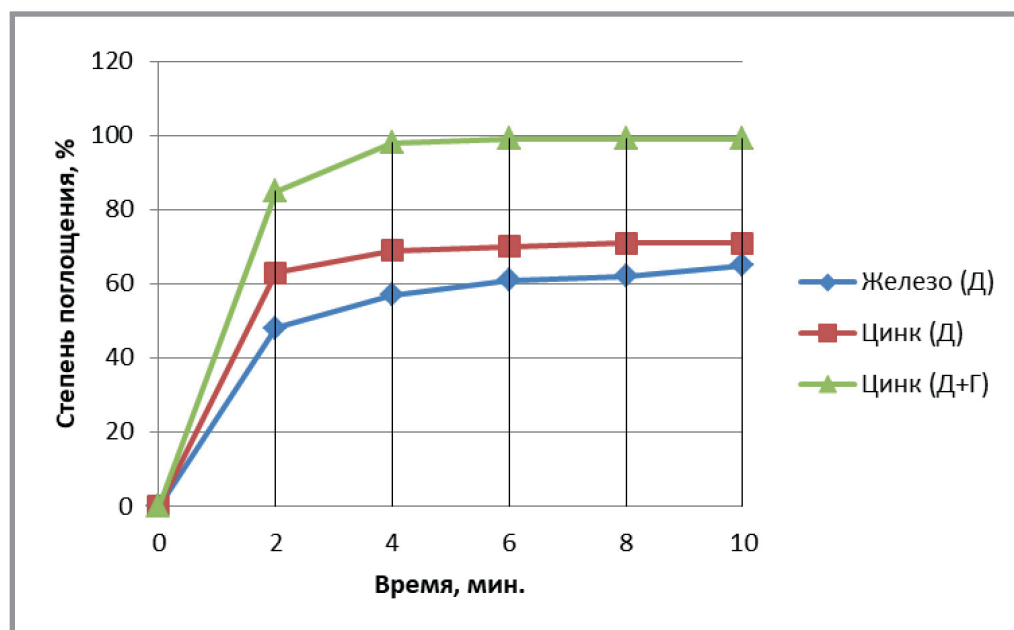


Рис. 1. Зависимость степени поглощения ионов цинка и ионов железа от времени очистки сточной воды в стационарном режиме



нению с чистым доломитом «Д» (рис. 1). Сорбент «Д» использовался для очистки сточных вод от ионов железа (с исходной концентрацией  $0,7 \text{ мг/дм}^3$ ), цинка (с исходной концентрацией  $0,15 \text{ мг/дм}^3$ ). Сорбент «Д+Г» использовался для очистки от ионов цинка, степень поглощения при этом достигала  $99,5\text{--}99,8\%$ .

Примерно такая же картина наблюдается при очистке сточной воды, загрязненной ионами железа (с исходной концентрацией  $0,7 \text{ мг/дм}^3$ ), в проточном режиме: использование сорбента «Д+Г» позволяет повысить степень очистки загрязненной воды до  $99,8\%$  (рис. 2).

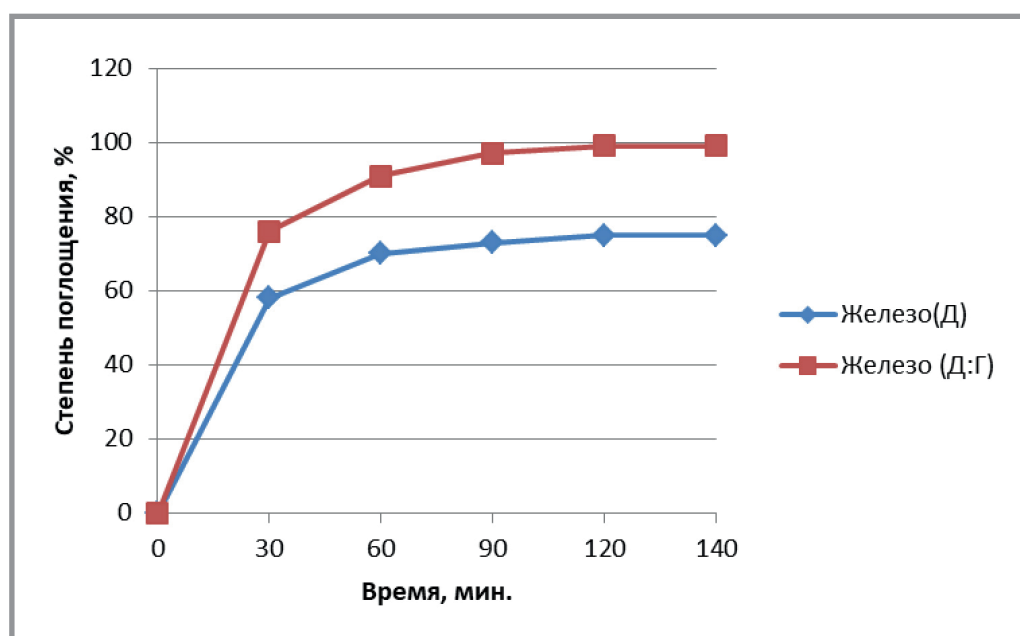


Рис. 2. Зависимость степени поглощения ионов железа от времени очистки сточной воды в проточном режиме

В таблице приведены экспериментальные данные исследования эффективности сорбции ионов тяжелых металлов из модельных сточных вод (растворов) в зависимости от состава сорбента, условий его получения и режима очистки.

Анализируя данные таблицы, можно сделать вывод о том, что эффективность сорбции ионов тяжелых металлов в используемом ряду сорбентов на основе природных материалов и их отходов возрастает при переходе от чистого доломита и его композиции с монтмориллонитом к композиции «Х+М»: Д → композиция «Д+М» → композиция «Х+М».



Таблица

**Эффективность сорбции ионов тяжелых металлов из модельных сточных вод (растворов) в зависимости от состава сорбента, условий его получения и режима очистки**

Ионы металлов	Исходная концентрация ионов металлов в растворе, мг/дм <sup>3</sup>	Состав сорбента (массовое соотношение компонентов)	Температура прокаливания сорбента, °С	Режим очистки сточной воды*	Эффективность сорбции ( $\alpha$ ), %
1	2	3	4	5	6
Fe (III)	0,7	М:Х (1:1)	400	П	94,3
			600	П	98,6
			800	П	95,7
			900	П	98
			1000	П	98,6
		Х:М:Г	900	П	99,9
		Д:М (1:1)	без прокаливания	П	94
		Д:М:Г	без прокаливания	П	96
Cd (II)	0,1	М	600	П	96
			800	П	99
			900	П	88
			800	П	98
		М:Х (1:1)	600	П	92
			800	П	98
			900	П	95
			700	П	96
		М:Х (1,5:1)	600	П	95
		М:Х (9:1)	600	П	95
		М:Х (1,5:1)	800	П	97
		М:Х (9:1)	800	П	99
		М:Х (1,5:1)	900	П	95
		М:Х (9:1)	900	П	98
		М:Х:Г (1:1) М:Х:Г (1:1) М:Х:Г (1:1) М:Х:Г (1:1)	800	П	99
			900	П	98
		0,5	900	П	98
	0,014	900	П	98–96	
Cr (VI)	0,029	М:Х:Г (1:1)	900	П	99,9



1	2	3	4	5	6
Cu (II)	0,1	Д:Г	без прокаливания	С	92
		Д:М:Г (1:1)	700	С	88
		М:Х (1:1)	900	С	95
		М:Х:Г (1:1)	900	С	90
		М:Г	700	С	99,9
Zn (II)	0,15	Д	без прокаливания	С	71
		Д	без прокаливания	П	91
		Д:Г	без прокаливания	П	99,7

\* Примечание: П – проточный режим, С – стационарный режим.

Модификация гуминовыми веществами поверхности сорбентов на основе доломита, монтмориллонита и отходов ГОК во всех случаях приводит к существенному повышению эффективности сорбции ионов тяжелых металлов из модельных образцов сточных вод – до 98–99,9%.

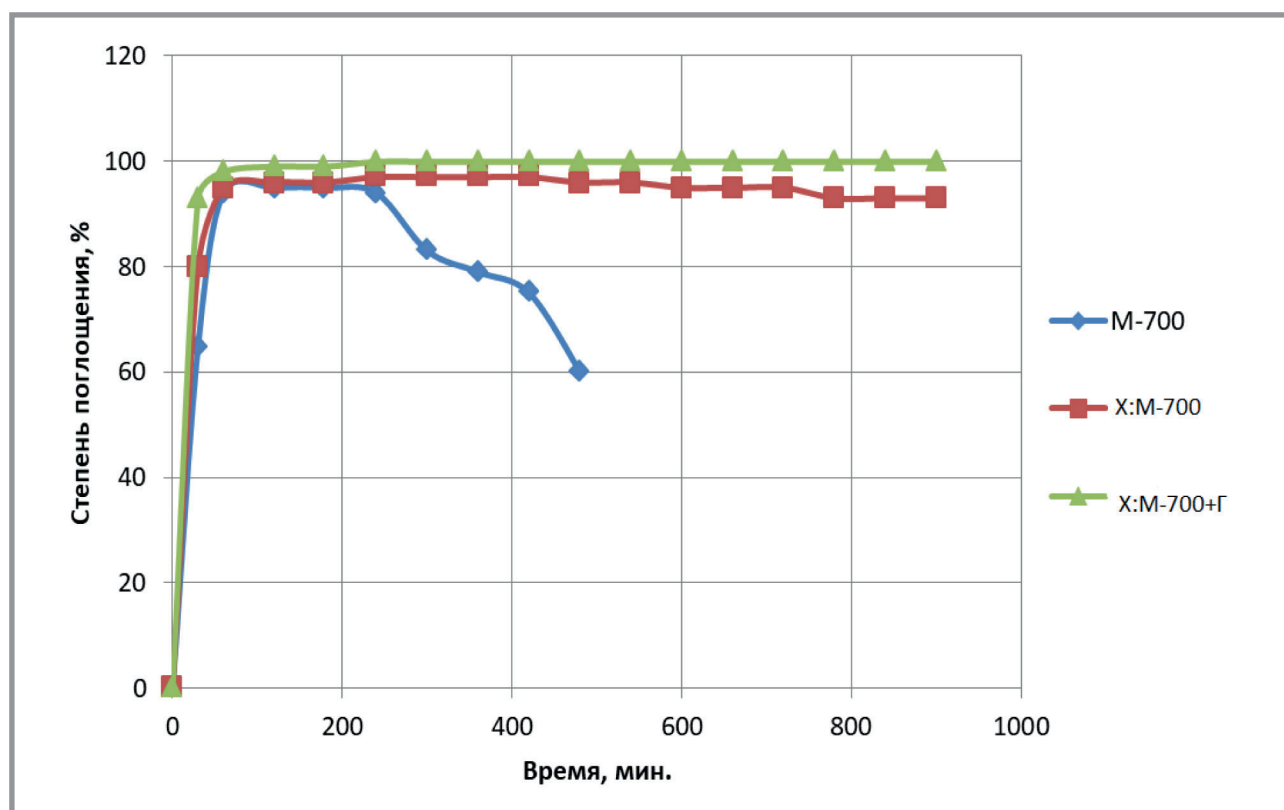


Рис. 3. Зависимость степени поглощения ионов кадмия (с исходной концентрацией 0,1 мг/дм<sup>3</sup>) от времени очистки сточной воды в проточном режиме



Отметим, что при использовании в качестве сорбентов природных материалов, не модифицированных гуматами, через 1–2 часа пропускания модельных сточных вод наступает снижение эффективности сорбции, в то время как для модифицированных сорбентов эффективность практически не снижается в течение 16 часов (рис. 3).

Использование стационарного режима очистки в целом менее эффективно по сравнению с использованием проточного режима. Наиболее оптимальная температура прокаливания для сорбентов на основе отходов ГОК составляет 900°C, для сорбентов на основе доломита – 700°C.

### **Заключение:**

1. Сорбенты, полученные на основе природных материалов (отходов ГОК, глин, доломитов), достаточно универсальны и могут быть использованы для очистки промышленных сточных вод от широкого спектра ионов тяжелых металлов (Fe, Cd, Zn, Cu, Cr и др.) с высокой эффективностью 95–99%.

2. Показано увеличение сорбционной активности природных и модифицированных сорбентов по отношению к исследованным ионам тяжелых металлов в ряду: Д → композиция «Д+М» → композиция «Х+М».

3. Модификация гуматами поверхности всех предложенных сорбентов (на основе доломита, монтмориллонита и отходов ГОК) повышает эффективность сорбции ионов тяжелых металлов до 98–99,9%.

---

### **Библиографический список:**

1. Туктарова И.О., Маликова Т.Ш., Туктарова И.Ф. Оценка воздействия на окружающую среду и экологическая экспертиза: учебно-методическое пособие по проведению практических занятий. – Уфа: УГУЭС, 2015. – 71 с.
2. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. – М.: Производственно-издательское предприятие «Глобус», 1998. – 302 с.
3. Степанов С.В., Панфилова О.Н. Анализ современных технологий доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. Строительные технологии: сборник статей. – Самара: СГАСУ, 2015. – С. 282–287.





4. *Латыпова Ф.М., Арасланова Л.Х., Лукманов И.И., Гараньков И.Н.* Исследование адсорбционных свойств природных сорбентов для очистки сточных вод // Материалы II Международной научно-практической конференции «Булатовские чтения». – Краснодар: «Издательский Дом – Юг», 2018. – Том 5. – С. 155–158.
5. *Кудрявцев П.Г., Кудрявцев Н.П., Фиговский О.Л.* Очистка промышленных и сточных вод с использованием матрично-изолированных нанокпозиционных флокулянт-коагулянтов // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, № 3. – С. 44–61. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-3-44-61](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-3-44-61).
6. *Гараньков И.Н., Бикбаева Э.М.* Очистка сточных вод на природных сорбентах // Сборник статей, докладов и выступлений IX Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники». – Уфа: УГНТУ, 2016. – С. 104–106.
7. *Хлынина Н.Г., Алексейко И.С.* Изучение сорбционных свойств сорбентов в статических условиях // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2008. – № 1. – С. 92–99.
8. *Левкин Н.Д., Афанасьева Н.Н., Маликов А.А., Рыбак В.Л.* Очистка сточных вод природными сорбентами // Известия ТулГУ. Науки о Земле. – 2014. – № 4. – С. 37–42.
9. *Латыпова Ф.М., Арасланова Л.Х., Гараньков И.Н., Смолова И.Н.* Адсорбционная очистка сточных вод на природных сорбентах // Сборник научных статей Всероссийской научно-практической конференции «Стратегия Республики Башкортостан – 2030: приоритеты экономического роста». – Уфа: УГНТУ, 2017. – С. 189–191.
10. *Арасланова Л.Х., Латыпова Ф.М., Хуснутдинов М.Р.* Модифицированные сорбенты из природного сырья для очистки сточных вод // Уральский экологический вестник. – 2014. – № 2. – С. 59–61.
11. *Латыпова Ф.М., Бикулова В.Ж., Юнусова Э.Ф., Короткова Л.Н., Игбердина Г.И.* Исследование адсорбционных свойств природных материалов Куганакского месторождения // Водоочистка. – 2010. – № 9. – С. 32–33.
12. *Касиков А.Г.* Очистка промышленных сточных вод с использованием отходов производства (Обзор) // Экология промышленного производства. – 2006. – № 4. – С. 28–36.
13. *Исюмов Ю.А., Черненко Ю.В.* Очистка сточных вод с помощью промышленных отходов // Совершенствование методов гидравлических расчетов водопропускных и очистных сооружений. – 2016. – Том 1, № 1 (42). – С. 106–112.
14. *Малкин П.* Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью наноактивированных комплексов природного цеолита и диатомита // Нанотехнологии в строительстве. – 2018. – Том 10, № 2. – С. 21–41. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-2-21-41](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-2-21-41).
15. *Степанов С.В., Панфилова О.Н., Абдугаффарова К.К.* Доочистка сточных вод от ионов тяжелых металлов новым сорбентом на основе модифицированных глин // Водоснабжение и санитарная техника. – 2018. – № 1. – С. 46–50.
16. *Ганебных Е.В.* Очистка сточных вод от ионов никеля с использованием гидрозоль монтмориллонита // Здоровье населения и среда обитания. – 2010. – № 1 (202). – С. 43–46.



17. Жумамурат М.С., Ахметова А.Б. Выбор природных сорбентов для очистки сточных вод // Актуальные научные исследования в современном мире. – 2017. – № 1–3 (21). – С. 116–125.
18. Кахраманов Н.Т., Гаджиева Р.Ш., Гулиев А.М., Агагусейнова М.М. Состояние проблемы сорбционной очистки воды от тяжелых металлов // Вода: химия и экология. – 2013. – № 6 (60). – С. 40–52.
19. Гараньков И.Н., Сальманова Э.Р., Арасланова Л.Х., Назаров А.М. Использование отходов доломита в качестве сорбентов тяжелых металлов // Статьи и тезисы VII Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Водоснабжение, водоотведение и системы защиты окружающей среды». – Уфа: УГНТУ, 2018. – С. 96–98.
20. Ковалев С.Г., Бикулова В.Ж., Латыпова Ф.М., Мухаметдинова Л.Х. Микроскопические исследования структуры сорбента до и после воздействия воды, загрязненной ионами железа // Вода: химия и экология. – 2011. – № 11. – С. 81–84.
21. Бикулова В.Ж., Латыпова Ф.М., Мухаметдинова Л.Х. Новые модифицированные сорбенты на основе глины для очистки сточных вод от ионов железа // Вода: химия и экология. – 2011. – № 2 (32). – С. 66–68.
22. Бикулова В.Ж., Латыпова Ф.М., Мухаметдинова Л.Х. Адсорбционная очистка промышленных сточных вод от ионов цинка // Вода: химия и экология. – 2013. – № 3. – С. 37–39.
23. Адельгильдина А.И., Смолова И.Н., Арасланова Л.Х. Природные сорбенты для очистки сточных вод от ионов цинка // Статьи и тезисы VII Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Водоснабжение, водоотведение и системы защиты окружающей среды». – Уфа: УГНТУ, 2018. – С. 102–105.
24. Арасланова Л.Х., Бикташева Л.Ф., Туктарова И.Ф., Бикбаева Э.М. Природные сорбенты для очистки сточных вод машиностроительных предприятий / Девятая Всероссийская конференции молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения России»: сборник докладов. – М.: Издательство МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2016. – С. 597–601.
25. Бикбаева Э.Р., Смолова И.Н., Туктарова И.Ф. Природные сорбенты для очистки сточных вод от тяжелых металлов / Труды X Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники». – Уфа: УГНТУ, 2017. – С. 192–193.
26. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. – М.: МГУ, 1981. – 273 с.
27. ПНДФ 14.1:2.50-96. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. – М.: Госстандарт России: Изд. стандартов, 2004. – 16 с.
28. ОСТ 34-70-953.15-90. Воды производственные тепловых электростанций. Метод определения цинка. – М.: ВТИ им. Ф.Э. Дзержинского, 1993. – 42 с.
29. ПНДФ 14.1:2.45-96 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кадмия в природных и сточных водах фо-



- тометрическим методом с дитизоном. – М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2004. – 10 с.
30. ПНДФ 14.1:2.52-96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов хрома в природных и сточных водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом. – М.: Госстандарт России: Изд. стандартов, 2004. – 10 с.
31. ГОСТ 4388-72. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди. – М.: ФГУП «Стандартинформ», 2010. – 8 с.

**УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!**

**ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ СТАТЬИ  
ПРОСИМ ДЕЛАТЬ БИБЛИОГРАФИЧЕСКУЮ ССЫЛКУ НА НЕЁ:**

*Назаров А.М., Латыпова Ф.М., Арасланова Л.Х., Сальманова Э.Р., Туктарова И.О.* Исследование эффективности природных и модифицированных сорбентов для очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов // Нанотехнологии в строительстве. – 2018. – Том 10, № 5. – С. 125–143. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-5-125-143](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-5-125-143).

**DEAR COLLEAGUES!**

**THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:**

*Nazarov A.M., Latypova F.M., Araslanova L.Kh., Sal'manova E.R., Tuktarova I.O.* Research of efficiency of natural and modified sorbents for purification of industrial sewage from heavy metal ions. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 5, pp. 125–143. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-5-125-143](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-5-125-143). (In Russian).

