

УДК 661.183

DOI: 10.15372/KhUR2024554

EDN: RNVCKR

## Применение прокаленного сорбента из золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики для очистки сточных вод

Т. Г. КОРОТКОВА, А. М. ЗАКОЛЮКИНА, В. И. ДЕМИН

*Кубанский государственный технологический университет,  
Краснодар, Россия**E-mail: korotkova1964@mail.ru*

(Поступила 10.11.2023; принята к печати 25.03.2024)

### Аннотация

Сброс неочищенных или недостаточно очищенных канализационных стоков в водные объекты приводит к их загрязнению, способствуя появлению и распространению вирусов и бактерий, негативно воздействующих на экосистему. Одним из показателей загрязнения воды патогенными микроорганизмами являются ионы аммония. Для очистки сточных вод от этого загрязнителя широкое распространение получил сорбционный метод с использованием отходов производства в качестве предшественников сорбентов. В статье приведены результаты исследований прокаленного сорбента на основе золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики для очистки от ионов аммония (концентрация  $\text{NH}_4^+ = 21 \text{ мг/дм}^3$ ) реальных сточных вод, сбрасываемых в реку Кубань в черте Краснодара. Исследовано влияние продолжительности сорбции (10, 30, 60, 90, 150 и 180 мин) и дозы сорбента (0,5, 1, 2, 3 и 5 г) на эффективность очистки. Обработка экспериментальных данных проведена на основе уравнений кинетики. Показано, что уравнение псевдопервого порядка (Лагергрена) наилучшим образом описывает экспериментальные данные сорбции по сравнению с уравнением псевдвторого порядка (Хо и Маккея) и уравнением Еловича. Установлено, что внутридиффузионная адсорбция является лимитирующей стадией. Эффективность очистки составила 72,8 % при дозе сорбента 5 г на 50 см<sup>3</sup> раствора и времени сорбции 180 мин. Показано, что доза сорбента оказывает влияние на время достижения фазового равновесия между раствором и прокаленным сорбентом. Чем больше доза сорбента, тем больше центров адсорбции занимают ионы аммония в единицу времени, и, следовательно, при фиксированной концентрации ионов аммония в исходном растворе потребуется меньше времени сорбции для достижения равновесия. Для реальных сточных вод время достижения равновесия превышает найденное экспериментально на модельных смесях при малых дозах сорбента. Подтверждена целесообразность применения прокаленного сорбента для очистки реальных сточных вод.

**Ключевые слова:** сорбент, ион аммония, золошлаковые отходы теплоэнергетики, сточные воды

### ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение водных объектов канализационными стоками во всем мире строго регламентировано. Сброс неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод приводит к изменению водной экосистемы и появлению новых вирусных заболеваний у человека при

его контактировании с водой. Очистные сооружения, построенные в России в 50–60-е годы прошлого столетия, морально устарели и не справляются с возрастающим объемом стоков, связанных с ростом производственных мощностей предприятий и увеличением численности городского населения. Новостройки подключают к изношенным канализационным сетям,

нуждающимся в реконструкции, либо полной замене.

Ежегодные отчеты Министерств природных ресурсов краев и областей Российской Федерации свидетельствуют о повышении степени загрязнения рек и озер взвешенными веществами, фенолом, тяжелыми металлами и патогенными микроорганизмами. Одним из показателей бактериального загрязнения воды является концентрация ионов аммония.

В мировой практике для очистки сточных вод от ионов аммония широко используют сорбенты на основе активированного угля или цеолитов, полученных из отходов производства. Так, учеными Непала и Южной Кореи проведены исследования активированного угля, синтезированного из отработанных шин методом пиролиза [1]. В Индии применили активированный уголь, приготовленный из кокосовой скорлупы [2]. В Китае исследовали синтезированные цеолиты на основе летучей золы от сжигания угля различных ТЭЦ [3, 4]. В Индонезии испытали цеолиты, полученные путем обработки летучей золы раствором гидроксида натрия с последующей термообработкой при 90 °С в течение 24 ч. Эксперименты показали высокую адсорбционную способность цеолита в отношении ионов аммония [5]. В Испании ученые провели очистку сточных вод канализационных сооружений от ионов аммония с помощью цеолитов, синтезированных методом щелочной гидротермальной обработки золы уноса [6]. В Литве для очистки

использовали отработанный цеолитный катализатор процесса каталитического крекинга нефтяной промышленности [7].

Нами разработан сорбент, полученный путем прокаливания золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики, накопленных по схеме гидрозолоудаления на золоотвале Новочеркасской ГРЭС [8]. Прокаленный сорбент исследован методом статической сорбции на модельных водных смесях с содержанием ионов аммония 2, 5, 20, 50 и 100 мг/дм<sup>3</sup> при дозе сорбента 1 г на 50 см<sup>3</sup> раствора [9]. Максимальная эффективность извлечения составила 30.86 % при начальной концентрации ионов аммония в растворе – 20 мг/дм<sup>3</sup>. Дальнейшие наши исследования позволили получить эффективность извлечения ионов аммония 97.46 % для той же начальной концентрации загрязнителя.

Цель данной работы – исследование прокаленного сорбента для удаления ионов аммония из стока вод, сбрасываемых в реку Кубань г. Краснодара и проведение сравнительного анализа экспериментальных и расчетных данных, полученных на основе уравнений кинетики.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Объекты исследований

Объектами исследований являются образец сточных вод, отобранный из реки Кубань в райо-



Рис. 1. Вид стока в реку Кубань с Тургеневского моста на Кубанской набережной в период пандемии и засушливого лета 2020 г.



Рис. 2. Сорбент, полученный путем прокаливания золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики.

не Тургеневского моста на Кубанской набережной г. Краснодара (рис. 1), и сорбент (рис. 2), полученный путем прокаливании золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики, накопленных по схеме гидрозолоудаления на золоотвале Новочеркасской ГРЭС [8].

### Методы исследований

Эксперименты по статике сорбции проводили при  $25 \pm 2$  °С и pH 7 в аналитической лаборатории ООО «Аналитическая лаборатория Кубани», аккредитованной в национальной системе аккредитации. Образцы сорбента помещали в колбу со сточной водой, взятой в объеме 50 см<sup>3</sup>. Смесь перемешивали в течение определенного времени на магнитной мешалке ММ 2А (Чехия) при частоте вращения цилиндрических мешалочников 200 об/мин. Условия эксперимента (частота вращения и pH) подобраны нами ранее [9]. Затем раствор фильтровали и определяли концентрацию ионов аммония в фильтрате спектрофотометрическим методом с помощью спектрофотометра ПЭ-5300ВИ (Россия). При обработке экспериментальных данных использовали уравнения кинетики псевдопервого порядка (Лагергрена), псевдвторого порядка (Хо и Маккея) и уравнение Еловича.

### Расчетные зависимости

Содержание ионов аммония в растворах ( $X$ , мг/дм<sup>3</sup>), рассчитывали по уравнению

$$X = \frac{C \cdot 50}{V} \quad (1)$$

где  $V$  – объем аликвоты раствора, отобранной на анализ, см<sup>3</sup>; 50 – объем спектрофотометрируемого раствора, см<sup>3</sup>;  $C$  – содержание ионов аммония, которое вычисляли по градуировочной характеристике, мг/дм<sup>3</sup> [9]:

$$C = \frac{D + 0.00233}{0.64269} \quad (2)$$

где  $D$  – оптическая плотность.

Эффективность извлечения ионов аммония ( $E$ , %), определяли с учетом порового объема прокаленного сорбента:

$$E = \frac{C_0 V - C(V - v_p m)}{C_0 V} \cdot 100 = \left[ \frac{C_0 - C}{C_0} + \frac{v_p m C}{C_0 V} \right] \cdot 100 \quad (3)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация ионов аммония в растворе, мг/дм<sup>3</sup>;  $C$  – текущая концентрация ионов аммония в растворе после сорбции за определенный промежуток времени, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  –

объем исходного раствора ( $V = 0.05$  дм<sup>3</sup>);  $v_p$  – удельный поровый объем прокаленного сорбента ( $v_p = 0.506 \cdot 10^{-3}$  дм<sup>3</sup>/г [8]);  $m$  – масса сорбента, г.

Текущее значение величины адсорбции (сорбционную емкость) прокаленного сорбента ( $A$ , мг/г) по отношению к ионам аммония в момент времени ( $\tau$ ) рассчитывали по уравнению с учетом порового объема прокаленного сорбента:

$$A = \frac{C_0 V - [C(V - v_p m)]}{m} = \frac{(C_0 - C)V}{m} + C v_p \quad (4)$$

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбцию ионов аммония из реальных сточных вод прокаленным сорбентом осуществляли следующим образом. Из сточной воды (см. рис. 1) был отобран образец пробы, в котором определено содержание ионов аммония ( $C_0 = 21$  мг/дм<sup>3</sup>). Далее проведена статическая сорбция в течение 10, 30, 60, 90, 150 и 180 мин для каждой дозы сорбента – 0.5, 1, 2, 3 и 5 г. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Концентрация ионов аммония в растворе после сорбции ( $C$ , мг/дм<sup>3</sup>) определена по уравнению (1) с учетом уравнения (2). Эффективность извлечения ионов аммония ( $E$ , %) из водного раствора вычислена по уравнению (3), величина адсорбции ( $A$ , мг/г) – по уравнению (4).

На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость эффективности извлечения ионов аммония от времени сорбции при различных дозах прокаленного сорбента, г: 0.5, 1, 2, 3, 5. С увеличением дозы сорбента эффективность извлечения ионов аммония возрастает, что согласуется с результатами, изложенными в [3, 10]. Достигнутая максимальная эффективность извлечения ионов аммония из реального стока (72.80 %) уступает данному показателю для модельной смеси (97.46 %) при одинаковых условиях испытаний (исходная концентрация ионов аммония в водном растворе – 20 мг/дм<sup>3</sup>, доза сорбента – 5 г). На эффективность сорбции оказывает влияние наличие посторонних загрязняющих веществ в реальной системе, например, фосфатов, которые конкурируют с целевым сорбтивом за свободные центры адсорбции и в результате снижают степень очистки образца от ионов аммония.

### Уравнения кинетики сорбции

Обработку экспериментальных данных проводили на основе кинетических моделей сорбции псевдопервого порядка, псевдвторого порядка и модели Еловича [10, 11].

ТАБЛИЦА 1

Влияние дозы сорбента на величину адсорбции и эффективность извлечения ионов аммония из сточной воды

| Время<br>контакта,<br>$\tau$ , мин | Доза<br>сорбента,<br>$m$ , г | Оптическая<br>плотность<br>раствора, $D$ | Концентрация ионов<br>аммония в растворе<br>после сорбции, $C$ , мг/дм <sup>3</sup> | Величина адсорбции,<br>$A_\tau$ , мг/г | Эффективность<br>извлечения ионов<br>аммония, $E$ , % |
|------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 10                                 | 0.5004                       | 0.265                                    | 20.798                                                                              | 0.0307                                 | 1.465                                                 |
| 30                                 | 0.4996                       | 0.255                                    | 20.020                                                                              | 0.1082                                 | 5.150                                                 |
| 60                                 | 0.5002                       | 0.246                                    | 19.320                                                                              | 0.1778                                 | 8.468                                                 |
| 90                                 | 0.5001                       | 0.240                                    | 18.853                                                                              | 0.2242                                 | 10.679                                                |
| 120                                | 0.4997                       | 0.232                                    | 18.230                                                                              | 0.2864                                 | 13.628                                                |
| 150                                | 0.5009                       | 0.225                                    | 17.686                                                                              | 0.3398                                 | 16.209                                                |
| 180                                | 0.5007                       | 0.224                                    | 17.608                                                                              | 0.3476                                 | 16.577                                                |
| 10                                 | 1.0023                       | 0.264                                    | 20.720                                                                              | 0.0245                                 | 2.334                                                 |
| 30                                 | 0.9997                       | 0.251                                    | 19.709                                                                              | 0.0746                                 | 7.099                                                 |
| 60                                 | 0.9993                       | 0.229                                    | 17.997                                                                              | 0.1594                                 | 15.167                                                |
| 90                                 | 1.0025                       | 0.201                                    | 15.819                                                                              | 0.2664                                 | 25.437                                                |
| 120                                | 1.0018                       | 0.192                                    | 15.118                                                                              | 0.3012                                 | 28.737                                                |
| 150                                | 1.0008                       | 0.189                                    | 14.885                                                                              | 0.3130                                 | 29.837                                                |
| 180                                | 1.0006                       | 0.186                                    | 14.652                                                                              | 0.3246                                 | 30.937                                                |
| 10                                 | 2.0019                       | 0.260                                    | 20.409                                                                              | 0.0251                                 | 4.784                                                 |
| 30                                 | 2.0016                       | 0.226                                    | 17.764                                                                              | 0.0898                                 | 17.125                                                |
| 60                                 | 2.0006                       | 0.189                                    | 14.885                                                                              | 0.1604                                 | 30.554                                                |
| 90                                 | 2.0003                       | 0.159                                    | 12.551                                                                              | 0.2175                                 | 41.442                                                |
| 120                                | 1.9999                       | 0.139                                    | 10.995                                                                              | 0.2557                                 | 48.702                                                |
| 150                                | 2.0006                       | 0.136                                    | 10.762                                                                              | 0.2613                                 | 49.791                                                |
| 180                                | 2.0001                       | 0.135                                    | 10.684                                                                              | 0.2633                                 | 50.154                                                |
| 10                                 | 3.0019                       | 0.242                                    | 19.008                                                                              | 0.0428                                 | 12.234                                                |
| 30                                 | 3.0020                       | 0.185                                    | 14.574                                                                              | 0.1144                                 | 32.709                                                |
| 60                                 | 3.0001                       | 0.146                                    | 11.540                                                                              | 0.1635                                 | 46.717                                                |
| 90                                 | 3.0006                       | 0.126                                    | 9.984                                                                               | 0.1886                                 | 53.902                                                |
| 120                                | 2.9991                       | 0.110                                    | 8.739                                                                               | 0.2088                                 | 59.649                                                |
| 150                                | 2.9998                       | 0.107                                    | 8.506                                                                               | 0.2126                                 | 60.726                                                |
| 180                                | 3.0006                       | 0.106                                    | 8.428                                                                               | 0.2138                                 | 61.086                                                |
| 10                                 | 4.9989                       | 0.228                                    | 17.919                                                                              | 0.0399                                 | 18.987                                                |
| 30                                 | 5.0006                       | 0.168                                    | 13.251                                                                              | 0.0842                                 | 40.092                                                |
| 60                                 | 5.0017                       | 0.098                                    | 7.805                                                                               | 0.1358                                 | 64.712                                                |
| 90                                 | 5.0003                       | 0.079                                    | 6.327                                                                               | 0.1499                                 | 71.395                                                |
| 120                                | 5.0008                       | 0.076                                    | 6.094                                                                               | 0.1521                                 | 72.450                                                |
| 150                                | 4.9999                       | 0.075                                    | 6.016                                                                               | 0.1529                                 | 72.801                                                |
| 180                                | 5.0004                       | 0.075                                    | 6.016                                                                               | 0.1529                                 | 72.802                                                |

Примечание. Аликвота раствора для анализа – 1 см<sup>3</sup>; концентрация ионов аммония в растворе – 21 мг/дм<sup>3</sup>.

Уравнение кинетики псевдопервого порядка (Лагергрена):

$$A_\tau = A_e (1 - e^{-k_1 \tau}) \quad (5)$$

Уравнение кинетики псевдвторого порядка (Хо и Маккея):

$$A_\tau = \frac{A_e^2 k_2 \tau}{A_e k_2 \tau + 1} \quad (6)$$

Уравнение кинетики Еловича:

$$A_\tau = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta \tau) \quad (7)$$

где  $A_e$ ,  $A_\tau$  – значения величины адсорбции при равновесии и в момент времени  $\tau$  соответственно, мг/г;  $k_1$  – константа скорости сорбции псевдопервого порядка, мин<sup>-1</sup>;  $k_2$  – константа скорости сорбции псевдвторого порядка, г/(мг · мин);  $\alpha$  – константа начальной скорости процесса сорбции модели Еловича, мг/(г · мин);  $\beta$  – константа десорбции модели Еловича, г/мг;  $\tau$  – время сорбции, мин.

Линеаризация уравнений (5)–(7) имеет вид:

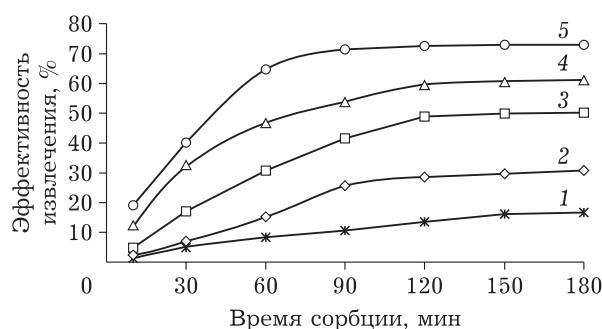


Рис. 3. Зависимость эффективности извлечения ионов аммония от времени сорбции при различных дозах прокаленного сорбента, г: 0.5 (1); 1 (2); 2 (3); 3 (4); 5 (5).

$$\ln(A_e - A_\tau) = \ln A_e - k_1 \tau \quad (8)$$

$$\frac{\tau}{A_\tau} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{\tau}{A_e} \quad (9)$$

$$A_\tau = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(\tau) \quad (10)$$

Уравнение Еловича (7) упрощено авторами [12] и записано в предположении, что произведение  $\alpha\beta\tau \gg 1$  (уравнение (10)). В табл. 2 приведены найденные значения параметров уравнений (8)–(10). Равновесная величина адсорбции ( $A_e$ , мг/г) уравнения Хо и Маккея превышает аналогичный параметр уравнения Лагергрена для каждой дозы сорбента. Параметр  $A_e$  в уравнении псевдопервого порядка (8) найден методом постепенного приближения до достижения сходимости между  $\ln A_e$  и свободным членом уравнения прямой. Относительная погрешность составляет менее 0.003 %. Коэффициент детерминации ( $R^2$ ) уравнений Лагергрена и Еловича достаточно высок и варьируется в пределах 0.9521–0.9862 и 0.9414–0.9880 соответственно. Это свидетельствует о том, что внутридиффузионная адсорбция является лимитирующей стадией (по Лагергрену), а прокаленный сор-

бент характеризуется неоднородностью поверхности и возрастанием энергии активации со временем сорбции (по Еловичу). В табл. 3 приведены расчетные значения величины адсорбции ( $A$ , мг/г) в зависимости от дозы сорбента.

На рис. 4 показано сравнение экспериментальных и расчетных данных величины адсорбции для доз сорбента 3 и 5 г. Уравнение псевдопервого порядка наилучшим образом описывает экспериментальные данные по сравнению с уравнением псевдоторгового порядка и уравнением Еловича для всех доз прокаленного сорбента.

Равновесная величина адсорбции  $A_e$  и равновесная концентрация ионов аммония в растворе после сорбции  $C_e$  связаны между собой уравнением (4) после замены текущих значений этих параметров на равновесные:

$$A_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} + C_e v_p \quad (11)$$

Из уравнения (11) получим

$$C_e = \frac{C_0 V - A_e m}{V - v_p m} \quad (12)$$

Результаты вычисления значения  $C_e$  для найденных значений  $A_e$  уравнения Лагергрена для доз сорбента 0.5, 1, 2, 3 и 5 г и сравнения с конечными концентрациями ионов аммония в растворе после сорбции ( $C_k$ ), полученными через 180 мин перемешивания, представлены на рис. 5. Расчетная равновесная концентрация  $C_e$  меньше экспериментальной  $C_k$ . Это означает, что при достижении равновесия между прокаленным сорбентом и раствором в течение более длительного времени сорбент способен поглотить больше ионов аммония. Характер зависимости  $C_e = f(m)$  является логарифмическим.

Из анализа данных (см. рис. 5) можно сделать вывод, что доза сорбента оказывает влияние на время достижения фазового равновесия между раствором и прокаленным сорбентом.

ТАБЛИЦА 2

Константы уравнений кинетики

| Доза сорбента, г | Константы уравнения Лагергрена |                           |        | Константы уравнения Хо и Маккея |                    |        | Константы уравнения Еловича |                |        |
|------------------|--------------------------------|---------------------------|--------|---------------------------------|--------------------|--------|-----------------------------|----------------|--------|
|                  | $A_e$ , мг/г                   | $k_1$ , мин <sup>-1</sup> | $R^2$  | $A_e$ , мг/г                    | $k_2$ , г/(мг·мин) | $R^2$  | $\alpha$ , мг/(г·мин)       | $\beta$ , г/мг | $R^2$  |
| 0.5              | 0.46705                        | 0.00793                   | 0.9862 | 0.81103                         | 0.00551            | 0.9028 | 0.0117                      | 8.8183         | 0.9542 |
| 1                | 0.41700                        | 0.00927                   | 0.9521 | 1.28222                         | 0.00173            | 0.4587 | 0.0107                      | 8.6281         | 0.9385 |
| 2                | 0.29170                        | 0.01454                   | 0.9563 | 0.55559                         | 0.01082            | 0.8255 | 0.0103                      | 11.0497        | 0.9746 |
| 3                | 0.21731                        | 0.02435                   | 0.9836 | 0.27642                         | 0.07988            | 0.9908 | 0.0132                      | 16.1290        | 0.9880 |
| 5                | 0.15326                        | 0.03767                   | 0.9672 | 0.18459                         | 0.18194            | 0.9873 | 0.0122                      | 23.7530        | 0.9414 |

Примечание.  $A_e$  – значение величины адсорбции при равновесии, мг/г;  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости сорбции псевдопервого (мин<sup>-1</sup>) и псевдоторгового (г/(мг·мин)) порядка соответственно;  $R^2$  – коэффициент детерминации;  $\alpha$  – константа начальной скорости процесса сорбции, мг/(г·мин);  $\beta$  – константа десорбции, г/мг.

ТАБЛИЦА 3

Расчетное значение величины адсорбции ( $A_t$ ) по уравнениям Лагергрена, Хо и Маккея, Еловича

| Время сорбции, мин         | $A_t$ , мг/г         |                       |                   |
|----------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|
|                            | Уравнение Лагергрена | Уравнение Хо и Маккея | Уравнение Еловича |
| <b>Доза сорбента 0.5 г</b> |                      |                       |                   |
| 10                         | 0.0804               | 0.03469               | 0.0804            |
| 30                         | 0.1599               | 0.09588               | 0.1599            |
| 60                         | 0.2237               | 0.17148               | 0.2237            |
| 90                         | 0.2643               | 0.23263               | 0.2643            |
| 120                        | 0.2941               | 0.28310               | 0.2941            |
| 150                        | 0.3177               | 0.32548               | 0.3177            |
| 180                        | 0.3373               | 0.36155               | 0.3373            |
| <b>Доза сорбента 1 г</b>   |                      |                       |                   |
| 10                         | 0.07580              | 0.02783               | 0.07580           |
| 30                         | 0.15380              | 0.08000               | 0.15380           |
| 60                         | 0.21764              | 0.15061               | 0.21764           |
| 90                         | 0.25857              | 0.21338               | 0.25857           |
| 120                        | 0.28876              | 0.26956               | 0.28876           |
| 150                        | 0.31268              | 0.32012               | 0.31268           |
| 180                        | 0.33251              | 0.36588               | 0.33251           |
| <b>Доза сорбента 2 г</b>   |                      |                       |                   |
| 10                         | 0.03947              | 0.03151               | 0.06877           |
| 30                         | 0.10312              | 0.08489               | 0.13438           |
| 60                         | 0.16978              | 0.14727               | 0.18623           |
| 90                         | 0.21288              | 0.19506               | 0.21899           |
| 120                        | 0.24075              | 0.23283               | 0.24299           |
| 150                        | 0.25876              | 0.26344               | 0.26194           |
| 180                        | 0.27040              | 0.28874               | 0.27760           |
| <b>Доза сорбента 3 г</b>   |                      |                       |                   |
| 10                         | 0.04697              | 0.05000               | 0.07072           |
| 30                         | 0.11264              | 0.11014               | 0.12398           |
| 60                         | 0.16689              | 0.15752               | 0.16261           |
| 90                         | 0.19303              | 0.18389               | 0.18623           |
| 120                        | 0.20561              | 0.20068               | 0.20330           |
| 150                        | 0.21168              | 0.21232               | 0.21666           |
| 180                        | 0.21460              | 0.22085               | 0.22765           |
| <b>Доза сорбента 5 г</b>   |                      |                       |                   |
| 10                         | 0.04810              | 0.04641               | 0.05727           |
| 30                         | 0.10375              | 0.09264               | 0.09563           |
| 60                         | 0.13727              | 0.12337               | 0.12258           |
| 90                         | 0.14809              | 0.13870               | 0.13888           |
| 120                        | 0.15159              | 0.14789               | 0.15060           |
| 150                        | 0.15272              | 0.15402               | 0.15976           |
| 180                        | 0.15308              | 0.15839               | 0.16728           |

Чем больше доза сорбента, тем больше центров адсорбции занимают ионы аммония в единицу времени, и, следовательно, при фиксированной концентрации ионов аммония в исходном растворе потребуется меньше времени сорбции для достижения равновесия. Оптимальное вре-

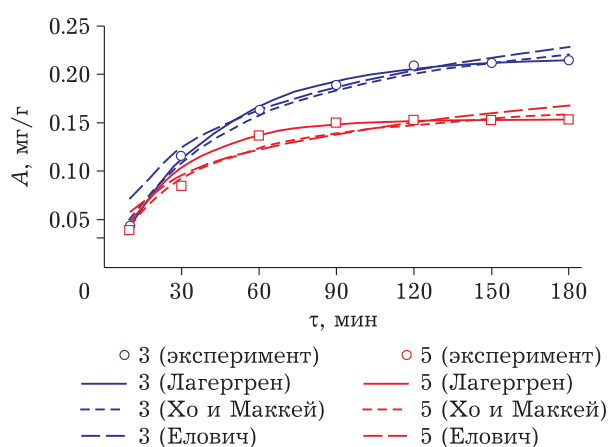


Рис. 4. Зависимость величины адсорбции ( $A$ ) от времени сорбции ( $\tau$ ) при массе сорбента 3 и 5 г. Приведены экспериментальные данные и расчетные по уравнениям кинетики Лагергрена, Хо и Маккея, Еловича.

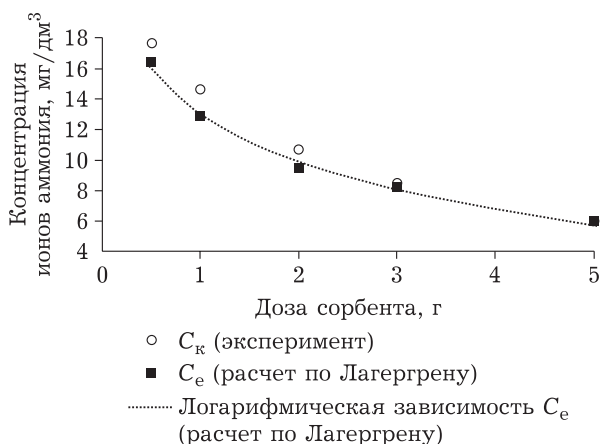


Рис. 5. Зависимость концентрации ионов аммония в растворе после сорбции от дозы сорбента:  $C_e$  – расчетная равновесная концентрация по уравнению Лагергрена;  $C_k$  – экспериментальная конечная концентрация.

мя сорбции (180 мин) было установлено экспериментально для модельных смесей с начальным содержанием ионов аммония в водном растворе 2, 5, 20, 50 и 100 мг/дм<sup>3</sup> при дозе сорбента 1 г [9]. Модельные смеси не содержат посторонних примесей, поэтому на установленный параметр не влияет процесс сорбции других загрязняющих веществ. Второй вывод заключается в том, что для реальных сточных вод время достижения равновесия превышает найденное экспериментально на модельных смесях при малых дозах сорбента.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована зависимость полноты извлечения ионов аммония из водных растворов от времени

сорбции при различных дозах прокаленного сорбента. На основе анализа экспериментальных и расчетных данных с применением кинетических моделей сорбции установлено, что с увеличением дозы сорбента снижается время достижения фазового равновесия между раствором и сорбентом, а эффективность извлечения ионов аммония возрастает. Для реальных сточных вод время достижения равновесия превышает найденное экспериментально на модельных смесях при малых дозах сорбента. Достигнута эффективность очистки 72,8 % при дозе сорбента 5 г на 50 см<sup>3</sup> сточной воды при исходной концентрации ионов аммония в смеси 21 мг/дм<sup>3</sup> и времени сорбции 180 мин. Успешные испытания сорбента, полученного путем прокаливания золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики, накопленных по схеме гидрозолоудаления на золоотвале Новочеркасской ГРЭС, позволяют рекомендовать его для очистки реальных сточных вод от ионов аммония.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научно-го проекта № МФИ-20.1/57 (грант КНФ, № гос. регистрации 122101000007-2).

Авторы выражают благодарность сотруднику Кубанского государственного технологического университета С. А. Бушумову за помощь при проведении экспериментальных исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ghising R. B., Jha V. K. Characteristics of the ammonium ion adsorption from wastewater by the activated carbon obtained from waste tire // *J. Nepal Chem. Soc.* 2022. Vol. 43, No. 1. P. 17–27.
- Boopathy R., Karthikeyan S., Mandal A. B., Sekaran G. Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2012. Vol. 20, No. 1. P. 533–542.
- Zhang M., Zhang H., Xu D., Han L., Niu D., Zhang L., Wu W., Tian B. Ammonium removal from aqueous solution by zeolites synthesized from low-calcium and high-calcium fly ashes // *Desalination*. 2011. Vol. 277, No. 1–3. P. 46–53.
- Zhang B.-H., Wu D.-Y., Wang C., He S.-B., Zhang Z.-J., Kong H.-N. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from coal fly ash as influenced by acid treatment // *J. Environ. Sci.* 2007. Vol. 19, No. 5. P. 540–545.
- Yuliani G., Hadirahmanto A. T., Murida R., Setiabudi A. Preparation of zeolite from coal fly ash and its adsorption-desorption behavior on ammonium ion in aqueous solution // *J. Eng. Sci. Technol.* 2020. Vol. 15, No. 2. P. 982–990.
- Juan R., Hernández S., Andrés J. M., Ruiz C. Ion exchange uptake of ammonium in wastewater from a sewage treatment plant by zeolitic materials from fly ash // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 161, No. 2–3. P. 781–786.
- Vaičiukynienė D., Mikelionienė A., Baltušnikas A., Kantautas A., Radzevičius A. Removal of ammonium ion from aqueous solutions by using unmodified and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-modified zeolitic waste // *Sci. Rep.* 2020. Vol. 10, No. 1. Art. 352.
- Bushumov S. A., Korotkova T. G. Determination of physical and chemical properties of the modified sorbent from ash-and-slag waste accumulated on ash dumps by hydraulic ash removal // *Rasayan J. Chem.* 2020. Vol. 13, No. 3. P. 1619–1626.
- Короткова Т. Г., Заколюкина А. М., Бушумов С. А. Исследование адсорбционного равновесия в системе ионы аммония–прокаленный сорбент из золошлаковых отходов теплоэнергетики // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2023. Т. 13, № 2 (45). С. 291–303.
- Runtti H., Sundhararasu E., Pesonen J., Tuomikoski S., Hu T., Lassi U., Kangas T. Removal of ammonium ions from aqueous solutions using alkali-activated analcime as sorbent // *ChemEngineering*. 2023. Vol. 7, No. 1. Art. 5.
- Wang J., Guo X. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods // *J. Hazard. Mater.* 2020. Vol. 390. Art. 122156.
- Chien S. H., Clayton W. R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1980. Vol. 44, No. 2. P. 265–268.