

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов

кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

_____ А.Ф. Шиманский

подпись инициалы, фамилия

« _____ » _____ 2019 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

код и наименование направления

Сорбция алюминия из растворов на природном карбонате кальция

тема

Научный руководитель

_____ доц., канд.техн.наук
подпись, дата должность, ученая степень

А.М. Жижаев
инициалы, фамилия

Выпускник

подпись, дата

Т.А. Савич
инициалы, фамилия

Красноярск 2019

Продолжение титульного листа бакалаврской работы по теме «Сорбция алюминия из растворов на природном карбонате кальция»

Консультанты по
разделам:

Литературный обзор
наименование раздела

подпись, дата

А.М. Жижаев
инициалы, фамилия

Методическая часть
наименование раздела

подпись, дата

А.М. Жижаев
инициалы, фамилия

Экспериментальная часть
наименование раздела

подпись, дата

А.М. Жижаев
инициалы, фамилия

Нормоконтролер

подпись, дата

А.М. Жижаев
инициалы, фамилия

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт цветных металлов и материаловедения

институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов
кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

_____ А.Ф. Шиманский

подпись инициалы, фамилия

« _____ » _____ 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме бакалаврской работы

Студенту Савич Татьяне Алексеевне

фамилия, имя, отчество

Группа ЦМ 15-05Б

номер

Направление (специальность) 22.03.01

код

Материаловедение и технологии материалов

наименование направления

Тема выпускной квалификационной работы «Сорбция алюминия из растворов на природном карбонате кальция»

Утверждена приказом по университету № 5780/с от 30.04.2019 г.

Руководитель ВКР А.М. Жижаев, канд.техн.наук, доцент каф. «Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов»

инициалы, фамилия, должность, ученое звание и место работы

Исходные данные для ВКР _____

Перечень разделов ВКР Литературный обзор, Методическая часть, Экспериментальная часть

Перечень графического материала презентация по теме выпускной квалификационной работы

Руководитель ВКР _____

подпись

А.М. Жижаев

инициалы и фамилия

Задание принял к исполнению _____

подпись,

Т.А. Савич

инициалы и фамилия студента

« ____ » _____ 20__ г.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Сорбция алюминия из сульфатных растворов на природном карбонате кальция» содержит 42 страницы текстового документа, 23 иллюстрации, 2 таблицы, 31 использованных источников.

СОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ, ОСАЖДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ, КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ, БАССАЛЮМИНИТ.

Цель работы – исследование возможности осаждения алюминия на природных карбонатах кальция (мрамор) – дешевом и недефицитном сырье.

Задачи:

- исследовать кинетику осаждения алюминия из модельных растворов на природном карбонате кальция;
- исследовать зависимость полноты осаждения алюминия в зависимости от pH сорбционной системы;
- изучить состав полученных осадков с помощью рентгенофазового анализа и электронного микроскопа.

Установлено:

- очистка растворов от алюминия сорбцией на кальците до остаточных концентраций ниже ПДК ($C_{Al}=0,2$ мг/л) возможна;
- интенсивное осаждение алюминия начинается после защелачивания раствора до pH 4,6;
- увеличение навески сорбента в два раза от стехиометрии приводит к существенному ускорению процесса и уменьшению концентрации ниже ПДК;
- алюминий из сульфатных растворов осаждается на кальците не в виде гидроксида или карбоната, а в виде основного сульфата – бассалюминита.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	8
1 Литературный обзор	10
1.1 Источники загрязнения водных объектов.....	10
1.2 Токсичность алюминия.....	14
1.3 Методы очистки сточных вод от алюминия	17
1.4 Использование кальцита для очистки сточных вод.....	21
2 Методическая часть	25
2.1 Реагенты.....	25
2.2 Приборы и оборудование.....	25
2.3 Методика эксперимента.....	29
2.3.1 Подготовка сорбента.....	29
2.3.2 Осаждения алюминия из модельных растворов	30
3 Экспериментальная часть.....	32
Заключение	40
Список использованных источников	41

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий широко распространён в природе элементов. Кларк алюминия занимает третье место после кислорода и кремния, с которыми в виде алюмосиликатов составляет больше 82 масс. % земной коры [1,2].

В природе алюминий типичный амфотерный атом, который известен в степени окисления +3: в виде ионов Al^{3+} и $[AlO_4]^{5-}$. Образование катиона или аниона зависит от величины pH: в сильнощелочной среде формируется комплексный анион, который может замещать $[SiO_4]^{4-}$ в силикатной решетке [2].

По количеству минеральных видов алюминий среди металлов уступает только железу (~550). Все алюмосодержащие минералы разрушаются при формировании кор выветривания, обеспечивая миграцию алюминия в процессе алюмосиликатогенеза. Растворимость для природных соединений алюминия несколько повышается в присутствии органических веществ. Алюминий – один из главных компонентов почв.

За несколько десятилетий из обычного пороодообразующего компонента алюминий стал главным рудным элементом – промышленным металлом. В связи с развитием крупнотоннажного производства резко возросло технологическое и бытовое использование металла и, соответственно, его техногенное давление на окружающую среду. Однако его экологическое воздействие на биогеоценозы малоизучено.

Ионы Al^{3+} , содержащиеся в воде, не относятся к веществам с явно выраженным токсическим воздействием, но, так как растворы солей алюминия отличаются высокой стабильностью, они могут оказывать вредное влияние на организмы человека и животных [2,3,4]. Длительное воздействие повышенных доз металла понижает их сопротивляемость к различным заболеваниям и инфекциям.

В связи с этим задача очистки сточных вод от избыточного алюминия является актуальной. Существующие методы связаны в основном с использованием сложного дорогостоящего оборудования, существенными

энергозатратами, использованием дорогих и часто токсичных реагентов. Использование дешевого минерального сырья или отходов производства для сорбции алюминия из растворов представляет большой интерес.

Целью данной работы является исследование осаждения алюминия на природном карбонате кальция (известняк, мрамор, доломит) – дешевом и недефицитном сырье.

1 Литературный обзор

1.1 Источники загрязнения водных объектов

Защита окружающей среды и рациональное использование естественных ресурсов приобретает в наши дни все большее значение для предотвращения загрязнения вод промышленными сточными водами. Токсичные химические соединения или элементы, попадая с водой в организм человека, имеют свойство аккумулироваться до концентраций выше предельно допустимых [5]. Но, большую опасность представляет их способность к биомагнификации. Когда по пищевой цепочке: почва – птица, загрязненная вода – растения или же рыба – человек, металлы увеличивают свое вредное воздействие в сотни раз.

Источниками загрязнения водоемов являются сбрасываемые неочищенные и недоочищенные сточные воды промышленных предприятий. Если в составе сточных вод предприятий нормативно очищенные воды составляют 3,2 %, то доля загрязненных сточных вод, сбрасываемых в водные объекты РФ, достигает 84,3 %. Загрязнение вод проявляется в изменении физических и органолептических свойств (нарушение прозрачности, окраски, запахов, вкуса), увеличении содержания сульфатов, хлоридов, нитратов, токсичных тяжелых металлов, сокращении растворенного в воде кислорода воздуха, появлении радиоактивных элементов, болезнетворных бактерий и других загрязнителей [6,7].

Очистные сооружения и связанные с ними хвостохранилища относятся к наиболее опасным источникам загрязнения подземных и поверхностных вод [7]. Последние представляют собой гидротехнические резервуары не только для отходов переработки полезных ископаемых, но и для промышленных вод. В данном случае осветленные стоки непрерывно прокачиваются сквозь водяные аспираторы и применяются в качестве оборотной воды. Помимо этого, сток может частично сбрасываться в природные воды.

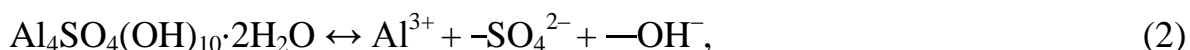
Вода в хвостохранилище содержит повышенную минерализацию, которая в некоторых случаях достигает значительных уровней. Следует отметить, что процессы фильтрации техногенных вод из запасов нередко приводят к

загрязнению водного бассейна, а также к затоплению примыкающих районов в радиусе от 7 до 10 км и более [7,8].

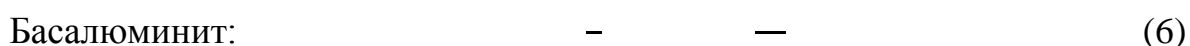
Адсорбция загрязняющих веществ на почвах также наблюдается во время их миграции от хвостохранилищ. При обработке грунтовых вод, к которым воздух и органические вещества имеют ограниченный доступ, было установлено, что процесс осаждения на почвах является ведущим. Адсорбция в основном производится в мелкозернистых песчаных и суглинистых разновидностях. Они накапливаются в подстилающих почвах [8].

В почвах алюминий представлен в виде соединений с резко различной растворимостью, а для почв гумидных областей (дерново-подзолистые, болотные, красноземные, подзолистые) свойственно присутствие не только легкорастворимого, но и обменного алюминия [8]. Алюминий в почвах представлен в виде разнообразных соединений. К ним относятся простые и комплексные соединения Al с органическими веществами; оксиды и гидроксиды алюминия; содержащие алюминий минералы-соли и, наконец, алюмосиликаты.

Расчет растворов алюминия согласно [9]:



Показано, что содержание алюминия в кислых сульфатных условиях регулируется басалюминитом (уравнение 2):



Однако в реальных условиях наличие данной минеральной фазы не обнаружено. Вероятно, в виду исчезающе малого количества [8].

В кислой среде алюминий проявляется типичным катионом в некоторых сульфатах и кислых силикатах. Известны соединения алюминия с фтором, карбонатами, фосфатами и арсенатами. Главное геохимическое значение принадлежит свободному глинозему $[Al_2O_3]$ и его гидратам, которые растворяются в кислотах и щелочах. Выпадение из раствора возможно при pH 4-11. Основные соединения алюминия: бокситы в виде бемита и гиббсита. Промышленное значение имеют бемит и диаспор – $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (содержит 85 % Al_2O_3), гиббсит (гидраргиллит) – $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (65,4), нефелин $KNa_3[AlSiO_4]_4$ (34%), лейцит – $K[AlSi_2O_6]$ (23,5%) и алунит – $KAl_3[SiO_4]_2(OH)_6$ (37 % Al_2O_3) [10].

Оксид алюминия Al_2O_3 встречается в породах в виде корунда, отличающегося высокой твердостью и устойчивостью к кислотам. Корунд имеет серую с синеватым или желтоватым оттенком окраску, но примеси Cr, Mn, Fe, Ti придают ему интенсивную красную, синюю или черную окраску. Окрашенные разновидности корунда относятся к числу известных драгоценных камней: сапфир, рубин, топаз и т. п. Корунд встречается в бокситах, сиенитах, пироксенитах, сланцах, гнейсах. Несмотря на его устойчивость к кислотам в природной обстановке, корунд постепенно трансформируется в диаспор или гиббсит.

Чаще других в почвах встречается гиббсит (или гидраргиллит) – $Al(OH)_3$, кристаллическая решетка которого построена из слоев алюмогидроксильных октаэдров. Формулу гиббсита иногда записывают в виде $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Гидроксид алюминия может находиться в почвах как в окристаллизованном, так и в аморфном состоянии. Свежеосажденный $Al(OH)_3$ не обнаруживает признаков кристаллического строения. В почвах и породах гиббсит образует шестиугольно-таблитчатые кристаллы правильной или неправильной формы, друзы, а также натечные формы и конкреции. Совместно с гиббситом или независимо от него встречается бёмит – $\gamma-AlO(OH)$ и диаспор $\alpha-AlO(OH)$ (или

Al₂O₃). Эти минералы более характерны для бокситов и древних аллитизированных тропических почв.

В природной обстановке образуются и в некоторых условиях накапливаются минералы-соли, содержащие алюминий. В почвенной среде такие соединения алюминия за небольшим исключением неустойчивы. При испарении природных водных растворов образуются квасцы KAl(SO₄)₂·12H₂O. В кислых породах при воздействии сернистых газов образуется и накапливается квасцовый камень алунит KAl₃(SO₄)₂(OH)₆. В пегматитах и гнейсах встречается криолит Na₃AlF₆. Квасцы хорошо растворимы в воде, криолит хотя и слабо (порядка 0,03 %), но все же растворим, и поэтому, попадая в почву, такие минералы очень быстро трансформируются, переходя главным образом в различные гидроксиды.

Интенсивность и характер поставки в горнодобывающих районах химических элементов и соединений в водотоки резко изменяются. Это связано с изменением условий и соотношения механической и водной миграции, обусловленным движением крупных породных масс и их последующим перераспределением на отвалах под воздействием гравитационных процессов, разрушением хвостохранилищ под воздействием экзогенных факторов, отводами из шахт, перерабатывающими фабриками и хвостохранилищами, поверхностным оттоком из горных районов. Основным источником поступления техногенных веществ в водотоки являются различные виды сливов. Загрязнителем является поверхностный сток с рудных и породных отвалов, дорог и других объектов в пределах горных отвалов. Важную роль в обеспечении химическими элементами водных систем играет вышеупомянутое техногенное укрепление процессов выветривания на разрабатываемых месторождениях.

Характерной особенностью сточных вод является резкое обогащение взвешенных веществ, играющих важную роль в техногенной миграции элементов. Содержание твердых взвесей в сточных водах может достигать десятков грамм на литр, т. е. на два порядка превышает мутность природных

вод. В течение года при обогащении руд теряется до 37 тыс. тонн меди, молибдена и свинца, до 48 тыс. тонн цинка и никеля, до 12 тыс. тонн кобальта и до 370 тыс. тонн алюминия [11].

Для нашего региона факторами формирования качественного состава воды р. Енисей в районе города можно считать наличие промышленных объектов, таких как ООО «КрасКом», ООО «КраМЗ», ОАО «Русал», ОАО «Красноярский завод ЖБИ» [12].

1.2 Токсичность алюминия

Различные вещества попадают в организм, в большей степени, с пищей и водой [5,6]. Атомы (ионы) металлических элементов являются неотъемлемой частью соединений, которые будут определять метаболизм у человека, животных и растений. В крови человека обнаружено до семидесяти шести элементов, и только четырнадцать из них – неметаллы.

Металлы могут соединяться с белками организма, образуя с ними различные металлоорганические соединения. Ионы металлов являются участниками важных биохимических процессов: они стимулируют, нормализуют обмен веществ в организме, положительно влияют на рост и размножение; они участвуют в кроветворении, устанавливают определенную концентрацию клеток, окислительно-восстановительные процессы; стабилизируют и активируют ферменты. Регулировка работы биологических катализаторов обеспечивается за счет ионов металла, которые не содержат прочно связанного металла.

Токсичность тесно связана с физико-химическими свойствами (энергия ионизации, электронная конфигурация и др.), а также со структурой ионов металла, функциональной и структурной организации биологического объекта. Было установлено, что нет прямой и простой связи между концентрацией элемента и его биологической функцией [14]. Таким образом, различные металлы по типу железа, кобальта и алюминия, которые содержатся в организме в очень малых количествах, необходимы, а при содержании выше предельно допустимого уровня приводят к более серьезным нарушениям. Это

связано с тем, что многие металлы в первую очередь выполняют каталитические функции.

В организме человека отмечается 61-12000 мг алюминия: в крови – 0,6 мг/л; в скелете – до 20 мг; в легких – 10 мг; в печени – 1 мг; остальное находится в головном мозге, половых железах, эпителиальной ткани и соединительной ткани [8,15]. Суточное потребление с пищей составляет 2,45-45,0 мг. В желудочно-кишечный тракт попадает 45-135 мг, но всасывается около 2-3 мг/сутки (преимущественно на уровне желудка) [8]. Период полувыведения алюминия – 200 суток. Токсичная доза – 5-7 мг/кг массы тела [15]. Повышенные концентрации алюминия наблюдаются в чае [8].

Поступления алюминия в организм осуществляется за счет продуктов животного (2,0-20,0 мг/кг) и растительного (200-2000 мг/кг) происхождения. Для пищевых продуктов приняты следующие ПДК алюминия (мг/кг·сут.): хлебные и зерновые 20, овощи 30, фрукты 20 [8,16]. Экологическая катастрофа наступает, когда концентрация в кормах составляет более 50 мг/кг, удовлетворительные условия – при содержании 1,5-2,0 мг/кг [8].

В нашей стране распределение алюминия в пищевых продуктах животного происхождения и консервах мало изучено. Имеются генеральные оценки средних содержаний для следующих растительных продуктов (мг/кг): овощи: огурцы 4,25, салат 5,7, баклажаны 8,4, капуста белокочанная 5,7, картофель 8,6, лук зеленый 4,5, репчатый 4,0, морковь 3,2; фрукты: персики 6,5, абрикосы 3,6, яблоки 1,1, виноград 3,8; злаки: пшеница мягкая 14,5, твердая 15,7, рожь 16,7, овес 19,7, рис 9,1, сорго 15,4, горох 11,8, кукуруза 4,4, фасоль 6,4. В расчете на сухую массу: ячмень 135, овес 82, кукуруза 2,6, капуста 8,8, шпинат 10,4, салат 73, лук 63, морковь 7,8, картофель 13, томат 20, яблоки 7,2, апельсины 15 [8,17]. Приготовление пищи в алюминиевой фольге или посуде увеличивает уровень содержания Al в продуктах питания в 2 раза.

Алюминий является неотъемлемой частью клеток и тканей. У алкоголиков в крови его содержание увеличивается в 2 раза. При инфекционном артрите содержание Al увеличивается в 5 раз. Al и P затрудняют

энтеральное поглощение друг друга. При нормальном соотношении в пище и воде ($P:Al=28$) абсорбция Al не вызывает патологии. Снижение поступления фосфатов приводит к дефициту кальция с его замещением в костях алюминием и развитию рахита. Тетрациклин с гидроксидом алюминия образуют нерастворимый комплекс. Основной мишенью-лигандом для Al – это ДНК, особенно в нейронах. При избытке алюминия поражаются, прежде всего, кора головного мозга, гиппокамп, часть спинного мозга, а также вилочковая железа и костный мозг.

Заболевания, вызванные избытком алюминия: болезнь Альцгеймера (старческое слабоумие) – образование узелков в нейронах головного мозга; энцефалопатия с эпилепсией и миоклонией; деменция-синдром Паркинсона; болезнь Дауна; боковой амиотрофический склероз; пигментная дистрофия сетчатки; микросфероцитарная анемия; старческий амилоидоз; рак мочевого пузыря; рахит; остеомалация; аритмии. Вдыхание алюминиевой пыли (профессиональная патология) приводит к пневмокониозу и бронхообструктивному синдрому [8,18]. Лечение и меры профилактики: исключение использования алюминиевой посуды при приготовлении пищи, очистка воды с помощью фильтров; воздержание от лекарственных средств, содержащих Al; не злоупотреблять вегетарианством; устранение дефицита F путем введения в допустимую дозу (соль F и Al растворима в воде и быстро выводится из организма, соль F и Ca остается в тканях) [14,18].

Негативное воздействие избыточного алюминия распространяется и на почки (что вызывает их гидронефротическую трансформацию); на репродуктивную систему, то есть вызывает гистопатологические изменения в органах и влияет на продолжительность беременности, способствует повышению смертности плода, снижает динамику его роста, задержку развития и расстройство нервной системы [15]. Потребление алюминия с питьевой водой может способствовать развитию слабоумия и синдрома Альцгеймера [12-17,19], вызвать аллергический дерматит [12,13,20]. Этот эффект можно объяснить тем,

что алюминиевые соли способствуют активации воспалительных цитокинов в мозге [12,21].

1.3 Методы очистки сточных вод от алюминия

Методы очистки воды можно разделить на: механические, химические, гидрохимические, электрохимические, физико-химические и биологические. Применение метода определяется в каждом конкретном случае характером загрязнения и степенью вредности примеси.

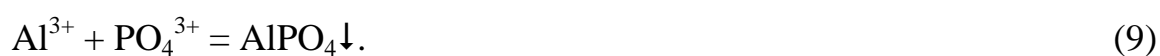
Биохимические методы очистки сточных вод используются для очистки бытовых и промышленных сточных вод от органических и неорганических веществ (сульфидов, нитратов, сероводорода, аммиака и т. д.). Процесс очистки основан на способности микроорганизмов использовать эти вещества в обменных процессах, например, для питания, они превращаются в воду, углекислый газ, ионы фосфата, сульфата и др. и увеличивают их биомассу. Примером такого способа может служить очистка биогенным сероводородом [22].

Гидромеханические методы применяют для извлечения нерастворимых грубодисперсных примесей органических и неорганических веществ из сточных вод путем осаждения, фильтрации и центрифугирования. Для этого используются различные устройства: сита, решетки, песколовки, осадочные емкости, центрифуги и гидроциклоны [23].

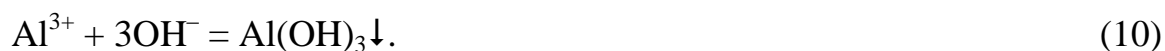
Электрохимические методы очистки сточных вод от различных примесей включают анодное окисление и катодное восстановление, электрокоагуляцию, электродиализ. Процессы, лежащие в основе этих методов, воспроизводятся при пропускании через сточную воду электрического тока. Под действием электрического поля положительно заряженные ионы мигрируют к катоду, а отрицательно заряженные ионы мигрируют на анод. В тесном катодном пространстве протекают процессы восстановления, а в анодном – процессы окисления [24].

Химический метод основан на том, что происходит добавление различных химических реагентов в стоки, которые вступают в реакцию с

загрязнителями и осаждают их в виде нерастворимых осадков. Удаление алюминия из стоков может осуществляться добавлением ионов кальция, что приводит к образованию труднорастворимого алюмината, который затем может быть выделен из воды [25]. Очистку сточных вод от соединений алюминия проводят солями фосфорной кислоты с последующим отделением полученного плотного осадка фильтрованием или отстойником без фильтрации. Триполифосфат (ТПФ) натрия, гексаметафосфат натрия (ГФН), тринатрийфосфат (ТНФ), триполифосфат калия (ПФК), пирофосфат натрия (ПФН) используют в качестве солей фосфора [26]:



Гидролитические методы, как частный случай химических, отличаются генерацией реагента непосредственно в растворе за счет реакции гидролиза. Производится путем осаждения гидроксида путем добавления щелочи (каустической соды или карбоната натрия). Методы имеют определенное преимущество в своей простоте, однако образовавшиеся осадки плохо подвергаются фильтрации и требуют дополнительных затрат на хранение из-за возможной кислотной эрозии и нейтрализации перед сбросом в окружающую среду [23]. В частности, выделение алюминия методами гидролитического осаждения из концентрированных стоков, образующихся в результате технологических процессов с использованием его соединений, происходит чаще всего в виде гиббсита:



Например, при продувании диоксидом углерода сточной воды с добавлением гидроксида натрия с повышением pH среды до 10-11.

Сорбционные методы очистки эффективны для растворов с малыми концентрациями и ограничиваются низкой емкостью сорбентов. В результате образуются большие объемы осадков с низкими содержаниями металлов, исключаящими их вторичное использование и требующих затрат на хранение больших масс отработанных материалов [1,14].

Очистка стоков от алюминия так же возможна аппаратными физико-химическими методами. Одним из основных является *метод обратного осмоса*, который основан на использовании полупроницаемых мембран (перегородок). Разделение осуществляется небольшим избыточным давлением, под которым через установку протекает жидкость. В результате через мембрану просачивается чистая вода. Основные недостатки метода обратноосмотической очистки воды [27]:

- большие размеры системы установки;
- высокая цена;
- система может работать только в том случае, если порог осмотического давления на мембране превышен, что приводит к дополнительным затратам и увеличению стоимости;
- низкая производительность, по этой причине некоторые установки оснащены дополнительным резервуаром, в котором хранится вода;
- при промывке мембраны в канализацию сливается больше воды, примерно от двух до десяти литров на литр очищенной воды;
- нет минералов в очищенной воде.

Метод ионного обмена осуществляют с использованием ионообменных смол, на которых из протекающих растворов выделяют примеси. В ряде случаев возможно проведение окислительных и восстановительных реакций комплексообразования. Путем ионного обмена удаление из воды алюминия осуществляется в две стадии – сначала вода протекает через водородно-катионитный фильтр и анионитный [28].

В таблице 1 приведены показатели эффективности очистки сточных вод от контаминантов современными методами.

Таблица 1 – Показатели эффективности очистки сточных вод

Загрязняющий компонент	Максимальная концентрация для очистки, мг/л	Эффективность удаления, %	ПДК хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, мг/л	ПДК рыбохозяйственного водопользования, мг/л
Al ⁽⁺³⁾	5	50	0,5	0,04
Fe ⁽⁺³⁾	5	65	0,3	0,1
Mn ⁽⁺²⁾	30	65	0,1	0,01
Cu ⁽⁺²⁾	0,5	65	1,0	0,001
Ni ⁽⁺²⁾	0,5	40	0,1	0,01
Hg ⁽⁺¹⁾	0,005	50	0,0005	отсут.
Pb ⁽⁺²⁾	0,1	40	0,03	0,1
Cr ⁽⁺³⁾	2,5	65	0,5	0,07
Cr ⁽⁺⁶⁾	0,1	50	0,05	0,02
Zn ⁽⁺²⁾	1,0	60	1,0	0,01

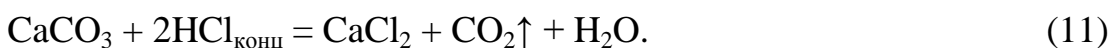
С учетом таблицы 1, очистка воды достигается путем уменьшения концентрации контаминанта, примерно, в 10 раз с эффективностью очистки, для большинства металлов, не превышающей 65%. Большинство методов в основном связаны, с использованием сложного дорогостоящего оборудования, существенными энергозатратами, использованием, дорогих и часто токсичных реагентов. Ввиду высокой стоимости реагентов большой интерес представляет использование для очистки сточных вод отходов производства (шлаки, золы), или природного сырья (торфы, цеолиты, глины) [23]. Относительная дешевизна и доступность окупает пониженную эффективность. Перспективным

материалом для очистки стоков являются природные карбонаты кальция, так как они имеют низкую стоимостью и широкую распространенность [23,29].

1.4 Использование кальцита для очистки сточных вод

Карбонат кальция в нормальных условиях представляет собой белое вещество, которое разлагается при прокаливании или плавится без разложения (условие – избыточное давление CO_2). В природе это соединение принимает вид минеральных разновидностей: известняка, мела, мрамора или арагонита.

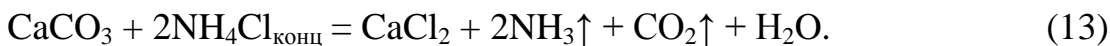
Карбонат кальция взаимодействует с концентрированными растворами сильных минеральных кислот [30]:



Реакция взаимодействия кальцита с щелочами в водных растворах:



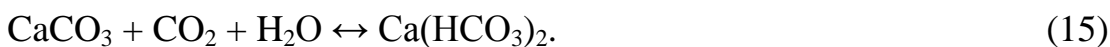
Взаимодействие карбоната кальция с другими солями возможно, если продукт взаимодействия выводится из реакционной среды:



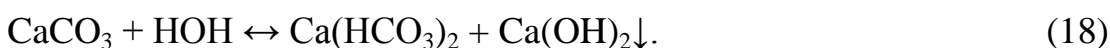
При нагревании эта соль разлагается:



Прохождение углекислого газа через раствор карбоната кальция приводит к образованию кислой соли – гидрокарбоната кальция:



Карбонат кальция представляет собой среднюю соль, образованную из сильного основания (гидроксид кальция Ca(OH)_2) и слабой кислоты (карбоновая кислота H_2CO_3) [30]. В водном растворе он гидролизуется. Гидролиз переходит в анион. Гидролиз проходит в соответствии с анионом. Наличие о-анионов указывает на щелочную природу среды [3,30].



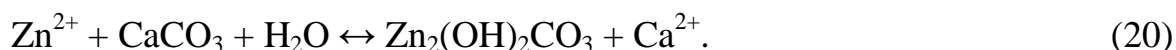
Результаты многочисленных исследований показали целесообразность и эффективность использования природного карбоната кальция (известняка, мрамора, доломита) в качестве коллектора металлов для экологической очистки кислотных токсичных сточных вод (горнопромышленных стоков, шахтных и дренажных вод хвостохранилищ) [3].

Теоретически ионы цветных металлов взаимодействуют с кальцитом согласно реакции 19 вытесняя кальций из его структуры с образованием карбонатов или гидрокарбонатов [3,29].



Поскольку растворимость для большинства карбонатов цветных металлов меньше растворимости карбоната кальция, Ca^{2+} заменяется Me^{2+} на поверхности частиц. Из исследуемых элементов по этой схеме образование осадков происходит только для свинца. Кинетические затруднения снимаются простым химизмом осаждения, так, что очистка растворов от свинца протекает быстро, образуя хорошо окристаллизованную твердую фазу. Содержание свинца в таких осадках может достигать более 70% [29].

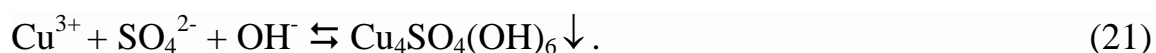
На фоне меди и тем более свинца осаждение цинка в данных условиях идет очень медленно. Остаточная концентрация менее 50 мг/л устанавливается только в течение четырех часов, а для достижения уровня менее 10 мг/л требуется более суток. Полная очистка до уровня ПДК не выполняется. Согласно данным рентгеновской дифракции, разная скорость поглощения металла кальцитом обусловлена различным составом минеральных фаз, образующихся во время взаимодействия. Цинк фиксируется в виде основного карбоната цинка – гидроцинкита ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$). Низкая концентрация карбонат- и гидроксидионов не позволяет провести очистку растворов до уровня питьевой ПДК. Однако концентрирование цинка в осадке в проточных системах достигает более 50%. Большая часть цинка в этих условиях осаждается с образованием основных карбонатов. Гидроксид-ион появляется в системе за счет гидролиза карбонат-иона:



Основные карбонаты могут иметь достаточно сложный и разнообразный состав, что связано с особенностями процессов осаждения и pH среды [20].

Эффективно в данных условиях проходит осаждение меди. Степень очистки более 99% достигается в течение первого часа. Остаточные концентрации меди постепенно понижаются до 0,1-0,4 мг/л в течение следующих 1,5 часов [1,21]. Скорость осаждения меди из сульфатных растворов практически не зависит от количества осадителя.

Предполагается, что медь (Cu^{2+}) фиксируется на кальците в виде гидроксида (адсорбция) или в виде основных карбонатов (малахит ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), либо азурит ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$)). Что подтверждается термодинамическими расчетами возможности образования и устойчивости фаз в данных условиях. Однако основных карбонатов меди в полученных осадках не обнаружено. На дифрактограммах помимо карбоната кальция отчетливо фиксируются пики, соответствующие основному сульфату меди – познякиту ($\text{CuSO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Таким образом, осаждение меди из сульфатных растворов на природном карбонате кальция протекает с образованием основных сульфатов меди (брошантит, познякит) (реакция 2) [22].



Кинетические затруднения при кристаллизации сложных слоистых структур замедляет очистку растворов от меди, но при достаточном времени контакта достигается достаточная глубина иммобилизации. При длительной эксплуатации известнякового геохимического барьера из растворов с концентрацией 0,1-1 г/л получены осадки с содержанием меди 30-34% [22, 23].

Применение кальцита при очистке сульфатных растворов от алюминия приводит к получению осадков минимального объема за счет частичного или полного растворения карбонатной матрицы. Таким образом, кальцит выступает в роли коллектора, концентрирующего металлы до экономически приемлемых показателей для переработки на современном технологическом уровне [23]. Следует обратить внимание, что карбонат кальция относится к числу щелочных

реагентов, исключая перещелочившие растворы и создание среды выше 8,5, обладает высокой способностью обменивать ион Ca^{2+} на ионы металлов, за исключением Ni^{2+} (16%) [8,30].

Геохимические карбонатные барьеры могут быть организованы в виде пассивных очистных систем непосредственно в местах складирования отходов. Долговременная эксплуатация позволяет получать продукты осаждения с высокой концентрацией тяжелых цветных металлов (до нескольких десятков процентов). Отработанный материал барьера заменяется свежими карбонатсодержащими породами и может быть переработан на действующих металлургических предприятиях, без внесения существенных изменений в технологию по пиро- или гидрометаллургическим схемам [29]. Использование карбонатных пород в качестве дешевого и эффективного природного минерального сырья при разработке технологий по очистке кислых дренажных стоков от тяжелых цветных металлов сокращает затраты на поддержание отвалов и хвостохранилищ, и позволяет доизвлечь ценные компоненты во вторичное техногенное сырье.

На основании обзора литературных источников можно сделать вывод об эффективности использования природных карбонатов кальция (мрамора) в качестве коллектора тяжелых цветных металлов из сточных вод. Алюминий часто присутствует в сточных водах в качестве макрокомпонента. Очистка от избыточных концентраций алюминия желательна медицинско-гигиеническим требованиям. Представляет интерес исследовать возможность и условия осаждения алюминия на природных карбонатах кальция.

2 Методическая часть

2.1 Реагенты

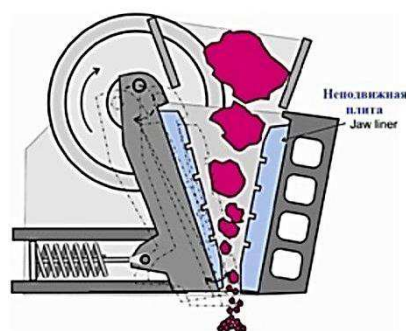
В работе использовался алюминий сернокислый 18-водный ($\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), квалификация Ч.

В качестве осадителя (сорбента) использовали измельченный до крупности 100% –100 мкм природный карбонат кальция (мрамор).

Для получения модельных растворов алюминия использовали деонизированную воду.

2.2 Приборы и оборудование

1) Щековая дробилка



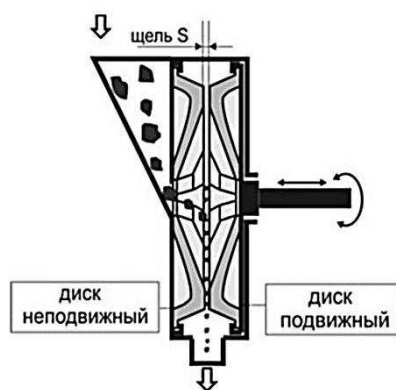
а



б

Рисунок 1 – Схема (а) и общий вид (б) щековой дробилки

2) Дисковый истиратель



а



б

Рисунок 2 – Схема (а) и общий вид (б) лабораторного дискового истирателя

3) Вибростенд СТ-2



Рисунок 3 – Вибрационная мельница СТ-2

4) Сито –100 мкм



Рисунок 4 – Набор сит

5) Атомно-абсорбционный спектрометр АAnalyst 400 (PerkinElmer, США)



Рисунок 5 - Атомно-абсорбционный спектрометр АAnalyst 400

- 6) Растровый электронный микроскоп (Hitachi TM3000, Япония)

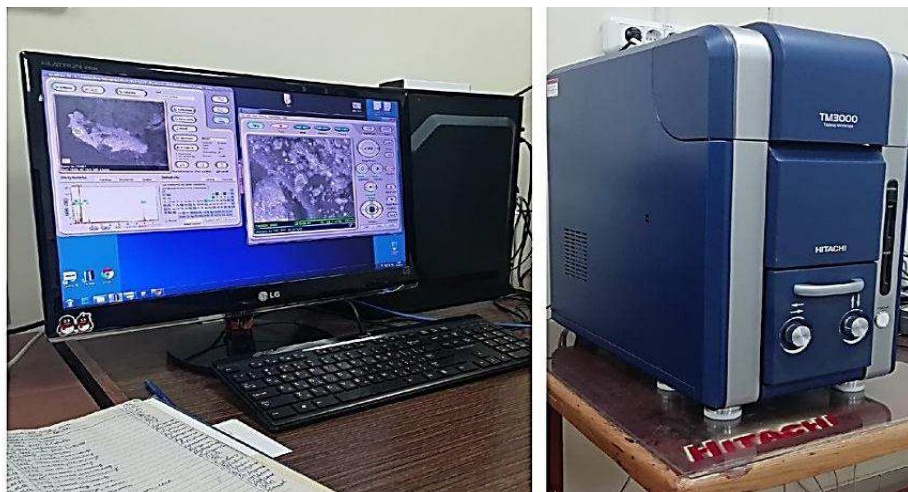


Рисунок 6 – Растровый электронный микроскоп Hitachi TM3000

- 7) Рентгенофазовый дифрактометр (Proto AXRD, Канада)



Рисунок 7 - Дифрактометр PROTO AXRD

- 8) Система получения деионизированной воды Direct-Q3

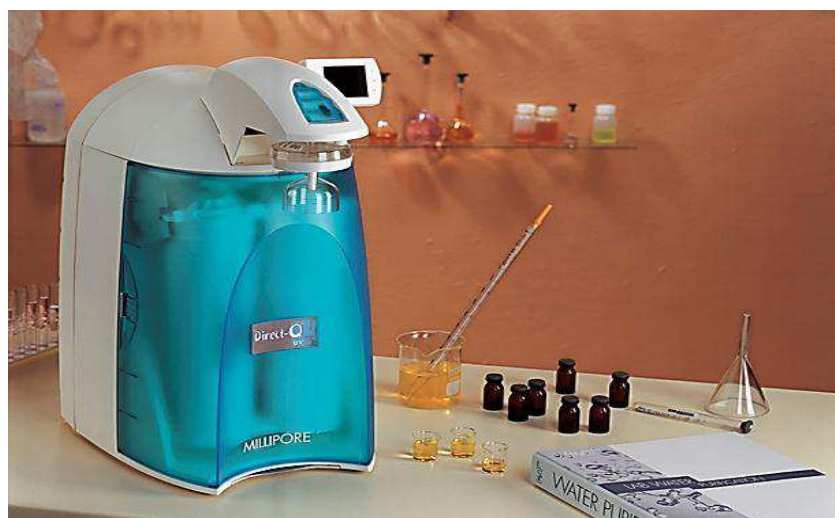


Рисунок 8 - Система Direct-Q3

9) Аналитические весы OHAUS



Рисунок 9 – Аналитические весы OHAUS

10) Дозатор Sartorius (1-10 мл)



Рисунок 10 – Дозатор Sartorius

11) pH-метр Combo



Рисунок 11 – рН-метр Combo

2.3 Методика эксперимента

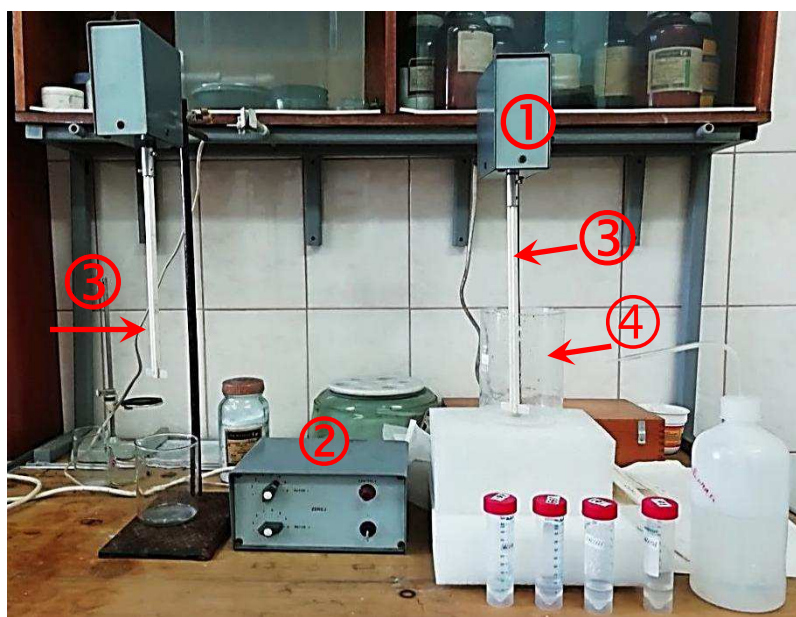
2.3.1 Подготовка сорбента

В лабораторных условиях был получен кальцитовый сорбент в виде порошка (100% класса -100 мкм). Куски мрамора дробили в щековой дробилке (рис.1) до крупности -5 мм. Далее проводили измельчение в дисковом истирателе (рис.2) до крупности -1 мм. Тонкое измельчение проводили на вибрационной мельнице в герметичном барабане измельчающими стержнями (рис.3). Финишную фракцию пропускали через сито ($d=100$ мкм) (рис.4) под вытяжкой.

Навески полученного сорбента и соли ($\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) для приготовления модельных растворов отбирали на аналитических весах (рис. 9).

2.3.2 Осаждения алюминия из модельных растворов

Опыты по сорбции алюминия из сульфатных растворов проводили на специально собранной установке, включающей (рис. 12) мешалку с агитатором и стеклянный стакан объемом 1 л. Объем рабочей жидкости, используемый для исследования, равен 0,7 л. Опыты проводили при заданных концентрации алюминия (C_{Al} , мг/л = 100, 200, 500) и объеме осадителя (, г = 1, 3, 5). Для каждой условий было проведено по 2-3 опыта.



1 – двигатель; 2 – блок управления; 3 – агитатор; 4 – стеклянный стакан.

Рисунок 12 – Общий вид установки

После растворение реагента в деонизированной воде при включенном перемешивание измеряли рН данной системы. В перемешиваемый модельный раствор вводили навеску осадителя. После добавлении кальцита отбирали аликвоты пульпы объемом 10 мл настроенным дозатором (рис.10) по определенной программе (τ , мин. = 0,5, 1, 2, 5, 7,5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90). Каждый опыт длился 1,5 ч. Перед каждым отбором проб измеряли рН среды портативным рН-метром (рис.11). Экспериментальные результаты заносились в рабочий журнал. Отобранную пробу фильтровали через фильтр «синяя лента» под вакуумом. Жидкую фазу анализировали на содержания алюминия и кальция на атомно-абсорбционном спектрометре (рис.5). Твердая фаза после

высушивания на воздухе подвергалась рентгенофазовому анализу (рис.7) и электронно-микроскопическим исследованиям (рис.6). По истечению 90 минут остатки раствора (~300 мл) также отфильтровали, используя фильтр большего диаметра.

3 Экспериментальная часть

Элементный состав используемого сорбента по данным рентгенофлуоресцентного анализа указан в таблице 2. По данным рентгенофазового анализа образец сорбента, приготовленный на основе мрамора представлен в основном кальцитом (CaCO_3 , JCPDS, 47-1743) с небольшой примесью кварца (SiO_2 , JCPDS, 5-490).

Таблица 2 – Химический состав карбонатной породы, использованной для осаждения алюминия из сульфатных растворов

	Массовая доля, %					
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃
Мрамор	50,2	1,4	3,97	0,4	0,5	0,17
	SO ₃	K ₂ O	MnO	Ni	Cu	Zn
	0,0017	0,057	0,017	0,001	0,0018	0,0012

Модельные растворы алюминия готовили непосредственно перед каждым опытом в стеклянном стакане. Кислотность исходного модельного раствора сульфата алюминия, как соли слабого основания и сильной кислоты, понижается до pH 4,25 в результате гидролиза Al^{3+} .

На рисунке 13 представлены результаты осаждения алюминия из модельного раствора с концентрацией 200 мг/л на сорбенте массой 1 г. Глубокого осаждения алюминия в течении 1,5 ч не происходит. Концентрация плавно снижается до, примерно, 100 мг/л. При этом pH системы увеличивается с 4,25 до 4,45. При увеличении массы сорбента в два раза в течение 90 мин. полнота осаждения алюминия достигает 98% (рис.14). На рис.15 приведена зависимость полноты осаждения алюминия от кислотности системы, регулируемой гидролизом карбонат-иона. Наиболее интенсивное осаждение алюминия начинается после защелачивания раствора до 4,6, при этом pH финального раствора поднимается до 5,1. В первом случае количество добавленного карбоната кальция оказалось недостаточно для достижения критических значений pH.

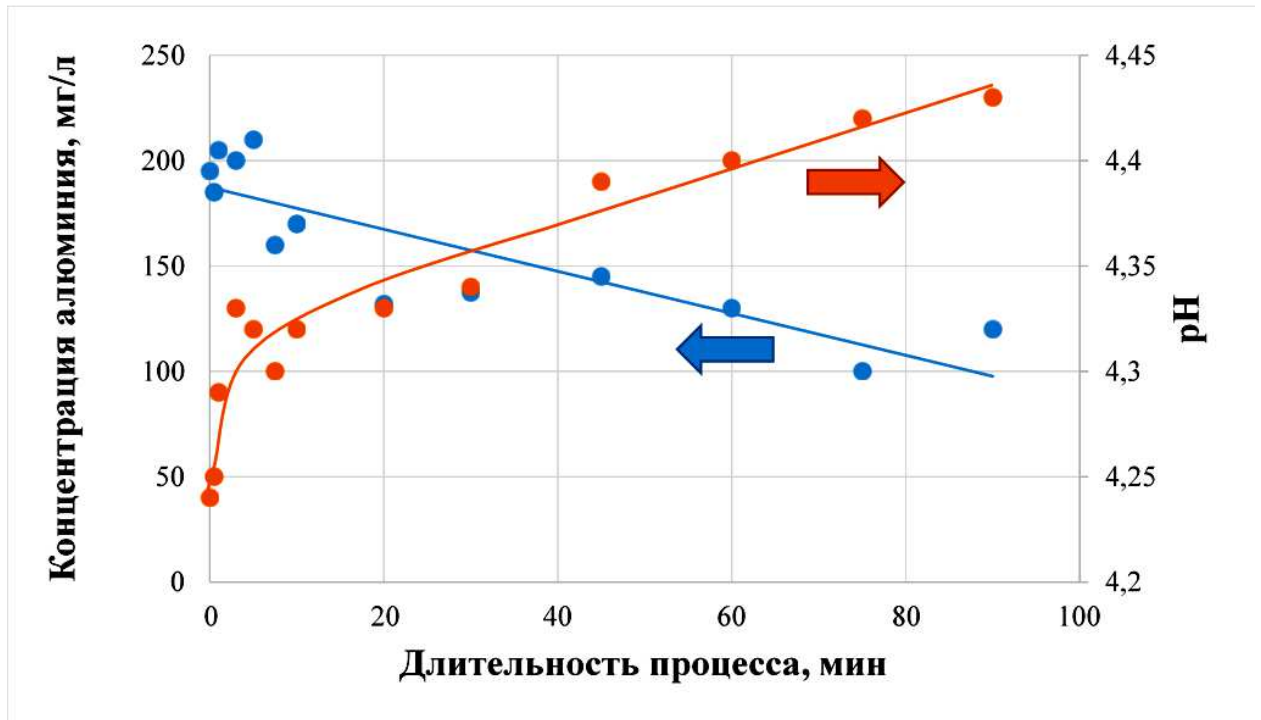


Рисунок 13 – Кинетика осаждения алюминия на кальците ($C_{Al} = 200$ мг/л, $m = 1$ г)

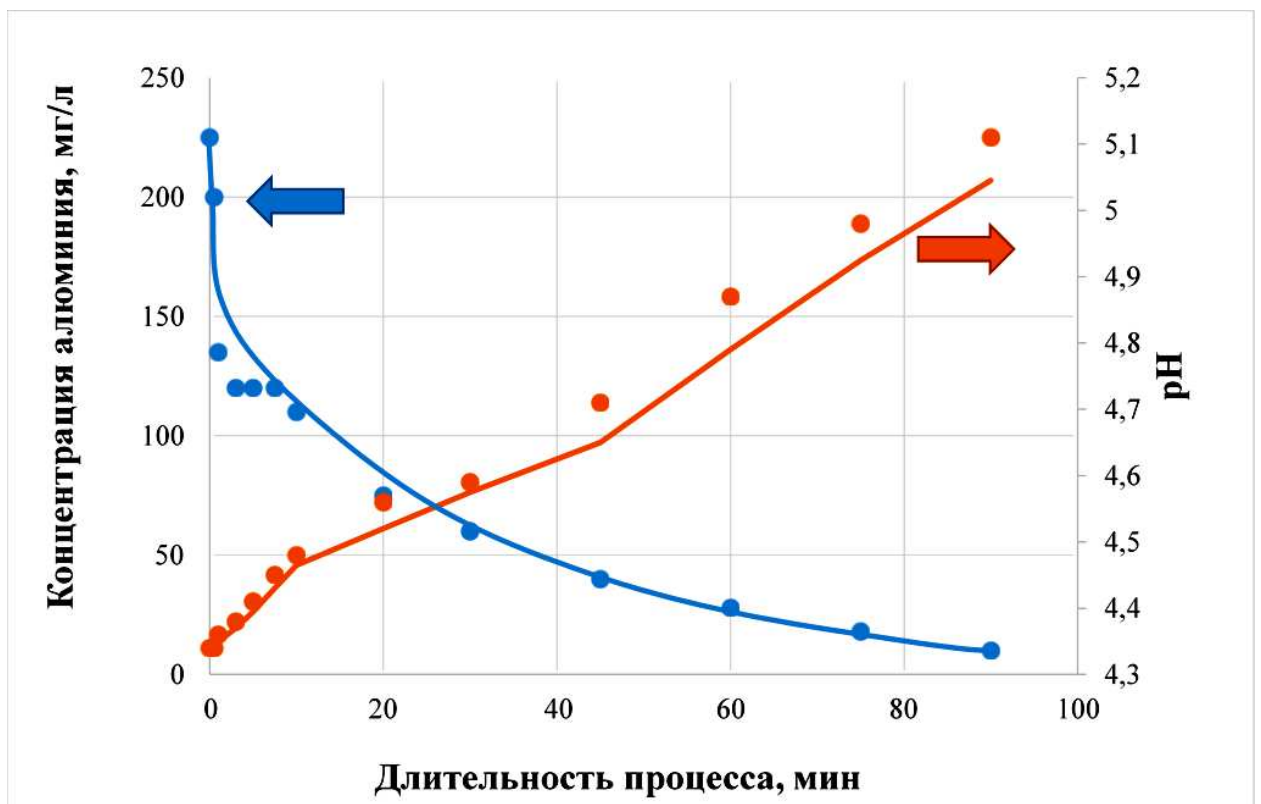


Рисунок 14 – Кинетика осаждения алюминия на кальците ($C_{Al} = 200$ мг/л, $m = 2$ г)

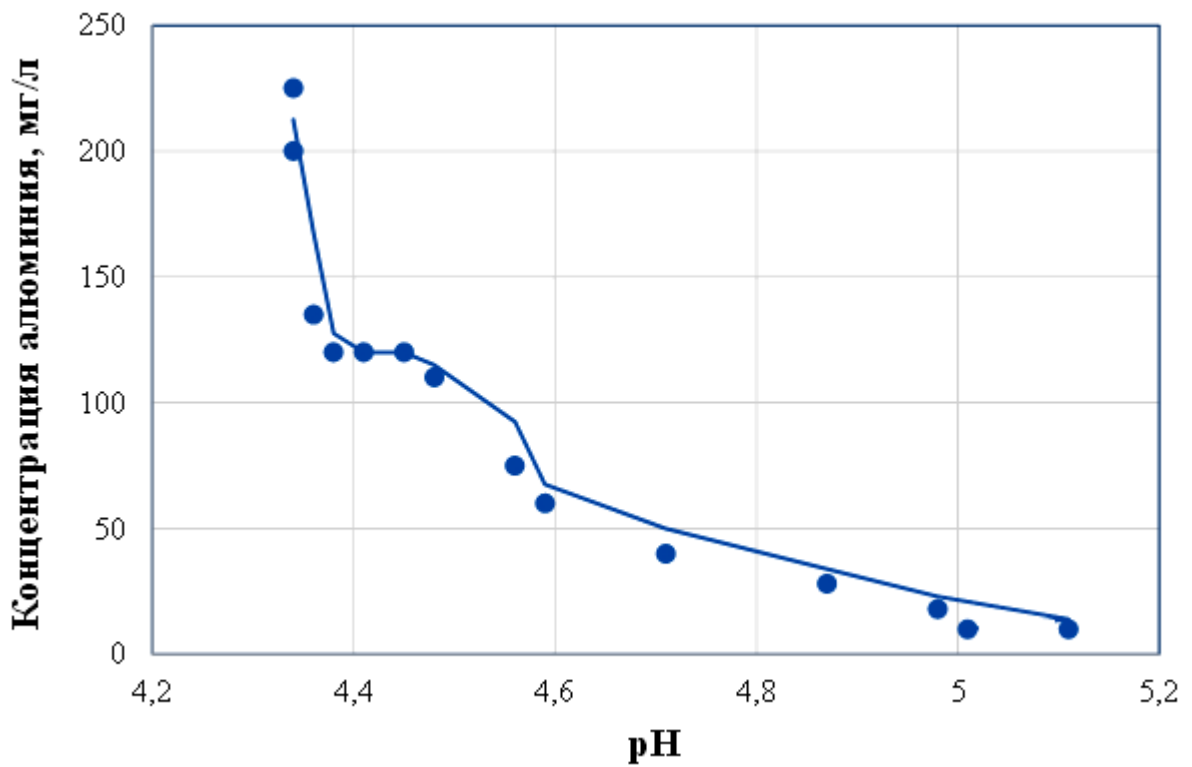


Рисунок 15 – Зависимость полноты осаждения алюминия от кислотности осадительной системы ($C_{Al} = 200$ мг/л, $V_{ос} = 2$ г).

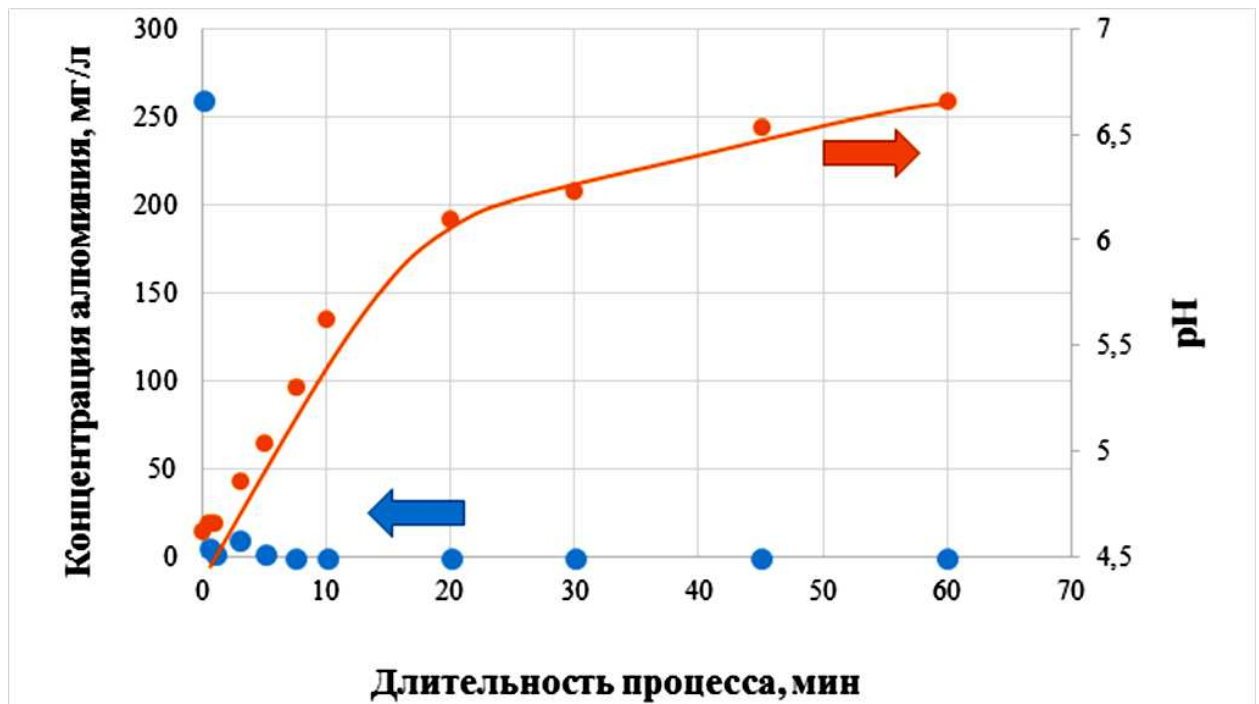


Рисунок 16 – Кинетика осаждения алюминия на кальците. ($C_{Al} = 200$ мг/л, $V_{ос} = 5$ г)

При увеличении дозы осадителя до 5 г осаднение алюминия происходит быстро в течение 0,5-1 мин. (рис.16). Значение рН уже в течение первых минут достигают требуемой величины 4,6 после чего плавно увеличиваются до рН 6,5. Глубина осаднения алюминия после 3 мин. сорбции опускается ниже пределов обнаружения атомно-абсорбционного метода.

По данным рентгенофазового анализа на дифрактограмме осадка, образовавшегося из растворов с $C_{Al}=200$ мг/л при добавлении 2 г сорбента (рис.17) присутствуют линии непрореагировавшего (остаточного) кальцита ($CaCO_3$, $d=3,03$; 3,28; 1,875 Å, JCPDS, 47-1743), интенсивные пики гипса, сформировавшегося при взаимодействии растворяющегося Ca^{2+} с сульфат-ионом ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $d=7,61$; 4,3; 2,89 Å, JCPDS, 33-311). Наиболее интересно появление линий, наиболее вероятно принадлежащих основному сульфату алюминия – басалюминиту ($Al_4SO_4(OH)_{10} \cdot 2H_2O$, $d=9,31$; 7,13; 4,73 Å, JCPDS, 42-556). Присутствуют слабые линии кварца (SiO_2 , $d=3,35$; 1,813 Å, JCPDS, 5-490), содержащегося в виде примеси в исходном кальците. Существенных количеств гиббсита в продуктах сорбции не обнаружено.

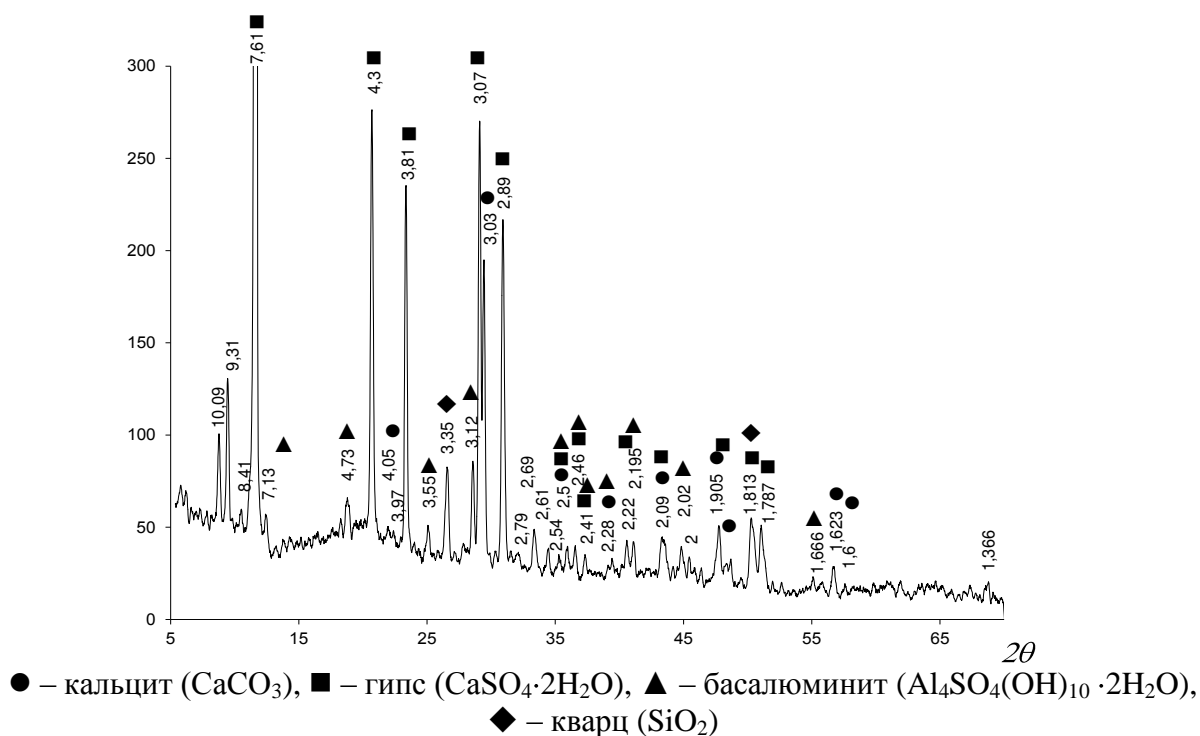
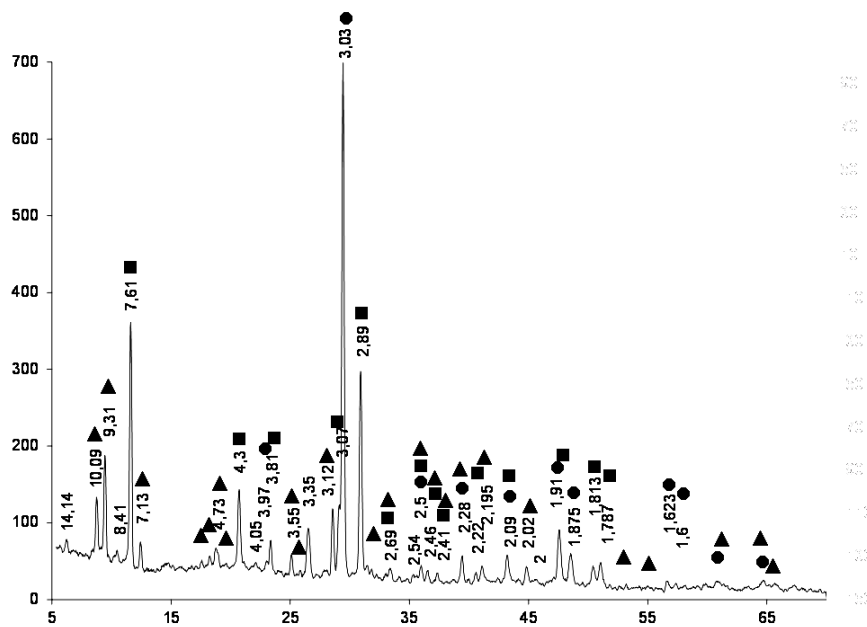


Рисунок 17 – Фрагмент дифрактограммы осадка сорбции алюминия на кальците

При существенном избытке сорбента (кальцита) осадки представлены теми же минеральными фазами. Осадок представлен кальцитом, гипсом и басальюминитом. Однако интенсивность пиков перераспределена в пользу кальцита (рис.18). Существенных количеств гиббсита так же, как и в предыдущем случае, в продуктах сорбции не обнаружено.



● – кальцит (CaCO_3), ■ – гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ▲ – басальюминит ($\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Рисунок 18 – Фрагмент дифрактограммы осадка сорбции алюминия на кальците

Полученные осадки были исследованы на электронном микроскопе с встроенным энергодисперсионным спектрометром, что позволило исследовать не только морфологию частиц, но и определять химический состав локальных областей. Морфологически осадки представлены крупными игольчатыми кристаллами, пронизывающими массу мелких сферических частиц (рис.19). По данным микрорентгеноспектрального анализа игольчатые кристаллы представлены сульфатами кальция, то есть гипсом (рис.19-20).

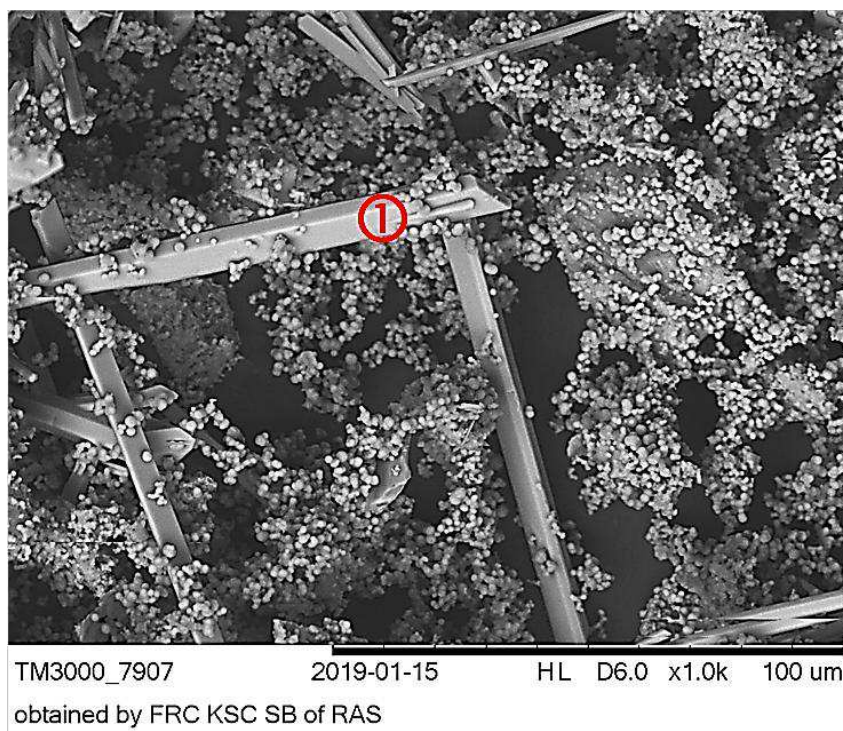


Рисунок 19 – СЭМ изображение осадка сорбции алюминия на кальците

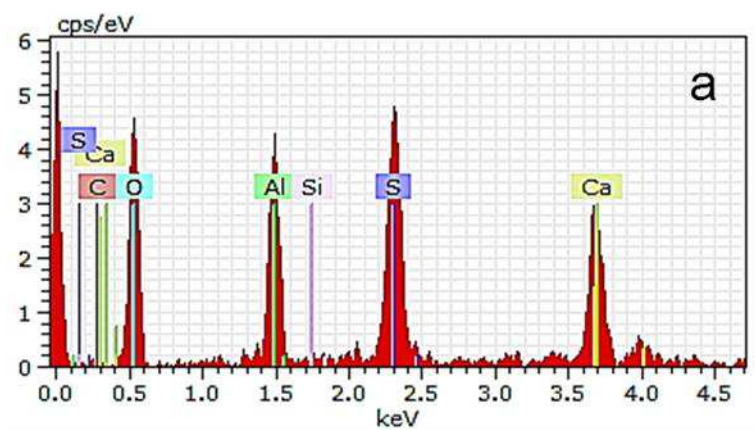
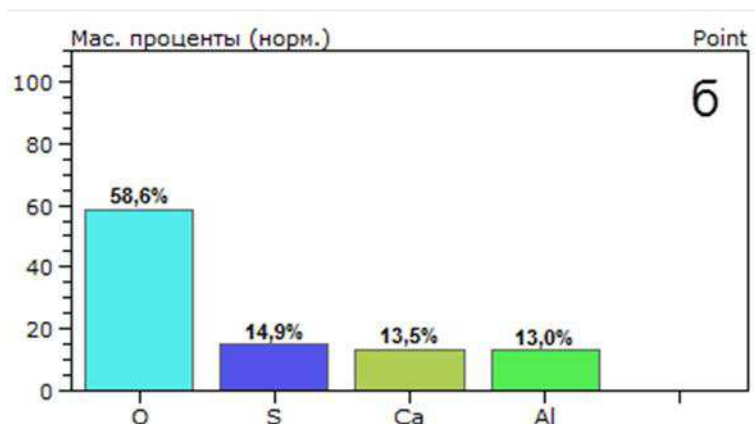


Рисунок 20 – Спектр (а) и гистограмма содержания (б) элементов по области 1 (рисунок 19).



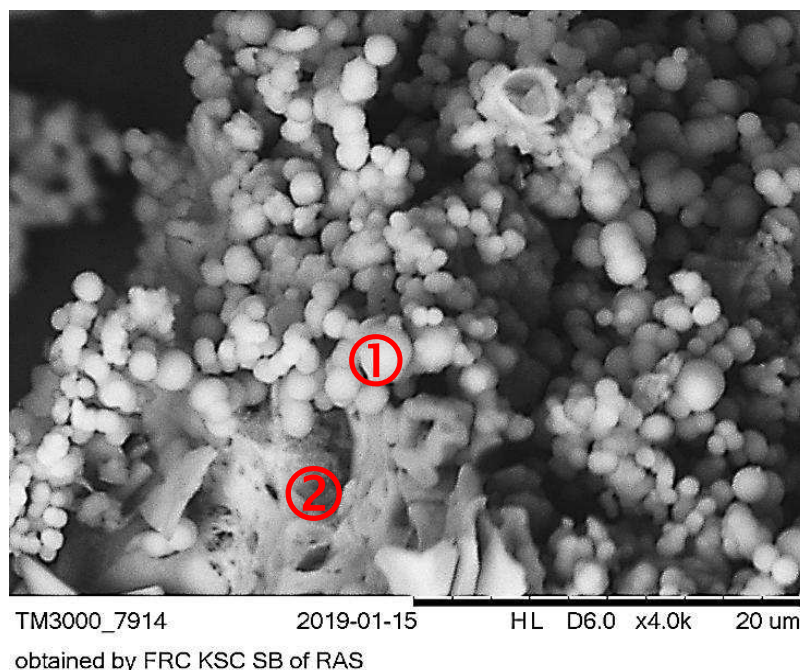


Рисунок 21 – СЭМ изображение осадка сорбции алюминия на кальците

Основная масса осадка представлена микросферами диаметром менее 5 мкм (рис.21). Иногда встречаются бесформенные пластинчатые частицы. Проведенный спектральный анализ показал, что сферические частицы представлены сульфатами алюминия практически без следов кальция (рис.21-22).

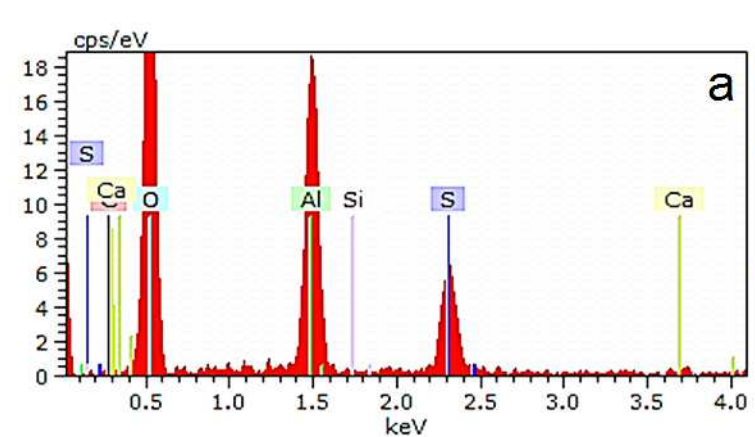
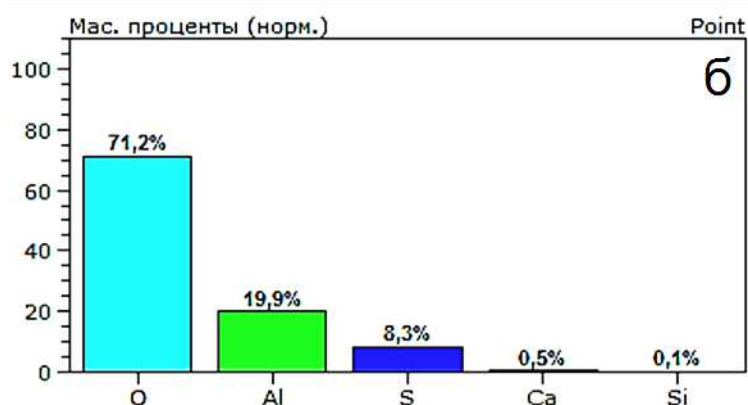


Рисунок 22 – Спектр (а) и гистограмма содержания (б) элементов по области 1 (рисунок 21)



Сера всегда присутствует в осадках в значительных количествах. Частиц, содержащих только алюминий и кислород (возможные частицы гиббсита), не обнаружено. Пластинчатые кристаллы представлены алюмосиликатами калия и магния (рис.21,23). Вероятно, это частицы слюды, содержащиеся в исходном мраморе в следовых количествах.

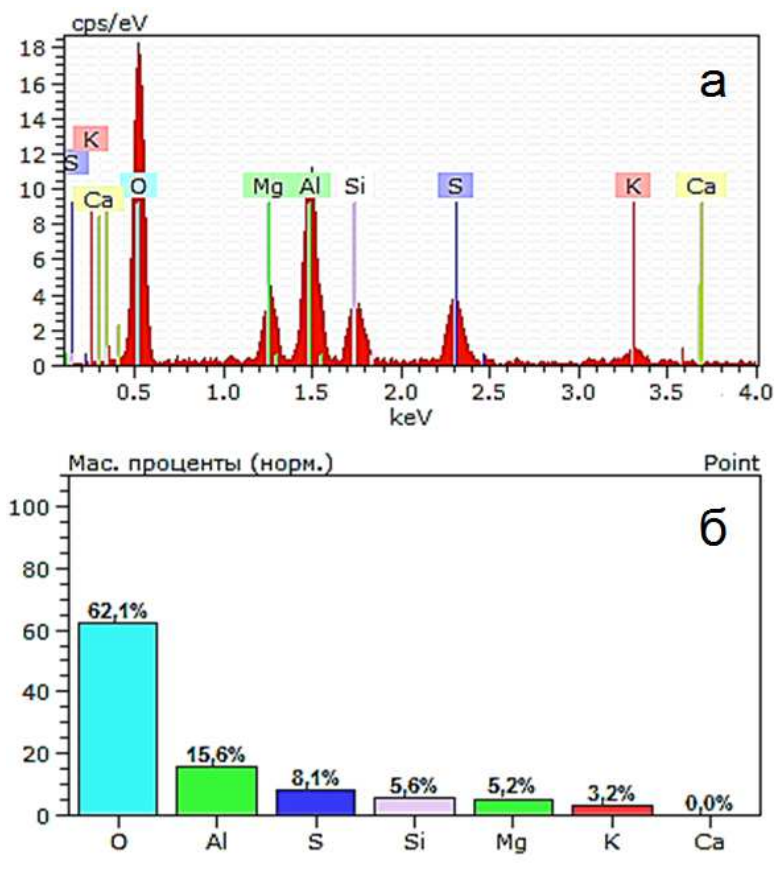


Рисунок 23 – Спектр (а) и гистограмма содержания (б) элементов по области 2 (рисунок 21)

Заключение

1. Очистка растворов от алюминия сорбцией на кальците возможна.
2. Интенсивное осаждение алюминия начинается после защелачивания раствора до рН 4,6.
3. Сорбция протекает быстро (1-20 мин. в зависимости от количества осадителя) до остаточных концентраций ниже ПДК.
4. Алюминий из сульфатных растворов осаждается на кальците не в виде гидроксида или карбоната, а в виде основного сульфата – басалюминита.

Список использованных источников

- 1 Хромышева, Е.А. Очистка промышленных сточных вод коагулянтом алюминий сульфатом / Е.А. Хромышева, В.А. Хромышев, А.В. Хромышев // *Ukrainian Journal of Ecology*. – 2011. – С. 12-15.
- 2 Дигонский, С.В. Некоторые закономерности металлургии алюминия / С.В. Дигонский // *Технология металлов*. – 2007. – № 7. – 6-13.
- 3 Дроздов, А. Тринадцатый элемент / А. Дроздов. – М: Библиотека Русала, 2007. – 122 с.
- 4 Баян, Е.М., Очистка сточных вод от ионов алюминия техногенным карбонатсодержащим реагентом / Е.М. Баян, Т.Г. Лупейко, М.О. Горбунова, Е.В. Толстоброва // *Экология и промышленность России*. – 2018. – Т. 22. – № 1. – С. 55-59.
- 5 Гордий, И.В. Химические элементы / И.В. Гордий, А.Б. Иванов. – М: АСТ, 2018. – 96 с.
- 6 Вострикова, М.А. Основные виды загрязнений водных объектов / М.А. Вострикова, В.В. Шкода // *Инновационная наука*. – 2016. – № 4. – С.10-11.
- 7 Трушина, Т.П. Экологические основы природопользования / Т.П. Трушина. – Ростов-на-Дону: «Феникс», 2001. – 384 с.
- 8 Иванов, В.В. Экологическая геохимия элементов. Книга 2: главные р-элементы / В.В. Иванов. – М.: Недра, 1995. – 303 с.
- 9 Jones, A.M. Mineral species control of aluminum solubility in sulfate-rich acidic waters / A.M. Jones, R.N. Collins, T.D. Waite // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75. – 2011. – № 4. – P. 965-977
- 10 Белецкий, В.М. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение) / В.М. Белецкий, Г.А. Кривов. – Киев: КОМИНТЕХ, 2005. – 365 с.
- 11 Петросов, А.А. Расчет баланса металла при выборе и экономическом обосновании систем разработки рудных месторождений / А.А. Петросов // *ГИАБ*. – 2013. – С. 317–325.

12 Бадмаева, С.Э. Мониторинг гидрохимического состояния реки Енисей в г. Красноярск / С.Э. Бадмаева, Ю.А. Соколова // Вестник КрасГАУ. – 2017. – № 8. – С. 100-104.

13 Галимова, А.Р. Поступление, содержание и воздействие высоких концентраций металлов в питьевой воде на организм / А.Р. Галимова, Ю.А. Тунакова // Вестник КТУ. – 2013. – №20. – С. 165-169.

14 Теплая, Г.А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды / Г.А. Теплая // Нижневолжский экоцентр. – 2013. – №1 . – С. 182-192.

15 Багрянцева, О.В. Алюминий: оценка риска для здоровья потребителей при поступлении с пищевыми продуктами / О.В. Багрянцева, Г.Н. Шатров, С.А. Хотимченко, В.В. Бессонов, О.В. Арнауты // Анализ риска здоровью. – 2016. – №1. – С. 59-68.

16 Саэт, Ю.Е. Методические рекомендации по геохимическим исследованиям для оценки воздействия на окружающую среду проектируемых горнодобывающих предприятий / Ю.Е. Саэт, Т.Л.Онищенко, Е.П. Янин. – М.: ИМГРЭ, 1986. – 99 с.

17 Скурихин, И. М. Химический состав пищевых продуктов / И.М. Скурихин, М.Н. Волгарев. – М.: Агропромиздат, 1987. – 224 с.

18 Шугалей, И.В. Некоторые аспекты влияния алюминия и его соединений на живые организмы / И.В. Шугалей, А.В. Гарабаджиу, М.А. Илюшин, А.М. Судариков // Экологическая химия. – 2012. – №3. – С. 172-186.

19 Rondeau, V. Aluminum and silica in drinking water and the risk of Alzheimer's disease or cognitive decline: findings from 15-year follow-up of the RAQUID cohort / V. Rondeau, H. Jacqmin-Gadda, D. Commenges // Am. J. Epidemiol. – 2009. – Vol.169 (4). – P. 489-496.

20 Siemund, I. Establishing aluminium contact allergy / I. Siemund, E. Zimerson, M. Hindsen, M. Bruze // Contact Dermat. – 2012. – Vol. 67 (3). – P. 162-170.

21 Bondy, S.C. The neurotoxicity of environmental aluminum is still an issue / S.C. Bondy // *Neurotoxicology*. – Vol. 31 (5). – P.75-81.

22 Хлебникова, Т.Д. Перспективы развития биохимической очистки промышленных сточных вод от сульфатов и ионов тяжелых металлов / Т. Д. Хлебникова, И. В. Хамидуллина // *Башкирский химический журнал*. – 2012. – № 2. – С. 147-155.

23 Меркулова, Е.Н. Эффективность использования природных карбонатов кальция в качестве коллектора тяжелых цветных металлов / Е.Н. Меркулова, А.М. Жижаев, М.А. Чугуевская // *ГИАБ*. – 2009. – Т. 15. – № 12. – С. 486-492.

24 Каратаев, О.Р. Очистка сточных вод электрохимическими методами / О.Р. Каратаев, З.Р. Шамсутдинова, И.И. Хафизов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2015. – Т.18. – № 22. – С. 21-23.

25 Колесников, А.В. Особенности электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений алюминия из сточных вод / А.В. Колесников, Л.А. Крючкова, А.Е. Синицина, П.Н. Кисиленко // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2017. – № 6. – С. 43-45.

26 Пат. 2164895 Российская Федерация, МПК7 C02F1/58, C01B25/36 C02F1/58, C02F101:10. Способ очистки сточных вод от соединений алюминия / Л.С. Еганова, А.Н. Карманов, И.И. Нуруллина, А.А. Самольянов; заявитель и патентообладатель: Открытое акционерное общество "Нижнекамскнефтехим". – № 99113422/12; заявл. 21.06.1999; опубл. 10.04.2001. – 3 с.

27 Первов, А.Г. Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация. / А.Г. Первов – М.: Ассоциация строительных вузов, 2009. – 232 с.

28 Рябчиков, Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б.Е. Рябчиков. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 328 с.

- 29 Мусеев, Т.С. Анализ современных сорбентов, на основе материалов органического происхождения / Т.С. Мусеев, К.В. Солдатов // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук– 2017. – № 1-1. – С. 69-73.
- 30 Russell, J. Calcium carbonate / J. Russell, R. Cohn. –VSD, 2012. – 85 p.
- 31 Смирнов, А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов. – М.: Металлургия, 1989. – 54 с.

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения
институт
Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов
кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

А.Ф. Шиманский

подпись

инициалы, фамилия

« » 2019 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

код и наименование направления

Сорбция алюминия из растворов на природном карбонате кальция

тема

Научный руководитель

подпись, дата

доц., канд.техн.наук

должность, ученая степень

А.М. Жижаяев

инициалы, фамилия

Выпускник

подпись, дата

Т.А. Савич

инициалы, фамилия

Красноярск 2019