

Научная статья
УДК 544.723.21
DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-291-303>
EDN: CHSYDA



Исследование адсорбционного равновесия в системе ионы аммония–прокаленный сорбент из золошлаковых отходов теплоэнергетики

Т.Г. Короткова✉, А.М. Заколюкина, С.А. Бушумов

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар, Российская Федерация

Аннотация. Прокаленный сорбент из золошлаковых отходов теплоэнергетики применен для очистки воды от ионов аммония. Эксперименты проведены в статических условиях при температуре 25 ± 2 °С. Концентрация ионов аммония в растворе измерена спектрофотометрическим методом по установленной градуировочной характеристике, проверенной на сходимость и правильность. Исследование сорбции проведено при дозе сорбента 1,0 г на 50 см³ модельного раствора с учетом удельного порового объема сорбента. Для раствора с содержанием ионов аммония 20 мг/дм³ проведена оптимизация частоты вращения магнитной мешалки от 50 до 500 об/мин, pH раствора от 4 до 9 ед. и времени достижения равновесия от 10 до 210 мин. Время достижения равновесия составило 180 мин. При оптимальных параметрах сорбции исследовано влияние начальной концентрации ионов аммония (2,0; 5,0; 20; 50 и 100 мг/дм³) в растворе на процесс адсорбции. Изучено адсорбционное равновесие в системе ионы аммония–прокаленный сорбент для исходной концентрации ионов аммония от 5 до 300 мг/дм³. Обработка экспериментальных данных проведена на основе изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Максимальная величина адсорбции составила 1,1251 мг/г. Сделан вывод о согласии экспериментальных данных с теорией Ленгмюра. Для описания кинетики адсорбции определены параметры уравнений псевдопервого и псевдовторого порядка. Лучшая сходимость между экспериментальными и расчетными данными достигнута по модели псевдопервого порядка.

Ключевые слова: золошлак, теплоэнергетика, аммоний-ион, сорбент, статика сорбции, изотерма сорбции, кинетика сорбции

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № МФИ-20.1/57 (грант КНФ, номер государственной регистрации 122101000007-2).

Для цитирования: 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. N 2. С. 291–303. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-291-303>. EDN: CHSYDA.

CHEMICAL TECHNOLOGY

Original article

Investigation of adsorption equilibrium in the system of ammonium ions and a calcined sorbent from ash and slag waste of thermal power plants

Tatyana G. Korotkova✉, Alina M. Zakolyukina, Svyatoslav A. Bushumov

Kuban State Technological University, Krasnodar, Russian Federation

Abstract. A calcined sorbent from ash and slag waste of thermal power plants was used for water purification from ammonium ions. Experiments were carried out under static conditions at a temperature of 25 ± 2 °C. The concentration of ammonium ions in the solution was measured by the spectrophotometric method according to the established graduation characteristic tested for convergence and correctness. The sorption process was studied at a sorbent dose of 1.0 g per 50 cm³ of the model solution taking the specific pore volume of the sorbent into account. For a solution with an ammonium ion content of 20 mg/dm³, the following modifications were carried out: the frequency of magnetic stirrer rotation was varied from 50 to 500 rpm; the pH of the solution – from 4 to 9; and the time to equilibrium – from 10 to 210 min. The time to equilibrium was 180 min. The effect of initial concentration of ammonium ions (2.0; 5.0; 20; 50 and 100 mg/dm³) in the solution on the adsorption process was studied under optimal sorption parameters. The adsorption equilibrium in the “ammonium ions–calcined sorbent” system was studied for the initial concentration of ammonium ions from 5 to 300 mg/dm³. Experimental

© Короткова Т.Г., Заколюкина А.М., Бушумов С.А., 2023

data were processed using Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. The maximum value of adsorption comprised 1.1251 mg/g. The experimental data were found to agree with the Langmuir theory. To describe the adsorption kinetics, the parameters of pseudo-first and pseudo-second order equations were determined. The highest convergence between the experimental and calculated data was achieved by the pseudo-first order model.

Keywords: ash and slag, heat power, ammonium ion, sorbent, sorption statics, sorption isotherm, sorption kinetics

Funding. The research is carried out with the financial support of the Kuban Science Foundation in the framework of the scientific project MFI-20.1/57 (grant of the KSF, state registration number 122101000007-2).

For citation: Korotkova T.G., Zakolyukina A.M., Bushumov S.A. Investigation of adsorption equilibrium in the system of ammonium ions and a calcined sorbent from ash and slag waste of thermal power plants. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):291-303. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-291-303>. EDN: CHSYDA.

ВВЕДЕНИЕ

В сточных водах (СВ) в результате биохимического разложения азотсодержащих органических соединений образуется аммиак, при растворении в воде он переходит в ион аммония (NH_4^+). Попадание ионов аммония в водные объекты из СВ приводит к загрязнению гидросферы, увеличению потребности в кислороде и вызывает биологическую эвтрофикацию. Применяемые методы и технологии удаления ионов аммония из СВ разнообразны и зависят от специфики их образования. Анализ методов и технологий очистки дренажных вод горных предприятий от соединений азота позволил выявить в качестве перспективной технологию ANAMMOX, в которой основным аппаратом для проведения биологической очистки СВ является аэробно-анаэробный биореактор [1]. Для очистки высококонцентрированных стоков пассажирских вагонов поездов ОАО «РЖД» от ионов аммония предложен метод отдувки воздухом [2]. В обзорной статье [3] рассмотрен широкий спектр технологий очистки, таких как ионный обмен, адсорбция, биосорбция, окисление влажным воздухом, биофильтрация, диффузионная аэрация, методы нитрификации и денитрификации и приведена характеристика адсорбентов, включающая максимальную сорбционную емкость, эффективность очистки и условия проведения исследований. На основе обзора сделан вывод, что для очистки СВ от ионов аммония наиболее часто исследуются ионообменные, адсорбционные и биологические технологии. Адсорбция недорогими адсорбентами и биосорбентами признана экономичным методом очистки СВ с низким содержанием аммония.

К одному из дешевых сорбентов относится золошлак, полученный в результате сжигания угля и накопленный методом гидрозолоудаления в виде золошлаковых отходов (ЗШО) на золошлакоотвалах ТЭЦ, ТЭС и ГРЭС. Большое количество работ посвящено исследованиям способности ЗШО извлекать ионы аммония из водной среды. Рассмотрим основные достижения за последние годы.

В качестве сорбента исследован золошлак, полученный после сжигания угля в котельной университета электроэнергетики Северного Китая для очистки воды от ионов аммония трех водных модельных растворов с концентрацией ионов аммония 10, 60 и 100 мг/дм³ [4]. В конические колбы вместимостью 250 см³ помещали 50 см³ модельного раствора и 0,5 г сорбента. Полученный раствор перемешивали в термостатируе-

мом встряхивателе с частотой вращения 180 об/мин при температуре 25 °С в течение различного времени. Затем пробы центрифугировали при частоте вращения центрифуги 4000 об/мин в течение 5 мин и фильтровали фугат через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм. Изучено влияние pH растворов на процесс сорбции. Выявлено, что величина адсорбции ионов аммония выходит на постоянные значения после 60 мин контакта. Полученные результаты обработаны изотермой Ленгмюра. Показано качественное согласование экспериментальных и теоретических данных. Максимальная сорбционная емкость составила 0,112; 0,405 и 0,730 мг/г после адсорбции из растворов, содержащих 10, 60 и 100 мг/дм³ ионов аммония соответственно при обработке уравнением кинетики псевдовторого порядка.

Авторы работы [5] применили золошлак ТЭЦ, расположенной в Апатитах (Мурманская область, Россия), в качестве сорбента для очистки СВ от ионов аммония. Сорбцию проводили на модельных растворах с различным содержанием ионов аммония, характерным для городских муниципальных СВ. Сорбционная емкость по иону аммония составила 20,43 мг/г. В ходе исследований отмечено, что степень извлечения ионов аммония достигала 90% уже через 1 ч контакта. Экспериментальные точки процесса сорбции согласуются с изотермой Ленгмюра.

Индонезийскими учеными проведены исследования золы уноса, образованной от сжигания угля на пяти электростанциях, в качестве сорбента для очистки модельных растворов СВ от ионов аммония. Адсорбцию проводили в стеклянных емкостях вместимостью 500 см³, в которые помещали 300 см³ модельного раствора с концентрацией ионов аммония, равной 780 мг/дм³, и добавляли 4,5 и 7,0 г сорбента. Сорбцию проводили в течение 150 мин при постоянной частоте вращения раствора, равной 180 об/мин, при значении pH раствора, равном 8 ед. При дозе сорбента 4,5 г максимальная степень извлечения ионов аммония достигала 14%, а при дозе 7,0 г – 17%, при этом содержание ионов аммония в насыщенном сорбенте составило 7,17 мг/г [6].

В работе [7] авторы применяли в качестве сорбента синтезированные цеолиты на основе золы уноса, образованной от сжигания угля на энергостанции, расположенной в провинции Хэнань (Китай), для очистки от ионов аммония СВ, образованных на свиноферме, расположенной в городе Чунцин. Сорбент получали путем обработки золы уноса раствором

2 моль/дм³ гидроксида натрия. Модельные водные растворы с концентрацией ионов аммония от 20 до 500 мг/дм³ объемом 100 см³ с pH от 2 до 9 ед. помещали в конические колбы вместимостью 250 см³, добавляли от 5 до 60 г/дм³ (от 0,5 до 6 г на 100 см³) сорбента. Смеси перемешивали при постоянной частоте вращения 180 об/мин в течение 2 ч и фиксировали значение остаточной концентрации ионов аммония после взаимодействия в течение от 30 до 1440 мин при стабильных значениях температуры 288, 298 и 308 К (15, 25 и 35 °С). Экспериментальные данные обработаны изотермами Ленгмюра и Фрейндлиха с коэффициентом аппроксимации, равным 0,96 и 0,95 соответственно, при этом сорбционная емкость сорбента по отношению к иону аммония достигала 32,16 мг/г (при 25 °С). При взаимодействии сорбента с 100 см³ образца СВ, содержащей 584 мг/дм³ ионов аммония, при дозе 60 г/дм³ (6,0 г на 100 см³) степень извлечения ионов аммония составила 64,34%.

Проведены исследования синтезированного сорбента на основе золы уноса, образованной от сжигания угля на энергостанции, расположенной в городе Нанкин (Китай), для очистки вод от ионов аммония [8]. Определены оптимальные условия сорбции: время контакта – 90 мин, значение pH раствора – 8 ед. Кинетика сорбции изучена при постоянных температурах 25, 35 и 45 °С. Результаты исследований процесса сорбции представлены в виде изотерм Ленгмюра, коэффициент аппроксимации более 0,99. Значения сорбционной емкости сорбента по отношению к ионам аммония, полученные экспериментально, составили 26,26 мг/г (при 25 °С), 28,57 мг/г (при 35 °С) и 30,53 мг/г (при 45 °С), что согласуется с расчетными значениями 17,2891 мг/г (при 25 °С); 28,6944 мг/г (при 35 °С) и 30,3122 мг/г (при 45 °С), полученными на основе теории Ленгмюра.

В работе [9] для очистки воды от ионов аммония исследован сорбент, полученный путем щелочной гидротермальной обработки образца летучей золы Нарческой ТЭС (Испания). Образцы сорбента дозами от 1 до 4 мг/дм³ помещали в колбы вместимостью 200 см³, добавляли модельные растворы, содержащие по 10, 25 и 50 мг/дм³ ионов аммония, и перемешивали содержимое колб в течение различных промежутков времени (до 90 мин) при частоте вращения 150 об/мин при комнатной температуре. По окончании времени взаимодействия определяли остаточную концентрацию ионов аммония в растворах. Полученные результаты представлены в виде изотерм Фрейндлиха и Ленгмюра, значения коэффициентов аппроксимации (линеаризации) данных составили не менее 0,95, что свидетельствует о согласовании теории и эксперимента. При дозе сорбента, равной 3 г/дм³, эффективность извлечения ионов аммония из раствора составила 68% (pH = 8,2) при исходном их содержании 22,9 мг/дм³ в производственных СВ.

Летучую золу ТЭС, расположенной в провинции Мугла (Турция), применили для очистки от ионов аммония СВ городских очистных сооружений. Образец летучей золы массой 2,0 г помещали в колбу вместимостью 100 см³, добавляли 100 см³ образца СВ с содержанием ионов аммония, равным 9,88 мг/дм³, и проводили термостатическую сорбцию при посто-

янном перемешивании в течение 120 мин при 293, 303 и 313 К (20, 30 и 40 °С). После окончания сорбции смеси центрифугировали и определяли остаточное содержание ионов аммония в фугате. Затем рассчитывали значения массовой доли ионов аммония в сорбенте. Изучено влияние pH растворов на процесс сорбции, максимальное значение массовой доли ионов аммония в сорбенте в условиях эксперимента 0,287 мг/г достигнуто при pH от 7 до 9 ($R^2=0,999$). Результаты представлены в виде кинетических кривых, а также в виде изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха. Отмечено, что модель Фрейндлиха дает гораздо лучший результат [10].

В исследовании [11] авторы применили золу угольного остатка, образованную на производстве в Западной Яве (Индонезия), в качестве сорбента для очистки воды от ионов аммония. Сорбент представляет собой цеолиты различных свойств и составов, полученных на основе щелочной гидротермальной обработки образцов золошлака. Авторами получено несколько образцов сорбента после обработки золошлака 2, 5 и 8 М растворами гидроксида натрия в различных дозах. Образцы испытывали при взаимодействии с водными растворами с различным содержанием ионов аммония при pH от 6 до 10 при перемешивании с частотой 200 об/мин в течение 20 мин. Результаты исследований обработаны изотермами Ленгмюра и Фрейндлиха. Значение величины достоверности аппроксимации составило 0,99 для изотермы Фрейндлиха, что указывает на согласование кинетической модели с теорией. Максимальная емкость образцов по отношению к ионам аммония составила 85,22 мг/г. В исследовании [12] авторы продолжили изучение цеолита, полученного путем щелочной гидротермальной обработки золы уноса 2 М раствором гидроксида натрия при динамической сорбции, пропуская растворы с различным содержанием ионов аммония через колонку, заполненную образцом сорбента, с расходом жидкости 5 см³/мин. Остаточную концентрацию ионов аммония в растворе, пропущенном через колонку, определяли спектрофотометрическим методом. Равновесная сорбционная емкость сорбента при этом составила 2,9 мг/г по отношению к ионам аммония.

Аналогичные исследования цеолитов различных свойств и составов, полученных на основе щелочной гидротермальной обработки образцов золы уноса, проведены в работе [13] для очистки проб СВ очистных канализационных сооружений города Сарагоса (Испания) от ионов аммония перед сбросом в реку Эбро. Исследовали влияние дозы сорбента по взаимодействию с 20 см³ образца СВ при постоянном перемешивании в течение 30 мин при комнатной температуре. Эффективность извлечения ионов аммония из образца СВ тремя различными цеолитами находилась в диапазоне от 50 до 84%. При динамической сорбции путем пропускания 50 см³ СВ через колонку, заполненную 100 г сорбента, эффективность извлечения ионов аммония из образца СВ достигла 71%.

В работе [14] китайские авторы исследовали два типа золы уноса: с высоким содержанием кремния (75,69% SiO₂) и с высоким содержанием кальция (37,55% CaO). Образцы сорбентов (цеолиты) получа-

ли путем щелочной гидротермальной обработки золы уноса. Изучили влияние pH растворов на процессы сорбции ионов аммония из воды. Оптимальное значение pH раствора составило 9. Изучена кинетика процесса сорбции, для чего реализована серия экспериментов, в которых образец сорбента дозой 8 г/дм³ помещали в коническую колбу, приливали растворы с содержанием ионов аммония 10 и 50 мг/дм³ и перемешивали смесь в течение различных промежутков времени (до 1 ч) при различных температурах (25, 35 и 45 °C). Полученные данные обработаны в виде изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха, значение величины достоверности аппроксимации R² составило от 0,9260 до 0,9661 по теории Ленгмюра и от 0,9140 до 0,9167 по теории Фрейндлиха. Для описания кинетики сорбции применены уравнения Лагергрена псевдотортого порядка и внутридиффузионной модели, значения величины достоверности аппроксимации R² составили 0,9006; 0,9823; от 0,978 до 0,9494 соответственно. Максимальная эффективность извлечения ионов аммония из модельных растворов – 83,45%.

Таким образом, применение ЗШО в качестве сорбента для очистки СВ от ионов аммония подтверждено многочисленными исследованиями различных ученых. Нами проведены исследования адсорбционного равновесия в системе ионы аммония–прокаленный сорбент из ЗШО теплоэнергетики с целью определения величины адсорбции, эффективности извлечения ионов аммония и константы фазового равновесия. Полученные результаты обработаны с применением известных уравнений статики и кинетики адсорбции [4, 15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования явился золошлак, отобранный с 3-й секции золоотвала Новочеркасской ГРЭС (г. Новочеркасск, Ростовская область, Россия). Золошлак транспортирован на золоотвал методом гидрозолоудаления. Образцы золошлака гомогенизировали и выдерживали в сушильном шкафу при температуре 110 °C в течение 30 мин, затем прокакали в муфельной печи при температуре 600 °C в течение 30 мин. Получали сыпучий материал, названный прокаленным сорбентом (рис. 1). Способ получения прокаленного сорбента из ЗШО запатентован [16], определение физико-химических свойств изложено в



Рис. 1. Прокаленный сорбент в емкости для хранения

Fig. 1. Calcined sorbent in a storage container

работе [17]: насыпная плотность – 0,666 г/см³; зольность – 99,5%; суммарный объем пор – 0,506 см³/г; истираемость – 8,5%; влажность – менее 1%; фракция от 0,25 до 0,5 мм составляет 95,2% от массы прокаленного сорбента. Данный сорбент был исследован нами в условиях динамической сорбции модельных смесей, содержащих нефтепродукты [18].

Применяемое оборудование и реактивы: шкаф сушильный серии LOIP LF-60/350-GG1; электропечь лабораторная (муфельная печь) LM-312.11; спектрофотометр ПЭ-5300ВИ с кюветами из оптически чистого стекла с толщиной поглощающего слоя 50 мм; колбы мерные вместимостью 50, 100, 500 и 1000 см³ 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74; пипетки с одной отметкой (пипетки Мора) вместимостью 5,0 см³ 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91; пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³ 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91; стаканы лабораторные вместимостью 150 см³; магнитная мешалка ММ 2А; ГСО 7747-99 с аттестованным содержанием ионов аммония 1,00 г/дм³ с погрешностью ±1% при доверительной вероятности Р = 0,95; аммоний хлористый по ГОСТ 3773-72, х.ч.; реактив Несслера по ТУ 6-09-2089; калий-натрий виннокислый 4-водный (сегнетова соль) по ГОСТ 5845-79, х.ч.; вода деионизированная.

Все эксперименты проводили в статических условиях при температуре 25±2 °C. Концентрацию ионов аммония в растворе измеряли на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ (ООО «Экротхим», Россия).

Построение градуировочной характеристики. Для этого приготовили основной градуировочный раствор с содержанием ионов аммония 100 мг/дм³ из ГСО путем внесения с помощью пипетки Мора 5,0 см³ раствора ГСО в мерную колбу вместимостью 50 см³ и путем доведения объема раствора до метки на колбе деионизированной водой. Из основного градуировочного раствора приготовили рабочий градуировочный раствор с содержанием ионов аммония 5,0 мг/дм³ путем внесения 5 см³ основного градуировочного раствора с помощью пипетки Мора в мерную колбу вместимостью 100 см³ и путем доведения объема раствора до метки на колбе деионизированной водой. Далее последовательно готовили 5 серий градуировочных растворов с содержанием ионов аммония от 0,05 до 0,6 мг/дм³ путем внесения различных аликвотных частей рабочего градуировочного раствора в мерные колбы вместимостью 50 см³ и доведения объема растворов до метки на колбе деионизированной водой. Состав и количество образцов приведены в табл. 1.

Во все мерные колбы последовательно добавляли по 1,0 см³ 50%-го раствора сегнетовой соли и 1,0 см³ реактива Несслера. После добавления каждого реактива содержимое колб тщательно перемешивали. После добавления реактива Несслера колбы оставляли на 10 мин для развития окраски растворов и проводили измерения оптической плотности на спектрофотометре при длине волны проходящего излучения 425 нм в кюветах из оптически чистого стекла с толщиной поглощающего слоя 50 мм относительно раствора, не содержащего ионы аммония (нулевого раствора). Полученные значения оптических плотностей раство-

Таблица 1. Состав и количество образцов для построения градуировочной характеристики

Table 1. Composition and number of samples for constructing a calibration characteristic

Номер раствора	Массовая концентрация ионов аммония в градуировочных растворах, мг/дм ³	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора, см ³ , с концентрацией 5,0 мг/дм ³ , помещаемая в мерную колбу вместимостью 50 см ³ , см ³
1	0,05	0,5
2	0,10	1,0
3	0,20	2,0
4	0,40	4,0
5	0,60	6,0

ров проверяли на сходимость и правильность, после чего строили градуировочную зависимость средних значений оптических плотностей серии растворов от содержания ионов аммония. Обработка полученных в ходе построения градуировочной характеристики данных представлена в табл. 2, градуировочная характеристика – на рис. 2.

После окончания взаимодействия (перемешивания) раствора с сорбентом смесь фильтровали через предварительно промытый деионизированной водой бумажный обеззоленный фильтр марки «Синяя лен-

та». Фильтрат собирали в пробирке. Необходимый объем аликвоты исследуемого раствора помещали в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводили объем раствора до метки на колбе деионизированной водой. Затем к раствору последовательно прибавляли по 1,0 см³ 50%-го раствора сегнетовой соли, реактива Несслера, раствор перемешивали, выдерживали в течение 10 мин и проводили измерение оптической плотности раствора относительно нулевого раствора при длине волны проходящего излучения 425 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм. В дальнейших исследованиях содержание ионов аммония в растворах X , мг/дм³, определяли по выражению:

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

где C – содержание ионов аммония, найденное по градуировочной характеристике, мг/дм³; V – объем аликвоты раствора, отобранный на анализ, см³; 50 – объем спектрофотометрируемого раствора, см³.

Вычисление сорбционной емкости, эффективности извлечения и константы фазового равновесия. Сорбционную емкость прокаленного сорбента A , мг/г, (величину избыточной гиббсовской адсорбции) по отношению к ионам аммония рассчитывали по уравнению, учитывающему поровый объем сорбента:

$$A = \frac{C_0 V - [C(V - v_n m)]}{m} = \frac{(C_0 - C)V}{m} + C v_n, \quad (2)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов аммония в растворе, мг/дм³; C – текущая концентрация ионов аммония в растворе после сорбции за определенный промежуток времени, мг/дм³; V – объем исходного раствора ($V = 0,05$ дм³); m – масса сорбента, г; v_n – удельный поровый объем прокаленного сорбента ($v_n = 0,506 \cdot 10^{-3}$ дм³/г).

Эффективность извлечения ионов аммония E , %, определяли путем отношения количества ионов аммония, поглощенных сорбентом, к количеству ионов аммония в исходном растворе, выраженному в процентах:

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

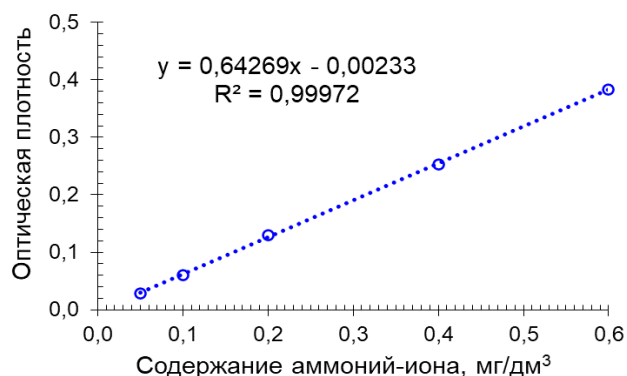


Рис. 2. Градуировочная характеристика

Fig. 2. Calibration characteristic

Таблица 2. Обработка данных, полученных в ходе построения градуировочной характеристики

Table 2. Processing of data obtained during the construction of the calibration characteristic

Содержание в градуировочных растворах (смесь), мг/дм³	Аналитический сигнал по прибору						Оценка приемлемости результатов измерений аналитического сигнала			Оценка приемлемости градуировочной характеристики			
	Единичное измерение (i = 1, ..., 5)					Среднее значение							
	1	2	3	4	5		Размах, %	Предел, %	Заключение	Содержание, мг/дм³	Откло- нение, %	Нор- матив, %	Заключение
0,05	0,028	0,029	0,028	0,031	0,028	0,029	10	12	приемлемо	0,048	3,2	21	приемлемо
0,10	0,059	0,061	0,060	0,062	0,060	0,060	5	12	приемлемо	0,098	2,4	21	приемлемо
0,20	0,128	0,132	0,135	0,129	0,128	0,130	5	12	приемлемо	0,206	3,2	21	приемлемо
0,40	0,263	0,255	0,246	0,250	0,251	0,253	7	12	приемлемо	0,397	0,7	21	приемлемо
0,60	0,383	0,380	0,376	0,388	0,390	0,383	4	12	приемлемо	0,600	0,0	21	приемлемо

Константу адсорбционного равновесия K , $\text{дм}^3/\text{г}$, определяли после окончания сорбции как отношение равновесной величины адсорбции A_e , $\text{мг}/\text{г}$, к равновесной концентрации ионов аммония в растворе C_e , $\text{мг}/\text{дм}^3$:

$$K = \frac{A_e}{C_e} \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация pH раствора. Для исследований выбран раствор с содержанием ионов аммония $20 \text{ мг}/\text{дм}^3$, доза сорбента массой $1,0 \text{ г}$ на 50 см^3 модельного раствора, время сорбции 120 мин , частота вращения магнитной мешалки $200 \text{ об}/\text{мин}$. Значение pH модельных растворов достигалось путем внесения растворов $0,1 \text{ моль}/\text{дм}^3$ гидроксида натрия или соляной кислоты и контролировалось с помощью анализатора жидкости электрохимического лабораторного «Мультитест ИПЛ-311» (НПП «СЕРИКО», Россия). Готовили серию растворов с установленными значениями pH, равными $4,0$; $5,0$; $6,0$; $7,0$; $8,0$ и $9,0$. Результаты исследований приведены в табл. 3.

Зависимость величины адсорбции (сорбционной емкости) от pH раствора представлена на рис. 3. Из данных табл. 3 сделан вывод, что pH раствора незначительно влияет на сорбционные характеристики сорбента в диапазоне значений от $5,0$ до $9,0$. При значении pH, равном $9,0$, раствор имел запах

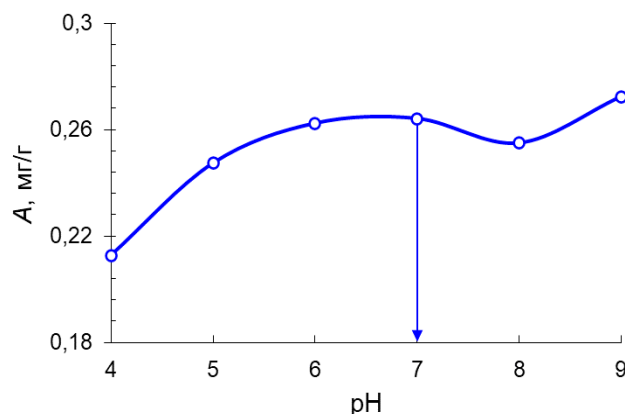


Рис. 3. Зависимость величины адсорбции от pH раствора

Fig. 3. Dependence of the adsorption value on the pH of the solution

аммиака, что свидетельствует о начале перехода ионов аммония в молекулярный аммиак, что может спровоцировать потерю анализа путем испарения молекул аммиака из раствора. К нормативным значениям pH СВ, сбрасываемых в канализацию, отнесен диапазон от 6 до 9 ед. pH (приложение 5 Постановления Правительства РФ от $29.07.2013$ N 644 (ред. от $30.11.2021$) «Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о вне-

Таблица 3. Оптимизация pH раствора

Table 3. Solution pH optimization

Значение pH раствора, ед. pH	Масса сорбента m , г	Оптическая плотность раствора D	Аликвота раствора, взятая на анализ V , см^3	Концентрация ионов аммония в растворе после сорбции C , $\text{мг}/\text{дм}^3$	Эффективность извлечения ионов аммония E , %	Величина адсорбции A , $\text{мг}/\text{г}$
4,0	1,0046	0,304	1,5	15,8879	21,368	0,2127
5,0	0,9987	0,291	1,5	15,2137	24,700	0,2473
6,0	1,0005	0,285	1,5	14,9025	26,242	0,2623
7,0	1,0034	0,284	1,5	14,8506	26,501	0,2641
8,0	0,9994	0,288	1,5	15,0581	25,471	0,2549
9,0	1,0014	0,281	1,5	14,6950	27,270	0,2723

Примечание. Исходная концентрация ионов аммония в растворе $20 \text{ мг}/\text{дм}^3$, частота вращения магнитной мешалки $200 \text{ об}/\text{мин}$, время сорбции 120 мин , температура 25 ± 2 °C.

Таблица 4. Оптимизация частоты вращения магнитной мешалки

Table 4. Optimization of magnetic stirrer speed

Частота вращения магнитной мешалки ν , $\text{об}/\text{мин}$	Масса сорбента m , г	Оптическая плотность раствора D	Аликвота раствора, взятая на анализ V , см^3	Концентрация ионов аммония в растворе после сорбции C , $\text{мг}/\text{дм}^3$	Эффективность извлечения ионов аммония E , %	Величина адсорбции A , $\text{мг}/\text{г}$
50	1,0023	0,375	1,5	19,5703	3,141	0,0313
100	1,0006	0,326	1,5	17,0289	15,718	0,1571
150	1,0024	0,281	1,5	14,6950	27,270	0,2721
200	0,9997	0,274	1,5	14,3319	29,065	0,2907
300	1,0006	0,273	1,5	14,2801	29,323	0,2930
500	1,0007	0,272	1,5	14,2282	29,579	0,2956

Примечание. Исходная концентрация раствора $20 \text{ мг}/\text{дм}^3$, время сорбции 120 мин , pH=7, температура 25 ± 2 °C.

сении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации»). Таким образом, типовые СВ можно подвергать очистке без предварительной оптимизации значения pH. Модельные растворы ионов аммония имеют pH около 5, при добавлении сорбента pH смеси становится равным около 7. Таким образом, в дальнейших исследованиях значение pH смесей принято равным 7, что согласуется с исследованиями pH в работах [6, 8, 10].

Оптимизация частоты вращения магнитной мешалки. Выбран раствор с содержанием ионов аммония 20 мг/дм^3 . Доза сорбента массой около $1,0 \text{ г}$ на 50 см^3 модельного раствора. Время сорбции 120 мин , $\text{pH}=7$. Значения частоты вращения магнитной мешалки ММ 2А (Laboratorni Pstroje, Чехия) варьировались от 50 до 500 об/мин. В стакан со смесью помещали цилиндрический магнитный мешалку, устанавливали на магнитную мешалку и выставляли различные частоты вращения, равные 50, 100, 150, 200, 300 и 500 об/мин. Результаты исследований приведены в табл. 4. Зависимость величины адсорбции A , мг/г, от частоты вращения магнитной мешалки ν , об/мин, продемонстрирована на рис. 4.

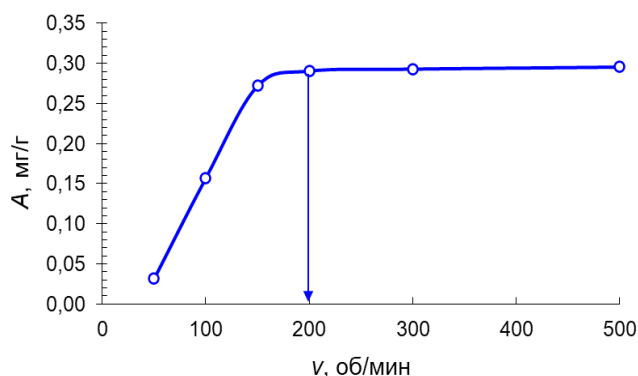


Рис. 4. Зависимость величины адсорбции от частоты вращения магнитной мешалки

Fig. 4. Dependence of the adsorption value on the magnetic stirrer speed

Таблица 5. Оптимизация времени достижения равновесия

Table 5. Optimization of the time to reach equilibrium

Время контакта t , мин	Масса сорбента m , г	Оптическая плотность раствора D	Аликвота раствора, взятая на анализ V , см^3	Концентрация ионов аммония в растворе после сорбции C , мг/дм^3	Эффективность извлечения ионов аммония E , %	Величина адсорбции A , мг/г
10	1,0021	0,375	1,5	19,570	3,142	0,0314
30	1,0008	0,342	1,5	17,859	11,609	0,1160
60	0,9994	0,315	1,5	16,458	18,542	0,1855
90	0,9997	0,284	1,5	14,851	26,496	0,2650
120	1,0006	0,274	1,5	14,332	29,066	0,2905
150	1,0025	0,269	1,5	14,073	30,349	0,3027
180	1,0024	0,267	1,5	13,969	30,864	0,3079
210	1,0008	0,267	1,5	13,969	30,862	0,3084

Примечание. Исходная концентрация раствора 20 мг/дм^3 , частота вращения магнитной мешалки 200 об/мин , $\text{pH}=7$, температура $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Сделан вывод, что оптимальная частота вращения составляет 200 об/мин .

Оптимизация времени достижения равновесия. Выбран раствор с содержанием ионов аммония 20 мг/дм^3 и дозой сорбента массой $1,0 \text{ г}$ на 50 см^3 модельного раствора. Частота вращения магнитной мешалки 200 об/мин , $\text{pH}=7$. Время контакта (сорбции) сорбента с модельным раствором варьировалось от 10 до 210 мин. Результаты исследований приведены в табл. 5.

На рис. 5 приведены зависимости эффективности очистки E , %, и величины адсорбции A , мг/г, от времени контакта t , мин, сорбента с раствором. Сделан вывод о достижении равновесия в течение 180 мин .

Влияние начальной концентрации ионов аммония в растворе. Были приготовлены серии растворов с содержанием ионов аммония $2,0$; $5,0$; 50 и 100 мг/дм^3 . Принята доза сорбента массой $1,0 \text{ г}$ на 50 см^3 модельного раствора, частота вращения магнитной

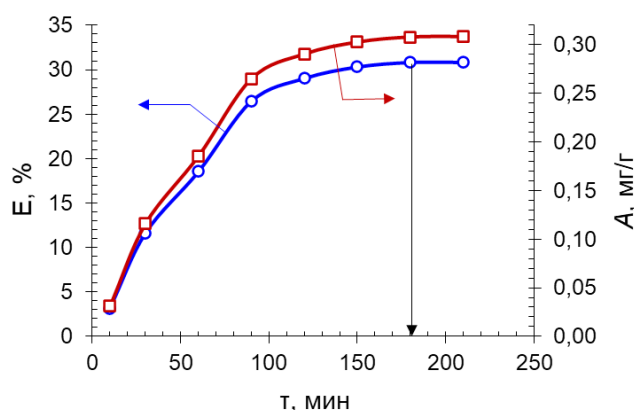


Рис. 5. Зависимости эффективности извлечения ионов аммония и величины адсорбции от времени контакта сорбента с раствором

Fig. 5. Dependences of the efficiency of ammonium ions extraction and adsorption value on the time of sorbent contact with the solution

мешалки 200 об/мин, pH=7, время контакта от 10 до 180 мин. Результаты исследований приведены в табл. 6.

На рис. 6 приведены кинетические кривые адсорбции в виде зависимости величины адсорбции A , мг/г, (см. табл. 5, 6) от продолжительности сорбции t , мин, отвечающие исходной концентрации ионов аммония, в мг/дм³: 5, 20, 50, 100. С ростом концентрации ионов аммония в исходном растворе величина адсорбции A возрастает и достигает своего максимального значения при времени контакта 150–180 мин. Если учесть, что в реальных бытовых СВ концентрация ионов аммония может достигать порядка 20 мг/дм³, то максимальное значение величины адсорбции в этом случае составит порядка 0,3 мг/г.

Исследование адсорбционного равновесия в системе ионы аммония–прокаленный сорбент. Были приготовлены дополнительно серии растворов с содержанием ионов аммония 30, 200 и 300 мг/дм³. Принята доза прокаленного сорбента массой 1,0 г на 50 см³ модельного раствора, частота вращения

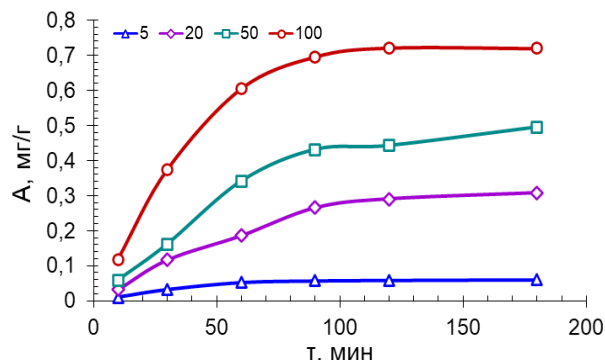


Рис. 6. Кинетические кривые адсорбции при различной исходной концентрации ионов аммония в растворе, в мг/дм³: 5, 20, 50, 100 (доза сорбента 1 г на 0,05 дм³ раствора, pH = 7, $t = 25 \pm 2$ °C, $v = 200$ об/мин)

Fig. 6. Kinetic curves of adsorption at different initial concentrations of ammonium ions in solution, in mg/dm³: 5, 20, 50, 100 (sorbent dose 1 g per 0.05 dm³ of solution, pH = 7, $t = 25 \pm 2$ °C, $v = 200$ rpm)

Таблица 6. Влияние начальной концентрации ионов аммония в растворе на величину адсорбции и эффективность очистки

Table 6. Effect of the initial concentration of ammonium ions in solution on the adsorption value and purification efficiency

Время контакта t , мин	Масса сорбента m , г	Оптическая плотность раствора D	Аликвота раствора, взятая на анализ V , см ³	Концентрация ионов аммония в растворе после сорбции C , мг/дм ³	Эффективность извлечения ионов аммония E , %	Величина адсорбции A , мг/г
Исходная концентрация ионов аммония в растворе 2 мг/дм ³						
10	0,9992	0,251	10	1,971	2,447	0,0024
30	0,9987	0,250	10	1,963	2,842	0,0028
60	1,0021	0,248	10	1,948	3,588	0,0036
90	1,0035	0,249	10	1,955	3,243	0,0032
120	0,9994	0,248	10	1,948	3,585	0,0036
180	0,9987	0,247	10	1,940	3,980	0,0040
Исходная концентрация ионов аммония в растворе 5 мг/дм ³						
10	1,0028	0,310	5	4,860	3,786	0,0094
30	1,0001	0,281	5	4,409	12,712	0,0318
60	1,0006	0,254	5	3,988	21,048	0,0526
90	1,0014	0,248	5	3,895	22,889	0,0571
120	0,9998	0,246	5	3,864	23,502	0,0588
180	1,0001	0,244	5	3,833	24,116	0,0603
Исходная концентрация ионов аммония в растворе 50 мг/дм ³						
10	1,0035	0,378	0,6	49,315	2,372	0,0591
30	0,9998	0,362	0,6	47,240	6,476	0,1619
60	1,0006	0,334	0,6	43,610	13,663	0,3414
90	0,9999	0,320	0,6	41,794	17,258	0,4315
120	1,0036	0,318	0,6	41,535	17,774	0,4427
180	1,0008	0,310	0,6	40,498	19,824	0,4952
Исходная концентрация ионов аммония в растворе 100 мг/дм ³						
10	1,0031	0,378	0,3	98,630	2,371	0,1182
30	1,0030	0,358	0,3	93,443	7,505	0,3742
60	1,0021	0,340	0,3	88,775	12,125	0,6050
90	1,0004	0,333	0,3	86,960	13,920	0,6957
120	1,0007	0,331	0,3	86,441	14,434	0,7212
180	1,0026	0,331	0,3	86,441	14,436	0,7199

Таблица 7. Исследование адсорбционного равновесия в системе ионы аммония–прокаленный сорбент

Table 7. Study of the adsorption equilibrium in the ammonium ion–calcined sorbent system

Исходная концентрация ионов аммония в растворе C_0 , мг/дм ³	Масса сорбента m , г	Оптическая плотность раствора D	Аликвота раствора, взятая на анализ V , см ³	Равновесная концентрация ионов аммония в растворе после сорбции C_e , мг/дм ³	Эффективность извлечения ионов аммония E , %	Равновесная величина адсорбции A_e , мг/г	Константа адсорбционного равновесия, K , дм ³ /г
5	1,0001	0,244	5,0	3,833	24,120	0,06029	0,0157
20	1,0024	0,267	1,5	13,969	30,864	0,30790	0,0220
30	0,9989	0,289	1,0	22,665	25,214	0,37863	0,0167
50	1,0008	0,310	0,6	40,498	19,825	0,49522	0,0122
100	1,0026	0,331	0,3	86,441	14,436	0,71991	0,0083
200	1,0015	0,235	0,1	184,638	8,617	0,86038	0,0047
300	0,9956	0,180	0,05	283,698	6,387	0,96224	0,0034

Примечание. Продолжительность сорбции 180 мин, частота вращения магнитной мешалки 200 об/мин, pH=7, температура 25 ± 2 °С.

магнитной мешалки 200 об/мин, pH=7, время достижения равновесия 180 мин. Результаты адсорбционного равновесия приведены в табл. 7, включая данные по равновесию из табл. 6.

Анализ значений (см. табл. 7) показывает, что E и K имеют максимум при увеличении C_0 , а C_e и A_e – непрерывный рост.

Обработку экспериментальных данных по адсорбционному равновесию (см. табл. 7) проведем на основе изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Коэффициенты определим путем линеаризации изотермы Ленгмюра в виде:

$$\frac{C_e}{A_e} = \frac{C_e}{A_{\max}} + \frac{1}{K_L A_{\max}} \quad (5)$$

и изотермы Фрейндлиха в виде:

$$\ln A_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (6)$$

где $A_{\max}$, K_L – константы Ленгмюра; K_F , n – константы Фрейндлиха.

Изотерма Ленгмюра позволяет определить максимальную величину адсорбции $A_{\max}$ (максимальную сорбционную емкость). Константы изотерм приведены в табл. 8.

Таблица 8. Константы изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха

Table 8. Langmuir and Freundlich isotherm constants

Изотерма Ленгмюра			Изотерма Фрейндлиха		
$A_{\max}$, мг/г	K_L , дм ³ /мг	R^2	n	K_F	R^2
1,1251	0,01975	0,9917	1,6938	0,04568	0,8847

На рис. 7 показаны экспериментальные данные равновесной концентрации ионов аммония в растворе после сорбции C_e , мг/дм³, (см. табл. 7), расчетные кривые изотермы Ленгмюра, построенной по уравнению (7), и изотермы Фрейндлиха (8):

$$A_e = 1,1251 \frac{0,01975 C_e}{1 + 0,01975 C_e}, \quad (7)$$

$$A_e = 0,04568 C_e^{1/1,6938}. \quad (8)$$

Значение величины достоверности аппроксимации по изотерме Ленгмюра составило $R^2=0,9917$, по изотерме Фрейндлиха – $R^2=0,8847$. Сделан вывод о согласии экспериментальных данных с теорией Ленгмюра.

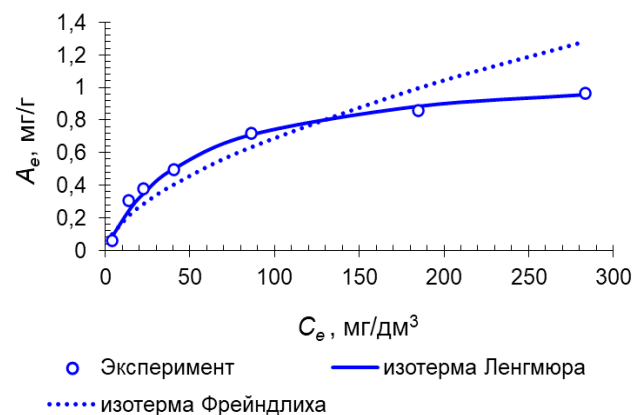


Рис. 7. Изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха

Fig. 7. Langmuir and Freundlich isotherms

Небольшое значение $A_{\max}$ прокаленного не химически модифицированного сорбента на основе золошлаковых отходов теплотехники согласуется с данными работы [4], в которой приведены коэффициенты уравнения Ленгмюра для очистки воды от ионов аммония с помощью летучей золы. Изотерма Ленгмюра имеет вид:

$$A_e = 3,1 \frac{0,003 C_e}{1 + 0,003 C_e}. \quad (9)$$

Сравнение расчетных значений A_e по уравнениям (7) и (9) в диапазоне равновесных концентраций

ионов аммония C_e в растворе от 1 до 200 мг/дм³ приведено в табл. 9. Показано, что расчетные значения A_e находятся в пределах одного порядка. Для повышения сорбционной емкости многие исследователи подвергают летучую золу щелочной гидротермальной обработке [7–9, 11–14] с получением синтезированного цеолита. Однако за счет обработки концентрированными растворами щелочей сорбенты могут содержать остаточные количества щелочей, что, в свою очередь, приведет к повышению уровня их токсического воздействия на окружающую среду. Кроме того, при нейтрализации сорбентов после щелочной гидротермальной обработки все авторы в рассмотренных статьях применяли растворы серной кислоты, которая также может внести вклад в повышение уровня токсического воздействия на окружающую среду за счет десорбции сульфат-ионов и остаточной серной кислоты.

Таблица 9. Сравнение расчетных равновесных значений сорбционной емкости

Table 9. Comparison of calculated equilibrium values of sorption capacity

C_e , мг/дм ³	A_e , мг/г	
	уравнение (7)	уравнение (9) [4]
1	0,0218	0,0093
3	0,0629	0,0277
5	0,1011	0,0458
10	0,1856	0,0903
15	0,2571	0,1335
20	0,3186	0,1755
50	0,5590	0,4043
100	0,7469	0,7154
150	0,8412	0,9621
200	0,8978	1,1625

Анализ данных табл. 6 показывает, что с увеличением продолжительности сорбции эффективность очистки E воды от ионов аммония возрастает и достигает максимального значения за 180 мин, при этом равновесному значению концентрации ионов аммония в растворе C_e соответствует равновесное значение сорбционной емкости A_e . Согласно экспериментальным данным (см. табл. 6 и 7), как было отмечено выше, при постоянной дозе сорбента с ростом начальной концентрации ионов аммония в растворе C_0 эффективность извлечения ионов аммония E при малых концентрациях C_0 возрастает, а затем с увеличением концентрации C_0 падает. Данная закономерность получена также в работах [19, 20], где приведены исследования при малых концентрациях ионов аммония в растворе.

Для вычисления максимального значения эффективности извлечения ионов аммония E необходимо знать начальную C_0 и равновесную C_e концентрации ионов аммония. Положение экспериментальных точек в координатах $(C_e - C_0)$ описывается линейной и квадратичной зависимостями с высоким значением

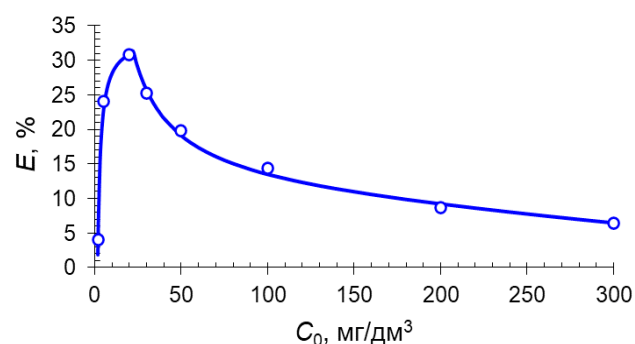
величины достоверности аппроксимации $R^2=0,999$. Однако при малых начальных концентрациях ионов аммония в растворе C_0 расчетные значения эффективности извлечения ионов аммония намного превышают экспериментальные, а кривая эффективности является убывающей, не имеющей точки максимума. В этой связи нами предложено описывать зависимость между равновесной C_e и начальной C_0 концентрациями ионов аммония в растворе двумя аппроксимирующими кривыми: для малых концентраций от 0 до 20 мг/дм³ – линейной зависимостью (уравнение (10), $R^2 = 0,99991$), для остальных – квадратичной зависимостью (уравнение (11), $R^2 = 0,99996$).

$$C_e = 0,67068 \cdot C_0 + 0,54452, \quad (10)$$

$$C_e = 0,00021 \cdot C_0^2 + 0,89983 \cdot C_0 - 4,64880. \quad (11)$$

На рис. 8 приведено сравнение экспериментальных и расчетных значений E . Расчет эффективности проведен по уравнению (3), где $C = C_e$. Сделан вывод, что прокаленный сорбент на основе золошлаковых отходов теплоэнергетики наиболее эффективен для удаления ионов аммония из воды при начальных концентрациях от 5 до 30 мг/дм³. Данный диапазон характерен для содержания ионов аммония в бытовых СВ.

Эффективность извлечения ионов аммония зависит от дозы сорбента. Это является предметом дальнейших исследований.



○ Эксперимент — Расчет по уравнениям (10) и (11)

Рис. 8. Влияние начальной концентрации ионов аммония в растворе на эффективность извлечения ионов аммония прокаленным сорбентом на основе золошлаковых отходов теплоэнергетики (доза сорбента 1 г на 0,05 дм³ раствора, pH = 7, $t = 25 \pm 2$ °C, $\tau = 180$ мин, $v = 200$ об/мин)

Fig. 8. Influence of the initial concentration of ammonium ions in the solution on the efficiency of ammonium ion extraction by the calcined sorbent based on ash and slag wastes of thermal power industry (sorbent dose 1 g per 0.05 dm³ of solution, pH = 7, $t = 25 \pm 2$ °C, $\tau = 180$ min, $v = 200$ rpm)

Кинетические модели адсорбции. Обработку экспериментальных данных проведем на основе кинетических моделей адсорбции псевдопервого (12) и псевдоторгового порядка (13):

$$A_t = A_e(1 - e^{-k_1 t}), \quad (12)$$

$$A_t = \frac{A_e^2 k_2 \tau}{A_e k_2 \tau + 1}, \quad (13)$$

где A_t – значение сорбционной емкости в момент времени t , мг/г; k_1 и k_2 – константы скорости адсорбции моделей псевдопервого (Лагергрена) и псевдовторого порядка (табл. 10).

Линеаризация уравнений (12) и (13) имеет вид псевдопервого порядка (14) и псевдовторого порядка (15):

$$\ln(A_e - A_t) = \ln A_e - k_1 t, \quad (14)$$

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{t}{A_e}. \quad (15)$$

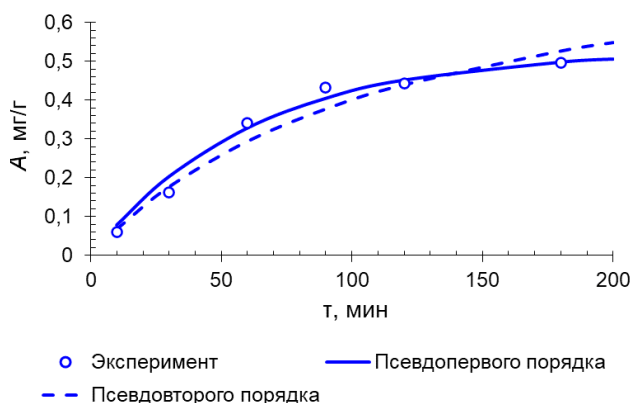


Рис. 9. Кинетические кривые адсорбции

Fig. 9. Kinetic curves of adsorption

В табл. 10 приведены значения параметров уравнений (14) и (15), полученные при обработке данных при исходной концентрации ионов аммония в рас-

Таблица 10. Константы кинетических моделей адсорбции

Table 10. Constants of kinetic models of adsorption

Псевдопервого порядка			Псевдовторого порядка		
A_e , мг/г	k_1 , мин ⁻¹	R^2	A_e , мг/г	k_2 , г/(мг·мин)	R^2
0,52467	0,01634	0,9806	0,8712	0,00975	0,8977

творе 50 мг/дм³ (см. табл. 6). На рис. 9 представлены кинетические кривые адсорбции. Показано сравнение между экспериментальными данными величины адсорбции A , мг/г, и расчетными по адсорбционным моделям кинетики. Лучшая сходимость между экспериментальными и расчетными данными достигнута по модели псевдопервого порядка. Значение величины достоверности аппроксимации составило $R^2 = 0,9806$.

ВЫВОДЫ

На основе проведенного литературного обзора и результатов собственных экспериментальных данных можно сделать вывод о применимости летучей золы и золошлаковых отходов теплоэнергетики для очистки сточных вод от ионов аммония. Адсорбционное равновесие отвечает изотерме Ленгмюра, а кинетика адсорбции – модели псевдопервого порядка. Оптимальные параметры сорбции: частота вращения магнитной мешалки 200 об/мин, pH = 7, продолжительность сорбции до наступления равновесия 180 мин. При дозе сорбента $const$ с ростом начальной концентрации ионов аммония в растворе C_0 эффективность очистки E при малых концентрациях C_0 возрастает, а затем с увеличением концентрации C_0 падает.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Ревво А.В., Студенок А.Г., Студенок Г.А. Оценка методов очистки сточных вод от соединений азота для дренажных вод горных предприятий // Известия Уральского государственного горного университета. 2013. N 2. С. 26–30.
2. Кондрашев В.А., Метелица С.Г. Очистка сточных вод биотуалетов вагонов железнодорожных поездов от ионов аммония отдувкой воздухом // Водоснабжение и санитарная техника. 2022. N 11. С. 34–41. <https://doi.org/10.35776/VST.2022.11.04>.
3. Gupta V.K., Sadegh H., Yari M., Shahryari Ghoshekandi R., Maazinejad B., Chahardor M. Removal of ammonium ions from wastewater. A short review in development of efficient methods // Global Journal of Environmental Science and Management. 2015. Vol. 1, no. 2. P. 149–158. <https://doi.org/10.7508/gjesm.2015.02.007>.
4. Zhang L.Y., Zhang H.Y., Guo W., Tian Y.L. Sorption characteristics and mechanisms of ammonium by coal by-products: slag, honeycomb-cinder and coal gangue // International Journal of Environmental Science and Technology. 2013. Vol. 10. P. 1309–1318. <https://doi.org/10.1007/s13762-012-0168-x>.
5. Горбачева Т.Т., Майоров Д.В. Золошлаки ТЭЦ как сорбент для очистки сточных вод от ионов аммония // Теплоэнергетика. 2022. N 3. С. 72–79. <https://doi.org/10.1134/S0040363622030043>.
6. Affandi K.A., Bagastyo A.Y., Fitriana A.R. Removal of ammonium and phosphate in the synthetic wastewater using coal fly ash adsorbent // Journal of Environment and Sustainability. 2021. Vol. 5, no. 1. P. 25–34. <https://doi.org/10.22515/sustinere.jes.v5i1.129>.
7. Tang H., Xu X., Wang B., Lv C., Shi D. Removal of ammonium from swine wastewater using synthesized zeolite from fly ash // Sustainability. 2020. Vol. 12, no. 8. P. 3423. <https://doi.org/10.3390/su12083423>.
8. Lv P., Meng R., Mao Z., Deng M. Hydrothermal synthesis of sodalite-type N-A-S-H from fly ash to remove ammonium and phosphorus from water // Materials. 2021. Vol. 14, no. 11. P. 2741. <https://doi.org/10.3390/ma14112741>.
9. Otal E., Vilches L.F., Luna Y., Poblete R., García-Maya J.M., Fernández-Pereira C. Ammonium ion adsorption and settleability improvement achieved in a synthetic zeolite-amended activated sludge // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2013. Vol. 21, no. 9. P. 1062–1068. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(13\)60566-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(13)60566-2).
10. Uğurlu M., Karaoğlu M.H. Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis // Microporous and Mesoporous Materials. 2011. Vol. 139, no. 1–3. P. 173–178. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.039>.

11. Yuliani G., Liswanti W., Murida R., Mutiara S., Setiabudi A. Adsorption-desorption properties of ammonium ion on zeolite bottom ash in aqueous solution // *Proceedings of the 7th Mathematics, Science, and Computer Science Education International Seminar*. Bandung, West Java, Indonesia, 2019. <https://doi.org/10.4108/eai.12-10-2019.2296462>.
12. 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 // *Journal of Engineering Science and Technology*. 2020. Vol. 15, no. 2. P. 982–990.
13. Juan R., Hernandez S., Andrés J.M., Ruiz C. Ion exchange uptake of ammonium in wastewater from a sewage treatment plant by zeolitic materials from fly ash // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 161, no. 2-3. P. 781–786. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.025>.
14. Ji X.D., Zhang M.L., Ke Y.Y., Song Y.C. Simultaneous immobilization of ammonium and phosphate from aqueous solution using zeolites synthesized from fly ashes // *Water Science & Technology*. 2013. Vol. 67, no. 6. P. 1324–1331. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.690>.
15. Wang J., Guo X. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving method // *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 390. P. 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.
16. Пат. N 2708604, Российская Федерация, В01J 20/30. Способ получения сорбента для очистки сточных вод от нефтепродуктов / С.А. Бушумов, Т.Г. Короткова; патентообладатель ФГБОУ ВО «КубГТУ». Заявл. 01.07.2019; опубл. 09.12.2019. Бюл. N 34.
17. 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 // *RASĀYAN Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 13, no. 3. P. 1619–1626.
18. Короткова Т.Г., Бушумов С.А. Кинетические кривые сорбции нефтепродуктов прокаленным сорбентом из золошлаковых отходов теплоэнергетики // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2023. Т. 13. N 1. С. 142–151. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-1-142-151>.
19. Runtti H., Sundhararasu E., Pesonen J., Tuomikoski S., Hu T., Lassi U., et al. Removal of ammonium ions from aqueous solutions using alkali-activated analcime as sorbent // *ChemEngineering*. 2023. Vol. 7, no. 5. <https://doi.org/10.3390/chemengineering7010005>.
20. Zhao Y., Luan H., Yang B., Li Z., Song M., Li B., et al. Adsorption of low-concentration ammonia nitrogen from water on alkali-modified coal fly ash: characterization and mechanism // *Water*. 2023. Vol. 15, no. 5. P. 956. <https://doi.org/10.3390/w15050956>.
- REFERENCES**
1. Revvo A.V., Studenok A.G., Studenok G.A. Evaluation of wastewater treatment methods from nitrogen compounds for drainage waters of mining enterprises. *Izvestiya Ural'skogo gosudarstvennogo gornogo universiteta = News of the Ural State Mining University*. 2013;(2):26-30. (In Russian).
2. Kondrashev V.A., Metelitsa S.G. Removing ammonium ions from wastewater from bio toilets of railway coaches by blowing off. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika*. 2022;(11):34-41. (In Russian). <https://doi.org/10.35776/VST.2022.11.04>.
3. Gupta V.K., Sadegh H., Yari M., Shahryari Ghoshekandi R., Maazinejad B., Chahardor M. Removal of ammonium ions from wastewater. a short review in development of efficient methods. *Global Journal of Environmental Science and Management*. 2015;1(2):149-158. <https://doi.org/10.7508/gjesm.2015.02.007>.
4. Zhang L.Y., Zhang H.Y., Guo W., Tian Y.L. Sorption characteristics and mechanisms of ammonium by coal by-products: slag, honeycomb-cinder and coal gangue. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2013;10:1309-1318. <https://doi.org/10.1007/s13762-012-0168-x>.
5. Gorbacheva T.T., Mayorov D.V. TPP ashes as a sorbent for waste water purification from ammonium ions. *Teploenergetika*. 2022;(3):72-79. (In Russian). <https://doi.org/10.1134/S0040363622030043>.
6. Affandi K.A., Bagastyo A.Y., Fitriana A.R. Removal of ammonium and phosphate in the synthetic wastewater using coal fly ash adsorbent. *Journal of Environment and Sustainability*. 2021;5(1):25-34. <https://doi.org/10.22515/sustinere.jes.v5i1.129>.
7. Tang H., Xu X., Wang B., Lv C., Shi D. Removal of ammonium from swine wastewater using synthesized zeolite from fly ash. *Sustainability*. 2020;12(8):3423. <https://doi.org/10.3390/su12083423>.
8. Lv P., Meng R., Mao Z., Deng M. Hydrothermal synthesis of sodalite-type N-A-S-H from fly ash to remove ammonium and phosphorus from water. *Materials*. 2021;14(11):2741. <https://doi.org/10.3390/ma14112741>.
9. Otal E., Vilches L.F., Luna Y., Poblete R., García-Maya J.M., Fernández-Pereira C. Ammonium ion adsorption and settleability improvement achieved in a synthetic zeolite-amended activated sludge. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2013;21(9):1062-1068. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(13\)60566-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(13)60566-2).
10. Uğurlu M., Karaoğlu M.H. Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011;139(1-3):173-178. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.039>.
11. Yuliani G., Liswanti W., Murida R., Mutiara S., Setiabudi A. Adsorption-desorption properties of ammonium ion on zeolite bottom ash in aqueous solution. In: *Proceedings of the 7th Mathematics, Science, and Computer Science Education International Seminar*. Bandung, West Java, Indonesia; 2019. <https://doi.org/10.4108/eai.12-10-2019.2296462>.
12. 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. *Journal of Engineering Science and Technology*. 2020;15(2):982-990.
13. Juan R., Hernandez S., Andrés J.M., Ruiz C. Ion exchange uptake of ammonium in wastewater from a sewage treatment plant by zeolitic materials from fly ash.

Journal of Hazardous Materials. 2009;161(2-3):781-786. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.025>.

14. Ji X.D., Zhang M.L., Ke Y.Y., Song Y.C. Simultaneous immobilization of ammonium and phosphate from aqueous solution using zeolites synthesized from fly ashes. *Water Science & Technology*. 2013;67(6):1324-1331. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.690>.

15. Wang J., Guo X. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving method. *Journal of Hazardous Materials*. 2020;390:122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.

16. Bushumov S.A., Korotkova T.G. *Method of producing sorbent for purification of waste water from oil products*. Patent RF, no. 2708604; 2019. (In Russian).

17. 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. *RASĀYAN Journal of*

Chemistry. 2020;13(3):1619-1626.

18. Korotkova T.G., Bushumov S.A. Kinetic curves of oil products sorption by calcined sorbent from ash and slag wastes of thermal power engineering. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(1):142-151. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-1-142-151>.

19. Runtti H., Sundhararasu E., Pesonen J., Tuomikoski S., Hu T., Lassi U., et al. Removal of ammonium ions from aqueous solutions using alkali-activated analcime as sorbent. *ChemEngineering*. 2023;7(5). <https://doi.org/10.3390/chemengineering7010005>.

20. Zhao Y., Luan H., Yang B., Li Z., Song M., Li B., et al. Adsorption of low-concentration ammonia nitrogen from water on alkali-modified coal fly ash: characterization and mechanism. *Water*. 2023;15(5):956. <https://doi.org/10.3390/w15050956>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Короткова Татьяна Германовна,
д.т.н., доцент, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности,
Кубанский государственный технологический университет,
350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2,
Российская Федерация,
[✉korotkova1964@mail.ru](mailto:korotkova1964@mail.ru)
<https://orcid.org/0000-0001-9278-871X>

Заколюкина Алина Маратовна,
младший научный сотрудник,
Кубанский государственный технологический университет,
350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2,
Российская Федерация,
Zakolyukina_AM@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9879-531X>

Бушумов Святослав Андреевич,
младший научный сотрудник,
Кубанский государственный технологический университет,
350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2,
Российская Федерация,
bushumov@list.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7227-0614>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 22.12.2022.

Одобрена после рецензирования 20.02.2023.

Принята к публикации 30.05.2023.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Tatyana G. Korotkova,
Dr. Sci. (Engineering), Associate Professor, Professor,
Department of Life Safety,
Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya St., Krasnodar, 350072,
Russian Federation,
[✉korotkova1964@mail.ru](mailto:korotkova1964@mail.ru)
<https://orcid.org/0000-0001-9278-871X>

Alina M. Zakolyukina,
Junior Researcher,
Department of Life Safety,
Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya St., Krasnodar, 350072,
Russian Federation,
Zakolyukina_AM@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9879-531X>

Svyatoslav A. Bushumov,
Junior Researcher,
Department of Life Safety,
Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya St., Krasnodar, 350072,
Russian Federation,
bushumov@list.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7227-0614>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 22.12.2022.

Approved after reviewing 20.02.2023.

Accepted for publication 30.05.2023.