

21. D. Lucaci, Adsorption of Cu²⁺ on white poplar and oak sawdust. / D. Lucaci, A. Duta, // Environmental Engineering & Management Journal. - 8, 4. – 2009. - 871-876.
22. D. Lucaci, Comparative adsorption of copper, on oak, poplar and willow sawdust / D. Lucaci, A. Duta, // Bulletin of the Transilvania University of Brasov. - Series I, 2, 51. – 2009. - 143-150.
23. Argun M.E. Nickel adsorption on the modified pine tree materials / M.E. Argun, S. Dursun, K. Gur. C. Ozdemir and ets. // Environmental Technology. – 2005. - Vol. 26. – P. 479-487.
24. Rehman H. Sorption Studies of Nickel Ions onto Sawdust of Dalbergia sissoo / H. Rehman, M. Shakirullah, I. Ahmad, S. Shah, Hameedullah // Journal of the Chinese Chemical Society. – 2006. – vol. 53. - 1045-1052.
25. Denisova T.R. Investigation of nikel ions adsorption by Acacia auriculiformis components / T.R. Denisova, I.Ya. Sippel, Kim Thi Thoa Nguyen, R.Z. Galimova, I.G. Shaikhiev / International Journal of Green Pharmacy. – 2018. – vol. 12. - № 4. – P. S895-S899.
24. Shukla S.S. Removal of nickel from aqueous solutions by sawdust / S.S. Shukla, L.J. Yu, K.L. Dorris, A. Shukla // Journal of Hazardous Materials. – 2005. – vol. B121. – P. 241-246.
26. Vinodhini V. Packed bed column studies on Cr (VI) removal from tannery wastewater by neem sawdust / V. Vinodhini, N. Das // Desalination. – 2010. – vol. 264. – P. 9-14.
27. F.N. Acar. The removal of chromium(VI) from aqueous solutions by Fagus orientalis L. / F.N. Acar, E. Malkoc // Bioresource Technology. – 2004. – vol. 94 – P. 13-15.
28. Љџибан М. Wood sawdust and wood originate materials as adsorbents for heavy metal ions / М. Љџибан, М. Клаљња // Holz als Roh- und Werkstoff. – 2004. – vol. 62. – № 1. – P.69-73.

УДК 628.3

Шайхиев И.Г., д-р техн. наук, доц.,
(КНИТУ, г. Казань, Россия)

Свергузова С.В., д-р техн. наук, проф.
(БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия)

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТАНИНСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ БИОМАССЫ *QUERCUS ROBUR* ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД ОТ ПОЛЛЮТАНТОВ

Оценка возможности использования для очистки водных сред отходов древесной биомассы. Большое количество танинов содержится в компонентах деревьев рода Дубы (Quercus). Наличие большого количества – ОН групп в танинах в составе дуб желудей, как можно ожидать, будет способствовать высоким сорбционным характеристикам по отношению к ионам тяжелых металлов.

Ключевые слова: сорбционные материалы, очистка сточных вод, тяжелые металлы, танины.

В настоящее время в мировом научном и промышленном сообществе интенсивно развивается новое инновационное направление в области охраны окружающей среды, так называемая «зеленая химия», которое предполагает любое усовершенствование химических процессов, которые положительно влияют на окружающую среду. Таковым, в частности, является использование в качестве реагентов, применяющихся в процессах очистки водных сред и воздушных потоков от загрязняющих веществ природной биомассы деревьев, кустарников и растений, а также отходов от их переработки.

В мировой литературе имеется значительное количество обзорных публикаций, посвященных использованию в качестве реагентов для очистки природных и сточных вод от загрязняющих веществ биомассы и отходов от переработки сельскохозяйственного сырья [1-5] и древесной биомассы [6-18].

Анализ литературных источников показал, что компоненты и отходы древесной биомассы, имеющие в своем составе танины, имеют большие адсорбционные показатели по сравнению с биомассой деревьев, у которых таковые отсутствуют или присутствуют в небольших количествах [19].

Танины - группа фенольных соединений растительного происхождения, содержащих большое количество –ОН групп. Танины обладают дубильными свойствами и характерным вяжущим вкусом. Дубящее действие танинов основано на их способности образовывать прочные связи с белками, полисахаридами и другими биополимерами. С ионами металлов танины образуют, как правило, нерастворимые в воде соединения [20].

В литературных источниках имеются обзорные статьи по удалению поллютантов из водных сред танинсодержащей биомассой и отходами деревьев и кустарников частности, родов *Camelia* [21], *Acacia* [22, 23], *Coffea* [24], *Picea* [12], *Larix* [14] и другие.

Большое количество танинов содержится в компонентах деревьев рода Дубы (*Quercus*). Использование компонентов последних, в основном, листья, опилки коры и древесины для извлечения поллютантов из водных сред описано в работе [25].

Авторы данной публикации обратили внимание на наличие большого количества желудей в районе произрастания дуба черешчатого (*Quercus robur*).

Жёлудь - сухой односемянный синкарпный нижний плод с жестким кожистым околоплодником, частично или полностью заключённый в плюске. Предполагают, что плюска образуется из сросшихся осей и прицветников редуцированного соцветия. У дуба в плюске только один желудь (рисунок 1) [26].

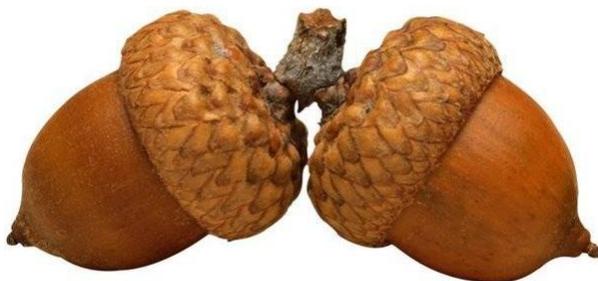


Рис. 1 – внешний вид желудей дуба [26].

Определено количество танинов в желудях различных видов, произрастающих в Польше. Выявлено, что содержание танинов в желудях дуба черешчатого (*Quercus robur*) доходит до 5,7 %, дуба скального (*Quercus petraea*) – до 4,75 %, дуба красного (*Quercus rubra*) – до 4,26 % на сухую биомассу [27]. Соответственно, большое содержание танинов предполагает использование биомассы желудей в качестве источника питания сельскохозяйственных животных (в основном свиней) и человека, в качестве источника дубильных веществ при выделке кожи, для производства биодизеля [28] и др.

Наличие большого количества –ОН групп в танинах в составе дуб желудей, как можно ожидать, будет способствовать высоким сорбционным характеристикам по отношению к ионам тяжелых металлов. В частности, исследовалась адсорбция ионов Cr^{6+} отходами от переработки желудей дуба таворского (*Quercus ithaburensis*) [29] в статических условиях. Определено, что максимальная сорбция происходит при $\text{pH} = 2,0$. Было установлено, что максимальная адсорбционная емкость составляет 31,48 мг/г при начальном содержании ионов Cr^{6+} в растворе 400 мг/дм³ при 25 °С. Определено, что изотермы сорбции при различных температурах наиболее

адекватно описываются моделями Фрейнлиха и Ленгмюра, а кинетика сорбции описывается моделью псевдо-второго порядка [29].

Также исследована адсорбция ионов Cr^{6+} оболочками желудей дуба черешчатого (*Quercus robur*) [30]. Определено, что максимальная адсорбционная емкость составляет 47,39 мг/г при $\text{pH} = 7$, дозировке адсорбционного материала 5 г/дм³ при начальной концентрации ионов хрома 250 мг/дм³ при 24 °С. Найдено, что изотерма адсорбции при названной температуре наиболее адекватно описывается моделью Ленгмюра ($R^2 = 0,99$), а кинетика сорбции описывается моделью псевдо-второго порядка ($R^2 = 0,99$).

Исследована сорбция ионов Cr^{6+} кожурой желудей дуба гиаинтового (*Quercus crassipes*) [31] в статических условиях. Определено, что с понижением значений pH , эффективность извлечения ионов хрома увеличивается. Наличие двухвалентных анионов, таких как SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , снижает адсорбционные характеристики, в то время как наличие одновалентных катионов (Cl^-) несущественно влияет на адсорбционный процесс.

В динамических условиях изучалась адсорбция ионов Cr^{6+} в концентрации 50-200 мг/дм³ околоплодниками желудей дуба таворского (*Quercus ithaburensis*) [32, 33]. Определено, что при начальной концентрации ионов Cr^{6+} 100 мг/дм³, высоте слоя адсорбционного материала с размерами 1-3 мм 10 см (10 гр) и при прохождении потока жидкости объемом 10 см³/мин, наибольшая степень поглощения названных ионов наблюдается при $\text{pH} = 2$. Увеличение pH водной среды способствует снижению эффективности удаления поллютанта.

Измельченная биомасса плюски желудей использовалась в качестве адсорбционного материала для извлечения ионов Cr^{6+} и красителей марок «Basic Red 18» и «Acid Red 111» [34]. Исследуемый адсорбционный материал предварительно обрабатывался 1 М раствором HNO_3 в течение 24 ч. Отмечено, что изотермы адсорбции адекватно описываются уравнением Ленгмюра при различных значениях pH среды. Значения максимальной сорбционной емкости, вычисленные из уравнений Ленгмюра, составили 156,2, 7,99 и 6,54 мг/г для Basic Red 18, Acid Red 111 и ионов Cr^{6+} , соответственно.

Модифицированные околоплодники плодов желудя скального дуба (*Quercus petraea*) исследовались в качестве адсорбционного материала для извлечения красителя «Methylene blue» из модельных растворов [35]. Найдено, что обработка адсорбционного материала формальдегидом позволяет достичь адсорбционной емкости по

названному красителю ~ 100 мг/г, воздействие плазмы позволяет увеличить искомый показатель на 30 мг/г.

Как следует из приведенных выше данных, желуди, включая околоплодники и плюски, исследовались в качестве адсорбционного материала только ионов Cr^{6+} и некоторых красителей. Данное обстоятельство, учитывая наличие в желудях дуба черешчатого большого количества танинов, является предпосылкой к проведению исследований по использованию их биомассы в качестве адсорбционного материала для извлечения, в частности, ионов тяжелых металлов из модельных и сточных вод.

Библиографический список

1. Varghese A.G. Remediation of heavy metals and dyes from wastewater using cellulose-based adsorbents / A.G. Varghese, S.A. Paul, M.S. Latha // *Environmental Chemistry Letters*. - 2019. - vol. 17. - P. 867-877.
2. Mo J. A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment / J. Mo, Q. Yang, N. Zhang, W. Zhang and ets. // *Journal of Environmental Management*. - 2018. - vol. 227. - P. 395-405.
3. Singh N.B. Water purification by using adsorbents: A review / N.B. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, Rachna // *Environmental Technology & Innovation*. - 2018. - vol. 11. - P. 187-240.
4. Zhou Y. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review / Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, Y. Liu // *Environmental Pollution*. - 2019. - vol. 252. - P. 352-365.
5. Afroze S. A Review on heavy metal ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents / S. Afroze, T.K. Sen // *Water Air Soil Pollution*. - 2018. - vol. – 229. - № 225. - 50 p.
6. Шайхиев И.Г. Использование отходов деревопереработки в качестве реагентов для очистки сточных вод / И.Г. Шайхиев // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. - 2008. - № 12. - С. 29-42.
7. Денисова Т.Р. Использование компонентов лиственных деревьев средней полосы России в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред. Обзор литературы / Т.Р. Денисова, И.Г. Шайхиев // *Вестник технологического университета*. – 2017. – т. 20. - № 24. – С. 145-158.
8. Abdolali A. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review / A. Abdolali, W.S. Guo, H.H. Ngo, S.S.Chen and ets. // *Bioresource Technology*. – 2014. – vol. 160. – P. 57-66.
9. Ahmad T. Oil palm biomass-based adsorbents for the removal of water pollutants - A review / T. Ahmad, M. Rafatullah, A. Ghazali, O. Sulaiman and ets. // *Journal of Environmental Science and Health, Part C. Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews*. – 2011. – vol. 29. - № 3. – P. 177-222.

10. Ahmad T. The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: a review / T. Ahmad, M. Danish, M. Rafatullah, A. Ghazali and ets. // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2012. – vol. 19. – P. 1464-1484.
11. Шайхиев И.Г. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 1. Сосновые / И.Г. Шайхиев, К.И. Шайхиева // *Вестник технологического университета*. – 2016. – т. 19. - № 4. – С. 127-141.
12. Шайхиев И.Г. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 2. Еловые / И.Г. Шайхиев, К.И. Шайхиева // *Вестник технологического университета*. – 2016. – т. 19. - № 5. – С. 161-165.
13. Шайхиев И.Г. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 3. Пихтовые / И.Г. Шайхиев, К.И. Шайхиева // *Вестник технологического университета*. – 2016. – т. 19. - № 6. – С. 160-164.
14. Шайхиев И.Г. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 4. Лиственничные / И.Г. Шайхиев, К.И. Шайхиева // *Вестник технологического университета*. – 2016. – т. 19. - № 11. – С. 199-202.
15. Шайхиев И.Г. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 5. Кедровые / И.Г. Шайхиев, К.И. Шайхиева // *Вестник технологического университета*. – 2016. – т. 19. - № 16. – С. 177-179.
16. Шайхиев И.Г. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 6. Кипарисовые / И.Г. Шайхиев, К.И. Шайхиева // *Вестник технологического университета*. – 2016. – т. 19. - № 22. – С. 162-167.
17. Шайхиев И.Г. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 7. Псевдотсуговые / И.Г. Шайхиев, К.И. Шайхиева // *Вестник технологического университета*. – 2017. – т. 20. - № 2. – С. 165-167.
18. Шайхиев И.Г. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 8. Араукариевые / И.Г. Шайхиев, К.И. Шайхиева // *Вестник технологического университета*. – 2017. – т. 20. - № 10. – С. 152-154.
19. Bacelo H.A.M. Tannin-based biosorbents for environmental applications – A review / H.A.M. Bacelo, S.C.R. Santos, C.M.S. Botelho // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – vol. 303. – P. 575-587.
20. Танины. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/tanins>
21. Wasewar K.L. Adsorption of metals onto tea factory waste: a review / K.L. Wasewar // *International Journal of Research Review. Applied Science*. – 2010. – vol. 3. - № 3. – P. 303-322.
22. Шайхиев И.Г. Использование компонентов деревьев рода *Acacia* для удаления поллютантов из природных и сточных вод. 1. Ионы тяжелых

металлов / И.Г. Шайхиев, Нгуен Тхи Ким Тхоа, К.И. Шайхиева // Вестник технологического университета. – 2017. – т. 20. - № 3. – С. 171-179.

23. Шайхиев И.Г. Использование компонентов деревьев рода *Asacia* для удаления поллютантов из природных и сточных вод. 2. Органические соединения/ И.Г. Шайхиев, Нгуен Тхи Ким Тхоа, К.И. Шайхиева // Вестник технологического университета. – 2017. – т. 20. - № 11. – С. 153-155.

24. Anastopoulos I. A review for coffee adsorbents / I. Anastopoulos, M. Karamesouti, A.C. Mitropoulos, G.Z. Kyzas // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – vol. 229. – P. 555-565.

25. Шайхиев И.Г. Использование компонентов деревьев рода *Quercus* в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из воды. Обзор литературы / И.Г. Шайхиев // Вестник технологического университета. – 2017. – т. 20. - № 5. – С. 151-160.

26. Желудь. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/acorn>

27. Luczaj L. Tannin content in acorns (*Quercus* spp.) from Poland / L. Luczaj, A. Adamczak, M. Duda // *Dendrobiology*. – 2014. - vol. 72. – 103-111.

28. Karabas N. Biodiesel production from crude acorn (*Quercus frainetto* L.) kernel oil: An optimisation process using the Taguchi method / H. Karabas // *Renewable Energy*. – 2013. – vol. 53. – P. 384-388.

29. Malkoc E. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis* / E. Malkoc, Y. Nuhoglu // *Chemical Engineering and Processing*. – 2007. – vol. 46. – P. 1020-1029.

30. Kuppusamy S. Oak (*Quercus robur*) acorn peel as a low-cost adsorbent for hexavalent chromium removal from aquatic ecosystems and industrial effluents / S. Kuppusamy, P. Thavamani, M. Megharaj, K. Venkateswarlu and ets. // *Water Air Soil Pollution*. – 2016 – vol. 227. -№ 62. - 11 p.

31. Aranda-García E. Effect of pH, ionic strength, and background electrolytes on Cr(VI) and total chromium removal by acorn shell of *Quercus crassipes* Humb. & Bonpl. / E. Aranda-García, L. Morales-Barrera, G. Pineda-Camacho, E. Cristiani-Urbina // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2014 – vol. 186. - № 10. – P. 6207-6221.

32. Malkoc E. Cr(VI) adsorption by waste acorn of *Quercus ithaburensis* in fixed beds: Prediction of breakthrough curves / E. Malkoc, Y. Nuhoglu, Y. Abali // *Chemical Engineering Journal*. - 2006. – vol. 119. – P. 61-68.

33. Malkoc E. Palamut mesesi (*Quercus ithaburensis*) atagi ile sabit yataklı kolonda Cr(VI) biyosorpsiyonu / E. Malkoc, Y. Nuhoglu // *Deu muhendislik fakultesi fen ve muhendislik dergisi*. 2006 – vol. 8. - № 2. – P. 31-45.

34. Berraksu N. Use of forestry wastes for biosorption of dyes and Cr (VI) / N. Berraksu, E.M. Ayan, J. Yanik // *Journal of Chemistry*. – 2013. - Article ID 427586. - 10 p.

35. Saka C. Removal of Methylene blue from aqueous solutions by using cold plasma, microwave radiation and formaldehyde treated acorn shell / C. Saka, Ö. Şahin, H. Adsoy, Ş.M. Akyel // *Separation Science and Technology*. – 2012. – vol. 47. - № 10. – 1542-1551.