

К недостаткам метода относятся:

1. Необходимость поддержания постоянных физических и химических параметров в течение процесса.
2. Для полной очистки необходимо использовать после метода дополнительные методы очистки воды от микробиоты. [5]

#### Библиографический список

1. Виноградова М.Г. Влияние нефти и нефтепродуктов на состояние воды в г. Тверь и тверской области. Современные проблемы загрязнения окружающей среды. / М.Г. Виноградова, Е.В. Шайкин // *Фундаментальные исследования*. - 2006. - N12 - С.83-84.
2. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник/ Г.П. Беспаятнов, Ю.А. Кротов. -Л.: Химия, 1985. – 528 с.
3. Жуков А.И. Монгайт И.Л., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод/ А.И. Жуков, И.Л. Монгайт, И.Д. Родзиллер. - М.: Стройиздат, 1977. – 208 с.
4. Промышленная экология: учебное пособие / под ред. В.В. Денисова. - Ростов н/Д.: Феникс; М: ИКЦ <МарТ>; 2009. - 672 с.
5. Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты защиты гидросферы: учеб. пособие/ А.Г. Ветошкин. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2004. - 188 с.

УДК 544.723

Галимова Р.З., канд. техн. наук, доц.,  
Нгуен Т.К.Т., асп.,  
Мифтахова Ф.Р., маг.,  
Шайхиев И.Г., д-р. техн. наук, доц.  
(КНИТУ, г. Казань, Россия)

#### ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ КИСЛОТОМОДИФИЦИРОВАННЫМИ ОПИЛКАМИ АКАЦИИ УШКОВИДНОЙ (*ACACIA AURICULIFORMIS*)

*Изучены закономерности процессов адсорбции ионов  $Cu^{2+}$  опилками акации, модифицированными 1%, 2% и 3% растворами азотной кислоты: построены изотермы адсорбции, определены уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации, исследованы термодинамика и кинетика процессов.*

*Ключевые слова: ионы  $Cu^{2+}$ , опилки *Acacia auriculiformis*, модели адсорбции, термодинамика, кинетика, адсорбция.*

В последние годы всё более актуальными являются исследования направленные на получение высокоэффективных и дешевых сорбционных материалов на основе лигно- и целлюлозосодержащих отходов переработки сельскохозяйственного сырья и древесной

биомассы с целью удаления загрязняющих веществ из водных сред [1-5]. Особый интерес вызывают многотоннажные отходы, образующиеся на предприятиях по переработке древесины – опилки, кора, стружки, щепа. Ранее, в обзорах [6-10], было показано, что перечисленные отходы обладают высокими сорбционными свойствами по отношению к большинству поллютантов из водных сред и сточных вод.

Одними из наиболее широко распространенных загрязнителей в составе сточных вод гальванических и других производств являются ионы  $\text{Cu}^{2+}$ . В работе [11] изучена возможность использования опилок акации ушковидной в качестве сорбционного материала для извлечения ионов меди из модельных водных растворов. Установлено, что сорбционная ёмкость нативных опилок акации по отношению к ионам меди недостаточно велика и составляет 0,11 ммоль/г или 7 мг/г.

Известно, что обработка целлюлозосодержащих материалов растворами кислот приводит к увеличению их сорбционных свойств по отношению к большинству поллютантов [12-15]. В связи с вышеизложенным, получены кислотомодифицированные опилки акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*), путем их обработки слабоконцентрированными (1%, 2% и 3%) растворами азотной кислоты. Адсорбционные свойства полученных модифицированных опилок акации по ионам  $\text{Cu}^{2+}$  изучены на модельных растворах меди с начальными концентрациями последних от 5 до 1500 мг/дм<sup>3</sup> при температуре 20°C и времени адсорбции 5 часов. По полученным данным строились изотермы адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  модифицированными опилками акации ушковидной (рисунок 1).

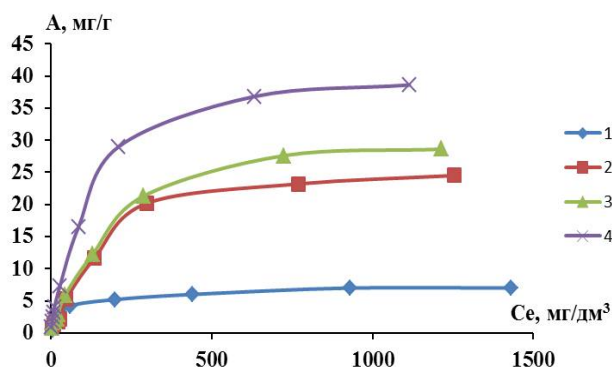


Рис. 1 – Изотермы адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  опилками акации: 1 – нативными и модифицированными растворами азотной кислоты концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

Изотермы адсорбции, представленные на рисунке 1, относятся к изотермам I типа по классификации БДДТ (Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера) или L-типу, по классификации Гильса и описывают мономолекулярную адсорбцию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на опилках акации ушковидной. Очевидно, что с увеличением концентрации азотной кислоты, сорбционная емкость по ионам  $\text{Cu}^{2+}$  повышается. Наибольшее значение сорбционной емкости  $A = 38,6 \text{ мг/г}$  ( $0,61 \text{ ммоль/г}$ ) достигается в случае использования в качестве сорбционного материала опилок *Acacia auriculiformis*, обработанных 3 %-ным водным раствором  $\text{HNO}_3$ .

Для определения механизма процесса адсорбции, полученные изотермы обрабатывались с помощью мономолекулярных моделей адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича, Темкина [16]. В таблицу 1 вынесены уравнения регрессии и значения коэффициентов аппроксимации, полученные по различным моделям адсорбции.

Таблица 1 – Уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации ( $R^2$ ) моделей адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  опилками *Acacia auriculiformis*, обработанных 1, 2 и 3 %-ными растворами азотной кислоты

Модель	До модификации	1 % р-р $\text{HNO}_3$	2 % р-р $\text{HNO}_3$	3 % р-р $\text{HNO}_3$
Ленгмюра	$y = 8,88x + 10,30$ $R^2 = 0,9763$	$y = 4,11x + 9,27$ $R^2 = 0,9175$	$y = 2,27x + 8,84$ $R^2 = 0,8927$	$y = 1,70x + 3,17$ $R^2 = 0,9941$
Фрейндлиха	$y = 0,45x - 1,41$ $R^2 = 0,8863$	$y = 0,65x - 1,10$ $R^2 = 0,9577$	$y = 0,60x - 1,00$ $R^2 = 0,9681$	$y = 0,59x - 0,78$ $R^2 = 0,9723$
Дубинина-Радушкевича	$y = -4,30x - 2,21$ $R^2 = 0,7888$	$y = -2,42x - 1,34$ $R^2 = 0,6662$	$y = -1,14x - 1,45$ $R^2 = 0,6447$	$y = -1,00x - 0,28$ $R^2 = 0,9724$
Темкина	$y = 0,02x + 0,05$ $R^2 = 0,9701$	$y = 0,07x + 0,15$ $R^2 = 0,9077$	$y = 0,08x + 0,19$ $R^2 = 0,8916$	$y = 0,10x + 0,30$ $R^2 = 0,9375$

Из приведенных в таблице 1 данных следует, что процесс адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  нативными опилками и опилками, модифицированными 3 %-ным раствором азотной кислоты, наиболее точно описываются моделью Ленгмюра ( $R^2 = 0,9763$  и  $R^2 = 0,9941$  соответственно), т.е. адсорбция происходит на поверхности твердого тела, которое состоит из элементарных участков, каждый из которых может адсорбировать только одну молекулу сорбата, независимо от того, заняты соседние участки или нет [16].

Изотермы адсорбции ионов меди опилками акации ушковидной, модифицированными 1 %-ным и 2 %-ным раствором азотной кислоты,

лучше всего описываются моделью Фрейндлиха ( $R^2 = 0,9577$  и  $R^2 = 0,9681$ , соответственно), что свидетельствует о том, что процесс протекает на гетерогенной поверхности сорбционного материала.

На основании полученных уравнений сорбции и констант уравнений Ленгмюра ( $K_L$ ) по формуле 1 определены энергия Гиббса процессов сорбции ионов  $Cu^{2+}$  опилками акации, описывающие механизм процессов, и другие термодинамические величины, представленные в таблице 2.

$$\Delta G^{\circ} = - R \cdot T \cdot \ln K_L$$

где  $\Delta G^{\circ}$  – энергия Гиббса (Дж/моль),  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $K_L$  – константа Ленгмюра.

Значения коэффициента интенсивности адсорбционного процесса и распределения активных центров ( $n$ ) меньше единицы означает то, что энергия связей возрастает по мере заполнения поверхности нативных и модифицированных опилок [2].

Таблица 2 – Термодинамические константы процессов адсорбции ионов  $Cu^{2+}$  опилками *Acacia auriculiformis*, обработанных 1, 2 и 3 %-ными растворами азотной кислоты

Адсорбент	Константы уравнения Ленгмюра		Константы уравнения Фрейндлиха		E, кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль
	$A_{\infty}$ , ммоль/г	$K_L$	$K_F$	$n$		
нативные	0,097	1,160	0,039	0,446	1,175	-0,362
1 % р-р $HNO_3$	0,108	2,258	0,079	0,649	1,564	-1,984
2 % р-р $HNO_3$	0,113	3,895	0,100	0,599	2,285	-3,312
3 % р-р $HNO_3$	0,315	1,870	0,167	0,586	2,438	-1,525

Значения энергий сорбции (E) меньше 8 кДж/моль свидетельствуют о протекании физической адсорбции. А отрицательные значения  $\Delta G$  в пределах от -4 до 0 кДж/моль означают протекание самопроизвольной физической адсорбции во всех четырех случаях [16].

Физическая адсорбция состоит из двух стадий: диффузия вещества с раствора на поверхность адсорбента (внешняя диффузия) и, собственно, сам процесс сорбции – диффузия вещества в порах адсорбента (внутренняя диффузия) [14]. С целью определения лимитирующей стадии процесса адсорбции ионов  $Cu^{2+}$  опилками акации и модифицированными опилками получены кинетические зависимости процессов (рисунок 2).

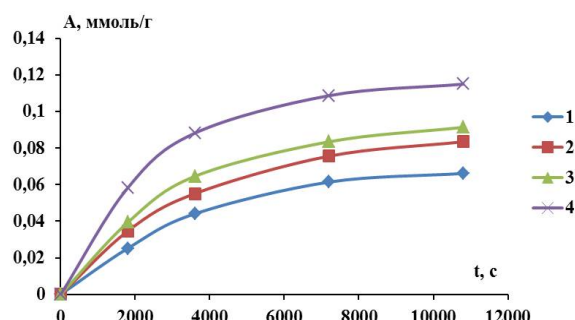


Рис. 2 – Кинетическая зависимость процессов сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  опилками *Acacia auriculiformis*:

1 – нативными и модифицированными с помощью растворов  $\text{HNO}_3$  концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

Кинетические зависимости обработаны в рамках диффузионной модели адсорбции и определены коэффициенты Био ( $B_i$ ) для исследуемых процессов (таблица 3). Значения коэффициентов  $B_i$  в интервале от 1 до 20 свидетельствуют о протекании смешанной диффузии во всех четырех случаях [2, 17].

Таблица 3 – Результаты обработки кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  опилками *Acacia auriculiformis*, обработанных 1, 2 и 3 %-ными растворами азотной кислоты в рамках диффузионной модели

Адсорбент	До модификации	1 % р-р $\text{HNO}_3$	2 % р-р $\text{HNO}_3$	3 % р-р $\text{HNO}_3$
$B_i$	3,286	1,643	1,643	2,191

#### Библиографический список

1. Свергузова С.В. Использование отходов от переработки биомассы овса в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) / С.В. Свергузова, И.Г. Шайхиев, А.С. Гречина, К.И. Шайхиева // Экономика строительства и природопользования. - 2018. - № 2 (67). - С. 51-60.
2. Галимова Р.З. Очистка фенолсодержащих сточных вод нативными и модифицированными адсорбционными материалами на основе отходов сельскохозяйственного и промышленного производства / Р.З. Галимова, дисс.... канд. техн. наук, Казань, КНИГУ. - 2018.
3. 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.

4. Islamuddin G. Study of eco-friendly agricultural wastes as non-conventional low cost adsorbents: A review / G. Islamuddin, M.A. Khalid, S.A. Ahmad // *Ukrainian Journal of Ecology*. – 2019. – vol. 9. – No 1. – P. 68-75.
5. Rangabhashiyam S., Jayabalan R., Asok Rajkumar M., Balasubramanian P. Elimination of Toxic Heavy Metals from Aqueous Systems Using Potential Biosorbents: A Review. In: Drück H., Pillai R., Tharian M., Majeed A. (eds) *Green Buildings and Sustainable Engineering*. Springer Transactions in Civil and Environmental Engineering. Springer, Singapore, 2019. – P. 291-311.
6. 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. Шайхiev // *Вестник технологического университета*. – 2017. – т. 20. - № 24. – С. 145-158.
7. Шайхiev И.Г. Использование компонентов деревьев рода *Acacia* для удаления поллютантов из природных и сточных вод. 1. Ионы тяжелых металлов / И.Г. Шайхiev, Т.К.Т. Нгуен, К.И. Шайхieva // *Вестник технологического университета*. – 2017. – т. 20. - № 3. – С. 171-179.
8. Шайхiev И.Г. Использование компонентов деревьев рода *Acacia* для удаления поллютантов из природных и сточных вод. 2. Органические соединения/ И.Г. Шайхiev, Т.К.Т. Нгуен, К.И. Шайхieva // *Вестник технологического университета*. – 2017. – т. 20. - № 11. – С. 153-155.
9. Шайхiev И.Г. Использование компонентов деревьев рода *Quercus* в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из воды. Обзор литературы / И.Г. Шайхiev // *Вестник технологического университета*. – 2017. – т. 20. - № 5. – С. 151-160.
10. Sen A. Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biosorbent / A. Sen, H. Pereira, M.A. Olivella, I. Villaescusa // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – 2015. – vol. 12. – P. 391–404.
11. Нгуен Т.К.Т. Исследование сорбции ионов меди компонентами *Acacia auriculiformis* / Т.К.Т. Нгуен, Л.А. Замалиева, Ф.Р. Мифтахова и др. // *Вестник Технологического университета*. – 2017. – т. 20. - № 18. – С. 159-162.
12. Denisova T.R. Study of phenol adsorption by modified birch leaves: preparation and adsorption characteristics / T.R. Denisova, R.Z. Galimova, M.P. Sokolov, I.G. Shaikhiev // *International Journal of Green Pharmacy*. – 2017. -vol. 11. - No 4. - P. S872-S876.
13. Мифтахова Ф.Р. Влияние концентрации ортофосфорной кислоты при обработке опилок акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) на сорбционные характеристики по ионам цинка / Ф.Р. Мифтахова, Т.К.Т. Нгуен, Р.З. Галимова и др. // *Вестник технологического университета*. – 2019. – т. 22. - № 2. – С. 37-43.
14. Галимова Р.З. Получение и исследование сорбционных свойств модифицированных целлюлозосодержащих сорбционных материалов по отношению к фенолу / Р.З. Галимова, И.Г. Шайхiev // *Вода: химия и экология*. – 2017. - № 2 (104). – С. 60-66.
15. Denisova T.R. Study of kinetic - thermodynamic aspects of phenol adsorption on natural sorption materials / T.R. Denisova, R.Z. Galimova, G.V. Mavrin, I.G. Shaikhiev // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. – 2016. – vol. 7. - № 5. – P. 1765-1771.

16. Галимова Р.З. Обработка результатов исследования процессов адсорбции с использованием программного обеспечения Microsoft Excel: практикум: учебное пособие / Р.З. Галимова, И.Г. Шайхиев, С.В. Свергузова, Казань, Белгород. Изд-во БГТУ. 2017. 60 с.

17. Denisova T.R. Investigation of nickel ions adsorption by *Acacia auriculiformis* components / T.R. Denisova, I.Ya. Sippel, T.K.T. Nguyen and ets. // International Journal of Green Pharmacy. - 2018. - vol. 12. - № 4. - С. S895-S899.

УДК 628.543.665

Гречина А.С., студ.,  
Степанова С.В., канд техн. наук, доц.,  
Шайхиев И.Г., д-р техн. наук, доц.  
(КНИТУ, г.Казань, Россия)

### **ОЧИСТКА ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ОТ РАЗЛИВОВ НЕФТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ СОЛОМОЙ ГРЕЧИХИ КАК ИННОВАЦИОННОЕ РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМ ЗАЩИТЫ ВОЗДУШНОГО И ВОДНОГО БАССЕЙНОВ**

*В работе исследована возможность использования измельченной модифицированной соломы гречихи посевной (*Fagopyrum esculentum*) в качестве сорбционного материала для удаления пленки нефти девонского отложения с водной поверхности. Показано, что обработка поверхности измельченной соломы гречихи 0,5 % раствором серной кислоты способствует повышению ее нефтеемкости на 30 % и степени очистки воды от нефти возрастает в 3-5 раз. Следовательно, данный адсорбционный материал можно рекомендовать в качестве загрузки в конструкции заградительно-сорбционных бонов для удаления пленки нефти с поверхности воды при аварийных разливах нефти.*

*Ключевые слова: солома гречихи посевной (*Fagopyrum esculentum*), модифицированная солома, нефть, удаление нефти.*

На сегодняшний день нефть и нефтепродукты составляют особую группу загрязнителей гидросферы. Попадание нефти и нефтепродуктов в водные объекты приводит к катастрофическим последствиям, в результате которых страдают, как гидробионты, так и потребители воды. Найдено, что всего 1 тонна нефти, пролитой на поверхность воды, способна загрязнить 12 км<sup>2</sup> последней. Попадая в воду, нефть образует на ее поверхности пленку, что способствует, в частности, изменению гидродинамического баланса с атмосферой. В этой связи, одной из актуальнейших проблем современности является проблема очистки водных объектов и акваторий от нефтяных загрязнений.

Один из действенных методов локализации нефтяных разливов заключается в ограничении растекания нефтяной пленки посредством