

Министерство образования и науки РФ  
Администрация Белгородской области  
Департамент Агропромышленного комплекса по Белгородской области  
Управление Росприроднадзора по Белгородской области  
Центр экологической экспертизы по Белгородской области  
Министерство экологии и природных ресурсов Республики Крым  
Белгородский государственный технологический университет  
им. В.Г. Шухова (БГТУ им. В.Г. Шухова)  
Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского  
Институт морских биологических исследований им. А.О. Ковалевского РАН

**ИННОВАЦИОННЫЕ ПОДХОДЫ  
В РЕШЕНИИ СОВРЕМЕННЫХ ПРОБЛЕМ  
РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ОХРАНЫ  
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**Международная  
научно-техническая конференция**

**Сборник докладов**

(Алушта, 3—7 июня 2019 г.)

Белгород  
2019

Министерство образования и науки РФ  
Администрация Белгородской области  
Департамент Агропромышленного комплекса по Белгородской области  
Управление Росприроднадзора по Белгородской области  
Центр экологической экспертизы по Белгородской области  
Министерство экологии и природных ресурсов Республики Крым  
Белгородский государственный технологический университет  
им. В.Г. Шухова (БГТУ им. В.Г. Шухова)  
Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского  
Институт морских биологических исследований им. А.О. Ковалевского РАН

**ИННОВАЦИОННЫЕ ПОДХОДЫ  
В РЕШЕНИИ СОВРЕМЕННЫХ ПРОБЛЕМ  
РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ОХРАНЫ  
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**Международная  
научно-техническая конференция**

**Сборник докладов**

**(Алушта, 3—7 июня 2019 г.)**

**Белгород  
2019**

**УДК 502**  
**ББК 20.1**  
**И66**

*Редакционная коллегия:*  
**Н.В. Беседина**

**И66** **Инновационные** подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды: сб. докл. Международ. науч.-техн. конф., Алушта, 3–7июня., 2019 г. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2019. Ч.1. – 374с.

**ISBN 978-5-361-00700-4**  
**978-5-361-00701-1 (ч.1)**

Сборник содержит материалы докладов Международной научно-технической конференции «Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды» по тематическим направлениям: «Экологический мониторинг, методы, приборы и технологические системы контроля объектов окружающей среды», «Наилучшие доступные технологии и развитие техники экологически чистых производств», «Инновационные решения проблем защиты воздушного и водного бассейнов. Эффективные системы водоснабжения, очистки сточных вод и газо-воздушных выбросов», «Экологические проблемы Республики Крым», «Инновационные технологические решения по переработке промышленных, бытовых и опасных отходов», «Экологические проблемы загрязнения и рациональное использование недр, почв и лесов», «Эколого-экономическое регулирование природопользования в регионах. Экологический менеджмент и экологический аудит, Экологическое образование».

Публикуется в авторской редакции

**УДК 502**  
**ББК 20.1**

**ISBN 978-5-361-00700-4** © Белгородский государственный  
978-5-361-00701-1 (ч.1) технологический университет  
(БГТУ) им. В.Г. Шухова, 2019

### **Дорогие коллеги, друзья!**

Сердечно приветствую вас с началом работы международной научно-технической конференции «Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды».

Наука является ведущей силой технического прогресса, изменяя жизнь и мировоззрение людей. Развитие Онауки привело к впечатляющему рывку вперед во всех сферах – в производстве, образовании, бизнесе, науке, политике. Мы являемся свидетелями стремительных перемен, происходящих в течение жизни одного поколения. Создается и укрепляется единая система взаимодействия человека и природы – наука, техника, производство. Меняются отношения человека с природой и отношения людей друг с другом. Правительства не могут принимать важных решений без консультаций с учеными, поскольку наука может дать человеку знания, как осуществить контроль за состоянием окружающей природы, как лучше организовать производство, акак обеспечить себя энерго- и ресурсосберегающими технологиями и т.д.

XXI век характеризуется интенсивным ресурсо- и энергопотреблением, повышением уровня производства и благосостояния человечества. Однако многочисленные блага цивилизации сопряжены с образованием и накоплением огромного количества всевозможных отходов: газообразных, жидких, твердых, пасто- и шламообразных. Поступление загрязняющих веществ в атмосферу, водные объекты, почву, на промышленные полигоны приводит к накоплению экотоксикантов в биосфере, к сдвигу экологического равновесия, деградации почв, изъятию плодородных земель из сельскохозяйственного оборота, что отрицательно влияет на здоровье и сроки жизни живых организмов, в том числе и человека.

Рациональное использование природных ресурсов и охрана окружающей среды – неперенное условие устойчивого развития всех государств. Сохранение и воспроизводство природных богатств – задача настоящего и будущих поколений людей, живущих на Земле.

Заведующий кафедрой промышленной экологии  
Белгородского государственного технологического  
университета им. В.Г. Шухова,  
доктор технических наук, профессор

С.В. Свергузова

**Секция 1**  
**ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ, МЕТОДЫ, ПРИБОРЫ**  
**И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ ОБЪЕКТОВ**  
**ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**УДК 544.723**

**Сапронова Ж.А., д-р техн. наук, доц.,**  
**Святченко А.В., аспирант**  
*(Белгородский государственный*  
*технологический университет*  
*им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия)*

**СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ЛИСТЬЕВ КАШТАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ**  
**СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ**

*Целлюлозосодержащие материалы зачастую являются эффективными сорбентами, в исходном или модифицированном виде. Одним из доступных методов модификации является температурная обработка. Листья каштана (лат. *Aësculus hippocastanum L.*) – отход городских коммунальных хозяйств, является перспективным сырьем для производства сорбционного материала (СМ). В работе показано, что термомодифицированный (250 °С) каштановый опад эффективно удаляет индустриальное масло из модельных эмульсий, эффективность очистки достигает 98%.*

*Ключевые слова: сорбент, очистка сточных вод, растительные отходы, нефтепродукты*

Эффективным и широко распространенным способом очистки сточных вод от разнообразных загрязнителей является сорбционный [1,2].

Целлюлозосодержащие материалы различной природы широко используются для очистки водных сред от различных загрязнителей как в исходном, так и модифицированном виде. Модификация может осуществляться физическими и химическими методами – пиролизом, холодной плазмой, воздействием различных химических агентов и др. [3,4].

Под влиянием теплового воздействия в молекуле целлюлозы происходят структурные превращения, многочисленные параллельно и последовательно протекающие реакции, приводящие к образованию разнообразных промежуточных и конечных продуктов.

В качестве СМ был выбран листовой опад деревьев рода конского каштана (лат. *Aësculus hippocastanum L.*), собранный в период листопада. Данный род каштанов широко распространен в средней полосе России, странах СНГ, Южной Европе [5] и составляет значительную часть парковых и городских древесных насаждений, так как обладает

высокими декоративными свойствами, неприхотлив в уходе и устойчив к неблагоприятным климатическим и микробиологическим воздействиям.

Зеленые части растений содержат целлюлозу, гемицеллюлозу и другие углеводы, лигнин, липиды (терпены, пигменты и др.), каротиноиды и хлорофиллы, растительные белки [6].

При термообработке целлюлозосодержащие вещества легко карбонизируются, что служит основой создания СМ из растительного сырья различного происхождения. При температурах выше 120 °С многие химические компоненты растений начинают разлагаться, а при 300 °С и выше превращаются в графитизированные или карбонизированные материалы [7].

Очистке подвергали модельные эмульсии, содержащие индустриальное масло с концентрацией 0,1 г/дм<sup>3</sup>. К 0,1 дм<sup>3</sup> маслосодержащей эмульсии добавляли по 0,5 г ЛКО, термообработанного в интервале температур 100-300 °С. Содержимое реакционной емкости перемешивали в течение 10 мин, затем фильтровали через бумажный фильтр «белая лента», в очищенной модельной эмульсии определяли остаточную мутность.

Влияние температуры термообработки ЛКО на эффективность очистки представлено на рисунке 1.

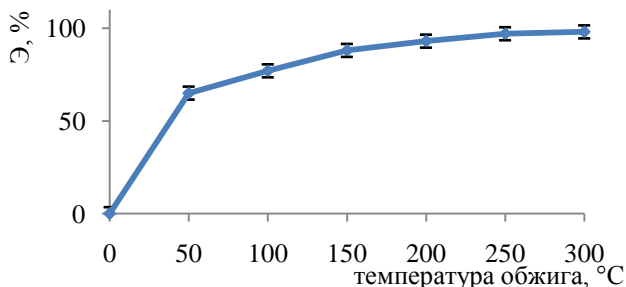


Рис. 1. Влияние температуры термообработки ЛКО на эффективность очистки модельных эмульсий от индустриального масла.

Как видно из графической зависимости, приведенной на ри. 1, высокая эффективность очистки (93 и 97 %) достигается уже при температуре термообработки 200 °С и 250 °С, соответственно, при дальнейшем повышении температуры эффективность очистки практически не увеличивается.

Чтобы определить необходимое количество добавляемого СМ для достижения высоких значений очистки модельных вод, нами были проведены дальнейшие исследования.

Из рис. 2 видно, что при концентрации масла  $0,1 \text{ г/дм}^3$  эффективность очистки 97 % достигается при добавлении СМ в количестве  $0,5 \text{ г/дм}^3$ , при увеличении количества ЛКО<sub>250</sub>, эффективность изменяется незначительно (98 %), следовательно, для исследуемых модельных вод увеличение добавки сорбента является нерациональным.

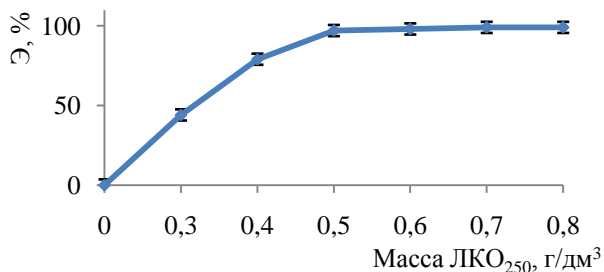


Рис. 2. Влияние количества добавляемого ЛКО<sub>250</sub> на эффективность очистки модельных эмульсий от индустриального масла

На основании проведенных исследований можно заключить, что лиственной опад каштанов является ценным сырьем для получения сорбционного материала, пригодного для очистки сточных вод от нефтепродуктов.

### Библиографический список

1. Wang S., Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment // The Chemical Engineering Journal. 2010. Vol 156. P. 11-24.
2. Schouten N., Ham L.G., Euverink G.-J.W., Haan A.B. Selection and evaluation of adsorbents for the removal of anionic surfactants from laundry rinsing water // Water Research. 2007. Vol. 41. N. 18. P. 4233-4241.
3. Осокин В.М., Сомин В.А. Исследования по получению новых сорбентов из растительного сырья для очистки воды // Ползуновский вестник. 2013. № 1. С. 280-282.
4. Дудник А.Н. и др. Изучение процесса карбонизации лузги подсолнечника // Современная наука: третий сборник научных статей. 2011. № 3 (8). С. 74-78.
5. Конский каштан [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://provisor.com.ua/archive/2002/N4/art\\_28.php](http://provisor.com.ua/archive/2002/N4/art_28.php)
6. Левин Э.Д., Репях С.М. Переработка древесной зелени. М.: Лесная промышленность, 1984. 120 с.
7. Роговин З.А., Шорыгина Н.Н. Химия целлюлозы и ее спутников. М.-Л.: Госхимиздат, 1953. 679 с.

Атанова Е.Н., магистрант,  
Ястребинская А.В., канд.техн.наук, доц.  
(БГТУ им. В.Г. Шухова, г.Белгород, Россия)

## **ВЛИЯНИЕ МЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ПЕРЕНОС ПЫЛЕГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ВЗРЫВНЫХ РАБОТ В КАРЬЕРЕ АО «ЛЕБЕДИНСКИЙ ГОК»**

*Рассмотрены возможности снижения загрязнения атмосферы пылевыми выбросами, во время проведения взрывных работ в карьере АО «Лебединский ГОК». Рассчитаны радиусы рассеивания пыли, при проведении массовых взрывов, в зависимости от ветровой активности. Установлено, что производство массового взрыва в карьере предпочтительно производить в период максимальной ветровой активности*

*Ключевые слова: карьер, аэрология, метеорология, пылегазовое облако, Лебединский горно-обогатительный комбинат.*

Лебединский горно-обогатительный комбинат - уникальная сырьевая база, представленная не только неокисленными железистыми кварцитами, но и нерудными полезными ископаемыми (мел, глина, пески и т.д.). Параметры карьера на 2018 год составляет: отметка по дну – 247 метров, глубина – 423 метра, площадь – 12,1 кв. километров. Запасы железных руд обеспечивают бесперебойное производство не на одно десятилетие вперед.

Добыча и производство осуществляется на Коробковском месторождении самого большого в мире железорудного бассейна (Курской магнитной аномалии). Топографически находится в северной части Белгородской области (Губкинский Городской Округ). Климат на территории Губкинского и соседнего Старооскольского городского округа умеренно-континентальный (жаркое лето, холодная зима). Сам по себе тип погоды неустойчивый, так как идет чередование воздушных масс различного происхождения. Это обусловлено тем, что эта часть региона представлена равнинами, расчищенными оврагами, местными реками, так же рельеф изменен техногенными образованиями – карьерами, отвалами, хвостохранилищами и т.п. Самым главным источником загрязнения атмосферного воздуха на рассматриваемой территории является производство взрывных работ в карьерах.

Уровень загрязнения атмосферы пылевыми выбросами во время проведения взрывных работ существенно зависит от климатических условий:

- скорости и направления ветра;



- интенсивности солнечной радиации;
- влажности и т.п.

Был проведен расчет радиуса рассеивания пыли, при проведении массовых взрывов, в зависимости от ветровой активности [4]. Результаты расчета представлены в табл.1.

Таблица 1

№ п/п	Ветровая активность, м/с	Радиус оседания пыли от эпицентра взрыва, м
1	0	0
2	2	210
3	4	417
4	6	732
5	8	945
6	10	1210
7	12	1580
8	14	1923
9	16	2158
10	18	2340
11	20	2400 и более.

Таким образом, производство массового взрыва в карьере предпочтительно производить в период максимальной ветровой активности.

На рис. 1 представлена схема распространения пылегазового облака в привосточном направлении ветра, со скоростью 20 м/с, в масштабе 1:500 м.

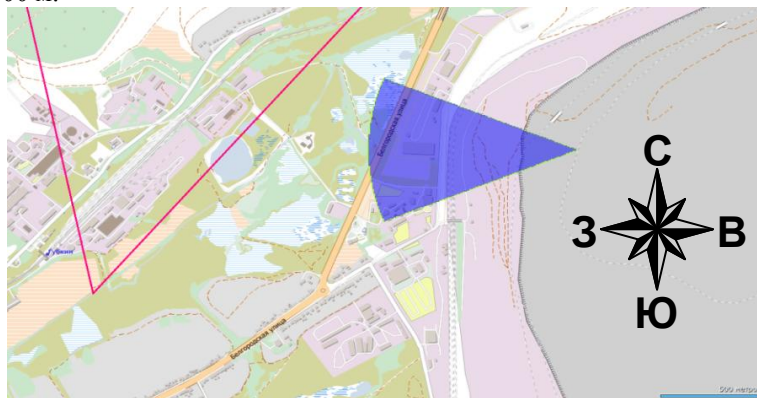


Рис. 1. Схема распространения пылегазового облака при ветре восточного направления.

При ветре преимущественно восточной четверти облако переместится в сторону Губкинского ГО.

Если рассматривать южное направление ветра, то возможно осаждение пыли в пределах Старооскольского водохранилища. Западное – в сторону Песчанки и Старооскольского ГО. Северное – перенесет облако в районы сельских поселений и сельскохозяйственных угодий.

В том случае, если ветровая активность будет минимальна или возможно выпадение осадков, вся пыль осядет в карьере. Это приведет к вторичному переносу и поднятию пыли в следствие высыхания и усиления ветра, что будет усложнять, как работу персонала, так и экологическую обстановку в карьере и за его пределами.

В научно-техническом и экологическом центре при НИИ по проблемам Курской магнитной аномалии им. Л.Д. Шевянова были произведены расчеты рассеивания загрязняющих веществ от источников выбросов в атмосферу в районе карьера без проведения взрыва:

- по диоксиду азота – 79,1%;
- неорганическая пыль с содержанием от 70 до 20 %  $\text{SiO}_2$  – 68,9%.

Но при выполнении взрывных работ показатели значительно увеличиваются. Это обусловлено тем, что происходит залповый выброс непродолжительный период существования пылегазового облака.

Эту проблему изучает отрасль горной науки – аэрология карьеров, изучающая процессы, происходящие в атмосфере карьеров и определяющая санитарную характеристику воздуха, механизмы переноса и накопления газообразных примесей, с целью создания нормальных условий труда. Эта наука связана с разделами научных знаний как метеорология, разработка полезных ископаемых открытым способом, взрывное дело, автомобилестроение, математическое моделирование и другие.

Целью аэрологии является создание научных основ и средств оздоровления атмосферы карьеров.

Для достижения поставленных целей необходимо решить следующие задачи:

- разработка мероприятий и способов подавления вредных факторов на местах их образования и выделения;
- использование природных сил и факторов для интенсификации естественного проветривания карьеров;
- разработка методов и средств искусственной вентиляции карьеров[3].

Для того, чтобы уменьшить пылеобразование с поверхностей отвалов рыхлых пород предусматривается лесная рекультивация отработанной части карьеров. Создание лесных насаждений в Белгородской

области играет важную роль. Поэтому Старооскольский и Губкинский городские округа увеличивают площадь естественных лесов, так как лесные насаждения способствуют задержанию пыли в количестве от 15 до 23 кг/г, ежедневно поглощая до 23,3 т/га углекислого газа, выделяя до 18,5 т/га кислорода [2].

Существенную роль в снижении пылегазового облака играет выбор типа взрывчатых веществ. Комбинат использует эмульсионное взрывчатое вещество «Тован», которое является стабильным, качественным, экономичным и экологичным, сокращает количество выбросов газов в атмосферу при проведении взрывов.

В настоящее время комбинат является значимым для Белгородской области и постоянно развивается в технологическом процессе, уменьшая свое отрицательное воздействие на экологическую обстановку. На сегодняшний день было предложено и использовано много различных способов осаждения пыли, и на данном этапе развития технологий нужно разрабатывать такие способы, что бы полностью отказаться от учета метеорологической обстановки.

### **Библиографический список**

1. ГОСТ 17.2.3.02 – 2014 Издания. Правило установления допустимых выбросов загрязняющих веществ промышленных предприятий. М.: Стандартинформ, 2018.
2. Панков Я.В. Лесная рекультивация техногенных земель КМА/Панков Я.В., Андрищенко П.Ф. Воронеж: ВЛТА, 1995.
3. Силаев В.В. Проблемы аэрологии карьеров / Горный журнал. 1994. №8.
4. РД 52.04.253-90 Методика прогнозирования масштабов заражения сильнодействующими ядовитыми веществами при авариях (разрушениях) на химически опасных объектах и транспортных Штаб ГО СССР. М., 1990. 25с.

**UDC 504.3.054**

**Verizhenka Y., student,  
Zolotushkina A. S., student,  
Tikhomirova T. I., Cand. Tech. Sc., Assoc.,  
Belovodskaya I.I., Senior Lecturer at Department of Foreign Languages.  
(Russia, Belgorod, BSTU. V. G. Shukhov)**

## **MONITORING OF THE ATMOSPHERE OF THE BELGOROD REGION**

**(Мониторинг атмосферного воздуха Белгородской области)**

*This article discusses the problem of air pollution in the Belgorod region, identifies the main sources of pollution, as well as groups on the intensity of pollution emissions.*

*(Вданной статье рассматриваются проблемы загрязнения воздуха в Белгородской области, определяются основные источники загрязнения, а также группы по интенсивности выбросов загрязняющих веществ.)*

*Keywords: atmosphere, pollution, transport, enterprises, emissions, ecology, oxides, dioxides, hazardous compounds, harmful substances.*

*(Ключевые слова: атмосфера, загрязнение, транспорт, предприятия, выбросы, экология, оксиды, диоксиды, вредные соединения, вредные вещества.)*

Environmental protection is a complex problem, which requires the efforts of engineers and scientists from various fields.

The main methods of environmental protection:

- Creation of low-waste or non-waste technologies;
- Ecological inspection of all types of industries and industrial products;
- Improvement of technological processes and the creation of new equipment with a reduced level of emissions of waste and impurities into the environment;
- Replacement of non-recyclable waste with recycled waste;
- Replacing toxic waste with non-toxic waste;
- Extensive use of additional tools and ways to protect the environment.

Ecological pollution is any foreign intakes that are not characteristic of this environment: these can be various substances, electromagnetic oscillations, radiation, thermal energy, energy of vibrations or sound[3].

The main air pollutants on the territory of the Belgorod region are automobile transport, as well as enterprises of the iron ore and metallurgical industry and the construction complex.

Every year, stationary sources emit up to 120 thousand tons of pollutants into the atmosphere[4]. The most common pollutants that are found in the atmosphere of each locality are suspended substances (soot, ash, dust, etc.), oxides of carbon, nitrogen, sulfur, and also hydrocarbons.

After assessing the contributions of all industrial facilities to atmospheric pollution of the Belgorod region, we can award first place to the following enterprises [4]:

1. Manufacturing industry (metallurgy, production of finished metal products, production of non-metallic mineral products) - 55.9%;
2. Mining operations - 21.7%;
3. Production and distribution of electricity, gas and water - 15.3%.

As for the air pollutants of the Belgorod region emitted from industrial enterprises, first of all it is carbon monoxide (37% - of the total volumes of

all harmful substances), hydrocarbons (17%), nitrogen oxides (14%), dioxide sulfur (14%)[2].

One of the strongest air pollutants in the Belgorod region is the city of Stary Oskol. It accounts for 55.9% of harmful substances released into the atmosphere. The facilities of the metallurgical and mining industries of Stary Oskol create environmental problems of the Belgorod region, due to a significant increase in emissions of harmful substances. Thus, the total emissions at the metallurgical plant of Stary Oskol, due to increased production volumes increased by 3.27 thousand tons compared with the previous year. Lebedinsky mining and processing plant increased emissions by 2.71 thousand tons, and Oskolcement Company by 4.12 thousand tons. In addition, the air of Stary Oskol is seriously polluted by the transport gases.

A significant increase in the number of vehicles, the lack of effectiveness of organizational and planning measures to reduce traffic flows within populated areas and the lack of exhaust gas neutralization systems give us to understand that road pollution remains the leading role to this day[1].

Every year, over 200 thousand tons of pollutants (over 70% of total emissions) are emitted from the road transport into the region's atmosphere. The exhaust gas contains up to 200 toxic substances (for example, lead compounds, carbon monoxide, dioxides and many other hazardous compounds).

More than 50% of emissions from motor vehicles account for emissions from commercial vehicles that are operated by organizations and enterprises.

On the territory of the Belgorod region there are three groups of administrative-territorial units according to the intensity of emissions from motor vehicles and stationary sources:

- With maximum, with a predominance of industrial emissions (the city of Stary Oskol, Gubkin, Valuyki);
- Moderately high, with a predominance of road emissions (Belgorod).
- With a relatively low level of emissions from stationary and mobile sources (significant part of the administrative and territorial units of the region)
- With minimum emission indicators (Veydelevsky district, Krasnensky district and Rovensky areas);

Over the past few decades, environmentally hazardous technologies have sometimes been introduced in the Belgorod region under conditions of accelerated industrialization of industry. At the same time, not enough attention was paid to the conditions in which a person would live, specifical-

ly, what he would breathe. However, this problem is relevant not only for our region, but also for other areas of our country.

### References

1. Gubarev A.V., Lukyanchikov S.N. Reducing the formation of nitrogen oxides in the combustion chambers of condensing heat generators // Young Engineer - the basis of scientific and technological progress: Sat. scientific tr. Int. scientific and technical Conf., 2015. Pp. 93-96.
2. Kozhevnikov V.P., Borzosekov N.Yu. Alternative energy as a way to reduce emissions // Energy and resource-saving environmentally friendly chemical-technological processes of environmental protection. Belgorod: Publishing house of BSTU, 2015. Pp. 219-223.
3. Kuleshov M.I., Belyaeva V.I., Kozhevnikov V.P., Pogonin A.A., Mochalin A.A. Improving the environmental safety of heat supply systems // Ecology and Industry of Russia. 2012. No. 7. Pp. 12-13.
4. Voinova E.E., Kurilyuk TM, Len VF, Mazukhina V.A., Mospan S.I., Khakhaleva M.N., Shapoval L.A. Environmental protection in the Belgorod region in 2012. Stat. Sat. / Belgorodstat. Belgorod 2013. Pp. 140 - 148.

**UDC 504**

**Verizhenka Y., student,  
Zolotushkina A. S., student,  
Tikhomirova T. I., Cand. Tech. Sc., Assoc.,  
Belovodskaya I.I., Senior Lecturer at Department of Foreign Languages,  
(Russia, Belgorod, BSTU. V. G. Shukhov)**

### WASTEWATER ANALYSIS (ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД)

*This article discusses the problem of water pollution by wastewater, as well as some properties of wastewater and methods for their analysis.*

*(В данной статье рассматриваются проблемы загрязнения воды сточными водами, а также некоторые свойства сточных вод и методы их исследования.)*

*Keywords: wastewater, analysis, water, pollution, methods of analysis, dry residue, dissolved oxygen, oxidability, ash content, harmful substances.*

*(Ключевые слова: сточные воды, исследование, вода, загрязнение, методы исследования, сухой остаток, растворенный кислород, окисляемость, зольность, вредные вещества.)*

The most common source of water pollution, which has traditionally received special attention, is municipal or domestic wastewater. Sewage - water polluted by household and industrial waste or resulting from precipitation within the territory of settlements.

For the analysis of wastewater using physical and physico-chemical methods. Such physical indicators as smell, color, transparency and temperature are not sufficiently informative [2].

Wastewater has a higher temperature, reduced transparency and a characteristic odor. Transparency is determined by standard fonts. The degree of change in chromaticity is determined by the degrees of the platinum-cobalt scale and depends on the specific type of enterprise production activity.

The dry residue is the amount of contamination remaining after evaporation of the unfiltered sample. This indicator gives an idea of the amount of impurities contained in the water. As suspended (scale, ore, coke, limestone, etc.), and dissolved. Depending on the amount of these impurities, all industrial effluents can be divided into 4 types:

1. The amount of dry residue is less than 500 mg / l (this includes municipal household wastewater);
2. The amount of dry residue is less than 5 thousand mg / l;
3. The amount of dry residue is more than 5 thousand mg / l;
4. The amount of dry residue is more than 30 thousand mg / l.

The ash content of solids is also an important parameter of wastewater. The value of the ash content of solid impurities can be determined by calcining the dry residue at a temperature of about six hundred degrees, as a result of which some chemical compounds burn and evaporate in the form of oxides of carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and other impurities, as a result of which the weight of the sample decreases. The mass of the residue (ash) is divided by the initial mass of the sample, after which ash is obtained, in percent. For urban waste water, ash content is 25–35% [1].

The next important parameter of wastewater is oxidizability. This sanitary indicator shows the degree of water pollution by inorganic and organic substances. However, this indicator is used only to assess the degree of organic pollution. Oxidability is determined using aerobic heterotrophic bacteria (biochemical oxidability), as well as chemical reactions. The magnitude of oxidizability is measured by the amount of oxygen consumed: COC (chemical) and BOC (biochemical) oxygen consumption, which is measured in milligrams of molecular oxygen per liter. The ratio of biochemical oxygen consumption to chemical oxygen consumption (BOC / COC) makes it possible to predict the likely amount of pollutants that can be removed using biological purification methods.

The content of phosphorus. The concentration of phosphorus in most cases exceeds the maximum permissible concentration in the wastewater. Phosphate components of synthetic detergents and fecal effluents from economic and industrial areas are among the main sources of phosphates in

wastewater. An excess of phosphorus-containing compounds is the main cause of excessive nutrient inputs to water bodies [3].

The content of sulfates and chlorides. These impurities do not have a significant effect on the speed and efficiency of wastewater treatment, if they are in low concentrations. Since there is a high content of table salt in the sewage of fishing enterprises, in order to avoid salinization of water bodies (or other receivers of sewage), it is necessary to prevent the discharge of highly mineralized sewage into urban drainage systems and especially when discharging sewage into an open pond.

Surfactants. SS - Synthetic surfactants fall into the wastewater when washing process equipment. Such substances reduce the surface tension at the interface and slow down biochemical processes in biological oxidants. The impact of synthetic surface-active substances directly affects the inhibition of the self-purification processes of the hydrosphere and the slowing down of biochemical processes in water bodies, causing other processes that are detrimental to the biocenosis.

Often in wastewater there are also toxic substances. In most cases, they are contained in industrial wastewater. Toxic substances are divided into two categories: organic and inorganic.

In the wastewater of household and agricultural enterprises, the main biological pollutants are bacteria, viruses and helminth eggs, the source of which are people and animals.

The last indicator is dissolved oxygen (DO). The amount of dissolved oxygen in the water determines the oxygen regime of the reservoir and is the main parameter for assessing its ecological and sanitary condition.

The problem of improving the quality of water in reservoirs today is very significant for the ecology of the Belgorod region. High recreational load, insufficiently effective functioning of wastewater treatment plants and the lack of drainage and storm water treatment systems all have a negative effect on the condition of rivers and other water bodies of the region. The total volume of wastewater discharged into the reservoirs of the Belgorod region is 1,300,600,000 m<sup>3</sup> [4].

Over the past few years, there has been a decrease in pollution of water bodies in the Belgorod Region with organic substances, suspended particles, iron, chlorides, copper, synthetic surfactants, and sulfates. But the concentration of fat entering the rivers of the region has increased.

During periods of rainfall in water bodies, the content of pollutants in the form of nitrogen compounds, heavy metals, and petroleum products sharply increases. Water exchange in the lakes is extremely slowed down and the possibility of self-purification is weaker compared with rivers.



Therefore, there is a constant risk of contamination by their waste (industrial, domestic and agricultural) waters [2].

Evaluation of the qualitative and quantitative composition of wastewater pollutants is necessary not only to draw up a plan of treatment measures, but also to increase their efficiency, as well as to monitor and subsequently predict the negative anthropogenic impact on the hydrosphere and the ecosystem as a whole.

It remains to say that water is a natural wealth and a miracle. At present, water, especially pure, is a rare natural gift. Our primary task is to preserve the waters of our region.

### References

1. Yakovlev C.V., Karelin Ya.A., Laskov Yu.M., Kalitsun V.I. Wastewater disposal and wastewater treatment: A textbook for universities. M.: Stroyizdat, 1996. 59 Pp.
5. Methods of protection of inland waters from pollution and depletion Edited by I. K. Gavich. M.: Agropromizdat 1985. 49 Pp.
6. Alifanova A.I. Water quality control: study guide. Belgorod: BSTU publishing house, 2013. 103 Pp.
7. Evilovich A.Z. Utilization of sewage sludge. M.: Stroyizdat 1989. 76 Pp.

**УДК: 502.3:504.4:628.31**

**Выросткова Д.В., магистрант,  
Гулиев Р.В., магистрант,  
Розин И.М., магистрант,  
Рубанов Ю.К., канд. техн. наук, доц.  
(БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия)**

### **ЛИКВИДАЦИЯ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ БИОМИНЕРАЛЬНЫМ СОРБЕНТОМ**

*Предложен способ получения комплексного адсорбента, с иммобилизованной на нем нефтеокисляющей микрофлорой для ликвидации разливов нефти с поверхности воды.*

*Ключевые слова: адсорбент с магнитными свойствами, деструкция углеводородов, железорудный концентрат, магнетит, сталеплавильный шлак, биопрепарат, комплексный биосорбент.*

**Актуальность проблемы.** Нефть относится к наиболее интенсивно используемым природным полезным ископаемым. Процессы добычи, транспортировки, переработки нефти и использования нефтепродуктов часто сопровождаются технологическими и аварийными сбросами их в

водные объекты, что приводит к загрязнению и нарушению экосистем различной интенсивности, вплоть до экологических катастроф.

Технологии локализации и сбора плавающих нефтепродуктов достаточно хорошо разработаны и широко используются на практике. Однако, вопросы восстановления качества поверхностных водных объектов, загрязненных нефтепродуктами, находящимися в растворенном или коллоидном состояниях, требуют дальнейших исследований. Концентрация нефтепродуктов, оставшихся в воде после их сбора с поверхности остается достаточно высокой и не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к водным объектам рыбохозяйственного назначения. Такое перераспределение нефтепродуктов в водной среде позволяет констатировать незавершенность технологий ликвидации последствий аварий только на стадии их сбора с поверхности воды.

В связи с этим, становится особенно актуальным поиск эффективных технологий, обеспечивающих не только глубокую очистку водных объектов от растворенных нефтепродуктов, но и деструкцию последних. Такие технологии могут способствовать восстановлению биопотенциала нарушенных водных экосистем.

**Цель исследования:** разработка технологии восстановления качества поверхностных водных объектов, загрязненных в результате аварийных сбросов растворенными нефтепродуктами, основанной на использовании сорбента с иммобилизованной на нем нефтеокисляющей микрофлорой.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи:**

- проведены исследования по выбору сорбента-носителя микрофлоры;
- разработана технология приготовления, нанесения и консервации биомассы на сорбенте;
- изучена динамика процесса деструкции нефтепродуктов иммобилизованной на сорбенте нефтеразрушающей микрофлорой в условиях факторов морской воды;

В качестве нефтеокисляющей биомассы выбран биопрепарат «ДЕСТРОЙЛ» ТУ 9291-022-13684916-2008, производства ООО ПО «СИББИОФАРМ».

Биопрепарат «ДЕСТРОЙЛ» представляет собой порошок, состоящий из клеток микроорганизмов, обладающих углеводородоокисляющей активностью с концентрацией не менее  $1 \cdot 10^8$  клеток в 1 грамме препарата. Препарат, обладая высоковыраженной окисляющей активностью в отношении углеводов нефти и нефтепродуктов переводит их в экологически нейтральные соединения.

Основой биопрепарата являются бактериальные штаммы *Bacillus*, *Atherobacter*, *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, которые не являются патогенными.

Деструкция нефтепродуктов иммобилизованной на сорбенте нефтеразрушающей биомассой предотвращает вторичное загрязнение водного объекта нефтепродуктами, осевшими вместе с сорбентом на дно водоема.

В качестве сорбента-носителя нефтеокисляющего биопрепарата выбран комплексный адсорбент с магнитными свойствами, состоящий из самораспадающегося шлака сталеплавильного производства и железорудного концентрата мокрого магнитного обогащения. Наличие магнитных свойств адсорбента может обеспечить удаление его со дна или с поверхности воды магнитными устройствами.

По химическому составу в шлаке (табл.1) преобладают CaO (45%) и SiO<sub>2</sub> (59%), что определяет их адсорбционную способность по отношению к нефтепродуктам, а присутствие оксидов железа способствуют проявлению магнитных свойств. В магнетите (табл. 2) преобладающее содержание оксидов железа ( $\text{Fe}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 94,6 \%$ ) свидетельствует о его высокой магнитной восприимчивости. Дисперсность компонентов составляла менее 100 мкм.

Химический состав компонентов адсорбента определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре серии ARL 9900.

Таблица 1

Химический состав электросталеплавильного шлака (м. д., %)

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO св.
45,0	24,8	6,2	7,9	3,3	10,8	2,0	8,3 (сверх 100%)

Таблица 2

Химический состав железорудного концентрата (м. д., %)

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
67,5	27,1	4,3	0,3	0,2	0,4	0,1	0,1

Технология иммобилизации включает смешение комплексного адсорбента с биопрепаратом с добавлением воды до пастообразного состояния и последующую сушку на воздухе. Внесение полученного биосорбента производили в сухом порошкообразном виде.

На рис.1 показаны образцы сорбентов после затопления в морской воде с адсорбированной нефтью с иммобилизованным биопрепаратом (справа) и без биопрепарата (слева).



Рис. 1. Образцы сорбентов после затопления с адсорбированной нефтью:  
1 – без биопрепарата, 2 – с иммобилизованным биопрепаратом.

Для образца с биопрепаратом можно увидеть помутнение воды, что означает распределение микрофлоры по всему объему и обеспечит воздействие биопрепарата на растворимые в воде углеводороды

Длительность процесса деструкции составил 20 суток при комнатной температуре. По истечении данного времени осадок подвергался выщелачиванию для определения степени деструкции углеводородов методом определения БПК. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Степень деструкции углеводородов нефти в морской воде

№ образца	Длительность процесса деструкции, сут.	Степень деструкции углеводородов, %
1	20	81
2	20	97

На основании выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

- предложена концепция реабилитации водных объектов, загрязненных в результате аварийного поступления в них нефтепродуктами;
- исследован в качестве носителя нефтеокисляющей биомассы комплексный адсорбент, состоящий из самораспадающегося сталеплавильного шлака и магнетитового концентрата, имеющего развитую поверхность и удельный вес, обеспечивающего его погружение в водной среде после насыщения нефтью и исключаяющего ее всплытие;

- показана возможность использования биопрепарата «ДЕСТРОЙЛ» для получения биоминерального сорбента;
- предложена технология иммобилизации и сохранения в течение длительного срока на сорбенте биомассы, способной в определенных условиях переходить к активной жизнедеятельности, т.е. размножаться, используя при этом адсорбированные нефтепродукты в качестве питательного субстрата.
- изучена динамика процесса деструкции адсорбированной нефти иммобилизованной биомассой. Исследования позволяют отметить высокую эффективность применения биоминерального адсорбента для реабилитации прибрежных акваторий, загрязненных растворенными нефтепродуктами.

### **Библиографический список**

1. Попов А.Н., Сапрыкина А.Ю. Влияние физико-химических и биохимических факторов на процессы деградации водорастворимой фракции нефти в воде // Водное хозяйство России. 2002. Т. 4. № 6. С. 530-536.
2. Горлова А.О. Десорбция нефтепродуктов из донных отложений как механизм вторичного загрязнения водных объектов // Водное хозяйство России. - 2001. Т. 3. № 6. С. 34-38.
3. Волкова К.Р., Асонов А.М. Использование биотехнологий при восстановлении качества водных объектов, загрязненных нефтепродуктами // Молодые ученые транспорту: Материалы V межвузовской научн. техн. конф. - Екатеринбург, 2005 - Ч. 2. - С. 325-334.
5. Чугунов В.А., Ермоленко З.М., Жиглецова С.К. и др. Создание и применение жидкого препарата на основе ассоциации нефтеокисляющих бактерий // Прикладная биохимия и микробиология. 2000. Т. 36. № 6.-С.666-671.
6. Стабникова Е.В., Селезнева М.В., Дульгеров А.Н., Иванов В.Н. Применение биопрепарата «Лестан» для очистки почвы от углеводородов нефти// Прикладная биохимия и микробиология. 1996. Т.32. № 2. С.219-223.
7. Инструкция по применению сухого бактериального препарата «Путидойл». М. - 1991. - 9 с.

## ДЕЭМУЛЬГИРОВАНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ

*В данной статье рассмотрена проблема разрушения (деэмульгация) обратных эмульсий с помощью твердого деэмульгатора – теомолизных хвостов обогатения железистых кварцитов (ХОЖК<sub>1000</sub>). На основе изучения разрушения модельных эмульсий в/м с помощью твердых частиц термолизного ХОЖК<sub>1000</sub> по величине отстоя, установлено, что ХОЖК<sub>1000</sub> в зависимости от концентрации может выступать в двойной роли и эмульгатора - стабилизатора и деэмульгатора обратных эмульсий. Найдено, что при увеличении концентрации эмульгатора устойчивость эмульсий возрастает до определенного предела (максимум при  $C_0 = 350 \text{ кг/м}^3$ ), а затем происходит разрушение эмульсии и при концентрации эмульгатора равной  $550 \text{ кг/м}^3$  эмульсия разрушается с полным выделением воды.*

*Ключевые слова: деэмульгаторы, разрушение нефтяных эмульсий, метод фильтрации через различные твердые частицы, агрегативная устойчивость эмульсий, коагуляция.*

Наряду с проблемами образования стойких эмульсий, имеющими большое значение во многих технических процессах, важна также обратная проблема – разрушение эмульсий. Во многих процессах очень часто эмульсии являются нежелательными, и для их деэмульгирования или расслоения необходимо прилагать много труда и изобретательности.

Деэмульгирование применяется в таких распространенных процессах, как отделение эмульгированной воды от сырой нефти и дегтя, очистка конденсата от масла [1].

Известно, что современные деэмульгаторы представляют собой, как правило, химические вещества, полученные сложным многостадийным синтезом. Примерно треть деэмульгаторов предназначена для разрушения эмульсий следующих видов: "нефть в воде" и "вода в нефти" [2-5]

В промышленной практике используются различные методы разрушения эмульсии и включают следующие этапы: 1) уменьшение прочности и разрушение на поверхности капель воды «бронирующих» оболочек из твердого эмульгатора; 2) столкновение водяных глобул между собой или гидрофильными частицами, ведущее к коалесценции; 3) расслоение и разделение разрушенной эмульсии на составляющие

ее фазы при введении специальных ПАВ.

Цель данной работы – исследование разрушения модельных эмульсий в/м с помощью твердых частиц термолизного ХОЖК<sub>1000</sub> по величине отстоя.

Получение свойства термолизного ХОЖК были приведены ранее в работе [6].

Для разрушения на поверхности капель защитных оболочек применяются различные способы: механические воздействия; применение химических соединений (неорганических кислот; солей алюминия; неорганических природных сорбентов, органических веществ); электрические методы; центрифугирование; термические (нагревание или замораживание); метод фильтрации через различные вещества, основанный на избирательном смачивании нефтепродуктов пористого или порошкообразного твердого тела. Фильтрационный слой, через который происходит фильтрование эмульсии, может быть из древесной стружки [7], чистого песка [8], кизельгура, глины или мрамора [9], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или роговой обманки [10], пористой массы из толченой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11], слоя кремнезема и пирита [12] и других.

Агрегативная устойчивость эмульсий количественно характеризуется скоростью их расслоения. Ее определяли, измеряя высоту (объем) отслоившейся фазы через определенные промежутки времени после получения эмульсии. В качестве примера на рис.1 представлена зависимость суточного отстоя обратной эмульсии с концентрацией дисперсной фазы ( $\Phi=0,5$ ) от концентрации эмульгатора ХОЖК<sub>1000</sub>

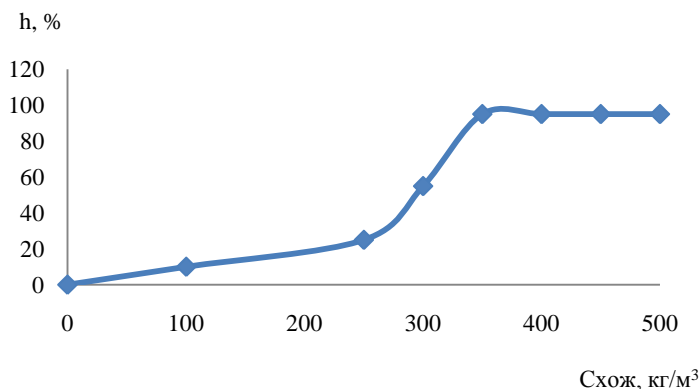


Рис. 1. Зависимость суточного отстоя эмульсии с  $\Phi=0,5$  от концентрации ХОЖК<sub>1000</sub>.

Данные рис. 1 показывают, что при увеличении концентрации

эмульгатора устойчивость эмульсий возрастает до определенного предела (максимум при  $C_d = 350 \text{ кг/м}^3$ ), а затем происходит разрушение эмульсии и при концентрации эмульгатора равной  $550 \text{ кг/м}^3$  эмульсия разрушается с полным выделением воды. Таким образом, необходимо отметить, что ХОЖК<sub>1000</sub> в зависимости от концентрации может выступать в двойной роли и эмульгатора-стабилизатора и деэмульгатора обратных эмульсий.

В качестве примера представлены исследования динамики разрушения эмульсий (рис. 2) и, где  $h$  - количество отстоя эмульсии в % за данный момент времени  $\tau$ .

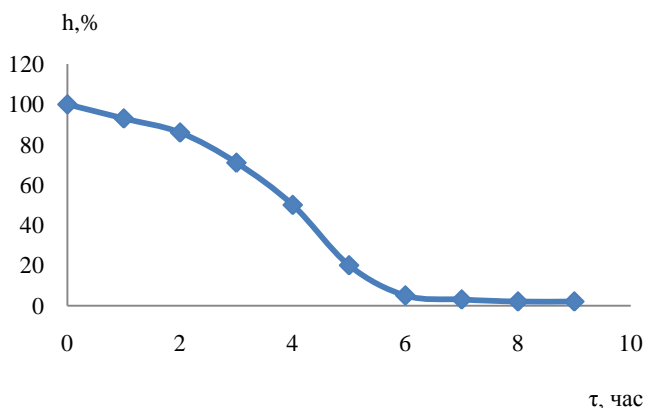


Рис. 2. Динамика разрушения эмульсии с  $\Phi=0,5$ , стабилизированной ХОЖК<sub>1000</sub> с концентрацией  $450 \text{ кг/м}^3$ .

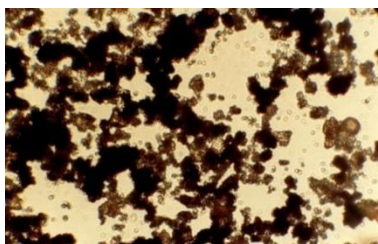
Из рис. 2 можно сделать вывод, что динамика разрушения эмульсий под воздействием эмульгатора зависит от количества добавляемого эмульгатора и концентрации дисперсной фазы ( $\Phi$ ). Чем больше  $\Phi$ , тем быстрее разрушается эмульсия при одной и той же концентрации эмульгатора, а при одинаковом значении  $\Phi$  с ростом концентрации динамика разрушения эмульсии резко возрастает.

На микрофотографиях (рис. 3-5) показаны зависимости скорости коагуляции эмульсий вода-масло, стабилизированных 20 % ХОЖК<sub>1000</sub> от времени стояния.

Как видим, при стоянии в течение месяца, наблюдается полное разрушение эмульсии. В связи с тем, что по данному способу деэмульгирования, образуется большое количество осадка и процесс протекает длительное время, то для разрушения обратных модельных эмульсий вода - соляровое масло нами был выбран метод фильтрования через

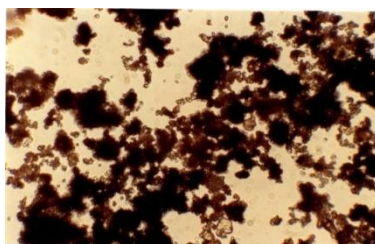


слой зернистой загрузки. Загрузка фильтра состоит из слоев термолитического ХОЖК<sub>1000</sub> и песка.



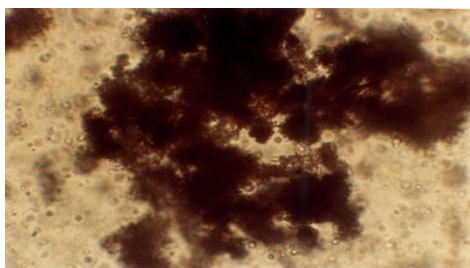
x1850

Рис. 3. Коагуляция эмульсии В/М, стабилизированной 20 % ХОЖК<sub>1000</sub> после отстаивания в течение 48 ч



x1850

Рис. 4. Коагуляция эмульсии В/М, стабилизированной 20 % ХОЖК<sub>1000</sub> после отстаивания в течение 72 ч



x1850

Рис.5. Коагуляция эмульсии В/М, стабилизированной 20 % ХОЖК<sub>1000</sub> после отстаивания в течение 30 дней.

## Выводы

1. Эксперименты по разрушению модельных эмульсий с помощью ХОЖК<sub>1000</sub> по величине отстоя показали, что при увеличении концентрации эмульгатора устойчивость эмульсий возрастает до определенного предела (максимум при  $C_d = 350 \text{ кг/м}^3$ ), а затем происходит разрушение эмульсии и при концентрации эмульгатора равной  $550 \text{ кг/м}^3$  эмульсия разрушается с полным выделением воды.

2. Установлено, что ХОЖК<sub>1000</sub> в зависимости от концентрации может выступать в двойной роли и эмульгатора - стабилизатора и деэмульгатора обратных эмульсий.

## Библиографический список

1. Клейтон В.Б. Теория эмульсий и техника их получения. М.: Наука, 1950. 468 с.
2. Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Худякова А.Д. и др. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. М.: Химия. 1967. 200 с.

3. Мовсумзаде Э.М., Мастобаев Б.Н., Зорина С., Дмитриева Т.В. Некоторые химические препараты для подготовки нефти к переработке и транспорту // Нефтепереработка и нефтехимия. 2000. № 12. С. 38-43.

4. Патент РФ № 2278145. Состав для обезвоживания и обессоливания нефтяных эмульсий / Р.А. Басимова, А.А. Галяутдинов, Х.Х. Рахимов, В.Л. Кадников, Г.Н. Мельников.

5. Патент РФ № 2244733. Способ обезвоживания и обессоливания нефти / Р.А. Басимова, А.А. Галяутдинов, В.Н. Грешнов, М.Р. Зидиханов, М.Х. Ишмиев, Х.Х. Рахимов, М.Н. Рогов.

6. Тарасова Г.И., Грачева Е.О., Шевага О.Н. Исследование сорбционно-фильтрационной очистки нефтесодержащих сточных вод с помощью модифицированных отходов горно-обогатительных комбинатов // Вестник Казанского технологического университета. 2017. Т. 20. № 17. С. 139-143.

## **УДК 504.4.054:53**

<sup>1</sup>Зуев Н.П., д-р вет. наук, проф.,

<sup>2</sup>Лопанов А.Н., д-р техн. наук, проф.,

<sup>3</sup>Везенцев А.И., д-р техн. наук, проф.,

<sup>3</sup>Буханов В.Д., канд. вет. наук, доц.,

<sup>1</sup>Зуев С.Н., аспирант,

<sup>4</sup>Бакулин Е.Н., проректор

<sup>4</sup>Русинов П.С., д-р географ. наук, доц.

(1 - Белгородский государственный аграрный университет имени В.Я. Горина, Белгородская область, Россия;

2 - Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия;

3 –НИУ «БелГУ», г. Белгород, Россия;

4 - Воронежский государственный педагогический университет, г. Воронеж, Россия)

## **ОСНОВНЫЕ КСЕНОБИОТИКИ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ВОДНОЙ СРЕДЫ, СОВРЕМЕННЫЕ СРЕДСТВА ИХ МОНИТОРИНГА И КОРРЕКЦИИ**

*Источниками техногенного и биологического загрязнения водной среды являются предприятия металлургии и перерабатывающей промышленности. Техногенные ксенобиотики представлены тяжелыми металлами, биологическое - микроорганизмами. Мониторинг загрязнения воды, включают в себя физико-химические и биологические методы. Установлено дезактивирующее действие сорбентов микроорганизмы.*

*Ключевые слова: ксенобиотики, металлургия, пестициды, микроорганизмы, вода, загрязнение, мониторинг, виды, средства, сорбенты.*

Целью работы было: изучение источников антропогенного и техногенного загрязнения окружающей среды и разработка современных методов их мониторинга и коррекции.

Для выполнения данной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Определить основные источники загрязнения водной среды;
2. Определить основные методы мониторинга и коррекции водной среды.

Физическое загрязнение в - увеличение в воде песка, глины, ила, других нерастворимых примесей после смыва дождями с распаханых участков земли, пыли, принесенной ветром в засушливую погоду, работающих горно-добывающих предприятий, что существенно снижает чистоту и прозрачность воды, подавляя рост и развитие водных растений, забивая жабры рыб и др. водных животных, значительно ухудшает вкус воды, делая ее непригодной к потреблению [1]. Для очистки применяется механический способ — используют фильтры, отстойники, сита, центрифуги и т.д. — выделяется до 95% твердых загрязнителей, нерастворимых в воде (многие из них — ценные примеси, используемые в промышленности). Причиной химического загрязнения воды является попадание в водоемы различных вредных примесей неорганического и органического происхождения вместе со сточными водами. В этом случае применяют химическую очистку- добавляют в воду специальные реагенты, которые вступают в реакцию с загрязняющими веществами, создавая безвредные, легко удаляемые нерастворимые соединения. Биологическое загрязнение воды бактериями, вирусами, спорами грибов, яйцами червей и др., которое приводит к различным заболеваниям у людей, животных и растений, происходит при попадании коммунально-бытовых стоков, мясокомбинатов и др. перерабатывающих предприятий [3]. Для очистки добавляют специальные микроорганизмы, которые питаются содержащимися в воде примесями органических кислот, белков и т.п. Результатом этого процесса является распад примесей на простые безвредные для живых существ соединения (вода, углекислый газ, минеральные соли). При тепловом загрязнении (стоки тепловых ТЭС) в воде заметно уменьшается содержание кислорода, гибнет рыба, «цветет» вода [4]. Изменение температурного режима оказывает негативное влияние на флору и фауну природных водоемов. Некоторые сточные воды химических предприятий с критичным уровнем содержания токсичных веществ, не поддающиеся очистке, закачивают в подземные захоронения. Безопасность воды является обязательным показателем для любого источника: будь-то озеро, река, канал или водопроводный кран [2].

Широкое распространение приобретают сорбенты, включающие природные дисперсные минералы. Применение сорбционных материалов позволяет значительно уменьшить нагрузки на организм различ-

ными лекарственными препаратами и усилить их действие за счет проведения детоксикации организма [5].

### ***Материалы и методы***

При определении пригодности природных дисперсных минералов из местных месторождений Белгородской области для очистки и обеззараживании воды в качестве модельных тест-систем использовали:

- вирусы полиомиелита II типа Сэбина /Р-712, СБ, 2ав/, вирусы Коксаки В I, вирусы Коксаки В 6 /Хаммон/, полученные из Института Полиомиелита и вирусных энцефалитов АМН РФ;

- бактериофаги Т 2 кишечной палочки шт.В и MS-2, кишечной палочки шт.К-12, как общепринятые на территории России показатели вирусного загрязнения питьевой воды;

- выбор данных вирусов был обусловлен тем, что полиовирусы относятся к одним, из наиболее устойчивых представителей рода энтеровирусов к действию физико-химических факторов и по этому показателю соответствуют, в основном, возбудителю инфекционного гепатита - вирусу гепатита А. Кроме того, полиовирусы являются относительно стабильными и не изменяют свои признаки при работе с ними, что позволяет получить сопоставимые результаты.

Штаммы вирусов Коксаки В I и В 6, отличающиеся между собой по сорбционным свойствам, включены в исследование из-за их широкого распространения их в водных средах и способности вызывать такие заболевания, как энтериты, миокардиты, невриты, миозиты и др.

Бактериофаг Т 2 - крупный, сложноорганизованный ДНК-содержащий вирус, обладающий способностью уничтожать бактерии кишечной палочки шт.В и MS-2 - мелкий, сферический РНК-содержащий вирус, размерами 240х85 и 25 нм соответственно. К тому же, методы работы с фагами являются экспрессными, так как учет результатов возможен уже через 18-24 часа.

Такой выбор тест-объектов позволяет провести оценку обеззараживания водных сред сильно загрязненных химическими веществами.

В качестве модели водной среды использовали пробы автоклавированной водопроводной воды, освобожденной автоклавированием от вирусов и бактерий и имеющие следующие физико-химические показатели: рН 6,8-7,5; щелочность 4,5-4,7 мгэкв/л; жесткость - 4,0-4,2 мгэкв/л; катионы кальция - 2,1-2,2 мгэкв/л и магния - 1,9-2,0 мгэкв/л.

В исследуемую воду вносили определенную дозу вирусов для достижения степени загрязнения, соответствующий реально складывающейся вблизи больших населенных мест.

Вносимые минеральные сорбенты стерилизовали часовым прогреванием при 160-170°C. Взаимодействие вирусов с минеральными сор-

бентами изучали в водной среде в условиях статического и динамического режимов.

Сорбенты из водной среды отделяли центрифугированием при 3000 об/мин на протяжении 10 мин. Содержание вирусов в водной фазе определяли методом формирования вирусных бляшек в многослойных культурах клеток, а бактериофагов - методом агаровых слоев.

На начальном этапе исследования нами определена кинетика сорбции вирусов для получения достоверных результатов их взаимодействия с высокодисперсными минеральными сорбентами и возможности управления ходом этих процессов. С учетом диффузионных провесов, протекающих на поверхности сорбента, размеры частиц сорбата могут определять ход и скорость наступления сорбционного равновесия. В соответствии с этим положением определение сорбционной активности минералов велось на моделях двух типов бактериофагов - сферического MS 2 - фаг кишечной палочки, К 12 с диаметром вириона 25 нм и палочковидного Т 2 - фаг кишечной палочки шт.В,с размером 240x85 нм; вирусов полиомиелита II типа Сэбина; вирусов Коксаки В I и В 6 /вирулентные шт. с размером вирионов 28-30 нм.

### ***Сорбция бактериофагов минеральными сорбентами***

Отмеченные общие закономерности взаимодействия сорбционных материалов и бактериофагов имеют различия в числовых показателях сорбции в зависимости от вида исследуемого материала и тест-объекта.

Экспериментально установлено, что сорбция бактериофага MS 2 наиболее интенсивно происходит в водной среде при введении активированного дисперсного минерала путем кислотной его обработки. Показатели коэффициента сорбции для неактивированных образцов высокодисперсных минералов были значительно меньшими. Так, исходная измельченная на шаровой мельнице глина /ГИШ 2-95/ имела показатель сорбции в 3,1 раза ниже, чем у образца ШС 2-95 активированной формы; ускоренная и суточная обработка минерала повышала его сорбционную активность по сравнению с исходным, однако, показатели сорбции были значительно меньшими в 2,5-2,7 раза по сравнению с активированной формой /кислотная обработка/. Прогревание исходного образца глины при 700°C сопровождалось дальнейшим уменьшением ее сорбционных свойств /в 12,0 раз/.

Показатели сорбции бактериофага Т 2 имели сходную направленность по кинетике взаимодействия с исследуемыми образцами глин. Наиболее интенсивно сорбция фагов проходила при внесении в систему кислотноактивированной формы ГИШ 2-95. Исходная форма сорбента показала активность в 2,2 раза меньшую. Ускоренная и суточная

обработка минерала характеризовались изменениями коэффициента сорбции в 1,8-1,9 раз. Термообработанная глина по показателям сорбции уступала активированной форме ГИШ 2-95 /кислотная обработка/ в 13,2 раза.

Из данных образцов следует, что бактериофаг Т 2 сорбируется образцами минеральных сорбентов медленнее и менее эффективно, чем фаг MS 2. Для фага Т 2 требовалось более длительное время /40-50 мин/ для установления сорбционного равновесия, чем для фага MS 2 /20-30 мин/. Указанные различия в скорости наступления сорбционного равновесия, по-видимому, связаны с возможностью использования мелким фагом не только макропор, но и переходных пор минералов. Полученные результаты по исследованию кинетики сорбции фагов в водной среде позволяют осуществить скрининг и отбор наиболее перспективных материалов для элиминации фагов из объектов окружающей среды. Показано, что в сильнозагрязненных сточных водах существует прямая корреляционная связь только между содержанием бактериофагов и бактериями из группы кишечной палочки, тогда как содержание в этих же водах энтеровирусов значительно превышает концентрации фагов. Сложившаяся реальная ситуация требует введение в показатели оценки сорбционных материалов данных по их связывающей способности в отношении антропогенных вирусов. Считается, что наиболее часто в водных объектах встречаются вирусы полиомиелита /вакцинный штамм/ и Коксаки.

Далее было изучено взаимодействие энтеровирусов с минеральными сорбентами. Вирусы полиомиелита /вакцинный штамм/ и Коксаки В I и В 6 имеют размеры 28-30 нм и относятся к семейству Пикорнавириде - простых вирусов. Они отличаются по вирулентности и особенностями состава капсомеров /поверхностной структуры вириона/. Кинетика сорбции вирусов полиомиелита /вакцинный шт./ указывает, что сорбционное равновесие вируса полиомиелита на исследуемых образцах достигается на 30-й мин взаимодействия в водной среде. Сорбция вируса наиболее интенсивно происходит при введении в водную среду дисперсного минерала ГИШ 2-95, предварительно подвергнутого кислотной обработке.

Показатели коэффициента сорбции для неактивированных образцов сорбентов были значительно меньшими по величине. Исходная измельченная на шаровой мельнице глина имела показатель сорбции в 1,61 раза ниже, чем у кислотноактивированной формы, образцы глины ГИШ 2-95, очищенные методами ускоренного отмывания и суточного отмучивания, имели показатели сорбции выше, чем у исходного образца, но были меньшими по величине в 1,41-1,51 раза по сравнению с

кислотообработанными. Прогревание исходного образца глины при 700°C сопровождалось уменьшением показателей сорбции вирусов полиомиелита. Так, коэффициент сорбции для такого образца был меньшим в 5,48 раза, чем у активированного кислотой.

При изучении процессов взаимодействия вирулентных штаммов "вирусов Коксаки с исходным и активированным кислотой образцами минеральных сорбентов показано, что штамм Коксаки В I по показателю коэффициента сорбции сорбируется менее эффективно в 1,39 - 1,49 раза, чем штамм Коксаки В 6. Так показатели коэффициента сорбции для вирусов Коксаки В I на исходном и активированном образцах минералов типа ШЛ 2-95 составляли 9 000 и 14 217 соответственно при исходной концентрации вируса в водной среде  $3,5 \pm 0,4 \times 10^5$  БОЕ/мл, для вирусов Коксаки В 6 - 12 470 и 21 140 при их содержании  $3,1 \pm 0,2 \times 10^5$  БОЕ/мл.

Полученные данные свидетельствуют о достаточной эффективности использования кислотоактивированного образца минерального сорбента ГМ 2-92 для элиминации антропогенных вирусов из водной среды. Однако, у трех исследуемых штаммов вирусов показатели сродства к сорбционным материалам существенно отличались между собой. Вирус Коксаки В I по сорбционной активности кислотоактивированного образца нами отнесен к наиболее трудно удаляемому из водной среды. По этой причине он был избран в качестве модельного при проведении исследований на животных при определении влияния энтерального введения сорбционных материалов на длительность носительства вирусов в организме.

### **Выводы.**

- 1) Источниками техногенного загрязнения водной среды являются предприятия черной и цветной металлургии, горнодобывающей и перерабатывающей промышленности;
- 2) Техногенные и природные ксенобиотики представлены тяжелыми металлами, диоксидами, фенолами, бактериями и вирусами;
- 3) Современные средства мониторинга качества водной среды включают в себя физико-химические и другие методы;
- 4) Неорганические сорбенты обладают выраженной детоксицирующей способностью при дезактивации воды, имеющей биологическое загрязнение.

### **Библиографический список**

1. Королёв В.А. Очистка грунтов от загрязнений. М. МАИК Наука, 2001. 365 с.
2. Лобанова З.М. Экология и защита биосферы: уч. пособие / Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова. Барнаул: Изд-во Алтай ГТУ, 2009. -228 с.

3. Методы оценки экологической опасности / Под ред. Хоружей Т.А. - М.: Экономика, 1991, 220 с. 4
4. Статья «Основные загрязнения почв» [Электронный ресурс] / atomferma. - Режим доступа - Дата доступа: (20.05.2019 г.)
5. Вальков В.Ф., Казеев К.Ш., Колесников С.И. Экология почв: Ч. 3. Загрязнение почв.: уч. пособие для студ. ДО и ОЗО биолого-почвенного и геолого-географического факультетов. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 2004. 54 с.

**УДК 504/05 (470.324)**

<sup>1</sup>Зуев Н.П., д-р вет. наук, проф.,

<sup>2</sup>Лопанов А.Н., д-р техн. наук, проф.,

<sup>3</sup>Везенцев А.И., д-р техн. наук, проф.,

<sup>3</sup>Буханов В.Д., канд. вет. наук, доц.,

<sup>1</sup>Зуев С.Н., аспирант,

<sup>4</sup>Бакулин Е.Н., проректор,

<sup>4</sup>Русинов П.С., д-р географ. наук, доц.

(1 - Белгородский государственный аграрный университет имени В.Я. Горина, Белгородская область, Россия;

2 - Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия;

3 –НИУ «БелГУ», г. Белгород, Россия;

4 - Воронежский государственный педагогический университет, г. Воронеж, Россия)

## **ТЕХНОГЕННОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ Г. ВОРОНЕЖА**

*Источниками техногенного загрязнения воздушной, водной среды и почвы в Воронежской области являются предприятия черной и цветной металлургии, горнодобывающей и перерабатывающей промышленности. Техногенные и агрогенные ксенобиотики представлены тяжелыми металлами, диоксидами, фенолами. Современные средства мониторинга качества воздушной, водной среды и почвы включают в себя физико-химические и дистанционные методы. В результате использования локационного низкочастотного зондирования представляется возможным осуществлять сверхоперативные высокоточные неконтактные дистанционные измерения температуры и т.д., которые меняются в зависимости от количества и качества сточных вод и других загрязнителей.*

*Ключевые слова:* ксенобиотики, источники, металлургия, пестициды, микроорганизмы, воздух, вода, почва, загрязнение, мониторинг, виды, средства, методы, эффективность.

В настоящее время, в связи с интенсивным ростом экономики, Российская Федерация столкнулась с глобальной экологической пробле-



мой – загрязнением окружающей среды радиоактивными нуклидами, тяжёлыми металлами, природными и промышленными углеводородами, поверхностно-активными веществами (ПАВ), пестицидами, нитратами, нитритами, возбудителями зооантропонозов [1]. Это влечет за собой рост заболеваемости и смертности населения, за счет накопления в организме опасных для здоровья веществ органического и неорганического происхождения. Сброс неочищенных сточных вод в водные источники приводит к микробиологическим загрязнениям воды [6]. По оценкам Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) 80 % заболеваний в мире вызваны неподобающим качеством и антисанитарным состоянием воды. В сельской местности проблема качества воды стоит особенно остро — около 90 % всех сельских жителей в мире постоянно пользуются для питья и купания загрязненной водой. Многие экологические проблемы в России появились ещё со времен существования Советского Союза, где хозяйствование зачастую приводило к загрязнению окружающей среды, особенно в тяжелой промышленности и добыче полезных ископаемых [5]. В результате, по некоторым оценкам, около 40% территории России к концу 1990-х гг. испытывали на себе серьезные экологические проблемы, такие, как обезлесение, радиоактивное загрязнение, загрязнение воздуха и воды. По официальным данным, на 15% территории Российской Федерации, где проживает примерно 60% населения, качество окружающей среды является неудовлетворительным [2]. По некоторым оценкам, 75 % поверхностных вод и 50 % всех вод страны сейчас загрязнены [3]. Это вызвало серьезные проблемы со здоровьем у многих жителей как российских городов, так и деревень. Только 8 % сточных вод могут после очистки быть возвращены в водооборот коммунальных систем. Устаревшие и неэффективные очистные сооружения вместе с недостатком финансирования, изношенность основных фондов очистных сооружений привели к небывалому в советское время распространению заболеваний, передающихся водным путём, таких как холера, возбудитель которой был найден в Москве-реке в 1995 году. Стоки промышленных предприятий часто попадают в реки: по некоторым данным, именно попадание в Черное и Каспийское море сероводорода привело к массовому замору рыбы в этих водоемах [4]. Ареной экологической борьбы стало озеро Байкал, которое загрязнял Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат. После многочисленных протестов на нем была введена система замкнутого цикла водооборота, однако в период экономического кризиса 2009-2010 гг., предприятие работало с перебоями и вынуждено было прекратить использование данной системы, что вновь осложнило ситуацию вокруг комбината.

Исходя из вышеизложенного, целью нашей работы было: на основании литературных данных, результатов патентного анализа и существующей по этому вопросу статистики охарактеризовать современное состояние и источники по основным техногенным ксенобиотикам в г. Воронеже.

Больше других частей окружающей среды загрязнена атмосфера. Ежегодно в приземной слой атмосферы Воронежа от стационарных источников поступает около 15 тыс. т вредных химических веществ, из них окислов азота – 3731 т, сернистого ангидрита – 4331 т, 25 т тяжелых металлов, в том числе железо, кадмий, кобальт, медь, марганец, свинец, хром, никель, цинк. Превалирующими являются соединения железа – 21,233 т/год (84,7% от суммы выбросов тяжелых металлов). По 1,1 т/год (4,5%) поступает в атмосферу марганца и цинка, 0,380 т/год (1,5%) – меди, 0,185 т/год (0,7%) – свинца, 0,211 т/год (0,8%) – хрома. Исходя из объемов, преобладают аэротехногенные выбросы тяжелых металлов в Левобережном районе, на долю которого приходится 47% выбросов.

Основными вкладчиками в загрязнение атмосферного воздуха тяжелыми металлами являются предприятия машиностроения и металлообработки – 65,6% выбросов; строительных материалов – 8,4%; химической и нефтехимической промышленности – 4,3%. К числу наиболее значимых источников тяжелых металлов из предприятий машиностроительной и металлообрабатывающей отраслей относятся АО "Тяжмехпресс", АО "Тяжэкс" им. Коминтерна, АО "ВАСО", ГП "Воронежский механический завод". Химическая и нефтехимическая промышленность представлены АО "Воронежшина", ОАО "Воронеж-синтезкаучук" (Левобережный район); комбинаты строительных материалов – ЖБИ, ЖБК. Большинство крупных предприятий города построены без учета розы ветров, что создает напряженную обстановку в ряде жилых массивов. Низменный рельеф левобережной части города, слабая проветриваемость усиливают неблагоприятное воздействие выбросов загрязняющих веществ на качество атмосферного воздуха. Большое значение имеют токсичные газы, поступающие при работе автотранспорта, в котором тоже содержатся тяжелые металлы и другие токсичные соединения. Источниками поступления марганца являются 1204 предприятия города практически по всем видам промышленности. Максимальный объем выбросов приходится на предприятия машиностроения и металлообработки – 53,8%, стройматериалов – 15,9%, строительства – 6,7%, химической и нефтехимической промышленности – 5,9%. По данным расчетного мониторинга имеют место значительные превышения ПДК – до 25 раз в Железнодорожном районе,

особенно в районе станции Отрожка. В зоне влияния марганца находится все население города, в то же время под воздействием повышенных концентраций элемента - 79,5 тыс. населения, из них 14,5 тыс. детей. Учитывая тот факт, что почти весь марганец, выбрасываемый в атмосферу, представляет собой мелкодисперсные частицы, переносимые на значительные расстояния, возможно его выпадение на почву в любой точке города. В атмосферный воздух города поступают также соединения меди в виде оксида – 0,288 т/год и сернокислой меди – 0,092 т/год. Основными источниками загрязнения являются ОАО «Воронежсинтезкаучук» химической и нефтехимической промышленности - 30,5% (Левобережный район) и ГП Воронежский механический завод машиностроительной и металлообрабатывающей промышленности - 26,8% (Советский район). Исходя из расчетного мониторинга, наиболее неблагоприятной зоной можно считать Левобережный район, где степень превышения меди составила 7,5 ПДК и численность экспонированного населения соответствует 430,8 тыс. чел., в том числе детей – 88 тыс. Ежегодно в Воронежское водохранилище и реку Дон поступает около 280 млн. м<sup>3</sup> сточных вод. Из них объем нормативно-чистых вод составляет 52 млн. м<sup>3</sup>, загрязненных – 208 млн. м<sup>3</sup>. Было сброшено: нефтепродуктов – 50 т, взвешенных частиц – 4210 т, сульфатов – 13810 т, СПАВ (синтетические поверхностно-активные вещества) – 23300 т, железа – 55,58 т, меди – 670 кг, цинка – 3170 кг, алюминия – 12600 кг. Основным химическим загрязнителем воды являются нефтепродукты, которые обнаруживаются в концентрациях выше нормативных (в 2,1 раза) в пределах всего водоема. Среднегодовые показатели уровня загрязнения водохранилища по таким ингредиентам, как марганец, медь, железо, алюминий не превысили нормативных значений, за исключением отдельных контрольных точек: у Окружного моста и гидроузла плотины – по железу, марганцу и меди; у Железнодорожного и Вогрессовского мостов – по марганцу; у Чернавского моста – по железу; в районе Песчановки и Левобережных очистных сооружений – по аммонии. Во всех точках отбора воды зарегистрировано превышение нормативов по коли-индексу, среднегодовой показатель которого превысил нормативы в 7 тысяч раз. Наиболее бактериально-загрязненные участки – район Окружного моста и Левобережных очистных сооружений. Большое экологическое и медицинское значение имеет загрязнение подземных вод. В настоящее время на участках коммунальных водозаборов отмечаются повышенные содержания железа, марганца, наметилась тенденция увеличения жесткости. Контроль за состоянием подземных вод должен быть связан с контролем за состоянием атмосферы, поверхностных вод и почвенного по-

крова. Основными «вкладчиками» в загрязнение почв тяжелыми металлами являются промышленные предприятия, как источники аэрогенных выбросов, токсичных отходов и автотранспорт, что связано с выделением тяжелых металлов в окружающую среду за счет использования горюче-смазочных материалов, содержащих в качестве присадок свинец, цинк, медь, хром, никель. Одной из причин накопления цинка в поверхностных почвенных горизонтах является его способность сорбироваться минеральными и органическими компонентами с образованием устойчивых соединений. Пробы с высоким содержанием цинка (23,9-125,5 мг/кг) отмечаются во всех районах города. Средний уровень загрязненности почв цинком характерен для улиц: Димитрова, Остужева, Славы, Домостроителей, Ломоносова, Тимирязева, Казакова, К. Маркса, Ворошилова. К сильному уровню загрязнения относятся улицы Космонавтов, Березовая Роща, Красовского, Моисеева, Кирова. К «очень сильному» уровню загрязнения относятся пробы, отобранные на улицах Дружинников, Проспект Труда, Пешестрелецкая, Никитинская. Превышения меди до 104 мг/кг, при ПДК=3 мг/кг приурочены к улицам и районам, в которых расположены крупные промышленные объекты (ул. Электросигнальная, Московский пр., ул. Ростовская, ул. Путилина).

По меди можно выделить следующие категории уровней загрязненности. Слабый уровень загрязненности наблюдается в пределах улицы Вл. Невского, район Агроуниверситета. Максимальное загрязнение выявлено: ул. Дружинников, Л. Рябцевой, Московский проспект, 25 Января, Ростовская. Одним из наиболее часто встречающихся загрязнителей является свинец. Высокие содержания этого элемента отмечены в пределах улиц с интенсивным движением автотранспорта (Ленинский пр., ул. Димитрова). Значительным загрязнением характеризуются Центральный, Коминтерновский и Советский районы. Присутствие свинца в почвах в количестве 13-154 мг/кг определяет его транспортный генезис, причем критические концентрации тяготеют к главным автомагистралям города. Высокие содержания цинка (27-153 мг/кг), меди (3,5-104 мг/кг) отражают влияние выбросов котельных, ТЭЦ и промпредприятий.

Довольно серьезной проблемой для города является загрязнение марганцем. Хотя превышений ПДК (140 мг/кг) практически не выявлено, отмечается тенденция приближения концентраций к этому показателю по всей территории города. Этот факт можно объяснить тем, что выбросы практически всех предприятий города содержат высокие содержания солей и оксидов марганца. Наиболее типичными для городских техногенных почв концентрациями являются 20-85 мг/кг.

Следует отметить участок, где марганца содержится несколько более ПДК – 145 мг/кг – ул. Тимирязева. В ряде проб выявлены превышения относительно фона по хрому, кобальту, кадмию, никелю особенно в пределах Центрального, Ленинского и Коминтерновского районов (ул. Ломоносова, Моисеева, Кирова, Московский проспект, 45-й Стрелковой дивизии, Лизюкова, Хользунова). В пределах административных районов можно выделить определенные ассоциации элементов: для Центрального это  $Zn-Pb-Cu-Ni-Mn$ ; для Железнодорожного характерна ассоциация  $Pb-Zn-Cu-Mn-Ni$ ; Коминтерновского района - по набору элементов-загрязнителей и степени загрязненности аналогичен Центральному; Левобережного свойственна ассоциация  $Pb-Zn-Cu-Mn$ ; для Ленинского и Советского районов ассоциация выглядит как  $Pb-Zn-Ni$ .

Достоверно установлены связи сильной степени с корреляцией более 0.7: между концентрацией пыли в воздухе и болезнями крови, врожденными аномалиями; концентрацией бенз(а)пирена и болезнями системы кровообращения, свинца и болезнями нервной системы. Обратим также внимание на тот факт, что с почвенным загрязнением, прежде всего свинцовоцинковым, коррелируют новообразования, уровень которых в неблагополучных районах в 1,5-2,5 раза выше среднего городского.

Заслуживает внимания также и проблема отходов.

В связи с этим в настоящее время предпринимаются попытки по разработке экологически эффективных физико-химических методов устранения антропогенных и техногенных загрязнений окружающей среды радиоактивными нуклидами, ионами тяжёлых металлов и мышьяка, природными и промышленными углеводородами, поверхностно-активными веществами (ПАВ) пестицидами, нитратами, нитритами, возбудителями зооантропонозов с использованием модифицированных сорбентов с избирательным механизмом действия.

#### *Заключение*

1) Источниками техногенного загрязнения окружающей среды являются предприятия черной и цветной металлургии, горнодобывающей и перерабатывающей промышленности;

2) Техногенные ксенобиотики представлены тяжелыми металлами, диоксидами, фенолами

#### **Библиографический список**

1.Хабаров А. В. Социально-экологические проблемы организации природопользования, землепользования. М.: Папирус ПРО. 2000.6. 23 с.

2.Шматько В.Г. Экология и организация природоохранной деятельности научное издание. М. 1981. 120 с.

3.Бочков Н.П. и др. Мониторинг врожденных пороков развития в условиях загрязнения среды обитания человека // Экологические проблемы педиатрии: Сб. лекций для врачей. М. 1997. 62 с.

4.Перельман А. И. Геохимия ландшафта:учеб. пособие для студентов, 2-е изд. М.: Высшая школа. 1975. 342 с.

5.Зайдельман Ф.Р., Тюльпанов В.И., Ангелов Е.Н., Давыдов А.И., Почвы мочарных ландшафтов - формирование, агроэкология и мелиорация. М.: Изд-во МГУ. 1998 г. 160 с.

6.Мотузова Г.В., Макарова В.Г., Персикова Т.Ф., Желязко В.И. Экологический мониторинг почв. Экологические и медико-социальные аспекты охраны природной среды и здоровья населения. Минск: БИТ «Хата», 2002. 47 с.

**УДК 697.9 : 621.0**

**Ильина Т.Н., д-р техн. наук, проф.,**

**Жилина С.С., магистрант**

*(БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия)*

## **СПОСОБЫ ОЧИСТКИ УДАЛЯЕМОГО ВОЗДУХА ПОКРАСОЧНЫХ ЦЕХОВ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

*Рассмотрены способы покраски металлических изделий и способы создания микроклимата в покрасочных цехах машиностроительных предприятий, а также стандарты безопасности труда при окрасочных работах. Рассмотрены способы очистки удаляемого воздуха вытяжной вентиляции, что позволяет добиться нормируемых условий в помещениях предприятия, а также решает проблему защиты воздушного бассейна от вредных выбросов.*

*Ключевые слова: микроклимат, вентиляция, воздухораспределение, очистка воздуха, машиностроение, покрасочный цех, взрыво- и пожароопасность*

Металл всегда использовался для построения фундаментальных конструкций. Благодаря своей прочности и долговечности, он остается популярен и по сей день. Но как любой другой материал, металл тоже имеет уязвимые стороны. Именно их наличие и обуславливает применение специализированных средств – краски по металлу.

Главный недостаток металла – подверженность коррозии. Окрасочные работы являются неотъемлемой частью общего технологического процесса изготовления изделий почти любой отрасли промышленности. Работы по нанесению на различные предметы (поверхности) лакокрасочных покрытий имеют назначение предохранить предмет от порчи (коррозии, гниения) и придать ему надлежащий вид [1].

В зависимости от состава различают 5 видов красок по металлу: эпоксидная, масляная, алкидная, акриловая и молотковая.

Добавление эпоксидных смол в состав краски делает ее токсичной. Из-за этого использование эпоксидной краски не распространено. Используется краска редко и только в тех местах, где металл подвержен воздействию высоких температур, поскольку эта краска способна их выдерживать.

В качестве главных компонентов для масляных красок используют олифу и натуральные масла. Они обладают невысокой стойкостью к перепадам температуры. Их часто применяют для внутренних работ.

Алкидная краска по металлу используется для обработки оцинкованных поверхностей. Преимущество алкидной краски в высокой степени адгезии, но применение вблизи нагреваемых частей металлоконструкции запрещено – краска крайне горюча.

Акриловая краска по металлу обеспечивает долгосрочную защиту металлоконструкции, до 8 лет безкоррозийного существования. Не токсична, можно использовать и снаружи, и внутри помещения. Кроме того, успешно выдерживает нагревание конструкции, используется даже для окраски радиаторов отопления.

В состав молотковой краски входят эпоксидная, алкидная и акриловая основы, добавлено мелкофракционное стекло и алюминиевая пудра. Название «молотковая» получила за схожесть итогового покрытия с поверхностью бойка молотка: шероховатое на ощупь с ярко выраженным металлическим блеском. Устойчива к влаге, вибрации и колебаниям температуры. Широкий спектр цветов и фактур: матовая, глянцевая. Нанесение в два слоя заменяет грунтовое и финальное покрытие.

Большинство растворителей и свинец, содержащийся в пигментах, обладают токсическим действием и могут неблагоприятно воздействовать на человека. Поэтому малярные цехи относятся к вредным, в которых безопасные и благоприятные условия труда могут быть достигнуты лишь при применении рациональной технологии в сочетании с эффективными санитарно-технологическими мероприятиями, из которых главным является устройство соответствующей вентиляции.

В цехах рекомендуется использовать окрасочную камеру [2-3].

Использование компактных окрасочных камер может быть невозможно, так как они имеют ограничения по габаритам окрашиваемых конструкций и деталей.

Если это невозможно, то в помещении должна быть вытяжная вентиляция, которая бы избавляла от испарений и избытка вещества как можно раньше [4].

Предприятие ОАО «Белагромаш-Сервис имени В.М. Рязанова» - один из крупнейших заводов по производству сельскохозяйственной

техники, где покрасочный цех предприятия находится в общем объеме помещения ангара с другими цехами производства и складами.

В настоящее время в покрасочном цехе не предусмотрена система приточно-вытяжной вентиляции, а также какие-либо другие меры, устраняющие условия возникновения взрывов и пожаров в технологических установках (камерах, аппаратах), производственных помещениях, на производственных площадках вне помещений и меры защиты работающих от возможного действия опасных и вредных факторов [5].

Единственная система обеспечения микроклимата в помещении предприятия – система воздушного отопления, спроектированная таким образом, что из-за некорректно подобранного расположения воздухораспределительных устройств, потоки загрязненного воздуха распространяются за пределы покрасочного цеха и негативно влияют как на работников, так и на процессы производства.

Целесообразно спроектировать системы местной вытяжной вентиляции и приточно-вытяжной вентиляции, которые обеспечивали бы заданные параметры микроклимата в помещении покрасочного цеха. В зимний период приточная система выполняет функцию воздушного отопления. Необходимо также предусмотреть меры по очистке вытяжного воздуха, выбрасываемого в атмосферу.

Особенностями устройства механической приточно-вытяжной вентиляции покрасочных цехов является то, что удаление загрязненного воздуха производится непосредственно от постов окраски или от окрасочного оборудования.

Существуют различные способы окраски металлических изделий [1]:

- Кистевая окраска.
- Окунание.
- Нанесение порошкового материала.
- Окрашивание валками.
- Пневматическое распыление.
- Безвоздушное распыление.
- Окраска струйным обливом или окунанием.
- Окраска электроосаждением.

При нанесении покрытия распылением отсасываемый воздух подвергается очистке от загрязнений.

Для вентиляции покрасочного цеха может быть предложена комплексная система приточно-вытяжной вентиляции с применением рекуперации, а также очисткой удаляемого воздуха [6]. Для утилизации тепла целесообразно использовать систему рекуперации [7 - 9]. Ис-



пользуя рекуператор, особое внимание требуется уделить системе фильтрации удаляемого воздуха с вредными примесями.

Выбор и расчет применяемых способов очистки воздуха производится в соответствии с методом окраски, составом лакокрасочных покрытий и характером окрашиваемых изделий.

Известные устройства очистки воздуха, применяемые в промышленном производстве, представляют собой, как правило, дорогостоящие громоздкие установки, требующие значительных производственных площадей и больших затрат энергии. Однако для очистки удаляемого воздуха можно использовать устройство, состоящее из блока фильтрации, который представляет собой корпус цилиндрической формы, по длине которого располагаются последовательно: расширяющийся канал для замедления входного потока воздуха, обеспечивающий движение воздуха без завихрений; камера нейтрализации, где происходит поглощение примесей из воздуха с помощью нейтрализующей жидкости, распыляемой через форсунки, расположенные в камере нейтрализации; сужающийся канал, где происходит ускорение выходного потока воздуха. Заявляемое устройство обеспечивает степень очистки воздуха не ниже 90% поскольку оно содержит помимо камеры нейтрализации для влажной очистки воздуха, хемосорбционный фильтр для сухой химической очистки и пылеуловитель для очистки от механических загрязнений [10].

Способ очистки воздуха окрасочной камеры, включающий сбор парообразующей смеси, ее концентрацию в емкости и конденсацию испаряемого материала за счет охладителя, в котором парообразующую смесь собирают с помощью куполообразного зонта, концентрацию парообразующей смеси осуществляют в емкости цилиндрической формы с конусообразным дном и крышкой, с боковым отверстием для выхода чистого воздуха, охладитель представляет собой вытяжную с напольным воздухом и приточную с наружным воздухом вентиляционные трубы, пропущенные через емкость, при этом в конусообразном дне получают чистый растворитель с последующим использованием его в качестве вторичного сырья [11]. Такой способ позволяет повысить эффективность очистки окрасочной камеры, вторично использовать растворители и улучшить экологию.

Так же для очистки удаляемого воздуха может использоваться устройство, включающее механический фильтр, источник УФ-облучения, металлические электростатический и фотокаталитический фильтры, осадитель электростатического фильтра из диэлектрического материала, адсорбционно-каталитический фильтр, сорбционный фильтр, осадитель электростатического фильтра. Заявляемое техническое решение

очищает воздух круглосуточно в присутствии людей и не является источником ультрафиолетового излучения, озона, атомарного кислорода и т.д. Кроме того, данное техническое решение имеет компактную конструкцию, обладающую повышенной эффективностью стерилизации и фильтрации воздуха или газа и снижающую уровень образования озона[12].

Существует множество различных способов очистки удаляемого воздуха покрасочных цехов. В зависимости от типа краски, планировки цеха и других технологических особенностей можно спроектировать комплексное решение по защите воздушного бассейна и очистке газо-воздушных выбросов в атмосферу, а также обеспечить нормальные условия труда на производстве.

### **Библиографический список**

1. Фиалковская Т.А. Вентиляция при окраске изделий. М.: «Машиностроение», 1978г. 180с.
2. Башкиров В.Н., Сафин Р.Г. Окрасочная камера// Научно-технический центр по разработке технологий и оборудования. (Дата обращения: 05.04.1999г.)
3. Гончаров А.В.; Тихонов Б.А. Модульная окрасочная вентилируемая камера// Патент Российской Федерации № 2189534. (Дата обращения: 09.11.2000г.)
4. Инструкция по охране труда для маляра (Утверждена Приказом Министерства транспорта Российской Федерации от 15 сентября 1997 г. N 105)
5. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением N 1)
6. Ильина Т.Н., Жилина С.С. Системы вентиляции и очистки воздуха в покрасочных цехах машиностроительных предприятий. // Инновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей среды: сб. докл. Междунар. Науч.-техн. конф., Алушта, 4-8 июня, 2018г. Часть 2, С.103-107.
7. Ильина Т.Н., Бельмаз Д.Н. Анализ и способы утилизации вторичных энергоресурсов нефтеперерабатывающего предприятия. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. №3. С. 170-173.
8. Ильина Т.Н., Бельмаз Д.Н. Способы использования сбросного тепла от установок первичной переработки нефти // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2013. №5. С. 198-202.
9. Сериков С.В., Ильина Т.Н. Утилизация тепла уходящих газов котельной установки в системе воздушного отопления// Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2013. №4. С. 53-55.
10. Брайнес А.С., Боднар В.С. Устройство очистки воздуха// Патент Российской Федерации № 2088315 (Дата обращения: 03.03.1995г.)
11. Тархов А.Б., Тархова Л.В. Способ очистки воздуха окрасочной камеры // Патент Российской Федерации № 2222367 (Дата обращения: 21.10.2002г.)

12. Макаров А.А. Устройство очистки воздуха// Патент Российской Федерации № 2480244 (Дата обращения: 30.05.2011г.)

**УДК 504.05**

**Искинова И.А., магистрант,  
Воронина В.В., бакалавр,  
Извекова Т.В., канд.хим.наук, доц.,  
Гущин А.А., канд.хим.наук, доц.,  
Кобелева Н.А., ст. пред.  
(ФГБОУ ВО ИГХТУ, г. Иваново, Россия)**

## **КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРИРОДНЫХ ВОДАХ**

*В работе приводятся результаты измерений содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в поверхностных природных водах (река Увось) на территории г. Иваново. Полученные данные позволили оценить суммарные концентрации ПАУ в воде р. Увось, которые варьируются в диапазоне 203,2 – 1482,4 нг/л. Установлено, что уровень загрязнения исследуемой реки ПАУ выше среднего, который по глобальной шкале загрязнений для объектов водной среды составляет ~ 259 нг/л.*

*Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, мониторинг, вода.*

К одним из приоритетных загрязнителей окружающей среды относятся полициклические ароматические углеводороды (ПАУ).

Необходимость контроля этих соединений связана не только с их неизбежным масштабным поступлением в окружающую среду и, как следствие, повсеместным присутствием, но и с их высокой токсичностью. Некоторые из многочисленных ПАУ являются доказанными канцерогенами, мутагенами и тератогенами. В США в список веществ, приоритетных для контроля, включены 16 ПАУ, в Европе – 6 [1], а в России лишь один – бенз(а)пирен.

ПАУ образуются главным образом при процессах неполного сгорания в природных и антропогенных источниках. Природные источники – это лесные пожары, извержения вулканов, преобразования биогенных отложений. Антропогенные источники включают в себя автомобильные выбросы, продукты сжигания угля, дров, газа, нефти, бытовых и промышленных отходов и т.п. [1].

Поступая преимущественно в атмосферу, ПАУ попадают в водную среду в результате оседания твердых частиц, через осадки, а также прямой диффузией из воздуха в поверхностные воды, нанося вред эко-

системам. Поверхностные и подземные воды являются источниками питьевого водоснабжения, и присутствие высокотоксичных соединений в воде может быть причиной неблагоприятных последствий для здоровья населения. Поэтому осуществление контроля содержания ПАУ в водных объектах является одной из приоритетных задач.

В данной работе объектом исследования являлась река Уводь, протекающая по территории г. Иваново. Образцы воды отбирались в апреле 2018 г. сразу после таяния льда на поверхности реки. Пробы фильтровали и экстрагировали в ультразвуковой ванне при комнатной температуре н-гексаном, полученный экстракт выпаривали и сухой остаток растворяли в ацетонитриле. Полученные растворы анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием анализатора жидкости ФЛЮОРАТ-02М в качестве флуориметрического детектора с колонкой, заполненной обращенно-фазовым сорбентом «Kromasil C18» [2]. Карта пробоотбора представлена на рис. 1.

Результаты контроля уровня загрязнения ПАУ воды р. Уводь приведены в табл. 1. В состав обнаруженных ПАУ входили следующие соединения:

- нафталин (Nap) – 2 ароматических кольца;
- флуорен (Fle), фенантрен (Phe), антрацен (Ant) – 3 ароматических кольца;
- флуорантен (Flu), пирен (Pyr), хризен (Chr) – 4;
- бенз[к]флуорантен (BkF), бенз[б]флуорантен (BbF), бенз[а]пирен (BaP), дибенз[а, h]антрацен (DBA) – 5;
- бенз[ghi]перилен (BghiP) - 6.

Концентрации  $\Sigma$  ПАУ варьировались в диапазоне от единиц до сотен нг/л (табл. 1), среднее значение уровня загрязнения воды составляет 653,2 нг/л.

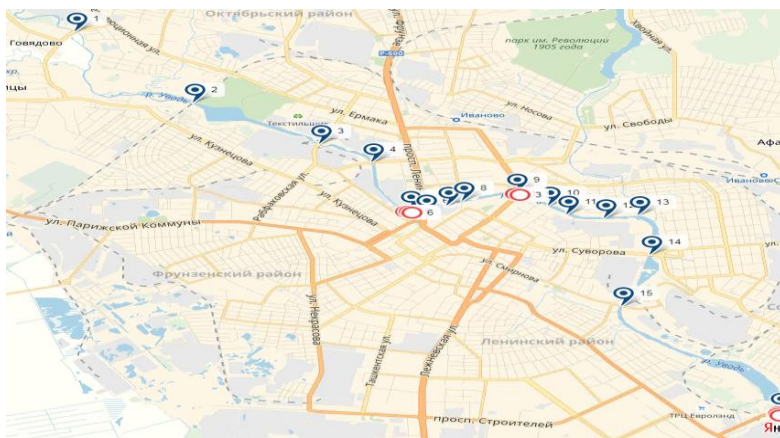


Рис. 1. Точки пробоотбора воды р. Увдь.

*Таблица 1*

Результаты контроля содержания ПАУ в пробах в р. Увдь, нг/л

Точки пробоотбора*	Сумма ПАУ	Бенз(а)пирен
1	968,3	0,2
2	728,0	0,2
3	203,2	0,2
4	393,5	1,04
5	508,4	0,80
6	240,8	0,92
7	436,0	0,84
8	456,0	0,56
9	1482,4	12,80
10	1048,9	4,88
11	688,1	2,64
12	1012,3	3,40
13	954,1	3,32
14	682,6	3,00
15	332,5	1,08
16	315,4	0,2

\* - номера точек пробоотбора приняты в соответствии с рис. 1.

Таблица 2

Уровень загрязнения бенз(а)пиреном р. Уводь г. Иваново, нг/л

Содержание БП	ПДК в воде	Фоновое содержание
0,56÷12,8	10	0,2

Уровень загрязнения ПАУ р. Уводь в среднем аналогичен рекам Санкт-Петербурга (среднее значение концентрации ПАУ составляет 450 нг/л) [3], а в соответствии с глобальной шкалой загрязнения ПАУ объектов водной среды в 2,5 раза выше среднего уровня, установленного для водных объектов (~259 нг/л) [4].

Максимальные концентрации суммы ПАУ (1482,4 нг/л) наблюдались в пробах воды, отобранных в центральной части города, однако ниже по течению (на расстоянии 0,5 км и 0,8 км) наблюдается тенденция к снижению концентрации (1048,9 и 688,1 нг/л соответственно). Данный факт может быть связан с источниками поступления ПАУ в водный объект – именно в центральной части города наблюдается интенсивное движение автотранспорта, и следствием этого является высокий уровень загрязнения снежного покрова, таяние которого и приводит к максимальным концентрациям загрязнителей в природных водах. Наиболее благоприятная обстановка для экосистем р. Уводь наблюдается в северной части города, за счет небольшого количества возможных источников поступления.

Анализируя компонентный состав смеси ПАУ, можно сделать вывод, что повсеместно доминирует антрацен (вклад в  $\Sigma$  ПАУ составляет 55-85%), что обусловлено смывом нефтепродуктов в реку (основной канал поступления легких ПАУ – петрогенный).

Сравнительно велико содержание пирена (25 – 40%). В то же время низкой долей в смеси ПАУ характеризуется 1,2,5,6-дибензантрацен (~0,1%)

Такое соотношение ПАУ указывает на приоритет техногенных источников их поступления в водные объекты. Относительное содержание индивидуальных веществ в осадках достаточно стабильно для всех точек. Общий концентрационный ряд ПАУ (по снижению содержания индивидуального компонента в воде р. Уводь) можно представить следующей последовательностью:

Ant>Pyr>Flu>Phe>Fle>BbF>BaP>Nap>BkF>Chr>1,2,5,6 ДБА>BgHiP

Таким образом, можно предположить, что именно локальные источники ответственны за формирование качества воды в р. Уводь, что подтверждают результаты ранее проведенных исследований по оценке уровня загрязнения снежного покрова г. Иваново [5].

*Авторы данной работы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 18-08-01239).*

### **Библиографический список**

1. McGowin A.E. Polycyclic aromatic hydrocarbons // *Chromatographic Analysis of the Environment*. [Текст]: / А.Е. McGowin // L.M.L. Nollet. 2006. P. 556–616.
2. Методика выполнения измерений массовой концентрации полициклических ароматических углеводородов в питьевых и природных водах методом ВЖХ. [Текст]: ПНД Ф 14.2:4.70-96.М., 1996.
3. Митрофанова Е.С. Геоэкологическая оценка загрязнения рек и каналов Санкт-Петербурга полициклическими ароматическими углеводородами. [Текст]: автореф. дис... канд. геогр. наук. – Санкт-Петербург: СПбГУ, 2016. – 135 с.
4. Wang J.Z., Zhu C.Z., Chen N.H. PAHs in the Chinese environment: levels, inventory mass, source and toxic potency assessment. *Environ. Sci. Process Impacts*, 2013. Vol. 15 (6). P. 1104–1112.
5. Izvekova T.V., Kobeleva N.A., Gushchin A.A., Gerasimova M.S., Grinevich V.I. Влияние бенз(а)пирена на качество окружающей среды и здоровья населения (например, г. Иваново). *ХИХТ*. 2018. № 61. С. 144–152. доступно на: <http://journals.isuct.ru/ctj/article/view/675>.

**УДК 597.2/.5(262.5)**

<sup>1, 2</sup> Кузьмина Н.С., канд. биол. наук, с. н. с.,

<sup>2</sup> Зозуль А.Ю., учащаяся

(1 - ФГБУН Институт морских биологических исследований им. А.О. Ковалевского РАН, г. Севастополь, Россия;

2 – ГБОУ ДО Центр эколого-натуралистического творчества учащейся молодежи, г. Севастополь, Россия)

## **МОРФОФИЗИОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЖАБР ЧЕРНОМОРСКИХ РЫБ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ СОСТОЯНИЯ ПРИБРЕЖНОЙ ИХТИОФАУНЫ**

*Приведены сведения о зависимостях индекса и объема жабр от возраста, пола и районов отлова массовых прибрежных видов рыб. Только у оседлого вида, черноморской скорпены (ерша), изученные морфофизиологические индексы были выше у рыб из более загрязненной акватории и зависели от возраста.*

*Ключевые слова:* черноморские рыбы, морфофизиологические индексы, спикара, ставрида, скорпена, жабры, пол, возраст, загрязнение.

**Введение.** Черноморские рыбы достаточно хорошо изучены ихтиологами в разные периоды времени. Основное внимание ранее уделялось анализу видового состава рыб [1], а также здоровью особей [2]. В этом отношении исследования изменения веса органов в зависимости

от влияния на них естественных и антропогенных факторов актуально. Так, например, уже описаны закономерности изменения массы селезенки, печени, сердца некоторых прибрежных видов рыб Черного моря [2 - 4]. Следовательно, в то время как индексы многих внутренних органов черноморских рыб довольно хорошо изучены, индекс жабр почти не исследовался, хотя данные об информативности анализа веса этого органа имеются [5 - 7].

Подход к анализу жабр (форма, размеры и строение) относится к области функциональной морфологии, направлении, которое на обитателях Черного моря было начато Алеевым Ю.Г. и Мордвиновым Ю.Е. [8]. Позже были проведены исследования удельной поверхности жабр, в том числе на черноморских рыбах[9].

Целью данной научной работы является изучение показателей жабр массовых видов черноморских рыб. В соответствии с данной целью были поставлены такие задачи:

- установить зависимость индекса и объема жабр от пола и возраста у черноморской ставриды, спикары, морского ерша;
- показать зависимость индекса и объема жабр от места обитания (уровня загрязненности бухт) спикары и скорпены.

**Материалы и методы.** Объектами исследований служили черноморская ставрида *Trachurus mediterraeus*, спикара *Spicara flexuosa*, морской ерш *Scorpaenaporcus*. Оценку состояния жабр рыб проводили на особях, отловленных в бухтах г. Севастополя: б. Карантинная, б. Александровская (входит в состав Большой Севастопольской бухты), б. Балаклавская, б. Стрелецкая с помощью донных ловушек в 2017-2018 годах. Биоанализ рыб включал определение размеров, пола, возраста рыб по методам, описанным ранее [10 - 12]. Возраст рыб определяли по чешуе у спикары и по отолитам у ставриды и ерша. После полного биологического анализа извлекали жабры, взвешивали их, а потом рассчитывали индекс жабр по формуле:  $\text{вес жабр} \cdot 100\% / \text{вес тушки} (\%)$ . Измеряли объем органа, помещая в мерный цилиндр с фиксацией изменения уровня жидкости. Результаты измерения показателей жабр обрабатывали статистически. Все расчеты изучаемых параметров проводили с помощью стандартной программы «EXCEL». Экологическая характеристика районов отлова приведена ранее [2].

**Результаты и обсуждение.** В процессе изучения указанных морфофизиологических индексов спикары обнаружили, что объем жабр у самцов достоверно выше, чем у самок, а в показаниях индекса жабр достоверных отличий нет (рис. 1), что согласуется с результатами работы по лещу [7], по ершу из Ладожского озера [5], полосатой крупно-



чешуйной кефали *Liza macrolepis*, сому ариус *Arius gogora*, мохарре *Gerres oyena*, красноухом летрине *Lethrinus lentjan* [13].

Было отмечено, что значения объема и индекса жабр у *Spicara flexuosa* повышались с возрастом, однако величины параметров отличались слабо у предыдущей возрастной группы по отношению к последующей (рис. 2). Сходные результаты были получены при исследовании веса жабр ерша из Онежского озера, что авторы связывали с изменением активности вида из-за изменения способа охоты по мере взросления особей [5].

Установлено, что объем жабр у спикары в Балаклавской бухте ниже, чем в более загрязненной акватории; четких различий в индексе жабр не было выявлено (табл. 1).

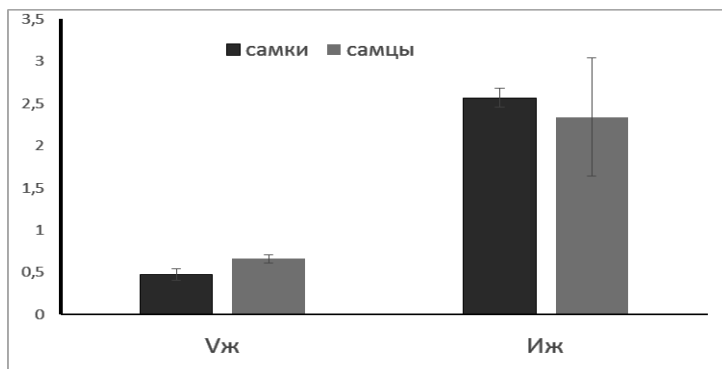


Рис. 1. Объем и индекс жабр у самок и самцов спикары.

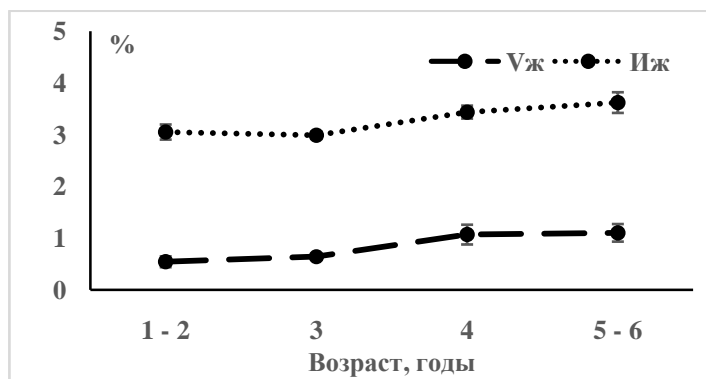


Рис. 2. Зависимость объема и индекса жабр от возраста спикары.

Таблица 1

Объем и индекс жабр спикары, отловленной в разных бухтах ( $M \pm m$ )

показатель бухта	возраст, годы		возраст, годы	
	1-3		4-6	
	Vж, см <sup>3</sup>	Иж, %	Vж, см <sup>3</sup>	Иж, %
Балаклавская	0,56±0,04	2,42±0,08	0,7±0,13	2,28±0,16
Матюшенко, Стрелецкая	0,78±0,14	2,31±0,04	1,41±0,18	2,58±0,14

Индекс и объем жабр у самцов и самок ставриды схожи (табл. 2).

Установлено, что у ставриды нет достоверных отличий в величинах индекса жабр у рыб разного возраста. Однако, объем жабр увеличивается у особей с 1 по 5 год жизни (рис. 3).

Таблица 2

Показатели жабр черноморской ставриды разного пола

параметр	пол	
	самки	самцы
индекс жабр, %	3,95±0,4	3,91±0,019
объем жабр, см <sup>3</sup>	0,77±0,008	0,71±0,003

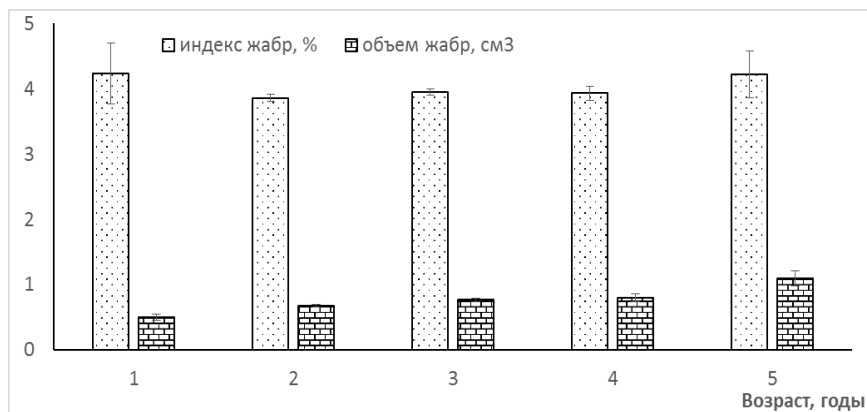


Рис. 3. Показатели жабр черноморской ставриды разного возраста

Другими исследователями было отмечено, что у судака четких отличий в индексе жабр в зависимости от возраста нет, хотя у двух до

трех лет этот параметр увеличивался [14]. Такие же неоднозначные данные справедливы по отношению к ряду рыб из Красного моря, побережья Йемена [13], а на примере леща показано, что ИЖ даже снижался с возрастом [7].

В ходе анализа установлено, что как у самок, так и у самцов из Севастопольской бухты индекс жабр скорпены почти в десять раз больше, чем в других исследованных бухтах (табл.3). Такая же закономерность установлена по показателю объема жабр, но только для самцов; у самок этот параметр близок у рыб из трех акваторий.

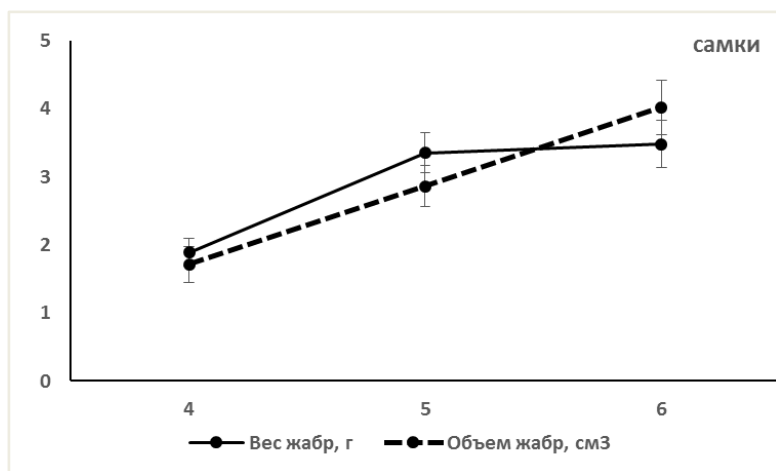
Роль жабр в качестве биоиндикатора не вызывает сомнений – у карасей и леща из загрязненных водоемов наблюдается увеличение индекса жабр, достоверно отличающихся от такового у рыб из экологически чистых водоемов [6, 7, 15]. Аналогичные результаты отмечены для полосатой крупночешуйной кефали, сома ариус, мохарры и красноухого летрина из загрязненных акваторий Красного моря [13]. Тот факт, что у спинкары такого эффекта мы не наблюдали, вероятно, связан с высокой подвижностью и миграциями вида [1, 16].

На примере Стрелецкой бухты можно констатировать, что показатели индекса и объема жабр у самок всех возрастных групп больше, чем у самцов.

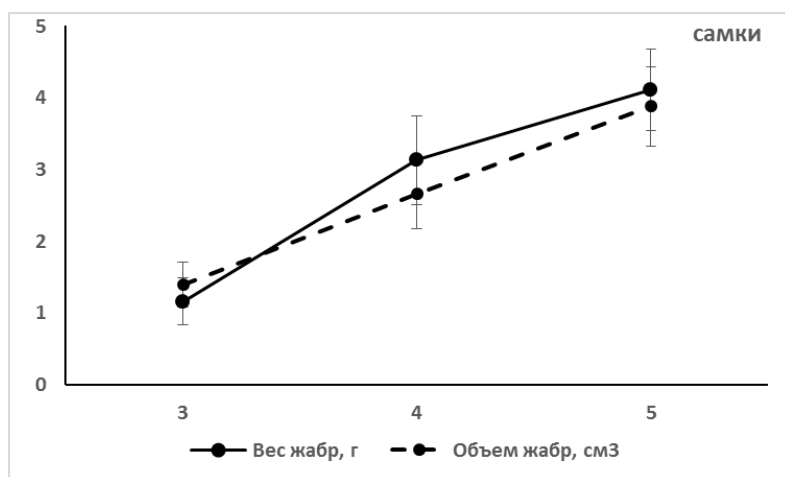
*Таблица 3*

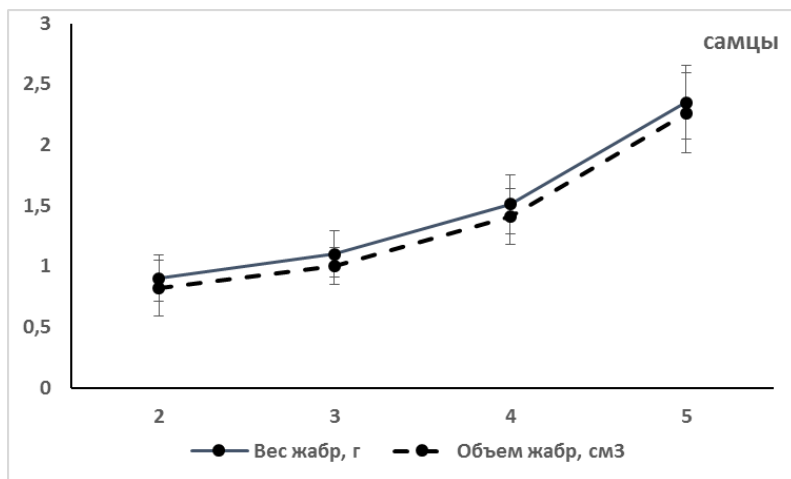
Объем и индекс жабр морского ерша, отловленного в разных бухтах  
( $M \pm m$ )

параметр	пол		примечание	бухта
	самки	самцы		
индекс жабр, %	45,6 $\pm$ 23,1	31,8 $\pm$ 20,07	5-6 лет (♀) 4-7 лет (♂)	Севастопольская
объем жабр, см <sup>3</sup>	3,39 $\pm$ 0,26	2,4 $\pm$ 0,35		
индекс жабр, %	4,19 $\pm$ 0,11	–	4-6 лет (♀)	Балаклавская
объем жабр, см <sup>3</sup>	2,63 $\pm$ 0,30	–		
индекс жабр, %	4,75 $\pm$ 0,13	4,79 $\pm$ 0,4	4-6 лет (♀)	Стрелецкая
объем жабр, см <sup>3</sup>	3,42 $\pm$ 0,4	1,88 $\pm$ 0,18		



бухта Севастопольская





бухта Стрелецкая

Рис. 4. Вес и объем жабр самок скорпены разного возраста из Севастопольской бухты.

Показано, что чем старше *Scorpaenaporcus*, тем больше величины изученных параметров (как у самок, так и у самцов) (рис. 4).

Таким образом, у ставриды индекс и объем жабр у рыб разного пола схожи; у спикары эти показатели выше у самцов, в то время как у ерша - наоборот.

У пелагической ставриды показатели объема и индекса жабр не отличаются у особей разного возраста; у придонно-пелагического вида, спикары, данные параметры слабо зависят от возраста; а у ерша показатели с возрастом повышаются. У оседлого вида, черноморской скорпены, изученные морфофизиологические индексы были выше у рыб из более загрязненной акватории, в то время как у вида-мигранта, спикары, вес и объем жабр не зависели от района отлова.

### Библиографический список

1. Болтачев А.Р., Карпова Е.П. Морские рыбы Крымского полуострова. – Симферополь: Бизнес-Информ, 2012. 224 с.
2. Экотоксикологические исследования прибрежной черноморской ихтиофауны в районе Севастополя. М.: Изд. ГЕОС, 2016. - 360 с.
3. Болгарев Д. В., Кузьмина Н.С. Индекс сердца некоторых прибрежных видов черноморских рыб // Современные проблемы и перспективы развития рыбохозяйственного комплекса: Мат-лы V научно-практ. конф. молодых уче-

ных с междунар. участием / под ред.: М. В. Сытовой, И. И. Гордеева, К. А. Жуковой. М.: Изд-во ВНИРО, 2017. С. 41-46.

4. Кузьмина Н. С. Видовые, сезонные, половые отличия индекса селезенки некоторых видов черноморских рыб и его подверженность антропогенному фактору // Вестник зоологии. 2008. Т. 42, № 2. С. 135-142.

5. Дзюбук И.М., Клюкина Е.А. Морфофизиологические исследования ерша Лахтинской губы Онежского озера. // Современные проблемы физиологии и биохимии водных организмов: Мат-лы III Междунар. конф. с элементами школы для молодых ученых, асп. и студ., 22 – 26 июня 2010 г. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2010. С. 46-48.

6. Романова Е.М., Спирина Е.В. Морфофизиологические адаптации *Carassius auratus gibelio* Bloch. в биоиндикации состояния пресноводных экосистем // Вестник УГСХА. 2010. №2(12). С. 31-36.

7. Шайдуллина Ж. М. Сезонная и возрастная динамика морфофизиологических показателей леща реки Урал // Автореф. на соискание степени кан.биол. наук по специальности 03.00.10 «Ихтиология». Астрахань. 2009. 24 с.

8. Алеев Ю. Г., Мордвинов Ю.Е. Исследование функциональной морфологии нектонных животных // Проблемы морской биологии. Киев, 1971. С. 240-246.

9. Бондаренко Л.В., Кузьмина Н.С. О степени развития дыхательной поверхности жабр у рыб, относящихся к разным экологическим группам // Рыбное хозяйство Украины. 2006. № 5/6 (46, 47). С. 52 – 54.

10. Анисимова И.М., Лавровский В.В. Ихтиология. Высшая школа. 1983 г. 225 с.

11. Правдин И.Ф. Руководство по изучению рыб. М.: Изд. Пищ. пром., 1966. 376 с.

12. Шварц С.С. Метод морфофизиологических индикаторов в экологии наземных позвоночных // Тр. Ин-та экологии растений и животных. 1968. Вып. 58. 386 с.

13. Аль-Бурай Ахмед Мохаммед Морфофизиологические реакции рыб Красного моря как индикаторы экологического состояния среды // Автореф. диссертации на соискание ученой степени к.б.н. по специальности 03.02.08 – экология. 2013. 24 с.

14. Хрусталева Е.И., Курапова Т.М., Молчанова К.А. Возрастные изменения морфофизиологических показателей у судака первой генерации при выращивании в условиях замкнутого водообеспечения // Вестник Оренбургского государственного университета. 2016. № 12(200). С. 85-91.

15. Спирина Е.В. Морфофизиологический гомеостаз *Carassius auratus gibelio* Bloch // Проблемы региональной экологии. 2011. – <http://naukarus.com/morfofizilogicheskij-gomeostaz-carassius-auratus-gibelio-bloch>

16. Световидов А.Н. Рыбы Черного моря. М.: «Наука», 1964. 550 с.

Работа выполнена: по госбюджетной теме "Молисмологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем" (№ 0828-2019-0006) (регистрационный номер НИОКТР: АААА-А18-118020890090-2).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ГРИБНИЦЫ В ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

*Для очистки природных и сточных вод использовали побочные продукты промышленных производств, в частности, отход выращивания вешенки, содержащий лузгу подсолнечника в качестве субстрата, на котором отработанный мицелий гриба. Установлено, что модификация сорбента повышает его адсорбционную способность. Адсорбентом лучше поглощается ион  $\text{Cu}^{2+}$  по сравнению с извлекаемыми железом(III) и  $\text{MnO}_4^-$ .*

*Ключевые слова: адсорбция, отход выращивания вешенки, модификация, адсорбционная способность.*

В ряде регионов единственным источником пресной воды являются подземные воды. Раньше они были наиболее чистыми. Но в настоящее время в результате антропогенной деятельности человека многие источники подземной воды также подвергаются негативному влиянию. Часто это загрязнение настолько велико, что вода из них стала опасной для питья. Человек потребляет на свои нужды гигантское количество пресной воды. Главными ее потребителями являются промышленность и сельское хозяйство. Наиболее водозатратные отрасли промышленности – горнодобывающая, сталелитейная, химическая, нефтехимическая, целлюлозно-бумажная и пищевая. На них может уходить до 70% всей воды, затрачиваемой на промышленность. Основным потребитель пресной воды – сельское хозяйство: на общие нужды уходит 60-80% всей пресной воды [1].

В данный момент недостаток пресных вод испытывают не только территории, в которых не хватает водных ресурсов, но и многие регионы, еще недавно являвшиеся благополучными в этом плане. На сегодняшний день потребность в пресной воде не удовлетворяется у 20% городского и 75% сельского населения мира. Влияние человека на природные процессы действовало даже на крупные реки (например, на Волгу, Дон, Днепр), уменьшив объем переносимых водных масс (сток рек). Используемые в сельском хозяйстве водные объемы в основном расходуется на испарение и образование растительной биомассы и, в результате, не возвращается в водоемы. На данный момент в наиболее заселенных районах страны общий сток рек сократился на 8% , также у центральных рек таких, как Дон, Терек, Урал - на 11-20%.

Аральское море по сути, прекратило свое существование в связи с чрезмерным забором водных масс из рек Сырдарьи и Амударьи на орошение.

И без того ограниченные запасы пресной воды еще больше сокращаются в связи с их загрязнением. Основную опасность представляют собой сточные воды (промышленные, сельскохозяйственные и бытовые), поскольку основная часть использованной воды возвращается в водные объекты именно в виде сточных вод.

Поэтому поиски путей совершенствования существующих и разработка новых способов очистки природных и сточных вод являются актуальной задачей.

В данной работе для очистки природных и сточных вод использовали побочные продукты промышленных производств, в частности, отход выращивания вешенки. Лузга подсолнечника выступала субстратом, на котором были иммобилизованы споры гриба вешенки, поэтому используемый адсорбент содержал и отработанный мицелий гриба.

Отработанная грибница вместе с субстратом была в дальнейшем использована в качестве адсорбента для улавливания ионов переходных металлов. Так как в состав данного адсорбента входят аминокислоты, гидроксильные и карбоксильные группы, то возможна реализация хемосорбционных процессов по механизму комплексообразования [2].

Для подавления микробиологических процессов в отходе грибницы адсорбенты подвергали модификации.

В качестве сорбентов использовались три вида сорбционных материалов на основе отхода выращивания вешенки: 1 – отход после обработки 0,1 н раствором гидроксида натрия, 2 – высушенные отходы производства вешенки, 3 – отход, прошедшая только этап измельчения. Температурная обработка сорбента позволяет ингибировать развитие грибов.

Таким образом, отработанный субстрат лузги с наличием мицелия гриба может являться высокоэффективным адсорбентом для концентрирования ионов тяжелых металлов из сложных технологических растворов и отработанных сточных вод, в том числе и гальванических.

При изучении адсорбции меди(II), в качестве исходного раствора использовался раствор с концентрацией ионов  $\text{Cu}^{2+}$  500 мг/л. Для проведения процесса очистки использовались соотношение сорбента к раствору – 1 г на 100 мл. Процесс сорбции проводился в статическом режиме. Эффективность процесса оценивалась путем фотоколориметрического метода анализа. Изотермы адсорбции приведены на рис. 1.



Полученные изотермы адсорбции указывают на протекание мономолекулярной адсорбции.

Как и следовало ожидать, щелочная обработка отхода увеличила адсорбционную способность отхода по сравнению с термообработанным. Сорбционная емкость по  $\text{Cu}^{2+}$  сырого измельченного адсорбента ниже, чем у других исследованных материалов из-за наличия большого количества балластных веществ в материале, затрудненному доступу ионов к хемосорбенту.

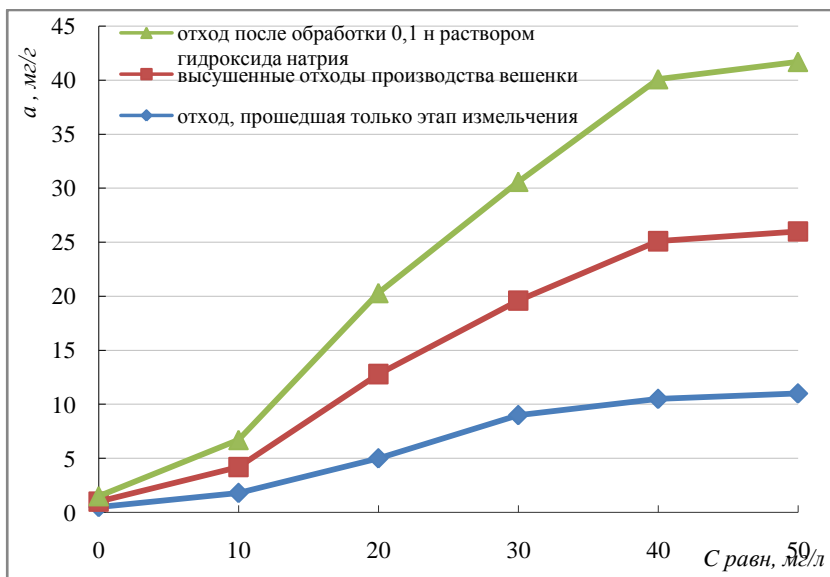


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов  $\text{Cu}(\text{II})$  сорбентами на основе отхода выращивания вешенки.

Таким образом, модификация адсорбента оправдана, так как увеличивает поглонительную способность по отношению к иону меди(II).

Следующим ионом, адсорбция которого представляла интерес, явился  $\text{Fe}^{3+}$ . Для определения адсорбционной способности отхода также были построены изотермы адсорбции (рис. 2).

Анализ адсорбции железа(III) показал, что все исследованные типы адсорбентов обладают меньшим сродством по отношению к извлекаемому компоненту в сравнение с ионом меди(II). Величина максимальной адсорбции находится в диапазоне от 15 до 26  $\text{мг/г}$  адсорбента.

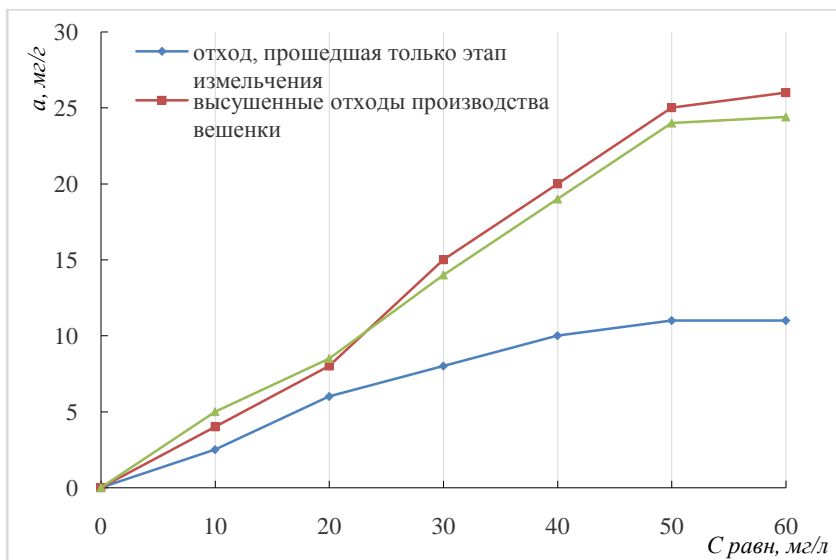


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов Fe(III).

Более низкая величина адсорбции может быть связана с иными химическими свойствами железа. Являясь амфотерным металлом, железо способно образовывать гидроксиды, что снижает его способность поглощаться адсорбентом.

Далее был изучен процесс адсорбции марганца (VII). Изотермы адсорбции приведены на рис. 3.

Согласно приведенным данным (рис. 3), модификация адсорбента незначительно изменяет адсорбционную способность изучаемых материалов по отношению к перманганат-иону. Являясь анионом, марганец требует наличия в структуре адсорбента либо катионных составляющих, либо восстановителей. Предположительно, в процессе поглощения, адсорбенты проявляют свойства редокситов, т.е. при адсорбции происходит восстановление перманганата до  $Mn^{2+}$ , причем модификация адсорбента не влияет на состояние этих групп, так как величина адсорбции для всех типов исследованных адсорбентов значительно не изменяется.

Таким образом, адсорбенты на основе отхода выращивания вешенки проявляют адсорбционную активность по отношению к ионам переходных металлов. Значения величин предельной адсорбции представлены в табл. 1.

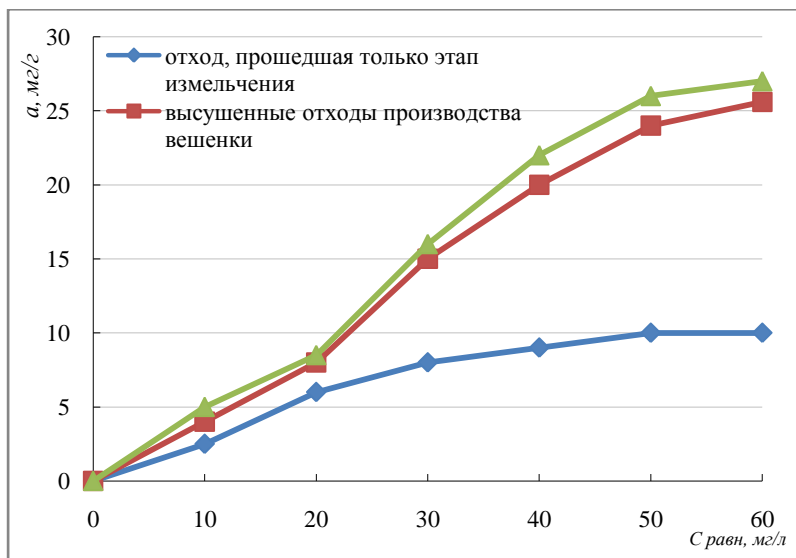


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов  $MnO_4^-$ .

Таблица 1

Сорбционная активность исследуемых сорбентов по отношению к переходным металлам

№ п/п	Вид сорбента	Адсорбционная способность, мг/г		
		Cu(II)	Fe(III)	Mn(VII)
1	Отход после обработки 0,1 н раствором гидроксида натрия	42	25	27
2	Высушенный отход производства вешенки	26	27	26
3	Отход, прошедшая только этап измельчения	11	11	10

Полученные сорбенты имеют достаточно высокие сорбционные характеристики по отношению к ионам тяжелых металлов. Применение таких материалов в промышленности может в несколько раз снизить расходы на оснащение установок для очистки природных вод. Немаловажным экономическим фактором является и то, что сырьем, используемым для таких высокоэффективных адсорбентов, служат растительные отходы сельскохозяйственных производств. Это одновре-

менно позволяет связать проблему их утилизации с улучшением экологического состояния водных ресурсов. Отработанные сорбенты в дальнейшем могут использоваться, например, в качестве инертного наполнителя в дорожном строительстве. Впоследствии для оценки действия предложенных материалов предстоит выявить их сорбционные свойства к ионам кадмия, свинца, ртути, фенольным соединениям, углеводородам, а также энтеросорбционную способность к ксенобиотикам.

Исследования сорбционной способности материалов, полученных на основе растительных отходов, показали, что наибольшей эффективностью обладает сорбент, полученный обработкой отхода раствором щелочи, вероятно в силу того, что при основной модификации происходит перезарядка и изменение состояния активных центров, что ведет к увеличению доступности активных групп сорбционного материала по отношению к ионам металлов.

Полученные результаты позволяют сделать выводы о перспективности работы над получением сорбентов на основе отходов выращивания грибов. При наличии производства вешенки может быть предложена комплексная переработка отходов грибоводства с получением адсорбентов.

#### **Библиографический список**

1. Использование воды в сельском хозяйстве. Режим доступа: URL.: <http://vodopad-lednik.ru/stati/229-ispolzovanie-vody-v-selskom-khozyajstve.html/> Дата обращения 15.05.2019.
2. Убаськина Ю.А., Коростелева Ю.А. Адсорбция катионов и анионов органических соединений на поверхности диатомита // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. № 10. С. 172-178.

**УДК 504.064.38**

**Литвинова Т.А., канд. техн. наук,  
Косулина Т.П., д-р хим. наук, с.н.с.**  
*(ФГБОУ ВО Кубанский государственный технологический  
университет, г. Краснодар, Россия)*

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ОТХОДАХ И ИХ ЭМИССИИ В ВОДНУЮ СРЕДУ МЕТОДОМ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДЕНСИТОМЕТРА SORBFIL**

*Разработаны методики разделения, идентификации и определения нефтяных компонентов в отходах и водных вытяжках методом количественной*

*тонкослойной хроматографии с применением денситометра Sorbfil, отличающиеся быстротой, универсальностью, точностью и простотой в работе*

*Ключевые слова: экологический мониторинг, нефтесодержащие отходы, нефтяные компоненты, нефтепродукты, смолы, асфальтены, экстракция, экологическая опасность отходов, эмиссия загрязняющих веществ, количественная тонкослойная хроматография, денситометр, аппликатор автоматический, осветительная камера, видеоизображение пластины, хроматограмма, программа расчета параметров хроматографии.*

Анализируя проблему воздействия объектов размещения отходов на окружающую среду, следует отметить, что подавляющее их большинство не отвечает современным санитарным и экологическим требованиям. Лишь на единичных объектах осуществляется качественный экологический мониторинг состояния атмосферного воздуха, подземных вод и почвы. Контролируют те загрязнители, которые могут оказывать негативное воздействие на окружающую среду, выделяемые как самими отходами, так и техникой, осуществляющей работы по размещению отходов. В связи с этим для получения достоверной информации необходимо иметь достаточно полные сведения о составе отходов. Кроме того, многие экотоксиканты не учитывают при определении класса опасности отходов. Отходы – сложные для анализа объекты. Перечень компонентов отхода и их количественное содержание берут из справочников [1, 2], либо устанавливают по составу исходного сырья и технологическим процессам его переработки или по результатам количественного химического состава. При этом в реестре методик ГСИ отсутствуют методы количественного химического определения состава отходов. Также отсутствует перечень методик пробоотбора, пробоподготовки и анализа количественного состава компонентов для жидких, вязких, твердых, шламообразных и других многофазовых, многокомпонентных отходов методами КХА. Для решения данной проблемы актуальным и своевременным является разработка оригинальных методик и углубленное исследование состава и структуры загрязняющих веществ в отходах для адекватной оценки их экологической опасности для окружающей среды.

Нефть и продукты ее переработки представляют собой сложную, непостоянную и разнообразную смесь компонентов, основными из которых являются углеводороды (алифатические, нафтеновые, ароматические) и окисленные гетероциклические соединения - смолы и асфальтены (смолистые компоненты). Многие компоненты нефти и нефтепродуктов обладают высокой токсичностью, а также проявляют мутагенные и канцерогенные свойства. Зачастую экологическая опас-

ность нефтесодержащих отходов оценивается по интегральному показателю – количеству нефтепродуктов без учета индивидуальных токсинов. В связи с этим обнаружение и идентификация экотоксикантов (1-4 класса опасности) позволит получить более полные данные о составе отходов для расширения номенклатуры загрязняющих веществ и учета их при определении класса опасности.

Для определения нефтепродуктов в объектах окружающей среды различной научно-технической и нормативно-аналитической документацией рекомендованы гравиметрический, ИК-спектроскопический, флуориметрический и газохроматографический методы анализа, которые в достаточной степени обеспечены в методическом, метрологическом и аппаратном плане.

Интерес представляет простой и доступный метод тонкослойной хроматографии, позволяющий контролировать загрязнение поверхностных и подземных вод, почв отходами, определять и обосновывать экологическую опасность отходов. Кроме того, при эмиссии загрязняющих веществ из нефтесодержащих отходов в водные объекты смолистые компоненты могут накапливаться в водной толще, а особенно в донных отложениях, и их доля в общей сумме нефтяных компонентов становится выше, чем в исходном продукте (50 % и более). В этом случае корректная оценка уровня нефтяного загрязнения водных объектов может быть получена лишь на основании учета всех основных компонентов нефти (углеводородов, смол и асфальтенов).

На кафедре технологии нефти и газа ФГБОУ ВО «КубГТУ» разработаны и апробированы оригинальные методики по анализу нефтесодержащих отходов с идентификацией состава нефтяных компонентов и оценке эмиссии загрязняющих веществ в водную среду [3, 4]. Методики основаны на количественной тонкослойной хроматографии с применением денситометра *Sorbfil* (рис. 1), в состав которого входят осветительная камера с программой «*Sorbfil TLC View*» (дневной свет, ультрафиолетовый, спектр излучения 254 и 365 нм), видеокамера цветная, блок ввода видеоизображения (внешний TV тюнер), аппликатор автоматический *Sorbfil* (АПА 2) для автоматизированного нанесения проб стандартных и исследуемых растворов в виде линий или точек на пластины (рис. 2, [5, 6]).

Денситометр позволяет обрабатывать изображение пластины в ультрафиолетовом свете с построением хроматограммы по отклонению яркости пятен от яркости фона пластины, нахождением пиков на этой кривой и расчетом их площади. Расчет хроматограммы осуществляется на базе ее цифрового видеоизображения.



Рис. 1. Состав денситометра Sorbfil.



а)



б)

Рис. 2. Приборы для количественной тонкослойной хроматографии с использованием денситометрии:

а) денситометр Sorbfil на базе осветительной камеры с программой «Sorbfil TLC View»; б) аппликатор автоматический Sorbfil (АПА 2).

Отличительными чертами денситометрии с использованием видео технологий являются: скорость расчетов, низкая стоимость расходных материалов, сохраненные в электронном виде хроматограммы могут быть использованы, в том числе и для расчетов, в любое время.

Современные видеотехнологии позволяют использовать только видимую область спектра. Ультрафиолетовая область спектра, подобно человеческому глазу, доступна косвенным образом: флюоресцирующие

вещества возбуждаются ультрафиолетовым светом и испускают свет в видимой области спектра вещества, поглощающие ультрафиолетовый свет, обнаруживаются благодаря гашению флюоресценции индикатора, входящего в состав слоя. Предназначенную для записи изображения и последующего расчета пластину ТСХ размером до 150x150 мм закрепляют на столике и помещают в осветительную камеру. Изображение хроматограммы на пластине, видимое в дневном или ультрафиолетовом свете, с помощью видеокамеры, закрепленной на осветительной камере, через блок ввода изображения передается на компьютер, записывается и затем обрабатывается оператором по программе Денситометр SORBFIL, версия 2.0.



Рис. 3. Количественная оценка с использованием денситометра Sorbfi.

С помощью денситометра проводятся два вида количественных расчетов: расчет ориентировочного содержания анализируемых веществ в смеси и расчет концентрации вещества в пробе (рис. 3).

Методика определения состава нефтяных компонентов в отходах методом количественной тонкослойной хроматографии с применением денситометра Sorbfi [3] позволяет выполнить измерения массовой доли углеводородов, смол и асфальтенов в пробах нефтесодержащих отходов. Метод основан на извлечении нефтяных компонентов из отходов экстракцией ацетоном и хлороформом, концентрировании и хроматографическом разделении экстракта в системе подвижных растворителей гексан - четыреххлористый углерод – ледяная уксусная



кислота. С помощью денситометра методом простой нормировки производится расчет содержания анализируемых веществ в смеси.

Методика определения эмиссии загрязняющих веществ из отходов нефтегазовой отрасли методом количественной тонкослойной хроматографии с применением денситометра Sorbfi [4] позволяет количественно установить массовую концентрацию нефтепродуктов в водных вытяжках из нефтесодержащих отходов. Диапазон измеряемых массовых концентраций углеводородов составляет от 0,05 до 20,0 мг/дм<sup>3</sup>. Метод определения концентрации нефтепродуктов заключается в выделении эмульгированных и растворенных нефтяных компонентов из водной вытяжки нефтесодержащих отходов экстракцией четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении нефтепродуктов от сопутствующих органических соединений других классов на колонке, заполненной оксидом алюминия, применении тонкослойной хроматографии и количественном определении нефтепродуктов с помощью денситометра методом абсолютной калибровки с внешним стандартом.

В работе осуществлена оценка экологической опасности нефтешламов из шламонакопителя. Для образца отхода проведена экстракция в аппарате Сокслета с применением в качестве растворителя хлористого метилена, а также последовательная экстракция ацетоном и хлористым метиленом. Исследования показали (рис. 4), что в пробах преобладают асфальтены (S=67,4%) и углеводороды (S=32,6%).

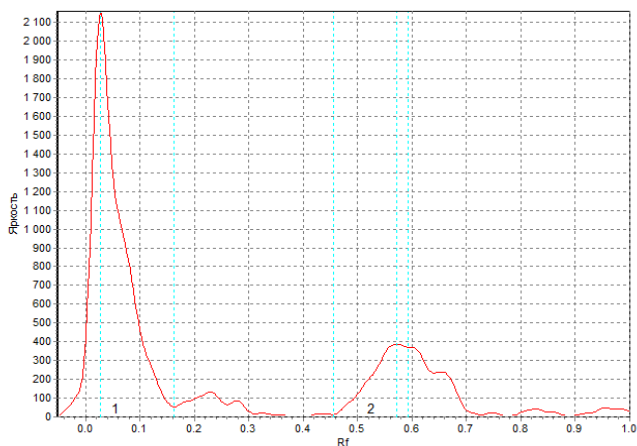


Рис. 4. Данные ТСХ по определению состава нефтепродуктов в нефтешламе.

Результаты определения эмиссии нефтепродуктов для нефтешламов представлены на рис. 5. В качестве стандарта использовали экстракт 3В из отхода в четыреххлористом углероде, очищенный от сопутствующих примесей на хроматографической колонке с оксидом алюминия.

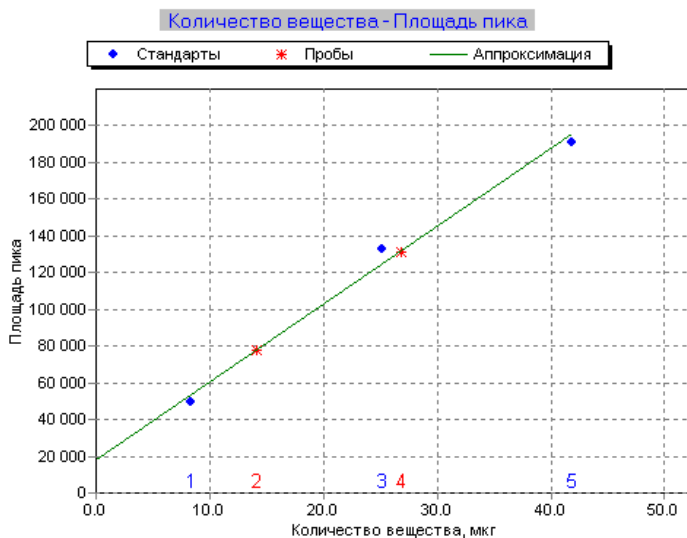


Рис. 5. Данные ТСХ по определению нефтепродуктов в водной вытяжке из нефтешлама.

Средняя концентрация нефтепродуктов, мигрирующих в водную среду из нефтешлама составила 3,35 мг/л, что примерно в 67 раз превышает ПДК по нефтепродуктам для водоемов рыбохозяйственного назначения. Масса загрязняющих веществ, вымывающихся в водную среду из 1 тонны НШ, - 17 г.

Разработанные методики определения состава нефтяных компонентов и их эмиссии в водную среду позволили быстро и надежно определить процентное содержание нефтепродуктов, смол и асфальтенов в нефтешламе и массовую концентрацию нефтепродуктов, мигрирующих в воду, а также могут быть применены для анализа нефтешламов различного состава и происхождения, в том числе нефтегрунта [7], а также продуктов их утилизации химическим методом [8] для оценки экологической безопасности и эффективности обезвреживания.

### Библиографический список

1. Кузьмин Р.С. Компонентный состав отходов. Часть 1: монография. Казань.: Дом печати, 2007. 156 с.
2. Компонентный состав отходов. Часть 2.: монография. Казань: Дом печати, 2009. 156 с.
3. Методика определения состава нефтяных компонентов в отходах методом количественной тонкослойной хроматографии с применением денситометра Сорбфил. Краснодар, 2013. 14 с.
4. Методика определения эмиссии загрязняющих веществ из отходов нефтегазовой отрасли методом количественной тонкослойной хроматографии с применением денситометра Сорбфил. Краснодар, 2013. 16 с.
5. Денситометр Sorbfil на базе осветительной камеры с программой «Sorbfil TLC View» <http://www.sorbfil.com/product/densitometr-sorbfil-na-baze-osvetitelnoj-k/> (дата обращения: 20.04.2019 г.).
6. Аппликатор автоматический Sorbfil (АПА 2) <http://www.sorbfil.com/product/applikator-avtomaticheskij-sorbfil-apa-2/> (дата обращения: 20.04.2019 г.).
7. Косулина Т.П., Литвинова Т.А., Якимчук И.Ф., Суслов М.Д., Блохин О.Н. Применение метода количественной тонкослойной хроматографии для определения нефтяных компонентов в почве при ликвидации загрязнений // Научные труды Кубанского государственного технологического университета. 2017. № 7. С. 193-200.
8. Косулина Т.П., Антониади Д.Г., Цокур О.С., Литвинова Т.А. Перспективные направления ликвидации загрязнения окружающей среды нефтесодержащими отходами на объектах нефтедобычи // Нефтяное хозяйство. 2017. № 11. С. 149-152.

**УДК535.37**

**Плотникова О.А., канд. хим. наук, доц.,  
Мельников А.Г., канд. физ.-мат. наук, доц.,  
Тихомирова Е.И., д-р биол. наук, проф.,  
Адылова А.Ж., студент  
(СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, Россия)**

### **ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

*Статья посвящена разработке оптимальных условий для сорбционного концентрирования и твердофазного люминесцентного определения полициклических ароматических углеводородов. Полученные результаты могут быть использованы для разработки высокочувствительного метода контроля содержания экотоксикантов в различных средах.*

*Ключевые слова: твердофазная люминесценция, полициклические ароматические углеводороды, пирен, сорбенты, сорбционное концентрирование, модифицирование матриц.*

Актуальность разработки эффективных методов контроля содержания опасных химических веществ определяется возрастающим антропогенным воздействием на окружающую среду. К одним из наиболее опасных загрязнителей относятся полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [1, 2]. Для определения этих веществ в различных средах чаще всего применяются хроматографические методы [3, 4], которые характеризуются длительностью и трудоемкостью пробоподготовки и дороговизной. Поэтому большой интерес представляет разработка более простых и чувствительных методов или улучшение существующих методов для определения экотоксикантов. Перспективными для этих целей является люминесцентный метод [5-7], позволяющий обнаруживать ПАУ на уровнях следовых концентраций благодаря люминесцентным свойствам этих соединений, и обеспечивает недорогой и быстрый метод анализа.

Иммобилизация люминофоров на твердых матрицах позволяет сочетать сорбционное концентрирование веществ с их последующим люминесцентным определением непосредственно в фазе сорбента, минуя этап десорбции вещества органическим растворителем, что повышает чувствительность анализа и воспроизводимость результатов [8-11].

Целью данной работы являлось разработке оптимальных условий для сорбционного концентрирования и твердофазного люминесцентного определения ПАУ на примере пирена.

Для экспериментальных исследований были взяты следующие виды матриц: целлюлозный сорбент (фильтровальная бумага), фильтрующие материалы на основе полипропилена и вискозы. Сорбция пирена осуществлялась из различных растворов: дистиллированной воды, растворителя Р-12 ОСЧ для хроматографии (смесь толуола, бутилацетата и ксилола) и 0.05 М водно-мицеллярного раствор (ВМР) анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) додецилсульфата натрия (ДСН). Сорбцию пирена на различные матрицы проводили в динамическом режиме в сорбционной колонке. Затем сорбент сушили 10 мин при температуре 60°C. После этого регистрировали спектры твердофазной люминесценции (ТФЛ) пирена, сорбированного на матрицы. Люминесцентные исследования (регистрацию флуоресценции) проводили на спектрометре LS 55 Perkin-Elmer (США) и спектрофлуориметре «Флуорат-02-Панорама» (Россия). Фотометрический анализ растворов проводился. Эффективности сорбции пирена из различных

растворов определялась спектрофотометрическим методом на двухлучевом сканирующем УФ-ВИД спектрофотометре ПромЭкоЛаб ПЭ-6100УФ (Россия).

Максимальная степень извлечения пирена из воды и растворителя Р-12 наблюдалась у гидрофобной полипропиленовой матрицы; из 0.05М ВМР ДСН – у вязкой матрицы, при этом у целлюлозной и вязкой матриц эффективность сорбции увеличилась при использовании ВМР, тогда как у полипропиленовой и полиэстерной синтетических матриц максимальная эффективность наблюдалась при сорбции пирена из растворителя Р-12. Экспериментально определено, что повысить эффективности сорбции пирена на исследуемые матрицы можно увеличив время сорбции и количество фильтрации одного и того же раствора через матрицы.

Следующим этапом работы было изучение ТФЛ пирена при сорбции из различных растворов. Экспериментально подтверждён факт возрастания интенсивности флуоресценции сорбированных веществ на твердых матрицах. Так интенсивность флуоресценции представителя ПАУ пирена на всех изученных матрицах выше, чем в растворах, из которых осуществлялась его сорбция. Это связано с потерей молекулами пирена подвижности при сорбции и увеличением вероятности излучательных люминесцентных переходов (флуоресценция) из первого синглетного возбужденного состояния в основное. Были получены спектры ТФЛ пирена при сорбции из различных растворов на изученные матрицы с учетом фоновых сигналов матриц. Наибольший сигнал ТФЛ пирена при этом получен на гидрофобных полипропиленовой и вязкой матрицах, что объясняется большей эффективностью сорбции гидрофобного пирена из воды на гидрофобные матрицы, нежели на гидрофильную целлюлозную матрицу фильтровальную бумагу. Полученные спектры ТФЛ пирена на полипропиленовой матрице при сорбции из различных растворов показаны на рис. 1.

Сравнительные данные спектральных характеристик пирена на различных матрицах представлены на рис. 2. На диаграмме за единицу принималось максимальное значение ТФЛ на соответствующей матрице, наблюдаемое при сорбции пирена из каждого из изученных видов растворов.

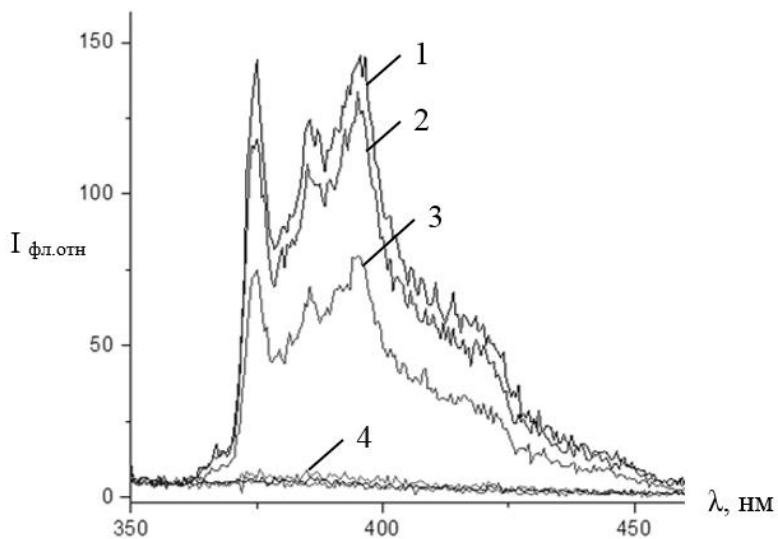


Рис.1. Спектры ТФЛ пирена на полипропиленовой матрице.

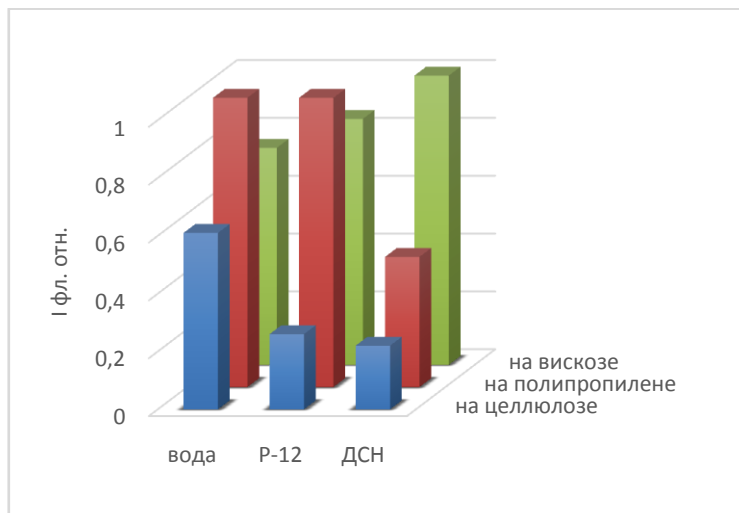


Рис.2. Сравнительные данные относительной интенсивности ТФЛ пирена при сорбции на матрицы из различных растворов.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки высокочувствительного метода контроля содержания ПАУ в различных средах, включающего предварительное сорбционное концентрирование и твердофазное люминесцентное определение экотоксикантов непосредственно в фазе сорбента-матрицы. В результате проведенных исследований был рекомендован для экологического мониторинга ПАУ в водных средах.

*Результаты работы получены в рамках выполнения государственного задания № 5.3922.2017/64 Минобрнауки России.*

### **Библиографический список**

1. Abdel-Shafy H.I., Mansour M.S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation // Egyptian Journal of Petroleum. 2016. V. 25. № 1 P. 107 - 123.
2. Lamichhane S1, Bal Krishna KC2, Sarukkalgige R1. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review Chemosphere. 2016 Apr; 148:336-53
3. Майстренко В.Н., Майстренко В.Н., Клюев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей [Электронный ресурс]. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.
4. Wise S.A., Sander L.C., Schantz M.M. Analytical methods for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) — A historical perspective on the 16 U.S. EPA priority pollutant PAHs // Polycyclic Aromatic Compounds. 2015. V. 35. №. 2-4. P. 187-247.
5. Morales T.V. [et al.] Luminescence methods for study and determination of pollutants in the environment // Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering. 2010. V. 29. № 1. P. 1-42.
6. Elcoroaristizabal S. [et al.] Comparison of second-order multivariate methods for screening and determination of PAHs by total fluorescence spectroscopy // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 2014. V. 132. P. 63-74.
7. Леоненко, И.И. Аналитическое применение эффектов тушения люминесценции / И.И. Леоненко, Д.И. Александрова, А.В. Егорова, В.П. Антонович // Методы и объекты химического анализа. 2012. Т. 7. № 3. С. 108-125.
8. Dmitrienko S.G., Gurariy E.Y., Nosov R.E., Zolotov Y.A. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous samples using polyurethane foams in connection with solid-matrix spectrofluorimetry // Analytical Letters. 2001. № 34. С. 425-438.
9. Bortolato S.A., Arancibia J.A., Escandar G.M. A novel application of nylon membranes to the luminescent determination of benzo[a]pyrene at ultra trace levels in water samples // Analytica Chimica Acta. 2008. V. 613. №. 2. P. 218-227.
10. The development of solid-surface fluorescence characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons for potential screening tests in environmental samples / J. F. Fernández-Sánchez [et al.] // Talanta. 2003. V. 60. No. 2-3. P. 287-293.

11. Whitcomb J.L., Campiglia A.D. Screening potential of solid-phase extraction and solid surface room temperature fluorimetry for polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples // Talanta. 2001. № 55.C. 509–518.



## НАИЛУЧШИЕ ДОСТУПНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И РАЗВИТИЕ ТЕХНИКИ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ПРОИЗВОДСТВ

УДК 001.891.55 : 66.067.8.081.3

Атаманова О.В., д-р техн. наук, проф.,

Истрашкина М.В.

Толеуова Р.Н.

(СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, Россия)

### ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФИЛЬТРУЮЩИХ ЗАГРУЗОК ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ИНДУСТРИИ

*Проведены испытания предложенных многокомпонентных фильтрующих загрузок в производственных условиях. Установлено, что многокомпонентные фильтрующие загрузки, включающие модифицированные разными способами бентониты, позволяют обеспечить эффективность очистки сточных вод химического предприятия до 99%.*

*Ключевые слова: фильтрующая загрузка, адсорбция, органические соединения, модифицированный бентонит.*

В настоящее время особую актуальность приобретают работы, направленные на совершенствование технологий адсорбционной очистки сточных вод. Востребованным в практике является использование новых сорбционных материалов на основе модифицированных бентонитов в составе многокомпонентных фильтров, позволяющих проводить одновременную очистку от различных загрязняющих веществ [1].

Учеными кафедры экологии Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А. в рамках Госзадания МОиН РФ 2017 по заявке № 5.3922.2017/ПЧ были разработаны адсорбционные фильтры с многокомпонентными фильтрующими загрузками (МФЗ) из модифицированных разными способами бентонитов для очистки производственных сточных вод от нитро-, amino- и гидроксипроизводных бензола [2]. Для проверки эффективности предложенных МФЗ в производственных условиях были проведены их испытания на сточных водах предприятия ООО «Балтекс», именуемого далее как Предприятие, которое является одним из ведущих в Российской химической промышленности в области переработки капролактама (полиамида-6, высокопрочных технических и текстильных нитей, инженерных пластиков, кордных тканей и др.).

В процессе испытаний были отобраны в разное время пробы трех образцов сточной воды из центрального водосборного колодца.

Образцы сточной воды были профильтрованы через 3-и слоя одной из наиболее эффективных (по результатам предварительных исследований) МФЗ (сверху вниз): первый слой – силикагель марки АСКГ; второй слой – анионит марки АВ-17-8; третий слой – бентонит, модифицированный углеродными нанотрубками (УНТ), термически обработанный при температуре 550° С. Методом спектрофотометрии установлено содержание красителей в пробах сточных вод до и после фильтрации. Результаты исследований представлены на рис. 1.

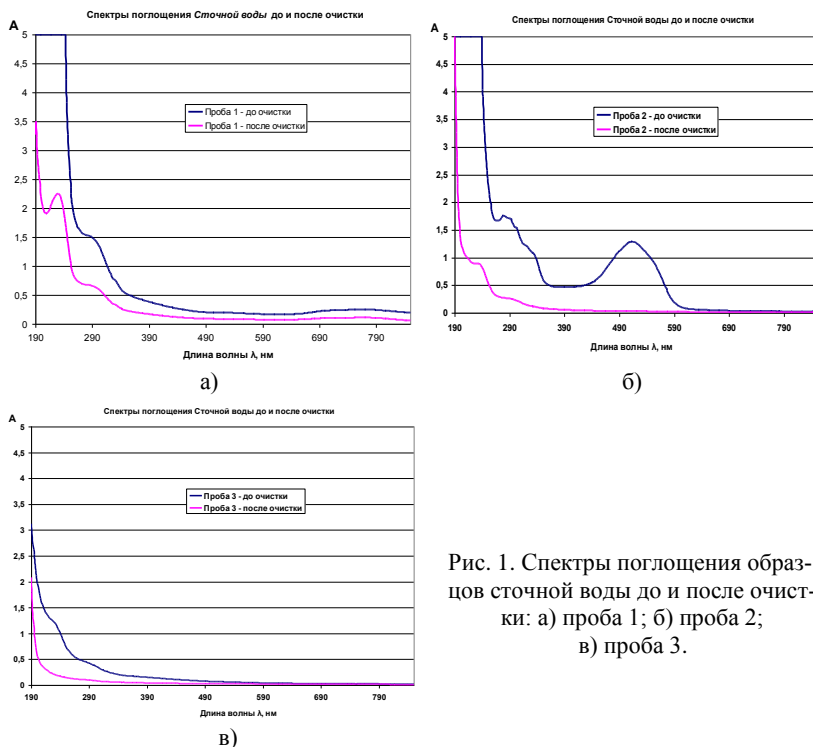


Рис. 1. Спектры поглощения образцов сточной воды до и после очистки: а) проба 1; б) проба 2; в) проба 3.

Анализ зависимостей на рис.1а позволил выявить рабочий диапазон спектров длин волн, который составил 200-700 нм. В данном диапазоне длин волн вода после очистки примерно в 2,3 раза чище, чем исходная. Анализ зависимостей на рис. 1б позволил выявить рабочий диапазон спектров длин волн, который составил 400-550 нм (максимум

поглощения 513 нм красителя, придающего раствору розовый цвет). В данном диапазоне длин волн вода после очистки в 39 раз чище, чем исходная. Анализ зависимостей на рис.1в позволил выявить рабочий диапазон спектров длин волн, который составил 230-300 нм. В данном диапазоне длин волн вода после очистки в 4-6 раз чище, чем исходная.

В процессе испытаний было проведено количественное определение токсичных нитро-, amino- и гидроксипроизводных бензола в образцах, а также других общепринятых показателей загрязнения воды. В рамках данного эксперимента пробы воды были профильтрованы через *три варианта сорбционных МФЗ*, показавших предварительно наилучшие лабораторные результаты [3].

**Первая** представляла собой загрузку, состав которой включал следующие сорбционные материалы (СМ): синтетический цеолит; бентонит, модифицированный УНТ и глицерином, термически обработанный при температуре 550°С при постепенном повышении температуры; органобентонит ТУ 952752-2000; бентонит, модифицированный УНТ и глицерином, термически обработанный при температуре 550°С; силикагель марки АСКГ; бентонит, термически обработанный при температуре 800°С.

**Вторая загрузка** имела следующий состав: бентонит, модифицированный УНТ, обжиг при 550° С; анионообменная смола АВ-17-8; силикагель АСКГ.

Состав **третьей загрузки** совпадал с составом второй загрузки, но предполагал дополнительное воздействие на процесс адсорбции электрического тока.

Был проведен анализ образцов до и после очистки на ряд общих показателей загрязнения. Здесь приведены результаты анализа на примере образцов исходной воды (табл. 1) и после очистки через третий вариант загрузки (табл. 2).

Проведенные исследования показали, что предложенные МФЗ позволяют очищать сточные воды с эффективностью до 99% от нитро-, amino- и гидроксипроизводных бензола, а также от тяжелых металлов и др. Наиболее эффективной по отношению к сточным водам Предприятия оказалась третья загрузка, эффективность очистки при помощи которой производственных сточных вод от нитро-, amino- и гидроксипроизводных бензола показана на рис.2.

*Таблица 1*

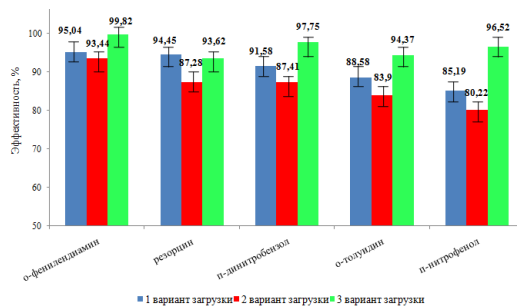
Результаты анализа образцов сточной воды Предприятия

Показатель	Значение показателя			Норматив (ГН 2.1.5. 1315-03; СанПиН 2.1.5.980-00)
	Проба №1	Проба №2	Проба №3	
Запах при 20° С, балл	0	0	0	2
Запах при 60° С, балл	3	3	2	2
Окраска (по кратности разбавления, при которой исчезает окраска в столбике 10 см)	200	195	10	-
ХПК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	511,20±0,12	432,50±0,19	156,20±0,16	30,0
Сухой остаток, мг/ дм <sup>3</sup>	1792,0±5,7	1834,6±4,7	942,5±4,2	1000
Жесткость, мг/ дм <sup>3</sup>	6,70±0,08	6,00±0,07	4,50±0,07	7,0
Хлориды (мг/дм <sup>3</sup> )	467,5±1,1	398,0±0,9	327,8±2,2	350
Сульфаты (мг/дм <sup>3</sup> )	82,4±0, 5	62,5±0,5	78,3±0,4	500
Железо общее (мг/дм <sup>3</sup> )	0,21±0,04	0,24±0,05	0,18±0,01	0,1
Свинец (мг/дм <sup>3</sup> )	$2 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-3} \pm 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-4}$	0,006
Кадмий (мг/дм <sup>3</sup> )	$4 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3} \pm 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	0,005
Марганец (мг/дм <sup>3</sup> )	$2 \cdot 10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2} \pm 10^{-3}$	$10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	0,1
Фосфаты (мг/дм <sup>3</sup> )	0,90±0,08	1,10±0,01	0,42±0,08	3,5
о-фенилендиамин, мг/дм <sup>3</sup>	0,30±0,02	0,80±0,05	0,40±0,05	0,01
резорцин, мг/дм <sup>3</sup>	0,80±0,04	1,50±0,04	0,20±0,03	0,1
п-динитробензол, мг/дм <sup>3</sup>	$12 \cdot 10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-4}$	0,20±0,005	$15 \cdot 10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-3}$	0,5
о-толуидин, мг/дм <sup>3</sup>	0,30±0,04	0,10±0,02	0,18±0,02	-
п-нитрофенол, мг/дм <sup>3</sup>	$7 \cdot 10^{-2} \pm 8 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-2} \pm 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-5}$	0,02

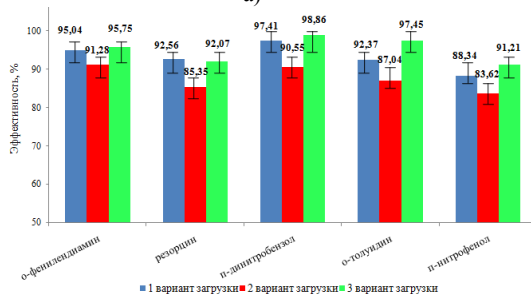
Таблица 2

Результаты анализа проб сточной воды Предприятия после очистки  
через третий вариант загрузки

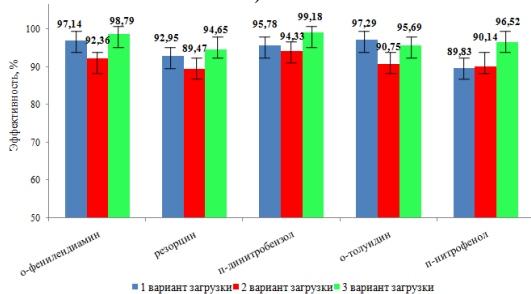
Показатель	Значение показателя			Норматив (ГН 2.1.5.1315-03 и СанПиН 2.1.5.980-00)
	Проба №1	Проба №2	Проба №3	
Запах при 20° С, балл	0	0	0	2
Запах при 60° С, балл	0	0	0	2
Окраска (по кратности разбавления, при которой исчезает окраска в столбике 10 см)	12	10	0	-
ХПК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	90,62±8,5	76,5±5,28	23,50±4,80	30,0
Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	514,00±12,5	432,6±18,75	283,25±9,08	1000
Жесткость, мг/дм <sup>3</sup>	4,72±0,05	3,87±0,05	2,90±0,03	7,0
Хлориды, мг/дм <sup>3</sup>	288,1±10,5	254,5±10,9	217,3±8,6	350
Сульфаты, мг/дм <sup>3</sup>	43,50±2,05	30,82±1,95	37,7±2,20	500
Железо общее, мг/дм <sup>3</sup>	0,120±0,005	0,950±0,003	10 <sup>-1</sup> ±4·10 <sup>-3</sup>	0,1
Свинец, мг/дм <sup>3</sup>	10 <sup>-3</sup> ±10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup> ±10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup> ±2·10 <sup>-4</sup>	0,006
Кадмий, мг/дм <sup>3</sup>	10 <sup>-3</sup> ±2·10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup> ±2·10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup> ±10 <sup>-4</sup>	0,005
Марганец, мг/дм <sup>3</sup>	9·10 <sup>-3</sup> ±2·10 <sup>-4</sup>	8·10 <sup>-3</sup> ±5·10 <sup>-4</sup>	6·10 <sup>-3</sup> ±3·10 <sup>-4</sup>	0,1
Фосфаты, мг/дм <sup>3</sup>	0,30±0,02	0,42±0,04	0,19±0,01	3,5
<i>o</i> -фенилендиамин, мг/дм <sup>3</sup>	10 <sup>-3</sup> ±10 <sup>-4</sup>	0,034±0,002	5·10 <sup>-3</sup> ±4·10 <sup>-4</sup>	0,01
резорцин, мг/ дм <sup>3</sup>	5·10 <sup>-2</sup> ±2·10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup> ±7·10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-2</sup> ±4·10 <sup>-4</sup>	0,1
<i>n</i> -динитробензол, мг/ дм <sup>3</sup>	3·10 <sup>-3</sup> ±4·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup> ±4·10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup> ±10 <sup>-4</sup>	0,5
<i>o</i> -толуидин, мг/дм <sup>3</sup>	1,7·10 <sup>-2</sup> ±10 <sup>-3</sup>	3·10 <sup>-3</sup> ±6·10 <sup>-4</sup>	8·10 <sup>-3</sup> ±5·10 <sup>-4</sup>	-
<i>n</i> -нитрофенол, мг/дм <sup>3</sup>	2·10 <sup>-3</sup> ±2·10 <sup>-4</sup>	8·10 <sup>-3</sup> ±10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-3</sup> ±5·10 <sup>-4</sup>	0,02



а)



б)



в)

Рис.2. Эффективность очистки производственных сточных вод от нитро-, amino- и гидроксипроизводных бензола: а) проба №1; б) проба №2; в) проба №3.

Проведенные исследования предложенных МФЗ в системах очистки сточных вод по результатам химико-аналитических анализов сточных вод Предприятия подтвердили эффективность предложенных фильтров, включающих испытанные загрузки, для очистки сточных вод от нитро-, amino- и гидроксипроизводных бензола. Это доказывает целесообразность использования предложенной усовершенствованной

технологии с применением многокомпонентных адсорбционных фильтров для очистки сточных вод на предприятиях химической промышленности [4-6].

Определение токсичности образцов промышленных сточных вод, а также модельного раствора исследуемых производных бензола в расчетной концентрации возможного проскока в случае аварийной ситуации ( $50 \text{ мг/дм}^3$ ), проводили до и после очистки по разработанной технологической схеме с применением МАФ. Исследования выполнены с использованием биотест-объектов *Daphniamagna* Straus (ПНД Ф 14.1:2:4.12-06; 16.1:2.3.3.9-06) и *Chlorellavulgaris* Beijer (ФР.1.39.2004.01143) по методикам, допущенным для целей государственного экологического контроля. Установлено, что исходные образцы сточных вод Предприятия являются среднетоксичными по результатам биотестирования на *Chlorella vulgaris*, и оказывают острое токсическое влияние по результатам биотестирования на *Daphniamagna*. После очистки по разработанной технологии эти воды становятся слаботоксичными, а также не оказывают токсического действия на тест-объект. Модельный раствор (случай аварийной ситуации) исследуемых производных бензола по результатам биотестирования является токсичным. После очистки фильтрат модельного раствора слаботоксичен для *Chlorella vulgaris* и не оказывает токсического действия на *Daphniamagna*. Следовательно, даже в случае аварийной ситуации с возможной концентрацией в сточных водах Предприятия основных токсических веществ до  $50 \text{ мг/дм}^3$ , предложенные нами решения гарантированно снизят токсичность вод. Это позволит обеспечить снижение антропогенного воздействия сточных вод Предприятия на окружающую среду. Эффективность очистки сточных вод Предприятия от нитро-, amino- и гидроксипроизводных бензола составила 80÷99%.

**Вывод:** Полученные результаты показали, что предложенные многокомпонентные фильтрующие загрузки, а также фильтры [7], в которых они размещаются, позволяют реализовать процесс очистки сточных вод от токсических ароматических соединений – нитро-, amino- и гидроксипроизводных бензола на достаточно высоком уровне – до 99%. Это, в свою очередь, обеспечит снижение антропогенного воздействия сточных вод предприятия на окружающую среду, поскольку фильтраты не являются токсичными для биотест-объектов, и, следовательно, не представляют потенциальную экологическую опасность.

#### Библиографический список

1. Косарев А.В., Истрашкина М.В., Тихомирова Е.И., Атаманова О.В., Веденеева Н.В., Кошелев А.В. Характеристики адсорбции о-толуидина на модифицированных формах бентонита в задаче очистки сточных вод // Совре-

менные наукоемкие технологии. 2018. № 2. С.53-58.

2. Разработка экологически чистых энергосберегающих технологий комплексной очистки вод, загрязненных в результате природных и техногенных чрезвычайных ситуаций, для станций локальной водоподготовки в проблемных регионах Российской Федерации: отчет о НИР № 5.3922.2017/ПЧ от 01.01.2017 (Министерство образования и науки Российской Федерации) / Е.И. Тихомирова, О.В. Атаманова, А.В. Косарев и др. - № гос. регистрации: АААА-А17-117041910104-5. – Саратов: СГТУ имени Гагарина, 2018. – 112 с.

3. Совершенствование сорбционных методов очистки загрязненных природных и сточных вод: коллективная монография / Под ред. докт. биол. наук, профессора Е.И. Тихомировой. Саратов: СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2017. 154 с.

4. Физическая химия: учеб. для вузов / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др.; под ред. К.С. Краснова. М.: Высшая школа, 1995. 319 с.

5. Тихомирова Е.И., Атаманова О.В., Косарев А.В., Истрашкина М.В. Исследование механизма адсорбции орто-фенилендиаминa на бентонитах в статических условиях // Фундаментальные исследования. 2018. №1. С.18-23.

6. Косарев А.В., Тихомирова Е.И., Истрашкина М.В. Кинетика адсорбции 2-метиланилина модифицированным бентонитом при очистке сточных вод // Вода и экология: проблемы и решения. С-Пб., 2018. № 3 (75). С.24-31.

7. Tikhomirova E. I., Plotnikova O. A., Atamanova O. V. and other. The use of multicomponent adsorption filters in water purification systems and luminescent control of ecotoxicant content // Theoretical and Applied Ecology, 2019. No. 1. Pp. 73-81.

**УДК 66.06 : 66.067.8.081.3**

**Атаманова О.В., д-р техн. наук, проф.,**

**Истрашкина М.В.**

**Толлеуова Р.Н.**

*(СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, Россия)*

## **ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД**

*Обосновываются преимущества адсорбционных методов очистки воды. Предлагаются новые эффективные технологические и технические решения по очистке производственных сточных вод от комплекса загрязняющих веществ, включающих производные бензола, с использованием многокомпонентных адсорбционных фильтров и сорбционных материалов на основе модифицированного бентонита.*

*Ключевые слова: многокомпонентные адсорбционные фильтры, бентонит, адсорбция, локальные станции очистки воды, органические соединения, производные бензола.*

Современные темпы развития промышленности делают все более актуальной проблему очистки производственных сточных вод. Доста-



точно часто промышленные стоки различных производств попадают в природные водоемы в недостаточно очищенном виде. Установлено [1], что сточные воды предприятий химической, лакокрасочной, легкой, фармацевтической и др. видов промышленности Саратовской области содержат целый комплекс органических загрязняющих веществ, в т.ч. производных бензола.

В настоящее время задачи промышленной экологии в области очистки природных загрязненных и сточных вод включают в себя необходимость разработки инновационных подходов к совершенствованию технологий очистки сточных вод от комплексного загрязнения, включающего органические соединения различного происхождения [2].

Исследования в области разработки инновационных технологических решений по очистке производственных сточных вод реализованы коллективом ученых на базе Научно-образовательного центра «Промышленная экология» в Саратовском государственном техническом университете (СГТУ) имени Гагарина Ю.А. в рамках Государственного задания Минобрнауки РФ по заявке № 5.3922.2017/ПЧ «Разработка экологически чистых энергосберегающих технологий комплексной очистки вод, загрязненных в результате природных и техногенных чрезвычайных ситуаций, для станций локальной водоподготовки в проблемных регионах Российской Федерации» (СГТУ–237, 2017-2019 гг.). Исследования проводились при поддержке и непосредственном участии сотрудников ООО «НПП ЛИССКОН» (г. Саратов).

**Целью исследований** являлась разработка инновационных технологических и технических решений по очистке производственных сточных вод от комплекса загрязняющих веществ, включающих производные бензола, с использованием многокомпонентных адсорбционных фильтров и сорбционных материалов на основе модифицированного бентонита. Достижение этой цели позволит снизить антропогенное воздействие производственных предприятий на окружающую среду.

В настоящее время существует широкий спектр методов очистки сточных вод от загрязнений различных видов производств. Каждый из этих методов имеет свои недостатки, существенно сужающие границы их применимости [2].

Рядом преимуществ перед другими существующими методами очистки воды обладают адсорбционные методы. К основным преимуществам этих методов относятся простота аппаратного оформления, возможность извлекать из воды многие органические вещества, в том числе биологически стойкие, не удаляемые другими методами [3], а также значительным преимуществом является отсутствие вторичных

загрязнений [4]. Поэтому в качестве ключевого звена разрабатываемых станций очистки сточных вод нами были выбраны адсорбционные фильтры, а в качестве загрузок – дешевые природные сорбционные материалы на основе бентонитов [5].

Результаты исследований структурно-механических, физико-химических и адсорбционных свойств образцов бентонита, модифицированного различными способами (углеродными нанотрубками, глицерином и др.), позволили выявить модификации бентонита для адсорбционных фильтров, обеспечивающие наибольшую эффективность очистки производственных сточных вод, загрязненных различными производными бензола.

Экспериментальными исследованиями разработанных адсорбционных фильтров с комплексными загрузками на основе модифицированных бентонитов подтверждено увеличение эффекта адсорбции по отношению к комплексу органических веществ, включающих нитро-, amino- и гидроксипроизводные бензола, по сравнению с активированным углем (БАУ-А) в 1,5 раза [6].

Для реализации предложенных инновационных многокомпонентных адсорбционных фильтров (МАФ) с комплексными загрузками из сорбционных материалов на основе модифицированного бентонита были разработаны технологические схемы локальных станций очистки сточных вод с применением МАФ (см. рис.1 а, б).

Последовательность функционирования каждой из предложенных технологических схем включает следующие стадии:

- поступление сточной воды в приемную емкость, нейтрализация ее путем химического взаимодействия с веществами (непосредственным смешением кислых стоков со щелочными стоками, добавлением реагента в нужных для нейтрализации концентрациях). При подаче в приемную емкость жидких реагентов используются мерники;
- отстаивание воды в приемной емкости;
- грубая очистка предварительно нейтрализованной и отстоянной сточной воды от механических примесей на фильтрах грубой очистки;
- аэрация предварительно очищенной сточной воды при помощи кислородного компрессора;
- обезжелезивание, умягчение и очистка от нитро-, amino- и гидроксипроизводных бензола путем пропускания очищаемой воды через МАФ, включающий комплексную фильтрующую загрузку, состоящую из бентонита разных модификаций и других вспомогательных сорбционных материалов;

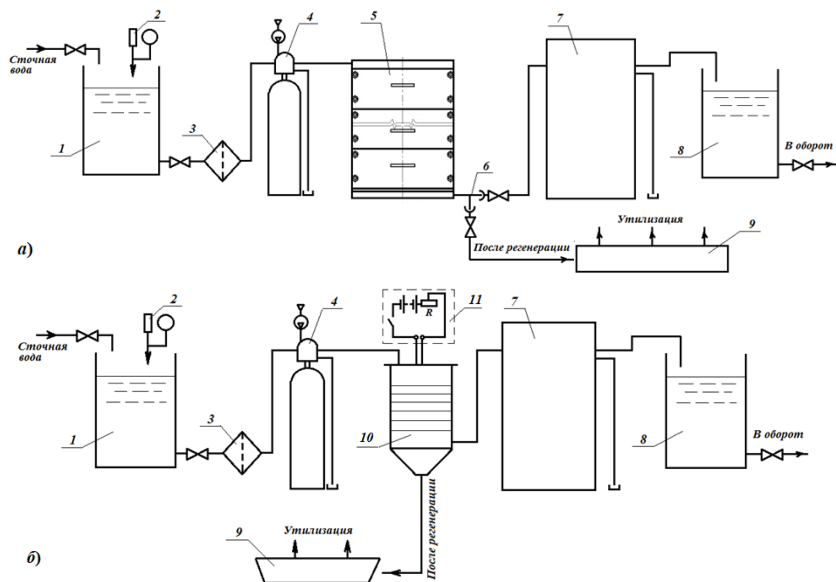


Рис. 1. Технологические схемы I(a) и II(б) функционирования локальных станций очистки промышленных сточных вод сложного состава: 1 - приемная емкость; 2 - устройство водоучета; 3 - фильтр грубой очистки; 4 - аэратор; 5 - МАФ с выдвижными кассетами; 6 - переходник; 7 - блок глубокой доочистки (нанофильтрации); 8 - емкость чистой воды; 9 - шламонакопитель; 10 - МАФ с фильтрующей загрузкой и металлографитовой электродной системой; 11 - блок питания.

- доочистка воды на блоке nanoфильтрации, путем пропуска очищаемой воды через мембранные фильтры, включающие электро-нейтральные и заряженные полимерные мембраны;
- поступление очищенной воды в накопительную емкость для обеспечения ее резерва и водоучета при сбросе в водоем или в дальнейший оборот при оборотной системе водоснабжения;
- периодическая регенерация фильтрующей загрузки;
- утилизация отработанного сорбционного материала (включая понижение класса опасности) с последующей возможностью использования его в строительстве.

В составе локальной станции очистки сточных вод (см. рис.1 а) использована конструкция МАФ с выдвижными кассетами (см. рис.2).

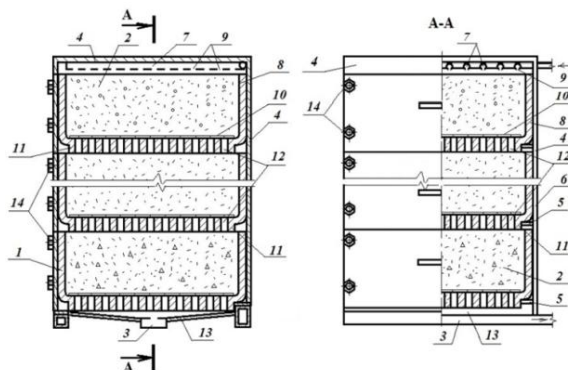


Рис.2. МАФ с выдвижными кассетами: 1 – кассеты; 2 – сорбент; 3,12 – патрубки; 4 – корпус; 5 – направляющие; 6 – стенки; 7 – трубы; 8 – верхняя кассета; 9 – отверстия; 10 – сетка; 11 – распределительное устройство; 13 – водосборный лоток; 14 – винты (Пат. № 174230 РФ МП К С02F1/28; B01D24/14).

В процессе функционирования МАФ с выдвижными кассетами очищаемая вода поступает через отверстия 9 в трубах в верхнюю кассету 1 равномерно, и, пройдя через слой сорбционного материала в верхней кассете, через короткие патрубки 12 распределительного устройства поступает в нижерасположенную кассету. Пройдя последовательно через все слои сорбционного материала, размещенные в кассетах, очищенная вода подается в водосборный лоток 13, и затем – потребителю. В процессе работы фильтра кассеты с сорбционным материалом вдвинуты до упора в корпус и плотно закреплены винтами, что способствует минимизации потерь очищаемой воды. Конструкция сорбционного фильтра рекомендуется для предприятий химической, лакокрасочной и др. видов промышленности, где часто меняется состав сточных вод.

Для повышения эффекта адсорбции и использования в составе локальной станции (рисунок 1 б) очистки сточных вод разработаны еще два варианта МАФ, принципиальной особенностью которого является воздействие на сорбционную систему постоянного электрического тока (рис.3 и 4).

В предложенных МАФ очищаемая вода поступает через вспомогательный патрубок 3 в корпус 1 к загрузке фильтра и фильтруется в направлении сверху вниз к патрубку 4. Сорбционный материал, находящийся в электрическом поле между электродами 7 и 8, поляризуется, приводя к поляризации коллоидные частицы фильтруемой загрязненной воды.

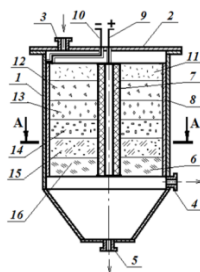


Рис.3. МАФ с металлографитной электродной системой: 1 – корпус; 2 – крышка; 3,4,5 – патрубки; 6 – СМ; 7 – металлографитовый электрод; 8 – стальной электрод; 9 – катод; 10 – анод; 11...16 – слои фильтрующей загрузки (Пат. № 169004 РФ МПК В01Д 25/00; С02F 1/46)

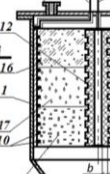
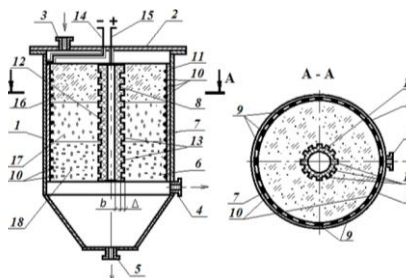


Рис.4. МАФ с сетчатым стальным электродом: 1 – корпус; 2 – крышка; 3...5 – патрубки; 6 – сорбенты; 7 – сетчатый стальной электрод; 8, 12, 13 – электрод металлографитовый и его части; 9...11 – элементы сетки; 14 – катод; 15 – анод; 16...18 – слои фильтрующей загрузки (Пат. № 182056 РФ МПК В01Д 35/06; С02F 1/46)

Взаимная поляризация гранул сорбционного материала и коллоидных частиц способствует высокой эффективной адсорбции ионов загрязняющих веществ на поверхности гранул сорбционного материала.

Регенерация сорбционного материала обеспечивается обратным током воды. При этом напряжение на электродах отключают, закрывают вспомогательный патрубок 4 и открывают вспомогательный патрубок 5, а затем подают чистую воду через патрубок 3. В настоящее время ведутся исследования, направленные на получение наиболее целесообразных методов регенерации отработанного сорбционного материала в этой конструкции МАФ.

Принципиальным отличием МАФ с сетчатым стальным электродом (рисунок 4) от МАФ с металлографитной электродной системой (рисунок 3) является выполнение стального электрода в виде сетки, что способствует экономии металла, исполнение металлографитового электрода рифленным для увеличения площади его поверхности, а также уменьшение слоев загрузки без снижения эффективности адсорбции загрязняющих веществ фильтром.

Проведенные экспериментальные исследования каждой из конструкций предложенных МАФ позволили разработать последовательность их расчета и установить зависимости для определения их параметров.

Многокомпонентные адсорбционные фильтры защищены патентами на полезные модели РФ [7-9].

Разработанные технологические схемы локальных станций очистки сточных вод с предложенными конструкциями многокомпонентных адсорбционных фильтров приняты к внедрению в производство ООО «НПП ЛИССКОН» (г. Саратов).

Технологическая схема II локальной станции очистки сточных вод, в составе которой размещен МАФ с сетчатым стальным электродом (рисунок 4) рекомендована для производственного внедрения на предприятии ООО «Балтекс» (г. Балашов).

**Вывод:** Разработанные в СГТУ имени Гагарина Ю.А. в рамках Госзадания МОиН РФ 2017 по заявке № 5.3922.2017/ПЧ инновационные технологические и технические решения по очистке производственных сточных вод от комплекса загрязняющих веществ, включающих производные бензола, с использованием многокомпонентных адсорбционных фильтров и сорбционных материалов на основе модифицированного бентонита позволяют повысить эффективность очистки сточных вод от нитро-, amino- и гидроксипроизводных бензола до 80-99%, а также существенно снизить их токсичность, что подтверждено производственными испытаниями на предприятии ООО «Балтекс» и позволяет минимизировать антропогенное воздействие предприятия на окружающую среду.

#### Библиографический список

1. Доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Саратовской области в 2017 году». Саратов, 2018. 250 с.
2. Совершенствование сорбционных методов очистки загрязненных природных и сточных вод: коллективная монография / Под ред. докт. биол. наук, профессора Е.И. Тихомировой. Саратов: СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2017. 154 с.
3. Истрашкина М.В., Атаманова О.В., Тихомирова Е.И. Особенности адсорбции ароматических аминосоединений на различных вариантах модифицированного бентонита // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2016. Т. 18. № 2(2). С. 381-384.
4. Физическая химия: учеб. для вузов / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др.; под ред. К.С. Краснова. М.: Высшая школа, 1995. 319 с.
5. Косарев А.В., Атаманова О.В., Тихомирова Е.И., Истрашкина М.В. Кинетика адсорбции 2-метиланилина модифицированным бентонитом при очистке сточных вод // Вода и экология: проблемы и решения. 2018. № 3 (75). С. 24-31.
6. Tikhomirova E. I., Plotnikova O. A., Atamanova O. V. and other. The use of multicomponent adsorption filters in water purification systems and luminescent

control of ecotoxicant content // Theoretical and Applied Ecology, 2019. No. 1. Pp. 73-81.

7. Атаманова О.В., Косарев А.В., Тихомирова Е.И., Истрашкина М.В. Патент на полезную модель № 169004, (19) RU (11) 169 004 (13) U1. Сорбционный фильтр. Заявка № 2016141893; заявлено 25.10.2016 ; опубл. 01.03.2017, Бюл. № 7, 2017. 7 с.

8. Атаманова О.В., Косарев А.В., Тихомирова Е.И., Истрашкина М.В. Патент на полезную модель № 174230, (19) RU (11) 174230 (13) U1. Сорбционный фильтр. Заявка № 2017115281; заявлено 28.04.2017 ; опубл. 09.10.2017, Бюл. №28, 2017. 6 с.

9. Атаманова О.В., Косарев А.В., Тихомирова Е.И., Истрашкина М.В. Патент на полезную модель № 182056, (19) RU (11) 182 056 (13) U1. Адсорбционный фильтр для очистки воды. Заявка № 2018101052; заявлено 10.01.2018 ; опубл. 01.08.2018, Бюл. № 22, 2018. 7 с.

## УДК 66.074.3

**Багаева К.А., аспирант,  
Халитов Р.А., д-р техн. наук, проф.,  
Петров В.И., д-р техн. наук, проф.,  
Миронов Р.Р., студент**

*(Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Казанский национальный  
исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия)*

### **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ АБСОРБЦИИ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ КИСЛОТ ПРОИЗВОДСТВА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

*Представлен анализ состава нитрозных газов выделяющихся при регенерации отработанных кислот. Определено, что для интенсификации процесса абсорбции нитрозных газов необходимо дополнительное введение в газовую фазу кислорода и водяного пара. Разработана система абсорбции нитрозных газов под повышенным давлением 0,7МПа в вихревом абсорбере.*

*Ключевые слова: регенерация, отработанная кислотная смесь, нитрозный газ, оксид азота, диоксид азота, азотная кислота, абсорбция вихревое контактное устройство, вихревой абсорбер, фильтрующий элемент,*

В производстве нитратов целлюлозы образуются отработанные кислотные смеси, содержащие азотную и серную кислоты, растворенные оксиды азота и воду. С целью повторного использования их подвергают регенерации. Регенерацию осуществляют в колоннах денитрации барботажного типа нагревом кислотной смеси острым перегретым паром. В колонне денитрации испаряются азотная кислота и оксиды азо-

та, а часть азотной кислоты (4% масс) разлагается до оксидов азота, которые далее поступают в газовую фазу.

Нитрозные газы, содержащие пары азотной кислоты, пары воды, оксиды азота и воздух, поступающий из неплотностей соединения царг, осушаются в колонне денитрации 92% серной кислотой от паров воды с целью повышения концентрации паров азотной кислоты в газовой фазе.

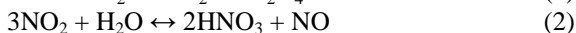
После стадии осушки нитрозные газы содержат около 2% паров воды. Далее нитрозные газы проходят стадию отдувки оксидов азота из продукционной 98% азотной кислоты. При этом они дополнительно насыщаются оксидами азота. Одновременно с отдувкой оксидов азота на этой стадии происходит окисление части содержащегося в газовой фазе оксида азота до диоксида азота, так как крепкая 98% азотная кислота обладает высокой окислительной способностью. После стадии отдувки нитрозные газы содержащие минимальное количество паров воды (0,15%об.) из крышки колонны денитрации при температуре 86<sup>0</sup>С направляются в холодильник-конденсатор азотной кислоты, где происходит их охлаждение и конденсация из газовой фазы с получением крепкой 98% азотной кислоты.

При конденсации часть оксидов азота конденсируется вместе с азотной кислотой. С целью удаления растворенных оксидов азота крепкую 98% азотную кислоту возвращают в колонну денитрации на стадию отдувки оксидов азота. В процессе регенерации отработанных кислот основной задачей является получение крепкой азотной кислоты с минимальным содержанием растворенных оксидов азота.

Оставшаяся часть нитрозных газов, содержащая равновесную концентрацию паров азотной кислоты, пары воды, оксиды азота в виде оксида и диоксида азота направляется в систему абсорбции. Абсорбцию осуществляют под атмосферным давлением в последовательно установленных 6-8 насадочных башнях, в которых происходит поглощение нитрозных газов с получением слабой 40 – 50% азотной кислоты. Система абсорбции обладает невысокой эффективностью, высокой материалоемкостью и низкой надежностью в эксплуатации.

Состав и количество нитрозных газов, поступающих на поглощение представлен в табл. 1 [1].

При поглощении нитрозных газов происходят следующие основные химические реакции:



Наиболее медленной реакцией при поглощении оксидов азота является реакция (1).



Таблица 1

Состав и количество газов, поступающих на поглощение

	кг	кмоль	м <sup>3</sup>
NO <sub>2</sub>	14,315	0,3109	6,96
NO	7,791	0,2513	5,62
N <sub>2</sub>	18,819	0,6723	15,06
CO <sub>2</sub>	5,014	0,1140	2,55
O <sub>2</sub>	5,060	0,1582	3,54
HNO <sub>3</sub>	1,663	0,0264	0,60
H <sub>2</sub> O	0,038	0,0021	0,05
Итого	52,70	1,5352	34,38

Анализ данных представленных в табл. 1 показывает, что содержащегося в газовой фазе кислорода достаточно для окисления имеющегося оксида азота в диоксид азота по реакции (1). Из таблицы видно, что содержание оксида азота в газовой фазе два раза меньше, чем содержание диоксида азота. Однако, как видно из формулы (2) 2/3 поглощенного диоксида азота идет на образование HNO<sub>3</sub>, а 1/3 его выделяется в виде оксида азота. Отсюда следует, что при поглощении водой нитрозных газов невозможно все количество NO<sub>2</sub> превратить в азотную кислоту, так как в каждом цикле всегда 1/3 NO будет выделяться в газовую фазу. Оксид азота для дальнейшей переработки должен быть окислен кислородом до диоксида азота по уравнению (1). Таким образом, весь процесс поглощения распадается на ряд последовательно протекающих реакций окисления NO в NO<sub>2</sub> и образования HNO<sub>3</sub> из NO<sub>2</sub>. Из анализа данных таблицы 1 видно, что содержащегося в газовой фазе кислорода недостаточно для реакции окисления оксида азота образующегося в результате реакции (2). Поэтому необходимо введение в газовую фазу дополнительного количества кислорода в виде дополнительного воздуха или чистого 95-99% кислорода.

В газовой фазе после стадии осушки газов содержится небольшое количество паров воды. Важное значение имеет процесс конденсации водяного пара, при котором возникают благоприятные условия для образования кислоты. Это способствует значительной интенсификации процессов окисления оксида азота и кислотообразования. Константа скорости окисления оксида азота в условиях конденсации паров воды возрастает по сравнению с константой, определяемой Боденштейном, в 2,6 – 9,4 раза при увеличении критерия Рейнольдса от 2200 до 16500 [2].

Интенсификация абсорбции нитрозных газов возможна за счет проведения процесса абсорбции при повышенном давлении. При этом возможно ускорение процесса абсорбции нитрозных газов при их сжатии в жидкостно-кольцевом компрессоре. Перед подачей в компрессор необходимо предварительно добавить в нитрозные газы атмосферный воздух и насыщенные пары воды. При этом в компрессоре одновременно и взаимосвязано будут протекать процессы конденсации паров воды, окисления соединений азота кислородом, физического растворения оксидов азота, интенсивного теплообмена. Нами разработана система абсорбции нитрозных газов под повышенным давлением 0,7 МПа, представленная на рис.1. Система абсорбции состоит из жидкостно-кольцевого компрессора 1, вихревого абсорбера 2, емкости слабой азотной кислоты 3, насоса 4, сепаратора 5 и холодильника азотной кислоты 6. Корпус жидкостно-кольцевого компрессора заполняется уплотнительной жидкостью – водой – до оси вращения ротора.

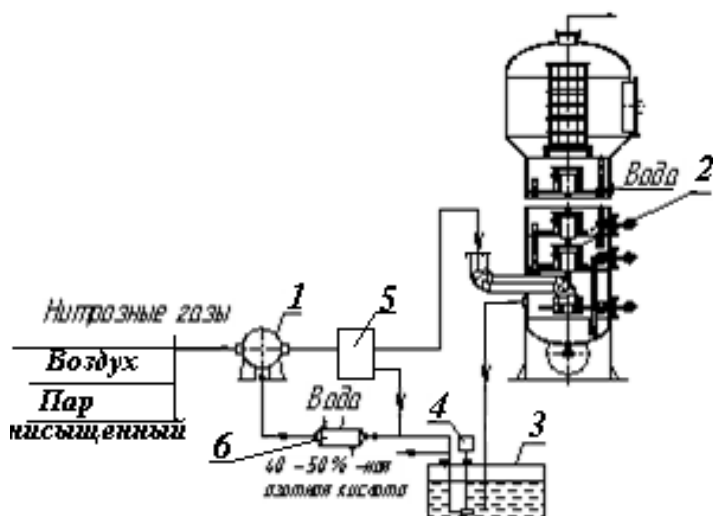


Рис.1. Система абсорбции нитрозных газов под давлением 0,7 МПа.

Нитрозные газы из стадии регенерации отработанных кислот предварительно смешиваются с атмосферным воздухом и насыщенным водяным паром и подаются в жидкостно-кольцевой компрессор 1.

Нитрозный газ поступает в компрессор через конический распределитель, закрепленный на передней крышке компрессора. В самом ком-

прессоре происходит абсорбция нитрозных газов водным раствором азотной кислоты. Тепло нагрева циркулирующей уплотнительной жидкости – азотной кислоты снимается в холодильнике 6. Остатки оксидов азота из компрессора поступают в вихревой абсорбер 2, в котором происходит их абсорбция водой, подаваемой на верхнюю ступень абсорбера. Продукционная 40–50% азотная кислота, получаемая в результате поглощения оксидов азота в абсорбере, стекает в емкость 3, откуда насосом 4 перекачивается в хранилище слабой азотной кислоты. Конструкция вихревого абсорбера представлена на рис. 2.

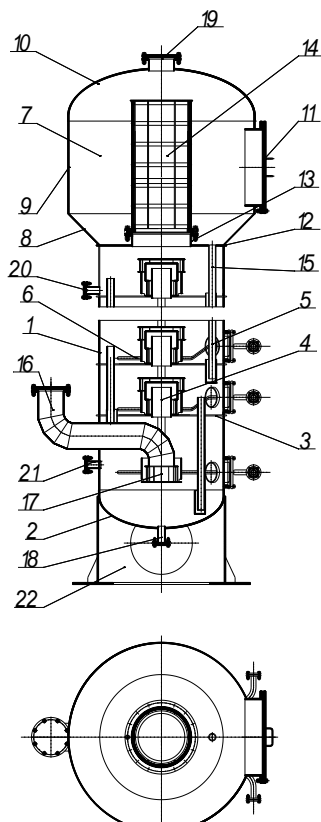


Рис. 2. Вихревой абсорбер нитрозных газов.

Конструкция вихревого абсорбера представлена на рис. 2. Вихревой абсорбер выполнен диаметром 1,0 м и состоит из корпуса 1, эл-

липтического днища 2, 18 рабочих тарелок 3, на которых установлены вихревые контактные устройства 4, переточных труб 5, охлаждающих элементов 6, брызгоуловительной ступени 7. Брызгоуловительная ступень выполнена диаметром 1,5 м, и состоит из конической 8, цилиндрической 9 частей и эллиптической крышки 10. В цилиндрической части расположен люк – лаз 11, а в центре тарелки 12 брызгоуловителя на патрубке 13 установлен рукавный фильтрующий элемент 14.

Фильтрующий элемент состоит из металлического каркаса, на который между двумя слоями сеток намотан иглопробивной полипропиленовый волокнистый фильтрующий материал. Каркас фильтра в нижней части выполнен с фланцем. Фланцы патрубка и каркаса соединены болтовым соединением. Полипропиленовый фильтр обеспечивает эффективный улов тумана и брызг азотной кислоты из отходящих газов. Скорость фильтрации составляет 0,1–0,2 м/с. Уловленная на фильтре азотная кислота стекает через переливной патрубок 15 на нижележащую тарелку.

В днище аппарата установлен патрубок 18 для слива кислоты, служащий для опорожнения абсорбера. Газовый поток выходит из абсорбера через патрубок 19, расположенный на крышке абсорбера. В верхней части абсорбера установлен патрубок 20 для входа воды в абсорбер, а в нижней части расположен патрубок 21 для выхода азотной кислоты из вихревого абсорбера, а также на каждой тарелке имеются сливные отверстия, служащие для опорожнения аппаратов во время проведения ремонтных работ. Вихревой абсорбер установлен на опору 22.

Принцип работы вихревого абсорбера нитрозных газов (рис. 2) заключается в противоточном режиме взаимодействия газового и жидкостного потоков. На каждой рабочей тарелке абсорбера осуществляется прямоточное восходящее движение газа и жидкости. Нитрозные газы поступают по газоходу 8 в днище абсорбера. Абсорбция нитрозных газов осуществляется водой, подаваемой на 18 – ую рабочую тарелку абсорбера. При абсорбции нитрозных газов образуется азотная кислота, которая проходит через 18 тарелок абсорбера и стекает в емкость 3, откуда насосом 4 перекачивается в хранилище азотной кислоты.

Основным элементом абсорбера является рабочая ступень, на которой установлено вихревое контактное устройство (рис. 3) [3].

Абсорбция осуществляется в вихревых контактных устройствах, расположенных на тарелках 3. Вихревое контактное устройство состоит из тарелки 1, газового патрубка 2, завихрителя 3, на крышке которого установлен стакан с глухим верхним основанием 4, контактного патрубка 5 и сепаратора 6.

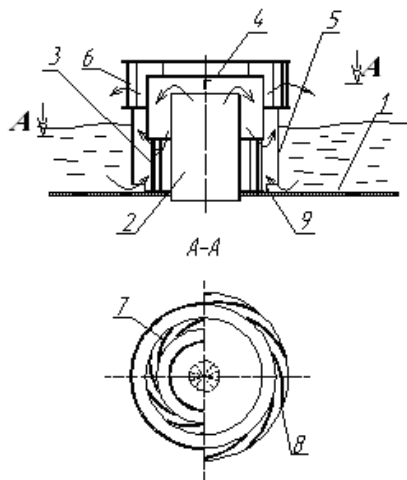


Рис. 3. Рабочая тарелка вихревого абсорбера нитрозных газов.

Завихритель выполнен в виде набора тангенциально установленных лопаток 7. Сепаратор представляет собой второй завихритель, состоящий из набора тангенциально расположенных лопаток 8. Контактный патрубок в нижней части выполнен с прорезями 9 для входа жидкости в зону контакта газовой и жидкой фаз.

Жидкость поступает на тарелку из вышележащей ступени через переливное устройство, состоящего из трубы перелива и гидрозатвора. Жидкость входит через прорези контактного патрубка в пространство между газовым и контактным патрубками. Нитрозные газы проходят сначала вверх через газовый патрубок, а затем разворачиваются и проходят через щели завихрителя. При этом газовый поток захватывает жидкость и раскручивается вместе с жидкостью.

Вращающийся высокотурбулизированный газожидкостный поток поднимается по внутренней стенке контактного патрубка и поступает в сепаратор. В сепараторе, газожидкостный поток проходит через щели завихрителя и выходит, вращаясь в пространство между рабочими тарелками. В этом пространстве в поле центробежных сил происходит отделение брызг жидкости от газового потока. Газовый поток поступает на вышележащую ступень, а жидкость стекает на рабочую тарелку. Далее жидкость через трубу перелива направляется на нижележащую тарелку.

Процесс абсорбции оксидов азота сопровождается с выделением тепла. Выделяющееся в процессе реакции тепло отводится обратной

водой, с температурой на входе не более 28<sup>0</sup>С, проходящей по змеевикам, Змеевики устанавливаются через люк – лазы. Вода поступает в змеевики под давлением 0,35 МПа. При уменьшении давления воды ниже 0,3 МПа предусмотрена сигнализация. Площадь поверхности охлаждения змеевиков в абсорбере 713 м<sup>2</sup>. Змеевики выполнены из цельнотянутых труб. Охлаждающая вода при температуре не более 30<sup>0</sup>С после абсорбера направляется в кожухотрубные холодильники-конденсаторы.

### **Библиографический список**

1. Лебедев А.Я. Установки денитрации и концентрирования серной кислоты. М.: Химия, 1972. 270 с.
2. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности/под ред. В.М.Олевского. М.: Химия, 1985. 400 с.
3. Колонна концентрирования кислот: пат. 2607208 Рос. Федерация. №2015127331 /Халитов Р.А. [и др.]; заявл. 07.07.15; опубл. 10.01.17, Бюл. №1, 5 с.

**УДК 502.175**

**Belovodskaya I.I., senior English lecturer,  
Panisheva Y.S., 1st year student**  
*BSTU named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia*

### **FUEL EMISSION AND PROPERTIES**

There is a clear correlation between some fuel properties and regulated diesel emissions. Drawing general conclusions is, however, difficult due to such factors as intercorrelation of different fuel properties, different engine technologies, or engine test cycles. In heavy-duty engines increasing the cetane number lowers HC, CO, and NO<sub>x</sub> emissions, while reducing fuel density lowers NO<sub>x</sub> and PM but increases HC and CO. Light-duty engines show a different fuel sensitivity than the heavy-duty engines. Sulfur increases PM in both classes of engines. Sulfur is also known to interfere with several diesel emission control strategies.

Historically, fuel properties have been continuously changing for various reasons, including crude oil prices, crude oil quality, refinery technologies, relative demand for diesel and gasoline fuel, and changing technologies. In the recent years environmental considerations and emission legislation have been increasingly more important in the formulation and properties of fuel. The interaction mechanism between fuel quality, engine technologies, and emissions need to be understood to find the most effective approach towards low-emission diesel engine. A number of research studies

have been carried out to investigate the influence of fuel properties on emissions. The most comprehensive programs include the European Programme on Emissions, Fuel and Engine Technologies (EPEFE) and the American Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program (AQIRP). Numerous other studies have been conducted by the oil and engine industries, research institutes, and universities.

Despite the wealth of experimental data, the influence of some of the fuel properties on emission is still not clear. The following is a number of considerations that makes the interpretation of results and the comparison of data from different studies difficult: intercorrelation of fuel properties, engine technologies, emission test cycles, aftertreatment technologies.

Intercorrelation of fuel properties. The properties of diesel fuel that influence emissions are usually intercorrelated. An example of this is density, aromatics content, and cetane number. Diesel fuels blending streams that contain high levels of aromatics are high in density and also have low cetane numbers.

In order to study the effects of specific fuel property on diesel emissions, care must be taken to decouple the change in particular fuel property from change in other properties of the test fuel. Some studies have not decoupled the fuel properties adequately. If a number of fuel properties are changed simultaneously it is not possible to ascribe any emission changes to a change in one property.

Engine technologies. Diesel engine technologies has evolved in different direction around the world. In the 1990s heavy-duty engine in the USA had large displacement and already featured a high degree of electronic control. In Europe the mechanical engine control still dominates. The engine were more highly rated and had smaller displacement. In Japan large displacement, naturally aspirated engines dominated the market. All of these different engine technologies tend to show somewhat different emission sensitivities to the fuel quality. It is also almost certain that the emission response of future engine technologies will be different from those currently in production.

The biggest difference in the fuel quality impact on emissions has been found between heavy-duty and light-duty engine. Apparently, the results from heavy-duty engine studies cannot be extrapolated to the light-duty engine, or vice versa, and the two engine classes should be discussed separately.

Emission test cycles. Engine for different geographical markets are emission certified using different engine test cycles. Most research on the influence of fuel quality on emissions has focused either on US technology engine tested on the US transient FTP cycle or on EU tested a comparison

between these two test cycle. Considering the magnitude of effects found in the study and the spread of effects across the EU fleet that was tested, the effects of fuel quality on emissions from the US and EU sets of data are generally similar. Despite the different test cycles and different rates of pollutant formation, general extrapolation of fuel effects from one data set to another appears to be possible.

Aftertreatment technologies. Meeting future emission standards may require a more extensive use of exhaust gas aftertreatment technologies, such as diesel oxidation catalysts, lean NO<sub>x</sub> catalysts, diesel particulate filters, or other unknown. One exception is the fuel sulfur, which has been thoroughly tested for its influence on the performance of diesel catalysts.

### Reference

1. Жерновой А. Эффективная очистка топлива / А. Жерновой // Сигнал. – 1996. - №4. – С. 38-39.
2. Burns V.R. Description of Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program / V.R. Burns. – SAE Technical Paper, 1991.
3. MacKiven R. European Programme on Emissions, Fuels and Engine Technologies – Objectives and Design / R. MacKiven, M. Hublin. – SAE Technical Paper, 1996.

**УДК620.91**

**Belovodskaya I.I., senior English lecturer,  
Revin D.V., 1st year student**

*SchuhoV Belgorod State Technological University, Belgorod, Russia*

### ENERGY SOURCES OF FUTURE

*Keywords: fuel, ecology, alternative energy sources*

Oil fuels the modern world. No other substance can equal the enormous impact which the use of oil has had on so many people, so rapidly, in so many ways, and in so many places around the world.

Oil in its various refined derivative forms, such as gasoline, kerosene, and diesel fuel, has a unique combination of many desirable and useful characteristics. These include a current availability in abundance, a currently high net energy recovery, a high energy density, ease of transportation and storage, relative safety, and great versatility in end use. Oil is also useful as more than an energy source. It is the basis for the manufacture of petrochemical products including plastics, medicines, paints, and myriad other useful materials.

Alternative energy sources must be compared with oil in all these various attributes when their substitution for oil is considered. None appears to



completely equal oil. But oil, like other fossil fuels, is a finite resource. True, there will always be oil in the Earth, but eventually the cost to recover what remains will be beyond the value of the oil. Energy sources can be divided into renewable and nonrenewable. Nonrenewable are oil sands, natural gas, coal, shale oil, gas hydrates, nuclear fission, geothermal. Renewable are wood biomass, hydro-electric power, solar, wind, wave energy, tidal power, fusion, ocean thermal energy conversion.

**Oil sands.** This oil exists in huge quantities particularly in Alberta, Canada and Venezuela. It is true oil but in deposits which take special methods to recover the oil. Oil sands must either be mined, or recovered by the SAGD process (steam assisted gravity drainage) in which steam is injected in the upper of two parallel pipes and the oil is collected in the lower pipe. The oil must have lighter hydrocarbons added to it to allow it to flow and be processed into conventional petroleum products. Heavy oil deposits can be injected with hot water or steam. Because of the energy expended in these processes, the net energy recovery is considerably less than oil from conventional drilled wells.

**Natural gas.** Natural gas is methane ( $\text{CH}_4$ ) which commonly has minor quantities of noncombustible gases such as carbon dioxide and nitrogen associated with it. Natural gas is termed "associated gas" when it occurs with oil, or "nonassociated gas" when it is not found with oil. Natural gas is derived from organic material and can be formed at essentially normal atmospheric temperature.

**Coal.** Coal is a very large energy source, but it must be mined, it is not nearly so easy to handle and transport as is oil, and it has much less energy density. For use in producing electricity in power plants (burned under boilers), coal can replace oil. But converting it to a liquid fuel which might be used in motor vehicles is expensive, and doing this on a scale which could significantly replace oil in vehicle use would require impossibly large mining projects. Coal can replace oil in some uses. Although considerable progress has been made, coal production and burning still have environmental problems which are of major concern. Adding to the greenhouse effect is one. The energy in coal reserves worldwide is greater than oil, but it, too, is a finite fossil fuel.

**Shale oil.** Production of oil from oil shale has been attempted at various times for 100 years. No venture has proved successful on a significantly large scale. Problem is that there is no oil in oil shale. It is a material called kerogen. The shale has to be mined, transported, heated to about  $4500^\circ\text{C}$  and have hydrogen added to the product to make it flow. The shale pops like popcorn when heated so the resulting volume of shale after the kerogen is taken out is larger than when it was first mined. The waste disposal problem

is large. Net energy recovery is low at best. It also takes several barrels of water to produce one barrel of oil. The largest shale oil deposits in the world are in the Colorado Plateau. So far shale oil is, as the saying goes: "The fuel of the future and always will be." Fleay states: "Shale oil is like a mirage that retreats as it is approached." Shale oil will not replace oil.

Gas hydrates. These are very large deposits of methane which are in a solid substance composed of water molecules forming a rigid lattice of cages. These are discussed separately in this treatise.

Nuclear fission. There are uranium-235 and uranium-238. Only uranium-235 is fissionable, and it is only 7 percent of all uranium. The 99.3 percent which is uranium-238 is not fissionable, but uranium-235 can be used to produce a new element from uranium-238, plutonium-239, which is fissionable. Although uranium in both forms is a finite resource, converting uranium-238 to plutonium-239 (a process called "breeding") could possibly extend our use of uranium for power by perhaps 100 times. However, plutonium is an exceedingly toxic substance, and also the basis for a deadly bomb. Because of this there is much Opposition to the breeder reactor, and to uranium for power in general due to safety and environmental considerations. The end product of nuclear fission is electricity. How to use electricity to efficiently replace oil (gasoline, diesel, kerosene) in the more than 700 million vehicles worldwide has not yet been satisfactorily solved. There are severe limitations of the storage batteries involved.

Geothermal energy. This is heat from the Earth. In a few places in the world there is steam or very hot water close enough to the surface so that the resource can be reached economically with a drill. The steam, or hot water flashed to steam, can turn a turbine, turning a generator producing electricity. At best, because of the scarcity of such sites, geothermal energy can be only a minor contributor to world energy supplies, and the product is electricity.

Transition to an entirely renewable sustainable energy resource economy with resulting changes in lifestyles is inevitable. This is one of the main challenges which lie before us.

### References

1. Youngquist, W., 1999, The Post-Petroleum Paradigm and Population: Population and Environment, v. 20, n. 4, p. 297-315.
2. <http://www.hubbertpeak.com/youngquist/altenergy.htm>

<sup>1</sup>Везенцев А.И., д-р техн.наук, проф.

(1-Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет, г. Белгород, Россия;  
2-Казахский национальный университет имени Аль-Фараби,  
г. Алматы, Казахстан)

## РАЗРАБОТКА АДсорбЕНТА НА ОСНОВЕ САПОНИТОВЫХ ГЛИН ЛОМОНОСОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

*Установлены вещественный (химический, минералогический, гранулометрический) состав, коллоидно-химические в частности адсорбционные характеристики сапонитовой глины Ломоносовского месторождения Архангельской области. Изучена адсорбционная способность сапонитовой глины Ломоносовского месторождения при очистке модельных растворов от ионов железа (III).*

*Ключевые слова: глина, сапонит, адсорбент, тяжелые металлы, сорбционная активность, очистка воды.*

Создание адсорбционных материалов на основе вскрышных горных пород и промышленных отходов, является актуальной проблемой в решении вопроса о загрязнении окружающей среды. По сравнению с традиционными материалами для получения адсорбентов, большим преимуществом использования вскрышных пород и отходов различных производств является экономия природных ресурсов и улучшение экологической обстановки мест их складирования.

Как известно, многие предприятия не могут работать без образования отходов и стоков. С развитием промышленного сектора все чаще встает вопрос об очистке промышленных сточных вод и утилизации отходов. Эта проблема существует во всех промышленных регионах Казахстана, России и других стран. К числу наиболее опасных загрязнителей окружающей среды относятся ионы тяжелых металлов (ТМ). Основными источниками загрязнения окружающей среды ионами ТМ являются металлургические, машиностроительные, металлообрабатывающие производства, сточные воды которых содержат ионы железа, меди, кадмия, свинца, ртути, цинка и др. Большинство ионов тяжелых металлов относятся к I - II классу опасности, они характеризуются канцерогенным, мутагенным, тератогенным действиями и обладают кумулятивным эффектом. Тем самым, очистка сточных вод от тяжелых металлов на сегодняшний день является актуальной темой исследования [1].

Известно, что для очистки воды оттяжелых металлов на практике могут быть успешно использованы разные виды минеральных сорбентов, в том числе сапонитовые глины [2].

Сапонит – природный сорбент, обладает высокими адсорбционными, ионообменными, каталитическими и фильтрационными свойствами. Сапонитовые глины - уникальные природные ископаемые (магниево-монтмориллониты) с высоким содержанием MgO, в котором  $Al^{3+}$  почти полностью заменен на  $Mg^{2+}$ , а  $Si^{4+}$  частично на  $Al^{3+}$ . Трех-слойные пакеты связаны обменными катионами  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и дополнительными молекулами воды[3-4].

Целью данной работы явилось получение адсорбционных материалов на основе минерального сырья России, а также изучение их основных коллоидно-химических и адсорбционных характеристик. В качестве исходного минерального сырья для получения адсорбента использована сапонитовая глина Ломоносовского месторождения, которая является отходом компании ОАО «Севералмаз».

В основе получения адсорбента лежат последовательные стадии изучения исходных материалов. В рамках проведенной работы определен вещественный (химический, минералогический и гранулометрический) состав, основные коллоидно-химические адсорбционные характеристики нативной глины. Для определения элементного состава исследуемых образцов, проведен энерго-дисперсионный анализ на приборе OxfordED 2000 (рис 1), который показал, что глина Ломоносовского месторождения имеет следующий химический состав (масс %):  $SiO_2$ -52.32;  $MgO$ -20.74;  $Fe_2O_3$ -9.89;  $Al_2O_3$ -8.22;  $CaO$ -4.50;  $K_2O$ -1.50;  $TiO_2$ -1.02;  $Na_2O$ -0.71;  $CuO$ -0.33;  $P_2O_5$ -0.29;  $NiO$ -0.18;  $MnO$ -0.16;  $Cr_2O_3$ -0.13.

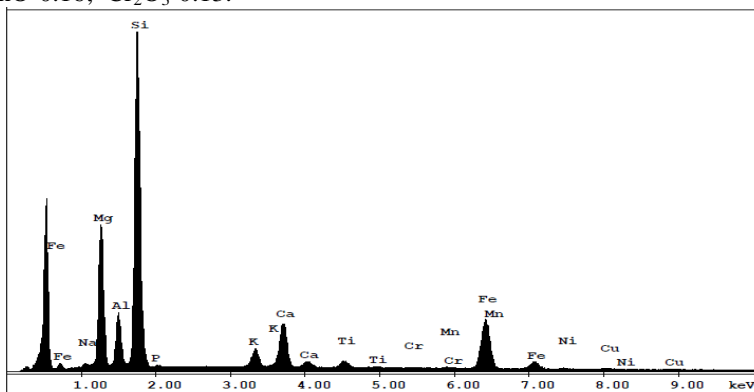


Рис. 1. Энергодисперсионный спектр исследуемой глины.

Гранулометрический анализ глины Ломоносовского месторождения проведен на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц «Analysette 22 NanoTec» (рис. 2).

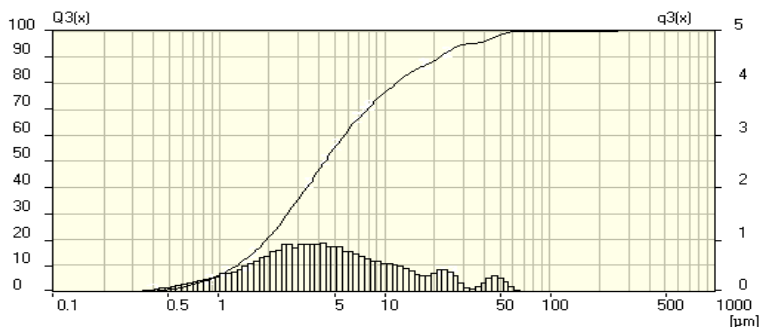


Рис.2. Распределение по размерам микрочастиц образца глины Ломоносовского месторождения.

Интегральная кривая и гистограмма: интегральная кривая в координатах  $Q3(x)=f(\mu\text{m})$  (левая шкала) - каждая точка на кривой, сколько % образца имеет размер частиц меньше либо равно данному. Гистограмма в координатах  $q3(x)=f(\mu\text{m})$  (правая шкала) - количество образца с данным размером частиц.

Установлено, что средний размер частиц составляет 8,42мкм, арифметическое значение – 8,418 мкм, площадь удельной поверхности – 20872,69  $\text{см}^2/\text{см}^3$ .

Измерения удельной поверхности и пористости глины проведены методом низкотемпературной адсорбции азота на поверхности и в порах при температуре кипения жидкого азота на анализаторе удельной площади поверхности TristarII 3020. Удельная поверхность образца рассчитана по методу БЭТ (табл. 1).

Из полученной изотермы адсорбции и десорбции азота образца глины Ломоносовского месторождения (рис. 3), установлено что данный вид изотерм по форме петли гистерезиса относится к типу H3 по классификации ИЮПАК, это указывает на наличие щелевидных пор, образованных как пространство между плоскопараллельными слоями кристаллической решетки сапонита.

Сорбционную активность глины определяли на модельных растворах. Подготовку проб глины проводили в соответствии с методическими указаниями [5]. Адсорбционную способность  $\text{Fe}^{3+}$  на образцах сапонитов определяли при следующих условиях: сапонитовую глину сушили при температуре 105-110°C на протяжении 4 часов. Брали несколько навесок сухой сапонитовой глины массой 0,5 г помещали в конические колбы (на 50мл) и в каждую колбу добавили раствор железа с концентрацией 5 мг/л.

Таблица 1

Текстурные характеристики образца глины Ломоносовского месторождения

Масса образца	1,1617 г
Удельная поверхность исследуемого образца по одно- точечному методу БЭТ в точке $P/P_0 = 0,306$ :	44,35 м <sup>2</sup> /г
Удельная поверхность исследуемого образца по пятито- точечному методу БЭТ:	43,52 м <sup>2</sup> /г
Объем пор в образце при давлении $P/P_0 = 0,984$ :	0,06 см <sup>3</sup> /г
Средний размер пор в образце:	52,72 Å

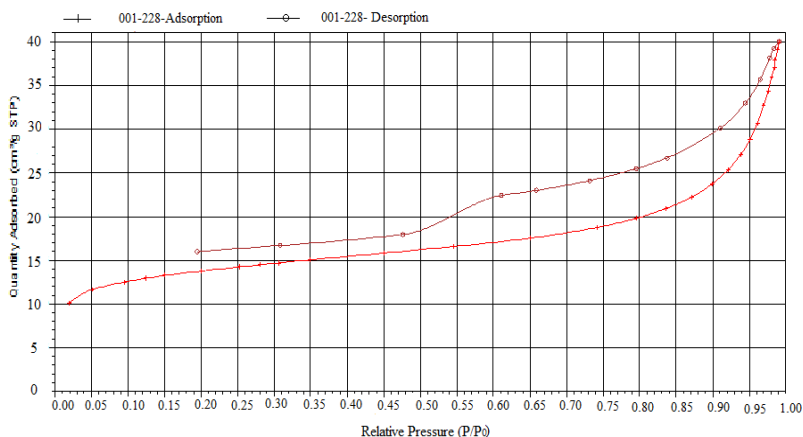


Рис. 3. Изотермы адсорбции и десорбции азота исследуемого образца глины Ломоносовского месторождения. (Ось «X» - относительное давление  $P/P_0$ , где  $P$  - измеряемое давление,  $P_0$  - давление насыщения; ось «Y» - количество адсорбированного газа).

Время контакта глина – раствор варьировалось от 1 до 60 мин. После прохождения данного времени, растворы отфильтровывали через фильтр «синяя лента». В мерные колбы вместимостью 25 мл отбирали по 20 мл полученных фильтратов, в каждую колбу добавляли 1-2 капли азотной кислоты и 2,5 мл 10% тиоционата калия, доводили дистиллированной водой до метки. Оптическую плотность растворов определяли при длине волны  $\lambda=480$  нм в стеклянной кювете  $l=1$  см. Адсорбционную способность ионов  $Fe^{3+}$  определяли с помощью прибора Specord 50 PLUS, Analytik Jena AG (Германия).

При анализе исследуемых материалов установлено, что максимальная сорбционная способность сапонитовой глины Ломоносовского месторождения по отношению к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в модельных растворах составляет - 89,7%, Глина Ломоносовского месторождения снижает концентрацию  $\text{Fe}^{3+}$  от 5 мг/л до 0,515 мг/л. Представленные образцы имеют максимальную скорость адсорбции в первые 5 минут процесса поглощения ионов тяжелых металлов. Максимальная скорость сорбции ионов железа в модельных растворах составляет 0,59 мг/л×мин.

### **Выводы**

1. Установлены вещественный (химический, минералогический, гранулометрический) состав, коллоидно-химические в частности адсорбционные характеристики сапонитовой глины Ломоносовского месторождения Архангельской области.

2. При анализе исследуемых материалов установлено, что максимальная сорбционная способность сапонитовой глины Ломоносовского месторождения по отношению к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в модельных растворах составляет - 89,7%, Глина Ломоносовского месторождения снижает концентрацию  $\text{Fe}^{3+}$  от 5 мг/л до 0,515 мг/л. Максимальная скорость сорбции ионов железа в модельных растворах составляет 0,59 мг/л×мин.

3. Эффективность использования сапонитовой глины для очистки модельных растворов доказана экспериментальными исследованиями. Разработанные сорбционные материалы могут быть использованы для адсорбции ионов железа из природных и сточных вод, а также водных технологических растворов.

### **Благодарность**

Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра коллективного пользования "Технологии и Материалы НИУ "БелГУ" к.ф.-м.н. инженеру Япрынцеву М.Н. за помощь проведения рентгенофазового анализа, инженеру Новикову В.Ю. за помощь проведения энергодисперсионного анализа, а также старшему научному сотруднику, к.ф.-м.н. Ковалевой М.Г. за определения гранулометрического состава экспериментальных образцов.

### **Библиографический список**

1. Козлова К.А.. Адсорбционная технология для биохимической очистки сточных вод коксохимического производства // Изд-во «Иваново», 2007. С. 9-11.
2. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова Думка. 1981. С. 210.

3. Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов // Изд-во «НАУКА», 1986. С. 117-118.

4. Аполлонов В.Н., Вержак В.В., Гаранин К.В., Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Шлыков В.Г. Сапонит из месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова // Геология и разведка. Архангельская обл., Россия. 2003. № 3. С. 20–37.

5. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вязущих веществ: учеб. пособие. М. : Высш. школа, 1981. С. 189.

**УДК 658.567.1**

**Губарева В.В., доц.,  
Лисняк В.О., студент**

*(БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия)*

## **УМЕНЬШЕНИЕ ВЫБРОСОВ ОКСИДА АЗОТА В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВКАХ**

*В данной статье приведены эффективные методы снижения в газовых выбросах оксида азота, в том числе рассмотрена проблема пагубного воздействия  $NO_x$  на окружающую среду.*

*Ключевые слова: рециркуляция, снижение выбросов, многоступенчатое горение, недостатки способов снижения выхода оксидов азота, концентрация  $NO_x$ .*

Негативное влияние выбросов вредных веществ на здоровье людей, природу и животных оказывается не только на территориях, находящихся рядом с источниками выбросов, но и распространяется на большую площадь. Поэтому в наше время загрязнение внешней среды является глобальной проблемой, а расходы на охрану природы стали соизмеримы с величиной ущерба экологии.

Пагубное воздействие оксидов азота на общее окружение и человека, в том числе, крайне велико. Долгое воздействие малых концентраций  $NO_x$  в окружающем воздухе увеличивает частоту и количество острых респираторных заболеваний у людей, а также негативно влияет на растительный и животный мир. Поэтому снижение их содержания в выбросах газов топливоиспользующих агрегатов – одна из важнейших проблем в энергетической промышленности[5].

Если раньше допускалась концентрация  $NO_x$  в выбросах продуктов сгорания около сотни миллиграмм на метр кубический, то сегодня экологическая безопасность требует снижения содержания этих выбросов до десятков или единиц  $мг/м^3$ .

Самое большое влияние на образование оксидов азота оказывает температура. При ее росте от 1200 до 2000 градусов Цельсия содержа-



ние оксида азота возрастает примерно в 10 раз, в то время как увеличение концентрации кислорода примерно в 5 раз повышает выход  $\text{NO}_x$  всего в 2 раза.

Скорость и механизм образования оксида азота в первый раз были разобраны Я.Б. Зельдовичем на примере горения светильного газа. Он утверждал, что горение происходит настолько быстро, что окисление азота начинается в образовавшихся продуктах сгорания. Опыт других ученых показал, что кроме температуры и времени реакции, на появление «термических»  $\text{NO}_x$  большое влияние имеет содержание радикалов и реакции в начальной зоне горения.

Снижение образования «термических»  $\text{NO}_x$  достигается путем воздействия на максимальную температуру горения. Это осуществляется вводом рециркуляционных газов, пара и воды в зону горения или в дутьевой воздух, а также многоступенчатым сжиганием топлива, который снижает максимальную температуру. Выход «топливных»  $\text{NO}_x$  менее зависим от максимальной температуры, но сильно зависим от коэффициента избытка воздуха, поэтому в данном случае более эффективным является многоступенчатое горение.

При сжигании газа удастся уменьшить выход «термических»  $\text{NO}_x$ , приблизив их концентрации к уровню  $100 \dots 120 \text{ мг/м}^3$  при холодном дутьевом воздухе и к  $150 \dots 200 \text{ мг/м}^3$  при горячем дутьевом воздухе.

*Метод рециркуляции дымовых газов.* Данный метод получил популярность в конце 70-х годов XX века и с тех пор обширно применяется в котельных установках[2].

Чаще всего дымовые газы с температурой около  $300 \dots 400^\circ\text{C}$  отбираются перед воздухонагревателем, после этого рециркуляционным дымососом подаются в камеру топki. В результате этого максимальная температура в топке понижается на  $120 \dots 130^\circ\text{C}$  и, вместе с этим, уменьшается концентрация  $\text{O}_2$  в зоне горения, следовательно, уменьшается образование топливных  $\text{NO}_x$ . При этом КПД котельной установки снижается незначительно ( $0,01 \dots 0,03\%$  на  $1\%$  рециркулирующих газов).

Наиболее широкое распространение получил способ ввода смеси дымовых газов с дутьевым воздухом. Подача рециркуляционных газов с топливом эффективнее снижает выход  $\text{NO}_x$ , чем смешивание их с дутьевым воздухом.

Таблица 1

Влияние способа ввода газов рециркуляции в топку на снижение образования  $\text{NO}_x$  при сжигании природного газа.

Способ подачи газов $\text{NO}_x$ рециркуляции в топку	Интенсивность снижения образования $\text{NO}_x$ в % на
-----------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------

	1% газов рециркуляции
В топливо	4,5...7,0
В первичный воздух	3,0...3,5
В общий канал дутьевого воздуха	2,0...3,0
По кольцевому каналу вокруг горелки	1,2...1,5
Через щелицы напротив нижнего яруса горелок	1,0...1,2
Через щелицы под горелками	0,8...1,0

При одинаковой степени рециркуляции, к примеру, при сжигании газа, в первом случае выход  $\text{NO}_x$  снижается на 45,4%, а во втором – на 22,7%. Это имеет большое значение, потому что применение рециркуляции приводит к снижению КПД котлов пропорционально количеству подаваемых газов рециркуляции. К примеру, при увеличении степени рециркуляции с 20 до 30% КПД котла снижается на 0,5 и 0,75% соответственно.

*Ступенчатое сжигание топлива.* Суть данной методики заключается в том, что в первичную зону горения подается воздуха чуть меньше, чем необходимо теоретически (коэффициент избытка воздуха  $\alpha = 0,70...0,95$ ), а оставшееся количество воздуха, которое требуется для полного сжигания топлива, подается дальше на одном или нескольких ступенях по длине факела[3].

В результате этого снижаются: максимальная температура в зоне горения, содержание кислорода в ядре факела, уменьшаются скорости реакции образования  $\text{NO}_x$ , увеличиваются длина и светимость факела. Главной особенностью многоступенчатого сжигания является факт наличия восстановительной зоны, где из-за дефицита воздуха появляются продукты неполного сгорания  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , а оксид азота не образуется.

Этот принцип формирования в факеле восстановительной зоны в наше время широко используется при проектировании малотоксичных горелок. При двухступенчатом сжигании концентрация  $\text{NO}_x$  в восстановительной зоне снижается, а при трехступенчатом сжигании оксид азота, который поступил из окислительной зоны, восстанавливается до молекулярного азота.

Многоступенчатое горение применяют в котлоагрегатах с многоярусным расположением горелок, это позволяет регулировать соотношение смеси топливо - воздух по длине факела. Горелки нижнего яруса работают с недостатком воздуха, остальной воздух поступает через фурмы или горелки верхнего ряда, куда подается мало топлива либо оно совсем не подается.

Следующим эффективным методом сокращения выбросов оксидов азота является *ввод небольшого количества воды либо пара в зону го-*

ре-ния. Их подача в количестве более 5% массы воздуха, подаваемого в горелку может оказать критическое влияние на полноту сгорания и снизить КПД агрегата на 4...5% из-за значительного снижения температуры.

Вместе с этим, можно отметить условную простоту реализации этого метода, более эффективное дожигание в факеле оксида углерода, а также осуществимость его использования при сжигании твердого топлива.

Одним из самых легко реализуемых действий является *уменьшение коэффициента избытка воздуха в топке*. Вследствие уменьшения концентрации кислорода в зоне горения происходит уменьшение образования термических и топливных  $\text{NO}_x$ . Поэтому данный способ может быть реализован при сжигании многих видов топлива. Он позволяет не только уменьшить выбросы  $\text{NO}_x$ , но и на малую долю повысить КПД котлоагрегата за счет уменьшения потерь теплоты с отходящими газами и расходов энергии на собственные нужды.

Можно сделать вывод, что в образовании  $\text{NO}_x$  участвует тот воздух, который подают вместе с топливом в зону активного горения. Количество присосов воздуха в топочную камеру почти не влияет на образование  $\text{NO}_x$ , так как этот воздух не участвует в процессе горения топлива.

Следует заметить, что при использовании данных технологий можно видеть снижение КПД установки, различные сложные ситуации с регулированием технологического процесса. В последнем случае это обусловлено более сложной схемой управления и неудовлетворительным состоянием контрольно-измерительных приборов, которые устанавливаются на котел [4].

Широким направлением увеличения энергоэффективности и экологической безопасности в теплоэнергетике является развитие и практическое использование последних достижений науки и научно-технических разработок в сфере методики переработки и горения топлива, совершенствование и разработка новейших технологий преобразования энергии топлива в другие ее формы, совершенствование технологического процесса с целью понижения уровня невозвратимых потерь в отдельных элементах энергетических установок, уменьшение потерь тепловой энергии при передаче потребителю, повышение эффективности работы энергоустановок и улучшение условий эксплуатации [1].

Таблица 2

Малозатратные мероприятия подавляющие выбросы  $\text{NO}_x$

Мероприятие	Реализация	Снижение	Недостатки
-------------	------------	----------	------------

		NO <sub>x</sub>	
Схема рециркуляции	Подача части дымовых газов с выхлопа на всас	30... 60%	Снижение КПД котла, требуется запас по тяге и дутью, увеличиваются собственные нужды
Ступенчатое сжигание топлива	Отключение части горелок по топливу	20... 40%	Сложность реализации на котлах с малым количеством горелок
Впрыск влаги	Установка форсунок	15...20%	Снижение КПД котла
Снижение избытка воздуха	Снижение общего избытка воздуха	10... 30%	Повышенная возможность недожога

Существенная роль при всем этом отводится профессиональной подготовке персонала и совершенствованию систем автоматического регулирования и управления энергоустановок.

### Библиографический список

1. Аникеев В.А., Копп И.З., Скалкин Ф.В. Технологические аспекты охраны окружающей среды. – Л.: Гидрометеиздат, 1982. – 255с.
2. Внуков А.К., Розанова Ф.А. Цена подавления оксидов азота рециркуляцией газов на котлах // Энергетик. – 2007. – №7. – с. 35–36.
3. Котлер В.Р. Усовершенствованный метод двухступенчатого сжигания топлива // Теплоэнергетика. – 2007. – №2. – с. 73–75.
4. Снижение выбросов оксидов азота. [Электронный ресурс]. URL: [https://works.doklad.ru/view/I\\_YS9ryr\\_ss.html](https://works.doklad.ru/view/I_YS9ryr_ss.html) (11.02.2019)
5. Методы снижения выбросов токсических веществ в атмосферу. [Электронный ресурс]. URL: <http://energetika.in.ua/ru/books/book-5/part-3/section-2/2-3> (11.02.2019)

**УДК 658.567.1**

**Губарева В.В., доц.,  
Черкашин Д.А., студент**  
(БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия)

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ CO<sub>2</sub> КОТЕЛЬНЫХ ВЫБРОСОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕПЛИЦАХ

*В данной статье показано, что одним из эффективных способов решения экологических проблем, в частности загрязнение окружающей среды, является утилизация из котельных выбросов  $\text{CO}_2$ .*

*Ключевые слова: выброс  $\text{CO}_2$ , использование дымовых газов, меры по снижению выбросов, подкормка растений, повышение КПД.*

Перенасыщение атмосферы углекислым газом – одна из центральных и наиболее важных проблем при оценке естественного цикла  $\text{CO}_2$  в условиях антропогенного воздействия. Экологи сообщают о том, что климатическая система Земли, несомненно, нагревается, и приходят к выводу, что ускоренное потепление в прошедшие 50...60 лет, с вероятностью более чем на 90 процентов – это вклад человека. Глобальная температура, по мере увеличения уровней содержания углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) и других парниковых газов в атмосфере Земли, возрастает [8].

Роль углекислого газа в жизнедеятельности биосферы состоит, прежде всего, в поддержании фотосинтеза, который осуществляется растениями. Являясь парниковым газом, диоксид углерода ввоздухевлияет на теплообмен планеты с окружающим пространством, эффективно блокируя переизлучаемое тепло на ряде частот, и таким образом участвует в формировании климата планеты. Это приводит к значительным изменениям времени и продолжительности сезонов, а также количеству и частоте осадения. Изменение климата может оказывать влияние на повышение уровня моря, наводнения, засухи или целый ряд других изменений экосистем, которые влияют на жизнь на Земле.

Существует три антропогенных источника парниковых газов:

1. Около 60% парниковых газов выбрасывается в атмосферу при сжигании ископаемых видов топлива (в энергетике, в процессе промышленного производства и в транспорте).

2. Приблизительно 35% мировых выбросов парниковых газов приходится на лесное и сельское хозяйство: вырубка лесов, осушение болот, выделение метана в животноводстве и закиси азота при использовании сельскохозяйственных удобрений в земледелии.

3. Оставшиеся 5% выбросов парниковых газов (углекислого газа, метана, закиси азота и других) приходится, главным образом, на процессы промышленного производства [8].

Загрязнение окружающей среды и выбросы парниковых газов часто имеют один и тот же источник, например, и то, и другое происходит при сжигании ископаемого топлива. В силу этого сокращение выбросов парниковых газов нередко дает дополнительный эффект в виде уменьшения выбросов других вредных веществ, таких как оксиды азо-

та (приводящие к формированию смога), диоксиды серы (являющиеся причиной кислотных дождей), твердые частицы и тяжелые металлы. [8].

Существует несколько рентабельных мер по снижению выбросов и повышению энергоэффективности процессов и оборудования в теплоэнергетике:

1) Наиболее существенный эффект окажут меры по улучшению теплоизоляции объектов и теплосетей. Улучшение теплоизоляции с применением современных материалов (полиуретановая изоляция) позволит сократить потери, при этом потребление энергии можно также сократить путем использования более энергоэффективной электротехники.

2) Повышение эффективности эксплуатации и обслуживания газопроводов. Сокращение утечек, повышение эффективности эксплуатации и обслуживания.

3) К числу дополнительных рентабельных мер относится целый ряд возможностей, от использования современного котельного оборудования с экономичными показателями работы до более широкого применения комбинированной выработки электроэнергии и тепла [8].

Одним из таких способов уменьшения выбросов  $\text{CO}_2$  в атмосферу, который можно выгодно реализовать на промышленных теплицах, это использование углекислого газа для «подкормки» растений.

В настоящее время применяются три группы промышленных технологий подкормки растений в остеклённых и плёночных теплицах, использующие технические источники углекислого газа: прямая газация при помощи газогенераторов, подача чистого углекислого газа и нагнетание отходящих газов котельной.

В ЗАО «Племзавод «Разуменский» на отделении №1, для обогрева теплиц используются котельным комплексом, в состав которого входит 2 жаротрубных водогрейных котла фирмы F&HCrone типа GOST. Эти котлы позволяют получать высокое КПД горения с одновременно низким выбросом газов  $\text{NO}_x$ , а так же, большим процентом выхода  $\text{CO}_2$ . Последний факт позволяет успешно использовать углекислый газ из дымовых газов от данных котлов для подкормки растений. Для повышения КПД горения и для возможности отбора  $\text{CO}_2$  котлы оборудованы конденсаторами отходящих газов. В конденсаторе отходящие газы охлаждаются с  $185^\circ\text{C}$  до  $60^\circ\text{C}$ , нагревая при этом «обратку» поступающую в котлы.

Охлаждённые таким образом газы очищают с помощью палладиевых катализаторов или водяных скрубберов. Затем, после измерения уровня  $\text{CO}_2$  в теплице, с помощью нагнетательного вентилятора пода-

ют в теплицу по распределительным газопроводам, нередко многократно разбавляя атмосферным воздухом. К растениям газы поступают через перфорированные полимерные рукава большого диаметра, которые отходят от распределительного газопровода внутри теплицы [7].

Без применения этой технологии в тепличном воздухе на площади в один гектар находится двадцать килограмм  $\text{CO}_2$ , этого объёма будет явно недостаточно, так как типичная сельскохозяйственная культура летом потребляет до пятидесяти килограмм в час углекислого газа.

Также известны возможные направления совершенствования технологии:

а) заимствование из химической промышленности современных систем очистки отходящих газов от фитотоксичных примесей при любых режимах работы горелок тепловых котлов, и соответственно отказ от палладиевых катализаторов;

б) концентрирование  $\text{CO}_2$  из отходящих газов и подача очищенной концентрированной газовой смеси в теплицу;

в) полное осушение отходящих газов в конденсационных утилизаторах или мембранных осушителях.

Таким образом, подкормка растений углекислым газом восполняет его недостаток в атмосфере теплицы и даёт им возможность нормально расти и развиваться. Использование  $\text{CO}_2$  для подкормки растений даёт до 15% прибавки урожайности.

С другой стороны, использование  $\text{CO}_2$  котельных выбросов повышает энергоэффективность котлов, и самое главное, уменьшает загрязнение окружающей среды.

### **Библиографический список**

1. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200–03 «Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов. Новая редакция» (с изменениями №1 СанПиН 2.2.1/2.1.1.2361–08; №2 СанПиН 2.2.1/2.1.1.2555–09; №3 СанПиН 2.2.1/2.1.1.2739–10).
2. Сибикин Ю.Д., Сибикин М.Ю. Технология энергосбережения. 2006. 351 с.
3. Режимная карта, составленная на 18.03.2013.
4. Паспорт технических характеристик оборудования.
5. Юренко В.В. Теплотехнические испытания котлов, работающих на газовом топливе // Л.:Недра, 1987–185 с.
6. РД 10–319–99 – Типовая инструкция по безопасному ведению работ для персонала котельных.
7. Подкормка растений углекислым газом в защищённом грунте [Электронный ресурс]. URL: <http://zavodagt.ru/stati/podkormka-rastenij-uglekislym-gazom-v-zashchishchjonnom-grunte> (11.02.19)

УДК 661.333

**Махоткин А.Ф., д-р техн. наук, проф.,**  
**Халитов Р.А., д-р техн. наук, проф.,**  
**Махоткин И.А., канд. техн. наук, доц.**  
(КНИТУ, г. Казань, Россия)

## **РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ВИХРЕВОГО ПРОМЫВАТЕЛЯ ГАЗОВ КОЛОНН-2 В ПРОИЗВОДСТВЕ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ**

*Представлены результаты опытно-промышленных испытаний вихревого промывателя газов колонн-2 на Стерлитамакском АООТ «Сода». Достигнута оптимальная нагрузка по газовой и жидкой фазам на вихревой промыватель при соблюдении норм регламента отделения абсорбции и газового выброса аммиака в отходящих газах в пределах санитарных норм.*

*Ключевые слова: кальцинированная сода, аммиак, диоксид углерода, абсорбция, рассол, вихревой промыватель, эффективность, фильтрующий элемент, брызгоунос, брызголовушка, гидравлическое сопротивление.*

Одним из недостатков аммиачного способа производства кальцинированной соды является газовый выброс в атмосферу 1-1,5 кг 100%-ного аммиака на 1 т соды [1]. Для восполнения убыли аммиака на абсорбцию дополнительно подается газообразный аммиак. Потери аммиака приводят к снижению производительности содового элемента и связаны с недостаточной эффективностью абсорбции аммиака в промывателях газов колонн-2 (ПГКЛ-2). Потери аммиака с газом из одного ПГКЛ-2 составляют 0,2 - 0,3 кг/м<sup>3</sup>. Допустимое содержание аммиака в газовом выбросе из аппарата составляет 0,05 г/м<sup>3</sup>. Барботажные аппараты имеют невысокую эффективность абсорбции аммиака вследствие недостаточно развитого гидродинамического режима работы и повышенного брызгоуноса жидкости между ступенями и из аппарата.

На основе проведенного анализа путей интенсификации процесса абсорбции аммиака в производстве кальцинированной соды нами разработана принципиально новая конструкция промывателя газов колонн-2 вихревого типа [2].

Конструкция опытно-промышленного вихревого промывателя газов колонн-2 (ВПГКЛ-2) представлена на рис.1 и 2.



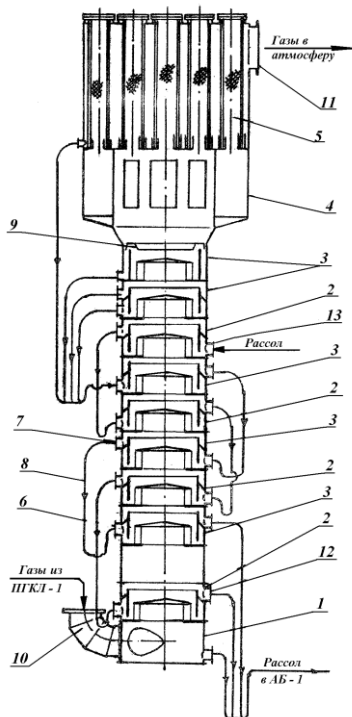


Рис. 1. Вихревой промыватель газов колонн-2



Рис. 2. Фотография вихревого промывателя газов колонн-2.

Абсорбер состоит из дна 1 с тангенциальным патрубком входа газа 10, четырех вихревых рабочих ступеней 2, пяти брызгоуловительных ступеней 3 и брызгоуловительной 4 с фильтрующими полипропиленовыми элементами 5. Для снижения брызгоуноса между рабочими ступенями и предотвращения продольного перемешивания жидкости по аппарату в целом, после каждой рабочей ступени установлены брызгоуловительные ступени. В верхней брызгоуловительной ступени для повышения эффективности сепарации фаз над контактным патрубком установлен сепаратор 9. Переток жидкости по рабочим и брызгоуловительным ступеням производится по своим линиям перетока жидкости 6 с «U» - образными гидрозатворами, установленными снаружи аппарата. Пере-

ток жидкости осуществляется из патрубков 7 верхней зоны рабочей ступени в патрубки 6 нижней зоны нижележащей рабочей ступени. Свежий рассол в промыватель подается через патрубок 13 четвертой рабочей ступени, а выводится из аппарата через патрубок 12 первой рабочей ступени. Жидкость из брызгоуловительных ступеней и из днища промывателя выводится по отдельным линиям. Для увеличения пропускной способности аппарата по жидкой фазе предусмотрена подача исходного, свежего рассола также и на брызгоуловительную ступень. При этом брызгоуловительные ступени 3 используются как рабочие и способствуют увеличению пропускной способности аппарата по жидкой фазе.

В верхней части вихревого промывателя расположена брызгоголовушка 4 для абсорбции аммиака и окончательного улова мелкодисперсных капель жидкости из газового потока. Основным элементом аппарата является фильтрующий элемент 5 из иглопробивного полипропилена. Всего установлено 19 фильтрующих элементов. Одновременно с сепарацией жидкости на фильтрующих элементах происходит абсорбция остатков аммиака. Жидкость, уловленная в брызгоголовушке, отводится в нижнюю зону седьмой ступени.

Вихревой промыватель работает в режиме проточного движения газовой и жидкой фаз по аппарату в целом, т.е. от ступени к ступени и в режиме проточного взаимодействия фаз в зоне контакта, т.е. на каждой вихревой рабочей ступени.

На Стерлитамакском АООТ «Сода» проведены опытно-промышленные испытания вихревого промывателя газов колонн-2. Целью испытаний являлось определение оптимальных параметров вихревого промывателя, позволяющих получить содержание аммиака в отходящих газах не более  $50 \text{ мг/м}^3$ . При этом работа аппарата не должна была ухудшать технологические показатели станции абсорбции, в частности, давление газа в коллекторе перед промывателями газа колонн-2 не более 33,3 кПа, титр аммонизированного рассола из абсорбера АБ-2 должен находиться в пределах 100-108,0 н.д.

Необходимо отметить, что проведение испытаний было осложнено из-за затруднений, связанных с подачей в аппарат заданного количества газа, так как газ подавался из общего коллектора и его расход регулировался вручную прикрытием или открытием задвижки на барботажных ПГКЛ-2, работающих параллельно с вихревыми промывателями. Испытания проводились в широком диапазоне изменения нагрузок по фазам: газовой –  $(7-18) \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{с}$ , жидкой –  $40-90 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

На первом этапе испытаний свежий рассол из напорного бака подавался на четвертую ступень аппарата, проходил четыре рабочие ступе-

ни и из первой по ходу газа ступени через гидрозатвор поступал в аппарат АБ-1. Проведенные испытания показали высокую степень абсорбции аммиака на ступенях вихревого промывателя. Наибольшая степень абсорбции аммиака была на первой ступени. Как видно из графиков (рис.3 и 4) эффективность абсорбции составляет 80-90%.

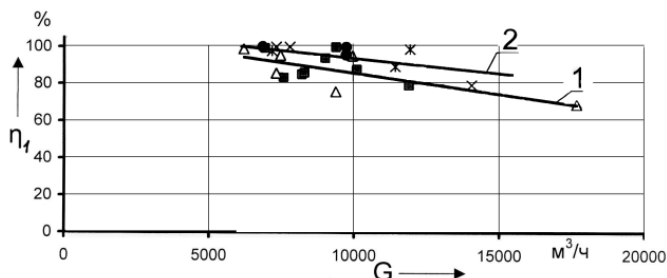


Рис.3. Зависимость степени абсорбции аммиака первой ступени ( $\eta_1$ ) от расхода газа ( $G$ ) при различных расходах рассола ( $L$ ,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ):  
1 - (■ - 50;  $\Delta$  - 60); 2 - ( $\times$  - 66; ж - 70; • - 80).

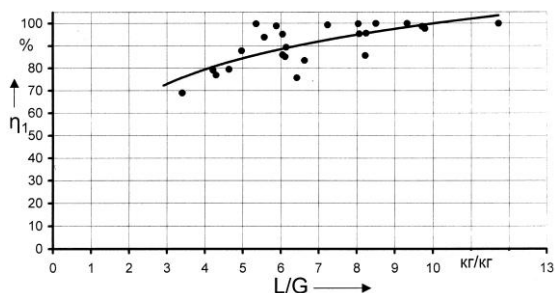


Рис. 4. Зависимость степени абсорбции аммиака первой ступени ( $\eta_1$ ) от массового отношения расходов фаз ( $L/G$ ).

С увеличением расхода газа и соответственно повышением содержания аммиака в газовой фазе наблюдается незначительное снижение степени абсорбции аммиака. С увеличением расхода рассола эффективность абсорбции аммиака возрастает. При этом уменьшается содержание аммиака в рассоле и соответственно понижается равновесная концентрация аммиака в газовой фазе. Как видно из рис.4, при  $L/G = 3 - 5$  эффективность первой ступени находится в пределах 70-80 %.

С увеличением массового отношения расходов жидкой ( $L$ ) и газовой ( $G$ ) фаз в пределах  $L/G = 5-10$  эффективность первой ступени составляет 80-90%. Рабочим диапазоном промывателей по  $L/G$  является

диапазон  $L/G = 5-8$ . В этом диапазоне первая ступень вихревого промывателя имеет высокую эффективность, и основное количество аммиака абсорбируется на этой ступени.

Оставшаяся часть аммиака после первой ступени поступает с газовым потоком на вторую и последующие рабочие ступени, в которых продолжается процесс абсорбции. Из рисунка 5 видно, что основное количество аммиака абсорбируется на четырех ступенях при различных концентрациях аммиака на входе в промыватель. Увеличение содержания аммиака в газовой фазе на ступенях промывателя происходит при высоких концентрациях аммиака в газе и малых расходах рассола на входе в аппарат.

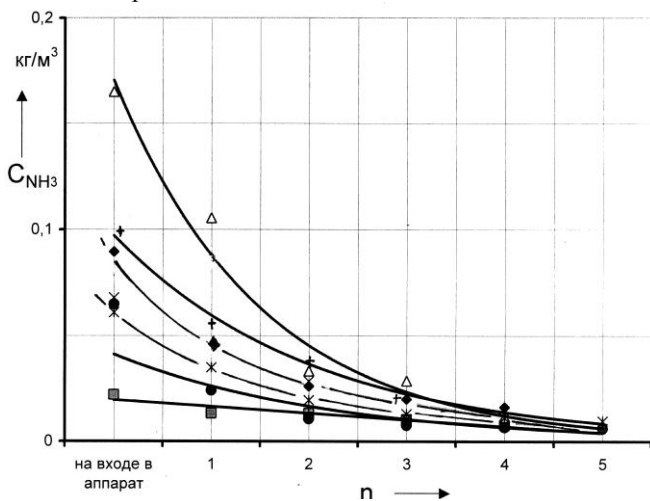


Рис. 5. Изменение концентрации аммиака в газовой фазе ( $C_{NH_3}$ ) на выходе из рабочих ступеней ( $n$ ) вихревого промывателя при различных расходах газа ( $G$ , м³/ч): ♦ - 9000; ■ - 9324; Δ - 10800; × - 17892; ж - 11160; • - 12600; + - 14724.

При этих режимах содержание аммиака в рассоле на ступенях возрастает, что приводит к увеличению равновесных концентраций аммиака в газовой фазе, снижению движущей силы абсорбции и повышению газовых выбросов аммиака из аппарата.

Существенное влияние на процесс абсорбции аммиака оказывает температура входящего газа и свежего рассола. Как уже отмечалось, процесс поглощения аммиака сопровождается выделением тепла. С повышением температуры рассола, особенно в летнее время, происходит нагрев рассола и повышение равновесных концентраций аммиака в газовой фазе на ступенях промывателя. В летнее время температура

рассола на входе в аппарат составляла  $t_{\text{вх.р.}}=25-27^{\circ}\text{C}$ , на выходе  $t_{\text{вых.р.}}=35-40^{\circ}\text{C}$ ; в зимнее время  $t_{\text{вх.р.}}=10-12^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{вых.р.}}=16-18^{\circ}\text{C}$ .

Для повышения степени абсорбции аммиака необходимо охлаждать рассол на первой ступени аппарата расположением охлаждающих теплообменных элементов.

Как видно из рис. 6 и 7 эффективность абсорбции аммиака в широком диапазоне изменения нагрузок по газовой и жидкой фазам, а также входной концентрации аммиака составляет 99,9%.

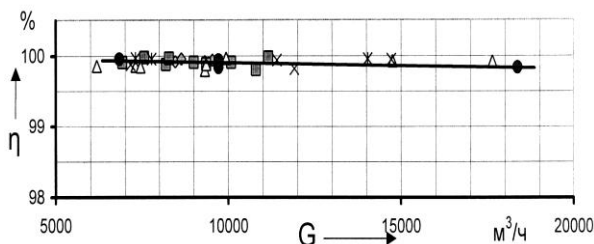


Рис. 6. Зависимость степени абсорбции аммиака ( $\eta$ ) от расхода газа ( $G$ ) при различных расходах рассола ( $L$ ,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ):  $\blacklozenge$  - 40;  $\blacksquare$  - 50;  $\triangle$  - 60;  $\times$  - 70;  $\text{ж}$  - 66;  $\bullet$  - 80.

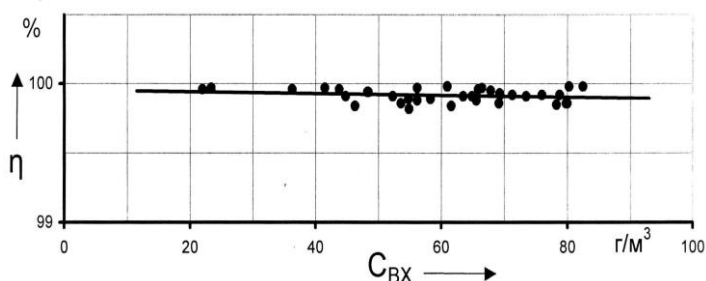


Рис. 7. Зависимость степени абсорбции аммиака ( $\eta$ ) от концентрации аммиака ( $C_{\text{вх}}$ ) на входе в вихревую промыватель.

При высоких нагрузках по газовой (15000-18000)  $\text{м}^3/\text{ч}$  и жидкой (60-90)  $\text{м}^3/\text{ч}$  фазам концентрация аммиака в отходящих газах составляет 50-100  $\text{мг}/\text{м}^3$ , что значительно ниже, чем после барботажных промывателей. Повышение содержания аммиака в отходящих газах при высоких нагрузках по газовой фазе связано с увеличением брызгоуноса жидкости между ступенями.

Испытания показали, что гидравлическое сопротивление вихревого промывателя (рис. 8) пропорционально расходу газа  $\Delta P \approx G^{1,2}$ , что соот-

ветствует турбулентному режиму работы вихревых ступеней аппарата. Гидравлическое сопротивление аппарата составляла 20-40 кПа, что соответствует нормам технологического режима работы промывателей.

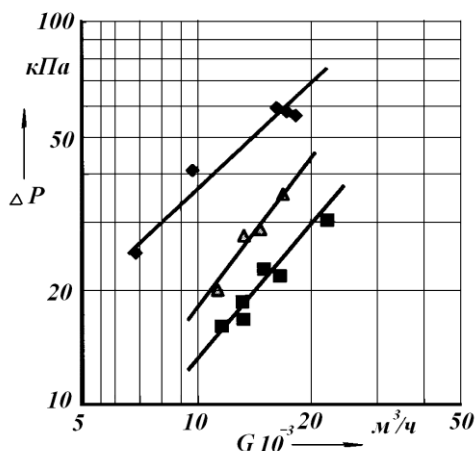


Рис. 8. Зависимость гидравлического сопротивления вихревого промывателя от расхода газа при расходе рассола  $80 \div 100 \text{ м}^3/\text{ч}$ :  $\blacklozenge$  – 1-ый вариант сборки;  $\Delta$  – 2-ой вариант сборки,  $\blacksquare$  – 3-ий вариант сборки.

С целью увеличения пропускной способности по жидкой фазе были проведены испытания вихревого промывателя при коллекторной подаче рассола по двум вводам на шестую и седьмую контактные ступени. Во время испытаний нагрузки по газу менялись в пределах  $(8-22) \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{ч}$ , по рассолу – от 35 до  $135 \text{ м}^3/\text{ч}$ . В результате испытаний определено, что очистка газов от аммиака до содержания не более  $50 \text{ мг}/\text{м}^3$  осуществляется при  $L/G = 5-7 \text{ кг}/\text{кг}$ . При этом гидравлическое сопротивление аппарата в зависимости от нагрузок по фазам составило 15-30 кПа. Оптимальной нагрузкой аппарата по газовой фазе при соблюдении норм регламента технологического процесса отделения абсорбции является 12-15 тыс.  $\text{м}^3/\text{ч}$ , по рассолу – не менее  $60 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Проведенные испытания показали, что в вихревом промывателе происходит также абсорбция диоксида углерода. Эффективность абсорбции  $\text{CO}_2$ , как видно из рис. 9, составляет 30 - 50 %.

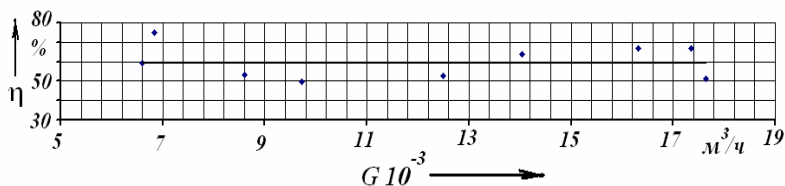


Рис. 9. Зависимость эффективности абсорбции диоксида углерода от расхода газовой фазы.

Проведенные анализы газовой фазы показали, что в ней кроме аммиака и диоксида углерода присутствуют оксид углерода и оксиды азота. Для предотвращения газовых выбросов этих токсичных веществ необходима дополнительная газоочистка способом каталитического восстановления этих газов до нейтральных компонентов. При этом нет необходимости в глубокой очистке газов от аммиака в промывателях газов колонн-2. Отходящие газы из вихревого промывателя могут быть направлены на установку каталитической газоочистки, в которой аммиак будет способствовать селективному восстановлению оксидов азота до нейтральных компонентов.

В ходе испытаний в вихревом промывателе не происходило отложения солей на рабочих и брызгоуловительных ступенях, на линиях перетока жидкости и на орошаемых фильтрующих элементах брызгоуловушки.

### Библиографический список

1. Крашенинников С.А. Технология кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия. М.: Высшая школа, 1985. 289 с.
2. Махоткин И.А., Халитов Р.А. Основы интенсификации абсорбции аммиака и диоксида углерода при очистке отходящих газов в промывателе газов колонн-2 производства кальцинированной соды // Вестник Казанского технологического университета. 2010. №11. С. 179-186

УДК 661.98

**Петров В.И., д-р техн. наук, проф.,**  
**Халитов Р.А., д-р техн. наук, проф.,**  
**Габдрахманова Л.Р., магистрант,**  
**Касимов М.Р., аспирант**  
*(КНИТУ, г.Казань, Россия)*

## РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВИХРЕВЫХ КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ АБСОРБЦИИ

*Рассматриваются массообменные процессы сопровождающиеся выделением тепла. Показаны графические зависимости влияния понижения температуры процесса абсорбции для увеличения степени превращения двуокиси азота в азотную кислоту. Представлена конструкция ВКУ для интенсификации теплообмена процессов абсорбции газов.*

*Ключевые слова: вихревые потоки, абсорбция аммиака, абсорбция оксидов азота, азотная кислота, поглощительный объем аппарата, степень превращения, вихревое контактное устройство, теплообмен, коэффициент теплоотдачи.*

Вихревые потоки находят широкое применение в различных областях науки и техники. Применительно к процессам химической технологии использование закрученного движения взаимодействующих фаз увеличивает скорость переноса тепла и массы и в общем увеличивает эффективность массообменных аппаратов [1].

При абсорбции аммиака высокой концентрации например, в производстве кальцинированной соды выделение тепла ведет к нарушению изотермичности процесса. Изменение температуры оказывает на процесс абсорбции двоякое влияние: во-первых, изменяется положение линии равновесия, т.к. равновесная концентрация аммиака в газовой фазе является функцией не только концентрации аммиака в жидкости, но и существенно зависит от температуры. При повышении температуры линия равновесия сдвигается вверх, что приводит к уменьшению движущей силы; во-вторых, возникает разность температур между жидкостью и газом, что вызывает изменение процесса теплообмена между фазами.

Аналогичный процесс, выделение тепла, происходит и при абсорбции оксидов азота высокой концентрации в процессе получения слабой азотной кислоты под давлением. Реакции образования азотной кислоты из оксидов азота экзотермические, поэтому понижение температуры улучшает процесс поглощения и сдвигает равновесие реакции в сторону образования азотной кислоты.

На рис 1. показана зависимость свободного удельного объема от температуры процесса. Из графика видно, что понижение температуры процесса поглощения позволяет сократить необходимый реакционный объем аппарата и соответственно повысить производительность аппарата, так понижение температуры с 40 до 10°C приводит к увеличению производительности установки более чем в три раза [2].



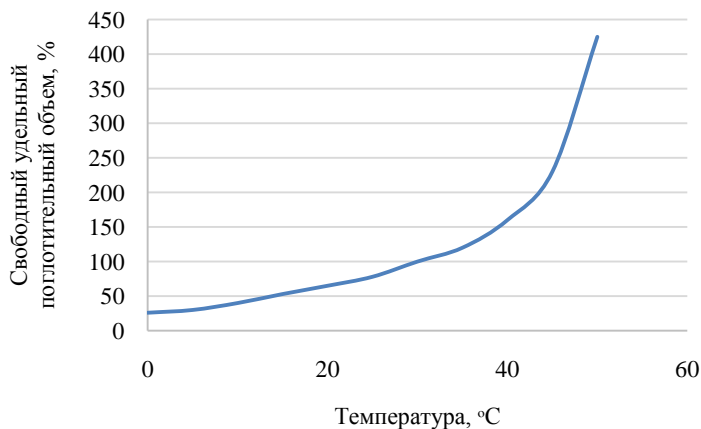


Рис 1. Зависимость изменения свободного удельного поглотительного объема аппарата от температуры.

Известно, что поглощение двуокиси азота водными растворами азотной кислоты происходит значительно интенсивнее при пониженных температурах. В тоже время, чем ниже концентрация азотной кислоты, тем больше степень превращения двуокиси азота в азотную кислоту. При концентрации азотной кислоты выше 65% поглощение двуокиси азота прекращается. Кроме того, понижение температуры процесса абсорбции двуокиси азота увеличивает степень превращения двуокиси азота в азотную кислоту при концентрациях от 25% до 55% в 1,15-1,25 раза [3,4].

На рис.2 представлены расчетные зависимости степени превращения двуокиси азота при различных температурах.

На рис. 3 представлены расчетные зависимости степени превращения двуокиси азота в азотную кислоту при изменении температуры и постоянной концентрации азотной кислоты равной 30%.

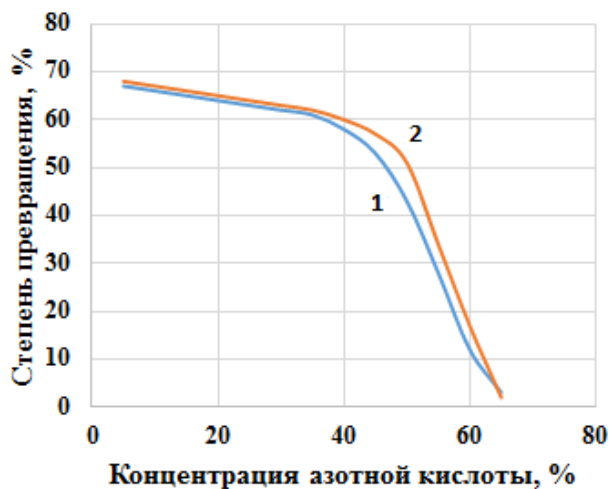


Рис.2. Степень превращения двуокиси азота в азотную кислоту:  
1 – 5 °C; 2 – 25 °C.

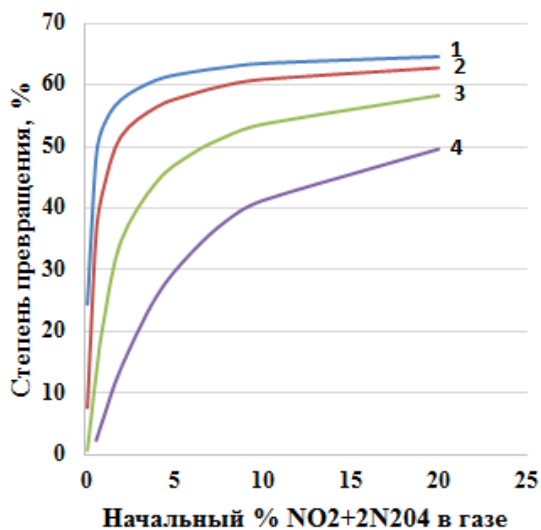


Рис. 3. Степень превращения двуокиси азота в азотную кислоту при концентрации азотной кислоты равной 30%: 1 – 10°C; 2 – 25°C; 3 – 50°C; 4 – 75°C.

На рис.4 представлены расчетные зависимости степени превращения двуокиси азота в азотную кислоту при изменении концентрации азотной кислоты до 65% и постоянной температуры равной 10°C.

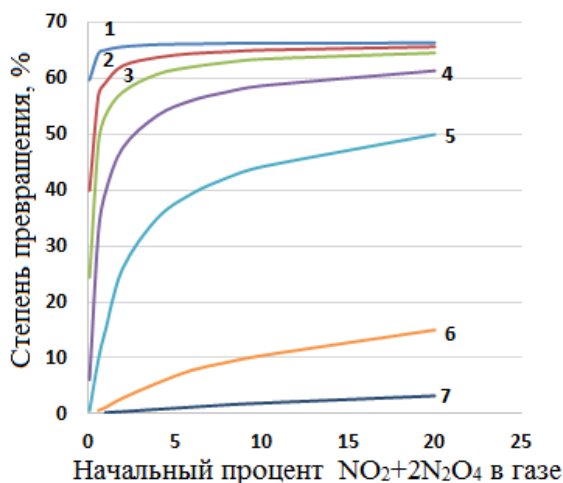


Рис.4. Степень превращения двуокиси азота в азотную кислоту при температуре 10°C: 1 – 5%; 2 – 20%; 3 – 30%; 4 – 40%; 5 – 50%; 6 – 60%; 7 – 65%.

Для осуществления тепломассообменных процессов абсорбции газов сопряженных с большим тепловым эффектом нами были разработаны конструкции вихревых контактных устройств (ВКУ). Разработанное ВКУ представлено на рис. 5. Новизной устройства является конструкция контактного патрубка, который одновременно является массообменным и эффективным теплообменным элементом. Контактный патрубок может иметь несколько вариантов исполнения. В частности для максимальной интенсификации теплообмена они могут быть выполнены в виде рубашки, однорядного, двухрядного змеевика [5].

Принцип работы вихревых контактных устройств с активным теплообменом в зоне контакта фаз заключается в следующем. Газовый поток движется снизу вверх. Проходя тангенциальный завихритель газовый поток раскручивается и увлекает за собой жидкость. Скорость газа в щелях завихрителя 10-20 м/с. Струи газового потока диспергируют и турбулизируют жидкость, которая поднимается вверх, вращаясь на стенках теплообменного контактного элемента. Толщина вращающегося слоя жидкости зависит от гидродинамических и конструктивных параметров ВКУ.

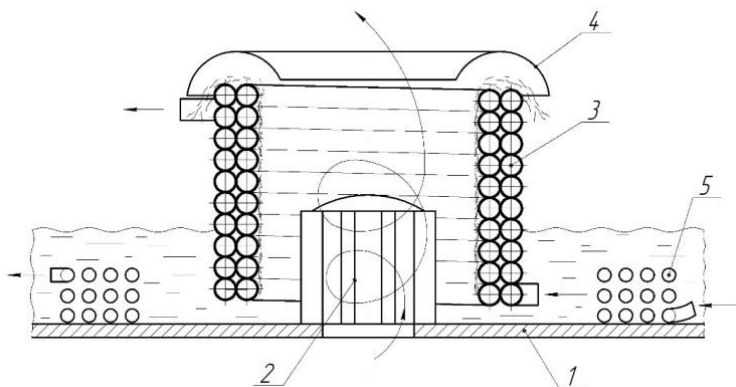


Рис.5. Вихревое контактное устройство с активным теплообменом:  
1-тарелка, 2-завихритель, 3-контактный патрубок со 2х рядным змеевиком, 4-отбойник, 5-змеевик дополнительного охлаждения на тарелке

Активное обновление поверхности контакта фаз внутри вихревого контактного устройства осуществляется за счет кратности обновления поверхности жидкости. Последнее при высокой степени турбулизации газа обеспечивает высокое значение коэффициентов массоотдачи как в газовой, так и в жидкой фазе. Соответственно обеспечивается и высокая эффективность теплообмена.

Жидкость отделяется от газа в поле центробежных сил и выходит из контактного устройства под отбойником. Для сокращения брызгоуноса, если это необходимо, между отбойником и контактным элементом может быть установлены сепарирующие насадки.

Жидкость стекает вниз по стенкам теплообменной поверхности и многократно циркулирует. Кратность циркуляции определяется величиной зазора между контактным элементом и тарелкой, а также зависит от высоты слоя жидкости на тарелке и скорости газового потока. С целью увеличения поверхности охлаждения на тарелке аппарата может быть установлен дополнительный теплообменник-змеевик 5.

Для определения наиболее эффективного способа проведения теплообмена нами проведены ряд экспериментов по исследованию тепломассообменных характеристик ВКУ. Проведенные опытно-промышленные испытания вихревых контактных устройств с рубашками на Крымском содовом заводе, показали возможность использования такой конструкции контактного патрубка для абсорбции аммиака высокой концентрации.

Кроме того, нами проведены исследования ВКУ с контактным патрубком, выполненным в виде навитой трубки (змеевика). Это позволило увеличить поверхность теплообмена при тех же геометрических размерах контактного патрубка в 1,5-2 раза, что должно благоприятно повлиять на процесс абсорбции оксидов азота высокой концентрации, например при абсорбции оксидов азота высокой концентрации в процессе получения слабой азотной кислоты под давлением.

На рис.6 представлена сравнительная зависимость коэффициента теплоотдачи для ВКУ с рубашкой и ВКУ с навитой трубкой. Значение коэффициента теплоотдачи для ВКУ с навитой трубкой выше и с увеличением расхода хладагента возрастает более интенсивно[6].

Уравнения, описывающие представленные зависимости можно представить в следующем виде:

ВКУ с рубашкой:  $\alpha = 4102 \cdot L^{0,4}$

ВКУ с навитой трубкой:  $\alpha = 6242 \cdot L^{0,56}$

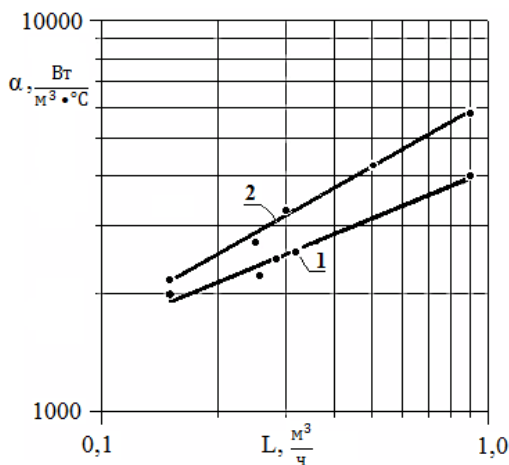


Рис.6. Зависимость коэффициента теплоотдачи от расхода хладагента: 1-опытно-промышленные испытания ВКУ с рубашкой; 2- экспериментальные исследования ВКУ с навитой трубкой.

Уменьшение расхода хладагента может быть достигнуто за счет его предварительного захлаживания т.е. уменьшения температуры до 5°C, либо изменением условий теплообмена: изменение объема и геометрии рубашки; применение оребрения или закрутки потока хладагента.

Предлагаемые вихревые контактные устройства снабженные полостью для ввода хладагента могут найти широкое применение для разработки многоступенчатых аппаратов и интенсификации абсорбции различных физико-химических процессов сопровождающихся выделением тепла.

### **Библиографический список**

1. Мухутдинов Р.Х. Эффективность внедрения вихревых аппаратов. – Уфа: «Реактив», 2001, 347 с.
2. Лебедев А.Я. Установки для денитрации и концентрирования серной кислоты. М.: «Химия», 1972. 240 с.
3. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности/Под ред. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1985. – 400с.
4. Петров В.И., Балыбердин А.С. и др. Интенсификация абсорбции оксидов азота. Вестник БГТУ им. В.Г.Шухова. №8.2004.с. 142-143.
5. А.с. 1655532 (СССР). Вихревой теплообменник/ Петров В. И., Халитов Р.А., Махоткин А. Ф. и др. // БИ. 1989. № 22.
6. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. М.: Атомиздат, 1979. 416 с.

**УДК 631.8**

**Фазуллин Р.Х., аспирант,  
Халитов Р.А., д-р техн.наук, проф.,  
Хузиахметов Р.Х., д-р техн.наук, доц.  
(«ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, Россия)**

### **УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ КИСЛОТНЫХ СМЕСЕЙ ПРОИЗВОДСТВА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

*Представлен способ утилизации отработанных кислотных смесей производства нитратов целлюлозы с получением минерального удобрения – сульфатонитрата аммония. В результате экспериментальных исследований получен сульфатонитрат аммония, который по содержанию азота удовлетворяет техническим условиям «Селитра аммиачная серосодержащая»*

*Ключевые слова: нитраты целлюлозы, отработанная кислотная смесь, утилизация, сульфатонитрат аммония, сульфатонитрат аммония, комплексное минеральное удобрение*

Нитраты целлюлозы получают путем нитрования целлюлозы кислотными смесями, состоящими из азотной, серной кислот и воды. Отработанные кислотные смеси после нитрования направляются на стадию регенерации. При регенерации отработанных кислот получают 98% азотную и 92% серную кислоты.

Процесс регенерации характеризуется высокими энерго и эксплуатационными затратами, что повышает себестоимость регенерированных кислот. При этом стоимость регенерированных кислот превышает стоимость свежих кислот в несколько раз.

Технологический процесс регенерации отработанных кислот сопровождается значительными кислотными газовыми выбросами в виде оксидов азота, диоксида серы и тумана серной кислоты [1].

Перспективным способом утилизации отработанных кислот является получение из них комплексного минерального удобрения сульфатонитрата аммония.

Средний состав отработанной кислотной смеси: азотная кислота –  $10 \div 18\%$ ; серная кислота –  $23 \div 69\%$ ; около  $0,5\%$  нитратов целлюлозы, остальное вода. Такой состав может быть использован в качестве исходного сырья для получения комплексного минерального удобрения сульфатонитрата аммония.

Востребованность азотсодержащих удобрений в РФ постоянно растет. В 2018 году выпуск минеральных удобрений в России увеличился на  $1,4\%$  до 22,866 млн. тонн (в пересчете на  $100\%$  питательных веществ), сообщается в материалах Федеральной службы государственной статистики [2].

Сульфатонитрат аммония обеспечивает растения азотом и является одним из первых синтетических удобрений. В настоящее время в промышленности сульфатонитрата аммония получают смешением сульфата аммония и нитрата аммония.

По физико-химическим свойствам сульфат и нитрат аммония имеют различия. В частности, сульфат аммония является стабильным против детонации веществом и практически не поглощает влаги. Нитрат аммония напротив активно поглощает влагу и подвержен детонации. Поэтому добавление сульфата аммония к нитрату аммония стабилизирует смесь и уменьшает поглощение влаги относительно чистого нитрата аммония.

Разработан способ получения сульфатонитрата аммония, в качестве сырья использующий отработанные нитратные кислотные смеси производства нитратов целлюлозы [3].

Соотношение мольных долей кислот  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  в отработанной кислотной смеси находится в пределах от  $1:2,5$  до  $1:3,5$ . При нейтрализации аммиаком или аммиачной водой это отношение кислот является недостаточным для получения удобрения удовлетворяющего требованиям ТУ 2181-036-00205311-08 «Селитра аммиачная серосодержащая». Необходимо увеличить долю азотной кислоты в смеси кислот. В отработанную кислотную смесь добавляется свежая азотная кислота

для получения кислотной смеси с массовым соотношением серной кислоты к азотной кислоте  $0,75 \div 1,45$  в пересчете на 100%-ные кислоты. После чего смесь кислот нейтрализуется.

В качестве одного из примеров способа получения сульфатонитрата аммония взята отработанная кислота производства коллоксилина. В качестве добавки азотной кислоты взята 50%-ная азотная кислота, полученная в результате абсорбции отходящих газов, содержащих оксиды азота, пары и туман азотной кислоты, выделяющихся на стадии нитрования целлюлозы.

Отработанная кислотная смесь нейтрализована аммиачной водой и выпарена. В результате получена смесь солей сульфата и нитрата аммония.

Эта смесь исследована по ГОСТ 30181.4-94 методом Декарда [4]. Для определения массовой доли азота в смеси солей была проведена серия из четырех экспериментов. Результаты исследований представлены в табл. 1.

*Таблица 1*

Результаты отгонки аммиака методом Декарда  
из сульфатонитрата аммония

№№ пп.	Массовая доля азота, %	Среднеквадратичное отклонение массовой доли азота, б, %	Среднее арифметическое массовой доли азота, %
1	30,24	0,06	30,16
2	30,12		
3	30,09		
4	30,19		

Как видно из результата экспериментальных исследований, сульфатонитрат аммония, полученный из отработанной нитрационной кислотной смеси производства коллоксилина, по содержанию азота удовлетворяет требованиям ТУ 2181-036-00205311-08 «Селитра аммиачная серосодержащая» и, следовательно, может использоваться в качестве удобрения.

Проведен рентгенодифракционный анализ кристаллов сульфатонитрата полученного из смеси чистых кислот (образец №1) и отработанной кислотной смеси производства нитратов целлюлозы (образец №2).

Рентгенодифракционный анализ показал, что кристаллы обоих образцов имеют идентичную форму. Наличие примесей нитроцеллюлозы в образце №2 не сказалось на форме кристаллов. При этом уменьшение интенсивности пиков свидетельствует о наличии инородных



включений в кристаллах образца №2, которые привели к их незначительному замутнению.

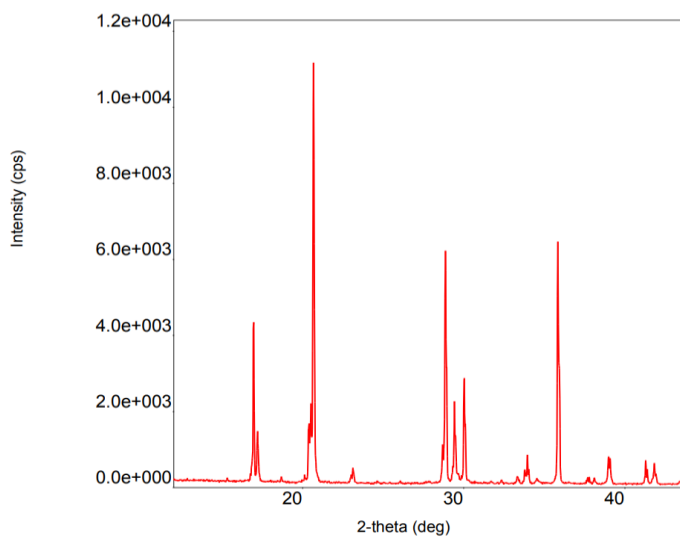


Рис. 1. Дифрактограмма образца №1.

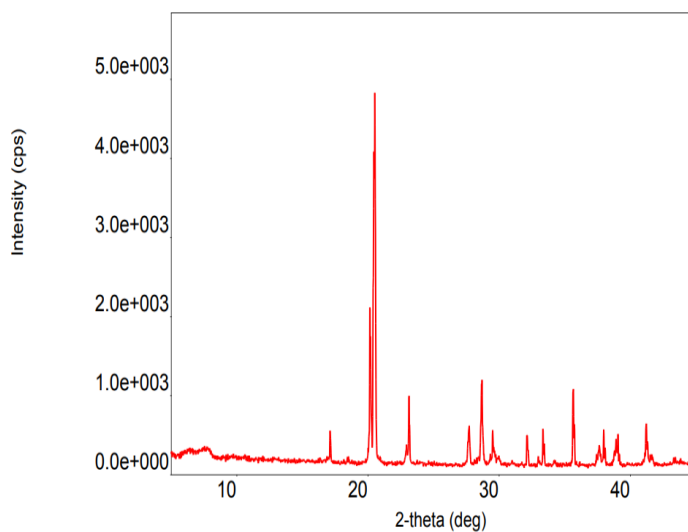


Рис. 2. Дифрактограмма образца №2.

Внедрение производства сульфатонитрата аммония из отработанной нитрационной кислотной смеси и уловленной азотной кислоты производства нитроцеллюлозы, позволит увеличить рентабельность основного производства за счет исключения из производственного цикла энергозатратного этапа регенерации отработанных кислот. Также позволит исключить негативное влияние на экологическую среду города и получить дополнительную прибыль за счет производства азотсодержащего удобрения, являющегося продуктом с высокой ликвидностью.

### **Библиографический список**

1. Забелин, Л.В. Защита окружающей среды в производстве порохов и твердых ракетных топлив/ Л.В. Забелин, Р.В. Гафиятуллин, Г.Э. Кузьмицкий. – М.: ООО «Недра – Бизнесцентр», 2002. – 174 с.
2. Викторов А. Производство в России минеральных удобрений показало рост. / Викторов А. URL: <https://www.fertilizerdaily.ru/20190204-proizvodstvo-v-rossii-mineralnykh-udobrenij-pokazalo-rost/> .(Дата обращения: 18.03.2019)
3. Патент 2602097. Способ получения сульфатонитрата аммония / Халитов Р.А., Махоткин А.Ф., Мадьяров Р.Р., Хайруллин Р.Р., Валеев И.И. - 2015120763/05; заявл. 01.06.2015; опубл. 10.11.2016, бюл. No31. – 5 с
- 4.ГОСТ 30181.4-94 Удобрения минеральные. Метод определения суммарной массовой доли азота, содержащегося в сложных удобрениях и селитрах в аммонийной и нитратной формах (метод Деварда) — М.: ИПК Издательство стандартов, 1996

**УДК 66.081.63**

<sup>1</sup>Фазуллин Д.Д., канд. техн. наук, доц.,  
<sup>1</sup>Султанова Н.Ф., студент,  
<sup>1</sup>Маврин Г.В., канд. хим. наук, доц.,  
<sup>2</sup>Шайхиев И.Г., д-р техн. наук, доц.,  
(1 - КФУ, г. Набережные Челны, Россия;  
2 - КНИТУ, г. Казань, Россия)

### **РАЗДЕЛЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ ТИПА «МАСЛО В ВОДЕ» КОМПОЗИЦИОННОЙ МЕМБРАНОЙ С ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ ИЗ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

*Путем нанесения на полупроницаемую подложку из политетрафторэтилена (ПТФЭ) слоя ацетата целлюлозы получена гидрофильная мембрана для разделения водомасляных эмульсий. Найдено, что степень разделения эмульсии по нефтепродуктам с помощью мембран высока и с увеличением количества слоев повышается. Максимальная степень разделения составляет 99,8% для композиционной мембраны ПТФЭ-АЦ4, состоящей из четырех слоев аце-*

*тата целлюлозы при удельной производительности  $88 \text{ дм}^3/\text{м}^2\text{час}$  и исходной концентрации нефтепродуктов  $882 \text{ мг}/\text{дм}^3$*

*Ключевые слова: многослойные композиционные мембраны, нефтепродукты, эмульсии, ПТФЭ, ацетат целлюлозы.*

Одной из актуальных проблем современности является загрязнение воды промышленными сточными водами. Ввиду интенсивного развития промышленности, увеличивается нагрузка на окружающую среду и ухудшается состояние объектов хозяйственно-питьевого и рыбохозяйственного водопользования. Качество воды ухудшается с наибольшей загрязнённостью источников водоснабжения из-за больших сбросов в них сточных вод населёнными пунктами и предприятиями. Вредные компоненты, которые загрязняют водные источники, – это токсичные вещества, получаемые нефтехимической и химической индустрией (нефтепродукты, ПАВ и т.д.).

На предприятиях металлургической, энергетической, химической и машиностроительной промышленности сточные воды, содержащие моющие растворы, масла, топлива, смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) – одни из самых главных источников загрязнения окружающей среды.

СОЖ – сложные многокомпонентные системы, предназначенные, в основном, для смазки и охлаждения металлообрабатывающих инструментов и деталей в процессе изготовления.

С каждым годом все больше возрастает рост выпуска продукции и повышается спрос на продукцию, и одновременно с этим возрастают объемы сброса эмульсионных сточных вод. В связи с этим растёт и риск заражения окружающей среды.

На сегодняшний день существует большое количество способов извлечения продуктов переработки нефти из сточных вод, однако каждый из них эффективен только в определенном диапазоне концентрации нефтепродуктов.

Многие предприятия стараются использовать менее дорогостоящие и некачественные методы очистки, что приводит к несоблюдению требований, позволяющих сбрасывать сточную воду в водоемы без вреда для окружающей среды.

В связи с вышеизложенным, разработка процессов очистки нефте-содержащих сточных вод предприятий машиностроительной промышленности, является актуальной задачей.

Мембраны обладают определенным комплексом механических, физико-химических и эксплуатационных свойств, взаимосвязанных и взаимозависимых. Эти свойства мембран определяются в общем случае молекулярной и надмолекулярной структурой веществ, на основе

которых они получены, а также их макроскопической структурой. Поэтому для получения мембран с необходимыми свойствами возможны два пути: использование новых материалов для их изготовления и модификация мембран.

Второй путь более быстрый и экономически выгодный. Он позволяет использовать современные высокоэффективные методики модифицирования, которые за счет химического, физико-химического или физического воздействия на рабочую поверхность мембран придают уже готовым изделиям новые свойства, полезные в процессах разделения [1-3].

Целью данной работы является разработка способа получения композиционных мембран для разделения стойких водомасляных и нефтяных эмульсий.

Поверхностный слой из ацетата целлюлозы на подложке из политетрафторэтилена (ПТФЭ) получен путем формирования на поверхности пористой основы полупроницаемого слоя из присутствующих в аэрозоле ацетона растворенного ацетата целлюлозы (АЦ) с помощью пульверизатора.

Содержание АЦ в мембране определялось гравиметрическим методом по разнице исходной массы мембраны и после нанесения динамического слоя.

В качестве основных показателей модифицированных мембран рассматривалась удельная производительность и задерживающая способность нефтепродуктов из эмульсии. Задерживающая способность вычислялась как отношение содержания нефтепродуктов в модельной эмульсии до и после процесса мембранного разделения. Модельную эмульсию изготавливалась путем диспергирования нефти в воде.

Концентрация нефтепродуктов в эмульсии составляла 1 г/дм<sup>3</sup>. Содержание нефтепродуктов в эмульсии определялось методом ИК-спектроскопии с помощью концентратомера марки «КН-3».

Процесс мембранного разделения модельной эмульсии проводился в следующих условиях:

- рабочее давление - 0,05 МПа;
- температура разделяемой жидкости - 25 °С;
- конверсия (степень отбора пермеата) –  $R = 50\%$ ;
- водородный показатель модельной эмульсии –  $pH = 7,2$ ;
- концентрация нефтепродуктов в эмульсии - 1 г/дм<sup>3</sup>.

Исследования распределения размеров частиц изучаемых эмульсий проводились с помощью анализатора размер частиц и  $\zeta$ -потенциала марки «Nano Brook Omni».

*Таблица 1*

# Исследование размера частиц и $\zeta$ -потенциал раствора ацетата целлюлозы в ацетоне

Суспензия	Размер частиц, нм	$\zeta$ -потенциал, мВ
Ацетат целлюлозы в ацетоне	562-805; 1154-1654; 2371-3398; 4869-6978.	-0,7

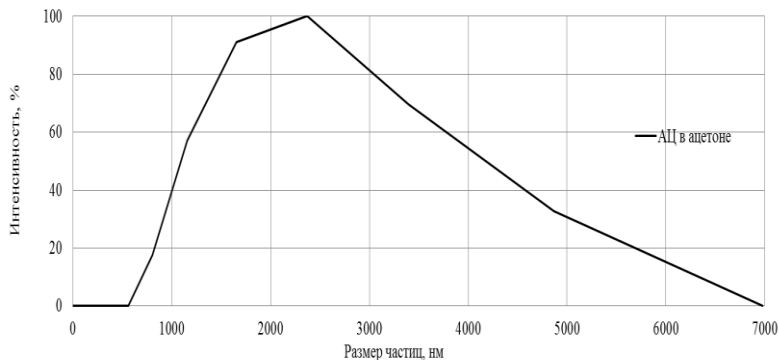


Рис. 1. График распределения размеров частиц дисперсной фазы ацетата целлюлозы в ацетоне.

По данным табл. 1 и рис. 1 видно, что размеры частиц дисперсной фазы АЦ в растворе ацетона распределены в диапазоне от 562 до 7000 нм, а значение дзета-потенциала раствора АЦ в ацетоне составило -0,7 мВ.

После нанесения АЦ на поверхность подложки из ПТФЭ, гравиметрическим методом определялось содержание АЦ. Результаты измерений представлены в таблице 2

Таблица 2

## Массовое содержание ацетата целлюлозы в мембране

Наименование мембран	Количество слоев, шт.	Содержание ацетат целлюлозы	
		Массовое, г	Относительное, %
ПТФЭ- АЦ	1	0,0077	8,1
ПТФЭ- АЦ 2	2	0,0108	11,2
ПТФЭ- АЦ 3	3	0,0137	14,4
ПТФЭ- АЦ 4	4	0,0200	18,6

По данным табл.2 после нанесения первого слоя, процентное содержание АЦ составило 8,1 % от исходной массы мембраны. С каждым новым слоем АЦ, содержание последнего увеличивается на 3-4 % от исходной массы мембраны, после нанесения 4 слоя, содержание АЦ в мембране составило около 19 %.

Удельная производительность является основным параметром мембранных процессов разделения. У композиционных мембран определялись удельная производительность по дистиллированной воде и по модельной эмульсии. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Таблица 3

Удельная производительность мембран по дистиллированной воде и модельной эмульсии

Наименование мембраны	Количество слоев ацетата целлюлозы, шт.	Содержание ацетата целлюлозы, % (по массе)	Удельная производительность мембран, $\text{дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$	
			Дист. вода	Модельная эмульсия
ПТФЭ	-	-	4613	3992
ПТФЭ- АЦ	1	8,1	1730	979
ПТФЭ- АЦ 2	2	11,2	2016	590
ПТФЭ- АЦ 3	3	14,4	608	320
ПТФЭ- АЦ 4	4	18,6	88,0	96,1

Удельная производительность исходной мембраны ПТФЭ составляет  $4613 \text{ дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{час}$ , после нанесения первого слоя АЦ производительность снизилось в 4 раза. С увеличением количества слоев АЦ удельная производительность снижается, что вполне закономерно.

При разделении модельной эмульсии, удельная производительность ниже в 1,5-3 раза по сравнению с проницаемостью по дистиллированной воде.

Основным компонентом модельной эмульсии является индустриальное масло марки И-20А. Степень разделения эмульсии оценивалась по содержанию концентрации нефтепродуктов (НП) в модельной эмульсии и фильтрах мембран.

Таблица 4

Состав и свойства эмульсии типа “масло в воде”

Модельная эмульсия	рН	ХПК, $\text{дм}^3$	НП, $\text{мг}/\text{дм}^3$	ПАВ, $\text{г}/\text{дм}^3$
	7,2	2742	882,4	3

Расчетное значение содержания НП составляло  $1000 \text{ мг/дм}^3$ , экспериментально полученное значение НП в эмульсии составило  $882 \pm 141 \text{ мг/дм}^3$ .

В табл. 5 представлены результаты по задерживающей способности мембран ПТФЭ-АЦ.

Таблица 5

Задерживающая способность мембран ПТФЭ-АЦ по показателю нефтепродукты

Наименование мембраны	Количество слоев АЦ, шт.	Концентрация нефтепродуктов, $\text{мг/дм}^3$		Задерживающая способность, %	Норматив*
		Эмульсия	Пермеат		
ПТФЭ	-	882	54,9	93,7	10
ПТФЭ-АЦ	1		7,2	99,2	
ПТФЭ-АЦ2	2		3,5	99,6	
ПТФЭ-АЦ3	3		2,9	99,7	
ПТФЭ-АЦ4	4		1,6	99,8	

\*Постановление Правительства РФ от 03.11.2016 N 1134"О вопросах осуществления холодного водоснабжения и водоотведения"

Концентрация НП в исходной эмульсии составляет  $882 \text{ мг/дм}^3$ , после разделения эмульсии концентрация НП планомерно снижается. При разделении эмульсии исходной мембраной из ПТФЭ концентрация НП составило  $14,9 \text{ мг/дм}^3$ , что превышает установленные требования для сброса сточной воды в систему канализации.

Степень разделения эмульсии с помощью мембран по показателю "содержание нефтепродуктов" высока и с увеличением количества слоев повышается. Максимальная степень очистки составляет 99,8% для композиционной мембраны ПТФЭ-АЦ4, состоящей из четырех слоев АЦ.

По результатам исследования можно сделать вывод о том, что полученные композиционные мембраны ПТФЭ-АЦ обладают высокой удельной производительностью и высокой задерживающей способностью по НП.

Мембраны ПТФЭ-АЦ эффективны для разделения устойчивых нефтяных и водомасляных эмульсий.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке по гранту Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-1107.2019.8) и при финан-

совой поддержке Казанского (Приволжского федерального университета).

### **Библиографический список**

1. Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В., Шайхиев И.Г., Низамеев И.Р. Стабилизация динамического слоя мембраны сверхвысокочастотным излучением // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 1. С. 51–58.
2. Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В., Шайхиев И.Г., Низамеев И.Р. Ультрафильтрация водомасляных эмульсий динамической мембраной нейлон-полистирол // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 1. С. 51–58.
3. Fazullin D.D., Kharitonova E.A., Novikov N.M., Gimadieva A.M., Mavrin G.V. Improvement of effectiveness of separation of emulsion by processing PTFE membrane with microwave radiation // International Journal of Engineering & Technology. 2018. Vol. 7. P. 193-196.

**УДК 661.333**

**Халитов Р.А., д-р техн. наук, проф.,  
Махоткин А.Ф., д-р техн. наук, проф.,  
Фазуллин Р.Х., аспирант  
(«ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, Россия)**

### **РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ МАЛООТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

*Представлены описания малоотходной технологии концентрирования серной кислоты, конструкций смесительного воздухонагревателя, холодильника серной кислоты с фторопластовыми охлаждающими элементами, брызгоуловителя с волокнистыми фильтрующими элементами. Представлены результаты опытно-промышленных испытаний малоотходной технологии.*

*Ключевые слова: отработанная серная кислота, концентрирование, выхревая ферросилидовая колонна, смесительный воздухонагреватель, холодильник, фильтрующий элемент, брызгоуловитель.*

В производствах диоксида титана, нитратов целлюлозы, при переработке углеводородного сырья образуются отработанные растворы серной кислоты различной концентрации, содержащие различные примеси. С целью повторного использования отработанная серная кислота подвергается концентрированию в концентраторах с погружными горелками, барботажных концентраторах «Хемико», трубах Вентури или струйно-щелевых концентраторах. Процесс концентрирования сопровождается образованием тумана серной кислоты и диоксида серы. Для улова тумана используются громоздкие и материалоемкие



электрофилтры, а для улова диоксида серы – эжекционные скрубберы орошаемые аммиачной водой.

Нами разработана малоотходная технология концентрирования отработанной серной кислоты в вихревой ферросилидовой колонне [1].  
 Схема малоотходного технологического представлена на рис. 1.

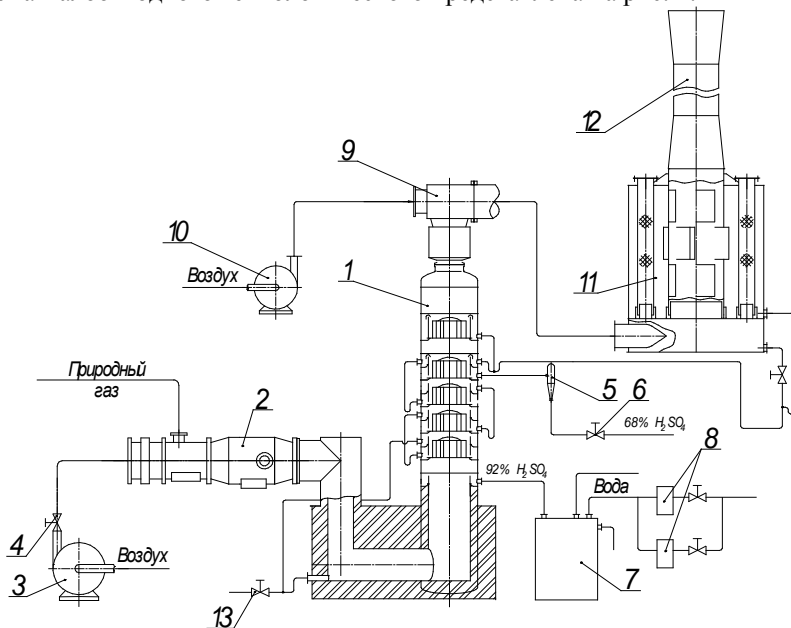


Рис.1. -Схема технологического процесса.

1 - вихревая ферросилидовая колонна; 2 - топка нагрева газов; 3 -воздуходувка;

Рис. 1. Схема технологического процесса концентрирования серной кислоты в вихревой ферросилидовой колонне с брызготуманолоушкой установленной отдельно: 1 – вихревая ферросилидовая колонна; 2 – смесительный воздухонагреватель; 3 – воздуходувка; 4 – задвижка; 5 – дозатор щелевой; 6,13 – краны; 7 – холодильник; 8 – фильтр водяной; 9 – газовый смеситель; 10 – вентилятор; 11 – брызгоуловитель с рукавными волокнистыми фильтрующими элементами; 12 – труба выброса газов.

Технология состоит из следующих стадий:

- 1) нагрев воздуха в смесительном воздухонагревателе 2;
- 2) выпаривание воды из 68 ÷ 70% серной кислоты в вихревой ферросилидовой колонне 3 с получением крепкой 92% кислоты;
- 3) охлаждение крепкой 92 % серной кислоты в холодильнике 5 с фторопластовыми охлаждающими элементами с 230<sup>0</sup>С до 80<sup>0</sup>С.

4) очистка отходящих из вихревой колонны газов от брызг и капель серной кислоты в брызгоуловителе с рукавными фильтрующими элементами 6.

В разработанной технологии концентрирования серной кислоты по сравнению с технологией концентрирования серной кислоты в барботажных аппаратах «Хемико» введены следующие новшества, позволяющие обеспечить уменьшение материалоемкости и повышение эффективности технологии:

- замена громоздких и материалоемких конструкций топок нагрева газов на современные компактные смесительные воздухонагреватели, работающие как в ручном, так и в автоматическом режиме;

- замена громоздких, экологически опасных конструкций холодильников серной кислоты с ферросилидовыми трубами на компактные герметичные холодильники серной кислоты с фторопластовыми охлаждающими элементами.

- замена громоздких, материалоемких концентраторов серной кислоты на компактную вихревую ферросилидовую колонну, позволяющей проводить процесс без образования тумана и диоксида серы

- замена громоздких, материалоемких электрофильтров для улова тумана серной кислоты малогабаритными, высокоэффективными брызгоуловителями с рукавными фильтрующими элементами.

Смесительный воздухонагреватель предназначен для нагрева воздуха перед подачей его в вихревой концентратор серной кислоты. Воздухонагреватель СВ-3,0 представляет собой новую конструкцию топки, которая состоит из следующих основных узлов: воздухонагреватель, газовое оборудование, контрольно-измерительные приборы с автоматикой, блок управления.

Общий вид смесительного воздухонагревателя представлен на рис. 2 и 3. Воздухонагреватель представляет собой конструкцию, состоящую из: распределителя воздуха 1, газовой горелки 2 и камеры сгорания 3. Мощность смесительного воздухонагревателя составляет 3 кВт, диаметр – 1,0 м, длина – 3,0 м.

Вихревая ферросилидовая колонна представлена на рис.1. Она состоит из днища, футерованного изнутри кислотоупорными материалами, на котором установлены вихревые контактные ступени, изготовленные из высококремнистого чугуна феррослида марки ЧС-15.

Холодильник серной кислоты (рис.4 и 5) состоит из корпуса 1, днища 2 и крышки 3 изготовленных из углеродистой стали (Ст. 3).

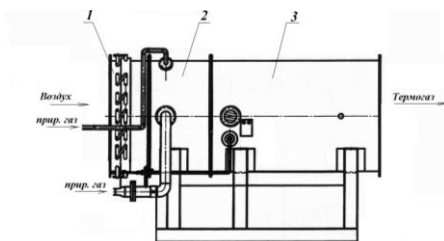


Рис. 2. Смесительный  
воздухонагреватель СВ-3,0.



Рис. 3. Смесительный  
воздухонагреватель  
СВ – 3,0.

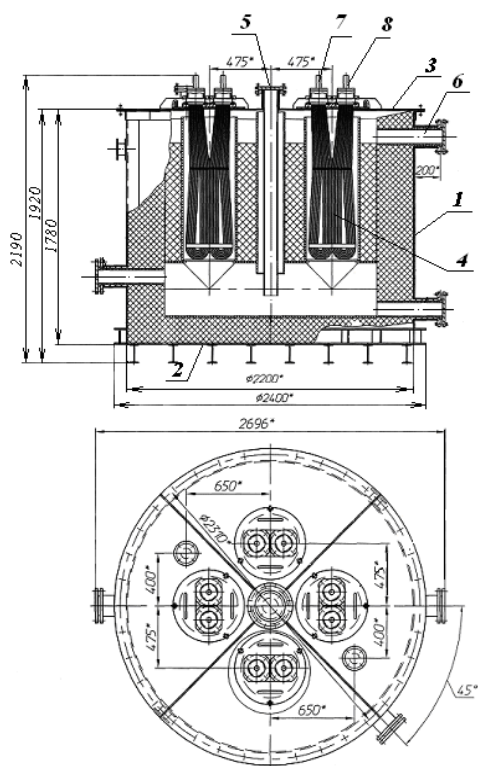


Рис. 4. Холодильник серной кислоты с фторопластовыми охлаждающими элементами: 1 – корпус; 2 – днище; 3 – крышка; 4 – фторопластовый охлаждающий элемент; 5 – патрубок входа кислоты; 6 – патрубок выхода кислоты; 7 – патрубок подачи воды; 8 – патрубок отвода воды.



Рис. 5. Холодильник серной кислоты с фторопластовыми охлаждающими элементами (вид сверху).

Корпус и днище холодильника изнутри футерованы кислотоупорными материалами. Охлаждение серной кислоты производится в четырех фторопластовых охлаждающих элементах 4.

Температура отходящих газов после колонны составляет  $110-120^{\circ}\text{C}$ . Брызгоуловитель изготовлен из стали 06Х23Н28М3ДЗТ (ЭИ-943). Для снижения скорости коррозии корпуса брызгоуловителя предусмотрено охлаждение отходящих газов после вихревой колонны с  $110-120^{\circ}\text{C}$  до  $70-80^{\circ}\text{C}$  в газовом смесителе за счёт смешения с воздухом, подаваемым вентилятором 10. После смесителя охлаждённые газы поступают в брызгоуловитель 11, где происходит окончательный улов мелкодисперсных капель серной кислоты.

В брызгоуловителе установлено 12 фильтрующих элементов рукавного типа. В качестве фильтрующего материала используется волокнистый полипропиленовый иглопробивной материал. Скорость фильтрации составляет  $0,15 - 0,25$  м/с. Очищенный газовый поток выбрасывается в атмосферу через центральную трубу.

Испытания технологии проводились при изменении давления воздуха, подаваемого в топку от  $8,3$  до  $18,7$  кПа. Температура топочных газов на входе в колонну изменялась от  $330^{\circ}\text{C}$  до  $960^{\circ}\text{C}$ .

С целью снижения величины газового выброса в абсорбционную ступень колонны подавалась техническая вода с температурой  $50-70^{\circ}\text{C}$  и расходом от  $1,0$  до  $2,5$  л/мин. На абсорбционной ступени происходил улов водой брызг и капель кислоты, уносимых из пятой рабочей ступени, и абсорбция остатков кислых составляющих. Из рис. 6 и 7 видно, что при подаче воды на абсорбционные ступени концентрация кислых газов снижается до  $0,1-0,18$  г/м<sup>3</sup>. Концентрация серной кислоты, выте-

кающей из брызгоуловительной ступени, составляет в среднем 16% масс., а расход ее находится в пределах  $0,5 \div 0,7$  л/мин

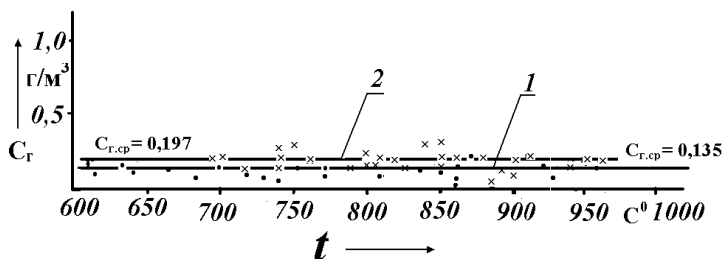


Рис.6. Зависимость содержания кислых газов в газовом выбросе после вихревой ферросилидовой колонны от температуры газов, подаваемых в колонну:

1 - при подаче воды на абсорбционную ступень; 2 - без подачи воды на абсорбционную ступень.

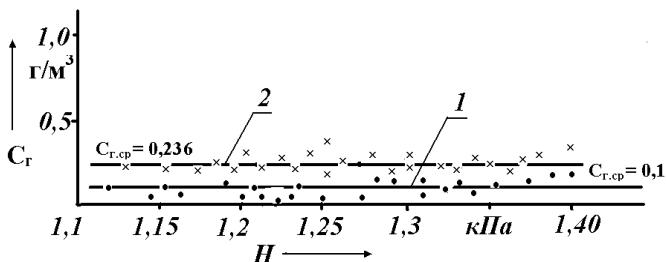


Рис. 7. Зависимость содержания кислых газов в газовом выбросе от напора воздуха перед топкой при температуре топочных газов:

1 - при подаче воды на абсорбционную ступень;  
2 - без подачи воды на абсорбционную ступень.

График зависимости гидравлического сопротивления колонны ( $\Delta P_K$ ) от производительности по продукционной (92%) серной кислоте (Q) при температуре топочных газов  $800-950^\circ\text{C}$ , представлен на рис. 8.

Содержание кислых газов после брызгоуловителя при производительности вихревой колонны 80 т/сут. составляет  $0,1 \div 0,2$  г/м<sup>3</sup>, что ниже, чем в отходящих газах процесса концентрирования серной кислоты в барботажных концентраторах после очистки газов в электрофильтрах.

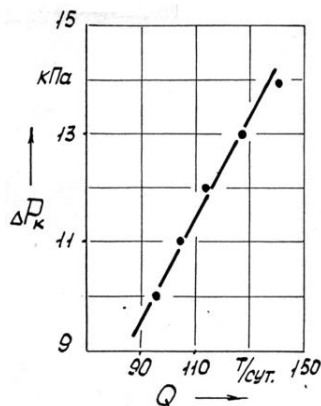


Рис. 8. Зависимость гидравлического сопротивления вихревой колонны концентрирования серной кислоты от производительности по продукционной (92%) серной кислоте.

По результатам испытаний рассчитаны значения удельного газового выброса. Удельный газовый выброс (Π) определялся по формуле

$$\Pi = \frac{C_r \cdot G}{Q} \quad (1)$$

где  $C_r$  - сумма кислых газов в газовом выбросе, г/м<sup>3</sup>;  $G$  - расход газа в трубе выброса газов, м<sup>3</sup>/час;  $Q$  - производительность колонны по продукционной 92% серной кислоте, т/час.

При подаче воды на ступень абсорбции наблюдается снижение удельного газового выброса. Как видно из графика, представленного на рис. 9, удельный выброс при этом составляет 0,1-0,4 кг/т.

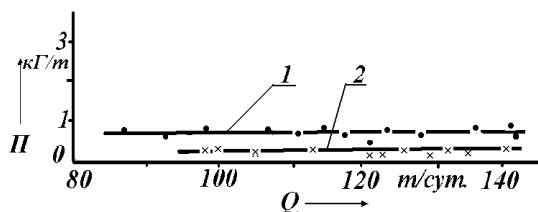


Рис.9. Зависимость удельного валового выброса от производительности колонны: 1 - без подачи воды на абсорбционную ступень; 2 - с подачей воды на абсорбционную ступень.

Эффективность улова брызг серной кислоты в волокнистых фильтрующих элементах составляет 98%. Применение брызгоуловителя с волокнистыми фильтрующими элементами позволяет увеличить производительность вихревой ферросилидовой колонны.

Принцип действия волокнистых туманоуловителей основан на захвате капель жидкости волокнами при прохождении газового потока через волокнистый фильтр. Уловленная на фильтре жидкость непрерывно выводится из брызгоуловителя. На фильтрующей поверхности происходит коалесценция уловленных капель жидкости и образование на них пленки жидкости, которая стекает в виде струек и крупных капель в зону отвода жидкости. Фильтры работают с постоянным гидравлическим сопротивлением в режиме самоочищения. Брызгоуловители с волокнистыми фильтрами просты по конструкции и обладают высокой эффективностью и надежностью очистки отходящих газов.

#### **Библиографический список**

1. Вихревая малоотходная технология концентрирования серной кислоты / Р.А.Халитов [и др.] // Вестник БГТУ. 2004. №8. С. 204-205.

**Секция 3**  
**ИННОВАЦИОННЫЕ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ЗАЩИТЫ**  
**ВОЗДУШНОГО И ВОДНОГО БАССЕЙНОВ.**  
**ЭФФЕКТИВНЫЕ СИСТЕМЫ ВОДОСНАБЖЕНИЯ, ОЧИСТКИ СТОЧ-**  
**НЫХ ВОД И ГАЗО-ВОЗДУШНЫХ ВЫБРОСОВ**

**УДК 661.183**

**Абдельхади С.А.М., аспирант,**  
**Ястребинский Р.Н., д-р техн. наук, доц.**  
*(Белгородский государственный технологический*  
*университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия)*

**ОЧИСТКА ВОД ОТ Cs-137 И Sr-90 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ**  
**ПРИРОДНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ**

*В работе рассмотрена возможность применения железосодержащих адсорбентов для очистки сточных вод от радионуклидов цезия и стронция. Установлено, что наиболее эффективным сорбентом радионуклидов является комбинированный сорбент, включающий Fe-концентрат и сланцы.*

*Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, очистка, стронций, цезий, ионный обмен, сорбенты, Fe-концентрат, сланцы.*

Обработка радиоактивных отходов включает операции, направленные на повышение безопасности или экономических характеристик за счет изменения свойств отходов. Выбор технологии переработки должен основываться на индивидуальных характеристиках и источниках отходов. Непринятие во внимание характера отходов может привести к неадекватному управлению процессом обезвреживания и переработки. Выбор системы обработки жидких отходов предполагает принятие решений по ряду факторов. Их можно сгруппировать в пять основных категорий [1,2]:

- Характеристика и разделение жидких отходов;
- Требования к сбросу для обеззараженных растворов;
- Доступные технологии для лечения и их стоимость;
- Кондиционирование концентратов отходов, полученных в результате обработки;
- Хранение и утилизация кондиционированных концентратов.

При низких концентрациях растворенного вещества используется экстракция растворителем, мембранные процессы теряют свое преимущество. При этом условии сорбция и ионообменные технологии представляют собой эффективную альтернативу. В настоящее время



большой прогресс был достигнут в совершенствовании этих технологий, и методы ионного обмена широко используются для удаления растворимых радионуклидов из жидких отходов [3-7]. Большая часть используемого в настоящее время ионного обмена основана на использовании серийно производимых органических смол. Хотя эти ионообменники имеют широкое применение, у них есть ограничения. Одним из их самых серьезных ограничений является их низкая термостабильность и механическая прочность, которые часто встречаются при переработке жидких радиоактивных отходов. Кроме того, снижение свойств ионного обмена под высоким излучением, также известно, как еще один дефект органических смол [8].

Чтобы преодолеть вышеуказанные ограничения, многие исследователи ввели композитные смолы, состоящие из неорганического сорбента и органических связующих матриц. Поэтому необходим поиск новых сорбентов, которые были бы достаточно дешевыми, обладали бы высокой сорбционной способностью и легко регенерировались.

В работе рассматривается возможность применения железосодержащих адсорбентов (в частности хвостов обогащения магнетитовых кварцитов) для очистки сточных вод от радионуклидов цезия и стронция.

Контакт порошкообразных сорбентов с раствором осуществляли в статических и динамических условиях. После разделения суспензии фильтраты анализировали на удельную активность. В качестве сорбентов использованы кристаллические сланцы, хвосты обогащения и железный концентрат Лебединского ГОКа, с содержанием магнетита - 96,6 %, кварцевого песка - 1,3 %, карбоната кальция - 1,0 % и дисперсностью 50-140 мкм. Минеральный состав хвостов представлен следующими основными минералами: магнетит - 3,12 %, гематит - 7,23 %, кварц - 48,5 %, карбонат железа - 5,5 %, щелочные амфиболы - 8,0 %, вюстит - 6,5 %, альбит - 6,0 %. Содержание основных минералов в сланцах: кварц - 32,1 %, биотит - 29,9 %, серицит - 24,6 %, пирит - 2,9 %, графит - 0,2 %, оксиды железа - 7,5 %.

Сорбцию Cs-137 изучали на модельных растворах, приготовленных из стандартного образца ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева" ОМАСН с удельной активностью 49,9 кБк/кг. Сорбцию Sr-90 изучали на модельных растворах, приготовленных на основе образцов раствора Sr-90 + Y-90 с удельной активностью 152 кБк/г. Сорбцию исследовали в оптимальных условиях: времени сорбции  $t=1$  час и  $pH=8-9$  (табл.1).

Исследованы сорбционные характеристики комплексного сорбента (Fe-концентрат + сланцы) для совместного извлечения из водной среды радионуклидов Cs-137 и Sr-90 из водных растворов (табл.2).

Таблица 1

**Сорбция радионуклидов Cs-137 и Sr-90  
железосодержащими сорбентами**

Сорбент	$C_m$ , %(мас)	$A_0 \times 10^9$ , Ки/л	$A_1 \times 10^9$ , Ки/л	P, %	$K_{оч}$
<b>Cs</b>					
Железный концентрат	10	8,34	0,51	93,9	16,5
*Хвосты после кислотной активации	10	8,79	1,41	84,0	6,2
Сланцы	10	8,71	0,43	95,0	20,5
**Комбинированный адсорбент	10	3,64	0,15	95,8	24,3
<b>Sr</b>					
Сланцы	10	41,10	0,69	98,3	59,6
Железный концентрат	10	41,08	1,50	96,3	27,4
*Хвосты после кислотной активации	10	42,08	5,14	87,5	7,9
**Комбинированный адсорбент	10	42,01	2,18	94,8	19,3

\* - активация в растворе соляной кислоты (pH=5) в течение 2 час;  
где  $C_m$  – массовая концентрация сорбента в растворе;  $A_0$  и  $A_1$  – начальная и конечная активность раствора; P – степень сорбции;  $K_{оч}$  - коэффициент очистки.

Таблица 2

**Сорбция Cs-137 и Sr-90 при их совместном присутствии на  
комбинированном адсорбенте (железный концентрат и сланцы)**

$C_m$ , %		Радионуклид					
Железный концентрат	Сланцы	Cs-137			Sr-90		
		$A_0 \times 10^9$ , Ки/л	$A_1 \times 10^9$ , Ки/л	P, %	$A_0 \times 10^9$ , Ки/л	$A_1 \times 10^9$ , Ки/л	P, %
5	5	3,64	0,73	79,9	20,5	1,56	92,4
5	5	3,64	0,33	90,9	-	-	-
3	3	3,64	0,16	97,3	20,5	1,52	92,6
3	3	3,64	0,17	95,3	-	-	-
3	1	3,64	0,21	92,4	20,5	1,62	92,1
3	1	3,64	0,20	95,5	-	-	-

На основании проведенных исследований установлено, что наиболее эффективным сорбентом радионуклидов Cs-137 и Sr-90 из сточных вод является комбинированный сорбент, включающий Fe-концентрат и сланцы.

### Библиографический список

1. Басси Р., Прашер С.О., Симпсон Б.К. Удаление выбранных ионов металлов из воды Решения с использованием хлопьев хитозана // Technol. 2000. Т. 35 (4). С. 547–560.
2. Кимура Т., Акацу Дж. Экстракционная хроматография в системе  $\text{DHDECMR-HNO}_3$ , II // Ядерный Химреагент. 1991. Т. 149. С. 25.
3. Косяков В.Н., Яковлев Н.Г., Горовой Л.Ф. Применение хитин-хитозан Биосорбенты для дезактивации окружающей среды и обращения с радиоактивными отходами. Клувер: Академические издательства, 1997. 131 с.
4. Метвали Е., Абд Эль-Рахман Р.О., Айюб Р. Р. Моделирование периодической кинетики цезия. Адсорбция ионов кобальта и стронция из водных растворов с использованием водного титана Оксид. Радиохим: 2007. 416 с.
5. Моисеев А.А., Рамзаев П.В. Цезий-137 в биосфере. М.: Наука, 1975. С.35-40.
6. Павленко В.И., Орехов К.А., Ястребинский Р.Н. Термоактивация высокодисперсного магнетита // Техника и технология силикатов. 1999. №9. С. 133 - 135.
7. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Бондаренко Г.Г., Ястребинская А.В. Модифицированные железооксидные системы – эффективные сорбенты радионуклидов// Перспективные материалы. 2013. № 5. С. 39-43.
8. Ястребинский Р.Н., Матюхин П.В., Евтушенко Е.И., Ястребинская А.В. Радиационно-защитные железооксидные матрицы для кондиционирования жидких радиоактивных отходов АЭС // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2013. №6. С.163-167.
9. Yastrebinsky R.N., Pavlenko V.I., Matyukhin P.V., Cherkashina N.I., Kuprieva O.V. Modifying the surface of iron-oxide minerals with organic and inorganic modifiers // Middle-East Journal of Scientific Research. 2013. № 18 (10). С. 1455-1462.
10. Yastrebinsky, R.N., Pavlenko, V.I., Yastrebinskya, A.V. Radiating and protective methods of processing and conditioning of radioactive waste of the nuclear power plant // Problems of Atomic Science and Technology. 2013. №1. С.55-56.
11. Pavlenko V.I., Yastrebinsky R.N., Kiriya I.I. Cement-magnetite matrices for conditioning NPP radioactive sludge waste // Problems of Atomic Science and Technology. 2009. №4. С. 236-240.

УДК 628.316.12

Албутова Д.А., магистрант  
Харлямов Д.А., ст. преп.,  
Маврин Г.В., доц.  
(КФУ, г.Набережные Челны, Россия)

## ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

*В работе исследована возможность очистки сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов сорбционным методом с применением модифицированных отходов производства МДФ-плит и активированного древесного угля марки БАУ-А. Предлагаемый способ позволяет без существенных энергетических и материальных затрат получить композиционные сорбционные материалы обладающие магнитными свойствами и довести качество сточных вод до нормативных требований.*

*Ключевые слова: гальванические производства, сточные воды, ионы тяжелых металлов, отходы древесного волокна, активированный уголь, магнетит, композиционный сорбционный материал, адсорбция.*

Гальванические производства получили широкое развитие на территории нашей страны. В настоящее время различными предприятиями, осуществляющими травление металлов и нанесение гальванических покрытий, ежегодно в окружающую среду сбрасывается значительное количество сточных вод (СВ), содержащих ионы тяжелых металлов (ИТМ). На сегодняшний день на локальных очистных сооружениях предприятий применяется множество способов очистки СВ от ИТМ. Однако в производственных условиях применительно к реальным стокам в ряде случаев рассматриваемые методы в должной мере не позволяют довести качество СВ до нормативных требований. Вышеуказанные обстоятельства требуют применения дополнительных методов для снижения остаточной концентрации ИТМ [1].

На основе вышеизложенного, целью рассматриваемой работы явилось повышение эффективности очистки СВ гальванических цехов от ИТМ с применением магнитных композиционных сорбционных материалов (СМ) на основе отходов древесного волокна (ОДВ) производства МДФ-плит, активированного угля марки БАУ-А (АУ) и магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Преимущество таких материалов по сравнению с немагнитными заключается в том, что при контактной очистке СВ от ИТМ использование магнитных СМ существенно упрощает сорбционный процесс за счет возможности сбора отработанных материалов под воздействием магнитных сил.

Для получения СМ на поверхность ОДВ и АУ, осаждали частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Осаждение осуществляли из раствора, содержащего смесь хлоридов трехвалентного и двухвалентного железа под воздействием ультразвуковых колебаний ( $\nu = 35$  кГц,  $I = 150$  Вт/см<sup>2</sup>,  $T = 25$  °C,  $t = 15$  мин) аммиачной водой в следующих массовых отношениях компонен-

тов: исходный компонент –  $\text{FeCl}_3 - \text{FeCl}_2$  10:2,2:1. Предлагаемый метод позволяет получить композиционные материалы  $\text{ОДВ} + \text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{АУ} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ , которые по своим магнитным свойствам не уступают известным применяемым сорбентам (табл. 1).

Таблица 1

Магнитные характеристики сорбционных материалов

Образец	Намагниченность насыщения, $\text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$	Коэрцитивная сила, $\text{Э}$
$\text{ОДВ} + \text{Fe}_3\text{O}_4$	18,0	12,0
$\text{АУ} + \text{Fe}_3\text{O}_4$	22,7	16,5
Сорбент MN202-Им	14,9	16,3
Сорбент Q150	9,7	8,2

Для определения эффективности очистки СВ от ИТМ полученные СМ помещали в стеклянные колонки диаметром 10 мм с перфорированным дном и длиной 150 мм. Высота слоя реагента составляла 100 мм, масса – 2 гр. Через адсорбционный слой пропускали определенный объем СВ гальванического цеха одного из предприятий г. Набережные Челны. Начальная и конечная концентрации ИТМ определялась на атомно-эмиссионном спектрометре «Agilent 720 ICP-OES». Для сравнения проведены аналогичные эксперименты с исходными немодифицированными материалами. Установлено, что рассматриваемые образцы, обладают сорбционными свойствами по отношению к ИТМ (табл. 2).

Таблица 2

Степень сорбции тяжелых металлов различными СМ

СМ	Степень сорбции, $R$ (%)		
	Ni	Cr	Cu
$\text{ОДВ} + \text{Fe}_3\text{O}_4$	79,8	90,1	84,3
$\text{АУ} + \text{Fe}_3\text{O}_4$	68,3	81,3	73,0
ОДВ	36,7	45,2	49,6
АУ	54,9	79,4	72,9

После отработки ресурса СМ предлагается использовать для изготовления топливных гранул. Преимуществом использования топливных гранул является, во-первых, большая теплотворная способность по сравнению со щепой и с кусковыми отходами древесины, во-вторых, меньшая стоимость оборудования для котельных, по сравнению с установками по сжиганию древесных отходов [3].

Таким образом, результаты исследований, представленные в данной работе, показывают, что предлагаемый способ модификации отходов деревообработки и активированного угля позволяет без существенных энергетических и материальных затрат получить композиционные материалы, обладающие магнитными и сорбционными свойствами, в том числе и из отходов производства.

#### **Библиографический список**

1. Kharliamov D.A., Albutova D.A., Gafiatova S.R., Mavrin G.V. The post-treatment of galvanic wastewater from chromium (VI), cooper (II) and nickel (II) ions using magnetic composite materials. Journal of Fundamental and Applied Sciences. 2017. №1 S (9). P. 1811-1819
2. Постановление Правительства РФ от 03.11.2016 N 1134 «О вопросах осуществления холодного водоснабжения и водоотведения».
3. Харлямов Д.А., Зиннатов Р.Р., Маврин Г.В., Шайхиев И.Г. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с применением магнитного композиционного сорбента на основе отходов древесного волокна. Научно-технический вестник Поволжья. 2015. №4. С. 139-141

**УДК 628.313**

**Алексеева М.Ю., инженер,  
Дряхлов В.О., канд. техн.наук, доц.,  
Галиханов М.Ф., канд. техн.наук, проф.,  
Шайхиев И.Г., д-р техн.наук, доц.  
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, Россия)**

### **ВЛИЯНИЕ ДЕЭМУЛЬГАТОРА И ПАРАМЕТРОВ ОБРАБОТКИ КОРОННЫМ РАЗРЯДОМ НА РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ МЕМБРАНАМИ**

*Исследовано влияние деэмульгатора марки «РЭНТ», а также параметров коронной обработки полисульфонамидных мембран с массой отсекаемых частиц 100 кДа на эффективность и селективность разделения водонефтяной эмульсии. Выявлено, что введение реагента способствует увеличению размера частиц эмульсии до значений 542 нм. Определены режимы коронообработки ( $U=35$  кВ,  $\tau=5$  мин) при которых достигается наибольшая эффективность процесса разделения эмульсии типа «нефть в воде» девонского отложения.*

*Ключевые слова:* эмульсия, деэмульгатор, мембрана, разделение, обработка.

Большие объемы сточных вод (СВ) в виде эмульсий типа «нефть в воде», «масло в воде» образуются в различных перерабатывающих

отраслях, таких как металлургическая, нефтехимическая, транспортная, пищевая, а также нефтеперерабатывающие заводы [1,2].

Основным загрязняющим веществом в СВ, образующихся на нефтяном месторождении, является нефть, которая может составлять от 100 до 1000 мг/л или выше в зависимости характера сырой нефти. Свободно плавающие масляные или нестабильные эмульсии могут быть легко удалены с помощью обычных процессов разделения [3,4].

Однако для удаления стабильной водомасляной эмульсии эти обычные процессы не оказываются настолько эффективными и поэтому одним из перспективных методов, основанных на процессах мембранного разделения, являются ультрафильтрация, обратный осмос, микрофильтрация и т.д. Преимущества данного процесса – это низкие капитальные затраты, отсутствие необходимости в каких-либо химических добавках, способность генерировать пермеат приемлемого качества. Среди всех этих процессов ультрафильтрация (УФ) считается универсальным процессом разделения. Этот управляемый давлением процесс широко используется для разделения, очистки и концентрирования водорастворимых растворенных веществ или диспергируемых в воде материалов [5].

С целью улучшения эффективности и селективности удаления нефтепродуктов (НП) из водных сред мембраны подвергают модификации, осуществляемой обработкой: с помощью химических реагентов; пламенем; плазмой; коронным разрядом; лазерами; радиацией высоких энергий [6]. На сегодняшний день в промышленном масштабе широко применяется обработка полимерных материалов с использованием коронного разряда, в основном для изменения их адгезионных характеристик.

В связи с вышеизложенным, в продолжение работ [7-13] по очистке СВ от НП, в настоящей работе исследовалось деэмульгирование с последующим разделением ВНЭ короннообработанными мембранами. После проведения экспериментов с несколькими марками и концентрациями деэмульгаторов, выбран реагент марки «РЭНТ» с концентрацией 1 % в количестве  $1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ . ВНЭ приготовлена смешением нефти девонского отложения Тумутукского месторождения Республики Татарстан с водой и ПАВ марки «Косинтол-242» в количестве 10, 989 и  $1 \text{ см}^3$ , соответственно.

Мембраны представляют собой плоские круглые фильтр-элементы с массой отсекаемых частиц - 100 кДа и диаметром 47 мм, выполненные из полисульфонамида (ПСА). В связи с вышеизложенным в работе исследовалось влияние параметров постоянного коронного разряда на эффективность и селективность разделения эмульсий типа «нефть в

воде» на основе нефти девонского отложения Тумутукского месторождения (Республика Татарстан) с использованием плоских полисульфонамидных (ПСА) мембран с размером отсекаемых частиц 100 кДа. Обработка ПСА мембран проводилась на коронаторе, при следующих режимах: напряжение  $U = 5, 15, 25, 35$  кВ, время обработки  $\tau = 1, 3, 5$  минут.

Конструкция мембранного модуля представляет собой полый цилиндр с внутренним объёмом 200 мл, снизу которого закрепляется на подставке мембрана, а сверху подается сжатый воздух, нагнетаемый компрессором и создающий заданное значение давления. Эмульсия объёмом 50 мл заливается в рабочую ёмкость цилиндра, при этом одновременно включалось магнитное перемешивающее устройство. В результате чего на поверхности мембраны образовывался тангенциальный поток «cross-flow» с целью предотвращения явления концентрационной поляризации. С помощью системы креплений, уплотнений и зажимов мембранный модуль герметизировался. В проведенных экспериментах устанавливалось давление, равное 202,65 кПа, ранее определенное экспериментальным путём [14].

Первоначальным этапом исследования с помощью анализатора наночастиц марки «Malvern Zetasizer Nano ZS» проведено измерение размера частиц дисперсной фазы двух образцов ВНЭ - исходной и деэмульгированной реагентом марки «РЭНТ». Результаты представлены на рис. 1.

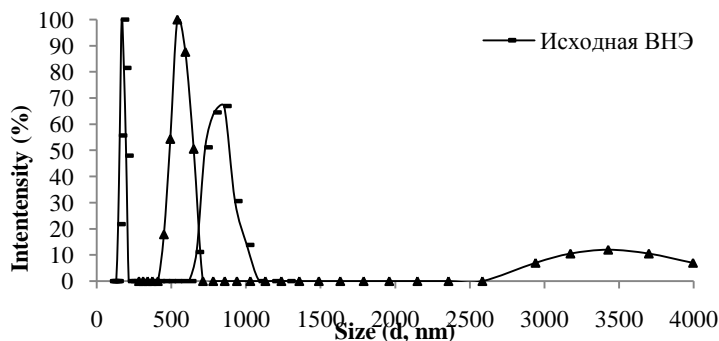


Рис.1. Гистограмма распределения частиц дисперсной фазы ВНЭ на основе девонского отложения.

На основании представленной гистограммы показано, что размер частиц исходной ВНЭ составил 169 и 855 нм с интенсивностью 100 и 67 %, а при введении деэмульгатора марки «РЭНТ» размер частиц последней увеличивается до 542 нм и 3429 нм с интенсивностью 100 % и 13 %, соответственно. Данные обстоятельства подтверждают увеличе-



ние размера капель эмульсии при деэмульгировании выбранным реагентом.

Основными эксплуатационными показателями процесса мембранного разделения является производительность, определяемая по количеству прошедшего потока через единицу площади поверхности фильтр-элемента в единицу времени, и эффективность, определяемая по изменению значения химического потребления (ХПК) в до и после разделения ВНЭ. Результаты представлены на рис. 2 и табл. 1.

Как следует из графических зависимостей изменения производительности мембран в процессе разделения ВНЭ, приведенных на рисунках 2а-г, вопреки ожидаемому, наблюдалось снижение искомого параметра. Только в единственном случае, когда разделение ВНЭ осуществлялось при использовании мембраны, подвергнутой обработке коронным разрядом при напряжении  $U = 15$  кВ и времени обработки  $\tau = 1$  мин, значение максимальной производительности разделения составила  $31,4 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ .

Для исходной мембраны данный показатель составил  $31,3 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ .

Анализ данных, представленных в таблице 1, показывает незначительное увеличение эффективности разделения в результате модификации ПСА мембран в поле коронного разряда. Минимальное значение показателя ХПК =  $1656 \text{ мг О/дм}^3$  отмечено в результате разделения ВНЭ при использовании мембраны, обработанной при  $U_a = 25$  кВ и  $\tau = 5$  мин. Пермеат после прохождения исходной мембраны, имел значение ХПК  $2098 \text{ мг О/дм}^3$ .

Обобщая полученные данные по разделению модельной эмульсии на основе нефти девонского отложения с применением деэмульгатора марки «РЭНТ», очевидно, что обработка ПСА мембран с массой отсекаемых частиц  $100 \text{ кДа}$  униполярным коронным разрядом приводит к снижению производительности и увеличению эффективности процесса. Для определения ранее названных обстоятельств, проведены исследования по изменению характеристик поверхности исходной и коронообработанных ПСА мембран методом растровой электронной микроскопии.

Полученные микрофотографии и гистограммы поверхности мембран выявляют факт увеличения поверхностных деформаций у коронообработанной мембраны.

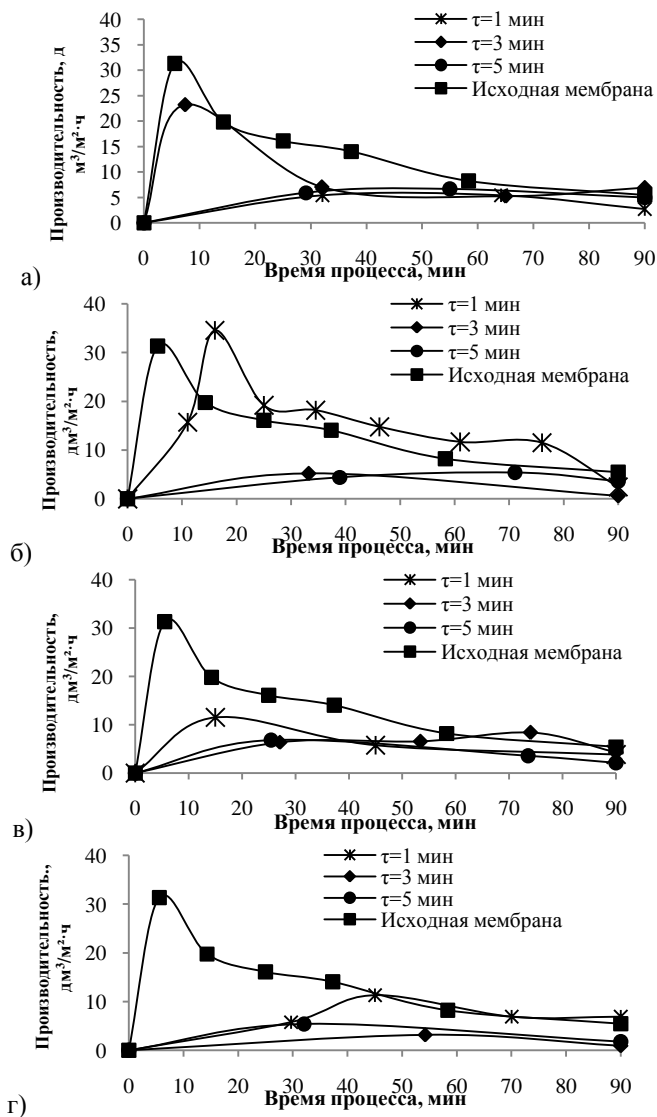


Рис. 2. Производительность разделения ВНЭ на основе нефти девонского отложения с применением деэмульгатора марки «РЭНТ» ПСА мембранами с массой отсекаемых частиц 100 кДа, обработанными коронным разрядом при U: а) 5 кВ; б) 15 кВ; в) 25 кВ; г) 35 кВ.

Таблица 1

Значения ХПК пермеатов, полученных при разделении ВНЭ девонского отложения коронообработанными ПСА мембранами с массой отсекаемых частиц 100 кДа с применением дезэмульгатора марки «РЭНТ»

ХПК, мг /дм <sup>3</sup>				
Время коронообработки, τ, мин	Напряжение коронообработки, U, кВ			
	5	15	25	35
1	1915	2024	1803	1713
3	1867	1934	1950	1735
5	1950	1803	<b>1656</b>	1759
Пермеат после разделения эмульсии исх. мембраной	<b>2098</b>			
Исходная эмульсия	<b>12144</b>			

Высота поверхности исходной мембраны относительно базовой линии составляет 50-150 нм с максимумом значения 100 нм, что в данном случае, условно можно принять за исходную шероховатость поверхности. В то же время, шероховатость поверхности коронообработанной мембраны составляет 0-1500 нм с максимумом – 750 нм.

По всей видимости, данное обстоятельство объясняется окислением поверхности полимерной мембраны. Очевидно, что воздействие озона приводит к травлению поверхности полимера мембраны и, соответственно, увеличению шероховатости последней.

Таким образом, делаем вывод о том, что частицы нефти в составе эмульсии способствуют моментальному забиванию пор мембраны или образованию пленки на поверхности последней, что снижает производительность. В этой связи, очевидно, что использование дезэмульгатора марки «РЭНТ» является проблематичным при мембранной очистке ВНЭ.

#### Библиографический список

1. Mueller J., Cen Y., Davis R. H. Crossflow microfiltration of oily water // Journal Membranes Science, 1997. vol. 129. P. 221-235.
2. Роев Г. А., Юфин В. Т. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов. М.: Недра, 1987. 224 с.
3. El-Kayar A., Hussein M., Zatout A. A., Hosny A. Y., Amer A. A. Removal of oil from stable oil-water emulsion by induced air floatation technique // SEP Technology Consulting. 1993. №3. P. 25-31.
4. Hosny A. Y. Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique // SEP Technology Consulting. 1996. № 6. P. 9-17.

5. Chakrabarty B., Ghoshal A.K., Purkait M.K. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane // *Journal of Membrane Science*, 2008. vol. 325. P. 427-437.
6. Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров. М.: МГУП, 2008. 474 с.
7. Dryakhlov V.O., Nikitina M.Y., Shaikhiev I.G., Galikhanov M.F., Shaikhiev T.I., Bonev B.S. Effect of Parameters of the corona discharge treatment of the surface of polyacrylonitrile membranes on the separation efficiency of oil in water emulsions // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2015. № 4. P. 406–411.
8. Дряхлов В.О., Никитина М.Ю., Шайхiev И.Г., Загидуллина И.А., Фридланд С.В. Влияние параметров коронного разряда на эффективность разделения водомасляных эмульсий полиэфирсульфоновыми мембранами // *Вестник Казанского технологического университета*. - 2014. - т. 17. - № 14. - С. 103-105.
9. Сафина Г.Ш. Разделение отработанных эмульсий, содержащих нефтепродукты, с использованием коронообработанных мембран / Г.Ш. Сафина, В.О. Дряхлов, М.Ф. Галиханов, Т.И. Шайхiev, С.В. Фридланд // *Вестник Технологического университета*. 2015. Т. 18. № 14. С. 229-231.
10. Шайхiev И.Г., Сафина Г.Ш., Дряхлов В.О., Алексеева М.Ю. Интенсификация разделения водомасляных эмульсий полисульфонамидными мембранами, обработанными в поле униполярного коронного разряда // *Вестник технологического университета*. 2015. Т. 18. № 17. С. 217-220.
11. Шайхiev И.Г., Алексеева М.Ю., Сафина Г.Ш., Дряхлов В.О., Гужова А.А. Влияние параметров униполярного коронного разряда на селективность и производительность разделения водомасляной эмульсии полисульфонамидными мембранами // *Вестник технологического университета*. 2016. Т. 19. № 5. С. 89-92.
12. Алексеева М.Ю., Галиханов М.Ф., Дряхлов В.О., Шайхiev И.Г. Интенсификация очистки водомасляных эмульсий с использованием мембран, обработанных в поле униполярного коронного разряда // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. 2016. № 5. С. 38-41.
13. Алексеева М.Ю., Дряхлов В.О., Галиханов М.Ф., Низамеев И.Р., Шайхiev И.Г. Интенсификация разделения водомасляной эмульсии с использованием полисульфонамидных мембран, обработанных униполярным коронным разрядом // *Мембраны и мембранные технологии*. 2018. № 1. С. 59-65.
14. Дряхлов В.О., Никитина М.Ю., Шайхiev И.Г., Загидуллина И.А., Фридланд С.В. Влияние параметров коронного разряда на эффективность разделения водомасляных эмульсий полиэфирсульфоновыми мембранами // *Вестник Казанского технологического университета*, 2014. Т. 17. № 1. С. 103–105.

**УДК628.543.665**

**Алексеева А.А., канд. техн. наук, ассистент,  
Шайхiev И.Г., д-р техн. наук, доц.,**

Степанова С.В., канд. техн. наук, доц.,  
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, Россия)

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ НЕФТИ СОРБЦИОННЫМ МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ ЛИСТОВОГО МАТЕРИАЛА

*Проведены исследования листового опада в качестве сорбционного материала по отношению к нефти при различных температурах. Выявлено, что при увеличении температуры процесса, сорбционная емкость образцов уменьшается. Показано, что активное время сорбции находится в интервале от 60 до 600 секунд.*

*Ключевые слова: нефть, сорбционный материал, листовый опад, сорбция*

Известно, что нефть, нефтепродукты и их производные являются самыми распространенными загрязняющими веществами окружающей среды. По данным Всероссийского центра мониторинга и прогнозирования чрезвычайных ситуаций в 2017 году основными причинами аварий на магистральных нефтепроводах стали износ и коррозия металла, механические повреждения, а также несанкционированные врезки. Кроме того, за десять месяцев прошлого года в РФ зарегистрировано 2475 случаев загрязнения водных объектов, 568 из которых относятся к категории экстремально высоких [1].

Несмотря на возможные загрязнения, в мире и России, в частности, объемы добычи нефти постоянно увеличиваются, при этом ежегодно происходит от 10 до 15 тысяч прорывов нефтепромысловых трубопроводов, 28 % из которых приходится на отечественные нефтяные компании, вследствие чего в мировой океан ежегодно попадает до 6 млн. тонн нефтепродуктов [2, 3]. Нефтеразливы и их экологические последствия находятся под контролем общественных объединений и государственных организаций, и, в соответствии с законодательством России, подлежат безотлагательной ликвидации. Особенно актуален этот вопрос в условиях Крайнего Севера, где ежегодно увеличиваются объемы нефтедобычи. Необходимо исследовать существующие методы ликвидации нефтеразливов в условиях низких температур.

Для изучения процесса сорбции в качестве сорбционного материала выбран смешанный листовый опад, в котором содержатся листья березы, тополя, липы, клена и т.д. В качестве сорбата использовалась девонская нефть Тумутукского месторождения, добытая НГДУ «Азнакаевскнефть» (Республика Татарстан).

Определение основных сорбционных характеристик проводилось по стандартным методикам [4, 5].

Для изучения протекания процесса адсорбции, при тех или иных условиях и анализа глубины процесса, использовался термодинамический метод. Так, для определения влияния температуры на параметры процесса проведены исследования сорбции нефти листовым опадом при различных температурах.

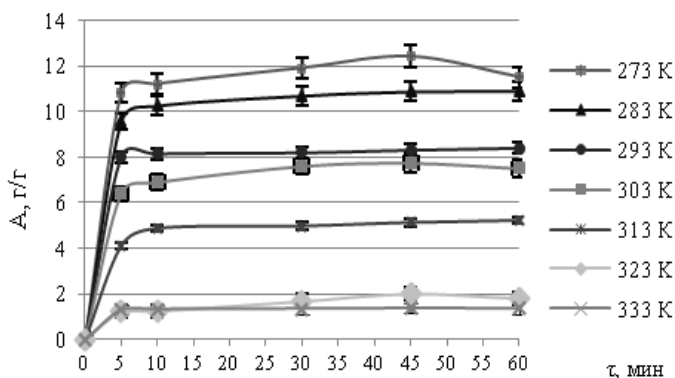


Рис. 1. Кинетические зависимости поглощения нефти смешанным листовым опадом от времени.

Из графических зависимостей, приведенных на рисунке 1 очевидно, что с увеличением температуры сорбционная емкость возрастает в первые 5 минут процесса при каждой температуре, а затем практически не изменяется, что свидетельствует о насыщении опада сорбатом.

При обработке кинетических данных, одной из важнейших задач является определение констант скорости и энергии активации, поскольку эти величины связаны с механизмом исследуемого процесса [6]. Главной задачей при этом является составление кинетических уравнений для расчета константы скорости данной реакции, т.е. уравнения, позволяющего в любой момент времени рассчитать скорость реакции как функцию концентрации. Для этого определился порядок реакции по отношению к каждому из реагирующих веществ, и составлялись дифференциальное уравнение для скорости реакции, которые в дальнейшем проинтегрировались [7].

Графически невозможно четко определить наличие линейности и порядка реакции. Исходя из ранее проведенных исследований, можно предположить, что процесс сорбции на временном интервале от 0 до 4000 сек. не постоянен [8], как и при определении моделей сорбции. Таким образом, полученные кинетические зависимости необходимо разделить на два интервала: 0 до 600 секунд – активная сорбция, 900-

3600 секунд – медленная сорбция, равновесие или десорбция. Для четкого определения характера сорбции на каждом интервале построили кинетические зависимости, которые с высокой степенью корреляции (в пределах погрешности экспериментальных данных). показали, что все они относятся к гетерогенным реакциям первого порядка. Процесс сорбции нефти смешанным листовым опадом при времени от 900 до 3600 секунд можно отнести к реакции первого порядка, но с меньшей степенью достоверности.

Логарифм концентрации для реакции первого порядка линейно зависит от времени и константы скорости, численно равна тангенсу угла наклона прямой к оси времени:

$$k_1 = -\lg \alpha$$

Зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса и правилом Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса имеет вид:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

причем А не зависит от температуры, во всяком случае в исследуемом температурном интервале. Первоначально значение  $E_a$  находится по тангенсу угла наклона логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры:

$$E_a = -R \cdot \lg \alpha$$

Зная энергию активации и константу скорости при какой-либо температуре  $T_1$ , по уравнению Аррениуса можно рассчитать величину константы скорости при любой температуре  $T_2$ . В табл. 1 представлены рассчитанные значения энергии активации путем интегрирования уравнения Аррениуса в пределах от  $T_1$  до  $T_2$ , что дает возможность расчета  $E_a$  по константам скоростей при двух температурах.

Известно, что если энергия активации находится в интервале 15–20 кДж/моль, то наиболее медленной является стадия подвода реагента к поверхности твердого тела или отвода образовавшегося продукта с поверхности твердого вещества. Если же энергия активации находится в диапазоне 50 до 200 кДж/моль, то замедленной является сама химическая реакция на поверхности твердого тела.

Таблица 1

Значения энергии активации при сорбции нефти листовым опадом при разных температурах

Энергия активации ( $E_a$ , кДж/моль)		Константа скорости ( $k$ , с <sup>-1</sup> )		Интервал температур ( $\Delta T$ , К)
60-600	900-3600	60-600	900-3600	

секунд	секунд	секунд	секунд	
24,52	-40,61	$0,13 \cdot 10^{-6}$	$2,78 \cdot 10^{-6}$	273-283
23,84	-34,13	$0,64 \cdot 10^{-6}$	$2,24 \cdot 10^{-6}$	283-293
64,33	11,42	$0,95 \cdot 10^{-6}$	$2,12 \cdot 10^{-6}$	293-303
76,78	23,09	$1,10 \cdot 10^{-6}$	$1,97 \cdot 10^{-6}$	303-313
82,31	32,42	$2,34 \cdot 10^{-6}$	$1,74 \cdot 10^{-6}$	313-323
97,12	38,78	$6,62 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$	323-333

Как видно из табл. 1, область протекания процесса сорбции зависит от температуры, и может проходить, как в кинетической, так и в диффузионной областях. При сорбционном процессе энергия активации диффузии обычно изменяется от 8.5–12.6 кДж/моль (диффузия в пленке) до 12.6–42.0 кДж/моль (диффузия в зерне). На интервале 60-600 секунд сорбция протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме, химическая реакция между нефтью и листовым опадом отсутствует, т.к. значения энергий активации недостаточные для преодоления энергетического барьера.

На интервале 900-3600 секунд невозможно четко сказать, в каком режиме протекает адсорбция, отрицательные значения энергий активации при  $T=273-293$  указывают на десорбцию, а при  $T=293-333$  на диффузию реагентов к реакционной зоне, находящейся на поверхности раздела фаз.

Таким образом, можно сделать вывод, что смешанный листовой опад является эффективным сорбционным материалом, с активным временем сорбции от 60 до 900 секунд.

### Библиографический список

1. В России ожидается рост случаев загрязнения воды и почвы нефтью Режим доступа: <https://ria.ru/20180407/1518119413.html>, свободный
2. ОПЕК. Годовой статистический бюллетень организации стран-экспортеров нефти 2016. Режим доступа [http://www.opec.org/opec\\_web/static\\_files\\_project/media/downloads/publications/ASB2016.pdf](http://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/ASB2016.pdf) свободный.
3. Красавин А., Почему сырьевые компании не боятся аварий – Компания 2016 Режим доступа <http://ko.ru/glavnoe/item/132269-po-lokti-v-nefti> свободный.
4. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.



6. Электронный учебник для курса «Химическая кинетика и катализ» Режим доступа <http://thermo.itcwin.com/pdf/kinetics.pdf> свободный

7. Хурамшина И.З., Никифоров А.Ф., Кутергин А.С. и др. Кинетика сорбции меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) из водных систем модифицированными алюмосиликатами // Водное хозяйство России. 2012. №3. С. 99-110.

8. Алексеева А.А., Степанова С.В. Изучение физико-химических основ процесса сорбции пленки нефти с поверхности воды смешанным листовым опадом // Вода: Химия и экология. 2015. № 4. С. 87-90.

**УДК 628.316.13: 547.562**

**Галимова Р.З., канд. техн. наук., ассистент,  
Шайхиев И.Г., д-р техн. наук, доц.  
(НИТУ, г. Казань, Россия)**

## **АДСОРБЦИЯ ФЕНОЛА НА ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧКАХ ОВСА**

*Изучены сорбционные свойства плодовых оболочек овса по отношению к фенолу в статических условиях. Полученные изотермы адсорбции обработаны в рамках мономолекулярных моделей сорбции. Найдено, что изотермы адсорбции более адекватно описываются моделью Ленгмюра. Определены термодинамические параметры процесса. Выявлено, что процесс осуществляется за счет физической адсорбции.*

*Ключевые слова: адсорбция, фенол, плодовые оболочки овса, модель Ленгмюра, модель Фрейндлиха, модель Дубинина-Радушкевича, модель Темкина, термодинамика адсорбции.*

Одним из наиболее эффективных способов очистки сточных вод является адсорбционный метод. В качестве сорбционных материалов всё большее распространение получили отходы переработки сельскохозяйственных культур. Одними из многотоннажных отходов от переработки зерновых культур являются плодовые оболочки зерен, которые широко исследовались в качестве сорбционных материалов для извлечения различных поллютантов из водных сред [[1-9]. Так, например, рассмотрена возможность применения отходов переработки овса для извлечения из водных сред нефти и масел [10-12], ионов тяжёлых металлов [13-15], красителей [16].

В настоящей работе изучены сорбционные свойства плодовых оболочек овса по отношению к фенолу в статических условиях при температурах 25 °С, 35 °С и 45 °С. Характеристики плодовых оболочек овса представлены в табл. 1.

*Таблица 1*

**Характеристика сорбционного материала**

Характеристика	Значение
----------------	----------

Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	105
Водопоглощение, г/г	3,5
Влагосодержание, %	9
Плавучесть, %	50
Зольность, %б	0,7

Начальная ( $C_s$ ) и равновесная ( $C_e$ ) концентрация фенола определялась флуориметрическим методом на анализаторе «Флюорат02-2М» по стандартной методике [17]. По полученным значениям  $C_s$  и  $C_e$  рассчитывалась сорбционная ёмкость материала и строились изотермы адсорбции исследуемых процессов.

Изотерма адсорбции фенола плодовыми оболочками овса при температурах 25 °С, 35 °С и 45 °С представлена на рис. 1.

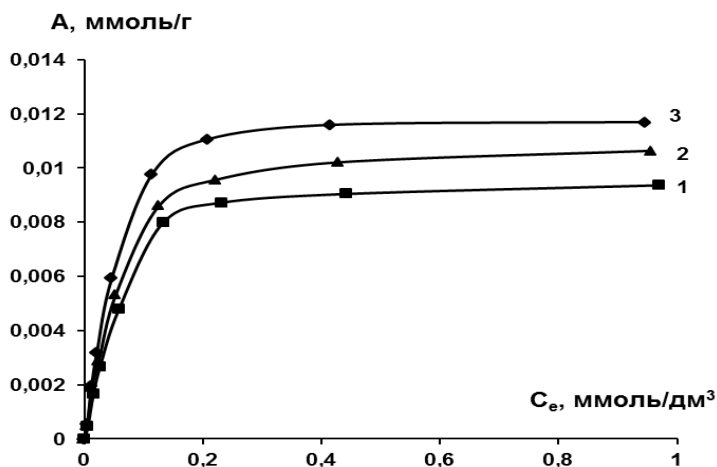


Рис. 1. Изотерма адсорбции фенола плодовыми оболочками овса при температуре:  
1 – 25 °С, 2 – 35 °С, 3 – 45 °С

Из рис. 1 видно, что полученные изотермы адсорбции относятся к I типу изотерм, согласно классификации ИЮПАК, и L типу – согласно классификации Гильса [18]. Данный тип изотерм характерен для мономолекулярной адсорбции, то есть для процесса с образованием монослоя молекул фенола на поверхности сорбционного материала.

Механизм протекания процессов определялся путем обработки изотерм адсорбции в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радужкевича и Темкина.

Модель Ленгмюра предполагает протекание процесса адсорбции на поверхности твердого тела, которая состоит из элементарных участ-

ков, каждый из которых может адсорбировать только одну молекулу сорбата и определяется линеаризацией в координатах:  $1/A = f(1/C_e)$  (рис. 2).

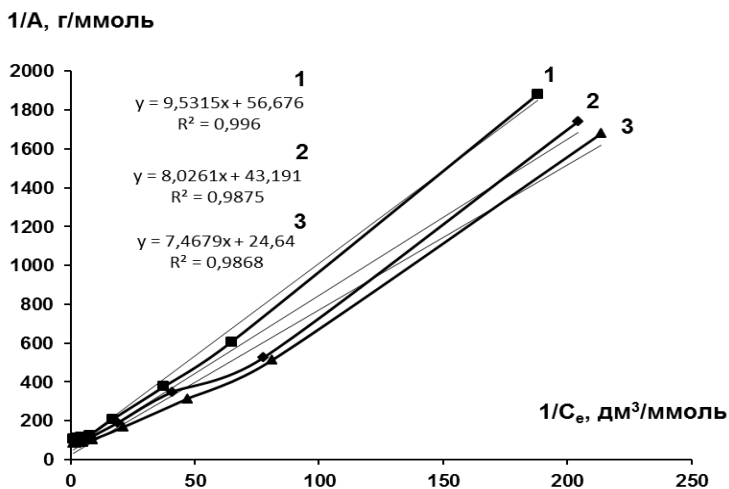


Рис. 2. Зависимость  $1/A = f(1/C_e)$  для процесса сорбции фенола плодовыми оболочками овса при температуре: 1 – 25 °C, 2 – 35 °C, 3 – 45 °C

Модель Фрейндлиха описывает процесс сорбции на гетерогенной поверхности, то есть сорбционные центры по этой модели обладают различными величинами энергии и, в первую очередь, происходит заполнение активных центров с максимальной энергией. Данная модель определяется линеаризацией в координатах:  $\log A = f(\log C_e)$  (рис. 3).

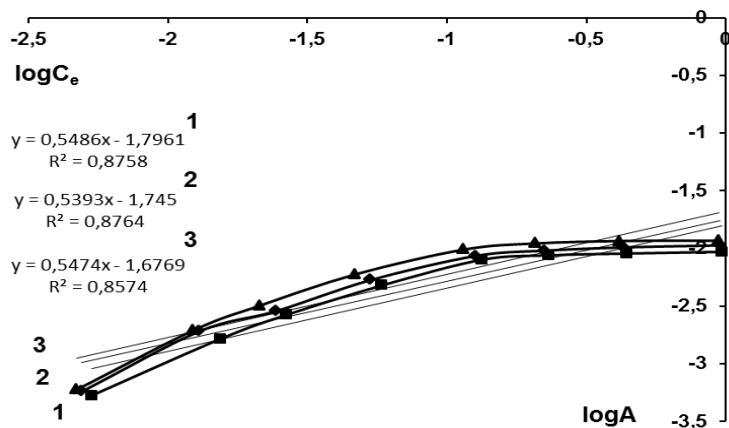


Рис. 3. Зависимость  $\log A = f(\log C_e)$  для процесса сорбции фенола плодовыми оболочками овса при температуре:  
 1 – 25 °C, 2 – 35 °C, 3 – 45 °C

Модель Дубинина-Радушкевича является частным случаем теории объемного заполнения микропор, то есть рассматривает протекание процесса сорбции на твердых микропористых адсорбентах и определяется линеаризацией в координатах:  $\ln A = f(\ln(C_s/C_e)^2)$  (рис. 4).

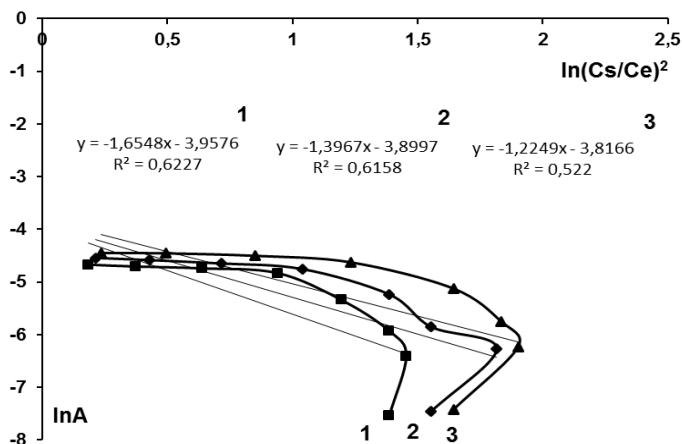


Рис. 4. Зависимость  $\ln A = f(\ln(C_s/C_e)^2)$  для процесса сорбции фенола плодовыми оболочками овса при температуре:  
 1 – 25 °C, 2 – 35 °C, 3 – 45 °C

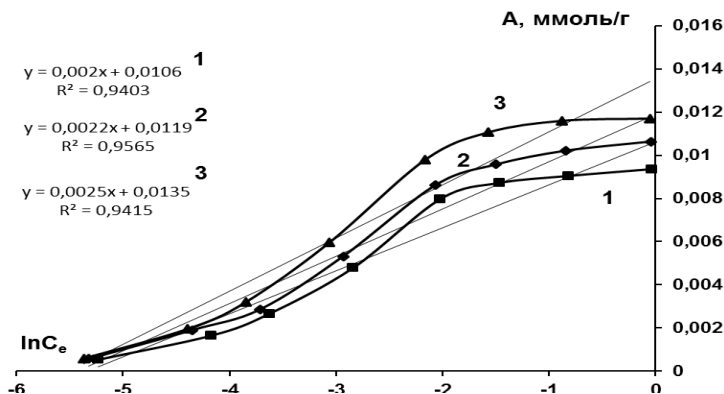


Рис. 5. Зависимость  $A = f(\ln C_e)$  для процесса сорбции фенола плодовыми оболочками овса при температуре: 1 – 25 °C, 2 – 35 °C, 3 – 45 °C

Таблица 2

Результаты обработки изотерм адсорбции в рамках мономолекулярных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича и Темкина и термодинамические параметры процессов

Параметр		Значение		
		T = 25 °C	T = 35 °C	T = 45 °C
$A_{\infty}$ (эксп)	мг/г	0,88	1,00	1,10
	ммоль/г	0,009	0,011	0,012
$A_{\infty}$ (теор), ммоль/г	по модели Ленгмюра	0,018	0,023	0,041
	по модели Дубинина-Радушкевича	0,019	0,020	0,022
Модель сорбции		Ленгмюра	Ленгмюра	Ленгмюра
$R^2$		0,996	0,9875	0,9868
E, кДж/моль		1,926	2,167	2,389
Природа адсорбции		физическая	физическая	физическая
$\Delta G$ , кДж/моль		-4,417	-4,310	-3,156
$\Delta H$ , кДж/моль		-23,202		
S, Дж/моль · К		-0,063		

Модель Темкина учитывает силы сорбат-сорбатного взаимодействия и предполагает, что теплота адсорбции всех молекул в слое снижа-

ется по мере заполнения слоя. Данная модель определяется линеаризацией в координатах:  $A = f(\ln C_e)$  (рис. 5).

На основании представленных данных на рис. 2-5 определены коэффициенты уравнений Ленгмюра и Дубинина-Радускевича и рассчитаны термодинамические константы процессов: энергия Гиббса, энергия сорбции, энтальпия и энтропия (табл. 2).

Таким образом, проведенными расчетами определено, что изотерма адсорбции фенола на плодовых оболочках зерен овса наиболее полно описывается моделью Ленгмюра, что говорит о том, что процесс адсорбции фенола протекает на поверхности твердого тела, которое состоит из элементарных участков, каждый из которых может адсорбировать только одну молекулу сорбата. Рассчитанные термодинамические параметры процесса указывают на протекание физической адсорбции.

#### **Библиографический список**

1. Шайхiev И.Г. Использование растительных сельскохозяйственных отходов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Ч. I. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. № 3. С. 15-25.
2. Шайхiev И.Г. Использование растительных сельскохозяйственных отходов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Ч. II. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. № 4. С. 30-40.
3. Галимова Р.З., Шайхiev И.Г. Очистка фенолсодержащих сточных вод нативными и модифицированными адсорбционными материалами на основе отходов сельскохозяйственного и промышленного производства. Белгород-Казань, 2018. 96 с.
4. Галимова Р.З., Шайхiev И.Г. Получение и исследование сорбционных свойств модифицированных целлюлозосодержащих сорбционных материалов по отношению к фенолу // Вода: химия и экология. 2017. № 2 (104). С. 60-66.
5. Denisova T.R., Galimova R.Z., Shaikhiev I.G., Mavrin G.V. Study of kinetic - thermodynamic aspects of phenol adsorption on natural sorption materials // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2016. Т. 7. № 5. С. 1765-1771.
6. Степанова С.В., Шайхiev И.Г. Удаление ионов цинка из модельных растворов плодовыми оболочками зерновых культур // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №3. С. 166-168.
7. Степанова С.В., Шайхiev И.Г. Отходы переработки зерновых культур в качестве сорбционных материалов ионов никеля // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №1. С. 181-183.
8. Шайхiev И.Г., Гальблауб О.А., Гречина А.С. Использование отходов от переработки ячменя в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 23. С. 110-117.

9. Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Использование плодовых оболочек злаковых культур для удаления ионов цинка из модельных вод // Сб. докл. V Междунар. научно-практ. конф. «Экология: образование, наука, промышленность и здоровье». Белгород: Изд-во БГТУ. 2013. 47-49.

10. Шайхиев И.Г., Степанова С.В., Доможиров В.А., Абдуллин И.Ш. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмобработанными отходами злаковых культур. 1. Лузгой овса // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 12. С. 110-117.

11. Шайдудлина А.А., Степанова С.В. Термодинамические параметры адсорбции нефти модифицированными отходами злаковых культур (овса) // Сб. докл. III Междунар. научно-техн. конф. «Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды». 2017. С. 150-152.

12. Свергузова С.В., Шайхиев И.Г., Гречина А.С., Шайхиева К.И. Использование отходов от переработки биомассы овса в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) // Экономика строительства и природопользования. 2018. № 2 (67). С. 51-60.

13. Górecka D., Stachowiak J. Sorption of copper, zinc and cobalt by oat and oat products // Molekular Nutrition and Food Research. 2002. Vol. 46. № 2. P. 96-99.

14. Gardea-Torresdey J.L., Tiemann K.J., Armendariz V., Bess-Oberto L., Chianelli R.R., Rios J., Parsons J.G., Gamez G. Characterization of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of *Avena monida* (Oat) biomass // Journal of Hazardous Materials. 2000. Vol. 80. № 1-3. P. 175-188.

15. Вафина А.Р. Исследование процессов адсорбции красителя "анионный ярко-зеленый" на плодовых оболочках овса, модифицированных серной кислотой // Мат-лы VI Междунар. научно-практ. конф. молодых учёных, посвящённой году экологии в России «Перспективы развития науки и образования в современных экологических условиях». 2017. С. 156-163.

16. ПНД Ф 14.1:2.4.182-02 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации фенолов в пробах питьевых, природных и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости "Флюорат-02" / Министерство природных ресурсов РФ. М., 2002. 29 с.

17. Галимова Р.З. Очистка фенолсодержащих сточных вод нативными и модифицированными адсорбционными материалами на основе отходов сельскохозяйственного и промышленного производства / Р.З. Галимова, дисс. ... к.т.н., Казань, КНИТУ, 2018. 131 с.

Харлямов Д.А., ст. преп.,  
Маврин Г.В., доц.  
(КФУ, г.Набережные Челны, Россия)

## **ОЧИСТКА ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОТ НЕФТИ СПРИМЕНЕНИЕМ МАГНИТНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА**

*В рамках представленной работы на основе отходов производства МДФ-плит и хлоридов железа (II) и (III) путем химического осаждения получен магнитный композиционный сорбционный материал. Проведены эксперименты по удалению нефтяных загрязнений с водной поверхности. Обсуждена эффективность применения предлагаемого сорбционного материала.*

*Ключевые слова: нефть, очистка воды, отходы производства, адсорбция, сорбционный материал, магнетит.*

Нефть и нефтепродукты (НП) являются одними из наиболее опасных загрязнений водных объектов. Они оказывают вредное влияние на физиологические и биохимические процессы, протекающие в водных экосистемах. Для ликвидации разливов нефти производится и используется множество различных сорбционных материалов (СМ). Однако сдерживающим фактором использования СМ для ликвидации разливов нефти является их относительно высокая стоимость. В этой связи, особенно в настоящее время, актуальной становится задача поиска высокоэффективных и недорогих сорбентов нефти и продуктов ее переработки. Особый интерес при этом представляют альтернативные материалы из отходов промышленного и сельскохозяйственного производства [1]. При этом решаются несколько задач: во-первых, применение отходов производства в качестве СМ возводит их в ранг вторичных материальных ресурсов, во-вторых, решаются проблемы, связанные с экологическими последствиями влияния НП на экосистемы, в третьих, сбор и возврат нефти решает проблемы ресурсо- и энергосбережения.

В представленной работе на основе отходов производства МДФ-плит (ОДВ) и хлоридов железа (II) и (III) путем химического осаждения получен магнитный композиционный сорбционный материал (МКСМ) [2]. Преимуществом применения такого материала, по сравнению с немагнитным, является то, что при очистке водной поверхности от нефти, существенно упрощается сбор отработанного СМ под воздействием магнитных сил. Для уменьшения степени водопоглощения и увеличения гидрофобности МКСМ производили обработку последнего гидрофобизатором [3]. Свойства МКСМ и ОДВ представлены в табл. 1.



Таблица 1

## Характеристики СМ

Образец	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Влажность, %	Зольность, %	Плавучесть, %
МКСМ	0,169	3,52	5,84	98,9
ОДВ	0,148	14,5	0,46	74,6

Согласно представленным в табл.1 данным исходный материал (ОДВ) обладает достаточно высоким значением показателя плавучести. Низкая зольность свидетельствует о высоком содержании органического вещества, что является довольно важным условием при утилизации отработанного СМ путем сжигания. После модификации ОДВ наблюдается существенное повышение показателя плавучести, связанное с применением гидрофобизатора, а также увеличение зольности, обусловленное наличием магнетита в составе композита.

Проведенные магнитные измерения показали, что МКСМ обладает магнитными свойствами. Согласно полученным данным намагниченность насыщения МКСМ составляет 19 Гс см<sup>3</sup>/г, коэрцитивная сила – 12 Э, что превосходит некоторые известные сорбенты [4].

Следующим этапом исследований было определение адсорбционных свойств МКСМ по отношению к нефти [5]. В качестве сорбата использовали нефть карбонового отложения. В табл. 2 приведены результаты экспериментов по моделированию удаления нефти с водной поверхности с применением МКСМ и ОДВ.

Таблица 2

## Значения нефте- и водопоглощения МКСМ и ОДВ

Образец	Нефтепоглощение, г/г	Водо- поглощение, г/г	Суммарное значение нефте- и водопоглощения, г/г	Степень удаления нефти, %
МКСМ	6,35	0,24	6,59	99,78
ОДВ	5,68	0,73	6,41	96,32

Как видно из полученных результатов, как исходный, так и модифицированный СМ обладают достаточно высокими значениями нефтепоглощения и практически не уступают промышленным сорбентам Power-sorb и Irvelen, представляющим собой чистое полимерное во-

локно [3]. Суммарное значение нефте- и водопоглощения для модифицированного СМ составило 6,59 г/г, степень удаления нефти - 99,78%.

В ходе исследований установлено оптимальное время контакта, необходимое для удаления нефтяной пленки толщиной 3 мм. Определено, что сорбционное равновесие, как для исходного, так и для модифицированного СМ достигается в течении 30-40 мин, после чего существенного увеличения сорбционной емкости не происходит.

Таким образом, результаты экспериментов по моделированию удаления нефти, показали, что МКСМ обладает достаточно высоким значением показателя нефтеемкости и не уступают по своим характеристикам некоторым известным СМ, а по наличию магнитных свойств имеют бесспорное преимущество, связанное с возможностью сбора рассеянного на водной поверхности СМ под воздействием магнитных сил.

#### **Библиографический список**

1. Alekseeva A.A., Fazullin D.D., Kharlyamov D.A., Mavrin G.V., Stepanova S.V., Shaikhiev I.G., Shaimardanova A.S. The use of leaves of different tree species as a sorption material for extraction of heavy metal ions from aqueous media (Review). *International Journal of Pharmacy and Technology*. 2016, 8 (2). P. 14375-14391
2. Способ получения магнитного композиционного сорбента для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов. Патент RU2626363C1.
3. Kharlyamov D.A., Mavrin G.V., Shaikhiev I.G., Denisova T.R., Albutova D.A., Gafiyatova S/R. Preparation and application of a magnetic composite sorbent for collecting oil from a water surface. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2017, 12 (5). P. 1642-1648.
4. Zhou Q., Li Z., Shuang C., Li A., Zhang M., Wang M. Efficient removal of tetracycline by reusable magnetic microspheres with a high surface area. *Chemical Engineering Journal*. 2012, 210. P. 350- 356.
5. Denisova T.R., Shaikhiev I.G., Mavrin G.V., Sippel I.Y., Kuznetsova M.P. The influence of ash tree sawdust acid treatment on the removal of crude oil from water surfaces. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 2016, 7 (5). P. 1742-1750.

<sup>1</sup>Шайхиев И.Г., д-р техн. наук, доц.,

<sup>2</sup>Свергузова С.В., д-р техн. наук, проф.

(1 - Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, г. Казань, Россия;  
2 - Белгородский государственный технологический  
университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия)

## АДСОРБЦИЯ ИОНОВ $\text{Cu}(\text{II})$ НА ОПИЛКАХ АБРИКОСА

Изучена адсорбция ионов меди нативными опилками абрикоса (*Prúnus armeniáca*). Получена изотерма сорбции ионов меди, которая обработана с помощью четырех мономолекулярных моделей адсорбции: Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича. Найдено, что изотерма сорбции ионов меди опилками дерева абрикоса наиболее адекватно описывается моделью Ленгмюра ( $R_2 = 0,9982$ ). Сделан вывод, что для увеличения максимальной сорбционной емкости  $Q_{\text{max}} = 5 \text{ мг/г}$  необходима обработка сорбционного материала различными способами.

Ключевые слова: ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , опилки древесины абрикоса, изотерма адсорбции.

Отходы деревопереработки и компоненты древесной биомассы являются перспективными реагентами для удаления различных поллютантов из водных сред [1-3]. Для каждого из регионов Земли типичными являются те или иные виды деревьев. В частности, для средней полосы Российской Федерации типичными являются виды деревьев, применение которых в качестве сорбционных материалов описано в обзорах [4-9].

Для южных регионов России, в частности, для Белгородской области типичным является другой видовой состав деревьев, таких как абрикос, шелковица, грецкий орех и другие.

Абрикос обыкновенный (*Prúnus armeniáca*) - плодовое дерево, видиз секции Абрикос (*Armeniaca*) рода Слива (*Prunus*) семейства Розовые (*Rosaceae*). Листопадное дерево средней высоты (5-8 м) и окружностикроны. Кора на старых стволах серо-бурая продольно растрескивающаяся. Дерево абрикоса растёт долго, в тёплом климате до 100 лет; обильное плодоношение начинается с трёх - пяти лет и продолжается до 30-40 лет.

Древесина абрикосового дерева используется народами Кавказа для изготовления музыкальных инструментов. Ядро ствола блестящее, коричневого или темно-коричневого цвета, заболонь желтовато-или буровато-коричневого цвета. Древесина абрикоса обладает высокой твердостью и износостойкостью. В Центральной Азии и в Китае древесина абрикоса используется для изготовления столярного, плотниц-

кого инвентаря, а также в строительстве (сваи малых гидротехнических сооружений). Абрикос очень хорош в токарных изделиях, а также используется в качестве топлива [10].

Как показал анализ литературных источников, из компонентов биомассы *Prúnus armeniáca* лишь измельченные косточки плодов исследовались в качестве сорбционного материала (СМ) для удаления красителя «Метиленовый голубой» [11], а также ионов  $\text{Cu}^{2+}$  [12] и других ионов тяжелых металлов [13]. Наибольшее количество публикаций посвящено исследованию адсорбции различных поллютантов активированными углями, полученными из косточек абрикоса [14-17]. Информации об использовании листы и опилок абрикоса в качестве СМ загрязняющих веществ в литературных источниках не обнаружено.

В связи с вышеизложенным, исследовалась возможность использования опилок древесины абрикоса в качестве СМ для извлечения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из модельных растворов.

Первоначально строилась изотерма адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  опилками древесины абрикоса.

В связи с вышеизложенным, в режиме статической адсорбции на модельных системах водных растворов сульфата меди с начальными концентрациями ионов  $\text{Cu}^{2+}$  от 10 до 2000 мг/дм<sup>3</sup> изучены сорбционные свойства опилок древесины абрикоса.

В плоскодонные колбы объемом 250 см<sup>3</sup> наливались растворы ионов меди с начальной концентрацией последних от 10 до 2000 мг/дм<sup>3</sup> в объеме 100 см<sup>3</sup>. Далее к модельным растворам присыпалось по 1 гр опилок древесины абрикоса. Перемешивание раствора производилось в течение 5-ти часов. По истечении названного промежутка времени СМ удалялся, а в фильтрате определялись остаточные значения концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . По значениям начальных и равновесных концентраций определена сорбционная ёмкость материала по формуле 1.

$$A = (C_s - C_e) \cdot V/m \quad (1)$$

где  $A$  – сорбционная ёмкость (ммоль/г),  $C_s$  – начальная концентрация (ммоль/дм<sup>3</sup>),  $C_e$  – концентрация после сорбции (ммоль/дм<sup>3</sup>),  $V$  – объем раствора (дм<sup>3</sup>),  $m$  – масса СМ (г).

Полученная изотерма адсорбции ионов меди исследуемым материалом представлена на рис. 1.

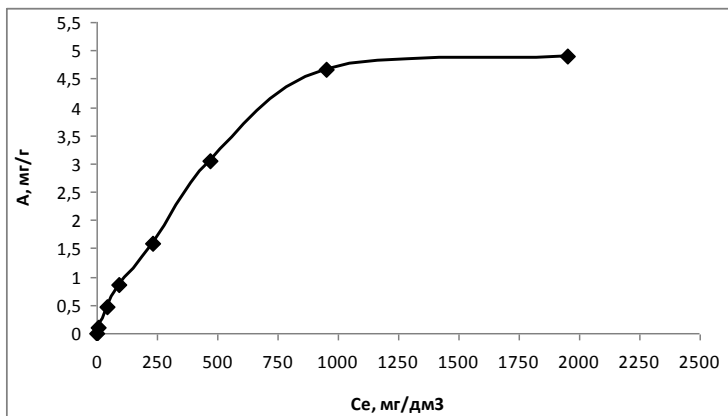


Рис. 1. Изотерма сорбции ионов меди опилками древесины абрикоса.

Как следует из приведенных на рисунке данных, максимальная сорбционная емкость опилок *Prunus armeniaca* невысока и составляет ~ 5 мг/г. Следует отметить, что сорбционная емкость измельченных косточек абрикоса по ионам  $\text{Cu}^{2+}$  также невысока и составляет несколько более 4,5 мг/г [12].

Для определения механизма адсорбционного взаимодействия, полученная изотерма адсорбции обработана с помощью четырех мономолекулярных моделей адсорбции: Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радужкевича согласно уравнений [18].

Ленгмюра	$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{K_L \cdot A_{\infty} \cdot C_e}$
Фрейндлиха	$\log A = \log K_F + n \log C_e$
Дубинина-Радужкевича	$\ln A = \ln A_{\infty} - \left(\frac{R \cdot T}{E}\right)^2 \cdot \left(\ln \frac{C_s}{C_e}\right)^2$
Темкина	$A = \frac{R \cdot T}{b_{TE}} \cdot \ln a_{TE} + \frac{R \cdot T}{b_{TE}} \cdot \ln C_e$

На рис. 2-5 представлены графики зависимости процессов сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  опилками абрикоса в координатах вышеназванных, соответственно, а также их уравнения и значения коэффициентов аппроксимации.

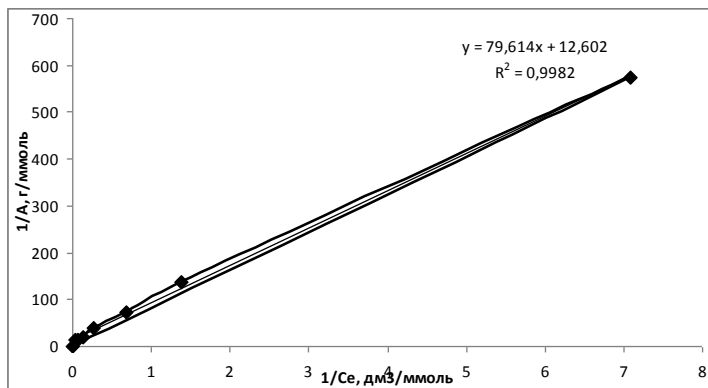


Рис. 2. График зависимости  $1/A = f(1/C_e)$  процесса адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  опилками *Prunus armeniaca*.

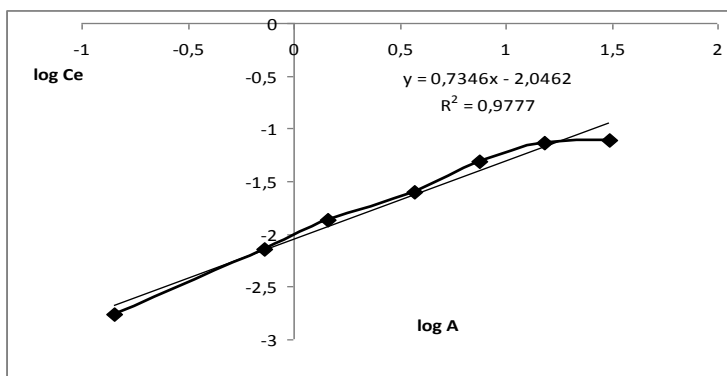


Рис. 3. График зависимости  $\ln A = f(e^2)$  процесса адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  опилками *Prunus armeniaca*.

Как следует из приведенных на рис. 2-5 графических зависимостей, наиболее адекватно процесс адсорбции ионов меди опилками абрикоса описывается моделью Ленгмюра ( $R_2 = 0,9982$ ). Данное обстоятельство свидетельствует о том, что процесс адсорбции протекает надискретных адсорбционных центрах, которые могут иметь различную природу и при этом соблюдается строгое стехиометрическое условие— наодном центре адсорбируется одна молекула сорбата.

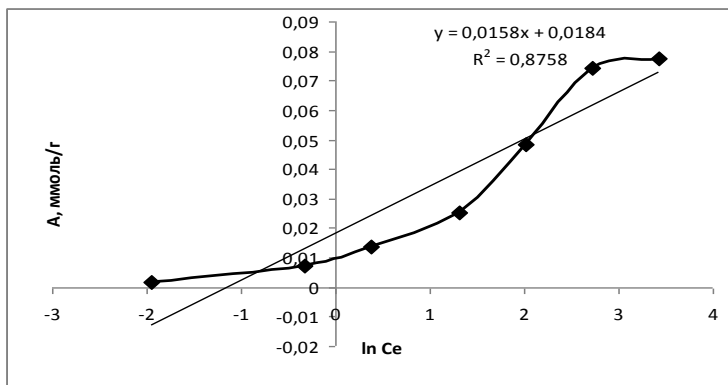


Рис. 4. График зависимости  $A = f(\ln C_e)$  процесса адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  опилками *Prunus armeniaca*.

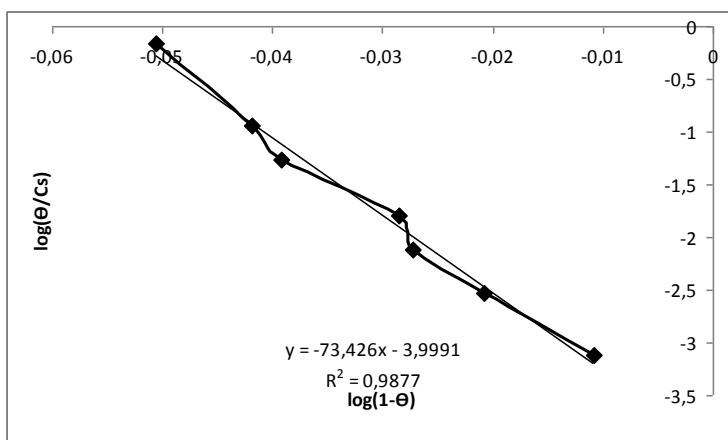


Рис. 5. График зависимости  $\ln A = f(e^2)$  процесса адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  опилками *Prunus armeniaca*.

Кроме того, адсорбционные центры энергетически однородны и независимы, т.е. адсорбция на одном центре не влияет на адсорбцию на других центрах.

Учитывая невысокую сорбционную емкость опилок абрикоса, необходима химическая или физико-химическая обработка СМ с целью повышения его сорбционных характеристик по ионам  $\text{Cu}^{2+}$ .

### Библиографический список

1. Шайхиев И.Г. Использование отходов деревопереработки в качестве реагентов для очистки сточных вод // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. № 12. С. 29-42.
2. Alekseeva A.A., Fazullin D.D., Kharlyamov D.A., Shaikhiev I.G. and ets. The use of leaves of different tree species as a sorption material for extraction of heavy metal ions from aqueous media // International Journal of Pharmacy & Technology. 2016. Vol. 8. No. 2. P. 14375-14391.
3. Salman M., Athar M., Farooq U. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using indigenous and modified lignocellulosic materials // Reviews in Environmental Science and Bio/Technology. 2015. Vol. 14. № 2. P. 211-228.
4. Денисова Т.Р., Шайхиев И.Г. Использование компонентов лиственных деревьев средней полосы России в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред. Обзор литературы // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 24. С. 145-158.
5. Шайхиев И.Г. Использование компонентов деревьев рода *Quercus* в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из воды. Обзор литературы // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 5. С. 151-160.
6. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 1. Сосновые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 4. С. 127-141.
7. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 2. Еловые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 5. С. 161-165.
8. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 3. Пихтовые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 6. С. 160-164.
9. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 4. Лиственничные // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 11. С. 199-202.
10. <http://les.novosibdom.ru/node/461>.
11. Sostaric T., Petrović M., Milojković J., Petrović J. and ets. Biosorption of Methylene blue by waste apricot shells from food industry // Journal of Engineering & Processing Management. 2015. Vol. 7. No. 1. P. 107-114.
12. Šoštarić T., Petrović M., Milojković J., Lacnjevac C. and ets. Application of apricot stone waste from fruit processing industry in environmental cleanup: copper biosorption study // Fruits. 2015. Vol. 70. № 5. P. 271-280.
13. Šoštarić T.D., Petrović M.S., Pastor F.T., Loncarevich D.R. and ets. Study of heavy metals biosorption on native and alkali-treated apricot shells and its application in wastewater treatment // Journal of Molecular Liquids. 2018. Vol. 259. P. 340-349.
14. Tsibranska I., Hristova E. Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones // Bulgarian Chemical Communications. 2011. Vol. 43. № 3. P. 370-377.



15. Erdogan S., Onal Y., Akmil-Basar C., S. Bilmaz-Erdemoglu and ets. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation// Applied Surface Science. 2005. Vol. 252. P. 1324–1331.

16. Sentorun-Shalaby C., Ucak-Astarlioglu M.G., Artok L., Sarici C. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones / C. Sentorun-Shalaby, // Microporous and Mesoporous Materials. 2006. Vol. 88. P. 126-134.

17. Ioannidou O., Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2007. Vol. 11. P. 1966-2005.

18. Галимова Р.З., Шайхиев И.Г., Свергузова С.В. Обработка результатов исследования процесса адсорбции с использованием программного обеспечения MicrosoftExcel: учебное пособие. Казань, Белгород:Изд-во БГТУ. 2017. 60 с.

**УДК628.543.665**

**Гречина А.С., бакалавр,  
Шайхиев И.Г., д-р техн. наук, доц.,  
Степанова С.В., канд. техн. наук, доц.,  
Алексеева А.А., канд. техн. наук, ассистент  
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г.Казань, Россия)**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ СОЛОМЫ ГРЕЧИХИ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ПЛЕНКИ НЕФТИ С ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ**

*Исследованы основные сорбционные характеристики измельченной химически модифицированной соломы гречихи посевной (*Fagopyrum esculentum*) в качестве сорбционного материала для удаления пленки нефти с поверхности воды.*

*Ключевые слова: модифицированная солома *Fagopyrum esculentum*, нефть, сорбция, удаление пленки нефти, эффективность очистки*

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 использования боновых заграждений и последующего извлечения нефти, в частности, с использованием сорбентов. В качестве последних, рекомендуется использовать сорбционные материалы (СМ) синтетического, а также природного происхождения. В последнее время внимание исследователей обращено в сторону использования в качестве СМ для сбора нефти, отходов различных производств, содержащих природные биополимеры, что значительно удешевляет процесс при сохранении эффективности. В частности, показано, что отходы от переработки сельскохозяйственного сырья (солома, кося, мучка, шелуха зерен, листва деревьев и др.) [1-7] являются эффективными СМ для удаления нефти и нефтепродуктов с водной поверхности. Особенно перспективным видится использование в качестве нефтесорбентов соломы злаковых культур. Достоинствами их использования является дешевизна, доступность, ежегодный большой объем образования, эффективность использования. Показано, что солома от переработки пшеницы (*Triticum*), овса (*Avena*), ячменя (*Hordeum*) [3] являются эффективными СМ для удаления нефти и продуктов ее переработки.

Отходы крупяного производства гречихи (отруби, шуплое зерно, мучная пыль) используют в качестве концентрированного корма для животных и птиц. Солома гречихи по кормовым достоинствам приближается к соломе зерновых мятликовых культур (в 100 кг соломы 1800 г белка и 30 корм. ед.), однако избыток гречневой соломы в рационе животных может вызвать заболевание (выпадение шерсти у овец и рогатого скота). В состав сухой соломы гречихи посевной входят, в частности, сырой протеин – 45 г/кг, лизин – 1,22 г/кг, метионин+цистин – 1,35 г/кг, сырая клетчатка – 349,5 г/кг, биологические экстрактивные вещества – 442 г/кг и др. Наличие белков в составе соломы может способствовать сорбции ионов тяжелых металлов, а большое количество клетчатки – нефти и продуктов ее переработки.

При гидролизе целлюлозы сначала целлюлоза утрачивает волокнистую структуру и превращается в гидроцеллюлозу – смесь неизменной целлюлозы с продуктами различной степени гидролиза. Гидроцеллюлоза имеет пониженную среднюю степень полимеризации, но обладает высокой степенью кристалличности по сравнению с исходной целлюлозой, увеличивается количество пор.

В данной статье рассматривается модифицированная 0,5%-ым раствором серной кислоты солома гречихи, как один из видов СМ.

В колбы объемом 250 мл наливалось 200 мл 0,5 % раствора серной кислоты и помещалось по 10 г СМ. Содержимое тщательно перемешивали.

валось на мешающем устройстве в течении 10-60 минут. Затем СМ промывался, до нейтральной рН среды и высушивался в сушильном шкафу до постоянной температуры. У полученных образцов СМ определялось максимальное значение сорбционной емкости по отношению к нефти. В качестве объекта исследования рассматривалась нефть девонского отложений Тумутукского месторождения, добытая НГДУ «Азнакаевскнефть».

В работе определены нефтеёмкость, водопоглощение и остаточное содержание нефти в воде при использовании модифицированной соломой гречихи в качестве СМ.

Для определения нефтеёмкости в чашки Петри наливалось по 50 см<sup>3</sup> сорбата и через 1, 5, 10, 20 и 30 мин при помощи латунного бокса СМ в количестве 1 г помещался в содержимое, извлекался и взвешивался.

Остаточное содержание нефти в воде определялось экстракционным методом. В делительную воронку наливалось содержимое чашек Петри (нефтезагрязненная вода) и добавлялось 6 см<sup>3</sup> экстрагента, в качестве которого выступал ССl<sub>4</sub> (ЧХУ). Содержимое интенсивно встряхивалось в течении 15 с, и отстаивалось 3 мин. В результате образовывалось 2 слоя: экстракт (ЧХУ+ нефть) и верхний – рафинад (вода). Отделенный слой экстракта, помещали в тигль, предварительно пропуская через обеззоленный фильтр. При нагревании тигля из экстракта испарялся ЧХУ, и оставалась остаточная нефть, содержание нефтепродуктов определялось по разнице массы тигля до экстракции и после.

Результаты исследований основных сорбционных характеристик исходного СМ приведены в табл. 1, соломой гречихи, модифицированной 0,5 % раствором серной кислоты - в табл. 2.

*Таблица 1*

Основные сорбционные характеристики исходной соломой гречихи по отношению к нефти девонского отложений

Время, мин	Нефтеёмкость, г/г	Водопоглощение, г/г	Остаточная концентрация нефти, г/см <sup>3</sup>
1	5,176	8,06	3,83
5	4,97	8,0	3,03
10	5,46	7,92	2,30
20	5,52	8,45	1,37
30	6,26	7,71	0,545

*Таблица 2*

### Основные сорбционные характеристики соломы гречихи, модифицированной 0,5 % раствором серной кислоты

Время, мин	Нефтеемкость, г/г	Водопоглощение, г/г	Остаточная концентрация нефти, г/см <sup>3</sup>
1	5,70	9,37	0,79
5	6,96	9,35	0,68
10	7,25	9,34	0,34
20	7,33	8,83	0,29
30	5,65	9,03	0,17

Сорбционная емкость по отношению к нефти у модифицированных образцов в интервале от 5 до 20 минут выше, в среднем на 30 %. При этом водопоглощение при обработке соломы гречихи 0,5 % раствором серной кислоты возрастает в интервале от 1 до 30 минут в среднем на 17 %. Увеличение сорбционной емкости по отношению к нефти и воде у обработанных образцов связано с вымыванием примесей при обработке. Остаточное содержание нефти в воде при применении модифицированных образцов значительно ниже по сравнению с исходными, что свидетельствует об эффективности использования предложенного СМ для удаления нефти с поверхности воды.

### Библиографический список

1. Galblaub O.A. Oil spill cleanup of water surface by plant-based sorbents: Russian practices / O.A. Galblaub, I.G. Shaykhiev, S.V. Stepanova, G.R. Timirbaeva // *Process Safety and Environmental Protection*. 2016. Vol. 101. – P. 88-92.
2. Ifelebuegu A.O. Nonconventional low-cost cellulose- and keratin-based biopolymeric sorbents for oil/water separation and spill cleanup: A review / A.O. Ifelebuegu, A. Johnson // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2017. – vol. 47. – № 11. – P. 964-1001.
3. Шайхиев И.Г. Отходы переработки льна в качестве сорбентов нефтепродуктов. 1. Определение нефтеемкости / И.Г. Шайхиев, Р.Х. Низамов, С.В. Степанова, С.В. Фридланд // *Известия Башкирского университета*. – 2010. – т. 15. – № 2. – С. 304-306.
4. Кондаленко О.А. Отходы от переработки сельскохозяйственных культур в качестве сорбентов для удаления нефтяных пленок с поверхности воды / О.А. Кондаленко, И.Г. Шайхиев, С.М. Трушков // *Экспозиция Нефть Газ*. – 2010. – № 5(11). – С. 46-50.
5. Алексеева А.А., Степанова С.В. Применение листового опада в качестве сорбционного материала для ликвидации аварийных нефтяных разливов // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2015. № 7. С. 9-13
6. Шайхиев И.Г., Степанова С.В., Доможиров В.А., Абдуллин И.Ш. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработан-

ными отходами злаковых культур. 1. Лузгой овса // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 12. С. 110-117.

7. Степанова С.В., Ниязамов Р.Х., Шайхиев И.Г., Фридланд С.В. Использование отходов растительного происхождения в качестве сорбентов нефти // Безопасность жизнедеятельности. 2010. № 4(112). С. 28-31.

**УДК 658.567.1**

**Губарева В.В., доц.,  
Лисняк В.О., студент**

*(БГТУ им. В.Г. Шухова, г.Белгород, Россия)*

## **УМЕНЬШЕНИЕ ВЫБРОСОВ ОКСИДА АЗОТА В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВКАХ**

*В данной статье приведены эффективные методы снижения в газовых выбросах оксида азота, в том числе рассмотрена проблема пагубного воздействия  $NO_x$  на окружающую среду.*

*Ключевые слова: рециркуляция, снижение выбросов, многоступенчатое горение, недостатки способов снижения выхода оксидов азота, концентрация  $NO_x$ .*

Негативное влияние выбросов вредных веществ на здоровье людей, природу и животных оказывается не только на территориях, находящихся рядом с источниками выбросов, но и распространяется на большую площадь. Поэтому в наше время загрязнение внешней среды является глобальной проблемой, а расходы на охрану природы стали соизмеримы с величиной ущерба экологии.

<sup>[5]</sup>Пагубное воздействие оксидов азота на общее окружение и человека, в том числе, крайне велико. Долгое воздействие малых концентраций  $NO_x$  в окружающем воздухе увеличивает частоту и количество острых респираторных заболеваний у людей, а также негативно влияет на растительный и животный мир. Поэтому снижение их содержания в выбросах газов топливоиспользующих агрегатов – одна из важнейших проблем в энергетической промышленности.

Если раньше допускалась концентрация  $NO_x$  в выбросах продуктов сгорания около сотни миллиграмм на метр кубический, то сегодня экологическая безопасность требует снижения содержания этих выбросов до десятков или единиц  $mg/m^3$ .

Самое большое влияние на образование оксидов азота оказывает температура. При ее росте от 1200 до 2000 градусов Цельсия содержание оксида азота возрастает примерно в 10 раз, в то время как увеличение концентрации кислорода примерно в 5 раз повышает выход  $NO_x$  всего в 2 раза.

Скорость и механизм образования оксида азота в первый раз были разобраны Я.Б. Зельдовичем на примере горения светильного газа. Он утверждал, что горение происходит настолько быстро, что окисление азота начинается в образовавшихся продуктах сгорания. Опыт других ученых показал, что кроме температуры и времени реакции, на появление «термических»  $\text{NO}_x$  большое влияние имеет содержание радикалов и реакции в начальной зоне горения.

Снижение образования «термических»  $\text{NO}_x$  достигается путем воздействия на максимальную температуру горения. Это осуществляется вводом рециркуляционных газов, пара и воды в зону горения или в дутьевой воздух, а также многоступенчатым сжиганием топлива, который снижает максимальную температуру. Выход «топливных»  $\text{NO}_x$  менее зависим от максимальной температуры, но сильно зависим от коэффициента избытка воздуха, поэтому в данном случае более эффективным является многоступенчатое горение.

При сжигании газа удается уменьшить выход «термических»  $\text{NO}_x$ , приблизив их концентрации к уровню  $100 \dots 120 \text{ мг/м}^3$  при холодном дутьевом воздухе и к  $150 \dots 200 \text{ мг/м}^3$  при горячем дутьевом воздухе.

*Метод рециркуляции дымовых газов.* <sup>[2]</sup> Данный метод получил популярность в конце 70-х годов XX века и с тех пор обширно применяется в котельных установках.

Чаше всего дымовые газы с температурой около  $300 \dots 400^\circ\text{C}$  отбираются перед воздухонагревателем, после этого рециркуляционным дымососом подаются в камеру топki. В результате этого максимальная температура в топке понижается на  $120 \dots 130^\circ\text{C}$  и, вместе с этим, уменьшается концентрация  $\text{O}_2$  в зоне горения, следовательно, уменьшается образование топливных  $\text{NO}_x$ . При этом КПД котельной установки снижается незначительно ( $0,01 \dots 0,03\%$  на  $1\%$  рециркулирующих газов).

Наиболее широкое распространение получил *способ вводимоси дымовых газов с дутьевым воздухом*. Подача рециркуляционных газов с топливом эффективнее снижает выход  $\text{NO}_x$ , чем смешивание их с дутьевым воздухом. При одинаковой степени рециркуляции, к примеру, при сжигании газа, в первом случае выход  $\text{NO}_x$  снижается на  $45,4\%$ , а во втором – на  $22,7\%$ . Это имеет большое значение, потому что применение рециркуляции приводит к снижению КПД котлов пропорционально количеству подаваемых газов рециркуляции. К примеру, при увеличении степени рециркуляции с  $20$  до  $30\%$  КПД котла снижается на  $0,5$  и  $0,75\%$  соответственно.

Таблица 1

Влияние способа ввода газов рециркуляции в топку на снижение

### образования $\text{NO}_x$ при сжигании природного газа

Способ подачи газов $\text{NO}_x$ рециркуляции в топку	Интенсивность снижения образования $\text{NO}_x$ в % на 1% газов рециркуляции
В топливо	4,5...7,0
В первичный воздух	3,0...3,5
В общий канал дутьевого воздуха	2,0...3,0
По кольцевому каналу вокруг горелки	1,2...1,5
Через щели напротив нижнего яруса горелок	1,0...1,2
Через щели под горелками	0,8...1,0

*Ступенчатое сжигание топлива.* Суть данной методики заключается в том, что в первичную зону горения подается воздуха чуть меньше, чем необходимо теоретически (коэффициент избытка воздуха  $\alpha = 0,70 \dots 0,95$ ), а оставшееся количество воздуха, которое требуется для полного сжигания топлива, подается дальше на одном или нескольких ступенях по длине факела[3].

В результате этого снижаются: максимальная температура в зоне горения, содержание кислорода в ядре факела, уменьшаются скорости реакции образования  $\text{NO}_x$ , увеличиваются длина и светимость факела. Главной особенностью многоступенчатого сжигания является факт наличия восстановительной зоны, где из-за дефицита воздуха появляются продукты неполного сгорания  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , а оксид азота не образуется.

Этот принцип формирования в факеле восстановительной зоны в наше время широко используется при проектировании малотоксичных горелок. При двухступенчатом сжигании концентрация  $\text{NO}_x$  в восстановительной зоне снижается, а при трехступенчатом сжигании оксид азота, который поступил из окислительной зоны, восстанавливается до молекулярного азота.

Многоступенчатое горение применяют в котлоагрегатах с многоярусным расположением горелок, это позволяет регулировать соотношение смеси топливо - воздух по длине факела. Горелки нижнего яруса работают с недостатком воздуха, остальной воздух поступает через фурмы или горелки верхнего ряда, куда подается мало топлива либо оно совсем не подается.

Следующим эффективным методом сокращения выбросов оксидов азота является *ввод небольшого количества воды либо пара в зону горения*. Их подача в количестве более 5% массы воздуха подаваемого в

горелку может оказать критическое влияние на полноту сгорания и снизить КПД агрегата на 4...5% из-за значительного снижения температуры.

Вместе с этим, можно отметить условную простоту реализации этого метода, более эффективное дожигание в факеле оксида углерода, а также осуществимость его использования при сжигании твердого топлива.

Одним из самых легко реализуемых действий является *уменьшение коэффициента избытка воздуха в топке*. Вследствие уменьшения концентрации кислорода в зоне горения происходит уменьшение образования термических и топливных  $\text{NO}_x$ . Поэтому данный способ может быть реализован при сжигании многих видов топлива. Он позволяет не только уменьшить выбросы  $\text{NO}_x$ , но и на малую долю повысить КПД котлоагрегата за счет уменьшения потерь теплоты с отходящими газами и расходов энергии на собственные нужды.

Таблица 2

Малозатратные мероприятия подавляющие выбросы  $\text{NO}_x$

Мероприятие	Реализация	Снижение $\text{NO}_x$	Недостатки
Схема рециркуляции	Подача части дымовых газов с выхлопа на всас	30... 60%	Снижение КПД котла, требуется запас по тяге и дутью, увеличиваются собственные нужды
Ступенчатое сжигание топлива	Отключение части горелок по топливу	20... 40%	Сложность реализации на котлах с малым количеством горелок
Впрыск влаги	Установка форсунок	15...20%	Снижение КПД котла
Снижение избытка воздуха	Снижение общего избытка воздуха	10... 30%	Повышенная возможность недожога

Можно сделать вывод, что в образовании  $\text{NO}_x$  участвует тот воздух, который подают вместе с топливом в зону активного горения. Количество присосов воздуха в топочную камеру почти не влияет на образование  $\text{NO}_x$ , так как этот воздух не участвует в процессе горения топлива.

Следует заметить, что при использовании данных технологий можно видеть снижение КПД установки, различные сложные ситуации с



регулированием технологического процесса. В последнем случае это обусловлено более сложной схемой управления и неудовлетворительным состоянием контрольно-измерительных приборов, которые устанавливаются на котел [4].

Широким направлением увеличения энергоэффективности и экологической безопасности в теплоэнергетике является развитие и практическое использование последних достижений науки и научно-технических разработок в сфере методики переработки и горения топлива, совершенствование и разработка новейших технологий преобразования энергии топлива в другие ее формы, совершенствование технологического процесса с целью понижения уровня невозвратимых потерь в отдельных элементах энергетических установок, уменьшение потерь тепловой энергии при передаче потребителю, повышение эффективности работы энергоустановок и улучшение условий эксплуатации.

Существенная роль при всем этом отводится профессиональной подготовке персонала и совершенствованию систем автоматического регулирования и управления энергоустановок.

#### **Библиографический список**

1. Аникеев В.А., Копп И.З., Скалкин Ф.В. Технологические аспекты охраны окружающей среды. Л.: Гидрометеиздат, 1982. 255с.
2. Внуков А.К., Розанова Ф.А. Цена подавления оксидов азота рециркуляцией газов на котлах // Энергетик. 2007. №7. С. 35–36.
3. Котлер В.Р. Усовершенствованный метод двухступенчатого сжигания топлива // Теплоэнергетика. 2007. №2. С. 73–75.
4. Снижение выбросов оксидов азота. [Электронный ресурс]. URL: [https://works.doklad.ru/view/I\\_YS9ryr\\_ss.html](https://works.doklad.ru/view/I_YS9ryr_ss.html) (11.02.2019)
5. Методы снижения выбросов токсических веществ в атмосферу. [Электронный ресурс]. URL: <http://energetika.in.ua/ru/books/book-5/part-3/section-2/2-3> (11.02.2019)

**УДК 658.567.1**

**Губарева В.В., доц.,  
Маслов К.А., студент**  
(БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия)

## **КОТЕЛ-УТИЛИЗАТОР КАК СПОСОБ СОКРАЩЕНИЯ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ**

*Вданной статье мы рассмотрим способ снижения вредных выбросов в окружающую среду посредством котла-утилизатора тиа ОКГ-100-3А на примере производства стали.*

*Ключевые слова: снижение вредных выбросов, котел-утилизатор, использование дымовых газов*

Одной из характерных особенностей работы промышленных предприятий является то, что в отработанных газах, которые выбрасываются в окружающую среду, может содержаться достаточно большое количество вредных примесей. Они могут быть в твердом, жидком или газообразном виде. Например, в металлургии, твердые частицы представляют собой фрагменты металла, шихты, шлака или окалины. Жидкие частицы в виде мельчайших капелек являются результатом плавки металлов. Газообразные отходы (окись и двуокись углерода, оксиды азота и серы, фториды и др.) представляют собой, как правило, продукты неполного сгорания топлива или продукты химических реакций. Образование этих производственных отходов связано с повышенными температурами, используемыми в металлургической промышленности.

Для того чтобы уменьшить выбросы вредных веществ в окружающую среду, а также снизить потери тепла с отходящими газами можно использовать котлы-утилизаторы и энерготехнологические котлы.

Котел-утилизатор представляет собой устройство, работающее на тепловой энергии, получаемой из отходящих газов дизельного и газотурбинного оборудования, а также обжиговых печей. Такие котлы используют энергию, которая в противном случае была бы потрачена впустую, потому что на промышленных предприятиях значительная часть газов просто выбрасывается в атмосферу. Между тем, температура отходящих газов может достигать до тысячи градусов, поэтому было бы нерационально не использовать такую энергию. Котлы-утилизаторы позволяют использовать тепло отработавших газов, тем самым увеличивая КПД использования топлива. Помимо этого, они позволяют снизить выбросы газообразных вредных веществ, например, оксидов углерода и серы, в атмосферу за счет их дожигания [1].

Рассмотрим использование котла-утилизатора в промышленности на примере получения сталей в сталеплавильных агрегатах-конвертерах путём продувки жидкого чугуна воздухом или кислородом. В конвертерном цехе основными источниками загрязнения

окружающей природной среды являются пылегазовыделения в атмосферу.

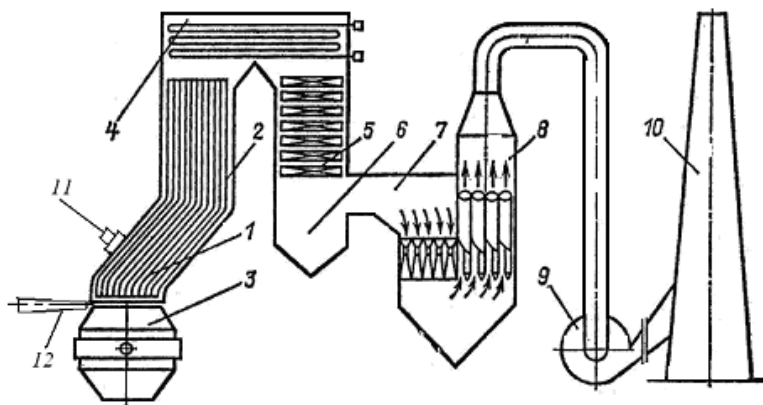


Рис. 1. Схема котла ОКГ-100-3А для сжигания конвертерных газов и использования теплоты их сгорания:

- 1, 2 – наклонная и вертикальная части экранированного подъемного газохода; 3 – горловина конвертера; 4 – конвективный испаритель; 5 – экономайзеры; 6 – бункер; 7 – горловина; 8 – трубы Вентури; 9 – дымосос; 10 – труба; 11 – горелка для сжигания доменного газа; 12 – сопла острого дутья.

Эти высокотемпературные выделения подразделяют на организованные, к которым относят улавливаемые при выходе из горловины конвертера отходящие газы, и неорганизованные, которые обычно не улавливаются и поступают в атмосферу цеха. Неорганизованные выделения происходят периодически – при заливке чугуна, загрузке лома, сливе металла и шлака, повалках конвертера, при выбивании газов через зазор между горловиной и входом в газоотводящий тракт; эти выделения содержат пыль, тепло и ряд вредных газов (в различных случаях это  $\text{CO}$ , оксиды азота и серы, фториды).

Еще большее загрязнение окружающей среды могут вызывать отходящие из конвертера газы из-за большого их количества и высокого содержания в них пыли. Эти газы представляют собой продукты окисления углерода и при верхней продувке содержат 83...89 %  $\text{CO}$ , 9...11 %  $\text{CO}_2$ , < 5 %  $\text{N}_2$ , < 3 %  $\text{O}_2$ ; их температура по ходу продувки возрастает с 1350 до 1700 °С.

Для данного вида промышленности был разработан котёл-утилизатор типа ОКГ-100-3А. Этот охладитель конверторных газов рассчитан на переработку 40 тыс. м<sup>3</sup>/ч конверторных газов [2].

Конверторные газы поступают в охладитель через наклонный газоход в подъемный экранированный газоход, затем поворачивают в переходный и далее в опускной конвективный, в котором размещены последовательно змеевиковые пакеты конвективной испарительной поверхности нагрева и экономайзер. После охладителей конверторных газов продукты сгорания подаются в систему газоочистки, а конверторный унос поступает в бункер под опускным газоходом[3].

Во всех ОКГ предусмотрена двухступенчатая схема испарения: экранные поверхности нагрева радиационной части котла включены в чистый отсек барабана, а конвективные испарительные поверхности – в солевой. Питательная вода через экономайзер поступает в барабан котла, откуда по трубопроводам через шламоуловители подается циркуляционными насосами в экранные и конвективные поверхности нагрева. Полученная в этих поверхностях нагрева пароводяная смесь поступает в устройство для сепарации пара. Отсепарированный пар направляется в энергокомплекс конверторного цеха.

Оксид углерода (СО), содержащийся в значительном количестве в конверторных газах, сжигается в подъемном наклонно-вертикальном газоходе. Воздух, необходимый для горения СО, засасывается дымососом через зазор между горловиной конвертора и наклонным газоходом. [4]

Использование котла данного типа значительно снижает выбросы СО в атмосферу, а также температуру отходящих газов до 150...170С°, что делает данную отрасль более экологически чистой.

#### **Библиографический список**

1. Воинов А.П., Зайцев В.А., Куперман Л.И. Котлы-утилизаторы и энерготехнологические агрегаты: учебник. М.: Энергоатомиздат. 2003. 272 с.
2. Половняк. В.К. Современные технические и технологические подходы к решению экологических проблем // Вестник КНИТУ. 2009. №4. 17-25 с.
3. Котлы-утилизаторы сталеплавильных конвертеров. Режим доступа: <https://znatock.org/s9287t1.html> (дата обращения 20.02.2019).
4. Розенгауз И.Н. Котлы-утилизаторы мартеновских печей.- Мн.: Котлы-утилизаторы и энерготехнологические агрегаты, 1969. 365 с.

**УДК 628.349.64**

**Зайнуллин А.М., канд.техн.наук, доц.,  
Абзалова А.Г., магистрант  
(КНИТУ, г. Казань, Россия)**

## КОМПЛЕКСНАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ТНРС

*Проведены исследования по очистке сточных вод производства тринитрорезорцината свинца физико-химическими методами, предложена схема очистки, позволяющая эффективно снижать количество загрязняющих веществ до значений ХПК = 380 мгО/дм<sup>3</sup>.*

*Ключевые слова: тринитрорезорцинат свинца, сточные воды, физико-химическая очистка, коагуляция, окисление, реакция Фентона.*

Развитие промышленности вызывает необходимость в предотвращении отрицательного воздействия производственных сточных вод (СВ) на водоемы. Многие современные технологические процессы связаны со сбросом сточных вод в водные объекты.

В связи с чрезвычайным разнообразием состава, свойств и расходов сточных вод промышленных предприятий необходимо применение специфических методов, а также сооружений по их локальной, предварительной и полной очистке.

Одними из растущих производств являются предприятия по синтезу химических веществ, в частности, инициирующих взрывчатых веществ (ИВВ). Проведенные ранее эксперименты по физико-химической очистке СВ получения перспективных ИВВ таких как: калиевой соли 4,6-динитробензофураксана [1-4], диазодинитрохинона [5-10], показали хорошие результаты. Методы прошли успешные промышленные испытания и получили рекомендации по использованию последних в качестве локальной очистки во внутризаводских условиях.

Цель данной работы – изучение очистки СВ производства тринитрорезорцината свинца (ТНРС), штатного ИВВ.

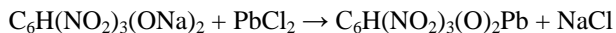
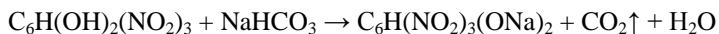
Не снижающие темпы производства штатных ИВВ ставят перед подобными производствами важную задачу по снижению негативного воздействия на окружающую природную среду.

ТНРС представляет собой кристаллы от оранжевого до коричневого цвета с брутто-формулой  $C_6H(NO_2)_3O_2Pb$ .

ТНРС обладает сильными токсическими и взрывчатыми свойствами. Тринитрорезорцинат свинца обладает хорошей чувствительностью к искре и пламени, поэтому используется в качестве ИВВ в капсюлах-детонаторах и воспламенителях. Не взаимодействует с металлами, такими как медь, алюминий. Плохо растворим в воде и органических растворителях.

ТНРС получают путем нейтрализации горячего водного раствора стифниновой кислоты гидрокарбонатом натрия и последующим взаи-

модействием образовавшегося стифната натрия с соответствующими растворимыми солями свинца (ацетатом или нитратом) при температуре около 70 °С по нижеприведенной схеме:



СВ после выделения основного продукта ярко желтого цвета содержат различные органические и неорганические соединения с высокими значениями ХПК = 16480 мгО/дм<sup>3</sup>.

Одними из эффективных способов удаления примесей из СВ, являются физико-химические методы. Проведенные исследования по мембранной [11], окислительной [12,15], сорбционной [13], коагуляционной [16-18] очистке СВ производства ТНПС показали хорошую эффективность, однако, каждый способ, в отдельности, не позволил достичь нормативных значений для сброса на биологические очистные сооружения.

В связи с этим, было решено провести последовательную очистку различными физико-химическими способами.

В качестве коагулирующих агентов были выбраны соли железа II и III в дозировках от 1 до 10 г/л, окисление проводилось пероксидом водорода в дозировках от 3 до 50 г/л и в условиях реакции Фентона, сорбентами служили активированные угли марок СКД-515, АГ-3-МВК и БАУ-А в дозировках от 1 до 10 г/л.

Лабораторные исследования заключались в следующем: исходная СВ первоначально подвергалась различным физико-химическим воздействиям, после каждой из которых сточная жидкость подвергалась анализу на ряд физико-химических показателей, далее СВ доочищалась другими вышеперечисленными методами.

Многочисленные эксперименты по комбинации различных методов физико-химической очистки показали, что наиболее оптимальной схемой с точки зрения расхода реагентов и снижения значений ХПК является такая схема: коагуляция → сорбция.

При реализации данной схемы после первой стадии коагуляции значение ХПК снизилось до 2100 мгО/дм<sup>3</sup>, после второй стадии сорбции – до 380 мгО/дм<sup>3</sup>. Данное значение ХПК дает основание предположить, что использование комбинации методов позволяет в результате локальной очистки направлять СВ на биологические очистные сооружения.

Результаты исследований дают возможность комбинирования и управления процессом очистки сточных вод производства тринитроре-

зорцината свинца на основании начальных величин, которые дают надежные результаты по снижению значений ХПК с эффективностью более чем на 97%.

### **Библиографический список**

1. Вахидова И.М., Шайхиев И.Г., Гильманов р.з., Хусаинов Р.М., Зайнуллин А.М. Исследование методов очистки сточных вод производства нитропроизводных соединений // Безопасность жизнедеятельности. 2013. №9 (153). С. 9-13.
2. Вахидова И.М., Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Гильманов Р.З., Хусаинов Р.М., Вахидов Р.М., Галиханов М.Ф., Бобрешова Е.Е. Очистка сточных вод производства инициирующих взрывчатых веществ на базе нитрофураксанов // Экология и промышленность России. 2010. №10. С. 47-49.
3. Вахидова И.М., Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Гильманов Р.З., Хусаинов Р.М., Вахидов Р.М., Галиханов М.Ф., Бобрешова Е.Е. Очистка сточных вод от производных фураксана // Водоочистка. 2010. № 11. С. 34-38.
4. Вахидов Р.М., Вахидова И.М., Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Галиханов М.Ф. Очистка стоков производства 4,6 - динитробензофураксана электрохимическим способом // Вестник казанского технологического университета. 2010. №7. С. 380-384.
5. Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Фридланд С.В. Очистка сточных вод производства диазодинитрохинона / Безопасность жизнедеятельности. 2009. №1(97). С. 38-39.
6. Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Гильманов Р.З., Фридланд С.В. Исследование очистки сточных вод производства диазодинитрохинона в условиях реакции фентона // Депонированная рукопись ВИНТИ. № 781 в 2007-27.07.2007.
7. Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Мусин Р.З., Ризванов И.Х. Исследование состава полеоантов и изменения их свойств в ходе физико-химической очистки сточных вод производства диазодинитрохинона // Химия в интересах устойчивого развития. 2007. Т. 15. №4. С. 427-436.
8. Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Фридланд С.В. Исследование каталитической очистки сточных вод производства диазодинитрохинона // Безопасность жизнедеятельности. 2005. № 7. С. 46-49.
9. Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Фридланд С.В. Сорбенты для очистки сточных вод производства диазодинитрохинона // Экология и промышленность России. 2004. № 6. С. 20-21.
10. Зайнуллин А.М. Экологическое сопровождение промышленного производства диазодинитрохинона: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / А.М. Зайнуллин – Казань– 2006.–168с.
11. Зайнуллин А.М., Зайнуллина Л.Ф. Очистка сточных вод производства тринитрорезорцината свинца мембранным способом // Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды: сб. докл. III междунар. научно-техн. конф. Белгород: Изд-во БГТУ. 2017. С. 31-35.

12. Зайнуллин А.М., Зайнуллина Л.Ф., Шафигуллина Г.М., Шайхиев И.Г., Дмитриева Е.А. Влияние pH среды на эффективность очистки сточных вод производства тринитрорезорцината свинца в условиях реакции фентона // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. №13. С. 123-127.
13. Акчурина Р.Ф., Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Шафигуллина Г.М., Зайнуллина Л.Ф. Сорбционная очистка сточных вод производства тринитрорезорцината свинца с использованием активированных углей // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. №24. С. 137-140.
14. Абзалова А.Г., Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Шафигуллина Г.М., Гречина А.С., Зайнуллина Л.Ф. Сорбционная очистка сточных вод производства тринитрорезорцината свинца альтернативными сорбционными материалами // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. №18. С. 142-146.
15. Шайхиев И.Г., Зайнуллин А.М., Шафигуллина Г.М., Гильманов Р.З. Окислительная очистка сточных вод производства тринитрорезорцината свинца пероксидом водорода // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. №12. С. 176-179.
16. Шайхиев И.Г., Гатина Ф.Р., Зайнуллин А.М., Назмутдинова Г.М. Коагуляционная очистка сточных вод производства ТНРС // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. №14. С. 220-222.
17. Шайхиев И.Г., Гатина Ф.Р., Зайнуллин А.М., Шафигуллина Г.М., Назмутдинова Г.М. Влияние pH на коагуляционную очистку сточных вод производства ТНРС сульфатом железа (II) // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. №16. С. 316-317.
18. Шайхиев И.Г., Гатина Ф.Р., Зайнуллин А.М., Назмутдинова Г.М. Коагуляционная очистка сточных вод производства тринитрорезорцината свинца / И.Г. Шайхиев, Ф.И. Гатина, А.М. Зайнуллин, Г.М. Назмутдинова // Журнал экологии и промышленной безопасности. 2015. №1-2. С. 65-66.

**УДК 628.349.087**

**Зайнуллин А.М., канд.техн.наук, доц.,  
Шайгаллямова Л.Ф., магистрант  
(КНИТУ, г. Казань, Россия)**

## **ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА НИТРОСОЕДИНЕНИЙ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА**



*Проведены исследования по очистке сточных вод производства тринитрорезорцината свинца электрохимическим способом и доочистке окислением. Найдено, что предварительная обработка внешним электрическим полем позволяет эффективно окислять примеси стока до значений ХПК = 635 мгО/дм<sup>3</sup>.*

*Ключевые слова: тринитрорезорцинат свинца, сточные воды, электрохимическая очистка, короноэлектрет, окисление, реакция Фентона.*

Рост промышленного производства приводит к появлению проблем загрязнения водных ресурсов. Не должным образом очищенные сточные воды (СВ), попадая в открытые водоемы, приводят к химическому и физическому загрязнению последних. В связи с этим возникает задача в создании эффективных способов по локальной очистке СВ.

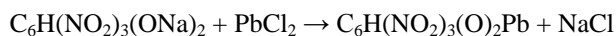
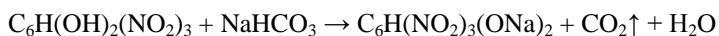
Производства инициирующих взрывчатых веществ (ИВВ) в последние годы получают все большее развитие. СВ синтеза калиевой соли 4,6-динитробензофураксана [1-4], диазодинитрохинона [5-10], являющихся перспективными ИВВ, исследовались на возможность очистки с использованием различных химических и физико-химических методов. Целью данной работы, является изучение очистки СВ производства тринитрорезорцината свинца (ТНРС) электрохимическим способом.

Сегодня ТНРС является штатным ИВВ, который производят на ряде предприятий страны. Дальнейшее развитие производства подразумевает увеличение объемов СВ.

В последнее время на подобных предприятиях большое внимание уделяют вопросам охраны окружающей среды. Поэтому повышение экологической безопасности этих производств является актуальной задачей.

ТНРС – химическое соединение  $C_6H(NO_2)_3O_2Pb$  – кристаллическое вещество от оранжевого до коричневого цвета, обладает сильными токсическими и взрывчатыми свойствами.

ТНРС получают путем нейтрализации горячего водного раствора стифниновой кислоты гидрокарбонатом натрия и последующим взаимодействием образовавшегося стифната натрия с соответствующими растворимыми солями свинца (ацетатом или нитратом) при температуре около 70 °С по следующей схеме:



После отделения основного продукта СВ содержит различные соединения, которые входят в состав загрязняющих веществ промышлен-

ленного стока производства энергонасыщенных соединений, представляет собой жидкость ярко желтого цвета со значениями ХПК = 16480 мгО/дм<sup>3</sup>. Как видно, исходная СВ имеет высокое значение ХПК, что свидетельствует о наличии в ней органических соединений ароматического ряда.

К перспективным методам очистки СВ от токсичных веществ следует отнести метод электрохимической обработки [4], к достоинствам которого относят: универсальность, очистка до норм предельно допустимых концентраций (ПДК), отсутствие вторичного загрязнения очищаемых вод и др. Возможности электрохимической обработки воды (очистки, умягчения, обеззараживания и т.д.) более чем в 100 раз превосходят фильтрационные, сорбционные и ионообменные методы по экономичности, скорости и качеству. Электрическое поле способствует ионизации компонентов СВ и их дальнейшему разложению.

Суть эксперимента заключалась в следующем: СВ подвергались многократному воздействию внешнего электрического поля в фильтре из поляризованного полимерного короноэлектрета.

Результаты проведенных экспериментов показали, что внешнее электрическое поле приводит к разложению загрязняющих компонентов СВ, доказательством служит снижение значений ХПК. Эффективность очистки СВ по значениям ХПК составила около 21% (ХПК = 12950 мгО/дм<sup>3</sup>) при трехкратной обработке. Однако, электрохимическая обработка не позволила достигнуть значений, позволяющих направлять СВ на биологическую очистку.

В связи с этим, в дальнейшем электрохимически обработанные СВ подвергли окислению пероксидом водорода в различной дозировке и условиях реакции Фентона.

Многочисленные эксперименты показали, что окисление СВ, предварительно подвергнутых внешнему электрическому полю, приводит к уменьшению значений ХПК. Наименьшее значение ХПК = 4830 мгО/дм<sup>3</sup> было достигнуто при дозировке пероксида водорода 50 г/дм<sup>3</sup>, при эффективности не более 70 %. Окисление в условиях реакции Фентона в различных дозировках перекиси водорода и сульфата железа (II) показало, что с увеличением дозировки реагентов снижаются значения ХПК до значений 635 мгО/дм<sup>3</sup> при эффективности более 95 % (дозировки H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и FeSO<sub>4</sub> 50 и 3 г/дм<sup>3</sup> соответственно).

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что двухстадийная схема (электрохимическая очистка, окисление в условиях реакции Фентона при максимальных дозировках реагентов) позволяет достичь снижения значений ХПК СВ производства тринит-

рорезорцината свинца до значений не более 700 мгО/дм<sup>3</sup>, что соответствует более 95 % эффективности очистки.

### **Библиографический список**

1. Вахидова И.М., Шайхиев И.Г., Гильманов р.з., Хусаинов Р.М., Зайнуллин А.М. Исследование методов очистки сточных вод производства нитропроизводных соединений // Безопасность жизнедеятельности. 2013. №9 (153). С. 9-13.
2. Вахидова И.М., Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Гильманов Р.З., Хусаинов Р.М., Вахидов Р.М., Галиханов М.Ф., Бобрешова Е.Е. Очистка сточных вод производства инициирующих взрывчатых веществ на базе нитрофураксанов // Экология и промышленность России. 2010. № 10. С. 47-49.
3. Вахидова И.М., Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Гильманов Р.З., Хусаинов Р.М., Вахидов Р.М., Галиханов М.Ф., Бобрешова Е.Е. Очистка сточных вод от производных фураксана // Водоочистка. 2010. № 11. С. 34-38.
4. Вахидов Р.М., Вахидова И.М., Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Галиханов М.Ф. Очистка стоков производства 4,6 - динитробензофураксана электрохимическим способом // Вестник казанского технологического университета. 2010. № 7. С. 380-384.
5. Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Фридланд С.В. Очистка сточных вод производства диазодинитрохинона / Безопасность жизнедеятельности. 2009. № 1 (97). С. 38-39.
6. Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Гильманов Р.З., Фридланд С.В. Исследование очистки сточных вод производства диазодинитрохинона в условиях реакции фентона // Депонированная рукопись ВИНТИ. № 781 в 2007–27.07.2007.
7. Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Мусин Р.З., Ризванов И.Х. Исследование состава полеоантов и изменения их свойств в ходе физико-химической очистки сточных вод производства диазодинитрохинона // Химия в интересах устойчивого развития. 2007. Т. 15. № 4. С. 427-436.
8. Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Фридланд С.В. Исследование каталитической очистки сточных вод производства диазодинитрохинона // Безопасность жизнедеятельности. 2005. № 7. С. 46-49.
9. Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Фридланд С.В. Сорбенты для очистки сточных вод производства диазодинитрохинона // Экология и промышленность России. 2004. № 6. С. 20-21.
10. Зайнуллин А.М. Экологическое сопровождение промышленного производства диазодинитрохинона: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / А.М. Зайнуллин – Казань– 2006. –168с.
11. Зайнуллин А.М., Зайнуллина Л.Ф. Очистка сточных вод производства тринитрорезорцината свинца мембранным способом // Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды: сб. докл. III междунар. научно-техн. конф. Белгород: Изд-во БГТУ. 2017. С. 31-35.
12. Зайнуллин А.М., Зайнуллина Л.Ф., Шафигуллина Г.М., Шайхиев И.Г., Дмитриева Е.А. Влияние рН среды на эффективность очистки сточных

вод производства тринитрорезорцината свинца в условиях реакции фентона // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 13. С. 123-127.

13. Акчурина Р.Ф., Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Шафигуллина Г.М., Зайнуллина Л.Ф. Сорбционная очистка сточных вод производства тринитрорезорцината свинца с использованием активированных углей // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 24. С. 137-140.

14. Абзалова А.Г., Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Шафигуллина Г.М., Гречина А.С., Зайнуллина Л.Ф. Сорбционная очистка сточных вод производства тринитрорезорцината свинца альтернативными сорбционными материалами // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 18. С. 142-146.

15. Шайхиев И.Г., Зайнуллин А.М., Шафигуллина Г.М., Гильманов Р.З. Окислительная очистка сточных вод производства тринитрорезорцината свинца пероксидом водорода // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 12. С. 176-179.

16. Шайхиев И.Г., Гатина Ф.Р., Зайнуллин А.М., Назмутдинова Г.М. Коагуляционная очистка сточных вод производства ТНРС // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 14. С. 220-222.

17. Шайхиев И.Г., Гатина Ф.Р., Зайнуллин А.М., Шафигуллина Г.М., Назмутдинова Г.М. Влияние pH на коагуляционную очистку сточных вод производства ТНРС сульфатом железа (II) // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. №16. С. 316-317.

18. Шайхиев И.Г., Гатина Ф.Р., Зайнуллин А.М., Назмутдинова Г.М. Коагуляционная очистка сточных вод производства тринитрорезорцината свинца / И.Г.Шайхиев, Ф.И. Гатина, А.М. Зайнуллин, Г.М. Назмутдинова // Журнал экологии и промышленной безопасности. 2015. № 1-2. С. 65-66.

**УДК**

**Камалова Н.А., магистрант,  
Шайхиев И.Г., д-р техн. наук, доц.,  
Садыкова С.В., аспирант,  
Галимова Р.З., канд. техн. наук, ассистент  
(КНИТУ, г. Казань, Россия)**

**ВЛИЯНИЕ ЗНАЧЕНИЙ pH НА АДСОРБЦИЮ ИОНОВ Zn(II)  
ХВОЕЙ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ (*LARIXSIBIRICA*)**

Исследовано влияние значений pH водной среды ( $pH = 2, 4$  и  $6$ ) на адсорбцию ионов  $Zn^{2+}$  нативной хвоей лиственницы сибирской (*Larix sibirica*) в статических условиях. Определено, что с понижением значений pH, сорбционная емкость иголок лиственницы понижается. Построены изотермы адсорбции ионов цинка хвоей *Larix sibirica* при различных значениях pH и обработаны в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича. Найдено, что процесс адсорбции при различных значениях pH описывается различными моделями, а кинетика сорбции подчиняется модели псевд второго порядка.

Ключевые слова: хвоя лиственницы (*Larix sibirica*), ионы  $Zn(II)$ , адсорбция, pH среды, изотермы адсорбции

Компоненты деревьев хвойных пород (иголки, кора, шишки), а также отходы от их переработки (опилки, стружка) исследованы в качестве эффективных сорбционных материалов для извлечения поллютантов различной природы (ионы тяжелых металлов, красители, пестициды, нефть и продукты ее переработки) из природных и сточных вод [1-8].

Среди рассмотренных родов хвойных деревьев определенный интерес представляют деревья лиственницы сибирской (*Larix sibirica*), которые массово произрастают в средней полосе Российской Федерации, Сибири и на Дальнем Востоке. Данное обстоятельство объясняется тем, что лиственница сибирская, также как и деревья листовых пород деревьев сбрасывает хвою на зимний период, что облегчает ее сбор и дальнейшее использование.

Ранее показана возможность использования хвои лиственницы в качестве сорбционного материала для удаления нефти с водной поверхности [9] и ионов  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  [10-13] из модельных растворов. В продолжение ранее проведенных исследований, проведены эксперименты по изучению адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  хвоей *Larix sibirica* и влияния pH среды на сорбционные характеристики.

Первоначально строились изотермы адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  при различных значениях pH, приведенные на рис. 1. Очевидно, что с понижением значений pH водной среды, сорбционная емкость иголок лиственницы по отношению к ионам цинка понижается.

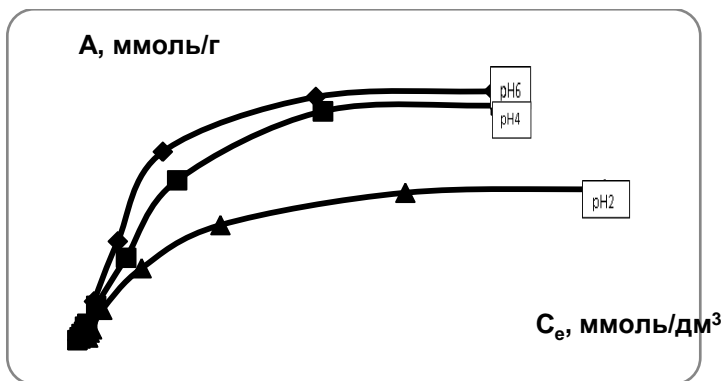


Рис.1. Изотермы сорбции ионов  $Zn^{2+}$  хвоей *Larix sibirica* при pH=2, pH=4 и pH=6.

Полученные изотермы обработаны с помощью четырех мономолекулярных моделей адсорбции: Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича согласно уравнений [14]

Ленгмюра

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{K_L \cdot A_{\infty} \cdot C_e}$$

Фрейндлиха

$$\log A = \log K_F + n \log C_e$$

Дубинина-  
Радушкевича

$$\ln A = \ln A_{\infty} - \left(\frac{R \cdot T}{E}\right)^2 \cdot (\ln \frac{C_s}{C_e})^2$$

Темкина

$$A = \frac{R \cdot T}{b_{TE}} \cdot \ln a_{TE} + \frac{R \cdot T}{b_{TE}} \cdot \ln C_e$$

На рис. 2-5 представлены графики зависимости процессов сорбции  $Zn^{2+}$  хвоей лиственницы в координатах моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича соответственно, также их уравнения и значения коэффициентов аппроксимации.

Из приведенных графических зависимостей выявлено, что при значении pH водной среды pH=2, изотерма адсорбции наиболее адекватно описывается моделью Дубинина-Радушкевича, при pH=4 – моделью Фрейндлиха, а при pH=6 – моделью Ленгмюра.

Так же был произведен эксперимент по адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  при 20 °C, 30 °C и 40 °C при их начальной концентрации 100 мг/дм<sup>3</sup>, значение pH среды составляло pH=6. Опыт проводился в течение трех часов. Результаты эксперимента представлены на рис. 6.

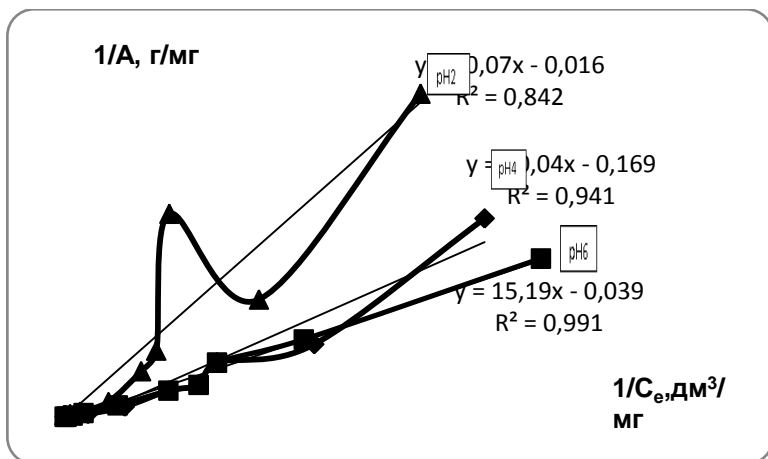


Рис. 2. График зависимости  $1/A = f(1/C_e)$  процессов сорбции ионов  $Zn^{2+}$  хвоей *Larix sibirica* при pH=2, pH=4 и pH=6.

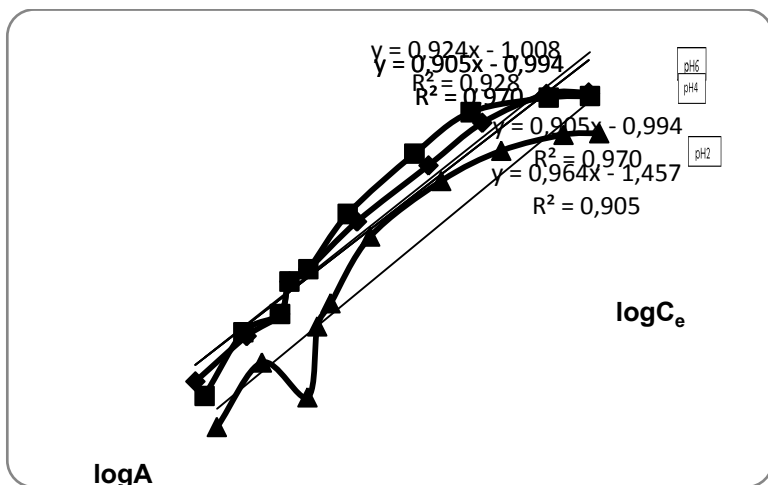


Рис. 3. График зависимости  $\ln A = f(e^2)$  процессов сорбции ионов  $Zn^{2+}$  хвоей *Larix sibirica* при pH=2, pH=4 и pH=6.

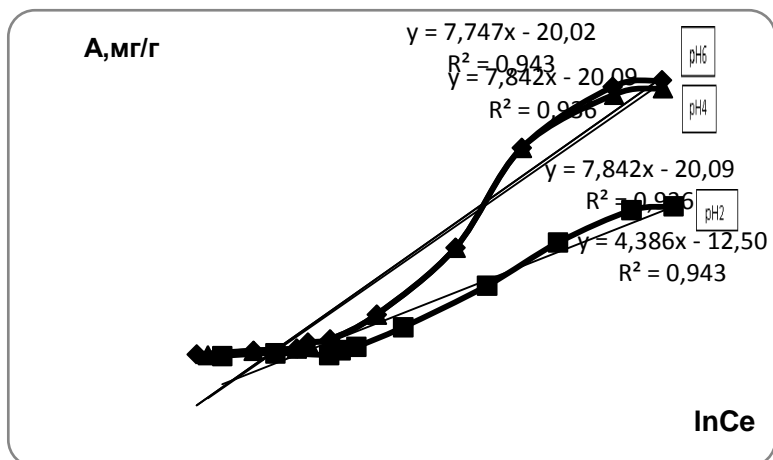


Рис. 4. График зависимости  $A = f(\ln C_e)$  процессов сорбции ионов  $Zn^{2+}$  хвоей *Larix sibirica* при pH=2, pH=4 и pH=6.

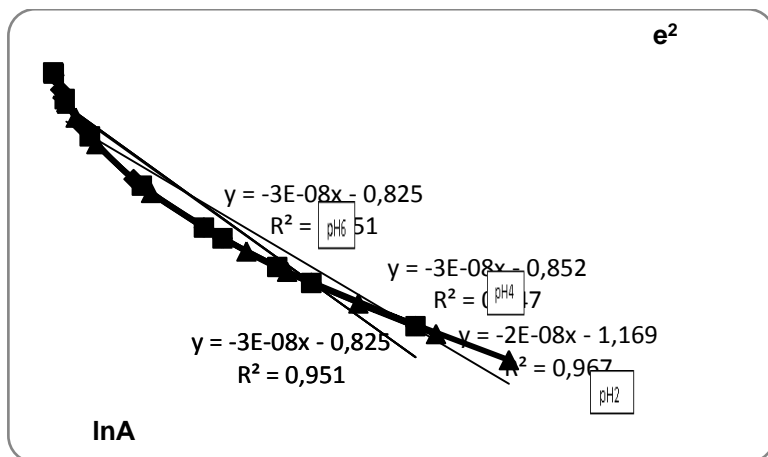


Рис. 5. График зависимости  $\ln A = f(e^2)$  процессов сорбции ионов  $Zn^{2+}$  хвоей *Larix sibirica* при pH=2, pH=4 и pH=6.

По данным рис. 6 очевидно, что наибольшая сорбционная емкость иголок *Larix sibirica* при наблюдается при 40 °С.

Рассчитаны термодинамические параметры процесса адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  лиственничной хвоей. энергия сорбции ( $E$ ) и энергия Гиббса ( $\Delta G$ ), энтальпия ( $\Delta H$ ) и энтропия ( $\Delta S$ ) процессов сорбции ионов  $Zn^{2+}$  иголками лиственницы (табл. 1).



Таблица 1

Термодинамические константы процессов сорбции ионов  $Zn^{2+}$   
иголками *Larix sibirica*

Ион ы	Е, кДж/моль	$\Delta G^0$ , кДж/моль	$\Delta H^0$ кДж/моль ь	$\Delta S^0$ Дж/моль
$Zn^{2+}$	4,082483	-8,280	-0,0227	0,027

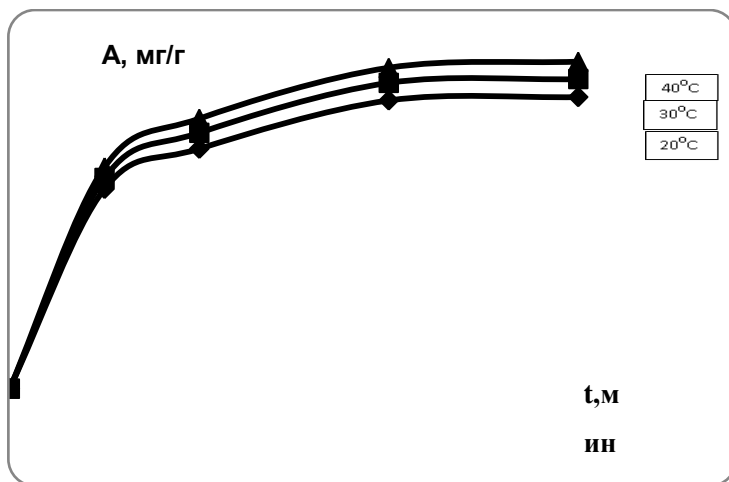


Рис. 6. Изотермы сорбции ионов  $Zn^{2+}$  при 20 °С, 30 °С и 40 °С при концентрации ионов цинка 100 мг/дм<sup>3</sup> на хвое *Larix sibirica*.

Из данных табл. 1 видно, что процессы адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  иголками лиственницы относятся к процессам физической адсорбции, так как значения энергии адсорбции менее 8 кДж/моль, а значения энергии Гиббса в диапазоне от -20 до 0 кДж/моль говорят о самопроизвольном протекании физической адсорбции.

Процесс сорбции ионов  $Zn^{2+}$  относится к кинетической модели псевдо-второго порядка. Это показывает, что химическая реакция обмена лимитирует процесс сорбции. В этом случае предполагается, что реакция между сорбатом и функциональными группами сорбционного материала является реакцией второго порядка и они взаимодействуют между собой в соотношении 1:1.

### Библиографический список

1. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 1. Сосновые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 4. С. 127-141.

2. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 2. Еловые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 5. С. 161-165.
3. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 3. Пихтовые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 6. С. 160-164.
4. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 4. Лиственничные // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 11. С. 199-202.
5. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 5. Кедровые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 16. С. 177-179.
6. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 6. Кипарисовые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 22. С. 162-167.
7. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 7. Псевдотсуговые // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 2. С. 165-167.
8. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 8. Араукариевые // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 10. С. 152-154.
9. Мурашко Е.Э., Шайхиев И.Г., Санатуллова З.Т., Садыкова С.В. Влияние параметров обработки ВЧ-плазмой пониженного давления на нефте- и водопоглощение компонентов *Larix sibirica* // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 17. С. 121-126.
10. Камалова Н.А., Шайхиев И.Г., Галимова Р.З., Садыкова С.В., Гречина А.С. Сорбция ионов меди и никеля иглками *Larix sibirica* // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 19. С. 121-124.
11. Камалова Н.А., Шайхиев И.Г., Садыкова С.В. Сорбция ионов тяжелых металлов хвоей *Larix sibirica* // Сб. докл. Междунар. научно-техн. конф. «Инновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей среды», Алушта, 4–8 июня, 2018 г. / БГТУ им. В.Г. Шухова; отв. ред. И.В. Старостина. Белгород, 2018. Ч. II. С. 113-121.
12. Denisova T.R., Kharlyamov D.A., Shaikhiev I.G., Galimova R.Z., Sadykova S.V. Material performance of nickel ions adsorption by *Larix sibirica* needles // International Journal of Engineering & Technology. 2018. Vol. 7. P. 219-222.
13. Камалова Н.А., Шайхиев И.Г., Садыкова С.В. Влияние pH среды на сорбционные характеристики иглолок *Larix sibirica* по отношению к ионам Ni(II) // Сб. докл. Всеросс. научно-техн. конф. «Актуальные вопросы охраны окружающей среды»: Белгород, 17–19 сент., 2018 г. Белгород: Изд-во БГТУ, 2018. С. 114-118.
14. Галимова Р.З., Шайхиев И.Г., Свергузова С.В. Обработка результатов исследования процесса адсорбции с использованием программного обеспечения Microsoft Excel: учебное пособие. Казань, Белгород: Изд-во БГТУ. 2017. 60 с.

**УДК:628.316.12**

<sup>1</sup>Касимов Р.А., магистрант,

<sup>1</sup>Степанова С.В., канд. техн. наук, доц.

<sup>2</sup>Свергузова С.В., д-р техн. наук, проф.

(1 - Казанский национальный исследовательский  
технологический университет г. Казань, Россия;

2 - Белгородский государственный технологический  
университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия)

## УДАЛЕНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ШИШКАМИ КИПАРИСА

*Исследована возможность использования измельченных нативных и модифицированных шишек кипариса в качестве природного сорбционного материала для удаления ионов никеля из водных сред.*

*Ключевые слова:* Шишки кипариса, сорбция, модельная вода, ионы никеля, модели сорбции.

На сегодняшний день экономическое состояние многих хозяйствующих субъектов в Российской Федерации не позволяет реализовать природоохранные программы, базирующиеся на традиционных дорогостоящих технологиях.

Адсорбция является эффективным процессом для извлечения поллютантов из природных и сточных вод, однако, сдерживающим фактором его использования является дороговизна активированных углей. В свете вышеизложенного, в настоящее время в качестве сорбционных материалов широко исследуются различные целлюлозосодержащие отходы от переработки древесины и сельскохозяйственного сырья. Особое место занимают компоненты древесной биомассы (листва, иголки, кора, плоды деревьев и т.д.) [1-3]. Интересными в практическом использовании являются шишки деревьев хвойных пород. Последние исследовались в качестве сорбционных материалов ионов тяжелых металлов, красителей [4-9].

Как выявил анализ литературных данных, в литературе отсутствуют сведения об использовании биомассы шишек кипариса в качестве сорбционного материала для удаления ионов тяжелых металлов из водных сред.

На основании вышеизложенного, нами исследовалась адсорбция ионов  $Ni^{2+}$  биомассой шишек кипариса вечнозеленого (*Cupressus sempervirens* L.). Исследуемый сорбент обладает специфическим запахом, что обуславливает наличие ароматических соединений, представленных в виде различных смол и масел. Такими соединениями являются: терпен, пинен, камфен и терпинеол, а также некоторые кислоты, в частности, дитерпеновые. В шишках кипариса содер-

жаты так же проантоцианидины и флавоноиды [10]. В качестве возможных механизмов сорбции ионов металлов целлюлозо-содержащими материалами рассматриваются процессы ионного обмена на группах  $-C(O)OH$ , комплексообразования за счет взаимодействия с группами  $-OH$ , а также с участием всех атомов кислорода элементарного звена целлюлозы.

Для сорбционной очистки модельных вод от ионов никеля, исследовались шишки *Cupressus sempervirens* L., которые измельчались до размеров  $d = 0,1-0,5$  мм с целью увеличения поверхности контакта фаз. Для построения изотермы адсорбции брались модельные растворы  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  с различной концентрацией - от 0,5 до 1000 мг/дм<sup>3</sup> в пересчете на ион металла. Соотношение измельченных шишек к модельной воде составило 1 г к 100 см<sup>3</sup>. Время экспозиции составляло 3,5 ч.

Параллельно проводимому опыту, исследована возможность улучшения сорбционных свойств измельченных шишек кипариса обработкой 20 % раствором NaOH и спиртобензольной смесью.

Использование раствора гидроксида натрия обосновано тем, что под действием щелочи происходит вымывание лигнина и других биологических компонентов из растительного материала, что способствует увеличению числа пор.

Для модификации бралось 2 г измельченных шишек кипариса и 100 см<sup>3</sup> 20 % раствора NaOH. Полученная смесь нагревалась в течении 1 ч и доводилась до кипения при атмосферном давлении. По истечению этого времени раствор фильтровался под вакуумом через фильтр Шотта с последующей промывкой дистиллированной водой до тех пор, пока pH сорбента не станет равным 6,7 – 7,3. После этого сорбент сушился до постоянной массы в естественных условиях.

Так же в качестве реагента для развития поверхности контакта фаз использовалась смесь, состоящая из спирта и бензола, взятых в соотношении 1:1. К 50 см<sup>3</sup> модификатора добавлялась навеска из 2 г измельченных шишек кипариса и отправлялась на перемешивание в течение 60 мин на шейкере. Полученный раствор так же фильтровался через фильтр Шотта, с последующей промывкой и сушкой до постоянной массы.

Применение спиртобензольной смеси заключается в вымывании из природного сорбента различных смол и масел, переводя их в раствор. Однако по отдельности эти оба компонента не представляют для экстрагирования большую значимость. Так, бензол не в состоянии извлечь полностью все смолы из адсорбента, так как адсорбционное сродство молекул смол к адсорбенту превышает растворимость их в бензоле, а

молекулы спирта, напротив, обладая сродством к адсорбенту, вытесняют смолы, которые растворяются в спиртобензольной смеси [6].

Модифицированные образцы использовались для сорбции ионов никеля из модельных вод. Ход работы соответствовал описанному выше. Во всех фильтратах определялась остаточная концентрация ионов металла фотоколориметрическим методом [11]. Изотермы адсорбции представлены на рис. 1.

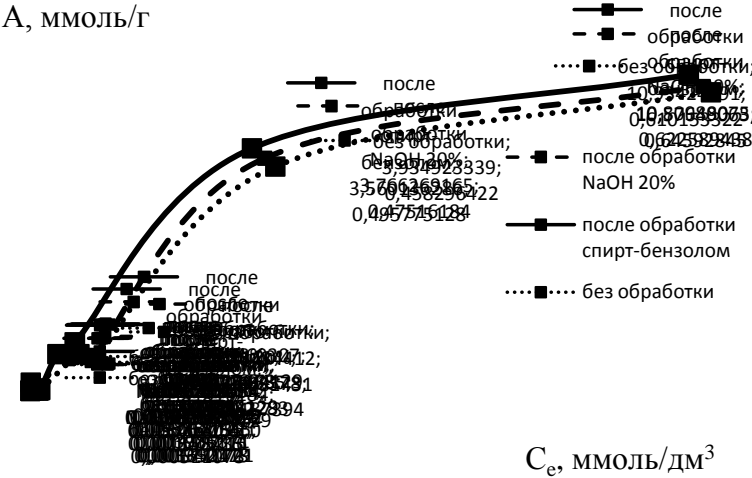


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости измельченных шишек кипариса от концентрации ионов никеля в модельной воде.

Как видно из графика, представленного на рис. 1, изотермы сорбции имеют «S» образный вид, это показывает, что сила взаимодействия между адсорбированными молекулами больше чем сила взаимодействия между растворенным веществом и твердым телом. По классификации Гильса, полученные изотермы сорбции относятся к классу S2, типа V [12]. Тип V характерен для пористых сорбентов.

Поэтому для определения механизма процесса сорбции, составлялись три различные двухпараметровые изотермические модели - Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радускевича [13]. Для каждой из них получены следующие коэффициенты корреляции, данные которых представлены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты корреляции  $R^2$  для различных математических моделей

Сорбционный материал	Модель Ленгмюра	Модель Фрейндлиха	Модель Дубинина-Радushкеевича
Нативные шишки	0,993	0,973	0,319
Шишки после обработки NaOH 20%	0,985	0,971	0,236
Шишки после обработки спиртобензольной смесью	0,983	0,957	0,268

Из приведенных данных видно, что наибольший коэффициент аппроксимации удовлетворяет модели Ленгмюра. Данная модель применяется для описания сорбции на гетерогенной поверхности. Так как сорбционные центры по этой модели обладают различными величинами энергии, то в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных положений с максимальной энергией [10]. Математическая модель Ленгмюра применяется для описания сорбции на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбента - образуется мономолекулярный слой.

Определено, что кинетика сорбции ионов никеля измельченными шишками кипариса, описывается уравнением псевдо-второго порядка, свидетельствующим о том, что реакция между сорбентом и функциональной группой сорбента взаимодействуют между собой в соотношении 1:1, а лимитирующим является химический процесс. Об этом свидетельствует коэффициент аппроксимации, приведенные в таблице 3.

Как видно из таблицы 3, процесс сорбции после обработки реактивами описывается уравнением модели псевдо-второго порядка, о чем свидетельствуют коэффициент  $R^2$ .

Однако полученные данные и свидетельствуют об уменьшении концентрации ионов  $Ni^{2+}$ , но полученные значения остаточной концентрации выше значений ПДК<sub>в</sub>. Наиболее низкого значения удалось достичь путем обработки сорбционного материала спирто-бензольной смесью. Остаточная концентрация иона исследуемого металла составила 0,3 мг/дм<sup>3</sup>.

Таблица 3

Коэффициенты корреляции  $R^2$  для описания порядка процесса сорбции

Сорбционный	Псевдо-первый	Псевдо-второй
-------------	---------------	---------------

материал	порядок	порядок
Нативные шишки	0,8472	0,9639
Шишки после обработки 20% р-ром NaOH	0,8603	0,9645
Шишки после обработки спирто-бензольной смесью	0,9171	0,9453

Таким образом, установлено, что сорбционная емкость данного сорбента недостаточно высокая, исходя из полученных данных. Однако, ее можно повысить путем модификации поверхности измельченных шишек кипариса спиртобензольной смесью. Из полученных данных видно, что модель Ленгмюра наиболее четко описывает данный процесс, по сравнению с моделью Фрейндлиха и Дубинина-Радushкевича. Порядок процесса определен как псевдо-второй.

#### Библиографический список

1. Шайхiev И.Г. Использование отходов деревопереработки в качестве реагентов для очистки сточных вод // Все материалы. Энциклопедический справочник», 2008. № 12. С. 29-42.
2. Денисова Т.Р., Шайхiev И.Г. Использование компонентов лиственных деревьев средней полосы России в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред. Обзор литературы // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 24. С. 145-158.
3. Шайхiev И.Г. Использование компонентов деревьев рода *Quercus* в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из воды. Обзор литературы // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 5. С. 151-160.
4. Шайхiev И.Г. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 1. Сосновые / И.Г. Шайхiev, К.И. Шайхieva // Вестник технологического университета. 2016. – т. 19. - № 4. – С. 127-141.
5. Шайхiev И.Г., Шайхieva К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 2. Еловые // Вестник технологического университета. – 2016. – т. 19. - № 5. – С. 161-165.
6. Шайхiev И.Г., Шайхieva К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 3. Пихтовые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 6. С. 160-164.
7. Шайхiev И.Г., Шайхieva К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 5. Кедровые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 16. С. 177-179.
8. Шайхiev И.Г., Шайхieva К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 6. Кипарисовые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 22. С. 162-167.

9. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 8. Араукариевые // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 10. С. 152-154.

10. Артанова Н. Эфирное масло кипариса: свойства, польза, показания и противопоказания. [Электронный ресурс] // – URL <https://www.inmoment.ru/beauty/beautiful-body/cypress-oil.html>.

11. ПНД Ф 14.1:2.46-96 Методика измерений массовой концентрации никеля в природных и сточных водах фотометрическим методом с диметилглиоксिमом URL <http://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293776/4293776009> Электронный ресурс режим доступа – свободный.

12. Адамова Л.В., Сафронов А.П. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем: учебное пособие, УГУ, Екатеринбург, 2008. 62 с.

13. Denisova T.R., Galimova R.Z., Shaikhiev I.G., Mavrin G.V. Study of kinetic-thermodynamic aspects of phenol adsorption on natural sorption materials // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2016. Vol.7(5). P. 1765-1771.

## UDK 620.9

**Kobyliiska P.V., 1st year student**

*Schuhov Belgorod State Technological University, Belgorod, Russia.*

## ENERGY ENGINEERING – A NEW ENGINEERING DISCIPLINE

Energy has become a topic of huge importance and interest to individual citizens, industry and government. The increased realization of possibly catastrophic climatic change, the increased price of oil and gas as energy sources, and the realization that oil is a finite resource have combined to prompt government incentives to place sustainable and renewable energy generation as a national priority. Ireland has published an Energy White Paper (White Paper) («белая книга» - официальный правительственный документ по какому-либо вопросу) for the first time thirty years with targets for energy efficiency (20% energy saving by 2020) and for renewable energy usage in electricity (33% renewable energy penetration by 2020), in heat (12% by 2020) and in transport (10% biofuels penetration). This will require significant investment and a substantial number of highly trained engineers who can make this happen.

What is Energy Engineering?

Energy engineering involves sourcing, assessing, designing, converting, transmitting and supplying useful energy to meet our needs for electricity, transportation and heating and cooling.

What Makes Energy Engineering Students Different?



During this programme energy engineers will be provided with core theoretical and practical skills from the board disciplines of civil engineering (including fluids, design and structures), electrical engineering (including electrical machines, control and power system), mechanical engineering (for example, mechanics, thermodynamics, combustions), and chemical and process engineering (biomass).

Energy engineering students will be equipped with the specialist skills needed by professional energy engineers, engaging in implementation of energy planning and policy and of infrastructural design, as required to meet national and international energy requirements.

Now is the Programme Structured?

As will all engineering programmes, the students learning experience is a layered one, with a mathematical and scientific underpinning. Student take foundational scientific, mathematical, and civil, mechanical and electrical engineering subjects in the first three years of the programme. Some specialist energy modules will also be included. The objective in this foundational phase is to ensure that students have the requisite diverse knowledge from civil, mechanical and electrical engineering, to allow them to focus on energy engineering at fourth year degree level. The programme differs substantially from other UCC engineering degree programmes in that it is designed in an integrative manner: the foundational subjects developed in the first years lead to a focused fourth year that is designed to ensure that graduates possess all the principal knowledge strands required by the energy sector. The discipline requires a board but well-definable set of skills which are package within the fourth-year programme. Providing the students with this targeted set of skills is the paramount learning objective of the programme.

The professional and industrial focus of the programme is highlighted by the inclusion of a paid work placement of approximately five months duration between the third and fourth years, while fourth year includes a major design exercise. The professional requirements for subjects such as ethics and economics, the ability to communicate well and to work in teams are infused into the programme.

It is envisaged that five years of University education will be required by students who seek Chartered status. The B.E. (Bachelors in Energy) programme design team are currently designing a further programme – the Master in Energy Engineering.

### References

1. Быстрицкий Г. Ф. Основы энергетики. М.: ИНФРА-М, 2007. 288 с.
2. Федорищева Е.А. Энергетика. Проблемы и перспективы. М.: Огни, 2008. 152 с.

Лазарев М.Ю., канд. техн. наук,  
Зайнуллин А.М., канд. техн. наук,  
Ретунская Е.Ю.

(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, Россия)

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ НА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ МЕТАЛЛООБРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ

*Показана эффективность катализатора из отходов металлообрабатывающего производства для процесса очистки газовых выбросов от диоксида серы. Установлено, что на стружке из углеродистой стали протекает не только каталитическое окисление  $SO_2$  в  $SO_3$ , но и химическая реакция с металлом.*

*Ключевые слова: катализатор, отходы производств, скорость газа, очистка газов от диоксида серы.*

Одним из способов очистки газов от диоксида серы является окисление диоксида серы в триоксид серы, с последующим получением серной кислоты.

Уравнение скорости реакции окисления  $SO_2$  в  $SO_3$  в общем виде имеет вид:

$$\frac{d[SO_3]}{d\tau} = k_1 \cdot [SO_2]^a \cdot [O_2]^b, \quad (1)$$

где  $a$  – порядок скорости реакции по  $SO_2$ ;  $b$  – порядок скорости реакции по  $O_2$ .

В табл. 1 представлены известные значения величины порядка реакции при концентрации  $SO_2$  и  $O_2$  по данным различных авторов.

Из табл. 1 видно, что в литературе нет обобщающего кинетического уравнения, которое описывало бы скорость процесса окисления  $SO_2$  в  $SO_3$  для различных катализаторов. Имеющееся разногласие по математическому описанию скорости процесса делает актуальной задачу дальнейшего развития научных основ кинетики процесса каталитического окисления диоксида серы.

*Таблица 1*

Порядок реакции окисления  $SO_2$  в  $SO_3$  кислородом воздуха

№ п/п	<i>a</i>	<i>b</i>	Авторы и условия проведения эксперимента
1	0,8	1	Боресков Г.К. и Соколова Т.И., 1937 год, ванадиевый кат.
2	0,4	1	Рзаев П.Б., Ройтер В.А., Корнейчук Г.П., 1960 год, ванадиевый кат.
3	0,5	0,5	Померанцев В.М. Катализатор-ванадиевый
4	0,75	1	Померанцев В.М. Катализатор-ванадиевый
5	0,6	0,5	Садиленко А.К. при $P_{O_2}=3-20$ кПа
6	0,4	0,8	Садиленко А.К. при $P_{O_2}=1$ кПа
7	0	1	Садиленко А.К. при $P_{O_2}<1$ кПа

Для реакции окисления  $SO_2$  в  $SO_3$  ряд активности металлов в качестве катализаторов выглядит следующим образом [2]:

Pt,  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $WO_3$ , CuO,  $As_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $SnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ .

Из этого ряда видно, что оксиды  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  являются эффективными катализаторами для реакции окисления  $SO_2$  в  $SO_3$ .

В настоящее время для окисления диоксиды серы наибольшее распространение получили катализаторные массы на основе пяти окиси ванадия. Несмотря на свою эффективность данные катализаторы имеют ряд недостатков. Ванадиевые катализаторы подвержены отравлению контактными ядами, физическому износу вследствие истирания и действию температуры, а также они остаются довольно дорогими [1].

Катализаторы на основе оксидов железа также проявляют выраженные каталитические свойства по отношению к реакции окисления  $SO_2$  в  $SO_3$ . Разработка эффективного, надежного и дешевого катализатора на основе оксидов железа для процесса очистки газовых выбросов от диоксида серы является актуальной научно-технической задачей.

Оксиды железа в большом количестве содержатся в отходах металлообрабатывающих производств [3].

В связи с высокой эффективностью  $Fe_2O_3$  в качестве катализаторов окисления  $SO_2$  в  $SO_3$  нами проведено экспериментальное исследование эффективности каталитической очистки газов от  $SO_2$  с применением стружки из углеродистой стали. Стружка из углеродистой стали, является отходом металлообрабатывающих производств. При обработке

такой стружки различными окислителями на ее поверхности образуется слой ржавчины, в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [4]. Данное соединение проявляет хорошие каталитические свойства поэтому нами было принято решение изготовить на основе стружки из углеродистой стали катализатор для процесса окисления  $\text{SO}_3$  в  $\text{SO}_2$ .

Катализатор изготавливался следующим образом [5]. Использовалась стружка из углеродистой стали толщиной 0,3 мм. Поверхность металла обрабатывали кислородом во влажной среде для образования ржавчины. Фотография стружки до и после обработки представлена на рис. 1.



Рис. 1. Стружка из углеродистой стали.

На фотографиях рис. 2 и рис. 3 показано, что на поверхности металла после обработки стружки кислородом воздуха во влажной среде образуется густой слой ворсинок ржавчины. При этом суммарная величина поверхности ржавчины значительно больше величины геометрической площади самой стружки.

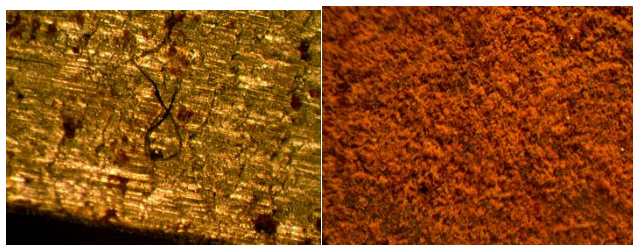


Рис. 2. Поверхность стружки из углеродистой стали (7X):

а – поверхность стружки до обработки; б – поверхность стружки после обработки.

На рис. 3 представлена зависимость эффективности очистки газов от  $\text{SO}_2$  стальной стружкой из углеродистой стали.

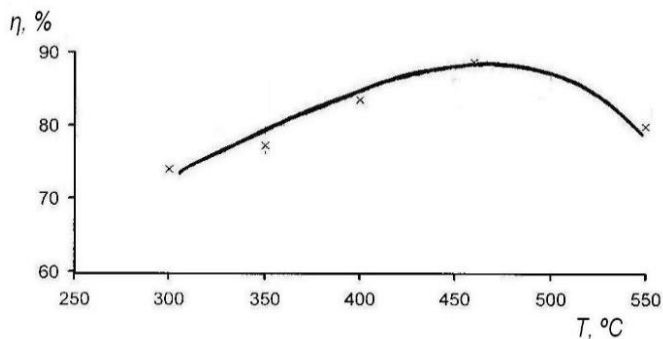


Рис. 3. Зависимость эффективности очистки газов от  $\text{SO}_2$  от температуры стружкой из углеродистой стали при времени контакта 1 секунда.

Очевидно, что эффективность очистки газов довольно высокая. При температуре  $480^\circ\text{C}$  степень превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  достигает 90 %. Однако исследование состава продуктов реакции показало, что на стружке из углеродистой стали протекает не только каталитическое окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , но и химическая реакция с металлом. При этом на поверхности стали образуются сульфаты железа. Реакция образования солей железа объясняется присутствием в газе паров воды с образованием в газе паров серной кислоты. Поэтому при применении стружки из углеродистой стали в качестве катализатора окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  требуется предварительная осушка газов от паров воды [5].

Катализатор из отходов металлообрабатывающего производства для процесса очистки газовых выбросов от диоксида серы как видно из проведенных исследований является эффективным. Его дешевизна, обусловленная тем, что исходным сырьем для катализатора является металлические отходы, а также стойкость к контактным ядам и температурным воздействиям делают катализатор на основе стружки из углеродистой стали доступным и перспективным катализатором.

#### Библиографический список

1. Лазарев М.Ю., Шарафисламов Ф.Ш., Махоткин И.А. Исследование кинетики реакции каталитического окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  на новом и регенери-

рованном катализаторе СВД // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т.15. № 5.С.32-35.

2. Лазарев М.Ю., Шарафисламов Ф.Ш., Махоткин И.А. Исследование процесса каталитического окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  кислородом воздуха на катализаторе из шламовых отходов теплоэлектростанций// Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т.15. № 5.С.38-40.

3. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2010 году». – М.: 2011.

4. Мухленов И.П. и др. Технология катализаторов. – под ред. проф. И.П. Мухленова. Л.: Химия, 1979. 328 с.

5. Лазарев М.Ю. Очистка отходящих газов от диоксида серы на основе катализатора из отходов производств. Дисс... канд. техн. наук: Казань, КНИТУ. 2012. 168 с.

**УДК 544.723**

<sup>1</sup>Латыпова Л.А., магистрант,

<sup>1</sup>Шайхиев И.Г., д-р. техн. наук, доц.,

<sup>2</sup>Фазуллин Д.Д., канд. техн. наук, доц.,

<sup>3</sup>Свергузова С.В., д-р. техн. наук, проф.

(1 - Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия;

2 - Челнинский институт (филиал) Казанского федерального университета, г. Казань, Россия;

3 - Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия)

## **ОЦЕНКА СОРБЦИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЛИСТВЫ ДЕРЕВЬЕВ ПО ИОНАМ $\text{Fe(III)}$**

*Исследована сорбция ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с использованием в качестве сорбционных материалов нативных листьев деревьев различных пород деревьев. Определено, что наибольшее поглощение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  наблюдается листовой тополя (*Populus alba*) – 85,7 мг/г при начальной концентрации ионов железа в модельных растворах 100 мг/дм<sup>3</sup>.*

*Ключевые слова: листья деревьев, ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , адсорбция, сорбционные показатели, танины, корреляция.*

Главными источниками попадания соединений железа в природные водоисточники являются процессы химического выветривания и растворения железосодержащих горных пород. Значительные количества соединений железа поступают в природные водоемы, а затем и в систему водообеспечения, с недостаточно очищенными сточными водами предприятий металлургической, металлообрабатывающей, химической и др. отраслей промышленности.

Соединения железа организму человека просто необходимы. Они принимают участие в механизме кровообращения, влияют на общее состояние кожи, улучшают работу эндокринной системы, влияют на процесс роста детей и иммунитет. Недостаток этого элемента негативно сказывается на состоянии организма и может вызвать определенные заболевания.

Но переизбыток этого элемента тоже пагубно влияет на здоровье. Для РФ предельным количеством является значение  $0.3 \text{ мг/дм}^3$ . По данным Министерства здравоохранения РФ, в натуральных подземных колодцах центральных областей России насыщенность железом составляет от  $0,45 \text{ мг/дм}^3$  до  $21 \text{ мг/дм}^3$ . В системах городского водоснабжения концентрации ионов железа могут быть весьма значительными из-за ржавления металлических труб системы водоподачи.

Избыток микроэлемента откладывается в организме и становится причиной таких болезней, как инфаркт или инсульт. Самыми первыми от перенасыщения организма железом страдают почки и печень. Главной причиной появления мочекаменной болезни является вода, перенасыщенная железом. Плохие зубы, кишечные расстройства, заболевания желчного пузыря - совсем не полный список последствий использования "железной" воды.

Повышенная концентрация железа может стать причиной развития дерматитов и аллергических заболеваний. Соединения кислорода и железа имеют канцерогенные свойства. Гидроокисные свободные радикалы являются причиной мутации ДНК и последующего развития раковых клеток. Как только механизм образования злокачественной опухоли запускается, поврежденные клетки начинают искать железо для подпитки. Люди с высоким ферритиновым уровнем более подвержены таким онкологическим заболеваниям, как рак легких, толстой кишки, мочевого пузыря и пищевода.

Они являются причиной изменения ДНК-клеток и перерождения их в раковые. Железо подпитывает их, ведет к их росту. Увеличение содержания железа в крови увеличивает риск заболеть раком легких, толстой и тонкой кишки, мочевого пузыря и желудка.

Одним из эффективных способов удаления ионов железа из водных сред является адсорбционный. Однако, применяемые в промышленности и бытовых фильтрах активированные угли весьма дорогостоящи. Альтернативой последним является использование недорогих целлюлозосодержащих отходов переработки сельскохозяйственного сырья и компонентов древесной биомассы [1-5].

Особый интерес представляет биомасса листвы деревьев. Достоинствами данного сорбционного материала являются ежегодно возоб-

новляемая биомасса, дешевизна, доступность и эффективность по отношению к различным поллютантам, в том числе и ионов тяжелых металлов [6-10]. Ранее была показана возможность извлечения ионов Fe из водных растворов листвой некоторых пород деревьев, произрастающих в Средней полосе России [11-16]. Показано, что листья березы обладают невысокой сорбционной емкостью по ионам Fe(II) и (III). Для увеличения названного показателя листву обрабатывали растворами кислот, плазмой пониженного давления и коронным разрядом, что экономически невыгодно.

В связи с вышеизложенным, определялись сорбционные характеристики листьев деревьев различных пород для изучения возможности их дальнейшего использования в качестве СМ для извлечения ионов железа из водных сред.

Для этого в модельные растворы, содержащие ионы  $Fe^{3+}$ , объемом  $100\text{ см}^3$  с начальной концентрацией названных ионов  $100\text{ мг/дм}^3$  вносились измельченные листья деревьев различных пород. По истечении 3 часов контактирования, листва извлекалась, а в растворах определялись остаточные концентрации ионов Fe(III). На основании полученных данных вычислялись значения сорбционной емкости листьев деревьев различных пород, которые приведены в табл. 1.

Как следует из приведенных в табл. 1 данных, наибольшая сорбционная емкость по ионам  $Fe^{3+}$  наблюдается у листьев тополя (*Populus alba*). При начальной концентрации ионов  $Fe^{3+}$  в растворе  $100\text{ мг/дм}^3$ , листья тополя способны сорбировать более  $85\text{ мг/г}$  названных ионов.

Данное обстоятельство позволяет исследовать листья *Populus alba* в качестве перспективного СМ для извлечения ИТМ их водных сред.

Таблица 1

Значения сорбционной емкости листьев деревьев по ионам Fe(III)

№	Вид дерева	Сорбц. емкость, мг/г
1.	Абрикос ( <i>Prunus armeniaca</i> )	39,8
2.	Бамбук ( <i>Bambusa</i> )	61,0
3.	Грейпфрут ( <i>Citrus paradisi</i> )	78,8
4.	Гуава ( <i>Psidium cattleianum</i> )	65,9
5.	Дуб ( <i>Quercus robur</i> )	55,4
6.	Клен остролистный ( <i>Acer platanoides</i> )	33,1
7.	Липа ( <i>Tilia cordata</i> )	19,3



8.	Манго ( <i>Mangifera indica</i> <a href="#">L.</a> )	27,9
9.	Рябина ( <i>Sorbus aucuparia</i> <a href="#">L.</a> )	72,3
10.	Тополь ( <i>Populus alba</i> )	85,7
11.	Чайный куст ( <i>Camellia sinensis</i> )	66,6
12.	Эвкалипт ( <i>Eucalyptus</i> )	45,2

### Библиографический список

1. Ali R.M., Hamada H.A., Hussein M.M., Malash G.F. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis // Ecological Engineering. 2016. Vol. 91. P. 317-332.

2. Malik D.S., Jain C.K., Yadav A.K. Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: a review // Applied Water Science. 2017. Vol. 7. № 5. P. 2113-2136.

3. Sud D., Mahajan G., Kaur M.P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review // Bioresource Technology. 2008. Vol. 99. № 14. P. 6017-6027.

4. Шайхиев И.Г. Использование растительных сельскохозяйственных отходов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. ч. I. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. № 3. С. 15-25.

5. Шайхиев И.Г. Использование растительных сельскохозяйственных отходов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. ч. II. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. № 4. С. 30-40.

6. Алексеева А.А., Шайхиев И.Г., Степанова С.В. Очистка вод от ионов тяжелых металлов биосорбционными материалами на основе опада лиственных деревьев // Известия Уфимского научного центра РАН. 2015. № 3. С. 19-30.

7. Alekseeva A.A., Fazullin D.D., Kharlyamov D.A., Mavrin G.V., Shaikhiev I.G., Stepanova S.V., Shaimardanova A.S. The use of leaves of different tree species as a sorption material for extraction of heavy metal ions from aqueous media // International Journal of Pharmacy & Technology. 2016. Vol. 8. No. 2. P. 14375-14391.

8. Abdelwahab O., Fouad Y.O., Amin N.K., Mandorb H. Kinetic and thermodynamic aspects of cadmium adsorption onto raw and activated guava (*Psidium guajava*) leaves // Environmental Progress & Sustainable Energy, 2015. Vol. 34. P. 351–358.

9. Dabbagh R., Ashtiani M.Z., Ghafourian H. Removal of cobalt(II) ion from water by adsorption using intact and modified *Ficus carica* leaves as low-cost natural sorbent // Desalination and Water Treatment. 2016. Vol. 57. P. 19890–19902.

10. Li Z., Teng T.T., Alkarkhi A.F.M., Rafatullah M., Low L.W. Chemical Modification of *Imperata cylindrical* Leaf powder for heavy metal ion adsorption // Water Air Soil Pollution. 2013. Vol. 224. P. 1505. 14 p.

11. Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В. Использование химических реагентов для увеличения сорбционной емкости листового опада по отношению к ионам железа (II) // Известия Уфимского научного центра РАН. 2015. № 3. С. 31-35.

12. Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В., Шайхиев И.Г., Абдуллин И.Ш. Влияние параметров плазменной обработки на сорбционные свойства березового опада по отношению к тонам железа // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 15. С. 253-256.

13. Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Физико-химические основы удаления ионов железа из модельных растворов березовым опадом // Вода: химия и экология. 2016. № 1(91). С. 53-59.

14. Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Исследование возможности многократного использования листового опада в качестве сорбционного материала по отношению к ионам железа // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. № 2(21). С. 172-180.

15. Shaimardanova A.S., Shaikhiev I.G., Galikhanov M.F., Stepanova S.V., Nizameev I.R., Guzhova A.A. Influence of the corona discharge parameters on the sorption properties of birch litter with respect to iron ions // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2017. Vol. 53. No. 5. P. 501-507.

16. Юсупова А.И., Шайхиев И.Г., Галимова Р.З., Свергузова С.В. Сорбционная очистка модельных растворов от ионов железа (III) опилками коры и лиственной дуба черешчатого (*Quercus robur*) // Вестник технологического университета. 2018. Т. 21. № 6. С. 77-82.

**УДК 669.015**

**Лаптев А.Г., д-р техн. наук, проф.,  
Башаров М.М., канд. техн. наук,  
Лаптева Е.А., канд. техн. наук, доц.  
(ФГБОУ ВО КГЭУ, г. Казань, Россия)**

## **ЭНЕРГОСЕПАРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАСАДОЧНЫХ АППАРАТОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ЖИДКИХ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ**

*Показаны выбор режимных и конструктивных характеристик насадочных газосепараторов очистки газов (паров) от капельных аэрозольных частиц с применением энергетических коэффициентов. С использованием рассмотренного подхода расчета энергосепарационной эффективности очистки газов разработан ряд комбинированных газосепараторов очистки технологических и природных газов на ряде предприятий химической, нефтегазодобывающей и перерабатывающей отраслей промышленности. Внедрение аппаратов показало высокую эффективность газоочистки от капельных аэрозолей.*

*Ключевые слова: очистка газов, газосепаратор, аэрозоли, насадка, энергетический коэффициент, внедрение, эффективность.*

Аппараты для очистки газов и паров от твердой и жидкой дисперсной фазы являются необходимыми и важными в различных отраслях химической промышленности и нефтегазопереработки. Работа сушилок, печей, компрессоров, тепло-массообменных аппаратов и многих

других видов оборудования нуждаются в эффективной системе газоочистки. От эффективности сепарации зависит уровень энергосбережения, качество продукции и экологическая безопасность производств.

Разнообразие условий работы установок и требований по очистке вызывают необходимость в создании новых конструкций газоочистительной аппаратуры и совершенствовании методов расчета их эффективности.

Целью данной работы является выбор режимных и конструктивных характеристик насадочных газосепараторов очистки газов (паров) от капельных аэрозольных частиц с применением энергетических коэффициентов.

Эффективность очистки газов от дисперсной фазы записываются в известной форме

$$\eta = \frac{C_H - C_K}{C_H}, \quad (1)$$

где  $C_H, C_K$  – начальная и конечная концентрация частиц.

Рассмотрим энергетическую эффективность аппаратов газоочистки. По аналогии с выражением энергетического коэффициента Кирпичева  $E = Q/N$  для аппарата газоочистки можно записать:

$$E = \frac{M}{N} = \frac{G_H - G_K}{\Delta p V_r}, \quad (2)$$

где  $Q$  – поток тепла, Вт;  $\Delta p$  – перепад давления газа в аппарате, Па;  $V_r$  – объемный расход газа, м<sup>3</sup>/с;  $G_H, G_K$  – массовый расход частиц на входе и выходе, кг/с;  $M$  – поток уловленных частиц, кг/с;  $N$  – мощность на подачу газа, Вт.

Из (1) и (2) следует модифицированный энергетический параметр:

$$E_r = \frac{\eta C_H}{\Delta p}, \quad (3)$$

где концентрация на выходе  $C_K = C_H (1 - \eta)$ .

Разделив  $E_r$  (2) на объем аппарата получим показатель энергоэффективности для аппарата газоочистки от аэрозолей

$$K_{эф} = \frac{M}{NV_{an}} = \frac{u_t F \overline{\Delta C}}{NV_{an}} \quad (4)$$

где  $F/V_{an} = a_v$  – удельная поверхность осаждения частиц (насадки), м<sup>2</sup>;  $u_t$  – скорость турбулентного осаждения аэрозольных частиц, м/с;  $\overline{\Delta C}$  – средняя движущая сила переноса частиц.

Коэффициент скорости осаждения частиц  $u_t$  характеризует турбулентно-инерционный механизм переноса частиц из ядра потока газа к стенкам контактных устройств и вычисляется по полуэмпирическим выражениям [1].

Среднюю движущую силу переноса частиц запишем как среднеарифметическую  $\overline{\Delta C} = 0,5(\Delta C_n + \Delta C_k)$ . Учитывая, что на поверхности осаждения концентрация  $C_{гр}=0$ , имеем  $\overline{\Delta C} = 0,5(C_n + C_k)$ . Выражая конечную концентрацию через эффективность разделения  $\eta = (C_n - C_k) / C_n$ , получим среднюю движущую силу  $\overline{\Delta C} = 0,5C_n(2 - \eta)$ . Тогда показатель энергоэффективности (4) получит вид

$$K_{эф} = \frac{u_t a_v C_n (2 - \eta)}{2 \Delta p V_r} \quad (5)$$

В выражениях (2) –(5) значение мощности  $N$  записывается с применением значения перепада давления  $\Delta p$  рабочей зоны газосепаратора, который обеспечивает заданную эффективность  $\eta$ .

С использованием энергетического коэффициента Антуфьева для теплообменников, запишем аналогично для аппарата газоочистки модифицированный коэффициент

$$E_t = \frac{u_t F}{N} \quad (6)$$

Отсюда для насадочного газосепаратора имеем

$$E_t = \frac{u_t a_v H}{\Delta p u_{cp} \varepsilon_{св}} \quad (7)$$

где  $F = a_v S H$ - поверхность насадки,  $m^2$ ;  $S$ - площадь поперечного сечения аппарата,  $m^2$ ;  $H$ - высота слоя насадки,  $m$ ;  $\varepsilon_{св}$  - удельный свободный объем насадки,  $m^3 / m^3$ ;  $u_{cp}$ – скорость газа в слое,  $m/c$ .

Результаты расчетов представленных энергетических коэффициентов даны в таблице и на рисунке для различных хаотичных насадок [2].

*Таблица*

Результаты расчетов энерго-сепарационных характеристик насадочных газосепараторов при заданной эффективности  $\eta = 0,985$  ;  
 $W_r$  – скорость газа в аппарате,  $m/c$ ;  $d_q$  – диаметр частиц с плотностью  $1000 kg/m^3$

$W_r, m/c$	$d_q$	$N, кВт$	$E(3)$	$K_{эф}(5)$	$E_t(7)$
------------	-------	----------	--------	-------------	----------

1. Металлические кольца Рашига 15х15 мм, $a_v=350 \text{ м}^2/\text{м}^3$					
6	5	7,26	0,074	0,53	4,34
6	3	29,6	0,0182	0,014	0,47
10	3	57,0	0,016	0,029	0,28
2. Насадка "Инжехим-2012" $a_v=420 \text{ м}^2/\text{м}^3$					
6	5	6,96	0,077	0,65	1,67
6	3	43,9	0,012	0,016	0,25
10	3	56,7	0,016	0,005	0,024
10	1	3536,3	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,0038
3. Насадка "Инжехим-2012" $a_v=650 \text{ м}^2/\text{м}^3$					
10	1	2031,8	$4,4 \cdot 10^{-4}$	0,01	0,058
4. Спирально-призматическая насадка $a_v=3300 \text{ м}^2/\text{м}^3$					
10	1	1210	$7,4 \cdot 10^{-4}$	0,0073	0,079

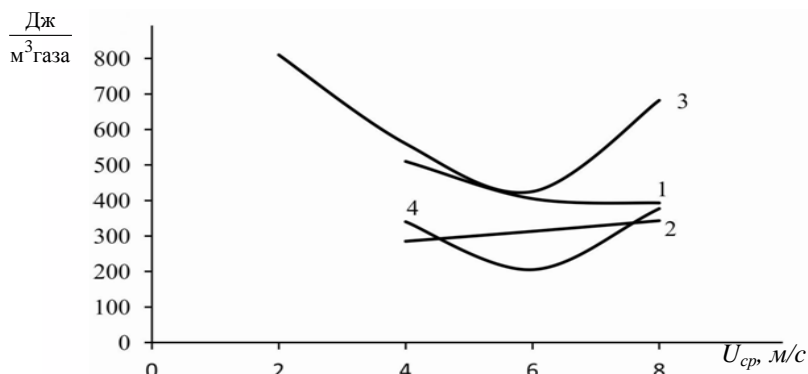


Рис. Удельные энергозатраты на очистку газа от аэрозольных частиц диаметром 5 мкм. Обозначения в таблице.

Из представленных на рисунке и в таблице результатов видно, что среди хаотичных насадок наиболее эффективная "Инжехим 2012" и спирально-призматическая. При заданной эффективности сепарации и размеров частиц данные насадки обеспечивают минимальную удельную мощность на очистку аэрозолей при скорости газа от 5 до 7 м/с. Минимум энергозатрат при  $u_{cp}=6$  м/с.

С использованием рассмотренного подхода расчета энергосепарационной эффективности очистки газов разработан ряд комбинированных газосепараторов очистки технологических и природных газов на ряде предприятий химической, нефтегазодобывающей и перерабатывающей отраслей промышленности. Внедрение аппаратов [3,4] показало высокую эффективность газоочистки от капельных аэрозолей.

*Исследование выполнено в рамках научного проекта РНФ 18-79-10136.*

#### **Библиографический список**

1. Медников Е.П. Турбулентный перенос и осаждение аэрозолей. М.: Энергия, 1980.
2. Каган А.М., Лаптев А.Г., Пушнов А.С., Фарахов М.И. Контактные насадки промышленных теплообменных аппаратов. Казань: Отечество, 2013. 454 с.
3. Лаптев А.Г., Башаров М.М. Эффективность теплообмена и разделения гетерогенных сред в аппаратах нефтегазохимического комплекса. Казань: Центр инновационных технологий, 2016. 344 с.
4. Фарахов М.И., Лаптев А.Г., Башаров М.М. Импортзамещение по аппаратам очистки газов от дисперсной фазы в нефтегазохимическом комплексе // Химическое и нефтехимическое машиностроение. 2016. №5. С. 14–16.

**УДК 621.187:612.182**

**Лаптева Е.А., канд.техн.наук, доц.,  
Лаптев А.Г., д-р техн. наук, проф.,  
Башаров М.М., канд.техн.наук  
(ФГБОУ ВО КГЭУ, г. Казань, Россия)**

### **МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ АППАРАТЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭМУЛЬСИИ**

*Рассмотрена математическая модель и отстойник с коагулятором для удаления из углеводородных потоков капель свободной воды, а та же очистки сточных вод от нефтепродуктов.*

*Ключевые слова: эмульсия, осаждение, ячеечная модель, отстойник.*

На предприятиях нефтегазохимического комплекса и ТЭС важное значение имеет очистка жидких углеводородных смесей от свободной воды и очистка сточных и циркуляционных вод от нефтепродуктов, очистка воды в тепловых сетях и т.д.

Для расчета процессов выделения дисперсной фазы из воды на ТЭС и промышленных предприятиях в данной работе рассмотрен турбулентный режим движения жидкости с дисперсной фазой в каналах тонкослойных модулей и насадочных коагуляторах. Получил развитие подход, когда турбулентный перенос и осаждение тонкодисперсной фазы (0,5-20 мкм) представляется как разновидность диффузионного процесса. Используя уравнения из моделей турбулентного пограничного слоя, массопередачи и теории структуры потока. В результате

получены выражения для расчета коэффициентов скорости переноса и осаждения частиц. Представлены результаты расчетов эффективности турбулентной сепарации частиц в каналах тонкослойных модулей и хаотичной коалесцирующей насадки.

Решается задача разделения эмульсий в аппаратах, когда требуется максимальная эффективность осаждения с минимальными затратами и габаритами аппаратов. Известно, что большинство аппаратов являются проточными и при проведении таких процессов они должны работать при ламинарном режиме несущей фазы (песколовки, нефтеловушки, и др.). Однако в этих аппаратах при больших расходах смеси не всегда возможна организация «чистого» ламинарного движения. В крупногабаритных аппаратах неизбежно возникают циркуляционные контуры, вихреобразования различного масштаба и т.д. Эти явления могут быть вызваны входными неравномерностями, градиентами температур (на стенке и в ядре потока), градиентами концентраций и другими возможными неустойчивостями потоков. Турбулентность так же может быть организована за счет специальных конструкций аппаратов, например, в гидроциклонах. В отстойниках же, турбулентность «подавляется» за счет тонкослойных модулей (наклонных перегородок и др.). Известно, что эффективность таких аппаратов повышается в несколько раз. Однако и в таких аппаратах при вынужденном повышении нагрузки может наступить переход к турбулентному режиму. В таких отстойниках поверхность сепарирующих элементов (модулей) должна хорошо смачиваться и удерживать дисперсную фазу (разделение эмульсий), а так же твердую дисперсную фазу с минимальным срывом и уносом.

При предпроектной разработке таких промышленных аппаратов довольно редко инженеры-проектировщики используют решения систем дифференциальных уравнений переноса с частными производными. Значительно чаще применяются относительно простые эмпирические и полумэмпирические зависимости и приближенные модели, позволяющие довольно быстро получать необходимые результаты и разрабатывать технические решения. Решение таких задач и рассмотрено в данной работе, где для моделирования турбулентного переноса тонкодисперсных частиц использована теория пограничного слоя и турбулентной миграции.

Далее применен подход Ф.П. Заостровского и К.Н. Шабалина (1951-1953г.г.) и развитый Е.П. Медниковым, А.Ю. Иваненко, Г.М. Островским Кучановым С.И. и другими авторами, когда перенос тонкодисперсной фазы ( $<20$  мкм) рассматривается как разновидность

диффузионного процесса и для его описания пользуются уравнениями из теории массопередачи и турбулентной миграции частиц.

Для расчета профиля концентрации капель в эмульсии в канале записано выражение ячеечной модели структуры потока:

$$u_{cp} \frac{C_{i-1} - C_i}{\Delta z_i} = \beta_d \frac{C_i F_i}{V_i}, \quad (1)$$

где  $i=1,2,\dots,n$ ,  $n$  - число ячеек (полного перемешивания);  $\Delta z_i$  - длина ячейки, м;  $C$  - концентрация капель, кг/м<sup>3</sup>;  $\beta_d$  - коэффициент переноса капель, м/с;  $F_i$  - площадь поверхности осаждения, м<sup>2</sup>;  $V_i$  - объем ячейки, м<sup>3</sup>;  $u_{cp}$  - средняя скорость эмульсии, м/с.

Согласно ячеечной модели (каскадной) в каждой ячейке принимается полное перемешивание, а между ячейками перемешивание отсутствует.

Из уравнения (1) запишем концентрацию дисперсной фазы в  $i$ -й ячейке:

$$C_i = \frac{C_{i-1}}{1 + \frac{\beta_d a \Delta z_i}{u_{cp}}} = \frac{C_{i-1}}{1 + St_d a \Delta z_i}, \quad (2)$$

где  $\beta_d F / V = \beta_d a$  - объемный коэффициент, 1/с;  $a$  - удельная поверхность контакта, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;  $\Delta z_i = l / n$ , м;  $l$  - длина канала, м;  $St_d = \beta_d / u_{cp}$  - аналог диффузионного числа Стантона из теории массопередачи.

Для определения эффективности очистки жидкости  $\eta = (C_n - C_k) / C_n$  запишем эффективность сепарации в  $i$ -той ячейке:

$$\eta_i = \frac{C_{i-1} - C_i}{C_{i-1}}, \quad i=1,2,\dots,n, \quad (3)$$

и общую эффективность аппарата (канала), состоящего из  $n$  ячеек:

$$\eta = 1 - (1 - \eta_1)(1 - \eta_2) \dots (1 - \eta_i) \dots (1 - \eta_n). \quad (4)$$

Тогда из выражения ячеечной модели (2) и эффективностей очистки (3) и (4) получим локальную и общую эффективность:

$$\eta_i = 1 - \left( 1 + \frac{\beta_d a \Delta z_i}{u_{cp}} \right)^{-1}; \quad \eta = 1 - \left( 1 + \frac{St_d a l}{n} \right)^{-n}. \quad (5)$$

Произведение  $St_d a l$  фактически является аналогом числа единиц переноса в теории массопередачи  $N_d = St_d a l = \beta_d F / u_{cp} S = \beta_d F / Q$ ;  $S$  -



площадь поперечного сечения канала,  $\text{м}^2$ ;  $Q$  - объемный расход эмульсии,  $\text{м}^3/\text{с}$ .

Применение метода единиц переноса значительно упрощает практические расчеты промышленных аппаратов. Так, например, для одной ячейки эффективность разделения имеет известный вид  $\eta_i = N_i / (1 + N_i)$ , где число единиц переноса одной ячейки  $N_i = N_d / n$ . Отсюда при известных  $N_d$  и  $n$  далее можно вычислить общую эффективность аппарата (контактного устройства).

Выражение (5) при  $n \rightarrow \infty$  (на практике  $n > 10$ ) дает результаты для идеального вытеснения, а при  $n = 1$  - идеального смешения. Известно, что при переходе от идеального вытеснения к идеальному перемешиванию эффективность процесса снижается на 20 – 35%. Кроме этого на интенсивность перемешивания могут влиять различные внутренние устройства, что необходимо учитывать в расчетах числа ячеек. Для этого, в основном, применяются экспериментальные методы, например, метод импульсного ввода индикатора на входе и снятия кривой отклика на выходе.

Основной задачей в рассматриваемой выше постановке является определение среднего коэффициента переноса частиц (скорости турбулентного осаждения)  $\beta_d$  и числа ячеек  $n$ .

Коэффициент скорости миграции  $\beta_d$  характеризует интенсивность осаждения частиц из турбулентного потока на стенку канала  $\beta_d = j / \Delta C_\infty$  или  $j = \beta_d \Delta C_\infty$ , где  $j$  - удельный поток частиц к стенке,  $\text{кг}/(\text{м}^2\text{с})$ ;  $\Delta C_\infty$  - средняя по поперечному сечению концентрация частиц,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Выражение  $\beta_d = j / \Delta C_\infty$  является аналогом известного уравнения массоотдачи  $j = \beta \Delta C$ , где  $\beta$  - коэффициент массоотдачи,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $\Delta C$  - движущая сила массоотдачи (разность концентраций в ядре потока и на поверхности).

Согласно одному из положений (гипотезе) свободного инерционно-го движения частиц из турбулентного потока к стенке, в пристеночной области взвешенные частицы из-за приобретенной от вихрей кинетической энергии преодолевают вязкое трение до самой стенки [1,2]. Вблизи вязкого подслоя происходит затухание турбулентности (по модели Ландау-Левича и в вязком подслое происходит постепенное затухание турбулентности), а взвешенные частицы продолжают свой путь в силу инерции через вязкий подслой вплоть до стенки. К тому же, при движении турбулентного потока с дисперсной фазой на по-

верхности канала за счет осаждения частиц образуется шероховатость, выступы которой могут превышать толщину вязкого подслоя.

На основании вышесказанного далее рассматривается перенос частиц только в буферной и турбулентной областях пограничного слоя.

Тогда сопротивление переносу частиц получит вид [3]:

$$\frac{1}{\beta_d} = \int_{\delta_1}^{\delta_2} \frac{dy}{D_d(y)} + \int_{\delta_2}^{\delta} \frac{dy}{D_d(y)}. \quad (6)$$

где  $D_d(y)$  - коэффициент турбулентной диффузии частиц,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $y$  - поперечная координата пограничного слоя на стенке канала,  $\text{м}$ ;  $\delta_1, \delta_2, \delta$  - толщины вязкого подслоя, буферной области и турбулентного пограничного слоя,  $\text{м}$ .

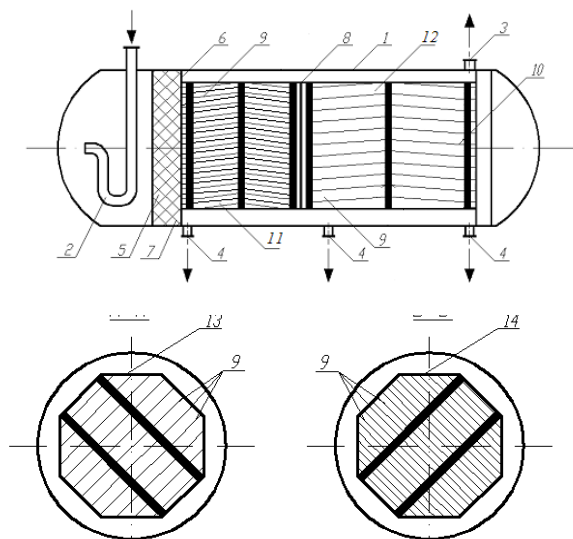
С функциями турбулентной вязкости Овен после интегрирования (6) получен коэффициент турбулентного переноса частиц из ядра потока к границе вязкого подслоя на стенке

$$\beta_d = \frac{u_*}{(1 + \omega_E \tau_p) \left[ \left( R'_1 \ln(R_2 / R'_1) \right) + \frac{1}{\chi} \ln(R_\delta / R_2) \right]}. \quad (7)$$

где  $\omega_E$  - частота энергоемких пульсаций,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\tau_p$  - время релаксации частиц,  $\text{с}$ ;  $u_*$  - динамическая скорость на стенке (скорость трения),  $\text{м}/\text{с}$ ;  $R'_1, R_2, R_\delta$  - безразмерные толщины вязкого подслоя, буферной области и пограничного слоя;  $\chi = 0,4$  - константа турбулентности.

При разделении тонкодисперсных эмульсий ( $<100$  мкм) в отстойниках эффективность процесса можно повысить путем установки на месте ввода смеси физического коагулятора. Назначение коагулятора – укрупнение мелких капель, для дальнейшего более интенсивного их всплытия или осаждения (в зависимости отразности плотностей сплошной и дисперсной фазы). В качестве коагулятора предложено использовать канал с засыпкой мелкими насадочными элементами. Если поверхность насадки хорошо смачивается дисперсной фазой и плохо сплошной, то коагуляция мелких капель будет происходить на поверхности элементов с постепенным полным смачиванием поверхности по мере движения. На выходе из коагулятора размеры капель будут примерно равны среднему устойчивому размеру для данной двухфазной среды.

Конструкция разработанного горизонтального цилиндрического отстойника с коагулятором представлена на рис.1 [4].



Б-БА-А

Рис. 1. Горизонтальный цилиндрический отстойник с коагулятором:  
 1 - корпус, 2 - подводящий трубопровод, 3, 4 - патрубки вывода продуктов  
 разделения, 5 - коагулятор, 6 - каркас, 7 - секция нерегулярных насадок,  
 8 - зоны разделения, 9 - 12 - тонкослойные элементы, 11 - 14 - зона  
 ламинарного осаждения, 12, 13 - зона турбулентного осаждения.

Увеличение среднего размера капель значительно облегчает последующее их осаждение на пластинах тонкослойного отстойника и повышает эффективность очистки гетерофазной смеси. После коагулятора 5 смесь поступает в секции разделительного устройства 8, которые выполняются в виде закрепленных в специальной каркасной конструкции пакетов тонких металлических профилированных пластин. Сначала смесь поступает в зону ламинарного осаждения 11, 14, а затем в зону турбулентного осаждения 12, 13. Изменение режима отстаивания осуществляется за счет изменения расстояния между пластинами 9. В секциях разделительного устройства 8 по мере его работы происходит отстаивание гетерофазной смеси, осаждаемая фаза под действием силы тяжести стекает по наклонным впадинам гофров в нижнюю часть аппарата. Выделенные фазы скапливаются в полостях, откуда отводятся с помощью патрубков 3 и 4.

Для очистки поверхности пластин разделительного устройства от осевшей дисперсной фазы предусмотрен подвод пара и горячей воды (на рисунке не указан).

Ввод исходной смеси через длинный патрубок в глубину основного объема аппарата в непосредственной близости к его боковой стенке в направлении, противоположном основному направлению движения среды, обеспечивает равномерное распределение потока по сечению аппарата. Установка коагулятора перед разделительным устройством способствует укрупнению капель жидкости, которые впоследствии имеют достаточно большой размер и осаждаются на пластинах отстойника за счет сил гравитации. Разделение отстойной части аппарата на две зоны позволяет использовать несколько механизмов осаждения: турбулентно-инерционного и гравитационного. Перекрестная ориентация пластин эффективно секционирует объем отстойника, препятствуя образованию циркуляционных токов. Таким образом, предлагаемое конструктивное оформление горизонтального цилиндрического отстойника позволяет повысить эффективность разделения неоднородных систем (эмульсий).

Разработанный аппарат внедрен на ряде предприятий нефтегазохимического комплекса для удаления из углеводородных потоков капель свободной воды, а так же очистки сточных вод от нефтепродуктов. Установлена высокая эффективность разделения эмульсий (до уровня следов).

*Исследование выполнено в рамках научного проекта РНФ 18-79-10136.*

#### **Библиографический список**

1. Медников Е.П. Турбулентный перенос и осаждение аэрозолей. М.: Наука, 1980. 176 с.
2. Островский Г.М., Абиев Р.Ш., Барабаш В.М., Биленко Л.Ф. и др. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Ч.1. С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. 848 с.
3. Лаптев А.Г., Башаров М.М. Математическая модель переноса и осаждения тонкодисперсных частиц в турбулентном потоке эмульсий и суспензий // Инженерно-физический журнал. 2018. Т.91. №2 С. 377 - 386.
4. Патент 125873 Россия, МПК В01Д 21/02. Горизонтальный цилиндрический тонкослойный отстойник / Лаптев А.Г., Башаров М.М., Фарахова А.И. № 2012147087; заявл. 06.11.2012, опубл. 20.03.2013.

**УДК 628.31**

**Латыпова А.Ш., студент,**

**Орлов Д.В., студент,**

**Степанова С.В., канд. техн. наук, доц.**

*(Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, г.Казань, Россия)*

## **ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЯНОЙ ПЛЕНКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СОРБЦИОННЫМИ**

## МАТЕРИАЛАМИ

*Создание доступных эффективных сорбентов, с помощью которых возможна очистка сточных вод от нефтяной пленки.*

*Ключевые слова: нефть, модифицированные сорбенты, опал листвы, шелуха пшеницы.*

Нефть и нефтепродукты на современном этапе являются основными загрязнителями внутренних водоемов, вод и морей, Мирового океана. Попадая в водоемы, они создают разные формы загрязнения: плавающую на воде нефтяную пленку, растворенные или эмульгированные в воде нефтепродукты, осевшие на дно тяжелые фракции и т.д. Это затрудняет процессы фотосинтеза в воде из-за прекращения доступа солнечных лучей, а также вызывает гибель растений и животных [1]. Для решения данной экологической проблемы эффективнее всего использовать сорбенты. При сборе нефти с помощью сорбентов достигается максимально возможное соприкосновение поверхности частиц сорбента с поверхностью, загрязненной углеводородными соединениями [2]. Особую популярность набирают сорбенты на основе природных материалов, т.к. имеют низкую стоимость и достаточную нефтеемкость [3]. В частности при использовании в качестве сорбционного материала на основе растительных отходов решаются две экологические проблемы: утилизация отходов сельскохозяйственных производств; ликвидация разливов нефти и нефтепродуктов [4].

Сорбционный материал получали путем введения в полиэтиленовый стакан полиольного компонента (А), который перемешивался электрической мешалкой со скоростью 3000 об/мин не менее 10 секунд. После, к компоненту А добавлялось определенное количество наполнителя, и полученный состав перемешивался в течение 1 – 2 минуты. Синтез сорбента проводился при комнатной температуре путем введения в смесь компонента А и наполнителя необходимого количества изоционатного компонента (Б). Массовое соотношение компонентов А и Б равняется 1:0,6 (табл. 1).

*Таблица 1*

Рецептура получения ППУ композиций

Номер композиции	Содержание исходных компонентов, % масс.			
	Компонент А	Компонент В	Шелуха пшеницы	Опад листвы
1	43,75	26,25	30	-
2	34,38	20,62	45	-

3	43,75	26,25	-	30
4	34,38	20,62	-	45

При проведении опыта, используя модифицированный сорбционный материал массой 1 г для сорбции нефти, получили следующие показатели, в зависимости от времени, представленные на рис. 1 и 2.

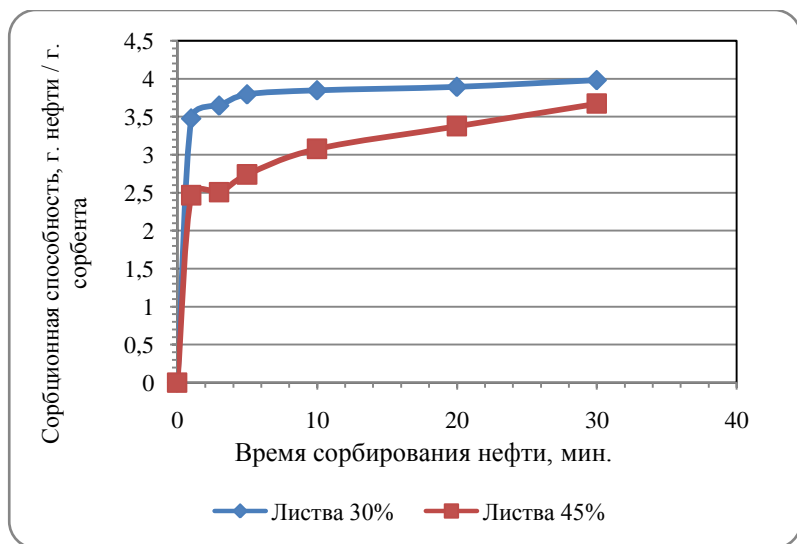


Рис.1. Влияние времени экспозиции сорбирующего материала на основе пенополиуретана и опада листвы в нефти.

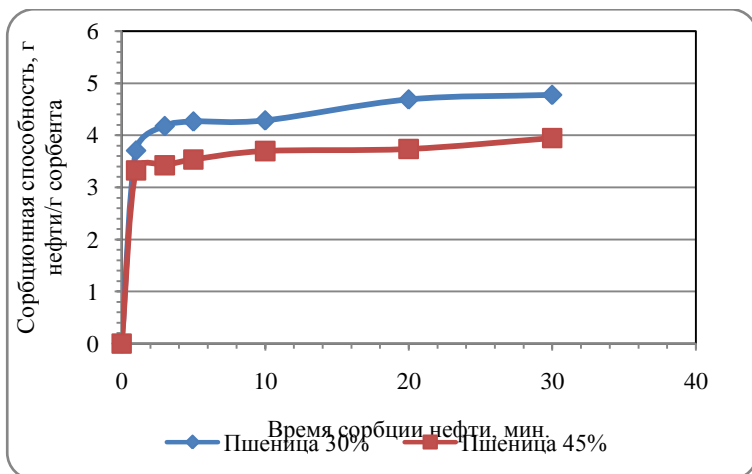


Рис. 2 Влияние времени экспозиции сорбирующего материала на основе пенополиуретана и шелухи пшеницы в нефти.

Такой же опыт провели, используя в качестве сорбента не модифицированный опад листвы и шелуху пшеницы. Результаты данного опыта представлены на рис. 3.

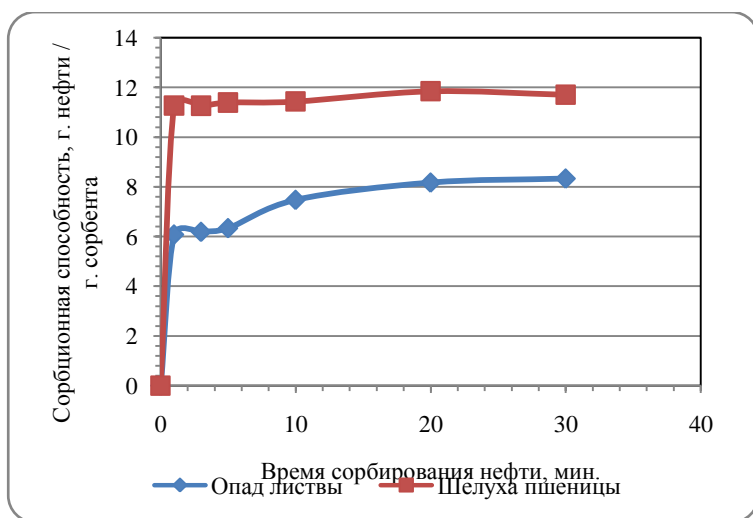


Рис. 3 Влияние времени экспозиции сорбирующих материалов (опад листвы и шелухи пшеницы) в нефти.

На основе полученных данных, представленных на рис. 1 - 3, можно сделать вывод, что полимерные сорбенты на основе листового опада и пшеницы обладают меньшей скоростью поглощения нефти по сравнению с не модифицированным материалом, без использования полиольного компонента (А). Для композиций, наполненных шелухой пшеницы и опадом листы, без добавления пенополиуретана, сорбционная емкость составила – 7,91 г/г и 8,32 г/ соответственно, а потому данные сорбционные материалы можно считать более эффективными. При этом дополнительно решается проблема квалифицированного использования натуральных материалов, которые образуются на территории России в больших количествах и ежегодно вывозятся на свалки.

### **Библиографический список**

1. Быков В.Н., Максимович Н.Г., Казакевич С.В., Блинов С.М. Природные ресурсы и охрана окружающей среды. Пермь: Изд-во Перм. ун-т, 2001. 60с.
2. Пехуткин В.П., Перхуткина З.И., Овчарук Т.А., Недух Е.Н. Справочник инженера по охране окружающей среды (эколога). М.: Инфа-инженерия, 2016. 349 с.
3. Алексеева А.А., Степанова С.В. Применение листового опада в качестве сорбционного материала для ликвидации аварийных нефтяных разливов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2015. №7. С. 9-13
4. Латыпова. А.Ш., Алексеева А.А. Лигноцеллюлозосодержащие сорбенты для ликвидации аварийных разливов нефти с поверхности воды // Сб. научных трудов молодых ученых, асп., студ. и спец-в. 2018. № 2. С. 100-104.

### **УДК 628.3**

**Мифтахова А.Р., студент,  
Магизова Э.Ф., аспирант,  
Степанова С.В., канд. техн. наук, доц.,  
Шайхиев И.Г., д-р техн. наук, доц.**  
*(Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, г. Казань, Россия)*

## **ОЧИСТКА ВОД ОТ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ ИННОВАЦИОННЫМ РЕАГЕНТОМ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ЗЕРЕН ПШЕНИЦЫ**

*Применение инновационного реагента при значении рН 5 позволяет снизить концентрацию ионов алюминия и ХПК до нормативных значений, при этом снижается и себестоимость очистки алюмосодержащих вод по сравнению с используемым NaOH.*



*Ключевые слова: модельные воды, ионы алюминия, очистка, плодовые оболочки зерен пшеницы, инновационный реагент.*

Алюминий – самый распространённый металл в природе. В земной коре алюминия очень много: 8,6 % по массе. Он занимает первое место среди всех металлов и третье среди других элементов (после кислорода и кремния). В условиях естественной среды он попадает в водоёмы в процессе растворения глин и алюмосиликатов. Однако большая часть вещества поступает в природные воды со стоками технических, строительных и химических производств.

Как и многие другие химические элементы, алюминий в небольшом количестве содержится в организме человека и необходим для его нормальной работы [1].

Алюминий не поддаётся коррозии в концентрированных азотной и серной кислотах, воде, водных растворах, влажных газах, когда pH растворов равна от 4 до 9. Щелочные растворы, pH которых больше 9, быстро разрушают алюминий, образуя плавкие алюминаты. Алюминий также неустойчив в кислотах, не обладающих окислирующими свойствами [2].

Алюминий имеет свой интервал pH, при котором происходит реакция обмена с образованием нерастворимого гидроксида. При дальнейшем повышении pH осадок опять начинает растворяться.

Существуют различные методы очистки сточных вод [3]:

- ионообменный метод;
- электродиализ;
- реагентный метод.

Наибольшее распространение в практике очистки сточных вод получил реагентный метод. Этот метод включает в себя процессы нейтрализации, окислительно-восстановительные реакции, осаждение и обезвоживание образующегося осадка [4].

При этом методе ионы тяжелых металлов переводятся, как правило, в гидроксидные соединения путем повышения pH усредненных стоков до pH их гидратообразования с последующим осаждением, фильтрацией. В необходимых случаях до достижения pH очищенных стоков регламентируемого для сброса.

Несмотря на то, что реагентный способ используется повсеместно, достичь требуемого качества очистки он не позволяет. Дело осложняется тем, что каждый металл имеет свой интервал pH, при котором происходит реакция обмена с образованием нерастворимого гидроксида. При дальнейшем повышении pH осадок опять начинает растворяться.

Основное достоинство реагентного метода – возможность применения его для обезвреживания кислотно-щелочных сточных вод различных объемов с различной концентрацией ионов тяжелых металлов [5].

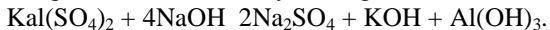
Большинство современных, эффективных методов по удалению ионов алюминия являются дорогостоящими, поэтому предложено использовать отходы промышленного и сельскохозяйственного производства, в том числе и сточные воды других производств [6]. Так на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности в результате натронной варки целлюлозы, где в качестве реагента используется едкий натр, образуется черный щелок, в состав которого входят извлеченные из древесины составляющие компоненты [7].

Очистка воды с помощью вторичных растительных материалов – это безотходное, безвредное и практически бесплатное производство.

В данной работе в качестве реагентов использовались: 1) 10% раствор NaOH; 2) реагент, полученный в результате щелочной варки целлюлозы из плодовых оболочек зерен пшеницы (ПОЗП).

Эксперименты проводились на МВ концентрацией ионов  $Al^{3+}$  100 мг/дм<sup>3</sup>, 50 мг/дм<sup>3</sup>, 25 мг/дм<sup>3</sup>, 10 мг/дм<sup>3</sup>, 5 мг/дм<sup>3</sup>, 1 мг/дм<sup>3</sup> в которых в качестве загрязнителя использовались  $KAl(SO_4)_2$ . Исходное значение pH растворов МВ варьировалось от 3 до 5 единиц.

Очистка МВ происходила по следующей реакции:



Щелочной реагент представляет собой сточные воды, образующиеся при получении целлюлозы из ПОЗП методом натронной варки: в плоскодонную колбу емкостью 250 см<sup>3</sup> помещалось 3 г навески ПОЗП и 100 см<sup>3</sup> раствора NaOH с концентрацией 20 г/дм<sup>3</sup>, затем проводилась варка в течение 10 мин. По истечении времени выдержки содержимое колбы фильтровалось, целлюлоза промывалась до нейтрального значения pH.

На первом этапе [8] определено значение pH, при котором происходит наиболее полное осаждение гидроксида алюминия, которое равно 5.

Очистку МВ проводили следующим образом: в мерный цилиндр наливали 100 см<sup>3</sup> МВ. Параметры исходной МВ представлены в таблице 1. Затем небольшими порциями, перемешивая, добавляли раствор NaOH или щелочного реагента до выпадения хлопьев  $Al(OH)_3$ . Содержимое цилиндра отстаивалось в течение одного часа. После отстаивания растворы отфильтровывали, определяли массу осадка, а в фильтрате определяли ХПК и остаточную концентрацию ионов  $Al^{3+}$ . Полученные данные внесли в табл. 2 и 3.

Таблица 1

## Параметры исходной модельной воды

$C_{исх}, \text{мг/дм}^3$	ХПК, $\text{мгО/дм}^3$	pH
100,00	156,8	3,76
50,00	117,6	4,25
25,00	98	4,42
10,00	58,8	4,60
5,00	39,2	4,74
1,00	19,6	5,13

Таблица 2

## Параметры модельной воды после очистки 10 % раствором NaOH

$C_{исх}, \text{мг/дм}^3$	ХПК, $\text{мгО/дм}^3$	$m_{ос}, \text{г/дм}^3$	$C_{ост.}, \text{мг/дм}^3$
100,00	117,6	0,464	0,26
50,00	78,4	0,227	0,32
25,00	78,4	0,169	0,22
10,00	39,2	0,109	0,021
5,00	19,6	0,091	0,020
1,00	0	0,085	0,011

Таблица 3

## Параметры модельной воды после очистки щелочным реагентом из ПОЗП

$C_{исх}, \text{мг/дм}^3$	ХПК, $\text{мгО/дм}^3$	$m_{ос}, \text{г/дм}^3$	$C_{ост.}, \text{мг/дм}^3$
100,00	98	0,502	0,24
50,00	78,4	0,316	0,36
25,00	58,8	0,137	0,19
10,00	19,6	0,069	0,016
5,00	0	0,054	0,013
1,00	0	0,080	0,010

Таким образом, в результате проведенной очистки МВ достигли значений ПДК по ионам алюминия, а при низких исходных концентрациях  $\text{Al}^{3+}$  достигнуты нормативы сброса и для ХПК.

Анализируя экспериментальные данные, можно рекомендовать щелочной реагент из ПОЗП, так как при его использовании достигаются результаты по эффективности очистки по ионам алюминия сравнимые с NaOH, при этом себестоимость его ниже.

### Библиографический список

1. Содержание алюминий в воде [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://voda.kr-company.ru/analiz/issleduemye-pokazateli/aljuminij/> (дата обращения: 09.03.2017).
2. Глинка Н.Л. Общая химия. М.: учебное пособие КНОРУС, 2011. 752 с.
3. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. Л.: Химия, 1991. 160 с.
4. Степанова С.В., Шайхиев И.Г., Фридланд С.В. Очистка модельных вод, отходами переработки зерновых культур // Журнал экологии и промышленной безопасности. Казань, 2015. С. 44 – 46.
5. Смирнов Д.Н. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов / Д. Н. Смирнов, В. Е. Генкин, М.: Металлургия, 1989. 115 с.
6. Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в агроландшафте. СПб.: Изд-во ПИ-ЯФ РАН, 2008. 216 с.
7. Иванов Ю. С. Производство сульфатной целлюлозы. Учебное пособие. СПбГТУРП, Санкт-Петербург. 2010. 63 с.
8. Мифтахова А.Р., Степанова С.В. Исследование очистки вод от ионов алюминия альтернативным реагентом // Сб. мат-лов 7 Междунар. молод. научной конф. Саратов, 2018. С. 191-195.

УДК 658.567.1

<sup>1</sup>Михайлюкова М.О., аспирант,

<sup>2</sup>Ертаева Аяулым, учитель химии,

<sup>1</sup>Везенцев А.И., д-р техн. наук, проф.

(1-ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», НИУ «БелГУ», г.Белгород, Россия

2-Назарбаев Интеллектуальная школа химико-биологического направления, г. Алматы, Казахстан)

## УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ ФИКСАЖНЫХ РАСТВОРОВ ПУТЕМ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА БЕНТОНитОВОЙ ГЛИНОЙ

*Установлен элементный состав отработанного фиксажного раствора рентгеновской лаборатории Белгородской областной клинической больницы Святителя Иосафа г. Белгород, бентонитовой глины с содержанием монтмориллонита более 80 масс.% до и после модификации с помощью энергодисперсионного анализа. Разработан метод извлечения серебра из отработанного фиксажного раствора при разрушении тиосульфатного комплекса при добавлении концентрированной азотной кислоты. Подобраны соотношения бентонитовой глины и отработанного фиксажного раствора, температурный режим и продолжительность модификации. Установлено что извлечение серебра из отработанного фиксажного раствора составляет 87 масс.%.*

*Ключевые слова: бентонитовая глина, отработанный фиксажный раствор, ионы серебра, адсорбент, адсорбция, энергодисперсионный анализ, утилизация отходов.*

### ***Введение***

Серебро и его соединения применяются не только для изготовления ювелирных изделий, но также и в промышленности, медицине, фото- и киноиндустрии. В результате чего образуются токсичные отходы, содержащие серебро в ионном или молекулярном виде. Загрязнение окружающей среды соединениями серебра вследствие неправильной утилизации отходов может привести к негативному влиянию на организм человека и животных. Основным интерес отработанные серебро-содержащие растворы представляют с точки зрения вторичного использования серебра. В данной работе использовали отработанный фиксажный раствор после проявления рентгенограмм, который относится к 3-ему классу опасности. Состав отработанных фиксажных растворов представляет собой дитиосульфатоаргентат (I) натрия. По данным [1] лечебные учреждения сдают на утилизацию отработанные фиксажные растворы с содержанием серебра 0,5-50 масс.%. Согласно [2] на территории Российской Федерации отработанные фиксажные растворы подвергаются обработке одним из 4-х методов: электролиз растворов, осаждение серебра цинковой пылью, осаждение серебра сульфидом натрия и выпариванием растворов до получения сухих солей. Перечисленные методы трудоемки, энергозатратны, требуют специальных реактивов и оборудования, при этом образуются вредные и опасные вещества. Научной группой НИУ БелГУ разработан метод утилизации отработанных фиксажных растворов методом адсорбции ионов серебра бентонитовой глиной с последующим использованием ее в качестве антибактериального адсорбента.

### ***Материалы и методы***

В данной работе использовали бентонитовую глину с содержанием монтмориллонита более 80 масс.%, отработанный фиксажный раствор рентгеновской лаборатории Белгородской областной клинической больницы Святителя Иосафа г. Белгород. Химический состав отработанного фиксажного раствора, бентонитовой глины до и после модификации определяли методом энергодисперсионного анализа (энергодисперсионный спектрометр EDAX, совмещенный с растровым электронным микроскопом Quanta 600 FEG (FEI, Нидерланды)). Модификацию проводили смешением бентонитовой глины с отработанным фиксажным раствором в соотношении 1:5, предварительно добавив в отработанный фиксажный раствор концентрированной азотной кислоты до pH равным 2 для разрушения комплекса и перевода серебра в ион-

ный вид, перемешивание проводили в течении 2 часов при температуре 80°C, полученную массу высушивали при температуре 105±5°C.

### **Результаты и их обсуждение**

Установлен химический состав отработанного фиксажного раствора с помощью энергодисперсионного анализа, на рис.1 и табл.1 представлены энергодисперсионный спектр и элементный состав.

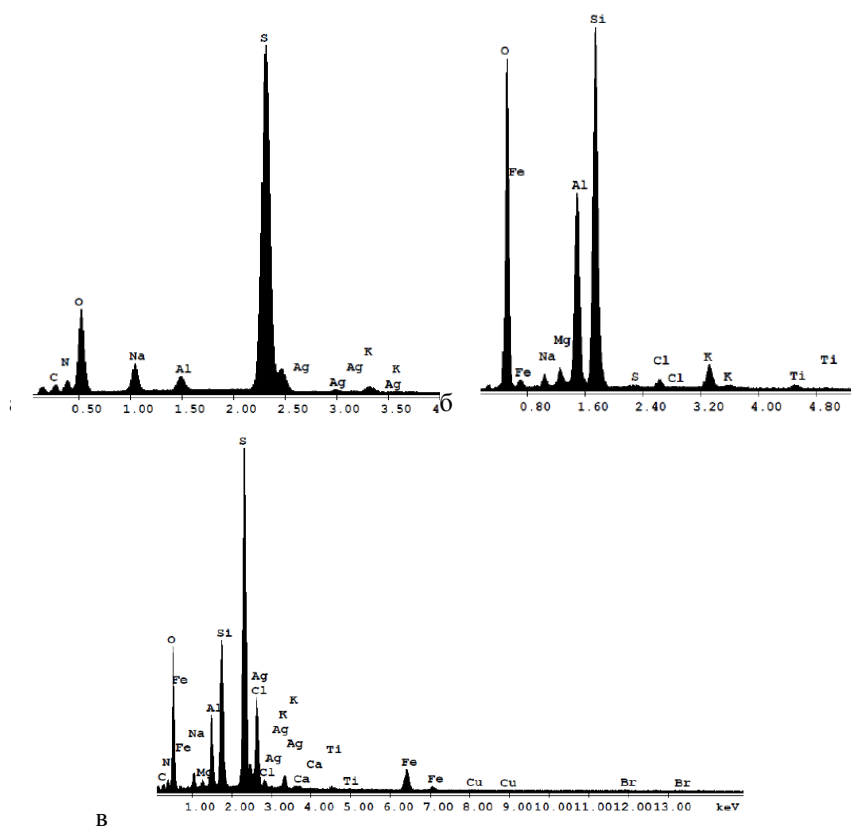


Рис. 1. Энергодисперсионные спектры отработанного фиксажного раствора (а), бентонитовой глины до (б) и после (в) модификации.

Таблица 1  
Элементный состав отработанного фиксажного раствора

Химический элемент	Содержание, масс.%		
	Отработанный фиксажный раствор	Бентонитовая глина	Бентонитовая глина, модифицированная отработанным фиксажным раствором
N	13,95	-	12,91
O	35,13	45,28	54,14
Na	4,33	1,10	1,81
Al	1,52	13,32	3,70
S	42,91	0,22	12,94
Ag	1,09	-	0,95
K	1,08	2,52	0,52
Mg		1,30	0,50
Si		29,09	7,08
Cl		0,75	4,16
Ti		0,61	0,08
Fe		5,80	1,20
Всего	100,00	100,00	100,00

Содержание серебра в данном отработанном фиксажном растворе составило 1,09 масс.%, что соответствует литературным данным. Также помимо серебра в отработанном фиксажном растворе присутствуют С, N, O, Na, Al, S, K массовое содержание которых равно соответственно 13,95; 35,13; 4,33; 1,52; 42,91; 1,09; 1,08 масс.%. В элементный состав бентонитовой глины не входит серебро, после модификации содержание серебра составило 0,95 масс.%. Также после модификации в бентонитовой глине изменилось содержание других элементов N, O, Na, Al, S, K, Mg, Si, Cl, Ti, Fe, которое составляет соответственно 12,91; 54,14; 1,81; 3,70; 12,94; 0,52; 0,50; 7,08; 4,16; 0,08; 1,20 масс.%. Извлечение серебра из отработанных фиксажных растворов составило 87 масс.%.

Таким образом, разработанный метод извлечения серебра из отработанных фиксажных растворов можно считать эффективным, недорогим и безопасным.

### Библиографический список

1. Казаков Б.И. Благородные металлы служат человеку. М.: Металлургия, 1973. 168 с.
2. РД 34.20.702 «Инструкция по учету, сбору, хранению и сдаче в государственный фонд серебра в виде лома и отходов, получаемого при сборе изношенных серебросодержащих узлов и деталей электроаппаратуры, приборов и иных изделий»

## **ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ОБРАБОТКИ ВЧ ПЛАЗМОЙ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ НА НЕФТЕ- И ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ *LARIX SIBIRICA***

*Исследовано влияние времени воздействия плазмообразующего газа на нефтеемкость и водопоглощение компонентов (хвоя, опилки коры и чешуйки шишек) лиственницы сибирской (*Larix sibirica*). Определено, что наибольшее увеличение нефтеемкости по отношению к нефтям девонского и карбонового отложений, а также наименьшее значение водопоглощения наблюдается при плазмообработке названных компонентов лиственницы в атмосфере пропана и бутана в соотношении 70:30 в течение 5 минут.*

*Ключевые слова:* хвоя, опилки коры и чешуйки шишек лиственницы сибирской, нефтеемкость, водопоглощение, ВЧ плазма пониженного давления, обработка.

Уменьшение негативного воздействия антропогенных загрязнителей, таких как нефть и нефтепродукты, на водную поверхность в настоящее время является актуальной проблемой. Аварийные разливы нефти, имеющие место на объектах нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, при транспорте этих продуктов наносят ощутимый вред экосистемам, приводят к негативным экономическим и социальным последствиям.

Одним из эффективных методов ликвидации аварийных разливов нефти является сорбционный с использованием различных сорбентов. В последнее время внимание исследователей направлено в сторону использования в качестве сорбционных материалов (СМ) отходов производства, содержащих природные биополимеры. В частности, показана возможность эффективного использования для очистки водной поверхности от нефтепродуктов целлюлозосодержащих отходов от переработки сельскохозяйственного сырья [1-5].

Особую категорию нефтесорбентов представляют отходы (опилки, стружка) [6] и компоненты лиственных [7-18] и хвойных [19-25] пород деревьев.

В настоящей работе исследовалось изменение сорбционных свойств компонентов лиственницы сибирской (*Larix sibirica*) по отношению к нефти при варьировании времени обработки ВЧ плазмой пониженного давления в атмосфере пропана с бутаном в соотношении



70:30. Ранее определено, что наилучшие сорбционные характеристики достигаются при обработке компонентов *Larix Sibirica* ВЧ плазмой в атмосфере воздуха с пропаном [26].

В качестве СМ исследовались кора, хвоя и чешуйки шишек *Larix Sibirica*. Определены некоторые физико-химические показатели названных компонентов лиственницы, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Физические свойства компонентов лиственницы

Характеристика	Компоненты лиственницы		
	Кора	Хвоя	Чешуйки шишек
Насыпная плотность, г/см <sup>2</sup>	0,115	0,06	0,08
Влажность, %	8,34	11,25	8,20
Зольность, %	0,88	0,50	0,50
Плаучесть, %	47,25	56,44	44,63

В качестве сорбата использовались нефти карбонового и девонских отложений, добытые в НГДУ “Азнакаевскнефть” ПАО “Татнефть им. В. Д. Шашина” (Республика Татарстан).

Первоначально определялись значение максимальной нефтеемкости и водопоглощения нативных компонентов лиственницы в статических и динамических условиях. Для определения нефтеемкости в статических условиях в чашки Петри наливалось по 50 см<sup>3</sup> нефти и на ее поверхность равномерным слоем наносился и притапливался 1 гр. того или иного СМ. Предварительно, в чашку Петри помещалось взвешенное латунное сито. По истечении 60 минутного контактирования, сито с насыщенным нефтью СМ извлекалось, давалось время для стекания избыточного количества сорбата. Для определения максимальной нефтеемкости в динамических условиях, в стеклянную трубку диаметром 20 мм плотно помещалось 3 гр. того или иного СМ. Сверху прикапывалась нефть с расходом 10 см<sup>3</sup>/мин. Избыточное количество нефти собиралось снизу установки в емкость. По разнице масс определялось количество поглощенной нефти. Для определения значений максимального водопоглощения в статических и динамических условиях использовалась дистиллированная вода.

Полученные в ходе экспериментов показатели максимального водо- и нефтепоглощения в статических и динамических условиях компонентов *Larix Sibirica* приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значение максимальной нефтеемкости и максимального водопоглощения компонентов лиственницы

Нефть	Максимальная нефтеемкость, г/г		Максимальное водопоглощение, г/г
	Статические условия	Динамические условия	
Карбоновая	6,72 <sup>1</sup> /6,45 <sup>2</sup> /4,84 <sup>3</sup>	5,54 <sup>1</sup> /3,87 <sup>2</sup> /4,27 <sup>3</sup>	3,89 <sup>1</sup> /2,99 <sup>2</sup> /3,37 <sup>3</sup>
Девонская	4,80 <sup>1</sup> /5,67 <sup>2</sup> /4,43 <sup>3</sup>	3,47 <sup>1</sup> /3,15 <sup>2</sup> /3,59 <sup>3</sup>	

Примечение: данные для 1) коры, 2) хвои, 3) чешуек шишек лиственницы

Как следует из приведенных в табл. 2 данных, наибольшие значения максимальной нефтеемкости варьируются в зависимости от вида СМ, а наименьшее значение водопоглощения из рассматриваемых СМ наблюдаются для хвои *Larix Sibirica*.

С целью увеличения нефтеемкости и снижения водопоглощения исследуемых СМ, проводилась их обработка в потоке ВЧ плазмы пониженного давления. В качестве плазмообразующих газов использовалась смесь пропана и бутана в соотношениях 70:30, действующих на СМ в течение 1, 3 и 5 минут. Остальные режимы плазмообработки: давление в рабочей камере – 26,6 Па, сила тока на аноде – 0,5 А, напряжение на аноде – 4 кВ, расход плазмообразующего газа – 0,06 г/сек.

Модифицированные образцы СМ использовались для определения максимальной нефтеемкости по отношению к нефти в статических и динамических условиях, а также их максимального водопоглощения. Полученные значения приведены в таблице 3.

По полученным данным, приведенным в табл. 3, выявлено, что плазмообработка исследуемых СМ способствует повышению значений максимальной нефтеемкости по исследуемым сорбатам. Найдено, что наибольшая нефтеемкость и минимальное водопоглощение для карбоновой и девонской нефти достигаются в режиме № 3, т. е. при времени обработки, равной 5 минутам.

Таблица 3

Значения максимальной нефтеемкости и водопоглощения плазмообработанных образцов опилок коры, иголок и чешуек шишек лиственницы в статических и динамических условиях

Время плазмообра- ботки	Нефтеемкость г/г				Максимальное водопоглощение, г/г
	Статические условия		Динамические условия		
	Марка нефти				
	Карбоновая	Девонская	Карбоновая	Девонская	
Опилки коры лиственницы					
1	7,01	5,14	6,49	4,17	1,57
2	7,56	5,68	6,88	4,34	1,65
3	7,86	5,95	7,03	4,96	1,23
Исх.	6,72	4,80	5,54	3,47	3,89
Хвоя лиственницы					
1	7,95	7,25	5,15	4,13	1,43
2	8,15	7,96	4,63	4,82	1,27
3	8,38	8,07	5,84	4,63	1,12
Исх.	6,45	5,67	3,87	3,15	2,99
Чешуйки шишек лиственницы					
1	6,34	5,58	5,05	4,78	1,56
2	6,67	6,04	5,29	4,66	1,38
3	7,48	6,11	5,44	5,15	1,43
Исх.	4,84	4,43	4,27	3,59	3,37

Данное обстоятельство объясняется тем, что в процессе воздействия плазмы на СМ в атмосфере углеводородсодержащих газов (пропан, бутан) происходит бомбардировка поверхности радикалами, образовавшимися в процессе ионизации названных газов, вступление в реакцию с функциональными группами биополимеров, входящих в состав СМ. Подтверждением данному утверждению служит увеличение интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах плазмообработанных СМ в области  $2800-2959\text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям  $\text{-CH}_2\text{-}$  и  $\text{-CH}_3$  группировок [27].

Таким образом, проведенными исследованиями определено, что обработка ВЧ плазмой пониженного давления в среде пропана с бутаном в соотношении 70:30 способствует некоторому увеличению нефтепоглощению и снижению водопоглощения компонентов *Larix sibirica*. Найдено, что наилучшие сорбционные характеристики наблюдаются при продолжительности плазмообработки, равной 5 минутам.

### Библиографический список

1. Собгайда Н.А., Ольшанская Л.Н. Сорбенты для очистки вод от нефтепродуктов. Саратов: СГТУ, 2010. 108 с.
2. Собгайда Н.А., Ольшанская Л.Н. Ресурсосберегающие технологии применения сорбентов для очистки сточных вод от нефтепродуктов. Саратов: Изд. центр «Наука», 2010. 148 с.
3. Свергузова С.В., Шайхиев И.Г., Гречина А.С., Шайхиева К.И. Использование отходов от переработки биомассы овса в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) // Экономика строительства и природопользования. 2018. № 2(67). С. 51-60.
4. Шайхиев И.Г., Гальблауб О.А., Гречина А.С. Использование отходов от переработки ячменя в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 23. С. 110-117.
5. Шайхиев И.Г., Степанова С.В., Трушков С.М., Абдуллин И.Ш. Исследование удаления нефтяных пленок водной поверхности плазмобработанными отходами злаковых культур. 2. Лузгой пшеницы // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 13. С. 129-135.
6. Шайхиев И.Г. Использование отходов деревопереработки в качестве реагентов для очистки сточных вод // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. № 12. С. 29-42.
7. Алексеева А.А., Степанова С.В. Применение листового опада для удаления пленки нефти с поверхности воды // Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 22. С. 304-306.
8. Алексеева А.А., Степанова С.В. Применение листового опада в качестве сорбционного материала для ликвидации аварийных нефтяных разливов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2015. № 7. С. 9-13.
9. Алексеева А.А., Степанова С.В. Изучение физико-химических основ процесса сорбции пленки нефти с поверхности воды смешанным листовым опадом // Вода: химия и экология. 2015. № 4. С. 87-90.
10. Денисова Т.Р., Шайхиев И.Г. Использование компонентов лиственных деревьев средней полосы России в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред. Обзор // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 24. С. 145-158.
11. Денисова Т.Р., Шайхиев И.Г., Сиппель И.Я. Увеличение нефтеемкости опилок ясеня обработкой растворами кислот // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 17. С. 233-236.
12. Шайхиев И.Г., Денисова Т.Р., Маврин Г.В., Сиппель И.Я. Влияние ультразвуковой обработки опилок ясеня на нефте- и водопоглощение // Вода: химия и экология. 2017. № 6. С. 28-34.
13. Денисова Т.Р., Шайхиев И.Г., Свергузова С.В. Адсорбционная очистка водных объектов от нефти с использованием модифицированных отходов деревопереработки: монография. Казань, Белгород: Изд-во БГТУ. 2018. 139 с.

14. Annunciado T.R., Sydenstricker T.H.D., Amico S.C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills // Marine Pollution Bulletin. 2005. Vol. 50. P. 1340-1346.
15. Abdullah M.A., Rahmah A.U., Man Z. Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian Ceiba pentandra (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent // Journal of Hazardous Materials. 2010. Vol. 177. P. 683-691.
16. Wahi R., Chuah L.A., Choong T.S.Y., Ngaini Z., Nourouzi M.M. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview / R. Wahi, // Separation and Purification Technology. 2013. Vol. 113. P. 51-63.
17. Zhang Y., Yang S., Wu J., Yuan T., Sun R. Preparation and Characterization of Lignocellulosic Oil Sorbent by Hydrothermal Treatment of Populus Fiber // Materials. 2014. Vol. 7. P. 6733-6747.
18. Ifelebuegu A., Johnson A. Non conventional low-cost cellulose and keratin based biopolymeric sorbents for oil/water separation and spill cleanup - A review // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2017. Vol. 47. № 11. P. 964-1001.
19. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 1. Сосновые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 4. С. 127-141.
20. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 2. Еловые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 5. С. 161-165.
21. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 3. Пихтовые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 6. С. 160-164.
22. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 4. Лиственничные // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 11. С. 199-202.
23. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. 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.
24. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 6. Кипарисовые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 22. С. 162-167.
25. Шайхиев И.Г., Степанова С.В., Шайхиева К.И. Исследование хвои сосновых деревьев в качестве сорбционных материалов для удаления нефтей и масел с водной поверхности // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 3. С. 183-186.
26. Мурашко Е.Э., Санатуллова З.Т., Шайхиев И.Г., Садыкова С.В. Влияние параметров обработки ВЧ-плазмой пониженного давления на нефте- и водопоглощение компонентов *Larixibirica* // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 17. С. 121-126.
27. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия, Пер. с. англ. М.: Мир. 1982. 328 с.

<sup>1,2</sup>Нгуен Динь Тьен, аспирант,  
<sup>1</sup>Везенцев А.И., д-р техн.наук, проф.,  
<sup>1</sup>Перистая Л.Ф., доц.,

<sup>2</sup>Нгуен Хоай Тьяу, д-р физ.-мат.наук, проф.

1 - Белгородский государственный национальный исследовательский  
университет НИУ «БелГУ», г. Белгород, Россия;

2 - Институт экологических технологий Вьетнамской Академии Наук и Техно-  
логий ИЭТ ВАНТ, г. Ханой, Вьетнам

## **ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ОТХОДОВ САХАРНОГО ТРОСТНИКА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ АКТИВНОГО ХЛОРА ИЗ ВОДНЫХ СРЕД**

*Установлена эффективность продуктов пиролиза отходов сахарного тростника для удаления активного хлора из водных сред в динамическом режиме. Выявлена зависимость эффективности дехлорирования от скорости потока через слой разработанного адсорбционноактивного материала.*

*Ключевые слова: Адсорбенты, очистка воды, хлорирование, дехлорирование, отходы, сахарный тростник, активный хлор, избыточный хлор.*

Сахарный тростник является главным источником для получения сахарозы. На территории Социалистической Республики Вьетнам помимо кофе и каучука, сахарный тростник занимает достойное место среди технических культур. Суммарный урожай сахарного тростника Вьетнама составляет 20 миллионов тонн в год, что позволяет включить страну в список 20 стран – лидеров по производству сахарозы [1]. Нами изучены различные характеристики продуктов пиролиза отходов сахарного тростника. Полученные результаты опубликованы в работах [1–3].

Под очисткой воды понимают процесс извлечение из воды примесей, микроорганизмов и прочих загрязнителей. В зависимости от целей процесса очистки воды различают обработку сточных вод и водоподготовку. Целью обработки сточных вод является снижение концентрации загрязняющих веществ и микроорганизмов до значений, отвечающих нормативным стандартам. А процесс водоподготовки является более глубокой очисткой, с целью получения питьевой воды, или воды для бытовых нужд.

Для окисления органических примесей, в том числе уничтожения микроорганизмов чаще всего применяют хлорирование воды. Этот способ получает широкое применение как в водоподготовке, так и в обработке сточных вод. По сравнению с озонированием и обработкой ультрафиолетовым излучением, использование хлорсодержащих со-

единений имеет ряд преимуществ. Но на практике очень часто происходит перехлорирование, то есть доза используемых хлорсодержащих реагентов превышает требуемую дозу для дезинфекции. В результате перехлорирования наличие свободного активного хлора в воде приводит к отрицательному последствию, в первую очередь к снижению органолептических показателей (вкус, запах...).

Хлорирование также является важным процессом в аквакультуре. Например, в Социалистической Республике Вьетнам, где разведение рыб и креветок играет важную экономическую роль, применяют хлорирование для дезинфекции водной среды при выращивании гидробионтов. В связи с дефицитом высокотехнологичных приборов и высококвалифицированного персонала в фермах часто проводят перехлорирование. Избыточный активный хлор далее удаляют аэрацией с применением мощных воздуходувок.

В результате анализа научно – технической литературы и на основе результатов исследований, выполненных научными сотрудниками Института экологических технологий Вьетнамской академии наук и технологий совместно с научными сотрудниками Белгородского государственного национального исследовательского университета разработан способ удаления избыточного активного хлора из водной среды для разведения гидробионтов с применением углеродосодержащего адсорбционноактивного материала, полученного методом пиролиза отходов сахарного тростника. Источником свободного хлора служил электролизированный раствор хлорида натрия, полученный с использованием установки «Gia Vinh», производства «Gia Nguen» - Вьетнам. Активный хлор, образованный в результате работы данной установки существует в многих формах, например:  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{HClO}_2$ ... [4]

Схема эксперимента заключается в следующем: предварительно хлорированную воду пропускали с помощью насоса через адсорбер, заполненный исследуемым материалом. Скорость прохождения потока воды через адсорбер контролировали путем изменения мощности насоса. Объем воды в опытах составлял 300 литров. Масса продукта пиролиза багассы сахарного тростника - 2 кг. Скорость потока воды 100, 200 и 300 литров/час. Первоначальная концентрация активного хлора - 10 мг/л. Концентрацию активного хлора определена йодометрическим методом, который основан на определении количества йода, выделяющегося при взаимодействии активного хлора с йодидом калия. Эффективность экспериментальных материалов по удалению свободного хлора из воды представлена в таблице.

Следует учитывать, что в результате предыдущих исследований, выполненных в Институте экологических технологий Вьетнамской

академии наук и технологий установлено, что взрослые особи креветок лучше всего выживают в водной среде с концентрацией активного хлора ниже 3мг/л, а для личинок первых фаз развития – концентрация активного хлора в воде не должна превышать 1 мг/л. Результаты эксперимента представлены в табл.

*Таблица*

Зависимость эффективности удаления активного хлора от скорости потока и пригодность экспериментального адсорбента и режима работы для выращивания креветок

Скорость потока (л/ч)	Начальная концентрация активного хлора (мг/л)	Конечная концентрация активного хлора (мг/л)	Для взрослых особей креветок	Для личинок креветок
100	10	0,8	пригодны	пригодны
200		1,9	пригодны	непригодны
300		3,5	непригодны	непригодны

По результатам эксперимента построен график зависимости концентрации активного хлора от скорости прохождения потока. График представлен на рис.

Анализируя результаты экспериментальных исследований, установили:

1. Чем выше скорость потока пропускания хлорированной воды через слой экспериментального адсорбента, тем выше конечная концентрация активного хлора в очищаемой воде. Причина заключается в том, что при большой скорости продолжительность контакта между ионами активного хлора с адсорбентом меньше, чем при малых скоростях потока.

2. При дехлорировании водной среды для взрослых особей креветок рекомендуется пропускать воду через адсорбер со скоростью, не превышающей 270 л/ч (определено графическим путем).

3. Для дехлорирования водной среды для личинок первых фаз развития следует пропускать воду через адсорбер с скоростью не более 120 л/ч (определено графическим путем).



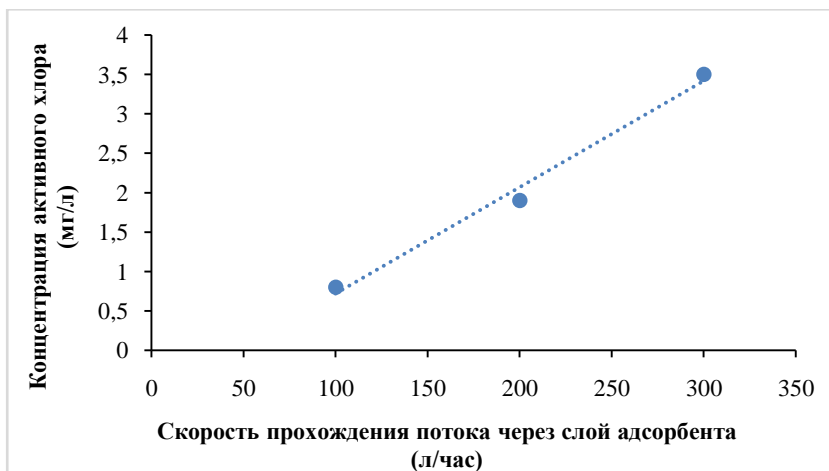


Рис. Зависимости концентрации активного хлора от скорости прохождения потока.

Выводы: Выявлено, что продукты пиролиза отходов сахарного тростника могут быть применены для удаления активного хлора из водных сред в динамическом режиме. При этом эффективность дехлорирования зависит от скорости прохождения воды через слой адсорбента, чем выше скорость, тем ниже эффективность. На практике скорость прохождения очищаемой воды через адсорбер следует выбрать в зависимости от фазы развития гидробионтов.

#### Библиографический список

1. Везенцев А.И., Нгуен Динь Тьен, Михайлюкова М.О. // Лесотехнический журнал. 2018. № 1. С. 135-145. DOI: 10.12737/article\_5ab0dfc26f3564.53546946.
2. Нгуен Динь Тьен., Михайлюкова М.О., Везенцев А.И. Использование продуктов пиролиза багассы для адсорбции фенола и 2,4-дихлорфенола из водной среды // Инновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей среды: сб. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Алушта, 4–8 июня, 2018 г. /Белгор. гос. технол. ун-т.; – Белгород, 2018. – Ч. II. – с. 156-161.
3. Нгуен Динь Тьен., Михайлюкова М.О., Везенцев А.И. Термографическое исследование багассы // Проблемы природопользования и экологическая ситуация в Европейской России и сопредельных странах: сб. докл. междунар. науч.-техн. конф., Белгород, 2017. с. 309-315.
4. Бахир, В.М. Электрохимическая активация: история, состояние, перспективы [Текст]/ Под ред. д.т.н. В.М. Бахира. – М.: АМТН РФ, ВНИИИМТ, 1999. – С. 253.

## АДСОРБИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ВОДЫ ОТ ФЕНОЛА

*Установлена эффективность адсорбирующих материалов на основе продуктов пиролиза растениеводческих отходов при очистке минерализованных вод от фенола. Выявлена зависимость эффективности очистки от минерализации воды.*

*Ключевые слова: Адсорбция, адсорбенты, очистка воды, фенол, багасса, сахарный тростник, шелуха риса, шелуха кофе, минерализованная вода, растениеводческие отходы.*

В настоящее время загрязнение воды является повсеместной проблемой, особенно распространено загрязнение воды ионами тяжелых металлов и органическими веществами. Среди последних высокой опасностью обладают соединения, которые содержат в своей структуре фенольное кольцо, например фенол и его производные (гваякол, резорцин, крезолы...) [1]. Предельно-допустимая концентрация (ПДК) фенола в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования Российской Федерации и Социалистической Республики Вьетнам равны, и составляет 0,001 мг/л [2,3]. Данные соединения присутствуют в сточных водах предприятий различных промышленных отраслей, например нефтеперерабатывающей, сланцев-перебывающей, коксо- и лесохимической, анилиноокрасочной [4].

Целью настоящей работы явилось исследование возможности применения адсорбентов, полученных пиролизом отходов сельскохозяйственного растениеводства для очистки минерализованной воды от фенола.

Экспериментальные адсорбенты получены методом пиролиза при ограниченном контакте с кислородом воздуха при температуре 650 - 700°C. Ограничение контакта с кислородом воздуха обеспечивано за счет экранирования отходов сельскохозяйственного растениеводства посредством покрытия их поверхности бентонитоподобной, т. е. монтмориллонитсодержащей глиной. Препаратами для получения адсор-

бентов были шелуха риса, шелуха зерен кофе и багасса (отход) сахарного тростника. Рис, кофе и сахарный тростник — это главные технические культуры Социалистической Республики Вьетнам, отходы этих растений являются многотоннажными, и могут быть источником загрязнения окружающей среды, если их не утилизировать.

Разработанным адсорбентам присвоены следующие маркировки: ЭА-Р экспериментальный адсорбент из шелухи риса, ЭА-К - экспериментальный адсорбент из шелухи кофе, и ЭА-Б - экспериментальный адсорбент из багассы сахарного тростника.

Эксперименты по определению эффективности очистки минерализованной воды проведены следующим образом: 1 грамм экспериментального адсорбента помещали в 50 мл раствора с заданной концентрацией фенола (20, 50 и 100 мг/л) и минерализующих солей. Соленость (минерализованность) вызвана присутствием в очищаемых растворах хлорида натрия. Соленость воды часто измеряется в тысячных долях с обозначением ‰. После установления равновесия в системе «адсорбент – адсорбат – раствор» определяли остаточную концентрацию фенола в растворе. Проведены 6 серий экспериментов, соответствующих 6 значениям солености, то есть 6 концентрациям хлорида натрия: 5 – 30‰.

Результаты экспериментов по определению эффективности очистки минерализованных водных растворов от фенола представлены на рис. 1-6.

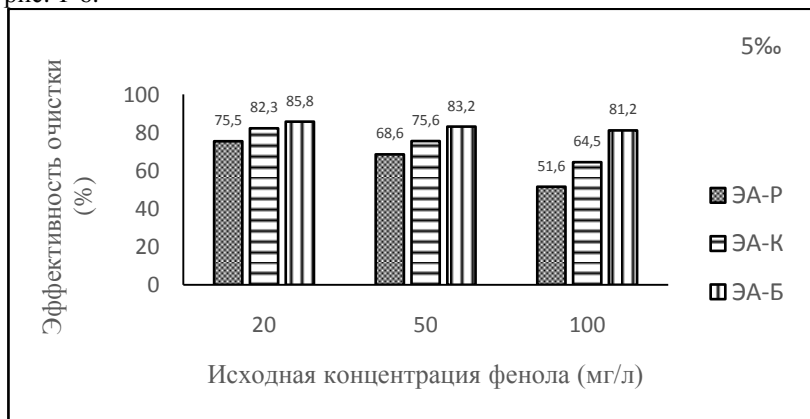


Рис. 1: Эффективность очистки минерализованных водных растворов от фенола при солености 5‰.

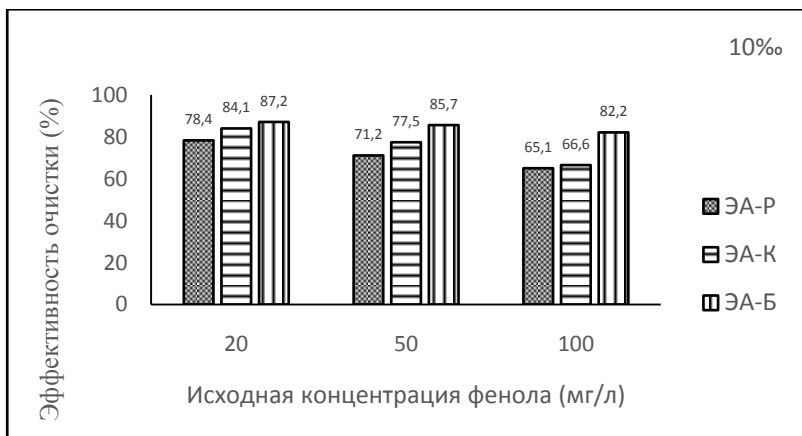


Рис. 2: Эффективность очистки минерализованных водных растворов от фенола при солёности 10‰.

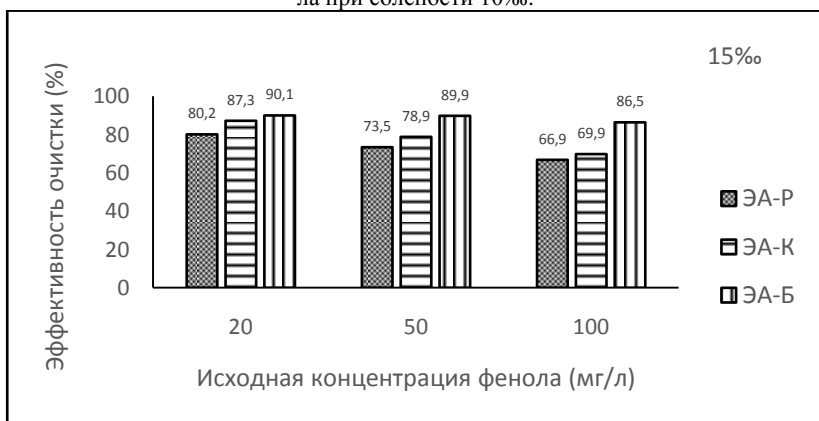


Рис. 3: Эффективность очистки минерализованных водных растворов от фенола при солёности 15‰.

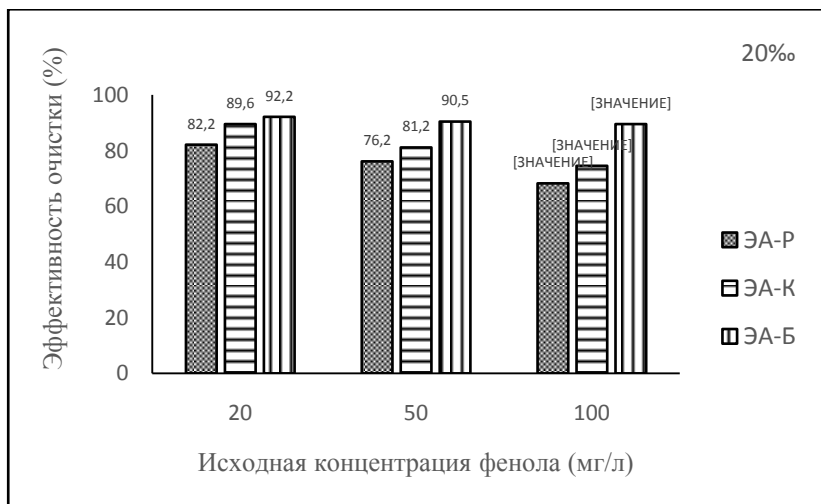


Рис. 4: Эффективность очистки минерализованных водных растворов от фенола при солёности 20‰.

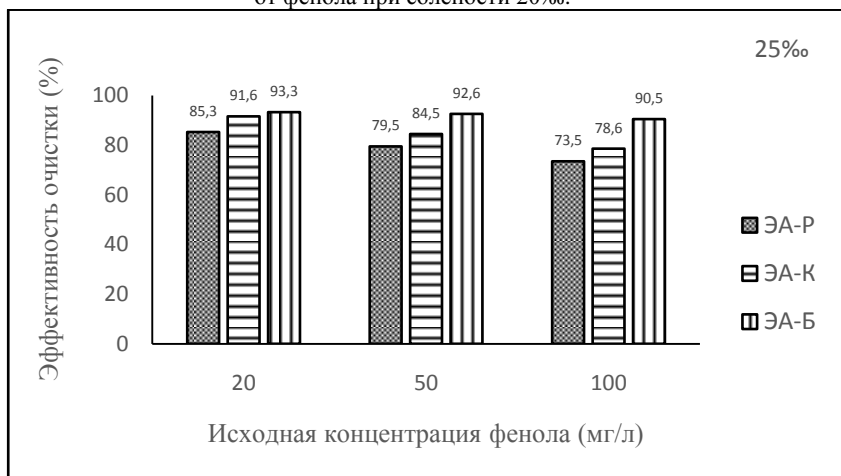


Рис. 5: Эффективность очистки минерализованных водных растворов от фенола при солёности 25‰.

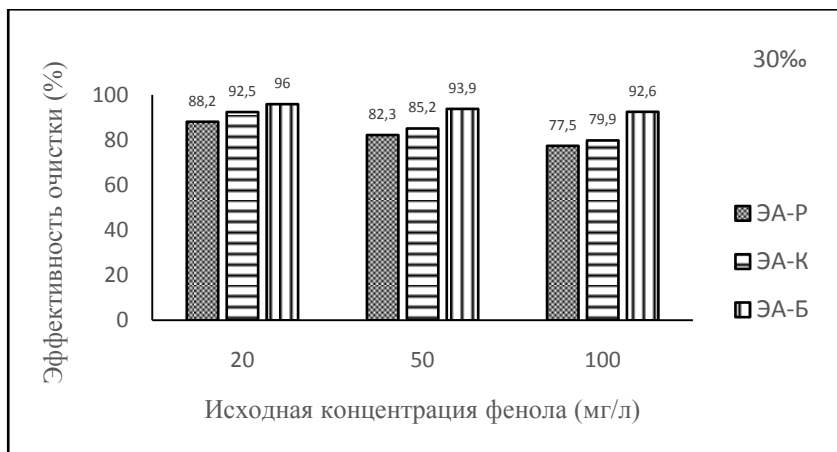


Рис. 6: Эффективность очистки минерализованных водных растворов от фенола при солёности 30‰.

Среди экспериментальных образцов, адсорбент, полученный из багассы сахарного тростника, проявляет наиболее высокую эффективность при очистке минерализованных вод. Эффективность очистки вод от фенола при использовании данного адсорбента составляет 97,5 – 99,5% при начальной концентрации фенола 20 мг/л; 90,3 – 98,1% при начальной концентрации фенола 50 мг/л и 88,1 – 97,5% при начальной концентрации фенола 100 мг/л.

При повышении концентрации хлорида натрия увеличивается эффективность очистки воды от фенола, эта закономерность справедлива для всех экспериментальных образцов. Причина этого явления заключается в растворенности фенола, которая уменьшается в соленых растворах. Эффективность очистки растворов от фенола при низких концентрациях загрязнителя выше, чем при высоких концентрациях, вне зависимости от солёности раствора.

В одинаковых условиях получения адсорбентов, эффективность материалов для очистки минерализованных вод от фенола увеличивает в ряду ЭА-Р < ЭА-К < ЭА-Б. Доказано, что адсорбенты из багассы эффективнее, чем адсорбент из шелухи кофе, который в свою очередь лучше, чем адсорбент из шелухи риса.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Многоотнажные растениеводческие могут быть утилизированы путем превращения в адсорбирующие материалы для очистки минерализованных вод от фенола.

2. Разработанные адсорбенты на основе отходов технических культур Вьетнама - риса, кофе и сахарного тростника могут быть применены для очистки минерализованной воды от фенола. Самой высокой эффективностью очистки обладает адсорбент из багассы сахарного тростника, самой низкой – адсорбента из рисовой шелухи.

### Библиографический список

1. Шишкин В.В., Кугук В.В., Краснова Т.А. и др. Изучение равновесной адсорбции хлорфенола на углеродных сорбентах // Известия вузов. Строительство. 2006. № 8. С. 62-64.

2. ГН 2.1.5.689-98. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Федеральные санитарные правила, нормы и гигиенические нормативы. Введ. 1998-04-03.

3. National technical regulation on drinking water quality QCVN 01:2009/BYT.

4. Кузьмина В.В., Тарлева А.Ф., Грачева Е.Л. Влияние различных концентраций фенола и его производных на активность пептидаз кишечника рыб // Биология внутренних вод. 2017. № 2. С. 104-111.

УДК 744.523

Нгуен Тхи Ким Тхоа, аспирант,

Гафаров, магистрант,

Шайхиев И.Г., д-р техн. наук, доц.

(Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, г. Казань, Россия)

### АДСОРБЦИЯ ИОНОВ $Zn(II)$ НА ОПИЛКАХ АЗАДИРАХТЫ ИНДИЙСКОЙ (*AZADIRACHTA INDICA*)

*Изучена адсорбция ионов меди нативными опилками абрикоса (*Prúnus armeniaca*). Получена изотерма сорбции ионов меди, которая обработана с помощью четырех мономолекулярных моделей адсорбции: Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича. Найдено, что изотерма сорбции ионов меди опилками дерева абрикоса наиболее адекватно описывается моделью Ленгмюра ( $R_2 = 0,9982$ ). Сделан вывод, что для увеличения максимальной сорбционной емкости  $Q_{max} = 5$  мг/г необходима обработка сорбционного материала различными способами.*

*Ключевые слова:* ионы  $Cu^{2+}$ , опилки древесины абрикоса, изотерма адсорбции.

Отходы деревопереработки, такие как опилки, щепа, являются перспективными реагентами для удаления различных поллютантов из водных сред [1]. Для каждого из регионов Земли типичными являются те или иные виды деревьев и кустарников. В частности, для средней

полосы России типичными являются виды деревьев, применение которых в качестве сорбционных материалов (СМ) описано в обзорах [2-7].

Для Юго-Востока Азии одним из типичных видов деревьев является дерево Ним или Азадирахта индийская (*Azadirachna indica*). Ним – дерево, достигающее высоты 15-20 м, а при благоприятных условиях может вырастать и до 40 м. Продолжительность жизни достигает 200 лет. При жарких и безводных условиях сбрасывает листья для того, чтобы не погибнуть от засухи. Крона обычно округлая или овальная, а ствол небольшой, не более 3,5 м. Выше начинается ветвление. Кора – от серой до красно-коричневой. Корневая система состоит из мощного стержневого корня, который тем длиннее, чем выше дерево, и многочисленных разветвлённых боковых корней. Непарноперистые листья 20-40 см, молодые листья имеют красноватую окраску.

Древесина нима грубая и плохо полируется. Она высоко ценится за свои инсектицидные свойства. Древесина используется для изготовления шкафов, особенно книжных, а также упаковочных ящиков из-за свойств репеллента. Стволы дерева также широко используются для изготовления столбов для строительства или ограждения, поскольку древесина устойчива к термитам. Древесина используется для изготовления тележек, сельскохозяйственных инструментов или даже мебели. Древесная масса очень богата танином и неорганическими солями кальция, калия и железа [8]. Естественно, при обработке древесины азадирахты индийской образуются опилки, которые необходимо утилизировать.

Как показал анализ литературных источников, наибольшее количество источников посвящено использованию биомассы листьев *Azadirachna indica* в качестве СМ для извлечения ионов тяжелых металлов, таких как  $\text{Cd}^{2+}$  [9],  $\text{Cr}^{6+}$  [10-12],  $\text{Cu}^{2+}$  [13, 14],  $\text{Ni}^{2+}$  [15],  $\text{Pb}^{2+}$  [16] из водных сред. Также показана возможность удаления из водных сред ионов  $\text{Cr}^{6+}$  [17],  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  [18] опилками дерева Ним. Сведения об использовании опилок азадирахты индийской для извлечения ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в литературных источниках не обнаружены.

В связи с вышеизложенным, исследовалась возможность использования опилок древесины дерева Ним в качестве СМ для извлечения ионов  $\text{Zn}^{2+}$  из модельных растворов.

Первоначально строилась изотерма адсорбции ионов  $\text{Zn}^{2+}$  опилками древесины абрикоса. В режиме статической адсорбции на модельных системах водных растворов сульфата цинка с начальными концентрациями ионов  $\text{Zn}^{2+}$  от 10 до 1500 мг/дм<sup>3</sup> изучены сорбционные свойства опилок *Azadirachna indica*.



В плоскодонные колбы объемом  $250 \text{ см}^3$  наливались растворы ионов меди с начальной концентрацией последних от 10 до  $2000 \text{ мг/дм}^3$  в объеме  $100 \text{ см}^3$ . Далее к модельным растворам присыпалось по 1 гр опилок *Azadirachna indica*. Перемешивание раствора производилось в течение 5-ти часов. По истечении названного промежутка времени СМ удалялся, а в фильтрате определялись остаточные значения концентрации ионов  $\text{Zn}^{2+}$ . По значениям начальных и равновесных концентраций определена сорбционная ёмкость материала по формуле 1.

$$A = (C_s - C_e) \cdot V / m \quad (1)$$

где  $A$  – сорбционная ёмкость (ммоль/г),  $C_s$  – начальная концентрация (ммоль/дм<sup>3</sup>),  $C_e$  – концентрация после сорбции (ммоль/дм<sup>3</sup>),  $V$  – объём раствора (дм<sup>3</sup>),  $m$  – масса СМ (г).

Определено, что максимальная сорбционная емкость по ионам  $\text{Zn}^{2+}$  невысока и составляет несколько более 8 мг/г. Для увеличения сорбционных показателей, опилки дерева Ним обрабатывались 1, 2 и 3 %-ными растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 5 часов при комнатной температуре. С использованием нативных и модифицированных опилок азадирахты построены изотермы адсорбции ионов  $\text{Zn}^{2+}$ , которые приведены на рис. 1.

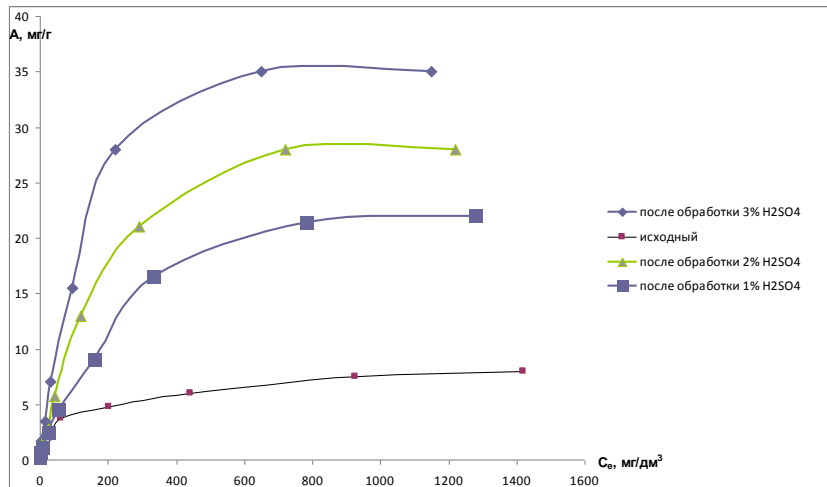


Рис. 1. Изотерма сорбции ионов  $\text{Zn(II)}$  нативными и модифицированными опилками дерева Ним.

Для определения механизма адсорбционного взаимодействия, полученная изотермы адсорбции обработаны с помощью четырех мономолекулярных моделей адсорбции: Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радushкевича согласно уравнений [19].

Ленгмюра	$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{K_L \cdot A_{\infty} \cdot C_e}$
Фрейндлиха	$\log A = \log K_F + n \log C_e$
Дубинина-Радushкевича	$\ln A = \ln A_{\infty} - \left(\frac{R \cdot T}{E}\right)^2 \cdot \left(\ln \frac{C_s}{C_e}\right)^2$
Темкина	$A = \frac{R \cdot T}{b_{TE}} \cdot \ln a_{TE} + \frac{R \cdot T}{b_{TE}} \cdot \ln C_e$

На рис. 2-5 представлены графики зависимости процессов сорбции ионов  $Zn^{2+}$  опилками азадирахты в координатах вышеназванных моделей. Как следует из приведенных на рис. 1 данных, с увеличением концентрации серной кислоты в растворе при обработке опилок, сорбционная емкость последних по ионам цинка повышается.

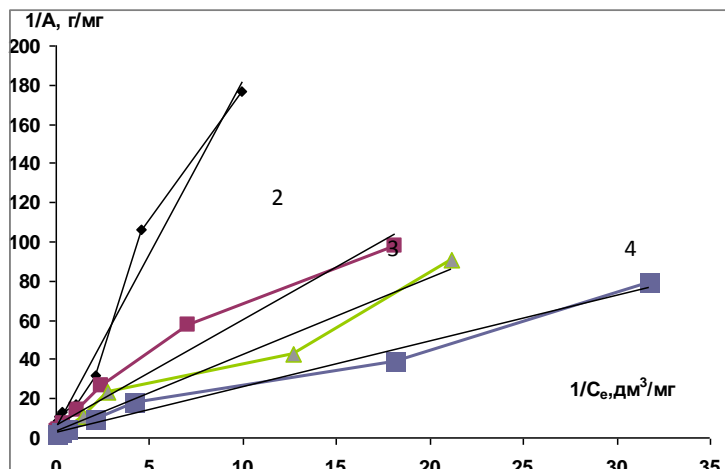


Рис. 2. График зависимости  $1/A = f(1/C_e)$  процесса адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  опилками *Azadirachna indica*: 1) нативными, обработанными растворами серной кислоты; 2) 1%-ными, 3) 2%-ными и 4) 3%-ными.

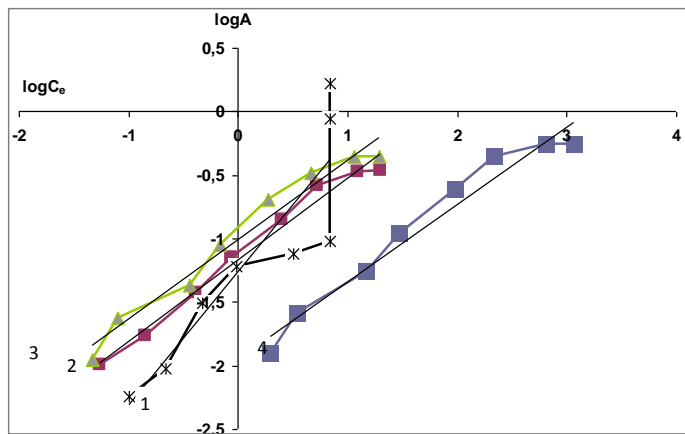


Рис. 3. График зависимости  $\ln A = f(e^2)$  процесса адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  опилками *Azadirachna indica*: 1) нативными, обработанными растворами серной кислоты: 2) 1%-ными, 3) 2%-ными и 4) 3%-ными.

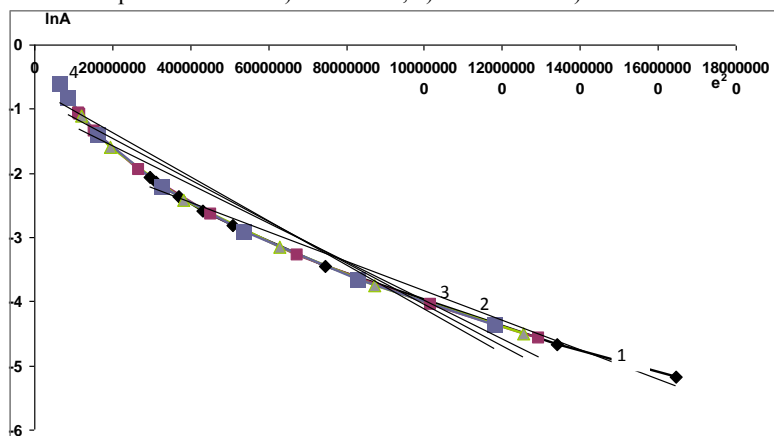


Рис.4. График зависимости  $A = f(\ln C_e)$  процесса адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  опилками *Azadirachna indica*: 1) нативными, обработанными растворами серной кислоты: 2) 1%-ными, 3) 2%-ными и 4) 3%-ными.

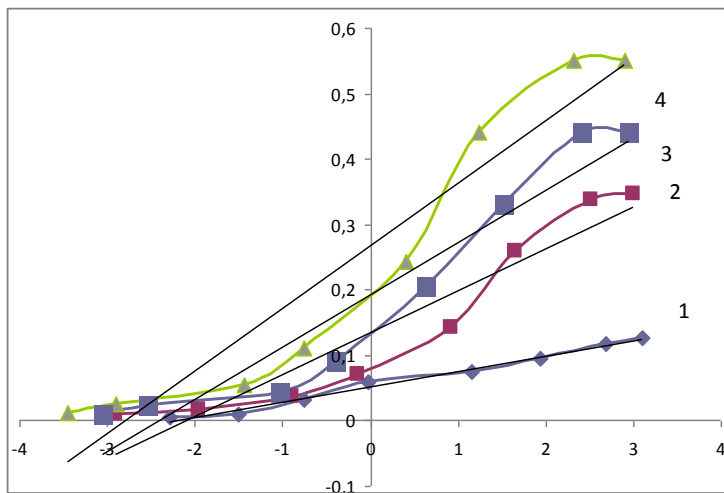


Рис. 5. График зависимости  $\ln A = f(e^2)$  процесса адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  опилками *Azadirachtaindica*: 1) нативными, обработанными растворами серной кислоты: 2) 1%-ными, 3) 2%-ными и 4) 3%-ными

Уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации приведены в табл. 1.

Таблица 1

Модели	исходный	1% $H_2SO_4$	2% $H_2SO_4$	3% $H_2SO_4$
Ленгмюра	$y = 17,729x + 6,0934$	$y = 5,3309x + 6,9277$	$y = 3,8766x + 3,624$	$y = 2,3249x + 2,7157$
	$R^2 = 0,9772$	$R^2 = 0,962$	$R^2 = 0,9653$	$R^2 = 0,9835$
Фрейндлиха	$y = 1,0473x - 1,2573$	$y = 0,64x - 1,1633$	$y = 0,6289x - 1,0038$	$y = 0,6124x - 1,9465$
	$R^2 = 0,7965$	$R^2 = 0,9835$	$R^2 = 0,9664$	$R^2 = 0,9631$
Дубинина-Радужкевича	$y = -2E-08x - 1,5451$	$y = -3E-08x - 0,9656$	$y = -3E-08x - 0,8121$	$y = -3E-08x - 0,6693$
	$R^2 = 0,9883$	$R^2 = 0,9684$	$R^2 = 0,961$	$R^2 = 0,9531$
Темкина	$y = 0,0233x + 0,0526$	$y = 0,0639x + 0,1349$	$y = 0,0796x + 0,1927$	$y = 0,096x + 0,2691$
	$R^2 = 0,9859$	$R^2 = 0,9047$	$R^2 = 0,9164$	$R^2 = 0,9203$

Как следует из приведенных в табл. 1 данных, изотерма адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  нативными опилками дерева Ним наиболее адекватно опи-

сывается моделью Дубинина-Радушкевича, т.е. наблюдается объемное заполнение микропор СМ сорбатом. Изотермы адсорбции ионов цинка опилками азадирахты, обработанными 1 и 2 %-ными растворами  $H_2SO_4$ , более точно описываются моделью Фрейндлиха, а опилками, модифицированными 3 %-ным раствором серной кислоты – моделью Ленгмюра.

Проведенными расчетами определено, что процессы адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  опилками *Azadirachta indica* относятся к процессам физической адсорбции, так как значения энергии адсорбции менее 8 кДж/моль, а значения энергии Гиббса менее 20 кДж/моль по модулю говорят о самопроизвольном протекании физической адсорбции.

Процесс сорбции ионов  $Zn^{2+}$  опилками относится к кинетической модели псевдо-второго порядка. Это показывает, что химическая реакция обмена лимитирует процесс сорбции. В этом случае предполагается, что реакция между сорбатом и функциональной группой сорбента является реакцией второго порядка и они взаимодействуют между собой в соотношении 1:1

### Библиографический список

1. 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.
2. Денисова Т.Р., Шайхиев И.Г. Использование компонентов лиственных деревьев средней полосы России в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред. Обзор // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 24. С. 145-158.
3. Шайхиев И.Г. Использование компонентов деревьев рода *Quercus* в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из воды. Обзор литературы // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 5. С. 151-160.
4. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 1. Сосновые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 4. С. 127-141.
5. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 2. Еловые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 5. С. 161-165.
6. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 3. Пихтовые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 6. С. 160-164.
7. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 4. Лиственничные // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 11. С. 199-202.

8. [https://www.greeninfo.ru/lekarstvennie-rasteniya/nim-lekarstvennoe-i-inoe-primenenie\\_art.html](https://www.greeninfo.ru/lekarstvennie-rasteniya/nim-lekarstvennoe-i-inoe-primenenie_art.html)
9. Krishna A.S. *Azadirachta indica (Neem) leaf powder as a biosorbent for removal of Cd(II) from aqueous medium* / A.S.Krishna, G. Bhattacharyya // *Journal of Hazardous Materials*. 2005. Vol. 125. № 1-3. P. 102-112.
10. Venkateswarlu P., Venkata Ratnam M., Subba Rao D., Venkateswara Rao M. Removal of chromium from an aqueous solution using *Azadirachta indica* (neem) leaf powder as an adsorbent // *International Journal of Physical Sciences*. 2007. Vol. 2. № 8. P. 188-195.
11. Sharma A., Bhattacharyya K.G. Adsorption of chromium (VI) on *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder // *Adsorption*. 2004. Vol. 10. P. 327-338.
12. Babu B.V., Gupta S. Adsorption of Cr(VI) using activated neem leaves: kinetic studies // *Adsorption*. 2008. Vol. 14. №1. P. 85–92.
13. Febriana N., Lesmana S.O., Soetaredjo F.E., Sunarso J., Ismadji S. Neem leaf utilization for copper ions removal from aqueous solution // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2010. Vol. 41. № 1. P. 111-114.
14. Sethu V. Biosorption of Cu(II) from wastewater using *Azadirachta indica* (neem leaves) / V. Sethu, J. Andresen, M. Cloke // *Journal of Environmental Research And Development*. 2009. Vol. 3. № 3. P. 614-620.
15. Alam M. Role of *Azadirachta indica* (neem) biomass in the removal of Ni(II) from aqueous solution / M. Alam, S. Rais, M. Aslam // *Desalination and Water treatment*. 2010. Vol. 21. № 1-3. P. 220-227.
16. Bhattacharyya K.G. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder / K.G. Bhattacharyya, A. Sharma // *Journal of Hazardous Materials*. 2004. Vol. 113. № 1-3. P. 97-109.
17. Vinodhini V., Das N. Relevant approach to assess the performance of sawdust as adsorbent of chromium (VI) ions from aqueous solutions // *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2010. Vol. 7. № (1). P. 85-92.
18. Rao P.S., Reddy R.V.N.S., Kalyani S., Krishnaiah A. Comparative sorption of copper and nickel from aqueous solutions by natural neem (*Azadirachta indica*) sawdust and acid treated sawdust // *Wood Science and Technology*. 2007. Vol. 41. № 5. P. 427-442.
19. Галимова Р.З., Шайхиев И.Г., Свергузова С.В. Обработка результатов исследования процесса адсорбции с использованием программного обеспечения Microsoft Excel: учебное пособие. Казань, Белгород: Изд-во БГТУ. 2017. 60 с.

Нгуен Тхи Ким Тхоа, аспирант,  
Шайхиев И.Г., д-р техн. наук, доц.,  
Галимова Р.З., канд. техн. наук, ассистент  
(Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, г. Казань, Россия)

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОПИЛОК АКАЦИИ УШКОВИДНОЙ (*ACACIAAURICULIFORMIS*) ПО ИОНАМ $\text{Cu(II)}$

Проведена обработка опилок акации ушковидной (*Acaciaauriculiformis*) малоконцентрированными (1-3 %) растворами ортофосфорной кислоты. Построены изотермы адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на модифицированных опилках и обсчитаны в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича. Определено, что изотерма адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  исходными опилками и обработанными 1 %-ным раствором фосфорной кислоты наиболее адекватно описывается моделью Ленгмюра, обработанных 2 % и 3 %-ными растворами  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – моделью Фрейндлиха. Найдено, что обработка опилок акации ушковидной малоконцентрированными растворами ортофосфорной кислоты приводит к увеличению сорбционной емкости по ионам  $\text{Cu}^{2+}$ .

Ключевые слова: акация ушковидная, опилки, ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , адсорбция, малоконцентрированные растворы  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , обработка, изотермы адсорбции, сорбционная емкость.

Опилки, образующиеся в процессе деревопереработки, являются ценным сорбционным материалом для извлечения поллютантов различного происхождения из водных сред [1, 2]. Определенный интерес представляют компоненты биомассы деревьев рода *Acacia*, которые насчитывают более 1250 видов, и произрастают, в основном, в тропических областях планеты [3, 4].

Ранее нами сообщалось об исследовании адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  компонентами (листья, измельченная кора и опилки) акации ушковидной (*Acaciaauriculiformis*) [5]. Определено, что названные компоненты акации имеют невысокую сорбционную емкость по ионам меди.

Повысить сорбционные характеристики компонентов древесной биомассы по ионам тяжелых металлов возможно обработкой различными химическими реагентами. Так, например, указывается, что обработка опилок *Acaciaauriculiformis* слабоконцентрированными растворами ортофосфорной кислоты способствует увеличению максимальной сорбционной емкости по ионам  $\text{Zn}^{2+}$  в несколько раз [6].

На основании вышеизложенного, исследовалось воздействие мало-концентрированных растворов ортофосфорной кислоты на опилки акации ушковидной с целью увеличения сорбционных характеристик последних по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ .

Для этого, нативные опилки *Acaciaauriculiformis* обрабатывались 1, 2 и 3 %-ными растворами  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при температуре 25 °С в течение 5 часов при постоянном перемешивании, затем сушились до постоянной массы при температуре 105 °С.

С использованием нативных и кислотообработанных опилок акации, первоначально строились изотермы адсорбции, которые приведены на рис. 1.

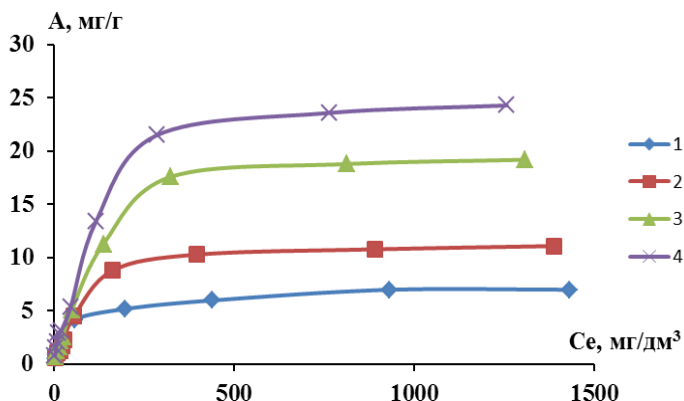


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ : 1 – немодифицированными и модифицированными опилками акации с помощью растворов фосфорной кислоты концентрацией: 2 – 1%, 3 – 2%, 4 – 3 % (масс).

Очевидно, что с увеличением концентрации фосфорной кислоты, сорбционная емкость по ионам  $\text{Cu}^{2+}$  повышается. Наибольшее значение сорбционной емкости  $A = 25$  мг/г достигается в случае использования в качестве сорбционного материала опилок *Acaciaauriculiformis*, обработанных 3 %-ным водным раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Полученные изотермы подвергались математической обработке с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радужкевича и Темкина и [7] согласно уравнений 1-4:

$$\text{Ленгмюра} \quad \frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{K_L \cdot A_{\infty} \cdot C_e} \quad (2)$$

$$\text{Фрейндлиха} \quad \log A = \log K_F + n \log C_e \quad (3)$$



Дубинина-  
Радушкевича

$$\ln A = \ln A_{\infty} - \left(\frac{R \cdot T}{E}\right)^2 \cdot \left(\ln \frac{C_s}{C_e}\right)^2 \quad (4)$$

Темкина

$$\ln A = \ln A_{\infty} - \left(\frac{R \cdot T}{E}\right)^2 \cdot \left(\ln \frac{C_s}{C_e}\right)^2 \quad (5)$$

Результаты обработки изотерм адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  опилками акации ушковидной в рамках вышеуказанных моделей представлены на рис. 2-5.

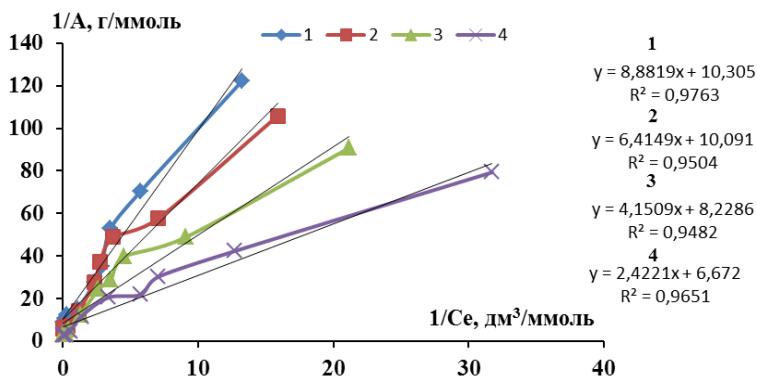


Рис. 2. Зависимость  $1/A = f(1/C_e)$  для процессов адсорбции ионов  $Cu^{2+}$  опилками *Acaciaauriculiformis*: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов фосфорной кислоты концентрацией: 2 – 1%, 3 – 2%, 4 – 3 % (масс).

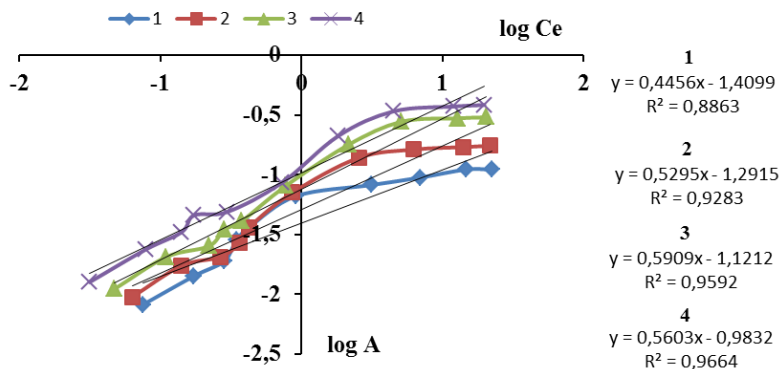


Рис. 3. Зависимость  $\log A = f(\log C_e)$  для процессов сорбции ионов  $Cu^{2+}$  опилками *Acaciaauriculiformis*: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов фосфорной кислоты концентрацией: 2 – 1%, 3 – 2%, 4 – 3 % (масс).

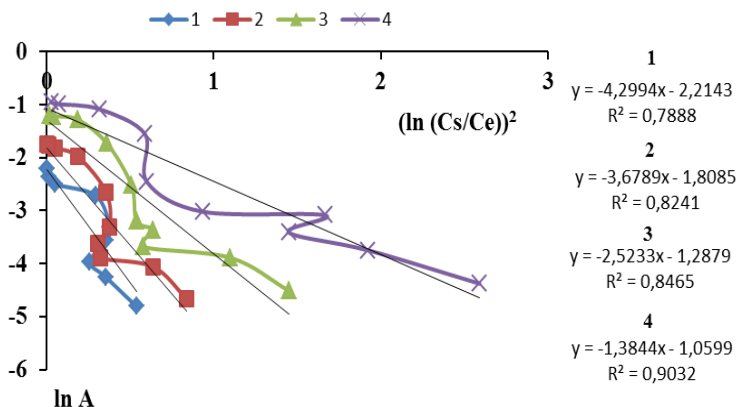


Рис. 4. Зависимость  $\ln A = f((\ln(Cs/Ce))^2)$  для процессов сорбции ионов  $Cu^{2+}$  опилками акации ушковой: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов фосфорной кислоты концентрацией: 2 – 1%, 3 – 2%, 4 – 3 % (масс).

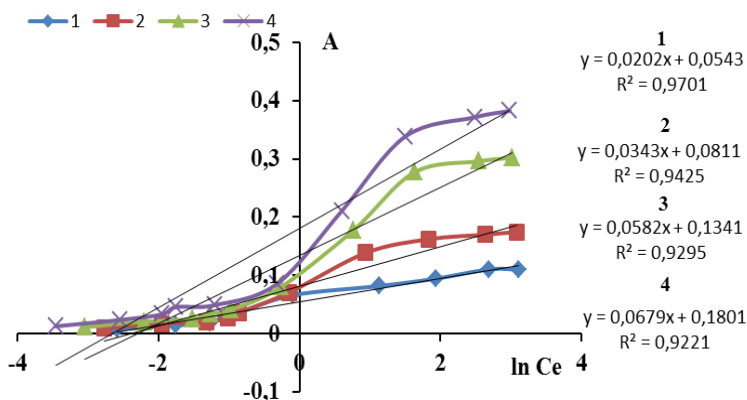


Рис. 5. Зависимость  $A = f(\ln Ce)$  для процессов сорбции ионов  $Cu^{2+}$  опилками *Acacia auriculiformis*: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов фосфорной кислоты концентрацией: 2 – 1%, 3 – 2%, 4 – 3 % (масс).

Как следует из приведенных графических зависимостей на рисунках 2-5, изотерма адсорбции ионов  $Cu^{2+}$  нативными опилками акации ушковой наиболее точно описывается моделью Ленгмюра ( $R^2 = 0,9763$ ), что указывает на то, что сорбция происходит на поверхности твердого тела, которая состоит из элементарных участков, каждый из

которых может адсорбировать только одну молекулу сорбата, не зависимо от того, заняты соседние участки или нет [5]. Изотерма адсорбции ионов меди опилками *Acaciaauriculiformis*, обработанных 1 %-ным раствором ортофосфорной кислоты также более адекватно описывается моделью Ленгмюра, а обработанных 2 и 3 %-ными растворами  $H_3PO_4$  – моделью Фрейндлиха, что свидетельствует о том, что процесс протекает на гетерогенной поверхности сорбционного материала. Учитывая тот факт, что адсорбционные центры по этим моделям обладают различными величинами энергии, то, в первую очередь, происходит заполнение активных адсорбционных положений с максимальной энергией.

На основании полученных уравнений сорбции и констант уравнений Ленгмюра ( $K_L$ ) определены энергия Гиббса процессов сорбции ионов  $Cu^{2+}$  нативными и модифицированными опилками акации, описывающие механизм процессов сорбции.

Вычисленные значения энергий сорбции (E) во всех случаях меньше 8 кДж/моль, что свидетельствует о протекании физической адсорбции. А отрицательные значения  $\Delta G$  в пределах от -6 до 0 кДж/моль соответствуют самопроизвольному протеканию физической адсорбции во всех случаях.

#### Библиографический список

1. Bulut Y., Tez Z. Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption // Journal of Environmental Sciences. 2007. Vol. 19. P. 160-166.
2. Sciban M., Klasnja M., Skrbic B. Modified hardwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water // Wood Science and Technology. 2006. Vol. 40. P. 217-227.
3. Шайхиев И.Г., Нгуен Т.К.Т., Шайхиева К.И. Использование компонентов деревьев рода *Acacia* для удаления поллютантов из природных и сточных вод. 1. Ионы тяжелых металлов // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 3. С. 171-179.
4. Шайхиев И.Г., Нгуен Т.К.Т., Шайхиева К.И. Использование компонентов деревьев рода *Acacia* для удаления поллютантов из природных и сточных вод. 2. Органические соединения // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 11. С. 153-155.
5. Нгуен Т.К.Т., Сидоровнина О.О., Замалиева Л.А., Мифтахова Ф.Р., Галимова Р.З., Шайхиев И.Г., Марвин О.Б. Исследование сорбции ионов меди компонентами *AcaciaAuriculiformis* // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 18. С. 159-162.
6. Мифтахова Ф.Р., Нгуен Т.К.Т., Галимова Р.З., Шайхиев И.Г. Влияние концентрации ортофосфорной кислоты при обработке опилок акации ушководной (*AcaciaAuriculiformis*) на сорбционные характеристики по ионам // Вестник технологического университета. 2019. Т. 22. № 2. С. 37-43.
7. Галимова Р.З., Шайхиев И.Г., Свергузова С.В. Обработка результатов

исследования процесса адсорбции с использованием программного обеспечения MicrosoftExcel: уч. пособие. Казань, Белгород: Изд-во БГТУ. 2017. 60 с.

УДК 544.723

Нгуен Тхи Ким Тхоа, аспирант,  
Шайхиев И.Г., д-р техн. наук, доц.,  
Мифтахова А.Р., магистрант,  
Галимова Р.З., канд. техн. наук, ассистент  
(КНИТУ, г. Казань, Россия)

## **ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ОПИЛОК АКАЦИИ УШКОВИДНОЙ (*ACACIAAURICULIFORMIS*) СЛАБОКОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ РАСТВОРАМИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА СОРБЦИОННУЮ ЕМКОСТЬ ПО ИОНАМ НИКЕЛЯ**

*Проведена обработка опилок акации ушковидной (*Acaciaauriculiformis*) слабоконцентрированными (1-3 %) растворами азотной кислоты. Построены изотермы адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  на модифицированных растворами кислот опилках и обчислены в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Дубинина-Радушкевича, Флори-Хаггинса, Гаркинса-Джура и Френкеля-Хеллси-Хилла. Определено, что изотерма адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  нативными опилками наиболее адекватно описывается моделью Ленгмюра, обработанных 1 % и 2 %-ными растворами  $HNO_3$  – моделью Фрейндлиха и Френкеля-Хеллси-Хилла, 3 %-ным раствором азотной кислоты – моделью Ленгмюра. Найдено, что обработка опилок акации ушковидной слабоконцентрированными растворами азотной кислоты приводит к увеличению сорбционной емкости по ионам  $Ni^{2+}$ .*

*Ключевые слова:* акация ушковидная, опилки, ионы  $Ni^{2+}$ , адсорбция, азотная кислота, обработка, изотермы адсорбции, сорбционная емкость

В процессе переработки древесной биомассы образуется большое количество разнообразных отходов (более 50 % от массы древесины – щепа, опилки, сучья и т.д.). Известно большое многообразие различных технологий переработки отходов деревопереработки в товары народного потребления и вторичные материальные ресурсы. В последнее время наметилось и успешно осуществляется еще одно направление в области использования отходов деревопереработки – использование последних в качестве реагентов для удаления различных загрязняющих веществ, в том числе и ионов тяжелых металлов, из природных и сточных вод.

В литературных источниках описано использование опилок различных пород деревьев в качестве сорбционных материалов для извлечения ионов тяжелых металлов из водных сред [1-15]. Анализ литературных источников выявил, что наибольшее количество публика-

ций посвящено изучению адсорбции ионов тяжелых металлов опилками деревьями родов *Quercus* [12], *Acacia* [16, 17], *Pinus* [6] и других.

Ранее сообщалось об исследовании адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  компонентами (листья, измельченная кора и опилки) акации ушковидной (*Acaciaauriculiformis*) [18]. Определено, что названные компоненты акации имеют невысокую сорбционную емкость по ионам меди.

В продолжении названных работ, исследовалась адсорбция ионов  $\text{Ni}^{2+}$  опилками *Acaciaauriculiformis*. Первоначально строилась изотерма адсорбции ионов никеля опилками акации ушковидной при 25 °С. Полученная изотерма приведена на рис. 1.

Полученная изотерма для определения механизма адсорбции обчислена с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Дубинина-Радushkevича, Флори-Хаггинса, Гаркинса-Джура и Френкеля-Хеллси-Хилла. Полученные в результате математической обработки уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации уравнений ( $R^2$ ) приведены в табл. 1.

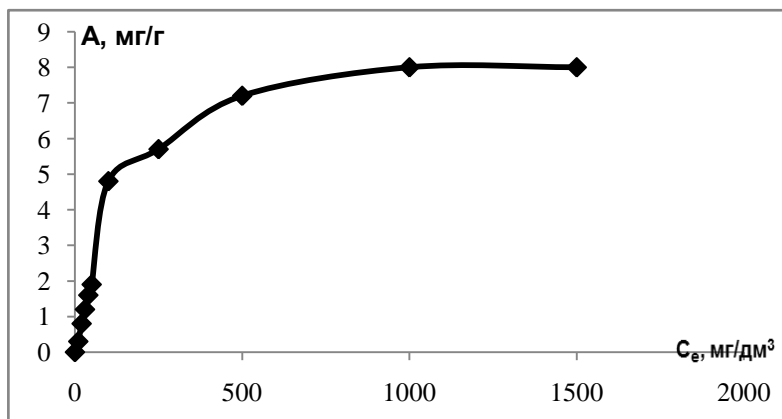


Рис. 1. Изотерма адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  нативными опилками акации ушковидной.

Как следует из приведенной на рис. 1 графической зависимости, максимальная сорбционная емкость опилок акации ушковидной составляет 8 мг/г. Для увеличения сорбционной емкости, проводилась обработка опилок слабokonцентрированными (1 %, 2 % и 3 %) растворами  $\text{HNO}_3$  в течение 5 часов при перемешивании. Построены изотермы адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  модифицированными опилками акации (рис. 2).

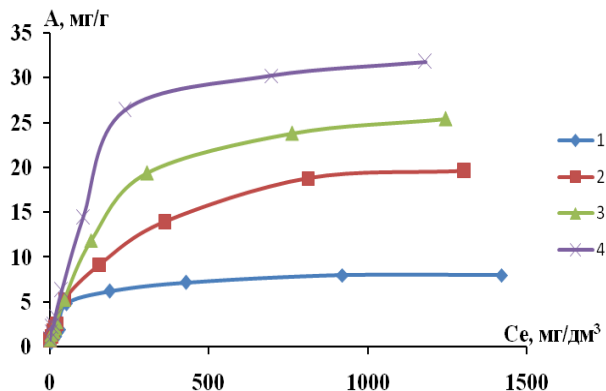


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$ : 1 – нативными опилками акации и модифицированными с помощью растворов азотной кислоты концентрацией: 2 – 1%, 3 – 2%, 4 – 3 % (масс).

Как следует из приведенных на рис. 2 изотерм адсорбции, с увеличением концентрации азотной кислоты при обработке опилок акации, сорбционная емкость последних по ионам  $\text{Ni}^{2+}$  возрастает. Полученные изотермы для определения механизма адсорбции обчисланы с использованием вышеуказанных моделей. Полученные в результате математической обработки уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации уравнений ( $R^2$ ) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения уравнений регрессии и коэффициентов аппроксимации ( $R^2$ ) изотермы адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  опилками акации ушковиной с использованием различных моделей

Модель	До модификации	1 % p-p $\text{HNO}_3$	2 % p-p $\text{HNO}_3$	3 % p-p $\text{HNO}_3$
Ленгмюра	$y = 9,53x + 10,06$ <b><math>R^2 = 0,951</math></b>	$y = 4,21x + 8,26$ $R^2 = 0,941$	$y = 2,37x + 10,11$ $R^2 = 0,862$	$y = 2,36x + 5,15$ $R^2 = 0,967$
Фрейндлиха	$y = 0,50x - 1,39$ $R^2 = 0,886$	$y = 0,58x - 1,14$ <b><math>R^2 = 0,978</math></b>	$y = 0,60x - 1,04$ <b><math>R^2 = 0,971</math></b>	$y = 0,61x - 0,90$ <b><math>R^2 = 0,968</math></b>
Дубинина - Радушкевича	$y = -4,44x - 2,17$ $R^2 = 0,572$	$y = -2,56x - 1,34$ $R^2 = 0,879$	$y = -1,36x - 1,49$ $R^2 = 0,658$	$y = -1,38x - 0,68$ $R^2 = 0,860$
Темкина	$y = 0,03x + 0,06$ $R^2 = 0,943$	$y = 0,06x + 0,13$ $R^2 = 0,939$	$y = 0,07x + 0,17$ $R^2 = 0,903$	$y = 0,09x + 0,24$ $R^2 = 0,912$

Флори- Хаггинса	$y = -9,95x - 2,58$ $R^2 = 0,893$	$y = -6,53x - 2,46$ $R^2 = 0,961$	$y = -4,82x - 2,19$ $R^2 = 0,863$	$y = -4,47x - 2,44$ $R^2 = 0,95$
Гаркинса- Джура	$y = -3485x + 2720$ $R^2 = 0,485$	$y = -1744x + 1205$ $R^2 = 0,498$	$y = -1380x + 893,6$ $R^2 = 0,570$	$y = -1163x + 655,8$ $R^2 = 0,43$
Френкеля- Хелси- Хилла	$y = 0,50x - 3,19$ $R^2 = 0,886$	$y = 0,58x - 2,61$ <b><math>R^2 = 0,978</math></b>	$y = 0,60x - 2,40$ <b><math>R^2 = 0,971</math></b>	$y = 0,61x - 2,06$ <b><math>R^2 = 0,968</math></b>

Как следует из приведенных в таблице 3.6 данных, процесс адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  нативными опилками акации наиболее точно описывается моделью Ленгмюра ( $R^2 = 0,951$ ), т.е. сорбция происходит на поверхности твердого тела, которая состоит из элементарных участков, каждый из которых может адсорбировать только одну молекулу сорбата, не зависимо от того, заняты соседние участки или нет [19]. Изотермы адсорбции ионов никеля опилками акации ушковидной, обработанными 1 %-ным, 2 %-ным и 3 %-ным раствором азотной кислоты лучше всего описываются моделями Фрейндлиха ( $R^2 = 0,978$ ,  $R^2 = 0,971$  и  $R^2 = 0,968$  соответственно) и Френкеля-Хелси-Хилла ( $R^2 = 0,978$ ,  $R^2 = 0,971$  и  $R^2 = 0,968$  соответственно), что свидетельствует о том, что процесс протекает на гетерогенной поверхности сорбционного материала. Учитывая тот факт, что адсорбционные центры по этим моделям обладают различными величинами энергии, то, в первую очередь, происходит заполнение активных адсорбционных положений с максимальной энергией.

Таким образом, проведенными исследованиями показано, что модификация малоконцентрированными растворами  $HNO_3$  опилок акации ушковидной способствует, как увеличению сорбционной емкости последних по отношению к ионам  $Ni^{2+}$ , так и изменению механизма сорбционного взаимодействия.

### Библиографический список

1. BulutY., TezZ. Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption // Journal of Environmental Sciences. 2007. Vol. 19. P. 160-166.
2. ScibanM., Klasnja M., SkrbicB. Modified hardwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water// Wood Science and Technology. 2006. Vol. 40. P. 217-227.

3. Semerjian L. Removal of heavy metals (Cu, Pb) from aqueous solutions using pine (*Pinus halepensis*) sawdust: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies / L. Semerjian // *Environmental Technology & Innovation*. 2018. Vol. 12. P. 91-103.

4. Шайхиев И.Г. Использование отходов деревопереработки в качестве реагентов для очистки сточных вод // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. № 12. С. 29-42.

5. Денисова Т.Р., Шайхиев И.Г. Использование компонентов лиственных деревьев средней полосы России в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред. Обзор // *Вестник технологического университета*. 2017. Т. 20. № 24. С. 145-158.

6. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 1. Сосновые // *Вестник технологического университета*. 2016. Т. 19. № 4. С. 127-141.

7. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 2. Еловые // *Вестник технологического университета*. 2016. Т. 19. № 5. С. 161-165.

8. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 3. Пихтовые // *Вестник технологического университета*. 2016. Т. 19. № 6. С. 160-164.

9. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 4. Лиственничные // *Вестник технологического университета*. 2016. Т. 19. № 11. С. 199-202.

10. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. 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.

11. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 6. Кипарисовые // *Вестник технологического университета*. 2016. Т. 19. № 22. С. 162-167.

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

13. Alhumaimess M.S. Synthesis of phosphorylated raw sawdust for the removal of toxic metal ions from aqueous medium: Adsorption mechanism for clean approach / M.S. Alhumaimess, I.H. Alsohaimi, A.A. Alqadami, M.M. Kamel // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2019. – vol. 89. - № 2. – P. 602-615.

14. Mahmood-ul-Hassan M., Yasin M., Yousra M., Ahmad R., Sarwar S. Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies of lead, chromium, and cadmium bio-adsorption from aqueous solution onto *Picea smithiana* sawdust // *Environmental Science and Pollution Research*. 2018. Vol. 25. № 13. P. 12570-12578.

15. Erwa I.Y., Ibrahim A.A. Removal of chromium (VI) ions from aqueous solution using wood sawdust as adsorbent // *Journal of Natural and Medical Sciences*. 2016. Vol. 17. № 2. P. 112-121.



16. Шайхиев И.Г., Нгуен Т.К.Т., Шайхиева К.И. Использование компонентов деревьев рода *Acacia* для удаления поллютантов из природных и сточных вод. 1. Ионы тяжелых металлов // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 3. С. 171-179.

17. Шайхиев И.Г., Нгуен Т.К.Т., Шайхиева К.И. Использование компонентов деревьев рода *Acacia* для удаления поллютантов из природных и сточных вод. 2. Органические соединения // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 11. С. 153-155.

18. Нгуен Т.К.Т., Сидоровнина О.О., Замалиева Л.А., Мифтахова Ф.Р., Галимова Р.З., Шайхиев И.Г., Марвин О.Б. Исследование сорбции ионов меди компонентами *AcaciaAuriculiformis*// Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 18. С. 159-162.

19. Галимова Р.З., Шайхиев И.Г., Свергузова С.В. Обработка результатов исследования процесса адсорбции с использованием программного обеспечения MicrosoftExcel: уч. пособие. Казань, Белгород:Изд-о БГТУ. 2017. 60 с.

**УДК 544.723**

**Нгуен Тхи Ким Тхоа, аспирант,  
Шайхиев И.Г., д-р техн. наук, доц.,  
Дряхлов В.О., канд. техн. наук, доц.**

*(Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, г. Казань, Россия)*

## **ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ СОРБЦИОННЫМ И ИОНООБМЕННЫМ МЕТОДАМИ**

*Исследована очистка промышленных гальваностокосов, образующихся на ООО «Тхиен Ми», г. Винь Фук (Вьетнам) с использованием сорбционных и ионообменных технологий. В качестве сорбционного материала использованы опилки акации ушковидной, модифицированные предварительно 3 %-ным раствором серной кислоты. Доочистка сточных вод гальванического производства от ионов меди, никеля и цинка проводилась с использованием ионообменной смолы «Lewatit». Определено, что двухступенчатая система очистки гальваностокосов позволяет удалить ионы тяжелых металлов до концентраций гораздо ниже установленных норм.*

*Ключевые слова: ионы тяжелых металлов, гальванические сточные воды, адсорбция, ионный обмен.*

В гальванических производствах образуется большое количество весьма токсичных сточных вод, содержащих в своем составе ионы тяжелых металлов (ИТМ) в различных концентрациях. Естественно, такие стоки не могут быть сброшены на биологическую очистку или в природные водоемы без предварительного удаления ИТМ.

Основным способом извлечения ИТМ из гальваностокков является реагентный метод, заключающийся в обработке сточных вод гальванических производств различными реагентами с целью перевода ИТМ в нерастворимые в воде соединения. Особенно часто для очистки гальваностокков применяют 5-10 %-ные суспензии гидроксида кальция. Недостатком реагентного метода является образование большого количества гальваношлама, необходимость реагентного хозяйства, последующая нейтрализация очищенных стоков, постоянное обновление реагентной базы и т.д.

Весьма перспективным для удаления различных поллютантов из сточных вод, особенно небольшого объема, является использование сорбционного способа. Однако, данный метод ограничивается использованием дорогостоящих активных углей и необходимостью их регенерации.

В настоящее время весьма интенсивно в качестве сорбционных материалов исследуются различные отходы от переработки сельскохозяйственного и древесного сырья. Особый интерес в качестве сорбционных материалов вызывают отходы деревопереработки.

В литературных источниках описано использование опилок различных пород деревьев в качестве сорбционных материалов для извлечения ИТМ из водных сред [1-15]. Анализ литературных источников выявил, что наибольшее количество публикаций посвящено изучению адсорбции ИТМ опилками деревьями родов *Quercus* [2], *Acacia* [10, 11], *Pinus* [3] и других.

Ранее сообщалось об исследовании адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  компонентами (листья, измельченная кора и опилки) акации ушкovidной (*Acacia auriculiformis*) [12-14]. Определено, что названные компоненты акации имеют невысокую сорбционную емкость по ИТМ. Увеличить последнюю возможно обработкой опилок 3 %-ным водным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

На ООО «Тхиен Ми», г. Винь Фук, специализирующемся на выпуске бытовой электротехники и мототехники, применяется стандартный метод очистки с использованием суспензии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

На основании вышеизложенного, проводились испытания очистки гальваностокков названного производства сорбционным способом с использованием в качестве сорбционного материала опилок акации ушкovidной, обработанных 3 %-ным раствором серной кислоты в течение 5 часов. Проведенными анализами выявлено, что сточные воды гальванического производства на момент проведения экспериментов имели содержание ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  398 мг/дм<sup>3</sup>, 2,2 мг/дм<sup>3</sup> и 99,78 мг/дм<sup>3</sup> соответственно. Дозировка опилок составила 20 г/дм<sup>3</sup>,

температура – 35 °С. Время адсорбционного взаимодействия опилок акации с сорбатами – 3 ч.

По истечении указанного периода времени, сорбционный материал удалялся, высушивался, а в сточной жидкости определялось содержание ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , которые составили – 2,03 мг/дм<sup>3</sup>, 0,4 мг/дм<sup>3</sup> и менее 0,02 мг/дм<sup>3</sup> соответственно. Таким образом, эффективность удаления ИТМ составила 99 %, 81 % и 99,9 % соответственно.

Однако, по ионам  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  остаточные значения содержания ионов металлов превышают таковые для сброса в природные водоемы. В этой связи в последующем проводилась доочистка гальваносточков после сорбционной очистки с использованием ионообменной смолы, в качестве которой исследовалась таковая марки «Lewatit». Для этого через 0,1 кг ионообменной смолы, помещенной в стеклянную трубку, пропусклось 5 дм<sup>3</sup> очищаемого стока. Анализ очищенного гальваностока после ионообменной очистки показал, что содержание ИТМ весьма мало и в несколько раз ниже требуемых показателей. Данное обстоятельство позволило рекомендовать для очистки гальванических сточных вод двухстадийную очистку – адсорбционную и ионообменную.

### Библиографический список

1. BulutY., TezZ. Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption // Journal of Environmental Sciences. 2007. Vol. 19. P. 160-166.
2. ScibanM., Klasnja M., Skrbic B. Modified hardwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water// Wood Science and Technology. 2006. Vol. 40. P. 217-227.
3. Semerjian L. Removal of heavy metals (Cu, Pb) from aqueous solutions using pine (*Pinus halepensis*)sawdust: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies // Environmental Technology & Innovation. 2018.Vol. 12. P. 91-103.
4. Шайхиев И.Г. Использование отходов деревопереработки в качестве реагентов для очистки сточных вод // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. № 12. С. 29-42.
5. Денисова Т.Р., Шайхиев И.Г. Использование компонентов листовых деревьев средней полосы России в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред. Обзор литературы// Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 24. С. 145-158.
6. Шайхиев И.Г. Использование компонентов деревьев рода *Quercus* в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из воды. Обзор литературы // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 5. С. 151-160.
7. AlhumaimessM.S., Alsohaimi I.H., Alqadami A.A., Kamel M.M. Synthesis of phosphorylated raw sawdust for the removal of toxic metal ions from aqueous medium: Adsorption mechanism for clean approach// Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2019. Vol. 89. № 2. P. 602-615.
8. Mahmood-ul-HassanM., Yasin M., Youssa M., Ahmad R., Sarwar S. Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies of lead, chromium, and cadmium bio-adsorption from aqueous solution onto *Picea smithianas*sawdust // Environmental Science and Pollution Research. 2018. Vol. 25. № 13. P. 12570-12578.

9. Erwa I.Y., Ibrahim A.A. Removal of chromium (VI) ions from aqueous solution using wood sawdust as adsorbent // Journal of Natural and Medical Sciences. 2016. Vol. 17. № 2. P. 112-121.
10. Шайхиев И.Г., Нгуен Т.К.Т., Шайхиева К.И. Использование компонентов деревьев рода *Acacia* для удаления поллютантов из природных и сточных вод. 1. Ионы тяжелых металлов // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 3. С. 171-179.
11. Шайхиев И.Г., Нгуен Т.К.Т., Шайхиева К.И. Использование компонентов деревьев рода *Acacia* для удаления поллютантов из природных и сточных вод. 2. Органические соединения // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 11. С. 153-155.
12. Нгуен Т.К.Т., Сидоровнина О.О., Замалиева Л.А., Мифтахова Ф.Р., Галимова Р.З., Шайхиев И.Г., Марвин О.Б. Исследование сорбции ионов меди компонентами *Acacia auriculiformis* // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 18. С. 159-162.
13. Мифтахова Ф.Р., Нгуен Т.К.Т., Галимова Р.З., Шайхиев И.Г. Влияние концентрации ортофосфорной кислоты при обработке опилок акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) на сорбционные характеристики по ионам // Вестник технологического университета. 2019. Т. 22. № 2. С. 37-43.
14. Denisova T.R., Sippel I.Ya., Shaikhiev I.G., Nguyen T.K.T., Galimova R.Z. Investigation of nickel ions adsorption by *Acacia auriculiformis* components // International Journal of Green Pharmacy. 2018. Vol. 12. № 4. S895-S899.

**УДК 628.31**

**Николаева Л.А., д-р техн.наук, проф.,  
Айкенова Н.Е., аспирант  
(КТЭУ, г. Казань, РФ)**

## **ОЧИСТКА ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

*В данной работе рассмотрена возможность адсорбционной очистки промышленных сточных вод нефтеперерабатывающих производств от фенолов отходами производства. Предложено использовать для очистки сточных вод карбонатный шлам химводоподготовки природной воды, являющийся много-тоннажным отходом энергетики.*

*Ключевые слова: адсорбция, адсорбент, карбонатный шлам, сточные воды, фенолы, доочистка сточных вод, промышленная экология.*

Предприятия нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности являются крупными потребителями природной воды. Вода используется для технологических операций, приготовления растворов, необходимых для выработки продукции, нагревания и охлаждения, промывки технологического оборудования. В сточных водах этих предприятий содержится широкий спектр растворенных в воде органических веществ, в том числе нефтепродуктов и фенолов. При отсутствии на предприятиях очистки сточных вод возрастает антропо-

генная нагрузка на окружающую среду, связанная с характером промышленной деятельности предприятия.

Традиционно используемые технологические схемы очистки сточных вод к настоящему времени морально и физически устарели, и не обеспечивают высокие требования к качеству воды, поэтому усовершенствование технологий очистки сточных вод от фенола с использованием эффективных комплексных решений, позволяющих достичь нормальных требований к качеству очищаемой воды при всей совокупности сопутствующих фенолу загрязнений, является актуальной и имеет научное и практическое значение.

В статье предлагается адсорбционная технология очистки сточных нефтесодержащих вод ТОО «Актобе нефтепереработка» многотоннажным отходом энергетики - шламом химводоподготовки, образующимся при известковании и коагуляции на стадии предварительной очистки сырой воды.

Шлам ХВП – отход, который образуется на водоподготовительной установке тепловых электрических станций. Экспериментальные исследования проводились с карбонатным шламом Казанской ТЭЦ-1 (влажность-3%). Высушенный шлам представляет собой мелкодисперсный порошок от светло-желтого до бурого цвета. В процессе исследования использовали фракцию с размером частиц 0,09-0,05 мм рентгенографический качественно-фазовый анализ шлама на дифрактометре P8 ADVANCE фирмы Bruker показал следующий химический состав: кальция  $\text{CaCO}_3$ -73%, брусит  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  - 8%, портланд  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - 1%, кварц  $\text{SiO}_2$  – 0,4%, остальные прочие вещества – 17,6%.

В работе [1] карбонатный шлам рассматривают как сорбционный материал для очистки сточных вод (СВ) промышленных предприятий от ИТМ.

В статье рассмотрена принципиальная возможность очистки сточных вод от фенолов сорбционным материалом, разработанным на основе шлама ХВП. В ранних работах [2] определены технические характеристики и адсорбционная емкость материала по эмульгированным и растворенным нефтепродуктам нефти Шийского месторождения.

Влагоемкость шлама ХВП-57%, что подтверждает его высокую гидрофильность и плохую смачиваемость неполярными соединениями. Поэтому для увеличения адсорбционной емкости и смачиваемости неполярными соединениями, на основе мелкодисперсного шлама разработан и исследован гидрофобный гранулированный сорбционный материал.

В качестве гидрофобизатора была выбрана жидкость «Силор»– продукт химической деструкции кремнийорганических вулканизатов в тетраэтоксилане при наличии раствора щелочи, которая по своему химическому составу подобна кремнийорганическим гидрофобизирующим жидкостям.

В качестве связующего использовалось жидкое натриевое стекло. После термообработки формируются гранулы с диаметром частиц 0,5-2,5 мм посредством окатывания. Для выбора оптимальных условий изготовления гранул материала проведены исследования зависимости суммарного объема пор и удельной поверхности от температуры обработки гранул шлама. Максимальное значение суммарного объема пор и удельной поверхности достигается при температуре – 700<sup>0</sup>С. Определение удельной поверхности гранул материала проводилось с помощью порометра «Сорби-М» путем сравнения объемов газа – азота (адсорбат), сорбируемого гранулами стандартным сорбентом – силикагелем.

Таким образом, получен гранулированный гидрофобный сорбционный материал: термообработанный при 700<sup>0</sup>С в течение 60 мин, гранулы диаметром от 0,5 до 2,5 мм, при соотношении 1:2 со связующим жидким натриевым стеклом, пропитанный 5% - водной эмульсией «Силор», высушенные до постоянной массы. Определены технологические характеристики полученных гранул материала (табл. 1)

*Таблица 1*

Технологическая характеристика «ГрСМ»

Характеристика	Значение
Размер частиц, мм	0,5-2,5
Насыпная плотность, $\rho_n$ , кг/м <sup>3</sup>	670
Влажность, %	2,5
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	64,9
Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,84
Водопоглощение, %	1,2
Адсорбционная емкость по йоду, %	7
Адсорбционная емкость по метилену голубому, %	20

Для определения сорбционной способности гранул материала построена изотерма адсорбции по отношению к фенолу (рис.1).

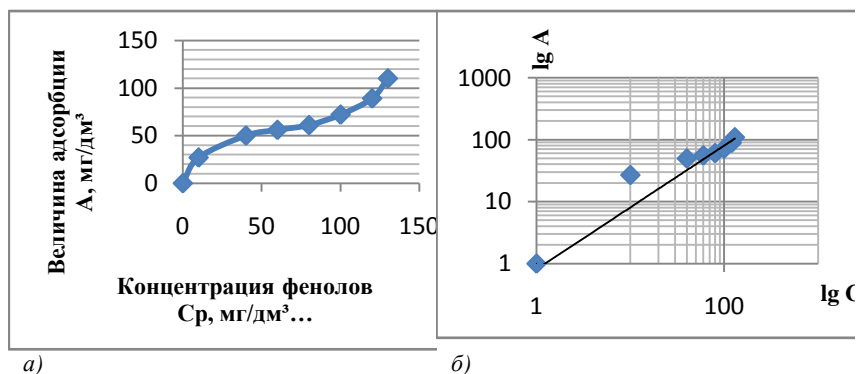


Рис. 1. Изотерма адсорбции фенола ГрСМ (а) и ее вид в логарифмических координатах (б).

Изотерма адсорбции относится по V типу по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ), подобный S-тип изотермы обычно встречается в присутствии микро и мезопор, и описывается уравнением Фрейндлиха:  $A=0,28C^{0,75}$ .

Для определения времени достижения адсорбционного равновесия исследована кинетика процесса адсорбции фенола гранулами материала из модельных растворов, с некоторой концентрацией ( $C_{\text{исх}} = 100 \text{ mg/dm}^3$ ). Время контакта гранул с модельным раствором 0,33; 0,66; 1; 2; 4; 5; 7 часов. Установлено, что адсорбционное равновесие наступает через 3 часа контакта адсорбента с адсорбатом.

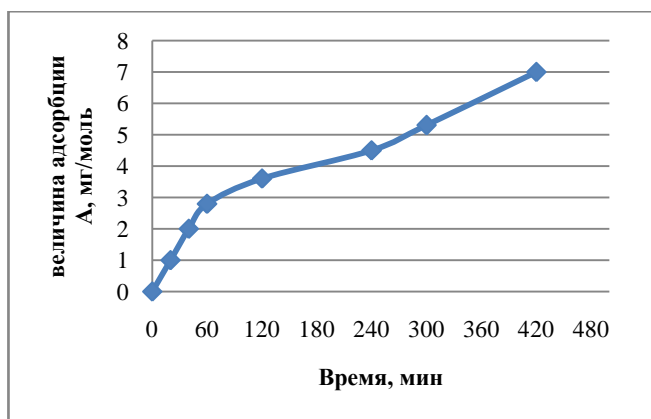


Рис. 2. Кинетическая кривая адсорбции фенола ГрСМ.

Для производственных процессов наибольшее значение имеет адсорбция органических примесей в динамических условиях. Процесс адсорбции фенола исследовали с помощью гранулированного ГрСМ (фракции 0,5-2,5 мм) на лабораторной установке, которая представляет собой фильтровальную стеклянную колонку диаметром 2,5 см. Концентрация фенола в модельном растворе -  $1,5 \text{ мг/дм}^3$ , является средней на входе в адсорбционный фильтр в системе очистки сточных вод. Высота слоя загрузки составляет – 20 см, масса – 54,38 г, скорость фильтрования – 3,5 м/ч. Проскок фиксируется при концентрации –  $0,001 \text{ мг/дм}^3$ . На рисунке 3 представлена выходная кривая адсорбции фенола в динамических условиях. В ходе эксперимента определена динамическая сорбционная емкость (ДСЕ), полная сорбционная емкость (ПСЕ) «ГрСМ». Результат представлен в табл. 2.

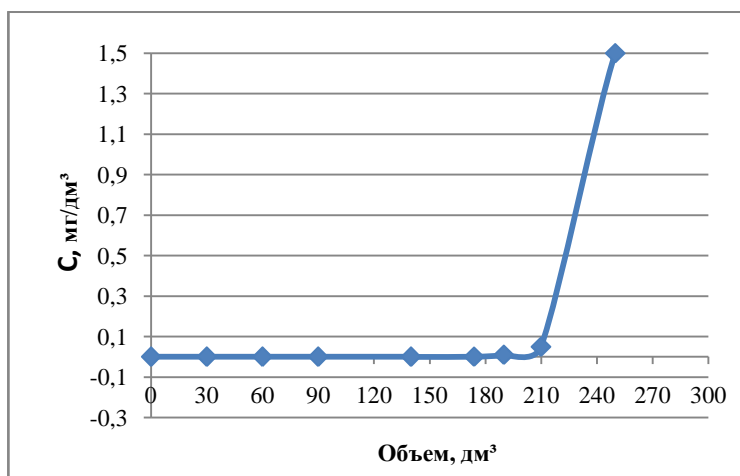


Рис. 3. Выходная кривая адсорбции фенола ГрСМ в динамических условиях.

Таблица 2

Значение динамической сорбционной емкости и полной сорбционной емкости ГрСМ

Показатель мг/г	Значение	Объем пропущенной воды, дм³
ДСЕ	4,8	174,5
ПСЕ	6,9	250,4



По уравнению Шилова рассчитано время  $\tau$  и коэффициент  $K$  защитного действия слоя ГрСМ:  $\tau = 95,2$  ч;  $K = 612,6$  ч/м.

В данной работе определены сорбционные способности гранул материала ГрСМ, построена изотерма адсорбции по отношению к фенолу, построена адсорбционная кривая исследования кинетических процессов адсорбции фенолов, построена кривая адсорбции фенола ГрСМ в динамических условиях.

### **Библиографический список.**

1. Лупейко Т.Г., Баян Е.М., Горбунова М.О. Исследование техногенного карбонатосодержащего отхода для очистки водных растворов от ионов никеля (II) // Журнал прикладной химии, 2004. 1.77. №2. С.87-91
2. Николаева Л.А., Голубчиков М.А. Очистка производственных сточных вод от нефтепродуктов модифицированными сорбционными материалами на основе карбонатного шлама // Водоснабжение и санитарная техника. 2016. №11. С. 50-57

**УДК 628.16.067.1**

**Николаева Л.А., д-р техн. наук, проф.,  
Хамитова Э.Г., студент  
(ФГБОУ ВО КГЭУ, г. Казань, Россия)**

## **ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИМ КОНЦЕНТРАТОМ КАРБОНАТНЫМ ШЛАМОМ**

*В статье предлагается адсорбционная технология очистки солевых сточных вод и концентрата установок обратного осмоса от сульфатов и хлоридов многотоннажным отходом энергетики – шламом химводоподготовки, образующимся на стадии предварительной очистки сточных вод. Получены кривые адсорбции сульфатов и хлоридов гранулированным сорбционным материалом в динамических условиях. По уравнению Шилова рассчитали время и коэффициент защитного действия слоя загрузки при адсорбционной очистке от сульфат- и хлорид-ионов. Предложена принципиальная технологическая схема пилотной установки очистки сточных вод и концентрата обратноосмотической установки на ПАО «Нижнекамскнефтехим». Рассчитаны экономический и предотвращенный экологические ущербы при внедрении данной технологии.*

*Ключевые слова: адсорбционная технология; обратный осмос; уравнение Шилова; динамические условия, гранулированный сорбционный материал, шлам химводоподготовки.*

На ряде промышленных предприятий возникает проблема переработки солевых сточных вод после химического обессоливания и об-

ратного осмоса. Существующие в настоящее время технологии их очистки являются весьма громоздкими, с высокими капитальными, энергетическими и эксплуатационными затратами. В табл. 1 представлен характерный состав усреднённого стока химического обессоливания.

Реагентная обработка как наиболее распространенный метод обработки сточных вод не обеспечивает достижение значений солесодержания для возврата воды в производство. На большинстве крупных промышленных предприятий все химически загрязненные стоки, не только гальванических и травильных участков, но и стоки термических отделений, котельных, цехов механообработки и др. производств также направляются на станции нейтрализации. Это приводит к образованию больших объемов сильно засоленных сточных вод с повышенной жесткостью и минерализацией до 15г/л, что делает невозможным не только их возврат в оборотный цикл, но и сброс в городской коллектор.

Таблица 1

Качество сточных вод химического обессоливания:

S (солесодержание) исходной воды - 5 мг-экв/дм<sup>3</sup>,  
собственные нужды -10%, удельный расход реагента 2 мг-экв/мг-экв

[1]

Наименование	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Солесодержание	pH
Содержание, мг/дм <sup>3</sup>	20	10	103	3	120	10	9100	9

В статье предлагается адсорбционная технология очистки солевых сточных вод и концентрата установок обратного осмоса от сульфатов и хлоридов многотоннажным отходом энергетики – шламом химводоподготовки, образующимся на стадии предварительной очистки сырой воды.

Шлам химводоподготовки (ХВП) – отход, который образуется при известковании и коагуляции на водоподготовительных установках ТЭС.

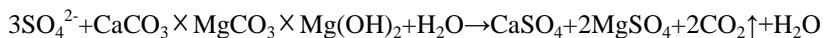
Экспериментальные исследования проводились с карбонатным шламом Казанской ТЭЦ-1 (влажностью - 3%). Высушенный шлам представляет собой мелкодисперсный порошок от светло - желтого до бурого цвета. Рентгенографический качественный фазовый анализ шлама на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker показал сле-

дующий химический состав: кальцит  $\text{CaCO}_3$  – 73%, брусит  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  – 8%, портландит  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  <1%, кварц  $\text{SiO}_2$  – 0,4%, остальные прочие вещества – 17,6%.

В ранних работах [2] карбонатный шлам рассматривается как сорбционный материал для очистки сточных вод промышленных предприятий от ионов тяжелых металлов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

В данной статье рассматривается принципиальная возможность очистки засоленной сточной воды и обратного осмотического концентрата от сульфат- и хлорид-ионов карбонатным шламом ХВП. Ранее экспериментально была определена адсорбционная ёмкость шлама по отношению к этим анионам, были построены изотермы адсорбции сульфат- и хлорид-ионов, также было показано влияние pH на адсорбцию сульфат- и хлорид-анионов [3].

Изотермы адсорбции по сульфат и хлорид-ионам относятся к Н-типу по классификации Смита и описывают протекание хемосорбции. Высокие значения величин энтальпии адсорбции можно трактовать образованием прочной связи между сульфат-, хлорид-анионами и функциональными группами шлама. Такое образование прочных связей объясняется протеканием следующей химической реакции:



В практике очистки обессоленных сточных вод на промышленных предприятиях используют ионообменные фильтры с гранулированной загрузкой. Адсорбция в динамических условиях имеет большие технологические, эксплуатационные и экономические преимущества по сравнению с адсорбцией в статических условиях. Адсорбция в динамических условиях позволяет более полно использовать ёмкость сорбента. Поэтому на основе мелкодисперсного шлама разработан гранулированный сорбционный материал.

Для получения гранул мелкодисперсный шлам с размерами частиц от 0,01 до 0,09 мм смешивается с жидким натриевым стеклом при массовом и объёмном соотношении 2:1, соответственно. Это соотношение подобрано экспериментальным путём. При меньшем соотношении происходит неполное пропитывание шлама жидким натриевым стеклом, при последующем обжиге гранулы осыпаются; при большем соотношении происходит перерасход связующего. Далее смесь доводится до однородной массы, окатывание происходит вручную, образовавшиеся гранулы выдерживаются в печи при температуре 400°C в течение 3 часов. Далее проводится охлаждение до комнатной температуры в эксикаторе. Гранулы имеют размер 0,5-2,5 мм, прочность на истирание – 78%, обладают средней гидрофильностью.

Технологические характеристики полученного гранулированного сорбционного материала («ГСМ»): адсорбционная ёмкость по сульфатам – 130 мг/г, по хлоридам – 116 мг/г, суммарный объём пор – 0,592 см<sup>3</sup>/г, удельная поверхность – 46,2 м<sup>2</sup>/г.

Для производственных процессов наибольшее значение имеет адсорбция загрязняющих примесей в динамических условиях. Процесс динамической адсорбции сульфатов и хлоридов гидрофобным сорбционным материалом фракцией 0,5-2,5 мм изучался на лабораторной установке, которая представляет собой фильтровальную стеклянную колонку диаметром 2,5 см. Концентрация модельных растворов Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaCl – 300 мг/дм<sup>3</sup>.

Высота слоя загрузки составляет – 20 см, масса адсорбционного материала 54,38 г, скорость фильтрования – 3,5 м/ч.

Через загрузку «ГСМ» пропускаются равные объёмы модельных растворов порциями по 1 дм<sup>3</sup>. Проскок «сульфатов» фиксируется на уровне – 20 мг/дм<sup>3</sup>, который появляется в фильтрате при пропускании 120,6 дм<sup>3</sup> раствора. Полное насыщение «ГСМ» происходит при пропускании – 162,3 дм<sup>3</sup> раствора.

На рис. 1 получена выходная кривая адсорбции сульфатов гранулированным сорбционным материалом в динамических условиях.

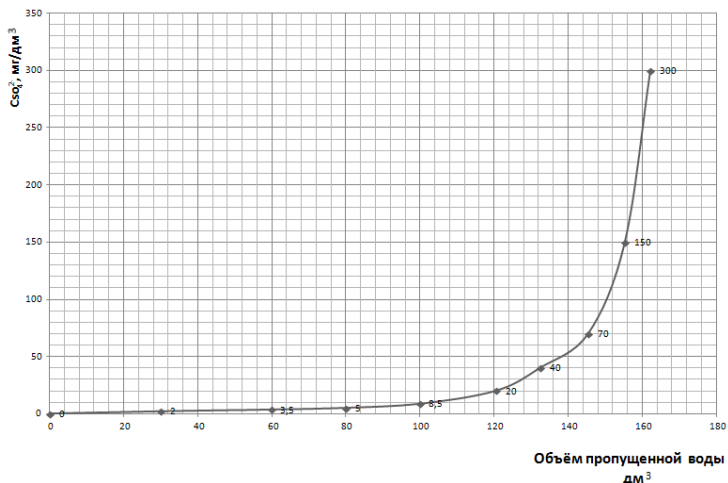


Рис. 1. Кривая адсорбции сульфат - анионов «ГСМ» в динамических условиях.

Процесс хемосорбции прекращали, когда концентрация сульфатов в фильтрате достигалась значений исходной концентрации на входе в

фильтр. Рассчитаны значения динамической и полной обменной ёмкости (ДОЕ, ПОЕ) (табл.2).

Таблица 2

Динамическая и полная обменная ёмкость «ГСМ» по отношению к сульфат – анионам

Показатель	Значение, мг/г	Объём пропускания воды, дм <sup>3</sup>
ДОЕ	665,3	120,6
ПОЕ	895,4	162,3

Аналогичный эксперимент проводился с модельным раствором NaCl, только проскок по хлорид - ионам фиксировался на уровне – 10 мг/дм<sup>3</sup> и появлялся при пропускании – 240,4 дм<sup>3</sup> смеси. Полное насыщение «ГСМ» в процессе хемосорбции при пропускании - 292,3 дм<sup>3</sup> прекращали, когда концентрация хлорид - ионов достигалась значений исходной концентрации на входе в фильтр.

На рис. 2 получена выходная кривая адсорбции хлоридов гранулированным сорбционным материалом в динамических условиях.

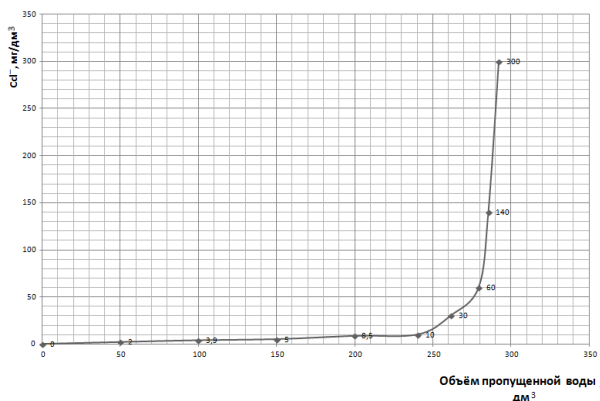


Рис. 2. Кривая адсорбции хлорид - анионов «ГСМ» в динамических условиях.

Рассчитаны значения динамической и полной обменной ёмкости (ДОЕ, ПОЕ) (табл.3).

Таблица 3

Динамическая и полная обменная ёмкость «ГСМ» по отношению к  
хлорид – ионам

Показатель	Значение, мг/г	Объём пропускания воды, дм <sup>3</sup>
ДОЕ	1326,2	240,4
ПОЕ	1612,5	292,3

По уравнению Шилова [4] рассчитано время и коэффициент защитного действия слоя загрузки при адсорбционной очистке от сульфат- и хлорид- ионов в динамических условиях: для сульфат – анионов:  $\tau=69,2$  ч,  $K=354,8$  ч/м; для хлорид – анионов:  $\tau=130,4$  ч,  $K=707,3$  ч/м

$$\tau = K \cdot L - \tau_0, \dots\dots\dots (1)$$

$\tau$  - время защитного действия слоя, ч;  $K$  - коэффициент защитного действия слоя, ч/м;  $L$  – высота слоя, м;  $\tau_0$  – потеря внешнего защитного действия слоя, ч

«ГСМ» не привносит вторичного загрязнения водным раствором. С этой целью определены показатели качества фильтрата при пропускании воды через загрузку «ГСМ», которые соответствуют нормам ПДК веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (СанПин 2.1.4.10749-01) (табл. 4).

Таблица 4

Показатели качества фильтрата при пропускании различных объёмов  
воды в динамических условиях через «ГСМ»

Объём пропу- щенной воды, дм <sup>3</sup>	$J_{общ}^*$ мг - экв/дм <sup>3</sup> $\left( ПДК \leq 7 \frac{мг - экв}{дм^3} \right)$	$\Sigma_{общ}^*$ $\frac{мг - экв}{дм^3}$	$Fe_{общ}^*$ мг/дм <sup>3</sup> $\left( ПДК < 0,3 \frac{мг}{дм^3} \right)$	Кремний, мг/дм <sup>3</sup> $\left( ПДК \leq 10 \frac{мг}{дм^3} \right)$
Исходная вода	2,21	1,51	0,16	0,31
0,2	2,22	5,87	1,72	1,25
0,4	2,22	4,11	0,92	1,25
0,6	2,21	1,22	0,28	1,21
1,0	2,21	1,11	0,16	1,21
10,1	2,22	1,12	0,15	0,8

Проведено биотестирование водной вытяжки «ГСМ» на острую токсичность для рыб *Poeciliareticulate* Pet. и ракообразных *Paphnia magna* Str. Полученные результаты подтверждают, что «ГСМ» относится к V классу опасности для окружающей среды.

Выводы:

Таким образом, проведено исследование адсорбционных процессов очистки обратным осмотическим концентратом от сульфат- и хлорид-ионов карбонатным шламом в статических и динамических условиях.

### Библиографический список

1. Пещерова О.В., Попов Н.С. Способ повышения энергоэффективности обратноосмотической установки, используемый в процессах обессоливания воды. // Успехи в химии и химической технологии. 2014, Т. 28, №4 (153), С. 86-90.
2. Лупейко Т.Г., Баян Е.М., Горбунова М.О. Исследование техногенного карбонатосодержащего отхода для очистки водных растворов от ионов никеля (II) // Журнал прикладной химии. 2004, Т. 77, №1. С. 87-91.
3. Николаева Л.А. Бородай Е.Н., Голубчиков М.А. Сорбционные свойства шлама осветлителей при очистке сточных вод электростанций от нефтепродуктов // Известия ВУЗов. Проблемы энергетики. 2011. №1-2. С. 132-137.
4. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2006. 569 с.

УДК 504.4.066 (1/9)

<sup>1</sup>Ольшанская Л.Н., д-р хим.наук, проф.,

<sup>2</sup>Политаева Н.А., д-р техн.наук, проф.,

<sup>1</sup>Арефьева О.А., канд.биол.наук, доц.

(! - СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, Россия;

2 - ПУ имени Петра Великого, г. С-Петербург, Россия)

### БИОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД РЯСКОЙ БЕЗ И ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

*Изучено извлечение меди и кадмия из сточных вод методом фиторемедиации без и при действии постоянного параллельного магнитного поля (ППМП) напряженностью 4 кА/м с помощью высшего водного растения ряски малой *Letmatipor*. Удаление катионов меди происходило постепенно с более низкими скоростями, чем кадмия без и при действии ППМП. Для Сдн 5 сутки наблюдалось предельное накопление и сброс в раствор, без поля это происходило на 12 18 день.*

*Ключевые слова: фиторемедиация, ряска, тяжелые металлы, медь, кадмий, постоянное магнитное поле, инверсионная хроновольтамперометрия, цитоплазмоллиз*

Применяемые в настоящее время методы очистки сточных вод от различных загрязнений, в том числе от тяжелых металлов (физические, физико-химические, электрохимические и биологические), зачастую сопряжены с необходимостью применения различных реагентов, что приводит к образованию новых минеральных или органических загрязнений. Кроме этого, они не могут обеспечить эффективную очистку воды от широкого спектра простых и сложных органических веществ; требуют больших капиталовложений; способствуют возникновению нежелательных побочных эффектов. Вместе с тем известна способность растений к накоплению, утилизации и трансформации тяжелых металлов [1], что делает их незаменимыми в процессе самоочищения водоемов и почв. Процесс очистки воды с использованием высших водных растений (ВВР) называют «фиторемедиацией» - это самый экологичный и дешевый способ очистки и обеззараживания воды, не требующий энергетических затрат, сложного оборудования, химических реактивов. Затраты на фиторемедиацию обычно не превышают ~ 20 % от стоимости альтернативных технологий [2]. Процесс фиторемедиации на сегодняшний день применяется достаточно широко, однако многие авторы просто констатируют сам факт снижения загрязнений при контакте сточной воды с ВВР. На наш взгляд следует более подробно изучить влияние различных физических воздействий (магнитные, электрические поля; инфракрасное, ультрафиолетовое излучения и др.) на изменение состояния растений и процессы очистки вод, протекающие с их участием.

Действие магнитного поля (МП) на поведение растений процесс малоизученный, и исследования в этом направлении могут уточнить механизм действия МП. В [3-5] проведены исследования по влиянию постоянного магнитного поля на движение протоплазмы растительных клеток и на сами клетки. Установлено [4], что в перпендикулярном магнитном поле движение протоплазмы и рост клеток ускоряется, а в сильном параллельном поле замедляется на 15-20 %. Реакция усиления роста сохраняется при увеличении напряженности поля до 60 э, но при 4000 и 12000 э она уже проявляется как фактор, тормозящий процесс роста [6]. Результаты воздействия слабого (20 э) постоянного магнитного поля на движение протоплазмы позволили установить существенное действие поля такой силы на движение протоплазмы [4]. Работы Савостина по действию постоянного магнитного поля на движение протоплазмы и рост растений оказались тем материалом, который в зна-



чительной степени помог проверить и далее развивать его идеи. На данном этапе установлено, что воздействие магнитного поля может проявляться либо как стимулятор, либо как замедлитель развития клеток и корневой системы растений. При этом на ход этих процессов оказывает влияние не только сила, но и напряженность и направление магнитного поля [3 - 5]. Действие МП на растения, на их физиологические функции, может проявляться либо как результат влияния на генетический аппарат, например через деление клетки, либо как результат непосредственного вмешательства в обмен веществ [7].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния воздействия постоянного параллельного магнитного поля напряженностью 4 кА/м (50 э) на эффективность процессов извлечения тяжелых металлов (Cd, Cu) из сточных вод с помощью высшего водного растения (ВВР) – ряски малой *Lemna minor*.

### *Экспериментальные данные*

Объектами исследования в работе служили сульфатные модельные растворы содержащие различные концентрации катионов тяжелых металлов: (5 и 1 мг/дм<sup>3</sup>  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ). В качестве фитосорбента использовали ВВР – ряску малую (рис.1), районированную в Саратовской области.



Рис. 1. Ряска малая *Lemna minor*.

Ряску в весенне-осенний период брали из речных или озерных экосистем. В лабораторных условиях ряску выдерживали и выращивали в воде, содержащей все необходимые питательные ингредиенты, взятой из аэротенка Энгельских канализационных очистных сооружений.

Все методы анализа следовых количеств, и, в частности, используемые нами электрохимические инверсионные методы предъявляют

жесткие требования к чистоте используемой посуды и реактивов. Посуду тщательно промывали высококачественной дистиллированной водой и перед измерением несколько раз приводили в контакт с исследуемым раствором для достижения равновесного состояния. Необходимо помнить, что концентрация разбавленных растворов неустойчива: значительная часть исследуемого вещества может быть адсорбирована стенками ячейки и частицами примесей, что может привести к образованию коллоидов. При электрохимических инверсионных определениях использовали метод сравнения, поэтому адсорбционный и другие эффекты, неодинаковые в анализируемом растворе сравнения, могли вызвать значительные погрешности определения [8].

Анализ растворов на содержание ионов тяжелых металлов проводили методом инверсионной хроновольтамперометрии с использованием роботизированного комплекса «Экспертиза ВА – 2D» с электродом «3 в 1» (Москва, РФ). Было исследовано влияние длительности выдержки растений в сульфатных растворах меди и кадмия без воздействия магнитного поля (МП) и при наложении постоянного параллельного МП (4 кА/м или 50 э) на эффективность процесса извлечения тяжелых металлов из сточных вод. Все исследования проведены при комнатной температуре  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Растения одинакового срока вызревания и одинаковой массы (20 г) высаживали в модельные растворы и после их выдержки в течение определенного времени (т.ч.: 1, 24, 120, 144, 288, 432, 576, 720) проводили измерение остаточных концентраций ионов тяжелых металлов (ИТМ) в растворе. Определение концентраций проводили с использованием метода добавок стандартного раствора исследуемого металла.

Полученные нами данные по извлечению ТМ из сульфатных растворов с использованием ряски в качестве сорбента без воздействия ПМП представлены в табл. 1. Установлено, что наибольшее изменение исходной концентрации, что соответствует наибольшей скорости извлечения тяжелых металлов, наблюдается в начальный период (через час и в течение суток) пребывания растения в модельных растворах.

С течением времени скорости извлечения металлов ряской выравниваются.

В процессе эксперимента нами впервые получены результаты, свидетельствующие о предельном накоплении, а точнее о сбросе ионов тяжелых металлов растениями в раствор по истечении определенного времени для каждого металла.

*Таблица 1*

Изменение массовой концентрации ИТМ ( $C_{Me}$ ) в растворе и скорости их извлечения ( $V$ ) ряской в зависимости от времени пребывания ( $\tau$ ) растения в растворах без воздействия ПМП

$\tau$ , ч (сутки)	$Cu^{2+}$				$Cd^{2+}$			
	$C$ мг/л	$V$ мг/ч	$C$ мг/л	$V$ мг/ч	$C$ мг/л	$V$ мг/ч	$C$ мг/л	$V$ мг/ч
0	5,00	-	1,00	-	5,00	-	1,00	-
1	4,21	0,790	0,84	0,060	2,83	2,17	0,87	0,130
24(1)	3,78	0,051	0,42	0,024	2,62	0,099	0,42	0,024
120(5)	3,62	0,012	0,40	0,005	2,07	0,024	0,08	0,008
144(6)	3,51	0,010	0,37	0,004	1,98	0,021	0,04	0,007
288(12)	2,69	0,008	0,29	0,0025	1,15	0,013	0,05	+0,003
432(18)	2,02	0,007	0,15	0,0002	3,24	+0,004	0,62	+0,0009
576(24)	1,59	0,006	0,11	0,0002	3,71	+0,002	0,83	+0,0002
720(30)	1,30	0,005	0,05	0,0001	4,31	+0,001	0,92	+0,0001

Так, после выдержки растений в течение первых 18 дней, концентрация ионов  $Cd^{2+}$  в растворе постепенно уменьшалась, а по истечении 18 суток наблюдался обратный привнос кадмия в раствор, что свидетельствует о сбросе ряской избыточной токсичной дозы кадмия из фитомассы растения обратно в раствор. В случае меди в течение всего времени эксперимента (30 дней) выброса избыточного количества металла не наблюдалось.

В период сброса растениями накопленной избыточной концентрации ИТМ наблюдалось изменение их внешнего вида. У ряски активно прогрессировал процесс деградации структуры растительного материала, происходило проникновение воды в фитомассу, изменялся окрас растения от ярко зеленого, в исходном состоянии, на бурый цвет, в период угнетения. При дальнейшей выдержке растения в растворе оно погибало.

При уменьшении концентрации катионов металлов в пять раз до 1 мг/л процессы удаления меди и кадмия в целом аналогичны вышеописанным (табл.1). Как и в случае высококонцентрированных растворов (5 мг/л), в растворах с концентрацией ИТМ 1 мг/л наиболее высокая скорость удаления металлов из растворов достигалась в течение первых пяти часов. Скорость извлечения меди и кадмия снизилась в 2-5 и более раз. Отличием является то, что сброс кадмия наблюдался на неделю раньше - на 12 сутки.

При изучении воздействия магнитного поля установлено, что процесс извлечения ИТМ отличается от процесса, протекающего без участия магнитного поля (табл.2). Удаление катионов меди и кадмия из сульфатных растворов их солей также протекает наиболее эффективно в начальный период времени 1...5 часов. Достаточно высокая скорость удаления металлов достигается до ~ 5 суток.

Таблица 2

Изменение массовой концентрации ионов тяжелых металлов ( $C_{Me}$ ) и скорости их удаления ( $V$ ), в зависимости от времени пребывания ( $\tau$ ) ВВР ряски в растворах различных концентраций под действием постоянного параллельного магнитного поля напряженностью 4 кА/м

$\tau$ , ч (сутки)	$Cu^{2+}$				$Cd^{2+}$			
	C, мг/л	V, мг/ч	C, мг/л	V, мг/ч	C, мг/л	V, мг/ч	C, мг/л	V, мг/ч
0	5,00	-	1,00	-	5,00	-	1,00	-
1	4,23	0,770	0,84	0,160	4,48	0,520	0,99	0,010
3	4,11	0,297	0,71	0,097	3,62	0,462	0,93	0,023
5	3,97	0,057	0,63	0,074	3,28	0,344	0,71	0,058
24(1)	3,83	0,049	0,48	0,022	2,64	0,092	0,58	0,018
120(5)	3,74	0,011	0,39	0,005	3,49	0,013	0,67	0,003
144 (6)	3,52	0,010	0,35	0,0045	3,67	0,009	0,71	0,0028
288(12)	2,69	0,008	0,29	0,0025	3,79	0,004	0,76	0,0008
432(18)	2,34	0,006	0,15	0,0020	3,95	0,002	0,80	0,0004
576(24)	1,69	0,0057	0,11	0,0016	4,02	0,0016	0,81	0,0003
720(30)	1,31	0,0051	0,05	0,0013	4,68	0,0004	0,89	0,0002

Получено, что наибольшее изменение исходной концентрации растворов при извлечении металлов ряской отмечено для кадмия. Удаление катионов меди происходит с более низкими скоростями, чем кадмия. Обнаружено, что примерно через 120 часов наблюдался обратный сброс кадмия в объем раствора, то есть предельное накопление ТМ в растении достигалось на 5 сутки, в то время как без воздействия магнитного поля - в значительно более поздние сроки на ~ 12 ... 18 сутки. Для меди, как и без воздействия МП в течение всего периода исследования (30 суток) происходило закономерное уменьшение концентрации металла в растворе, и, соответственно, увеличение накопления  $Cu^{2+}$  фитомассой растения.

Механизм сорбции растением токсикантов осуществляется посредством движения растворенных веществ через ионопроводящую клетку растений под действием градиента химического потенциала и возникающей на клеточной мембране разности электрических потенциалов.

Таким образом, растения с их сложной системой используются как своего рода накопительные биоэлектрохимические системы для сорбции водорастворимых форм тяжелых металлов. Проведенные исследования показали, что размеры катиона или атома изучаемых металлов и их электрические характеристики (например, величина стандартного электродного потенциала) [9] не играют определяющей роли и влияния на процесс фиторемедиации. Однако, известно, что кадмий активнее других металлов вытесняет (замещает) кальций в живых клетках и тканях. Известно также, что кадмий изменяет активность большого числа ферментов, вовлеченных в метаболизм нуклеиновых кислот, окислительно-восстановительные реакции и транспорт электронов [10].

Механизм воздействия ПМП может быть объяснен следующим образом. Наложение магнитного поля способствует повышению проницаемости клеточной мембраны, усиливает поток катионов в клетку из раствора, и, соответственно, сокращает время извлечения ИТМ фитомассой растения, в сравнении с процессами, протекающими без наложения магнитного поля. Было установлено, что при воздействии ПМП изменение внешнего вида растения также наблюдалось в более ранние сроки. Так уже по истечении 3...5 дней в результате цитоплазмолиза появились признаки нежизнеспособности растения: блеклость, загнивание, желтоватый окрас, что указывает на изменение структуры клетки. Примерно на 24 ... 30 сутки растение погибало.

Таким образом, параллельное магнитное поле напряженностью 4 кА/М (50 э) оказало положительное воздействие на процессы извлечения ионов тяжелых металлов из сульфатных растворов их солей ряской *Lemnaminor*.

### **Выводы**

1. Наиболее высокая скорость извлечения ИТМ в воде достигается в начальный период пребывания растения ряска *Lemnaminor* в растворах.

2. Скорость и степень удаления металлов не одинаковы и зависят от природы и концентрации извлекаемого металла. Ряска обладает свойствами избирательного, селективного извлечения металлов. В сульфатных растворах концентрации 1 мг/л ряска способна к наибольшему накоплению меди в течение первых часов, и далее кадмия.

3. Установлено, что в случае извлечения меди из растворов концентрацией как 1 так и 5 мг/л обратного выброса металла в раствор не наблюдалось. При исходной концентрации 5 мг/л для кадмия сброс его достигался на 18 сутки, а при концентрации 1 мг/л на 12 день. В связи с этим рекомендуется изъятие ряски и высадку новых растений производить по истечении 12...18 дней; прежде чем начнется процесс отторжения растением ИТМ.

4. Воздействие параллельного магнитного поля напряженностью 4 кА/м (50 э) оказало положительное влияние на процесс фиторемедиации. Исследования в этом направлении необходимо продолжить.

### **Библиографический список**

1. Salt D.E., Blaylock M. Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants // *Biotechnology*. 1995. Vol. 13. № 15. p. 64 – 70.
2. Ольшанская Л.Н., Собгайда Н.А., Русских М.Л. и др. Фиторемедиационные энергосберегающие технологии в решении проблем загрязнения гидросферы // *Инноватика и экспертиза*. 2012. № 2 (9). С. 166-172.
3. Холодов Ю.А. О механизме биологического действия постоянного магнитного поля / Под ред. Ю.А.Холодова. М.: Наука, 1971. 215 с.
4. Савостин П. В. Магнитно-физиологические эффекты у растений // *Труды Московского дома ученых*. 1937. Вып. 1. С. 111- 121.
5. Ольшанская Л.Н., Собгайда Н.А., Стоянов А.В. Воздействие магнитного поля на процессы извлечения тяжелых металлов ряской // *Известия ВУЗов «Химия и химическая технология»*. 2010. Т.53. № 9. С. 87-91.
6. Савостин П.В. Исследование поведения ротирующей растительной плазмы в постоянном магнитном поле // *Томск: Изв. Томского гос. ун-та*. 1928. Т. 79. Вып. 4. С.207 - 231.
7. Холодов Ю.А. Магнетизм в биологии. М.: Наука, 1970. 96 с.
8. Кальвода Р., Зыка Я., Штулик К. и др. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды. М.: Химия, 1990. 240 с.
9. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.
10. Jacobsen K.B., Turner J.E. The interaction of cadmium and certain other metal ions with proteins and nucleic acids // *Toxicology*. 1980. V.16. P. 1-37.

**УДК 628.3**

**Орлов Д.В., студент,  
Степанова С.В., канд. техн. наук, доц.**

## **ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ОТ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (II) АЛЬТЕРНАТИВНЫМ РЕАГЕНТОМ, ПОЛУЧЕННЫМ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ЗЕРЕН ЯЧМЕНЯ**

*Получены данные о способности альтернативного реагента, представляющим собой сточные воды производства целлюлозы из плодовых оболочек зерен ячменя методом натронной варки к извлечению из сточных вод производства органического синтеза ионов железа.*

*Ключевые слова: модельные воды, ионы железа, очистка сточных вод, плодовые оболочки зерен ячменя, производственные сточные воды, щелочной реагент, флокулянт, ХПК.*

Вода – основа всей органической жизни, без которой невозможно ни существование человека, ни развития человечества в целом. Роль воды для жизни на Земле неоспорима. Однако, основным источником её загрязнения остаются промышленные предприятия, теплоэлектростанции, транспорт и др. Недостаточно очищенные сточные воды – основная причина загрязнения водоёмов [1].

Плохо очищенные сточные воды поступают в природные водоемы, где тяжелые металлы накапливаются в воде и донных отложениях, становясь, таким образом, источником вторичного загрязнения. Так же не исключено, что источником загрязнения воды могут быть водопроводные трубы, ведь при прохождении через них вода вступает в реакцию с металлом и вызывает коррозию, что приводит к различным негативным последствиям.

Самым распространенным элементом среди тяжёлых металлов, находящихся в сточных водах, является железо. Последующее попадание неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод, содержащих, в частности, ионы Fe(II), приводит к негативному воздействию на водные биообъекты.

Для удаления этих веществ из сточных вод, в настоящее время наиболее распространенными являются химические методы очистки, сущность которых заключается в переводе растворимых в воде веществ в нерастворимые при добавлении различных реагентов с последующим отделением их от воды в виде осадков, которые затем удаляют отстаиванием, флотацией, фильтрацией и другими способами [2].

Однако недостатком реагентного способа является дороговизна, обусловленная высокой стоимостью реагентов и необходимость постоянного дозирования последних. В этой связи, определенный инте-

рес представляют способы очистки сточных вод одних производств сточными водами других производств [3-7].

Определенный интерес для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод представляют щелочные стоки, образующиеся в процессе варки древесины для извлечения целлюлозы с целью дальнейшей ее переработки. Ранее уже сообщалось об удалении различных ионов металлов из модельных стоков щелочными стоками от натронной варки целлюлозы из отходов от переработки зерновых культур [8-10].

В этой связи, первоначально проводились эксперименты по очистке модельной воды концентрацией ионов  $\text{Fe}^{2+}$  100 мг/дм<sup>3</sup> двумя реагентами: 20 %-ным раствором NaOH и сточными водами, образующимися при натронной варке целлюлозы из плодовых оболочек зерен ячменя (ПОЗЯ). Варка целлюлозы проводилась следующим образом: в плоскодонную колбу объемом 250 см<sup>3</sup> приливалось 200 см<sup>3</sup> 20 % раствора NaOH и 1 г ПОЗЯ и в течение одного часа проводилось перемешивание содержимого сосуда. Выделенная в результате реакционного процесса целлюлоза удалялась, а у остаточной сточной жидкости измерялся ряд параметров. В последующем, последняя использовалась для очистки модельной жидкости от ионов Fe(II): в мерный цилиндр приливалось 100 см<sup>3</sup> модельной воды и небольшими порциями добавлялась сточная жидкость до достижения pH=9,7 (для полного осаждения ионов железа) и выпадения хлопьев  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [11].

После отстаивания хлопьев железа, очищенную воду отфильтровали, измерили массу образующегося осадка, pH, ХПК и концентрацию остаточного железа в фильтрате и занесли результаты в табл. 1.

*Таблица 1*

Результаты очистки

Образец	Объем реагента, см <sup>3</sup>	Масса осадка, г/ дм <sup>3</sup>	pH	ХПК, мгО/ дм <sup>3</sup>	Концентрация ионов железа, мг/дм <sup>3</sup>
Модельная вода	-	-	3,20	1,62	100,00
Очищенная модельная вода	1,43	2,5	9,87	862,4	0,27
Сточная вода	-	-	7,11	352,8	3,36
Очищенная сточная вода	0,2	0,028	8,95	122,4	0

Затем провели аналогичный эксперимент по очистке сточной воды ПАО «Казаньоргсинтез» с начальной концентрацией ионов  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  3,36 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 1).



В результате проведенных экспериментов можно сделать вывод, что альтернативный реагент, полученный при натронной варке целлюлозы из ПОЗЯ, можно рекомендовать для очистки вод от ионов железапромышленных сточных вод ПАО «Казаньоргсинтез», по своим свойствам он не уступает традиционным. Эффективность очистки от ионов железа (II) составила 100 %.

### Библиографический список

1. Жуков А.И., Монгайт И.Л., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод. М.: Стройиздат, 1989. 97 с.
2. Очистка сточных вод – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://web.snauka.ru/issues/2013/11/28484> (дата обращения: 12.04.2019).
3. Шайхиев И.Г., Минлигулова Г.А. Очистка производственных сточных вод стоками других производств. Часть 1. Смешение сточных вод кислого и щелочного состава // Вода и экология: проблемы и решения. 2008.- № 3. С. 3-12.
4. Шайхиев И.Г., Минлигулова Г.А. Очистка производственных сточных вод стоками других производств. Часть 2. Очистка сточных вод гальванических производств // Вода и экология: проблемы и решения. 2008. № 4. С. 16-30.
5. Шайхиев И.Г., Минлигулова Г.А. Очистка производственных сточных вод стоками других производств. Часть 3. Очистка сточных вод, содержащих примеси органического происхождения // Вода и экология: проблемы и решения. 2009. № 1. С. 49-60.
6. Шайхиев И.Г., Минлигулова Г.А. Очистка производственных сточных вод стоками других производств. Часть 4. Очистка сточных вод, содержащих примеси неорганического происхождения // Вода и экология: проблемы и решения. 2009. № 2. С. 28-39.
7. Шайхиев И.Г., Минлигулова Г.А. Очистка производственных сточных вод стоками других производств. Часть 5. Использование примесей, содержащихся в стоках, в качестве реагентов для очистки сточных вод // Вода и экология: проблемы и решения. 2009. № 3. С. 13-23.
8. Орлов Д.В., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Очистка модельных вод от ионов железа (II) альтернативным реагентом, полученным из плодовых оболочек зерен ячменя // Актуальные вопросы охраны окружающей среды: сб. докл. Всероссийск. науч.-техн. конф., Белгород, 17–19 сент., 2018 г. Белгород: Изд-во БГТУ, 2018. С.155-159.
9. Степанова С.В., Шайхиев И.Г., Фридланд С.В. Очистка модельных вод, отходами переработки зерновых культур // Журнал экологии и промышленной безопасности. Казань, 2015. С. 44 – 46.
10. Мифтахова А.Р., Степанова С.В. Исследование очистки вод от ионов алюминия альтернативным реагентом // Сб мат-лов 7 Междунар. молодёжной научн. конф. Саратов, 2018. С. 191-195.
11. Штриплинг Л.О., Туренко Ф.П. Основы очистки сточных вод и переработки твердых отходов: уч. пособие. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. 192 с.

<sup>1</sup>Политаева Н.А., д-р техн.наук, проф.,

<sup>1</sup>Смятская Ю.А., канд. техн. наук, докторант,

<sup>1</sup>Добня И.В., канд. техн. наук, инженер,

<sup>2</sup>Татаринцева Е.А., канд. техн. наук, доц.

(1 - СПбПУ Петра Великого, г. Санкт-Петербург, Россия;

2 - СГТУ имени Гагарина Ю.А, г. Саратов, Россия)

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$   
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТОВ ИЗ ОСТАТОЧНОЙ  
БИОМАССЫ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ *CHLORELLA*  
*SOROKINIANA*, ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА  
И ХИТОЗАНА**

В статье представлена методика получения сорбционного материала на основе остаточной биомассы микроводорослей *Chlorella Sorokiniana*, терморасширенного графита и хитозана. Проведены микроструктурные исследования разработанных сорбентов, которые показали наличие пористой поверхности, характерной для терморасширенных графитов, а также слоистую структуру характерную для хитозана. На полученных сорбентах сняты ИК спектры и определены функциональные группы ( $-\text{C}-\text{O}$ ;  $-\text{NH}$ ;  $-\text{C}=\text{O}$ ;  $-\text{OH}$ ;  $-\text{CH}_2$ ), наличие которых позволило авторам предположить хемосорбционный механизм извлечения ИТМ из растворов.

Ключевые слова: очистка воды, остаточной биомассы микроводорослей *Chlorella Sorokiniana*, терморасширенный графит, хитозан

В рамках проекта по ФЦП «Разработка и внедрение инновационных биотехнологий переработки микроводорослей *Chlorella sorokiniana* и ряски *Lemna minor*» (соглашение № 14.587.21.0038, от 17 июля 2017 г.) Уникальный идентификатор проекта RFMEFI58717X0038 из биомассы *Chlorella sorokiniana* методом экстракции были выделены ценные компоненты (липиды, каротиноиды, пигменты). После выделения ценных компонентов [1, 2] из биомассы образуется отход (остаточная биомасса). Из литературных данных [1] известно, что исходная биомасса микроводорослей содержит в своем составе помимо липидов и пигментов, целлюлозу (23,5%), крахмал, а также гемицеллюлозы, хитино- и пектиноподобные вещества, которые остаются в остаточной биомассе и обуславливают её сорбционные свойства.

Для повышения сорбционной способности остаточной биомассы её обрабатывали термически без доступа кислорода для получения углеподобных структур. В более ранних работах показано, что для повы-

шения сорбционных свойств необходимо проводить термообработку в условиях коксования при температуре 400 °С в течении 20 минут. При данных условиях получали порошок черного цвета (рисунок 1, а) с высокими сорбционными свойствами.

Для увеличения сорбционной емкости (А, мг/г) и повышения физико-механических свойства порошкообразного материала, предлагается изготавливать гранулы, где в качестве связующего используется хитозан, полученный на ООО «Хитозановые технологии», который обладает высокими хемо сорбционными свойствами [3]. Данный хитозан соответствует ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» ТР ТС 029/2012 «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств» и соответствует ТУ 9289-067-00472124-03. Показатели данного хитозана соответствуют нормам пищевого продукта, следовательно, вполне подходит для очистки вод.

Из остаточной биомассы микроводорослей *Chlorella sorokiniana* были созданы композиционные гранулированные сорбционные материалы (гранулированный сорбент – ГС) состава: хитозан – 100 мл, термообработанная остаточная биомасса- 5 г, терморасширенный графит – 1 г. Для получения гранул на основе хитозана, термообработанной остаточной биомассы (ТОБ) и терморасширенного графита (ТРГ), готовили смесь следующего состава: 960 г 3%-ной уксусной кислоты добавляют 40 г хитозана. Смесь перемешивают в течение 4-5 часов до полного растворения хитозана, затем добавляли ТОБ и ТРГ. Полученную гелеподобную смесь вливали по капельно через шприц в 5% раствор едкого натрия (NaOH). Сформированные гранулы выдерживали в течение суток в растворе щелочи (NaOH), с последующей промывкой водой до значений pH 7,0 -7,5. Высушивание гранул проводили при комнатной температуре [4-6]. В результате данной технологии были получены гранулы черного цвета диаметром 5±1мм. Внешний вид ГС представлен на рис. 1.б.

На растровом электронном микроскопе марки Zeiss Leo 1530 был проведен микроструктурный анализ ГС (рисунок 2, а, б), который показал наличие пористой поверхности, характерной для ТРГ, а так же слоистую структуру характерную для хитозана.

Наличие пористой и слоистой структуры позволяет предположить механизм физической адсорбции ионов тяжёлых металлов в поры и в межслоевое пространство ГС.

На полученных ГС снимали ИК спектры для определения функциональных групп. Запись ИК-спектров производилась на оборудова-

нии: ИК -Фурье-спектрометр ФТ-801, приставка НПВО с элементом НПВО из селенида цинка.

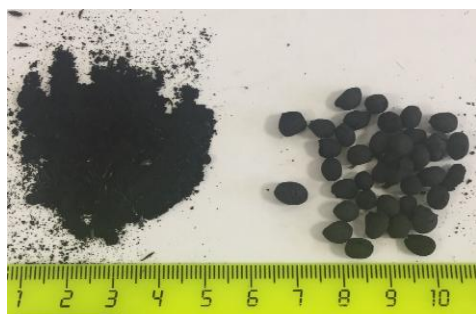


Рис. 1. Внешний вид: а- термо обработанная остаточная биомасса микроводорослей *Chlorella sorokiniana*; б- ГС.

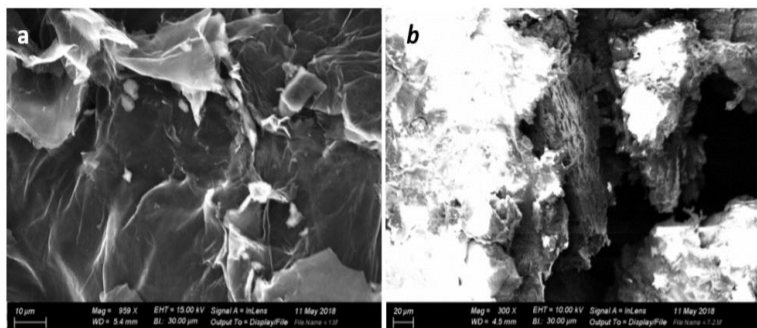


Рис. 2. Микроструктура поверхности ГС: а x 1000; б x 500.

Гранулы слегка раздавливались прессом для придания им плоской формы, для получения более точных результатов проводили 3 параллельных эксперимента и определяли функциональные группы характерные для ГС (табл. 1).

Амино и гидроксильные группы, характерные для хитозана являются потенциальными функциональными группами, которые образуют комплекс с ионами металлов в процессе хемосорбции. Широкий пик при  $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  можно отнести к гидроксильным (О-ОН группам, которые обычно присущи спиртам и фенолам и отвечают за образование водородных связей).

Таблица 1

### Спектры характерные ГС

Волновое число, см <sup>-1</sup>	Функциональные группы
1000-1100	Кислородсодержащие группы С-О связи
1300-1400	деформационная вибрация NH групп
1600	Карбоксильные группы С=О,
2800-2900	Ассиметричные связи CH <sub>2</sub> групп
3100-3600	Валентные колебания –ОН групп

Пики в диапазоне 2800-2900 см<sup>-1</sup> несимметричного растяжения групп CH<sub>2</sub> из алканов. Пик 1600 см<sup>-1</sup> может быть отнесен к С = О карбоксильному растяжению, которое может соответствовать различным кислотам, альдегидам и кетонам, которые обычно образуются при деградации целлюлозы и гемицеллюлозы. Наблюдаемые пики в диапазоне 1300-1400 см<sup>-1</sup> могут указывать на колебания -NH, соответствующие аминогруппе хитозана. Относительно острый пик при 1000-1100 см<sup>-1</sup> приходится на С-О растяжение различных кислородсодержащих соединений. Наличие обнаруженных групп на ГС позволяют предположить хемосорбционный механизм извлечения ИТМ из растворов.

Полученные ГС использовали для очистки модельных сточных вод от ИТМ (Cu<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>). Изучали сорбционную емкость по отношению к ионам тяжелых металлов (Pb(II), Cu(II))

Условия эксперимента:  $m_{\text{сорбента}} = 0,2 \text{ г}$ ;  $V_{\text{р-ра}} = 100 \text{ мл}$ ;  $t_{\text{р-ра}} = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 4,0 \pm 0,2 \text{ ед. pH}$ ;  $\tau_{\text{сорбции}} = 24 \text{ часа}$ . Процесс сорбции проводили в два этапа, первоначально раствор с навеской сорбента подвергался перемешиванию на лабораторном шейкере OS-20 фирмы Biosan (Латвия) в течение 2 часов со скоростью  $v = 250 \text{ rpm}$ , затем оставшееся время (22 часа) раствор был статичен. Необходимое значение pH доводили растворами HNO<sub>3</sub> (7 %) и NaOH (7 %) и контролировали с помощью лабораторного иономера И-160МИ (ООО «Измерительная техника»). По завершению сорбции раствор декантировали. Равновесную концентрацию ионов тяжелых металлов (Pb(II), Cu(II)) оценивали методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторе ТА-Lab производства НПП «Томьаналит», г. Томск по стандартной методике МУ 31-03/04 «Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА». Основные и рабочие растворы, содержащие ионы ТМ (Pb(II), Cu(II)) готовили из ГСО (С = 1мг/мл). Полученные результаты представлены в табл.2 и на рис. 3.

Из табл.2 и рис. 3 видно, что ионы Pb(II) сорбируются быстрее ионов Cu(II), что связано с большим ионным радиусом свинца по сравнению с ионами меди. Значения сорбционной емкости по данным ионам тяжелым металлам не уступают классическим сорбентам.

Таблица 2

Сорбционная емкость сорбента на основе остаточной биомассы микроводорослей *Chlorella Sorokiniana*, терморасширенного графита и хитозана

ИТМ	$C_n$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	Сорбционная емкость, А, мг/г
Pb(II)	40,0	3,4	18,3
Cu(II)	75,0	58,0	8,5

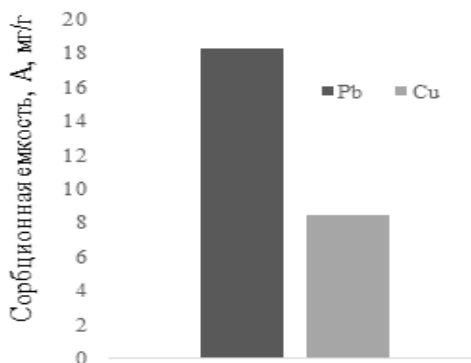


Рис. 3..Сорбционная емкость сорбента на основе из остаточной биомассы микроводорослей *Chlorella Sorokiniana*, терморасширенного графита и хитозана по отношению к ионам свинца и меди.

### Библиографический список

1. Политаева Н.А., Смятская Ю.А., Кузнецова Т.А., Ольшанская Л.Н, Валиев Р.Ш. ультивирование и использование микроводорослей *Chlorella* и высших водных растений ряска *Lemna*. Саратов: ИЦ «Наука», 2017. 125 с. ISBN 978-5-9999-2883-2
2. Politaeva N.A., Kuznetsova T.A., Smyatskaya Y.A., Trukhina E.V., Atamanuyuk I. Energy Production from *Chlorella* Algae Biomass Under St. Petersburg Climatic Conditions/ // Chemical and Petroleum Engineering.2018. 53.-P. 801-805
3. Политаева Н.А., Смятская Ю.А., Слугин В.В., Прохоров В.В., Шайхиев И.Г. Сорбционные свойства материалов на основе хитозана и углеродных добавок //Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20. № 23. С. 100-103.
4. Slugin V.V., Taranovskaya E.A., Alferov I.N., Soloviev M.A., Zakharevich A.M. Granulated sorption materials for wastewater purification from zinc ions ( $Zn^{2+}$ ) Извест-

тия высших учебных заведений. Серия: Химия химическая технология.-2017. Т. 60. - № 7. - С. 85-90.

5. Taranovskaya E.A., Politaeva N.A., Slugin V.V. Impact of filler additive on chitosan-based composite material properties //Fundamental'nye issledovaniya. 2017. V 8-1. P. 92-97.

6. Taranovskaya E.A., Sobgaida N.A., Markina D.V. Technology for obtaining and using granulated absorbents based on chitosan Chemical and Petroleum Engineering. 2016. P 1-5.

**УДК 544.723**

**Сапронова Ж.А., д-р техн. наук, доц.,  
Абибулаев И.С., магистрант**  
(Белгородский государственный технологический  
университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия)

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛИСТОВОГО ОПАДА ВИШНИ ДЛЯ ОЧИСТКИ МОДЕЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ФРУКТОВОГО СОКА**

*Листовой опад является широко распространенным отходом сельского хозяйства и городских коммунальных служб. Вишневый опад является ценным сырьем для получения сорбционного материала.*

*Проведенные исследования позволили установить, что измельченные листья вишни ( $D < 0,63$  мм) эффективно снижают значение ХПК в модельных водах, содержащих отходы переработки яблок (в производстве фруктовых соков). Для модельных вод с исходным значением  $\text{ХПК} = 440 \text{ мгО/дм}^3$  оптимальным количеством добавляемого сорбента является  $10 \text{ г/дм}^3$ , при этом эффективность очистки достигает 93%.*

*Ключевые слова: очистка сточных вод, сточные воды пищевой промышленности, сорбент, листовой опад.*

Дефицит чистой пресной воды уже сейчас становится мировой проблемой. Все более возрастающие потребности промышленности и сельского хозяйства в воде заставляют все страны, ученых всего мира искать разнообразные средства для решения этой проблемы [1].

Известно, что адсорбционные методы применяют в водоподготовке, в водоочистке для глубокой очистки сточных вод от растворенных органических веществ. Адсорбционная очистка сточных вод может быть регенеративной, с извлечением вещества из адсорбента и его утилизацией. Она может быть деструктивной, при которой извлеченные из сточных вод вещества уничтожаются вместе с адсорбентом.

Эффективность адсорбционной очистки сточков достигает 80-95% и зависит от химической природы адсорбента, величины адсорбционной

поверхности и ее доступности, от химического строения вещества-загрязнителя и химической формы его нахождения в среде [2].

Повсеместно проводятся исследования по оценке возможности применения различных растительных материалов для очистки сточных вод от загрязнителей. Известно много работ российских и зарубежных ученых в этом направлении [3-5].

Рядом авторов [6,7] установлено, что лиственный опад, а также другие продукты деревообработки являются эффективными природными сорбентами. Путем различных модификаций материала удается достигнуть высоких значений эффективности очистки.

В работе использовался лиственный опад вишни (ОВ) – отход садоводства и городских коммунальных служб.

Вишня, группа древесных и кустарниковых в основном листопадных видов рода *Prunus* семейства розовых, часто выделяемая в особый род *Cerasus* или даже разделяемая на несколько более мелких родов (вишня, черемуха, лавровишня). Многие виды разводятся как декоративные или съедобные косточковые культуры [8].

Исходный материал (сухие листья вишни) является слишком крупным, чтобы использовать его в водоочистке, поэтому перед проведением исследований его измельчали истиранием.

Были проведены исследования по очистке модельных вод, имитирующих стоки производств фруктовых соков с целью снижения значений ХПК.

Известно, что пищевая промышленность является одним из крупнейших потребителей пресной воды высокого качества, что приводит к образованию стоков, загрязненных органическими веществами [9,10].

Для приготовления модельной воды к водопроводной воде добавляли яблочный сок в таком соотношении, чтобы ХПК был в диапазоне 400-500 мгО/дм<sup>3</sup>.

На рис. 1 представлены результаты исследований по влиянию размера частиц ВО на эффективность очистки. На рис. 2 отображены результаты исследований зависимости эффективности водоочистки от количества добавляемого сорбционного материала.

Из полученных экспериментальных данных следует, что наиболее эффективными сорбентом является материал с размером частиц менее 0,63 мм. Увеличение количества сорбционного материала ожидаемо приводит к возрастанию эффективности. При добавлении ВО в количестве 10 г/дм<sup>3</sup> эффективность очистки составляет 93% при дальнейшем увеличении массы добавки рост эффективности незначителен. Таким образом, при исходном значении ХПК модельных вод



440 мгО/дм<sup>3</sup> оптимальным количеством сорбционного материала следует считать 10 г/дм<sup>3</sup>.

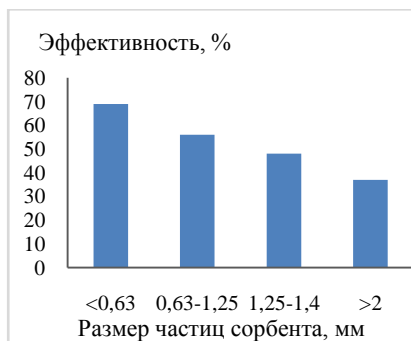


Рис. 2. Зависимость эффективности очистки от размера частиц сорбента (m=0,5 г/100 мл).

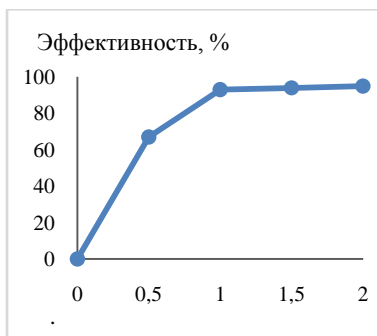


Рис. 2. Зависимость эффективности очистки в зависимости от массы сорбента.

### Библиографический список

1. Родзевич Н.Н., Пашканг К.В. Охрана и преобразование природы. М.: Просвещение. 1986. 240 с.
2. Гавич И.К. Методы охраны внутренних вод от загрязнения и истощения. М.: Агропромиздат. - 1985. 320 с.
3. Шаймарданова А.Ш. Очистка вод от ионов железа модифицированными сорбционными материалами на основе листового опада: Дисс....канд. техн. наук:03.02.08. - Казань, 2017.- 183 с.
4. Алексеева А.А. Применение листового опада в качестве основы сорбционного материала при ликвидации аварийных разливов нефти с поверхности воды. Дисс....канд. техн. наук: 03.02.08. - Казань, 2017.- 159 с.
5. Daniela Suteu, Carmen Zaharia, Marinela Badeanu Agriculture Wastes Used as Sorbents for Dyes Removal From Aqueous Environments // Lucrări Ştiinţifice, seria Agronomie. 2010. Vol. 53, N. 1(2010). pp. 140-145.
6. Степанова С. В., Опад березы и ее химические модификаты для удаления нефти / Степанова С. В., Шаймарданова А. Ш., Шайхиев И. Г. // Вестник Казанского технологического университета. 2013. №14. С. 215-217.
7. Шаймарданова А.Ш., Шайхиев И.Г., Галиханов М.Ф., Степанова С.В., Низамеев И.Р., Гужова А.А. Влияние параметров коронного разряда на сорбционные свойства березового опада по отношению к ионам железа // ЭОМ. 2017. №2. С. 92-98.
8. Вишня [Электронный ресурс]. – режим доступа: [https://www.krugosvet.ru/enc/nauka\\_i\\_tehnika/biologiya/VISHNYA.html](https://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/biologiya/VISHNYA.html)
9. Лоренц, В.И. Очистка сточных вод предприятий пищевой промышленности / В.И. Лоренц // Киев:Будівельник. - 1972. – 185 с.

10. Овсяный А.В. Влияние пищевой промышленности на окружающую среду //Экология и защита окружающей среды : сб. тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф., 19-20 марта 2014 г. Минск, 2014. С. 160 – 161.

УДК 544.723

Сапронова Ж.А., д-р техн. наук, доц.,  
Романовский С.О., бакалавр  
(Белгородский государственный технологический  
университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия)

## СКОС ТРАВЫ КАК СОРБЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД ОТ КРАСИТЕЛЕЙ

*Исследована возможность использования скоса травы – отхода муниципальных городских служб – для очистки сточных вод от красителей на примере метиленового голубого. Получены микрофотографии сорбционного материала с использованием сканирующего микроскопа высокого разрешения TESCANMIRALMU.. Установлено, что при добавлении измельченного скоса травы в количестве  $20 \text{ г/дм}^3$  к модельным водам с  $C_{исх} = 2 \text{ г/дм}^3$  достигается эффективность очистки 76%.*

*Ключевые слова: сорбционный материал, очистка стоков, красители.*

Промышленные сточные воды - одна из важнейших проблем нашего времени, везде требующая решения. Предприятия текстильной промышленности являются водоемкими, они выбрасывают значительное количество загрязненных сточных вод [1].

Текстильное производство поглощает большое количество чистой воды, на производство 1 кг ткани затрачивается 100-200 кг воды [2].

Сброс неочищенных, загрязненных промышленных сточных вод, загрязненных органическими красителями, в природные водоемы ухудшает санитарно-гигиенические свойства воды. В первую очередь ухудшаются органолептические показатели - вода приобретает посторонний цвет и неприятный вкус. В сточных водах, образующихся при переработке мехового сырья, почти всегда присутствует опасный токсикант - шестивалентный хром, а также окислительные красители, которые придают стокам высокий цвет. Их концентрация зависит от обрабатываемого сырья и используемых технологий [3].

Содержание загрязнителей в сточных водах кожевенно-меховой промышленности настолько велико, что при их поступлении в водные объекты могут произойти необратимые процессы, вплоть до полного разрушения сложившейся экосистемы [3].

В то же время в ходе хозяйственной деятельности человека повсеместно образуется большое количество растительных отходов, обла-

дающих свойствами, которые делают их пригодными для сорбционной очистки воды [4-6].

Скос травы (СТ) является отходом муниципальных служб городского хозяйства и в настоящее время отвозится на полигоны ТБО.

Это растительный материал, высохший естественным путем на открытом воздухе. Поскольку в исходном виде он является слишком крупным, чтобы его можно было использовать в исследованиях, предварительно материал подвергался измельчению механическим способом.

Исследования показали, что pH водной вытяжки СТ имеет значение, близкое к нейтральному – 5,9, а значит, его использование не будет приводить к изменениям pH обрабатываемых стоков.

Материал был исследован в Центре Высших Технологий БГТУ им. В.Г. Шухова на электронном микроскопе высокого разрешения.

На рис. 1 представлены микрофотографии СТ при различном увеличении.

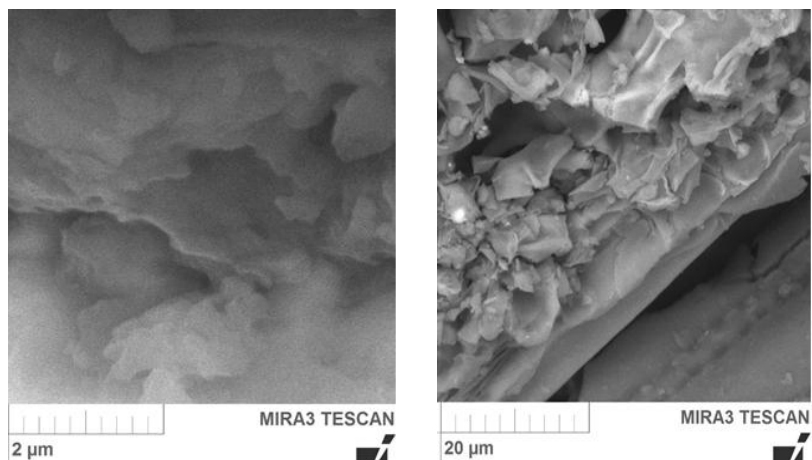


Рис. 1. Микрофотографии СТ при различном увеличении.

На представленных фотоизображениях видно, что СТ является материалом с неровной поверхностью. На микрофотографиях различных уровней увеличения можно наблюдать пластинчатые слои, поры, впадины, неровности, наличие которых является важным для осуществления процесса адсорбции, т.к. именно в эти зоны присоединяются молекулы адсорбируемых веществ.

Были проведены исследования по оценке эффективности очистки модельных вод, содержащих «Метиленовый голубой» - (N,N,N',N'-

тетраметилтионина хлорид тригидрат  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ) органический основной тиазиновый краситель [7]. Структурная формула представлена на рис. 2.

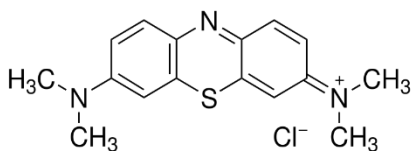


Рис. 2. Структурная формула красителя «Метиленовый голубой».

На рис. 3 представлена зависимость эффективности очистки от массы сорбента. Исходная концентрация красителя составляла  $2 \text{ г/дм}^3$ , время взаимодействия – 30 минут, температура раствора –  $20^\circ\text{C}$ .



Рис. 3. Зависимость эффективности очистки в зависимости от массы сорбента.

В результате исследований установлено, что с повышением массы сорбента степень очистки возрастает, при условиях водоочистки, аналогичных проведенному эксперименту, рациональной массой добавки следует считать  $20 \text{ г/дм}^3$ .

Таким образом, что исследуемый материал можно использовать для очистки водных сред от красителей.

#### Библиографический список

1. Чурсин В. И. Экологические аспекты нетрадиционных технологий // Кожевенно-обувная промышленность, 1999. №5. С.42-43.

2. Ласков Ю.М., Федоровская Т.Г., Жмаков Г.Н. Очистка сточных вод предприятий кожевенной и меховой промышленности. М. : Лег. и пищ. пром-сть, 1984. 166 с.

3. Сточные воды кожевенного и мехового производства [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://biofile.ru/bio/17044.html>

4. Сапронова Ж.А. Разработка комплексной технологии очистки сточных вод нефтехимических предприятий на основе активированных отходов сахарной промышленности на примере белгородской области. Дисс..д-ра техн. наук: 03.02.08. Уфа, 2016. 341 с.

5. Шайхиев И.Г., Шарафисламова А.Ф. Исследование жома сахарной свеклы в качестве сорбента, нефти и нефтепродуктов // Мат-лы IV Всерос. конф. «Актуальные вопросы защиты окружающей среды и безопасность территорий регионов России». Улан-Удэ (2007). С. 78-81.

6. Алексеева А.А. , Степанова С.В., Прохорова С.В. Удаление пленки нефти с поверхности воды листовым опадом тополя //Актуальные вопросы технической безопасности. 2015. С. 51-53.

7. Метиленовый голубой. [Электронный ресурс]. - Режим доступа: [xumuk.ru/encyklopedia/2573.html](http://xumuk.ru/encyklopedia/2573.html)

**УДК 544.723**

**Сапронова Ж.А., д-р техн. наук, доц.,  
Элешо Диан Инесс Олаймисси, бакалавр  
(Белгородский государственный технологический  
университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия)**

## **ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ САТУРАЦИОННОГО ОСАДКА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОКОВ МЯСОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

*В работе приведены исследования по изучению возможности очистки сточных вод мясоперерабатывающих предприятий сорбентом, полученным термической модификацией сатурационного осадка. Установлено, что при добавлении сорбционного материала в количестве 25 г/дм<sup>3</sup> достигается эффективность в 77% при исходном значении ХПК 472 мгО/дм<sup>3</sup> и 89% при исходном значении ХПК 346 мгО/дм<sup>3</sup>.*

*Ключевые слова: очистка воды, сорбционная очистка, сатурационный осадок, мясоперерабатывающие предприятия.*

Сорбционное извлечение токсикантов из сточных вод получило достаточно широкое распространение вследствие высокой эффективности и отсутствия вторичных загрязнений. Сорбционные материалы поглощают из водных растворов металлы практически до любых остаточных концентраций [1].

С каждым годом в мире всё более остро встают вопросы утилизации отходов. Количество и разнообразие отходов растёт быстрыми темпами, наряду с развитием промышленности. На сельскохозяйственных предприятиях республики скапливается около 1,5 млн. тонн непродуктивных отходов, от переработки злаковых культур, семян рапса, трав. Использование отходов, представляющих собой целлюлозо-содержащее растительное сырьё, которые в настоящее время, как правило, подлежат захоронению, сжиганию или вовлечению в состав комбикормов, позволит увязать утилизацию целлюлозо- и лигнин содержащих отходов с природоохранной деятельностью и ликвидацией аварийных ситуаций [2].

Производство сорбентов с использованием нетрадиционного сырья, благодаря экологической чистоте, широкой сырьевой базе при низкой стоимости, позволит расширить ассортимент, снизить нагрузку на окружающую среду и получить экономический эффект [2,3].

Сточные воды предприятий пищевой промышленности образуются при мойке сырья, оборудования, производственных помещений, а также после использования воды и пара в технологических процессах. Образующиеся сточные воды содержат (как в виде локальных потоков, так и в виде смешанных потоков, в различном сочетании, в разных концентрациях) агрегативно-устойчивые коллоиды, в состав которых входят 21 животные и растительные жиры, белки (в т.ч. кровь), крахмал, сахар, а также соли, углеводы, красители, загустители, ПАВы, консерванты, ароматизаторы, усилители вкуса и пр. В поверхностных и подземных водах, находящихся вблизи животноводческих и птицеводческих комплексов, отмечается наличие нитратов, солей, других вредных элементов, высокая бактериальная обсеменённость, в том числе и патогенными микроорганизмами [4].

В мясной промышленности образуются два основных потока сточных вод - производственные и бытовые. Производственные стоки подразделяются на содержащие жир (стоки цехов первичной переработки, кишечного, пищевых жиров, субпродуктного, колбасного, технических полуфабрикатов) и на не содержащие жир (стоки остальных цехов, а также часть сточных вод кишечного цеха, незагрязнённые условно-чистые воды от теплообменных аппаратов, вакуум-насосов, силовой и котельной установок). Из общего объема сточных вод объем производственных стоков составляет 70-75 %, не содержащих жир 4-8 %, а условно чистых 14-18 %. Объем сточных вод 8-12 % [5].

В работе предложено использовать сорбент, полученный на основе сатурационного осадка производства сахара из сахарной свеклы [6,7],

для очистки модельных вод, имитирующих сточные воды мясной промышленности.

Сорбент, полученный на основе сатурационного осадка производства сахара из сахарной свеклы – мелкодисперсный материал, состоящий из карбонатной основы и аморфного углеродного слоя на ее поверхности, что обеспечивает высокие сорбционные свойства [4].

На рис. 1 представлена микрофотография сорбционного материала.

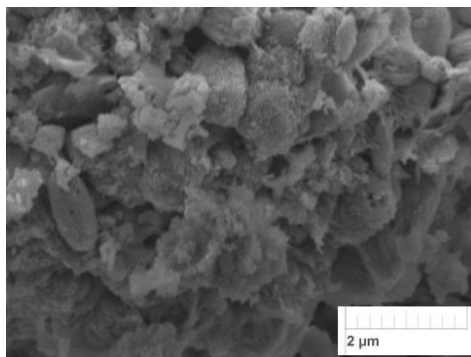


Рис. 1. Микрофотография сорбционного материала.

На фотоизображении видно, что материал имеет много пор и выступов, которые способны взаимодействовать с молекулами сорбата, обеспечивая эффективное удаление загрязнителей из воды.

В качестве модельных использовались воды, полученные при обмывании сырого мяса. В их состав входят белковые и жировые вещества, являющиеся компонентами животных тканей. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние количества добавляемого сорбента на эффективность очистки

1	Масса $\text{ТСО}_3$ , $\text{г/дм}^3$	Эффективность очистки, %, при $\text{Сисх}=472$ $\text{мг/О/дм}^3$	Эффективность очистки, %, при $\text{Сисх}= 346$ $\text{мг/О/дм}^3$
2	5	30,53	44,63
3	10	43,16	56,80
4	15	55,05	68,45
5	20	69,32	75,75
6	25	77,37	88,82
7	30	81,02	89,56

В результате исследований было установлено, что сорбент, полученный на основе сатурационного осадка производства сахара из са-

харной свеклы, эффективно удаляет белковые и жировые вещества и модельных стоков мясоперерабатывающих предприятий.

### **Библиографический список**

1. Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., Иванов М.И., Чистяков А.А. Сорбция железа (2+) железомарганцевыми конкрециями // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. Вып. 4. С. 599–605.
2. Майорова Е.И., Булавка Ю.А. Ликвидация нефтяных загрязнений с помощью целлюлозосодержащих сорбирующих материалов // IX Евразийский экономический форум молодежи Eurasiageen. Тезисы работ участников междунар. конкурса научно-иссл. проектов молодых ученых и студентов. 2018. С. 46–47.
3. Алексеева А.А. Применение листового опада в качестве основы сорбционного материала при ликвидации аварийных разливов нефти с поверхности воды. Дисс...канд. техн. наук: 03.02.08. Казань, 2017. 159 с.
- 4.а Свергузова Ж.А. Получение и коллоидно-химические свойства сорбента на основе твердого отхода сахарной промышленности: дис...канд. техн. наук: 02.00.11 / Свергузова Жанна Ануаровна. Белгород, 2008. 114 с.
5. Лоренц В.И. Очистка сточных вод предприятий пищевой промышленности. Киев, 1972. 188 с.
6. Sapronova Zh.A., Svergusova S.V., Fomina E.V. Nanocomposite carbon-bearing sorption material // Advances in Engineering Research. Vol. 133/ 2017. pp 728 – 733.
7. Свергузова Ж.А., Благодарева А.М. Очистка жиро- и нефтесодержащих сточных вод отходом сахарной промышленности: монография. Белгород: Изд-во БГТУ, 2011. 197 с.

**УДК 544.723**

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

## **О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ БИОМАССЫ ПЛАТАНА (*PLATANUSORIENTALIS*) В КАЧЕСТВЕ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПОЛЛЮТАНТОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД**

*Проведен анализ литературных источников по использованию компонентов древесной биомассы деревьев рода платан (*Platanus*) в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред. Показано, что большинство публикаций в мировой литературе посвящено использованию листового опада платановых деревьев для извлечения красителей и ионов металлов, в том числе и редкоземельных, из модельных и сточных вод. Сделан вывод о том, что целесообразны исследования отходов от переработки древесины (опилки) и компонентов древесины (кора, листья, орешков) платана*



восточного (*Platanusorientalis*) в качестве сорбционного материала различных загрязнителей природных и сточных вод.

**Ключевые слова:** компоненты древесной биомассы платана, сорбционный материал, поллютанты, природные и сточные воды.

В последнее десятилетие в мировом сообществе интенсивно развивается новое инновационное направление в области охраны окружающей среды – использование лигно- и целлюлозосодержащих отходов переработки и компонентов древесной биомассы в качестве реагентов для удаления загрязняющих веществ из водных сред.

В литературных источниках описано использование опилок, образующихся при переработке древесины, в качестве сорбционных материалов (СМ) для удаления ионов тяжелых металлов (ИТМ) [1-3], красителей [4-6], нефти [7-9]. Также имеются материалы, показывающие применимость листвы деревьев различных пород для извлечения ИТМ [10-12], красителей [13, 14] и нефтепродуктов [15, 16] из водных сред.

Следует отметить, что видовой состав деревьев, при переработке которых образуются отходы, а также их компоненты зависят от региона произрастания. Так, для средней полосы Российской Федерации характерны деревья родов *Quercus* [17], *Betula* [18], *Pinus* [19], *Picea* [20], *Abies* [21], *Larix* [22] и другие. Для тропических регионов упоминаются деревья родов *Moringa* [23], *Camelia* [24], *Coffea* [25], *Azadirachta* [26], *Acacia* [27, 28] и другие.

Учитывая вышеизложенное, нами решалась задача выявления на территории Республики Крым деревьев, компоненты которых могут быть исследованы в качестве перспективных СМ для удаления поллютантов из природных и сточных вод. Внимание привлекли деревья вида платан восточный (*Platanusorientalis*), которые в большом количестве присутствуют в названном регионе.

Ранее исследована возможность использования листового опада платана в качестве СМ для удаления ионов  $Cd^{2+}$  [29]. Найдено, что максимальная сорбционная емкость нативных листьев составляет 3,69 мг/г, после обработки лимонной кислотой – 15,31 мг/г.

Также имеются сообщения о адсорбции ионов  $Cr^{6+}$  листвой платана кленолистного (*Platanus × acerifolia* Willd.) [30] и платана восточного (*Platanusorientalis*) [31]. Определено, что максимальная сорбционная емкость по ионам хрома листьев составляет 69 мг/г и 17,9 мг/г соответственно.

Определено, что по ионам  $Cu^{2+}$  максимальная сорбционная емкость листвы платана восточного (*Platanusorientalis*) составляет 49,9 мг/г. Найдено, что средний диаметр пор, площадь поверхности и общий

объем пор листьев составили 14,16 нм, 15,44 м<sup>2</sup>/г и 6,377 · 10<sup>-3</sup> см<sup>3</sup>/г соответственно [32].

Также проведены исследования по изучению адсорбции различных красителей листьями платана (табл. 1).

Таблица 1

Максимальная сорбционная емкость листьев платана  
по различным красителям

Марка красителя	Вид деревьев	Максимальная сорбционная емкость, мг/г	Источник
Малахитовый зеленый	<i>Platanus vulgaris</i>	97,1	[33]
Метиленовый синий	<i>Platanus orientalis</i>	114,9	[34]
Метиленовый синий	<i>Platanus orientalis</i>	145,6	[35]
Сафранин	<i>Platanus orientalis</i>	49,5	[36]
Метиленовый фиолетовый	<i>Platanus carpinifolia</i>	555,5	[37]

Как следует из приведенных выше данных, листва платана обладает достаточно высокими сорбционными показателями по отношению к ионам металлов и красителям различных марок.

Тем не менее, приведенные данные относятся только к листве деревьев рода *Platanus*. Информация по использованию отходов от переработки древесины платанов, а также компонентов биомассы в качестве СМ для удаления загрязнителей отсутствует, что делает таковые исследования перспективными.

### Библиографический список

1. Yu B. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption — removal of copper / B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S.S. Shukla, K.L. Dorris // Journal of Hazardous Materials. 2000. vol. 80. № 1-3. P. 33-42.
2. Semerjian L., Removal of heavy metals (Cu, Pb) from aqueous solutions using pine (*Pinus halepensis*) sawdust: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies / L. Semerjian // Environmental Technology & Innovation. 2018. vol. 12. P. 91-103.
3. Losev V.N. Biosorbents based on pine sawdust and malt sprouts for pre-concentration and ICP-OES determination of nonferrous, heavy, and precious metals in the environmental samples / V.N. Losev, O.V. Buyko, E.V. Borodina, A.S. Samoilov and ets / Science and Technology. – 2018. – vol. 53. - № 11. – P. 1654-1665.
4. UnU.T. Low-cost adsorbent prepared from poplar sawdust for removal of disperse orange 30 dye from aqueous solutions / U.T. Un, F. Ates // International

al Journal of Environmental Science and Technology. 2019. vol. 16. № 2. P. 899–908.

5. Mashkoor F. Exploring the Reusability of Synthetically Contaminated Wastewater Containing Crystal Violet Dye using *Tectona grandis* Sawdust as a Very Low-Cost Adsorbent / F. Mashkoor, A. Nasar, Inamuddin, A.M. Asiri // Scientific Reports. 2018. vol.8, Article number: 8314. 16 p.

6. Giwa A.A. Adsorption of crystal violet from quaternary dye mixture onto sawdust: statistical analysis and optimization studies / A.A. Giwa, K.A. Abdulsalam, M.A. Oladipo, A.O. Ibrahim // Journal of Environment and Biotechnology Research. – 2018. - vol. 7. - № 4. – P. 54-63.

7. Денисова Т.Р. Увеличение нефтеемкости опилок ясеня обработкой растворами кислот / Т.Р. Денисова, И.Г. Шайхиев, И.Я. Сиппель // Вестник технологического университета. – 2015. – т. 18. - № 17. – С. 233-236.

8. Денисова Т.Р. Удаление нефтяных пленок с поверхности воды модифицированными отходами деревообработки липы / Т.Р. Денисова, И.Г. Шайхиев, Г.В. Маврин, И.Я. Сиппель, А.Ю. Мубаракшина // Вестник технологического университета. – 2017. – т. 20. - № 3. – С. 156-159.

9. Денисова Т.Р. Влияние ультразвуковой обработки опилок ясеня на нефте- и водопоглощение / Т.Р. Денисова, И.Г. Шайхиев, Г.В. Маврин, И.Я. Сиппель // Вода: химия и экология. – 2017. - № 6. – С. 28-34.

10. Pawar P.R. Experimental Dose Optimization for Cu removal from water using Neem leaves / P.R. Pawar, S.M. Bhosale // International Journal of Current Engineering and Technology. - 2018. - vol.8. - № 5. – P. 1329-1332.

11. Алексеева А.А. Очистка вод от ионов тяжелых металлов биосорбционными материалами на основе опада лиственных деревьев / А.А. Алексеева, И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2015. - № 3. – С. 19-30.

12. Alekseeva A.A. The use of leaves of different tree species as a sorption material for extraction of heavy metal ions from aqueous media / A.A. Alekseeva, D.D. Fazullin, D.A. Kharlyamov, I.G. Shaikhiev and ets // International Journal of Pharmacy & Technology. – 2016. - Vol. 8. - No. 2. – P. 14375-14391.

13. Bulgariu L. The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review / L. Bulgariu, L.B. Escudero, O.S. Bello, M. Iqbal and ets // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – 97 p. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.001>.

14. Boumaza S. Application of *Typha angustifolia* (L.) Dead leaves waste as biomaterial for the removal of cationic dye from aqueous solution / S. Boumaza, A. Yenounne, W. Hachi, F. Kaouah and ets. // International Journal of Environmental Research. – 2018. – vol. 12. - № 5. – P. 561-573.

15. Hassan F. Use of Neem Leaves for Oil Removal from Waste Water / F. Hassan, A. Umer, M.A. Sabri, A. Sarosh, N. Ullah // Pakistan Journal of Engineering and Applied Science. – 2018. - vol. 23. - p. 86-92.

16. Алексеева А.А. Применение листового опада в качестве сорбционного материала для ликвидации аварийных нефтяных разливов / А.А. Алексеева, С.В. Степанова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2015. - № 7. – P. 9-13.

17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. Ndibewu P.P. Heavy metal removal in aqueous systems using *Moringa oleifera*: A review / P.P. Ndibewu, R. Mnisi, S.N. Mokgalaka, R.I. McCrindle // Journal of Materials and Engineering. – 2011. – vol. 1. – P. 143-153.
24. Wasewar K.L. Adsorption of metals onto tea factory waste: a review / K.L. Wasewar // International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences. – 2010. - vol.3. - № 3. – P. 303-322.
25. 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.
26. Bhattacharyya K.G. Azadirachta indica leaf powder as a biosorbent for Ni(II) in aqueous medium / K.G. Bhattacharyya, J. Sarma, A. Sarma // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – vol. 165. - № 1-3. P. 271-278.
27. Шайхиев И.Г. Использование компонентов деревьев рода *Acacia* для удаления поллютантов из природных и сточных вод. 1. Ионы тяжелых металлов / И.Г. Шайхиев, Т.К.Т. Нгуен, К.И. Шайхиева // Вестник технологического университета. 2017. т. 20. № 3. С. 171-179.
28. Шайхиев И.Г. Использование компонентов деревьев рода *Acacia* для удаления поллютантов из природных и сточных вод. 2. Органические соединения / И.Г. Шайхиев, Т.К.Т. Нгуен, К.И. Шайхиева // Вестник технологического университета. – 2017. – т. 20. № 11. С. 153-155.

29. Siswoyo E. Agar-encapsulated adsorbent based on leaf of platanus sp. to adsorb cadmium ion in water / E. Siswoyo, N. Endo, Y. Mihara, S. Tanaka // *Water Science and Technology*. 2014. vol. 70. № 1. P. 89-94.
30. Aoyama M. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by London plane leaves / M. Aoyama // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2003. – vol. 78. – P. 601-604.
31. Uysal Y. Removal of Cr(VI) Ions from Wastewater by Waste Plane Tree (*Platanus orientalis* L.) Leaves / Y. Uysal, D. Aktas, D. Yardimci // *Digital Proceeding Of THE ICOEST'2013, Cappadocia Nevsehir, Turkey, 2013*. - P. 311-323.
32. Abadian S. Cu(II) adsorption onto *Platanus orientalis* leaf powder: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies / S. Abadian, A. Rahbar-Kelishami, R. Norouzbegi, M. Peydayesh // *Research of Chemical Intermediates*. – 2015. – vol. 41. – P. 7669-7681.
33. Hamdaoui O. Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: Equilibrium and kinetic modeling / O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, E. Naffrechoux // *Chemical Engineering Journal*. – 2008. – vol. 143. – P. 73-84.
34. Peydayesh M. Adsorption of methylene blue onto *Platanus orientalis* leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies / M. Peydayesh, A. Rahbar-Kelishami // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – vol. 21. – P. 1014-1019.
35. Gong L. Adsorption of methylene blue by NaOH-modified dead leaves of plane trees / L. Gong, W. Sun, L. Kong // *Computational Water, Energy, and Environmental Engineering*. - 2013. – vol. 2. – P. 13-19.
36. İmtcik Z. Safranin'in Sulu Ortamdan *Platanus orientalis* L. Biyomasi Kullanılarak Giderimi / Z. İmtcik, M. Digrak, H.N. Halipci // *Fırat Üniv. Fen Bilimleri Dergisi*. – 2014. – vol. 26. - № 2. – P. 139-145.
37. Zolgharnein J. Removal of Methyl Violet dye from aqueous solution by *Platanus Carpinifolia* tree leaves as highly efficient sorbent: multivariate optimization, isotherm modeling, and kinetic studies / J. Zolgharnein, F. Gholami, N. Asanjarani, P. Zolgharnein, G. Azimi // *Separation Science and Technology*. – 2014. – vol. 49. – P. 752-762.

**УДК 628.316.12**

**Семина Е.И., магистр,  
Савельева А.В., аспирант,  
Савельев С.Н., канд. техн. наук, доц.,**

Дряхлов В.О., канд. техн. наук, доц.,  
Шайхиев И.Г., д-р техн. наук, доц.  
(Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, г. Казань, Россия)

## **ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПРОМЫВНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА РЕАГЕНТНЫМ МЕТОДОМ**

*Определены эффективные условия извлечения ИТМ с применением раствора сульфида натрия – значения рН среды, концентрация реагента, объемное соотношение реагента и сточной воды, смешение в котором приводит к практически полному удалению ИТМ.*

*Ключевые слова: сточные воды, гальваническое производство, ионы тяжелых металлов, ионы меди (II), ионы никеля (II), очистка, реагентный метод, сульфид натрия.*

Ионы тяжелых металлов (ИТМ) представляют серьезную опасность для окружающей природной среды ввиду своей биологической активности, аккумулятивной способности и токсичных свойств [1–3].

Сточные воды гальванических производств являются одним из основных антропогенных источников поступления ИТМ в природные водоёмы.

В практике очистки сточных вод от ИТМ широкое распространение получили физико-химические, химические, электрохимические методы. Практическое применение получил реагентный метод, заключающийся в переводе ИТМ в труднорастворимые соединения с помощью реагентов: гидроксида кальция и натрия, гидрокарбоната натрия, сульфида натрия и др. [4, 5]. Чаще всего на производстве используют гидроксид кальция. Недостатком данного способа очистки является не достижение предельно-допустимых концентрации ИТМ в водах водных объектах рыбохозяйственного назначения (ПДК<sub>р.х.</sub>), большой расход реагента и образование значительных объемов гальваншламов, которые не находят широкого применения [6]. Более полное извлечение ИТМ можно достичь с использованием сульфида натрия, в виду того, что значение произведения растворимости сульфидов тяжелых металлов намного меньше значений произведений растворимости соответствующих гидроксидов [5, 7].

Для удаления ИТМ существуют более эффективные методы: ионообменный, сорбционный, мембранный и другие, но вследствие больших капитальных и эксплуатационных затрат, они не получили широкого применения в практике очистки сточных вод [4, 6].

Целью настоящей работы являлась поиск эффективных условий извлечение ИТМ из гальванических сточных вод (ГСВ) при применении сульфида натрия в качестве реагента.

Объектом настоящей работы являлись ГСВ, образующиеся после промывки изделий, показатели которых представлены в табл. 1.

*Таблица 1*

Исходные показатели ГСВ

Показатели	Значение
pH	2,04
Ионы $\text{Ni}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	1,32
Ионы $\text{Cu}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	0,90

В работе корректировку pH до достижения значений 7,46; 10,34 и 10,77 осуществляли путем добавления 1 N раствора гидроксида натрия. В качестве реагента для извлечения ИТМ применялся 5-водный раствор сульфида натрия с концентрациями 0,14 %, 0,7 % и 7 %.

Проведенные исследования зависимости изменения массы выделяющихся осадков от значений pH среды (2,04; 7,46; 10,34; 10,77) и концентраций применяемого раствора сульфида натрия, показали, что образование осадка в щелочной среде со значением pH 10,34 на 13,4 и 91,5 % больше, чем в нейтральной и кислой средах соответственно. На данном этапе работы также установлено, что наибольшее количество осадка наблюдается при добавлении в ГСВ 0,7 % раствора сульфида натрия. В связи с этим, в дальнейших исследованиях, направленных на выявление объемного соотношения ГСВ : сульфид натрия, при котором достигалась бы эффективное извлечение ИТМ, проводились с использованием 0,7 % раствора сульфида натрия в щелочной среде со значением pH 10,34.

Результаты исследования скорости осаждения полученного осадка в щелочной среде показали, что в течение первых 5 минут осаждение протекало медленно, что связано с формированием хлопьев. В интервале времени от 5 до 20 минут происходило более быстрое оседание осадка за счет объединения мелких хлопьев в более крупные скопления. Вследствие этого происходило уплотнение и утяжеление осадка, что, в свою очередь, привело к увеличению скорости его осаждения. После 20 минут отстаивания скорость осаждения осадка уменьшилась. Время половинного осаждения составило 12 минут.

Установлено, что максимальная эффективность высаживания осадка наблюдалась при смешении 0,7 % 5-водного раствора сульфида натрия с ГСВ в объемном соотношении 1:42 соответственно.

В указанных условиях наблюдалось образование осадка, который представлял собой крупные хлопья оранжево-коричневого цвета. Результат рентгеновского структурного анализа показал, что осадок представляет собой смесь двух соединений: дисульфид триникеля ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) и купроалюминад ( $\text{CuAl}_2$ ) в массовом соотношении 1:1.

Фотоколлометрический анализ показал наличие в очищенной сточной воде  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  с концентрациями 0,0003 и 0,0009 мг/дм<sup>3</sup>, что соответствует 99,97 и 99,93 % степени очистки от  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , а остаточные концентрации ИТМ значительно ниже значений ПДК<sub>р.х.</sub>

Для удаления труднорастворимого осадка установлена целесообразность осуществления процесса высаживания в течение 20 минут.

### Библиографический список

1. Филатова Е.Г. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. № 2 (13). С. 97–108.
2. Fazullin D. D., Mavrin G.V., Savelyeva A.V., Savelyev S.N., Dryakhlov V.O., Shaikhiev I.G. Sewage treatment from heavy metal ions by the method of deposition, using sulfur-alkaline wastewater as a reagent // International Journal of Green Pharmacy. 2017. № 10-12. P. 831-835.
3. Савельев С.Н., Савельева А.В., Фридланд С.В. Оценка возможности совместной очистки сернисто-щелочных сточных вод и отработанных гальванических растворов // Безопасность жизнедеятельности. 2018. № 6. С. 48-50.
4. Горбань Я.Ю. Способы очистки гальванических сточных вод от ионов тяжелых металлов // Аспирант. 2015. № 5-1 (10). С. 34-36.
5. Жданова А.В., Илларионова С.А. Очистка сточных вод гальванического производства от загрязнений тяжелыми металлами // Вестник пермского университета. 2012. № 1. С. 54-60.
6. Виноградов С.С., Кудрявцев В.Н. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 1998. 302 с.
7. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – 2-е изд., испр. и доп. Л.: Химия, 1978. 392 с.

УДК 544.723.21

Смятская Ю.А., канд. техн. наук, доц.  
Политаева Н.А., д-р техн. наук, проф.  
(СПбГТУ Петра Великого, г. Санкт-Петербург, Россия)  
Фазуллина А.А., ассистент  
Шайхiev И.Г., д-р техн. наук, доц.



## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОСТАТОЧНОЙ БИОМАССЫ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ *CHLORELLA SOROKINIANA*

*Исследовано извлечение ионов железа из модельных растворов остаточной биомассой микроводоросли Chlorellasorokiniana, после извлечения липидов. Найдено, что использование названного адсорбента способствует эффективности очистки воды от ионов железа до 90 %.*

*Ключевые слова: ионы Fe(III), адсорбция, микроводоросль, Chlorellasorokiniana, остаточная биомасса.*

Вследствие ускорения темпов индустриализации в последние десятилетия отмечается интенсивное поступление тяжелых металлов в окружающую среду, что создаёт серьёзную проблему глобального масштаба. Кадмий, цинк, медь, никель, свинец, ртуть, железо и хром часто обнаруживаются в промышленных сточных водах, которые образуются на гальванических энергетических, металлургических предприятиях, при добыче полезных ископаемых и производстве электрических батарей, в кожевенной, нефтеперерабатывающей, лакокрасочной промышленности, и т.д. [1,2]. В отличие от органических отходов, тяжелые металлы не являются биоразлагаемыми, поэтому они могут накапливаться в живых тканях, вызывая различные заболевания и расстройства; в силу этого они обязательно должны быть удалены перед сбросом в экосистемы. Возможности замены сложных и дорогих методов очистки, таких как: химическое осаждение, ионный обмен, электрофлотация, мембранное разделение, обратный осмос, электродиализ, экстракции растворителем и т.п. на более дешевые и простые сорбционные технологии привлекают интерес ученых и конструкторов [3]. Адсорбция является эффективным физико-химическим процессом для удаления ионов тяжелых металлов (ИТМ) из водных растворов [4,5]. Особый интерес представляют дешевые, легкодоступные адсорбенты, требующие небольшой обработки, являющиеся побочными продуктами, отходами промышленности [6]. Особый интерес представляют сухая биомасса микроорганизмов, в том числе и микроводорослей, а также отходы от их переработки. К преимуществам использования биомассы микроорганизмов для очистки сточных вод от ИТМ относят: относительно простую технологию обработки, хороший потенциал адсорбции, селективность по отношению к ионам тяжелых металлов, низкую стоимость, доступность, простоту регенерации [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

В частности, указывается на извлечение из водных сред таких ИТМ как  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  сухой биомассой *Chlorellavulgaris* [7]. Эта же биомасса исследована для удаления из водных сред ионов токсичных металлов [8],  $\text{Hg}^{2+}$  [9]. Ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  извлекались из питьевой воды сухой биомассой *Chlorella sorokiniana* [10].

Однако необработанные растительные отходы имеют низкую адсорбционную емкость. Кроме этого, в процессе сорбции происходит повышение уровней химического потребления кислорода (ХПК), биологического потребления кислорода (БПК). Увеличение ХПК и БПК может вызвать снижение содержания кислорода в воде, что может угрожать водным экосистемам. Поэтому такие отходы должны быть модифицированы до применения в качестве сорбентов для извлечения ИТМ.

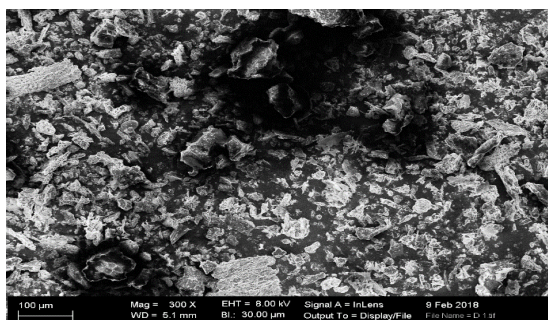
Предварительная обработка растительных отходов позволяет извлечь растворимые органические соединения и повысить хелатирующую способность. Эти методы базируются на использовании различных модифицирующих агентов, таких как: щелочные растворы (гидроксид натрия, гидроксид кальция, карбонат натрия) и минеральных и органических кислот (соляной, азотной, серной, винной, лимонной, тиогликолевой кислоты), органических соединений (этилендиамин, формальдегид, эпихлоргидрин, метанол), окислителей (пероксида водорода, например), красителей (Reactive Orange 13) и т. п. [1].

Представляло интерес разработать сорбционный материал из остаточной биомассы микроводорослей *Chlorella sorokiniana*, после извлечения липидов, для очистки вод от ионов железа.

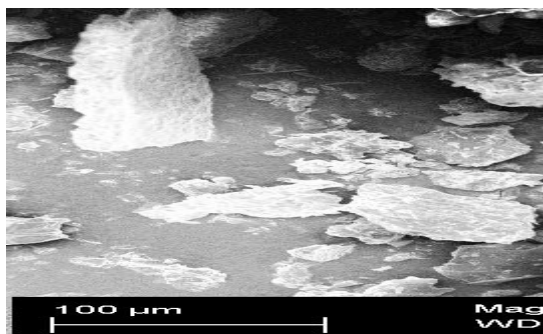
Из культивированной биомассы названной водоросли методом экстракции выделены липидные фракции. После выделения липидов из биомассы образуется отход (остаточная биомасса).

Из литературных данных [11] известно, что исходная биомасса микроводорослей содержит в своем составе помимо липидов и пигментов, целлюлозу, крахмал, а также гемицеллюлозу, хитино- и пектиноподобные вещества, которые остаются в остаточной биомассе и обуславливают её сорбционные свойства.

Остаточная биомасса представляет собой мелкодисперсный порошок серо-зеленого цвета. Проведенный микроструктурный анализ остаточной биомассы, показал рыхлую поверхность из разрушенных тканей клеток остаточной биомассы. При увеличении разрушенных фрагментов наблюдается появление пористой поверхности клеточной оболочки, следовательно, можно предположить, что остаточная биомасса может обладать сорбционными свойствами и ее можно использовать для очистки вод (рис.1).



а)



б)

Рис. 1. Микроструктура поверхности остаточной биомассы микроводорослей *Chlorellasorokiniana*, после выделения липидов: а) x 300; б) x 500.

Для изучения сорбционных свойств остаточной биомассы, проводили статическую сорбцию. Для этого остаточную биомассу в количестве  $20 \text{ г/дм}^3$  добавляли в модельные растворы, содержащие ионы железа с различной начальной концентрацией (табл.1) и проводили процесс адсорбции в течении 24 ч. Первые 2 часа с использованием шейкера скорость встряхивания составляла 150 об/мин. Далее остаточная биомасса выдерживалась в модельном растворе в статических условиях в течение 22 ч. Затем растворы отфильтровывались и анализировались на остаточное содержание ионов железа.

Таблица 1

Эффективность очистки вод от ионов железа остаточной биомассой микроводорослей *C. Sorokiniana* при статическом режиме адсорбции

$C_{\text{нач}}$	$C_{\text{кон}}$	$\Delta$	$A$
------------------	------------------	----------	-----

мг/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	%	мг/г
5	0,5	90	0,22
10	1,6	84	0,43
20	8,6	57	0,63
50	35	30	1,3
100	85	15	1,6

По начальным и конечным концентрациям, рассчитаны эффективности очистки (Э, %) вод от ионов железа и адсорбционная емкость (А, мг/г) (табл.1).

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что при концентрациях поллютанта 5-20 мг/дм<sup>3</sup>, эффективность очистки достигает 57-90%.

Для оценки сорбционных свойств остаточной биомассой микроводорослей *C. sorokiniana* в динамическом режиме создан модельный фильтр, где в качестве фильтрующей загрузки использовалась остаточная биомасса микроводорослей *C. sorokiniana*. Высота фильтра h=35мм, диаметр фильтра d=15мм, скорость фильтрации 7,5 мл/мин. По конечным и начальным концентрациям рассчитаны эффективности очистки вод. Данные представлены в табл.2.

Таблица 2

Эффективность очистки вод от ионов железа при динамическом режиме адсорбции с фильтрующей загрузкой из остаточной биомассы микроводорослей *C. Sorokiniana*

С <sub>нач</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	С <sub>кон</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	Э, %
5	0,51	90
10	1,4	86
20	7,4	63
50	24	48
100	68	32

По результатам, представленным в табл.2, очевидно, что эффективность очистки для начальных концентраций ионов железа 5-20 мг/дм<sup>3</sup> высокая, как и в случае статической адсорбции (63-90%). При концентрациях 50-100 мг/дм<sup>3</sup> эффективность очистки снижается до 32%.

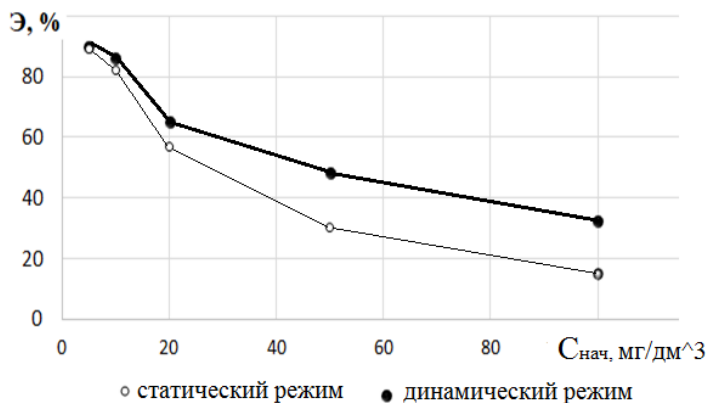


Рис. 2. Сравнительные результаты по эффективности очистки (Э, %) вод от ионов железа биомассой микроводорослей *C. Sorokiniana* при статическом и динамическом режимах адсорбции.

На рис.2 представлены сравнительные данные по эффективности очистки воды от ионов железа в статическом и динамическом режимах адсорбции. В обоих случаях адсорбции можно сказать, что эффективность очистки воды снижается при увеличении концентрации ионов железа. Динамический режим адсорбции более эффективный. Данное обстоятельство связано, прежде всего, с большим временем контакта остаточной биомассы *C. sorokiniana* ионов железа в воде.

### Библиографический список

1. Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A.K.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review // *Bioresource Technology*. 2008. V. 99. P. 3935-3948.
2. Климов Е.С., Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ульяновск: УлГТУ, 2011. 201 с.
3. Namasivayam C., Ranganathan K. Removal of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) and mixture of metal ions by adsorption onto waste Fe(III)/Cr(III) hydroxide and fixed bed studies. *Environmental Technology*. 1995. V. 16. P. 851-860.
4. Eckhard W. Adsorption Technology in Water Treatment. Berlin, 2012. 332 p.
5. Sharma P. K., Ayub S., Tripathi C.N. Agro and horticultural wastes as low cost adsorbents for removal of heavy metals from wastewater: A review

// International Refereed Journal of Engineering and Science.2013. V.2. P.18-27

6. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals / S.E Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka et al. // Water Research. 1999. V. 33. P. 2469–2479.

7. Zabochnicka-Swiatek M. The Effect of Biomass (*Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus armatus*) Concentrations on  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ . Biosorption from Zinc Smelting Wastewater / M. Zabochnicka-Swiatek, A. Rygal // Inżynieria i Ochrona Środowiska. – № 20(2). – 2017. –P. 211–220.

8. Goher M.E. Biosorption of some toxic metals from aqueous solution using non-living algalcells of *Chlorella vulgaris*/ M.E. Goher, A.M.A. El-Monem, A.M. Abdel-Satar, M.H. Ali, A.-E.M. Hussian, A. Napiórkowska-Krzesbietke // Journal of Elementology. – № 21(3). – 2016. –P. 703–714.

9. SolisioC.,ArniS.A., Convertia F. Adsorption of inorganic mercury from aqueous solutions onto dry biomass of *Chlorella vulgaris*: kinetic and isotherm study // Environmental Technology. 2019. V. 40. №6. P. 664–672.

10. Petrovič A., Simonič M. Removal of heavy metal ions from drinking water by alginate-immobilised *Chlorella sorokiniana*// International Journal of Environmental Science and Technology.2016. vol. 13. № 7. P. 1761-1780.

11. Лукьянов В.А. Стифеев А.И. Прикладные аспекты применения микроводорослей в агроценозе. Курск: КГСХА, 2014. 181 с.

**УДК 628.31**

**Хаердинова А.Р., студент,**  
**Кузин Е.Н., канд. техн. наук, доц.,**  
**Кручинина Н.Е., д-р техн. наук, проф.**  
(Российский химико-технологический университет  
им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия)

## **ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ОТ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ**

*Проведена оценка эффективности комплексных титансодержащих реагентов в процессах очистки воды от взвешенных веществ и нефтепродуктов. Доказано, что продукты гидролиза соединений титана в составе комплексного коагулянта позволяют повысить эффективность очистки в 1,5 – 2,0 раза по сравнению с традиционным сульфатом алюминия.*

*Ключевые слова: взвешенные вещества, нефтепродукты, комплексный коагулянт, очистка воды.*

Очистка сточных вод нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности – сложная и актуальная задача. В результате

мониторинга состояния гидросферы в воде поверхностного водозабора и подземных водах, являющихся источником питьевого водоснабжения, все чаще обнаруживаются загрязняющие вещества антропогенного происхождения (соединения тяжелых металлов, нефтепродукты).

В процессе добычи или переработки нефти неизбежно образуются значительные объемы сточных вод.

Наиболее распространенным методом очистки сточных вод является физико-химическая обработка воды. С целью повышения эффективности удаления взвешенных веществ и нефтепродуктов флотацией или коагуляцией в воду добавляют специальные реагенты – коагулянты. В качестве коагулянтов обычно используются соединения железа или алюминия. Существенными недостатками данных реагентов является низкая эффективность очистки при низких температурах и значительные объемы образующихся труднофильтруемых осадков [1].

Целью данной работы является оценка эффективности различных коагулянтов в процессах очистки сточных вод, близких по своему составу к сточным водам процессов нефтедобычи. Отличительной особенностью подобной воды является высокое содержание нефтепродуктов (до 100 мг/л), взвешенных веществ (3 – 5 г/л) и общая минерализация до 50 грамм на литр. При условии достаточно эффективного удаления взвешенных веществ данная вода может быть повторно использована в процессе нефтедобычи.

Модельную сточную воду готовили растворением навесок солей в теплой воде (50°C), добавлением взвешенных веществ (суспензия каолина) и последующим диспергированием нефтепродуктов (Бакинская нефть). В качестве исследуемых образцов коагулянтов были изучены традиционные реагенты – сульфат алюминия, а также приобретающие в последнее время популярность титансодержащие коагулянты [2, 3].

На первом этапе исследований была подобрана эффективная доза сульфата алюминия. Определение содержания взвешенных веществ и цветности проводили с использованием фотоэлектроколориметра КФК-2М. Данные по эффективности очистки в зависимости от дозы реагента представлены на рис. 1.

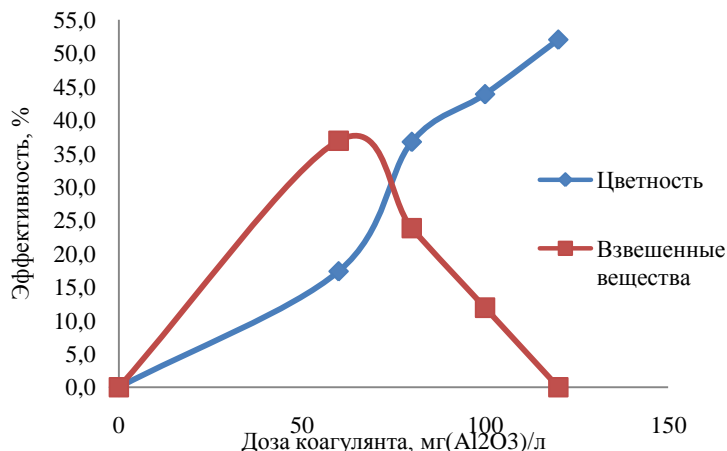


Рис. 1. Эффективность очистки модельной воды при использовании сульфата алюминия.

Из данных рис. 1 видно, что при внесении сульфата алюминия в количестве 80 мг/л (по  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) эффективность удаления взвешенных веществ составила - 35 %, а снижения показателя цветности - 37 %. Дальнейшее увеличение дозы позволяет повысить эффективность очистки по показателю цветности, однако остаточное содержание взвешенных веществ повышается. Данное явление обусловлено процессами перезарядки частиц гидроксида алюминия и стабилизацией коллоидной системы.

На следующем этапе эксперимента была проведена оценка эффективности солей титана в процессах очистки модельной сточной воды. Данные по эффективности очистки модельной воды с использованием солей титана представлены в табл.1.

Таблица 1

Эффективность очистки модельной воды с использованием солей титана

Доза коагулянта, мг по $\text{TiO}_2$ /л	Эффективность очистки, %			
	$\text{TiOSO}_4$		$\text{TiCl}_4$	
	Взв. вещ.	Цветность	Взв. вещ.	Цветность
20	45,7	43,2	68,7	54,8
40	42,9	36,4	73,5	58,9
60	60,0	59,1	72,3	57,5
80	51,4	54,5	78,3	64,4



На основании данных табл. 1 можно сделать вывод, что коагулянты на основе солей титана по своей эффективности превосходят традиционный сульфат алюминия. Данное явление объясняется в первую очередь процессами поликонденсации соединений титана [4] и явлениями зародышеобразования на поверхности продуктов их гидролиза.

В качестве комплексных коагулянтов использовали раствор сульфата алюминия, модифицированный водорастворимыми соединениями титана. К оптимальной дозировке сульфата алюминия (80 мг/л по  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) вводили различные количества соединений титана, изменяя процентное содержание их в растворе от 2,5 до 10,0 % масс. по  $\text{TiO}_2$ . Данные по эффективности комплексных реагентов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Эффективность очистки с использованием комплексных реагентов

Добавка соединений титана, % масс по $\text{TiO}_2$	Эффективность очистки, %			
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{TiCl}_4$		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{TiOSO}_4$	
	Взв. вещ.	Цветность	Взв. вещ.	Цветность
2,5	42,7	77,6	60,9	63,4
5,0	56,1	77,6	73,9	64,8
7,5	64,1	82,7	76,5	59,2
10,0	69,5	71,4	18,3	54,9

Из данных табл. 2 видно, что введение добавки к сульфату алюминия гидролизующихся соединений титана в количестве до 10 масс. % от массы коагулянта позволяет повысить эффективность очистки в 1,5 – 2,0 раза (график 1 и таблица 2). Повышенная эффективность очистки при использовании в качестве титансодержащего соединения тетраоксида титана объясняется особенностями гидролиза и явлениями на поверхности образующихся оксихлоридов титана [5].

Заключительным этапом исследования было определение эффективности удаления нефтепродуктов при оптимальной дозе реагента 80 мг/л по сумме оксидов для сульфата алюминия и тетраоксида титана, 60 мг/л по сумме оксидов для титанисульфата, а также 80 мг/л  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 7.5$  % масс.  $\text{TiO}_2$ . Определения содержания нефтепродуктов проводили с использованием концентратомера КН-2м. Исходное содержание нефтепродуктов – 200 мг/л. Данные по эффективности очистки модельной воды от нефтепродуктов в зависимости от типа используемого коагулянта представлены на рис. 2.

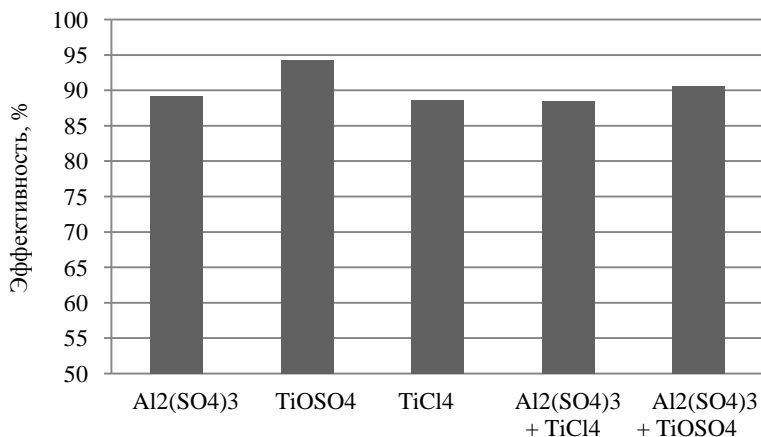


Рис. 2. Эффективность очистки модельной воды от нефтепродуктов.

Из данных рис. 2 видно, что эффективность очистки модельной сточной воды от нефтепродуктов практически не зависит от типа используемого коагулянта, что вероятно обусловлено высоким солевым фоном (минерализация 50 г/л). Однако, скорость осаждения и фильтрации образующихся шламов при использовании комплексных реагентов превосходила аналогичные параметры при использовании чистых веществ в среднем в 1,5 раза.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что комплексные титансодержащие реагенты могут быть эффективно использованы в процессах очистки сточных вод нефтедобывающей промышленности, а повышение скорости осаждения и фильтрации осадков позволит снизить габариты технологического оборудования.

#### Библиографический список

1. Гетманцев С. В., Нечаев И. А., Гандурина Л. В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами. М.: «АСВ», 2008. 271 с.
2. Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н., Азопков С.В. Комплексные коагулянты в процессах очистки сточных вод с высоким содержанием нефтепродуктов / Мат-лы 8-й междунар. научно-техн. конф. «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства». Омск: Изд-во ОмГТУ, 2018. С. 209-210.
3. Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н., Азопков С.В., Панкова Е.С. Титановый коагулянт для процессов водоочистки и водоподготовки // Успехи в химии и химической технологии: сб. Науч. Тр. Том XXX, № 9 (178). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. 83 с.

4. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. Учебное пособие // М.: ИКЦ «Академкнига». 2007. 309 с.

5. Wang T.-H., Navarrete-López A. M., Li S., Dixon D. A. and Gole J. L. “Hydrolysis of  $\text{TiCl}_4$ : Initial steps in the production of  $\text{TiO}_2$ ,” J. Phys. Chem. A 114(28), 7561–7570 (2010).

**УДК 66.081.63**

<sup>1</sup>Фазуллин Д.Д., канд. техн. наук.

<sup>1</sup>Маврин Г.В., канд. хим. наук, доц.

Шайхиев И.Г., д-р.тех. наук, доц.

(1 - КФУ, г. Набережные Челны, Росси;

2 - КНИТУ, г. Казань, Россия)

## **УДАЛЕНИЕ КАТИОНОВ МНОГОСЛОЙНОЙ МЕМБРАНОЙ НЕЙЛОН-ПОЛИСТИРОЛ**

*Для процесса мембранного обессоливания воды получены многослойные динамические мембраны с поверхностным слоем из полистирола. С увеличением количества динамических слоев наблюдается снижение удельной производительности мембран. Задерживающую способность мембран определили по катионам  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  из модельного раствора с общей минерализацией 220 мг/дм<sup>3</sup>. Задерживающая способность одно- зарядных ионов составила 58 %, двух- зарядных ионов более 80 % при высокой удельной производительности - 118 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч.*

*Ключевые слова:* многослойные композиционные мембраны, обессоливание, катионы, нейлон, полистирол.

В настоящее время качество питьевых, технических вод не соответствует требуемым нормам по множеству показателей. Одним из основных требований к качеству вод является минерализация или соленость воды. Высокая минерализация воды не позволяет использовать воду в области электроники, энергетики, медицины и питья.

Для обессоливания воды используют различные методы: дистилляция, ионный обмен, сорбция, методы осаждения, мембранные и электромембранные процессы разделения. Среди всех методов обессоливания наименее энергозатратным и эффективным являются мембранные методы обессоливания: нанофильтрация и обратный осмос. Так же преимуществом данных методов является отсутствие необходимости использования реагентов. Но для процессов обратного осмоса и нанофильтрации требуется высокое давление - от 5-10 бар, что усложняет процесс разделения. В настоящее время для обессоливания воды часто используют композиционные нанофильтрационные мембраны, работающие при более низком рабочем давлении.

В литературе представлены множество исследований по получению многослойных композиционных мембран для обессоливания воды и определены параметры мембранного разделения [1, 2]. Так, в работе [3] методом межфазной полимеризации получена многослойная полисульфонамидная композитная мембрана, не уступающая по производительности полиамидным мембранам. Задерживающая способность мембраны, состоящей из 5 слоев, по растворам  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$  составила более чем 98 %, а по раствору  $\text{CuSO}_4$  – 78 %.

В данной работе для удаления многовалентных ионов из воды получена динамическая многослойная мембрана с поверхностным слоем из полистирола (ПС) [4]. Стабильность динамического слоя мембраны достигнута в результате термической обработки.

Содержание ПС в мембране определялось гравиметрическим методом по исходной массе мембраны и после нанесения динамического слоя.

В качестве основных показателей модифицированных мембран рассматривалась удельная производительность и задерживающая способность одновалентных и двухвалентных ионов из модельного раствора. Последний параметр вычислялся как отношение содержания ионов в модельном растворе до и после процесса мембранного разделения. Модельный раствор приготавливался из ГСО ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Содержание ионов в модельном растворе и в пермеате определялось методом ионной хроматографии на хроматографической системе «Стайер-CD» с кондуктометрическим детектированием на аналитической колонке для катионов «Shodex IC YS-50».

Процесс мембранного разделения модельного раствора проводился в следующих условиях:

- рабочее давление - 0,05 МПа;
- температура разделяемой жидкости - 25 °С;
- конверсия (степень отбора пермеата) R - 85 %;
- водородный показатель модельного раствора -  $\text{pH}=6$ ;
- минерализация модельного раствора - 212 мг/дм<sup>3</sup>.

Для формирования динамического слоя использовали суспензию ПС с  $\text{pH}=5$ , что позволило уменьшить размер пор мембраны в процессе мембранного разделения растворов при значениях водородного показателя более 5 ед.  $\text{pH}$  за счет набухания частиц полимера.

В таблице 1 представлены результаты содержания ПС на поверхностном слое многослойных мембран.

*Таблица 1*

Содержание ПС на поверхностном слое многослойных мембран

Наименование мембраны	Количество динамических слоев ПС	Содержание ПС, % (по массе)	Масса мембраны, г	
			исходная	после
нейлон-ПС	1	7.1	0.0908	0.0978
нейлон-ПСt	1	6.8	0.0909	0.0972
нейлон-ПСt2	2	12.6	0.0901	0.1031
нейлон-ПСt3	3	15.4	0.0896	0.1059
нейлон-ПСt4	4	18.0	0.0905	0.1104

После нанесения динамического слоя наблюдается увеличение массы мембран. Для стабилизации динамического слоя, мембрану обрабатывали при температуре 50 °С в течении 10 минут, в результате наблюдается уменьшение массы мембран не более чем на 1 %. Содержание полистирола в мембране после нанесения второго слоя увеличилось в 1,9 раз, после нанесения 3 и 4 слоя - увеличилось не более чем в 1,2 раза. После нанесения 4 динамических слоев содержание полистирола составила 18 % от общей массы мембраны.

Далее установили удельную производительность динамических мембран по дистиллированной воде и модельному раствору (табл. 2). Состав модельного раствора представлен в табл. 3.

*Таблица 2*

Удельная производительность многослойных динамических мембран

Наименование мембраны	Количество динамических слоев ПС, шт.	Содержание полистирола, % (по массе)	Удельная производительность мембран, $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$	
			Дист. вода	Модельный раствор
нейлон	-	-	5063	4767
нейлон-ПС	1	7.1	66.6	62.3
нейлон-ПСt	1	6.8	783	680
нейлон-ПСt2	2	12.6	471	394
нейлон-ПСt3	3	15.4	309	262
нейлон-ПСt4	4	18.0	142	118

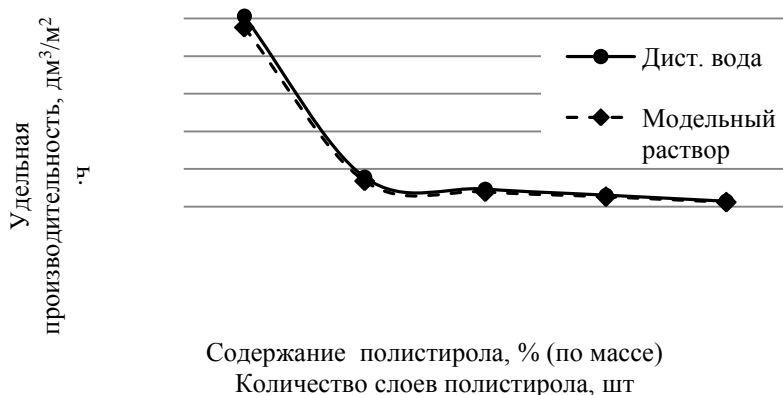


Рис. 1. Зависимость удельной производительности мембран от количества динамических слоев.

По данным табл.2, после нанесения динамического слоя на подложку из нейлона наблюдается резкое снижение удельной производительности мембраны до 76 раз. Данное обстоятельство связано с уменьшением размера пор мембран и увеличением гидрофобности, мембрана становится гидрофобной. А после термической обработки удельная производительность мембраны повышается в 12 раз, что связано с уменьшением шероховатости поверхностного слоя мембраны и повышением степени кристалличности ПС, что приводит к повышению гидрофильности поверхностного слоя. С увеличением количества динамических слоев наблюдается снижение удельной производительности мембран (рис. 1). После нанесения каждого последующего слоя производительность мембраны снижается в 1,5-2 раза. В результате нанесения 4 динамических слоев ПС удельная производительность снизилась по сравнению с исходной мембраной в 36 раз.

При разделении модельного раствора с минерализацией  $220 \text{ мг/дм}^3$ , удельная производительность падает на 6-17 % по сравнению с процессом разделения дистиллированной воды. Причем, с увеличением количества динамического слоя, разница удельной производительности по дистиллированной воде и модельному раствору возрастает.

Задерживающую способность мембран определили по ионам  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  из модельного раствора с общей минерализацией  $212 \text{ мг/дм}^3$  (табл. 4, 5).

### Состав модельного раствора

Показатель	Методика выполнения измерения	Результаты анализа $C \pm \Delta$ мг/дм <sup>3</sup> , $P=0,95$ , $n=2$	
		C	$\Delta$
pH, ед. pH	ПНД Ф 14.1:2:3:4-121-97	6.0	0.1
УЭП, мкСм/см	РД 52.24.495-05	301	30.1
Минерализация, мг/дм <sup>3</sup>	ГОСТ 18164-72	220	22.0
Аммоний-ион, мг/дм <sup>3</sup>	ФР.1.31.2005.01738	68.0	6,8
Калий, мг/дм <sup>3</sup>		45.2	6.8
Натрий, мг/дм <sup>3</sup>		43.8	6.6
Кальций, мг/дм <sup>3</sup>		17.9	1.8
Магний, мг/дм <sup>3</sup>		37.4	3.7

В табл.4 представлен состав фильтратов многослойных мембран нейлон-ПС. После процесса мембранного разделения в фильтратах мембран концентрация ионов снижается. Общая минерализация и концентрация ионов в фильтратах модельного раствора снижается с увеличением количества динамических слоев мембран, так минерализация фильтрата мембраны нейлон-ПСt4 ниже в 2,9 раза, чем у исходного раствора.

Таблица 4

### Состав фильтратов динамических мембран

Показатель	Фильтраты мембран					
	нейл.	нейл-ПС	нейл-ПСt	нейл-ПСt2	нейл-ПСt3	нейл-ПСt4
Количество слоев ПС	0	1	1	2	3	4
Минерализация, мг/дм <sup>3</sup>	215	172	158	130	112	71,7
Аммоний-ион, мг/дм <sup>3</sup>	68.1	53.8	48.2	40.4	34.2	23.5
Калий, мг/дм <sup>3</sup>	46.0	36.8	34.7	30.7	24.5	18.1
Натрий, мг/дм <sup>3</sup>	43.2	35.7	34.7	27.1	25.9	18.4
Кальций, мг/дм <sup>3</sup>	17.5	14.2	13.2	10.2	8.7	3.3
Магний, мг/дм <sup>3</sup>	37.0	29.5	26.6	21.4	17.1	7.3

По данным табл.4 после нанесения динамического слоя, мембраны обладают задерживающей способностью ионов. Средняя задерживающая способность ионов с мембраной нейлон-ПС с одним слоем

составляет 18 %, а термическая обработка мембраны при температуре 50° С, повышает задерживающую способность ионов до 25 %. Повышение задерживающей способности мембраны нейлон-ПС после термической обработки связано с уменьшением пор мембраны, за счет уплотнения и соединения частиц полистирола под действием температуры. С увеличением количества динамических слоев задерживающая способность мембран повышается.

Таблица 5

Задерживающая способность многослойных динамических мембран

Показатель	Задерживающая способность, %					
	нейлон	нейлон-ПС	нейлон-ПСt	нейлон-ПСt2	нейлон-ПСt3	нейлон-ПСt4
Кол-во слоев ПС	0	1	1	2	3	4
Аммоний-ион	0	21	29	41	50	65
Калий	0	19	23	32	46	60
Натрий	1	18	21	38	41	58
Кальций	2	21	26	43	51	82
Магний	1	21	29	43	54	80
<b>Средняя</b>	0.6	18.1	24.8	35.0	46.0	66.2

Средняя задерживающая способность ионов динамической мембраной, состоящей из четырех слоев ПС, равна 66 %. По ионам  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  наблюдается высокая задерживающая способность, а по иону  $\text{Na}^+$  задерживающая способность низка.

По двухзарядным ионам задерживающая способность мембран составляет 80.5 %, что на 23 % выше, чем по удалению однозарядных ионов. По задерживающей способности ионов полученная мембрана не уступает многим композиционным мембранам, что позволяет использовать мембрану для процесса нанофильтрации или для предварительной очистки воды перед процессом обратного осмоса с целью защиты, повышения эффективности и продления срока службы мембран.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке по гранту Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-1107.2019.8) и при финансовой поддержке Казанского (Приволжского федерального университета).

### Библиографический список

1. LiaoZ., FangX., Li J. Incorporating organic nanospheres into the polyamide layer to prepare thin film composite membrane with enhanced bio-



cidal activity and chlorine resistance // Separation and Purification Technology. 2018. vol. 207. P. 222-230.

2. Yamamoto K., Muragishi H., Mizumo T. Diethylenedioxane-bridged microporous organosilica membrane for gas and water separation // Separation and Purification Technology. 2018. Vol. 207. P. 370-376.

3. He M., Yuan T., Dong W. High-performance acid-stable polysulfonamide thin-film composite membrane prepared via spinning-assist multi-layer interfacial polymerization // Journal of Materials Science. 2018. vol. 54. № 1. P. 886-900.

4. Фазуллин Д. Д., Маврин Г. В., Шайхиев И. Г., Низамеев И. Р. Ультрафильтрация водомасляных эмульсий динамической мембраной нейлон-полистирол // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 1. С. 51–58.

УДК 57.628.35

Фазулина А. А., ассистент,  
Чаптарова Е. А., магистрант,  
Фридланд С. В., д-р хим. наук, проф.,  
Шайхиев И. Г., д-р тех. наук, доц.  
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, Россия)

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ CHLORELLA VULGARIS И БАВ

*Исследовано извлечение ионов железа из модельных растворов клетками микроводоросли Chlorellavulgaris и возможность интенсификации процесса за счет применения биологически-активного вещества - диэтилового эфира 1-диметилгидразинотолуол-3-окса-4-бензил-7-диметилгидразин фосфоновой кислоты (ДОБДФК). Найдено, что использование названного реагента в низких концентрациях способствует как росту биомассы микроводоросли, так и увеличению степени удаления ионов Fe(III).*

*Ключевые слова: Chlorellavulgaris, ионы Fe(III), биологически-активное вещество, прирост, доочистка, диэтиловый эфир ДОБДФК, контрольный образец, опытный образец, проценты, миллиграммы.*

*Chlorella vulgaris* - это эукариотическая, одноклеточная зеленая водоросль. Ее среда обитания – пресноводные водоемы, где эта водоросль, обладающая большим запасом хлорофилла и комплексом редчайших питательных веществ, участвует в процессе фотосинтеза, поглощая углекислый газ и насыщая воздух кислородом.

Хлорелла – это удивительная водоросль, которая не имеет себе аналогов в животном мире. Её открытие можно смело причислить к самым выдающимся достижениям научного мира. Не существует другой растительной культуры, содержащей в таком количестве витамины и минералы [1].

В состав *Chlorella vulgaris* входит: 16 витаминов, 8 минералов, 19 аминокислот (включая 9 незаменимых). У нее самая высокая концентрация РНК/ДНК, нуклеиновых кислот [2].

*Chlorella vulgaris* широко используется в практике очистки природных и доочистки сточных вод от различного вида поллютантов [3].

Тяжелые металлы относятся к приоритетным загрязняющим веществам, наблюдения за которыми обязательны не только в водной, но и во всех остальных средах.

На сегодняшний день к тяжелым металлам относят более 40 металлов периодической системы Д.И. Менделеева с атомной массой свыше 50 атомных единиц: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, и др. При этом немаловажную роль в категорировании тяжелых металлов играют следующие условия: их высокая токсичность для живых организмов при относительно низких концентрациях, а также способность к биоаккумуляции и биомagniфикации [4].

Загрязненные сточные воды нуждаются в очистке. Существует несколько этапов очистки сточной воды: механический, физико-химический, химический, биологический и комбинированный.

В работах последнего десятилетия внимание исследователей привлекают биологические методы очистки сточных вод, с использованием фототрофных организмов - микроводоросли, цианобактерии и высшие водные растения. Многие фототрофы способны использовать в качестве источников питания минеральные вещества и простые органические соединения. Отмечается, что некоторые из них обладают высокой кумулятивной способностью по отношению к тяжелым металлам и радиоактивным элементам [5].

В различных исследованиях отображено удаление из водных объектов ионов тяжелых металлов (ИТМ), таких как  $\text{Cd}^{2+}$  [6],  $\text{Cu}^{2+}$  [7],  $\text{Ni}^{2+}$  [8],  $\text{Pb}^{2+}$  (II) [9],  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  [10],  $\text{Zn}^{2+}$  [11]. Высокая эффективность извлечения ИТМ обусловлена, по всей видимости, выделением микроводорослью в процессе своей жизнедеятельности в водную среду аминокислот, которые, как известно, образуют с ионами металлов нерастворимые в воде комплексные соединения. Указывается также, что хлорелла способствует эффективному удалению из водных сред различных красителей.

Хлореллу применяют для биологической очистки от загрязнений канализаций, сточных вод и естественных водных объектов. На микроводоросль возложены огромные надежды, которые она с успехом оправдывает. Учитывая тот факт, что *Chlorellavulgaris* находит использование в различных отраслях промышленности, остро стоит вопрос интенсификации прироста ее биомассы. В качестве стимулятора роста возможно применение различных химических соединений – биологически активных веществ (БАВ). В частности, в качестве последних зарекомендовали себя некоторые фосфорорганические вещества, в том числе и диэтиловый эфир 1–диметилгидразинотолуол–3–окса–4–бензил–7–диметилгидразин фосфоновой кислоты (ДОБДФК) [12]. Показано, что последний в концентрациях  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  способствует приросту биомассы микроводоросли по сравнению с контрольным образцом. На рис. 1 изображен график прироста биомассы микроводоросли в контрольном образце и образцах, содержащих концентрацию БАВ  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  г/дм<sup>3</sup>.

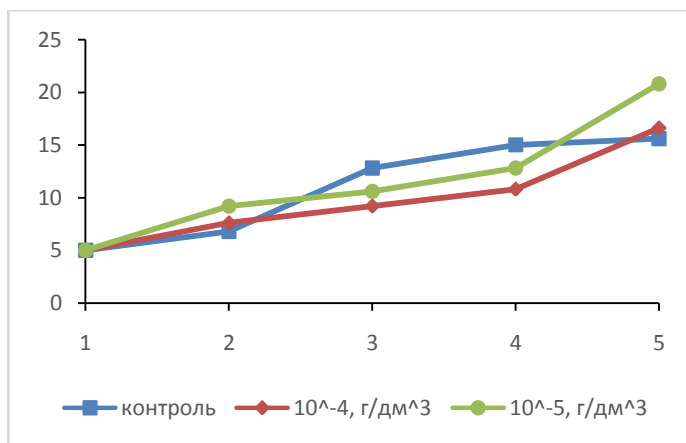


Рис. 1. График прироста биомассы микроводоросли в контрольном образце и образцах, содержащих концентрацию БАВ  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  г/дм<sup>3</sup>.

Имеются многочисленные сведения о том, что *Chlorellavulgaris* способствует удалению ИТМ из водных сред [6–11]. В этой связи представлялось интересным оценить влияние диэтилового эфира ДОБДФК в низких концентрациях на процесс извлечения ионов тяжелых металлов из водных сред в присутствии *Chlorellavulgaris*.

В качестве искусственного загрязняющего вещества использовались ионы  $Fe(III)$  в концентрации  $10 \text{ мг/дм}^3$ . В модельные сточные воды, содержащие ионы железа в указанной выше концентрации, добавлялось определенное количество биомассы *Chlorellavulgaris* и диэтиловый эфир ДООБДФК, чтобы концентрация последнего в растворе составляла  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ г/дм}^3$ . Время проведения эксперимента составляло 5 суток. Через каждые 24 часа после начала проведения процесса измерялось остаточное количество ионов железа в растворе. На рисунке 2 приведены графические зависимости изменения остаточной концентрации ионов  $Fe(III)$  в зависимости от времени и концентрации используемого БАВ в концентрациях  $10^{-4}$  и  $10^{-5} \text{ г/дм}^3$ .

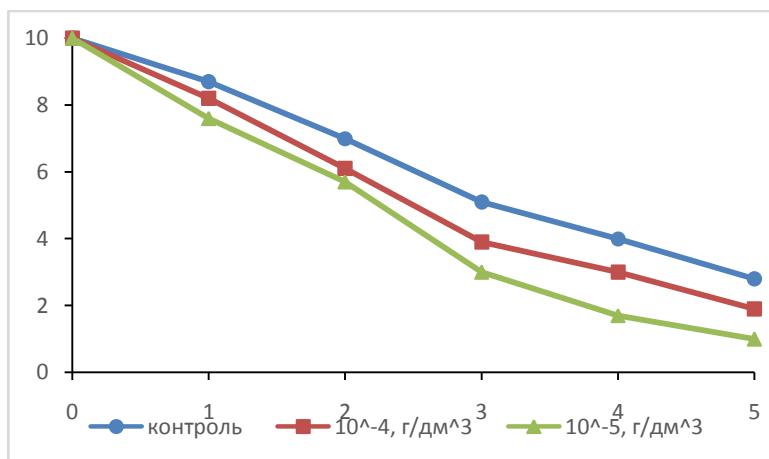


Рис. 2. График зависимости содержания ионов железа в модельной воде от времени при исследовании диэтилового эфира ДООБДФК в концентрациях  $10^{-4}$  и  $10^{-5} \text{ г/дм}^3$ .

Явно, что наличие исследуемого БАВ способствует определенному уменьшению остаточной концентрации ионов металла и, соответственно, повышению эффективности извлечения последних из водной среды. Кроме того, в экспериментах с внесением соразмерных дозировок исследуемого БАВ, но без наличия ионов железа, наблюдается интенсивный прирост биомассы хлореллы по сравнению с контрольным образцом. Данное обстоятельство, по всей видимости, способствует более интенсивному снижению остаточной концентрации ионов  $Fe(III)$  в растворах.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что диэтиловый эфир 1–диметилгидразинотолуол–3–окса–4–бензил–7–диметилгидразин фосфоновой кислоты в концентрации  $10^{-5}$  г/дм<sup>3</sup> лучше всего стимулирует рост микроводоросли *Chlorellavulgaris* способствует снижению остаточной концентрации ионов железа в их присутствии.

### Библиографический список

1. Капульцевич Ю. Г. Количественные закономерности лучевого поражения клеток. М.: Атомиздат, 1978. 230 с.
2. Векшина Л.К., Сакович И.С., Шевченко В.А. Влияние плот-ноионизирующей радиации на хлореллу // Радиобиология. 1974. Т. XIV, Вып. 3. С. 386–389.
3. Музафаров А.М., Таубаев Т.Т. Культивирование и применение микроводорослей. Ташкент: Фан УзССР, 1984. 136 с.
4. Воронов Ю.В., Яковлева С.В. Водоотведение и очистка сточных вод. – М.: Атомиздат, 2006. 704 с.
5. Cairns J., Cruber D.A. Comparison of methods and instrumentation of biological early warning systems // Waterres. Bull. 1980. Vol.16, №2. P. 261–266.
6. Бавтуто Г.А. Практикум по анатомии и морфологии растений. Минск: ООО «Новое знание», 2002. 464 с.
7. Джамолов Ф.Б., Фазуллина А.А., Матвеев А.С., Фридланд С.В. Интенсификация роста микроводоросли *Chlorellavulgaris* с использованием фосфорорганических соединений в низких концентрациях // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 8. С. 143–146.
8. Aksu Z.A., Kutsal T. Comparative study for biosorption characteristics of heavy metal ion with *C.vulgaris* // Environmental Technology. 1990. vol. 11. № 10. P. 979–987.
9. Harris P.O., Ramelow G.J. Binding of metal ions by particulate biomass derived from *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda* // Environmental Science and Technology. 1990. vol.24. № 2. P. 220–228.
10. Bajguz A. Blockade of heavy metals accumulation in *Chlorella vulgaris* cells by 24-epibrassinolide // Plant Physiology and Biochemistry. 2000. vol. 38. № 10. P. 797–801.
11. Piotrowska-Niczyporuk A., Bajguz A., Zambrzycka E., Godlewska-Żyłkiewicz Phyt hormones as regulators of heavy metal biosorption and toxicity in green alga *Chlorella vulgaris* (Chlorophyceae) // Plant Physiology and Biochemistry. 2012. vol. 52. P. 52–65.

12. Abu Al-Rub F.A., El-Naas M.H., Ashour I., Al-Marzouqi M. Biosorption of copper on *Chlorella vulgaris* from single, binary and ternary metal aqueous solutions // Process Biochemistry. 2006. vol. 41. P. 457-464.

**УДК 628.345.1**

**Фридланд С.В., д-р хим. наук, проф.,  
Шайхиева К.И., магистрант  
(КНИТУ, г. Казань, Россия)**

## **УДАЛЕНИЕ ИОНОВ Ni(II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭКСТРАКТАМИ ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ БОБОВЫХ КУЛЬТУР**

*Изучена возможность удаления ионов тяжелых металлов с использованием в качестве реагентов экстрактов от переработки бобовых культур (стручков гороха и фасоли). Найдено, что биополимеры, входящие в состав экстрактов, образуют с ионами тяжелых металлов нерастворимые в воде комплексные соединения, выпадающие в осадок.*

*Ключевые слова: ионы тяжелых металлов, удаление, отходы переработки бобовых культур, экстракты.*

Соединения, содержащие в своем составе ионы тяжелых металлов (ИТМ), относятся к приоритетной группе поллютантов, загрязняющих биосферу. Наибольший вклад при попадании в объекты окружающей среды ИТМ оказывают гальванические производства. Так, выявлено, что в мировом масштабе ежегодно в окружающую среду выбрасывается более 50 тыс. т веществ, содержащих в своем составе ИТМ, причем, треть от названного количества попадает в водную среду.

Наиболее распространенным в настоящее время методом очистки сточных вод (СВ), содержащих в своем составе ИТМ, является реагентный, суть которого состоит во внесении в очищаемые СВ различных реагентов (коагулянтов, окислителей, восстановителей, комплексообразователей, щелочных соединений и т.д.). Как правило, при внесении реагентов, в частности, в СВ гальванических производств, образуются малорастворимые в воде соединения, которые выделяют известными методами [1]. Наиболее распространенный способ выделения ИТМ из воды заключается в обработке гальваностокос суспензией гидроксида кальция (так называемая «пушонка»). Основными недостатками реагентных методов очистки СВ являются: большое количество образующихся шламов с высоким содержанием влаги; невозможность в большинстве случаев очистки СВ до значений ПДК; большой расход реагентов, приводящий к дополнительному засолению стоков

[2]. Однако, экономическое состояние большинства хозяйствующих субъектов в Российской Федерации ограничивает ресурсные возможности по реализации природоохранных мероприятий.

В связи с вышеизложенным, выходом из создавшейся ситуации может быть программа реализации природоохранных технологий, в том числе и эффективных способов очистки СВ, не требующих больших финансовых вложений и не оказывающих негативного влияния на природную среду.

В настоящее время в мировом сообществе стремительно и интенсивно развивается перспективное направление в области охраны окружающей среды – использование отходов промышленного и сельскохозяйственного производства в качестве реагентов для удаления загрязняющих веществ из природных и СВ [3-8].

Особый интерес представляют использование в качестве реагентов для извлечения загрязнений из стоков многотоннажных, ежегодно возобновляемых, нетоксичных отходов от переработки сельскохозяйственного сырья и пищевой промышленности. Названное сырье содержит в своем составе природные биологически активные соединения, процесс выделения которых из отходов, в большинстве случаев, дешевле химического синтеза. К тому же, решается двойная природоохранная задача – отходы производства переводятся в ранг вторичных материальных ресурсов.

Одним из наиболее распространенных поллютантов в составе СВ гальванических производств являются ионы  $\text{Ni}^{2+}$ . В мировой литературе имеются сведения об использовании в качестве сорбционных материалов для удаления ионов  $\text{Ni}^{2+}$  из водных растворов отходов от переработки сельскохозяйственного сырья, таких как рисовая солома [9], плодовые оболочки зерен пшеницы, овса и ячменя [10], льняная костра [11], почерствы кукурузных початков [12] и другие.

Особый интерес для удаления ИТМ из водных растворов представляют отходы от переработки бобовых культур, как правило, оболочки стручков после извлечения плодов. Последние характеризуются наличием в своем составе белков, функциональные группы которых взаимодействуют с ИТМ. В мировой литературе имеются сведения об изучении адсорбции ИТМ оболочками стручков гороха (*Pisum sativum*) [13], голубинового гороха (*Cajanus cajan*) [14], бараньего нута (*Cicer arietinum*) [15], фасоли обыкновенной (*Phaseolus vulgaris*) [16], бобов (*Vicia faba*) [17] и др.

Следует отметить, что отходы от переработки сельскохозяйственного сырья используются, в большинстве своем, в качестве твердых реагентов и имеют невысокие сорбционные характеристики по ИТМ.

Данное обстоятельство связано с тем, что хемосорбция, как правило, протекает лишь с участием функциональных группировок, находящихся на поверхности сорбционных материалов.

В этой связи, увеличить степень очистки водных объектов и СВ от ИТМ возможно с использованием экстрактов, содержащих в своем составе химические соединения, входящие в состав отходов сельхоз-переработки. Ранее показано использование экстрактов из стручков *Pisumsativum* для удаления ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  из модельных растворов [18-23].

В связи с вышеизложенным, в настоящей работе исследовалось удаление ионов  $\text{Ni}^{2+}$  из модельных растворов с использованием водных экстрактов из оболочек стручков гороха (*Pisumsativum*) (ЭСГ) и фасоли обыкновенной (*Phaseolus vulgaris*) (ЭСФ). Для этого готовились модельные растворы с содержанием ионов  $\text{Ni}^{2+}$  100 мг/дм<sup>3</sup> и экстракты из названных сорбционных материалов. Для определения влияния значения pH на эффективность удаления ионов  $\text{Ni}^{2+}$  экстрактами, воду предварительно подкисляли или подщелачивали 0,1 Н растворами HCl или NaOH, соответственно.

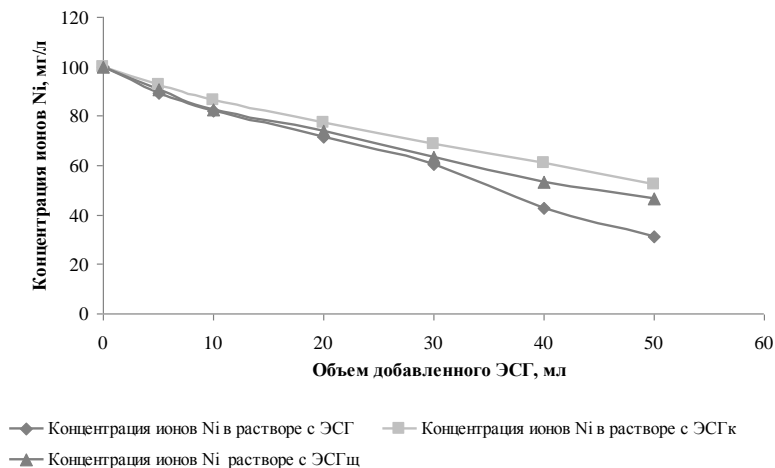
Таблица 1

Физико-химические показатели экстрактов из шелухи оболочек стручков гороха и фасоли

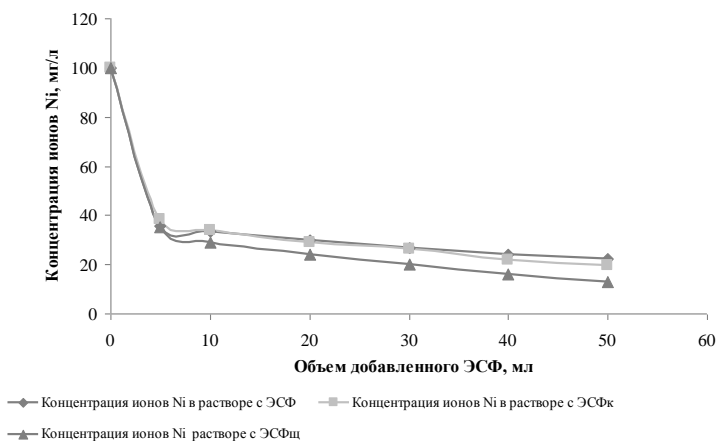
Показатели	Стручки гороха			Стручки фасоли		
	ЭСГ	ЭСГк	ЭСГщ	ЭСФ	ЭСФк	ЭСФщ
pH	5,76	2,16	11,5	5,63	2,15	10,58
ХПК, мг О/дм <sup>3</sup>	5089	4571	5032	8640	5120	5280
Плотность, мг/см <sup>3</sup>	1001,3	1003,5	1002,3	1009,1	1004,2	1003,1
Светопропускание, %	6,6	4,8	2,0	3,5	7,4	9,0
Общая щелочность, мг·экв/дм <sup>3</sup>	1,0	-	15,2	15,4	-	25,6
Общая кислотность, мг·экв/дм <sup>3</sup>	9,6	19,0	-	5,2	19,1	-
Цвет	темно-коричн.	светло-коричн.	темно-коричн.	темно-коричн.	светло-коричн.	темно-коричн.

Ход проведения эксперимента заключался в следующем: в плоскостонные колбы, содержащие по 100 см<sup>3</sup> модельного раствора с концентрацией ионов  $\text{Ni}^{2+}$  100 мг/дм<sup>3</sup>, добавлялись экстракты в объеме от 5 до 50 см<sup>3</sup>, что приводило к появлению дисперсной фазы зеленого цвета в результате образования комплексов аминокислот с ионами Ni(II). ионов  $\text{Ni}^{2+}$ .





а)



б)

Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации ионов Ni(II) в фильтратах от объемов добавленных экстрактов:  
а) из стручков гороха, б) из стручков фасоли

Последние являются внутренними комплексными солями и такие комплексы характеризуются устойчивостью, и, как правило, нерастворимы в водных средах. Образующиеся осадки отфильтровывались, а в

смесевых растворах определялись остаточные концентрации. Графические зависимости изменения остаточной концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в смесевых растворах в зависимости от дозировок прибавляемых экстрактов приведены на рис. 1.

Как следует из приведенных на рис. 1 графических зависимостей, приливание экстрактов способствует снижению остаточной концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , причем, добавление ЭСФ приводит к более высокой степени удаления названного ИТМ. Данное обстоятельство возможно объяснить наличием большего количества белковых соединений, вступающих в реакцию с ионами  $\text{Ni}^{2+}$ , что подтверждается большими значениями ХПК экстрактов из стручков фасоли, чем таковых из оболочек гороха.

Таким образом, показана возможность использования экстрактов из стручков бобовых культур для извлечения ионов никеля из модельных растворов.

### Библиографический список

1. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. / Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. Изд. 2-е, перераб. и доп., М.: Глобус, 2002. 350 с.
2. Найдено В.В., Губанов Л.Н. Очистка и утилизация промстоков гальванического производства, ДЕКОМ, Н. Новгород, 1999. 300 с.
3. Acharya J., Kumar U., Rafi R.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified agricultural waste material as potential adsorbent - A review // International Journal of Current Engineering and Technology. 2018. Vol. 8. № 3. P. 526-530.
4. Afroze S.A., Sen T.K. Review on heavy metal ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents // Water Air Soil Pollution. 2018. vol. 229. № 7. Id. 225. P. 1-50.
5. Al-Qodaha Z., Yahya M.A., Al-Shannag M. On the performance of bioadsorption processes for heavy metal ions removal by low-cost agricultural and natural by-products bioadsorbent: a review // Desalination and Water Treatment. 2017. vol. 85. P. 339-357.
6. Jain C.K., Malik D.S., Yadav A.K. Applicability of plant based biosorbents in the removal of heavy metals: a review // Environmental Processes. 2016. vol. 3. № 2. P. 495-523.
7. Шайхиев И.Г. Использование растительных сельскохозяйственных отходов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. ч. I. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. № 3. С. 15-25.
8. Шайхиев И.Г. Использование растительных сельскохозяйственных отходов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. ч. II. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. № 4. С. 30-40.
9. Wu Y., Fan Y., Zhang M., Ming Z., Yang S., Arkin A., Fang P. Functionalized agricultural biomass as a low-cost adsorbent: Utilization of rice straw incorporated

with amine groups for the adsorption of Cr(VI) and Ni(II) from single and binary systems // *Biochemical Engineering Journal*. 2016. vol. 105. PartA. P. 27-35.

10. Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Отходы переработки зерновых культур в качестве сорбционных материалов ионов никеля // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. т.17. № 1. С. 181-183.

11. Шайхиев И.Г., Абдуллин И.Ш., Шайхиева К.И. Влияние параметров плазмобработки на сорбционные характеристики льняной костры по отношению к ионам никеля // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. т.17. № 14. С. 184-187.

12. Muthusamy P., Murugan S., Smith M. Removal of nickel ion from industrial waste water using maize cob // *ISCA Journal of Biology Science*. 2012. vol 1. № 2. P. 7-11.

13. Anwar J., Shafique U., Waheed-uz-Zaman, Salman M., Hussain Z., Saleem M., Shahid N., Mahboob S., Ghafoor S., Akram M., Rehman R., Jamil N. Removal of chromium from water using pea waste – a green approach // *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2010. vol. 3. № 3. P. 239-243.

14. Aravind J., Muthusamy S., Sunderra S.H., Chandran L., Palanisamy K. Pigeon pea (*Cajanus cajan*) pod as a novel eco-friendly biosorbent: a study on equilibrium and kinetics of Ni(II) biosorption // *International Journal of Industrial Chemistry*. 2013. vol. 4. id 25. 9 p.

15. Ahalya N., Kanamadi R.D., Ramachandra T.V. Biosorption of Iron(III) from aqueous solutions using the husk of *Cicer arietinum* // *Indian Journal of Chemical Technology*. 2006. vol.13. № 2. P. 122-127.

16. Özcan A.S., Tunali S., Akar T., Özcan A. Biosorption of lead(II) ions onto waste biomass of *Phaseolus vulgaris* L.: estimation of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters / *Desalination*. 2009. vol. 244. № 1-3. P. 188-198.

17. Adediran G.O., Tella A.C., Mohammed H.A. Adsorption of Pb, Cd, Zn, Cu and Hg ions on formaldehyde and pyridine modified bean husks // *Journal of Applied Science and Environmental Management*. 2007. vol. 11. № 2. P. 153-158.

18. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И., Степанова С.В., Хаертдина А.А. Влияние pH экстрактов из оболочек стручков *Pisum sativum* на удаление ионов меди из модельных растворов // *Вестник технологического университета*. 2016. т. 19. № 2. С. 98-102.

19. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И., Степанова С.В., Панарин Д.А. Очистка модельных растворов от ионов кобальта одними экстрактами из оболочек стручков *Pisum sativum* с различными значениями pH // *Вестник технологического университета*. 2016. т. 19. № 4. С. 150-153.

20. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И., Степанова С.В., Хасаншина Э.М. Удаление ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  из модельных растворов с использованием экстракта из стручков *Pisum sativum* // *Вода: химия и экология*. 2016. № 6. С. 70-77.

21. Шайхиев И.Г., Степанова С.В., Свергузова С.В. Удаление ионов кобальта высоких концентраций из модельных растворов с использованием экстрактов из отходов от переработки *Pisum sativum* // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2016. № 7. С. 159-166.

22. Шайхиев И.Г., Степанова С.В., Шайхиева К.И. Осаждение из модельного раствора ионов меди высокой концентрации с использованием сельскохозяйственных отходов (экстрактов из оболочек стручков *Pisum sativum*) // Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика. 2016. № 3. С. 77-88.

23. Прокопенко Т.А., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Исследование возможности удаления ионов тяжелых металлов из водных сред отходами переработки бобовых культур // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 8. С. 60-64.

**УДК 628.31**

**Халиуллина Г.М., магистрант,  
Шайхиев И.Г., д-р техн. наук, доц.**

(Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, г. Казань, Россия)

### **АДСОРБЦИЯ ИОНОВ $\text{Cu(II)}$ СТРУЧКАМИ ФАСОЛИ (*PHASEOLUS VULGARIS*)**

*Исследована адсорбция ионов меди измельченной шелухой высушенных стручков фасоли. Построена изотерма адсорбции, которая наиболее адекватно описывается моделью Темкина. Определено, что кислотная обработка сорбционного материала способствует снижению сорбционных показателей.*

*Ключевые слова: ионы меди, стручки фасоли, адсорбция, изотерма, модель адсорбции.*

В настоящее время в мировом сообществе интенсивно развивается новое инновационное направление в области охраны окружающей среды – использование отходов промышленного и сельскохозяйственного производства в качестве реагентов для удаления загрязнителей из природных и сточных вод. Особый интерес в этом отношении представляют дешевые, эффективные, ежегодно возобновляемые и многотоннажные отходы от переработки сельскохозяйственного сырья [1, 2]. Среди последних особенно выделяются отходы от переработки бобовых культур (соя, горох, фасоль, чечевица и др.) [3-12]. Данное обстоятельство объясняется тем, что в составе последних, кроме целлюлозы и гемицеллюлозы, в большом количестве содержатся белки и аминокислоты, которые взаимодействуют, в частности, с ионами тяжелых металлов, способствуя извлечению последних из водных сред.

На основании вышеизложенного, нами изучалась возможность адсорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  измельченными стручками оболочек плодов фасоли (*Phaseolus vulgaris*), образующимися в большом количестве на перерабатывающих предприятиях пищевого профиля. Стручки фасо-

ли, используемые в исследованиях, предварительно высушивались при температуре 80 °С до постоянной массы, а затем измельчались до размеров менее 2 мм.

Первоначально строилась изотерма адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  биомассой стручков *Phaseolus vulgaris*, приведенная на рис. 1.

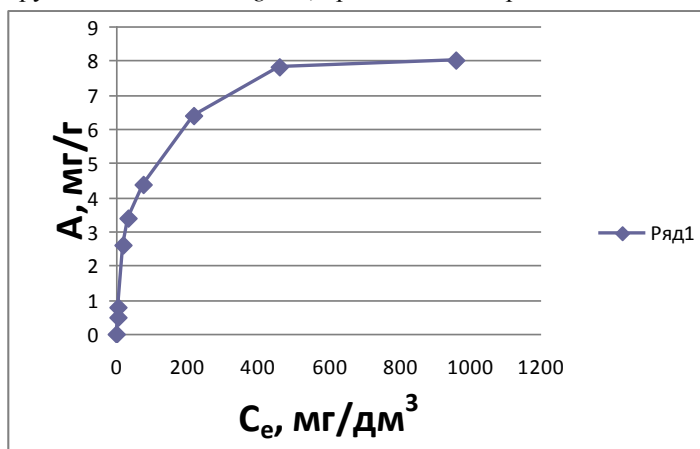


Рис. 1. Изотерма адсорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  биомассой *Phaseolus vulgaris*.

Для выяснения механизма сорбционного взаимодействия, полученная изотерма обрабатывалась в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Дубинина-Радушкевича, Флори-Хаггинса, Гаркинса-Джура и Френкеля-Хелси-Хилла.

Результаты математической обработки полученной изотермы адсорбции с использованием ранее названных моделей приведены в табл. 1.

Как видно из изотермы адсорбции, приведенной на рис. 1, максимальная сорбционная емкость исследуемого сорбционного материала составляет  $\sim 8$  мг/г. Попытки увеличить сорбционную емкость за счет обработки стручков фасоли слабоконцентрированными растворами кислот привели к обратному ожидаемому – сорбционная емкость по ионам  $\text{Cu(II)}$  понизилась. По всей вероятности, данное обстоятельство связано с тем, что в процессе воздействия растворов кислот протекают процессы кислотного гидролиза белков и экстракция последних в водный раствор.

Таблица 1

Уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации изотермы

**адсорбции ионов меди биомассой стручков фасоли с использованием различных моделей**

Модель сорбции	Уравнение
Ленгмюра	$y = 4,8677x + 10,111$
	$R^2 = 0,9705$
Фрейндлиха	$y = 0,4733x - 1,2921$
	$R^2 = 0,9095$
Дубинина-Радushкевича	$y = -5,4063x - 2,1643$
	$R^2 = 0,8374$
Темкина	$y = 0,0219x + 0,0706$
	$R^2 = 0,9832$
Флори-Хаггинса	$y = -10,878x - 2,3582$
	$R^2 = 0,9384$
Гаркинса-Джура	$y = -4740,1x + 2611,4$
	$R^2 = 0,5672$
Френкеля-Хелси-Хилла	$y = 0,4733x - 2,9751$
	$R^2 = 0,9095$

Как следует из приведенных в табл. 1 данных, изотерма адсорбции наиболее точно описывается моделью Темкина, что свидетельствует о том, что протекает мономолекулярная адсорбция на поверхности сорбционного материала с равномерным распределением максимальной энергии связывания.

Таким образом, проведенными исследованиями установлена возможность извлечения ионов Cu(II) из водных сред с использованием в качестве сорбционного материала высушенной биомассы стручков фасоли обыкновенной. Установлено, что кислотная обработка способствует снижению сорбционных показателей реагента, а изотерма адсорбции наиболее точно описывается моделью Темкина.

### **Библиографический список**

1. Babel S., Kurniawan T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review // Journal of Hazardous Materials. 2003. B97. P. 219-243.
2. Ngah W.S.W., Hanafiah M.A.K.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review // Bioresource Technology. 2008. vol. 99. № 10. P. 3935-3948.
3. Anwar J., Shafique U., Waheed-uz-Zaman, Salman M. and ets. Removal of chromium from water using pea waste – a green approach // Green Chemistry Letters and Reviews. 2010. vol. 3. № 3. P. 239-243.
4. Aravind J., Muthusamy S., Sunderraj S.H., Chandran L., Palanisamy K. Pig-eon pea (Cajanus cajan) pod as a novel eco-friendly biosorbent: a study on equili-

brium and kinetics of Ni(II) biosorption // International Journal of Industrial Chemistry. 2013. vol. 4. 25. 9 p.

5. Aravind J., Lenin C., Nancyflavia C., Rashika P., Saravanan S. Response surface methodology optimization of nickel (II) removal using pigeon pea pod biosorbent // International Journal of Environmental Science and Technology. 2015. vol. 12. № 1. P. 105-114.

6. Saeed A., Iqbal M. Bioremoval of cadmium from aqueous solution by black gram husk (*Cicer arietinum*) // Water Research. 2003. vol. 37. № 14. P. 3472-3480.

7. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И., Степанова С.В., Хаертдинова А.А. Влияние pH экстрактов из оболочек стручков *Pisumsativum* на удаление ионов меди из модельных растворов // Вестник технологического университета. 2016. т. 19. № 2. С. 98-102.

8. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И., Степанова С.В., Панарин Д.А. Очистка модельных растворов от ионов кобальта водными экстрактами из оболочек стручков *Pisum sativum* с различными значениями pH // Вестник технологического университета. 2016. т. 19. № 4. С. 150-153.

9. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И., Степанова С.В., Панарин Д.А. Удаление ионов никеля из модельного раствора экстрактами из оболочек стручков гороха с различными значениями pH // Вестник технологического университета. 2016. т. 19. № 5. С. 153-157.

10. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И., Степанова С.В. Удаление из модельных растворов ионов никеля экстрактами из оболочек *Phaseolus vulgaris* // Вестник технологического университета. 2016. т. 19. № 8. С. 151-157.

11. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И., Степанова С.В., Хасаншина Э.М. Удаление ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  из модельных растворов с использованием экстракта из стручков *Pisum sativum* // Вода: химия и экология. 2016. № 6. С. 70-77.

12. Шайхиев И.Г., Степанова С.В., Свергузова С.В. Удаление ионов кобальта высоких концентраций из модельных растворов с использованием экстрактов из отходов от переработки *Pisum sativum* // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. № 7. С. 159-166.

**УДК 66.074.371+66.074.376.7**

**Хуснутдинов А. Н., соиск.,  
Николаева Л.А., д-р техн. наук, проф.  
(ФГБОУ ВО «Казанский государственный  
энергетический университет», г.Казань, Россия)**

## **ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ СЕРОВОДОРОДА ГРАНУЛИРОВАННЫМ КАРБОНАТНЫМ ШЛАМОМ**

*В статье описаны способы очистки газовых выбросов промышленных предприятий. Представлен модифицированный адсорбционный материал на основе карбонатного шлама для очистки газовых выбросов от сероводорода. Описывается схема производства адсорбента и его регенерация.*

*Ключевые слова: газовые выбросы, сероводород, адсорбер, шлам химводоочистки, отход производства, регенерация, гранулированный сорбционный материал.*

С развитием промышленности большое внимание уделяется ее экологической составляющей, в частности проблемам очистки газовых выбросов, загрязняющих атмосферу и вторичное использование отходов производства. Повышенные требования к значениям предельно-допустимых концентраций вредных веществ в газовых выбросах требует более эффективных и экологичных способов их очистки.

Одной из экологических проблем предприятий химической и нефтехимической промышленности является очистка газовых выбросов от сероводорода ( $H_2S$ ). Он токсичен, входит в Перечень загрязняющих веществ, подлежащих государственному учету и нормированию (по приказу Минприроды России от 31.12.2010 № 579). Для очистки газовых выбросов (ГВ) промышленных предприятий применяют различные методы: абсорбционные, адсорбционные, каталитические. Абсорбционный метод характеризуется громоздкостью оборудования, сложностью в эксплуатации, большими капитальными затратами, образованием жидких стоков, твердых осадков, что затрудняет эксплуатацию оборудования [1,2]. Одним из эффективных способов очистки ГВ является их адсорбция на микропористых сорбентах [3,4]. Такая технология обеспечивает содержание вредных веществ в уходящих газах на уровне нормативов удельных выбросов в атмосферу и исключает образование жидких стоков.

В настоящее время активно проводится разработка методов снижения экологической нагрузки на окружающую среду с помощью вторичного использования отходов производства. Согласно Указа президента РФ №176 от 19.04.2017 «Стратегия экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025», Распоряжения Правительства РФ №84-р от 28.01.2018 «Стратегию развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и



потребления на период до 2030 года» проекта ФЗ «О вторичных материальных ресурсах» организация упорядоченного обращения отходов производства и потребления превратилась в последние годы в одну из наиболее острых экологических проблем России.

Ежегодно образуется примерно 4 млрд. тонн отходов производства и потребления. Увеличивается количество отходов, которые не вовлекаются во вторичный хозяйственный оборот, а размещаются на полигонах и свалках, что приводит к выводу продуктивных сельскохозяйственных угодий из оборота. [5]. К такому отходу производства относятся и карбонатный шлам химводоподготовки природной воды. Использование его в технологиях очистки ГВ может быть одним из приоритетных направлений, поскольку ежегодно происходит увеличение объемов карбонатных шламов, требующих утилизации.

При использовании карбонатного шлама в качестве поглотителя вредных веществ решается комплекс задач: очистка газовых выбросов, ресурсосбережение, утилизация, переработка и вторичное использование отхода.

Карбонатный шлам является отходом, образующимся в процессе химводоподготовки на стадии известкования и коагуляции природных вод. Исследования [4,6,7] показали, что шлам хорошо подходит в качестве адсорбционного материала для удаления различных вредных примесей из газовоздушных выбросов промышленных предприятий.

Для уменьшения гидравлического сопротивления в слое, через который пропускаются газовые выбросы, адсорбционный материал изготавливают в виде гранул.

Для получения гранул мелкодисперсный шлам с размером частиц от 0,01 до 0,09 мм смешивается с жидким натриевым стеклом при массовом и объемном соотношении 2:1, соответственно. Данное соотношение подобрано экспериментальным путем.

Чтобы получить сорбционный материал, обладающий наибольшей сорбционной емкостью, необходимо определить оптимальные условия формирования гранул. Для этого проводится исследование зависимости удельной поверхности от температуры обработки гранул шлама. Для проведения эксперимента окатыванием изготавливаются гранулы карбонатного шлама размером 0,5-2,5 мм. Температура обработки варьируется от 200 до 450 °С с шагом 50 °С. Термообработка проводится в муфельной печи «МФ-10» с электронным блоком управления. Время термообработки составляет - 3 часа. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Изменение  
удельной поверхности от

При температуре обработки  
400°С достигается оптимальное зна-

температуры обработки гранул шлама

T, °C	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>
20	240
200	392
250	470
300	560
350	667
400	720
450	725

чение суммарного объема пор и удельной поверхности.

Технологические характеристики полученного гранулированного сорбционного материала (ГРСМ): адсорбционная емкость по H<sub>2</sub>S – 120 мг/г, суммарный объем пор – 0,450 см<sup>3</sup>/г, удельная поверхность – 46,2 м<sup>2</sup>/г, прочность на истирание – 78% [7].

Гранулированный шлам имеет высокую пористость, что особенно важно при использовании его адсорбционных свойств в режиме пропускания газа.

Низкая стоимость адсорбционного материала на основе шлама химводоочистки, доступность, возможность регенерации, позволяют его использовать для очистки газовых выбросов с минимальными затратами и наибольшей эффективностью.

На базе проведенных исследований предложено усовершенствование существующей технологической схемы очистки газовых выбросов на ОАО «Казанский завод синтетического каучука». Основными источниками выбросов сероводорода на КЗСК являются: производство полисульфидов, производство полимеров и производство тиокола.

Технология производства тиоколов оказывает крайне неблагоприятное воздействие на окружающую среду, так как получение 1 тонны тиокола сопровождается образованием 4-5 тонн солей, содержащихся в 60 м<sup>3</sup> сточных вод, а также образованием газовых выбросов сероводорода концентрацией – 743 мг/м<sup>3</sup>. Производство тиокола на КЗСК составляет порядка - 5 тыс. т/год.

В существующей схеме производства тиокола (рис. 1) газы сраствливания, содержащие сероводород (газовые выбросы), из аппаратов процессов расщепления (5) и коагуляции (6) через каплеотбойник (10) поступают на нейтрализацию в скруббер (адсорбер) (12). Время сраствливания не превышает 15 минут. Конструктивно скруббер выполнен в виде насадочной колонны. В качестве контактных устройств используются керамические кольца Рашига.

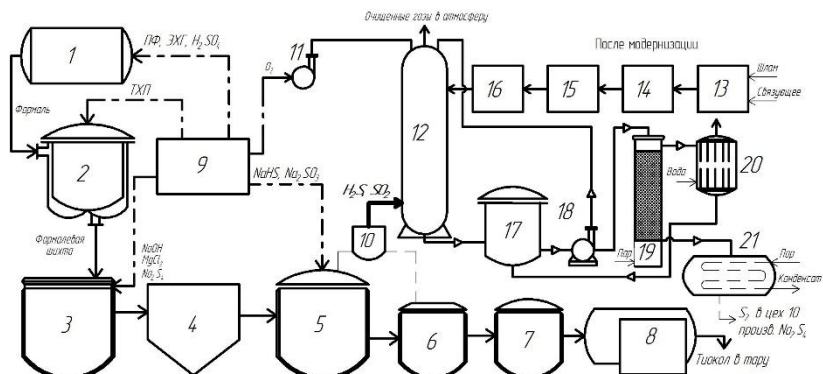


Рис. 1. Технологическая схема процесса производства тиокола с производством ГРСМ и регенерацией сорбционного материала.

1 – реактор синтеза формаль, 2 – реактор получения шихты, 3 – реактор получения дисперсии (поликонденсация и десульфирование), 4 – отстойник, 5 – реактор расщепления дисперсии, 6 – реактор коагуляции, 7 – центрифуга, 8 – аппарат конечной обработки продукта (центрифугирование, сушка, усреднение и фильтрация тиокола), 9 – склад реагентов, 10 – каплеотбойник, 11 – воздушный компрессор, 12 – скруббер (адсорбер), 13 – гранулятор-смеситель, 14 – муфельная печь, 15 – бункер охлаждения и хранения готового сорбента, 16 – бункер подачи сорбента, 17 – сборник приготовления сернистого аммония и приема сернистого аммония с холодильника, 18 – центробежный насос, 19 – отгонная колонна, 20 – холодильник, 21 – отстойник;

ПФ – параформальдегид, ЭХГ – этиленхлоргидрин, ТХП – трихлорпропан.

Для непрерывной работы по нейтрализации сероводорода в схеме очистки ГВ используются два скруббера. Находящийся в работе скруббер орошается циркулирующим раствором щелочи (концентрацией 200-250 г/л). Оработанный раствор щелочи (скрубберная жидкость) сбрасывается через канализацию на очистные сооружения предприятия или дальнейшую переработку (химический состав скрубберной жидкости: NaOH-5%, SO<sub>2</sub>- 1%, H<sub>2</sub>S- 2%, H<sub>2</sub>O- 92%; сброс составляет – 11,2 т/год).

Недостатки абсорбционной очистки, такие как образование жидких стоков и громоздкость используемого оборудования, решаются модернизацией технологической схемы очистки газовых выбросов. Предлагается имеющийся в технологической схеме скруббер модернизировать в адсорбер заменой колец Рашига сорбционным материалом - ГРСМ.

Для производства ГРСМ подобрано стандартное технологическое оборудование.

Схема производства ГРСМ состоит из следующих операций:

- гранулирование. Смешение шлама с жидким натриевым стеклом и гранулирование происходит в грануляторе-смесителе Р - 020 (13). На выходе имеем гранулы размером 0,5- 2,5 мм;

- прокаливание. Полученные гранулы прокаливаются в муфельной печи Снол - 24/200 (14) при температуре 400 °С в течение 3 часов;

После сушки гранулы поступают в бункер охлаждения и хранения (15) и бункер подачи (16) готового сорбента.

Для регенерации гранулированного сорбционного материала от сероводорода используются оборудование и аппараты, имеющиеся на КЗСК. Непрерывность очистки обеспечивается двумя адсорберами, в одном из которых происходит адсорбционная очистка газов, в другом – последовательная регенерация ГРСМ. Стадия регенерации начинается с подачи в адсорбер кислорода компрессором (11). На поверхности ГРСМ  $H_2S$  взаимодействует с  $O_2$ , образуя серу. Выделившиеся сера растворяется сернистым аммонием с образованием многосернистого аммония.

Промывку адсорбера сернистым аммонием проводят при помощи центробежного насоса (18) из сборника (17). Раствор многосернистого аммония из сборника подают в верхнюю часть отгонной колонны (19), в которой происходит разложение раствора с выделением жидкой серы.

В колонне из раствора отгоняют аммиак,  $H_2S$  и водяной пар. В холодильнике (20) происходит конденсация этих веществ и вновь образуется раствор сернистого аммония, который направляется в сборник для последующего использования. Жидкая сера вместе с конденсатом поступает из отгонной колонны в отстойник (21), в которой обращается в сухую – готовый к использованию продукт.

В результате процесса модернизации блока очистки газовых выбросов от сероводорода не образуются щелочные сточные воды, получается элементарная сера, а скруббер модернизируется в адсорбер.

Расчеты экономического эффекта и предотвращенного экологического ущерба внедрения адсорбционной технологии очистки ГВ на ОАО «КЗСК» показали следующие результаты: предотвращенный экологический ущерб составляет 238,3 тыс. руб./год, годовой экономический эффект при внедрении адсорбционной технологии на ОАО «КЗСК» - 117 тыс. руб./год, срок окупаемости - 7 лет.

### **Библиографический список**

1. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: ООТИД "Альянс", 2004. 753 с.

2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.

3. Семакина О.К., Якушева Ю.С., Шевченко А.А. Выбор способа гранулирования адсорбентов из отходов производства // Фундаментальные исследования. 2013. №8-3. С. 720-725.

4. Nikolaeva L.A., Khusnutdinov A.N. Purification of gas emissions of chemical industry enterprises by carbonaceous cutting / Ecology & Industry of Russia. 2018, iss. 22 no. 8. pp.14-18. DOI: 10.18412/1816-0395-2018-8-14-18

5. Указа президента РФ №176 от 19.04.2017 «Стратегия экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025» // <http://www.government.ru> (дата обращения: 03.04.2019)

6. Nikolaeva L.A., Khusnutdinov A.N. A study of the absorption of nitrogen oxides from the boiler flue gases / Thermal Engineering. 2018. no. 8. pp. 96-100. DOI: 10.1134/S0040601518080049

7. Хуснутдинов А.Н., Николаева Л.А. Решение экологических проблем промышленных предприятий при очистке газовых выбросов гранулированным шламом // Вода: химия и экология. 2019. №2. С 83-89.

**УДК 628.31**

**Шайдуллин И.Х., аспирант,**

**Билалова Г.И. магистрант,**

**Шайхиев И.Г., д-р техн. наук, доц.,**

**Фридланд С.В. д-р хим. наук, проф.**

*(ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия)*

## **ВЛИЯНИЕ АДДУКТА НА ОСНОВЕ МОЧЕВИНЫ И БИС(ГИДРОКСИМЕТИЛ)ФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ИН- ТЕНСИФИКАЦИЮ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

*Получен аддукт на основе мочевины и бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоты. Проведены исследования и приведены результаты воздействия растворов данного аддукта в низких концентрациях на интенсификацию биологической очистки сточных вод с целью выявления биологически активных свойств.*

*Ключевые слова: биологическая очистка сточных вод, биологически активные вещества, анолит, активный ил*

Проблемы охраны окружающей среды становятся всё острее в век высоких технологий. Наряду с другими глобальными задачами стоит

задача внедрения высокоэффективных способов защиты водоемов от загрязнений.

Основной источник загрязнения водоемов поллютантами – сбросы сточных вод (СВ). Сложность очистки промышленных СВ состоит в том, что они имеют различные состав и концентрацию, эти параметры зависят от типа и режима производства, в частности, органического синтеза.

В настоящее время метод биологической очистки СВ является наиболее применяемым при обработке стоков, в виду универсальности и экономичности. В связи с этим, актуальными являются исследования способов интенсификации процесса биоразложения компонентов, содержащихся в СВ. Один из способов – применение биологически активных веществ (БАВ) в качестве стимуляторов процесса очистки.

Известны БАВ, такие как янтарная кислота, меламина соль бис(оксиметил)фосфиновой кислоты, N,N-дифенилгуанидиновая соль бис(гидроксиметил) фосфиновой кислоты, 1,2 – этилендиаминовая соль бис(гидроксиметил) фосфиновой кислоты и многие другие [1-5]. Большинство данных соединений имеет в составе аминогруппу, в связи с чем, логично предположить, что именно ее наличие в веществе влияет на возможность активации биоценоза активного ила (АИ) при биоочистке. В связи с вышеизложенным, решено исследовать аддукт на основе мочевины и бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоты на способность к интенсификации очистки СВ.

Синтезированный аддукт исследован на наличие свойств, интенсифицирующих биологическую очистку СВ. Химическое потребление кислорода (ХПК) исходной СВ колебалось в пределах 550 – 750 мг О/дм<sup>3</sup>. Опыты проводились путем внесения 1 мл раствора соединения различной концентрации в колбу (опытные образцы), содержащую 50 мл СВ и 50 мл АИ. Параллельно проводились контрольные опыты, содержащие то же количество СВ и АИ, но с внесением в них 1 мл дистиллированной воды. Все колбы устанавливались на шейкер марки «Multi - PSU-20». Показателем эффективности работы полученного соединения считали изменение значения ХПК, которые определялись в начальный момент эксперимента и через каждый час в течении 4 часов, сравнивая с значениями ХПК контрольных образцов.

Соединение исследовались в концентрации  $10^{-3}$ – $10^{-9}$  г/дм<sup>3</sup>, поскольку ранее исследованные БАВ проявляют наилучшие биологические активные свойства в концентрациях  $10^{-6}$ – $10^{-9}$  г/дм<sup>3</sup> [3].

Опыты показали следующие результаты. Добавление соединения мочевины с бис(гидроксиметил)фосфиновой кислотой в концентрации  $10^{-4}$  г/дм<sup>3</sup> приводит к незначительной активации процесса очистки СВ:

ко 2 часу значение ХПК в опытном образце было ниже на 30 единиц, чем в контрольном, что составляет 14 %, а в конце эксперимента всего на 7 % (рис. 1). При концентрации  $10^{-5}$  г/дм<sup>3</sup> по истечении часа степень очистки в опыте с исследуемым соединением на 11 % выше, чем при традиционной биологической очистке, а в конце испытания составила 3% (рис. 2). При более низких концентрациях, соединение не дает положительного эффекта активации очистки СВ.

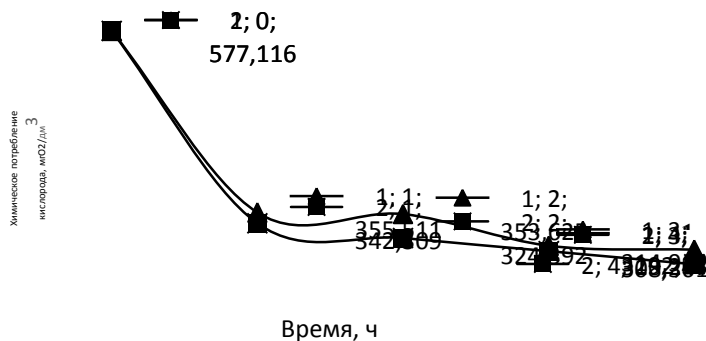


Рис. 1. Зависимость изменения ХПК СВ в контрольном опыте (1) и в опыте с исследуемым соединением при концентрации  $10^{-4}$  г/дм<sup>3</sup> (2).



Рис. 2. Зависимость изменения ХПК СВ в контрольном опыте (1) и в опыте с исследуемым соединением при концентрации  $10^{-5}$  г/дм<sup>3</sup> (2).

Выявлено, что влияние соединения в некоторых концентрациях, например,  $10^{-7}$  г/дм<sup>3</sup>, на процесс очистки СВ приводит к временной активации работы АИ, так как улучшение эффективности очистки наблюдается только в первые 3 часа эксперимента, далее значения ХПК изменяются в сторону возрастания. Исходя из этого можно предполо-

жить губительное действие соединения на биоценоз АИ и образование органических соединений, требующих дополнительного расхода кислорода (рис. 3), что свидетельствует о нелинейном эффекте, который наблюдается при добавлении растворов полученного соединения в малых и сверхмалых концентрациях.

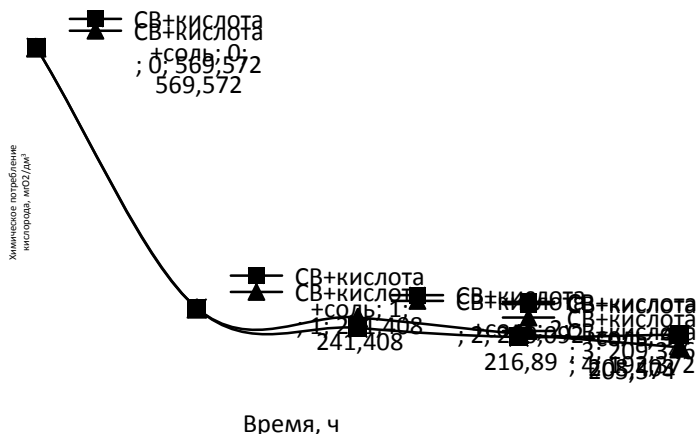


Рис. 3. Зависимость изменения ХПК СВ в контрольном опыте (1) и в опыте с исследуемым соединением при концентрации  $10^{-7}$  г/дм<sup>3</sup> (2).

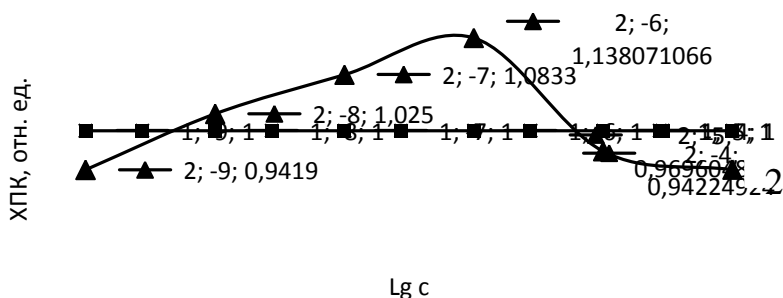


Рис. 4. Зависимость ХПК СВ в присутствии исследуемого соединения (2) к 4 часу от концентрации (с), значение ХПК в контрольном образце (1).

Вид графической зависимости ХПК (рис.4) в интервале  $10^{-9} - 10^{-4}$  г/дм<sup>3</sup> показывает нелинейный характер влияния соединения на основе мочевины и бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоты на эффективность очистки СВ. Причем, в области концентрации  $10^{-9}$  г/дм<sup>3</sup> эффект



меняется на положительный, что, возможно, является проявлением эффекта гормезиса. Поэтому, в дальнейшем, запланировано продолжение исследования с полученным аддуктом в области более низких концентраций.

### **Библиографический список**

1. Патент РФ № 2009149504/05, 29.12.2009. Способ интенсификации биологической очистки сточных вод // Патент России № 2445275. 2009. Бюл. № 8. / Шулаев М.В., Фаттахов С.Г., Хабибуллина Л.И. [и др.].
2. Хабибрахманова А.И., Югина Н.А., Хабибрахманов В.З., Михайлова Е.О., Шулаев М.В. Исследование влияния биостимуляторов на процесс биологической очистки модельной сточной воды, загрязненной СПАВ // Вестник казанского технологического университета. 2014. Т.17, № 17. С. 121-122.
3. Рощина О.С., Павлова Т.П., Фридланд С.В. Влияние химических факторов на биоценоз активного ила в процессе биологической очистки сточных вод органических производств // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, №10. С. 190-194.
4. Смирнова Н.Н., Мансурова А.И., Фазуллин Д.Д., Фридланд С.В. Влияние низких и сверхнизких концентраций соединения этафосф на интенсивность очистки сож-содержащих сточных вод // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 9. С. 254-256.
5. Волкова Н.В. Исследование биологической активности солей бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоты в процессах биоочистки сточных вод: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 03.02.08. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, 2017. 200 с.

**УДК 628.31**

**Шайдуллин И.Х., аспирант,**

**Билалова Г.И., магистрант,**

**Шайхиев И.Г., д-р техн. наук, доц.,**

**Фридланд С.В. д-р хим. наук, проф.**

*(ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия)*

### **ВЛИЯНИЕ АДДУКТА НА ОСНОВЕ ТИОМОЧЕВИНЫ И БИС(ГИДРОКСИМЕТИЛ)ФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ИНТЕНСИФИКАЦИЮ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

*Синтезирована соль на основе тиомочевины и бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоты. Проведены исследования и приведены результаты воздействия данной соли в низких концентрациях совместно с растворами*

*анолита воды, использованной в качестве нейтрализующего агента щелочных сточных вод, на интенсификацию биологической очистки сточных вод*

*Ключевые слова: биологическая очистка сточных вод, биологически активные вещества, анолит, активный ил.*

Одной из важнейших экологических проблем на сегодняшний день является загрязненность водных объектов. Дело в том, что в водоемы попадает большое количество различных химических веществ, которые им не свойственны. Они ухудшают качество воды. В настоящее время применяются разные методы физической и химической очистки сточных вод (СВ), но значимая роль отводится биологическим способам. Тем не менее, в данный момент биологические очистные сооружения устарели и не справляются с повышенной нагрузкой. Данное обстоятельство связано с тем, что хозяйственная и промышленная деятельность человека расширяется, тем самым происходит увеличение масштаба загрязняющих веществ в сточной воде, повышение их токсичности и, как следствие, подавление биоценоза активного ила.

Таким образом, процесс биологической очистки нуждается в интенсификации и работы в этом направлении являются весьма актуальными.

Одним из способов интенсификации биоразложения компонентов СВ является применение биологически активных веществ, которые способствуют повышению степени удаления из СВ загрязнителей при их применении в низких концентрациях ( $10^{-10}$ - $10^{-4}$  г/дм<sup>3</sup>) [1].

В настоящей работе был проведен эксперимент, цель которого – синтез соли на основе тиомочевины и бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоты с последующим применением ее в качестве интенсификатора процесса биологической очистки СВ.

Синтез соли был проведен по следующей схеме: к раствору тиомочевины в воде добавляли бис(гидроксиметил)фосфиновую кислоту при перемешивании. Реакционную смесь нагревали, выдерживали в нагретом виде 2 часа. После этого выпавший осадок отфильтровывали, фильтрат охлаждали и промывали на фильтре этанолом и сушили в вакууме.

В ходе эксперимента использовалась сточная вода ПАО «Казаньоргсинтез», которую нейтрализовали анолитом и серной кислотой. Значение pH снизили до 8,1. Анолит получали электроактивацией очищенной СВ в приборе Мелеста. Объем полученного анолита составлял 300 мл, pH=2,40.

Эксперимент проводился с использованием раствора соли на базе тиомочевины и бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоты. Раствор соли готовили методом последовательного разбавления. В качестве кон-

троля для сравнения принята исходная СВ, нейтрализованная серной кислотой.

Биологическая очистка в лабораторных условиях проводилась в плоскодонных колбах объемом  $250 \text{ см}^3$ , помещенных на вибростенд для поддержания иловой суспензии во взвешенном состоянии и насыщения ее кислородом воздуха. В колбы дозировались по  $50 \text{ см}^3$  активного ила,  $1 \text{ см}^3$  раствора полученного реагента определенной концентрации.

После установки образцов раствора по истечении каждого часа отбирались пробы, предварительно отфильтрованные для определения значения ХПК ускоренным методом [2].

Сравнивались результаты процесса очистки СВ в присутствии исследуемого вещества – раствора реагента в концентрациях  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-8} \text{ г/дм}^3$ .

Результатом опытов являются графики изменения значений ХПК от времени, которые представлены на рис. 1-5 и на которых образец 1 – контроль; образец 2 – СВ, нейтрализованная кислотой + соль; образец 3 – СВ, нейтрализованная анолитом + соль.

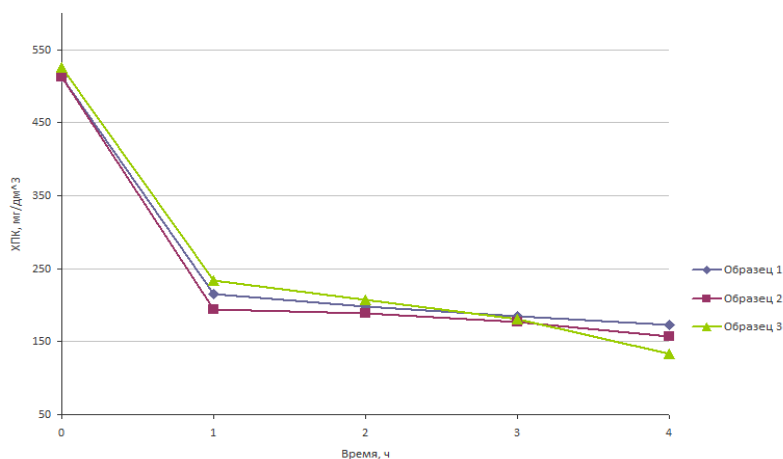


Рис. 1. Зависимость снижения значений ХПК очищаемой воды от времени при добавлении раствора соли в концентрации  $10^{-4} \text{ г/дм}^3$ .

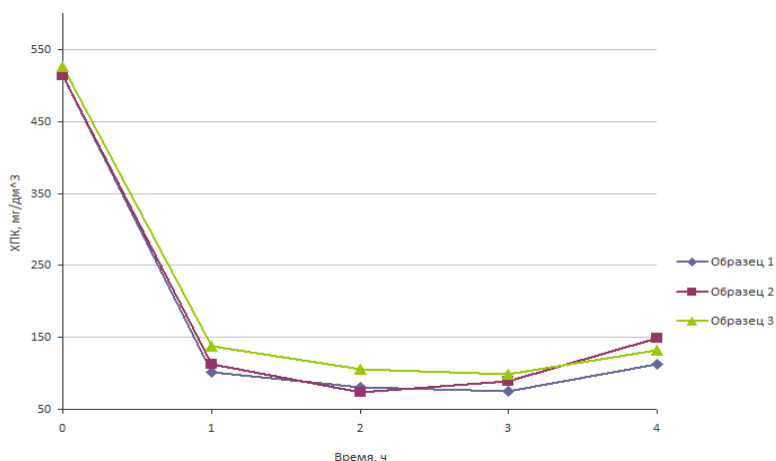


Рис. 2. Зависимость снижения значений ХПК очищаемой воды от времени при добавлении раствора соли в концентрации  $10^{-5}$  г/дм<sup>3</sup>.

Из экспериментальных данных по значениям ХПК (рис. 1, 4, 5) видно, что добавление реагента в концентрациях  $10^{-4}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-8}$  г/дм<sup>3</sup> и использование анолита для нейтрализации СВ оказали положительное влияние на очистку. Наилучшие результаты наблюдаются при концентрации исследуемого реагента  $10^{-4}$  г/дм<sup>3</sup> (рис. 1). Степень очистки сточной воды при совместном действии соли и анолита после 4 часов от начала эксперимента составила 74,25 %. ХПК опытного образца выше контрольного на 22,8 %.

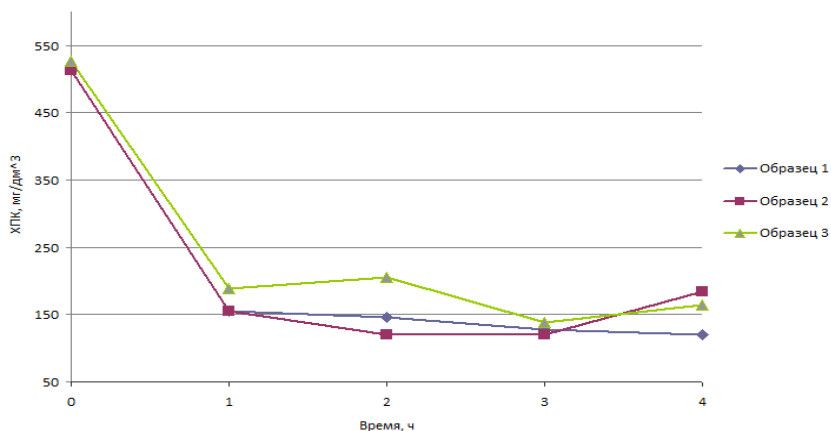


Рис. 3. Зависимость снижения значений ХПК очищаемой воды от времени при добавлении раствора соли в концентрации  $10^{-6}$  г/дм<sup>3</sup>.

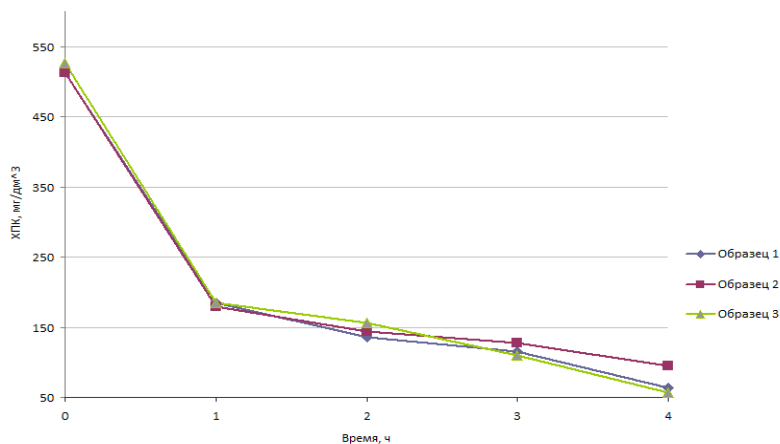


Рис. 4. Зависимость снижения значений ХПК очищаемой воды от времени при добавлении раствора соли в концентрации  $10^{-7}$  г/дм<sup>3</sup>.

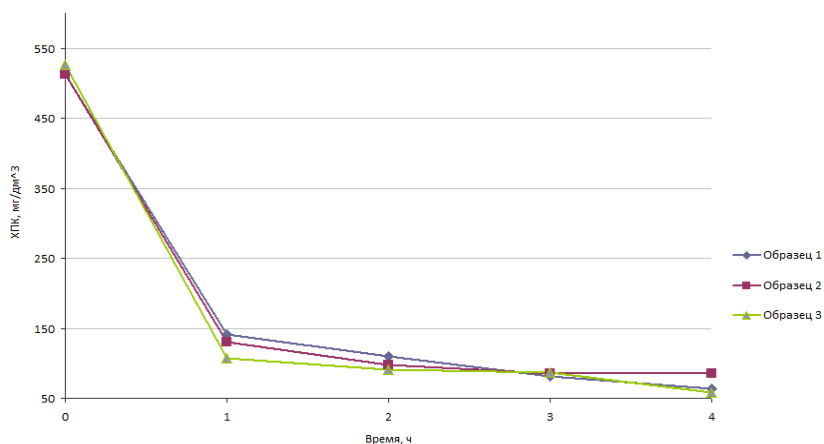


Рис. 5. Зависимость снижения значений ХПК очищаемой воды от времени при добавлении раствора соли в концентрации  $10^{-8}$  г/дм<sup>3</sup>.

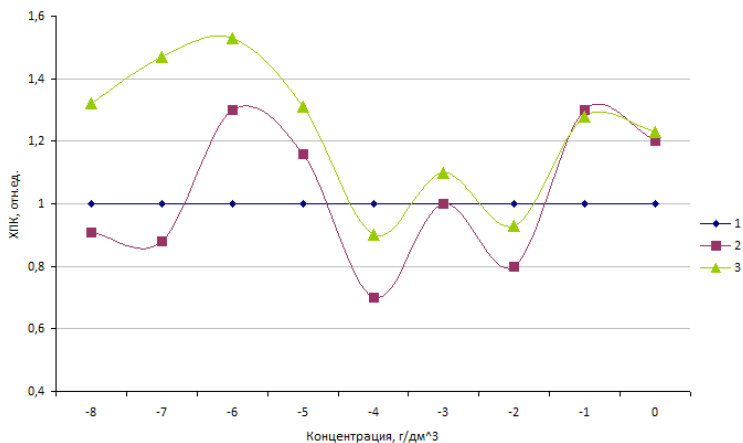


Рис. 6. Зависимость ХПК сточной воды нейтрализованной серной кислотой (3) и анолитом (2) к 4 часу исследования от концентрации относительно значения ХПК в контрольном образце (1).

Из результатов исследования, отраженных на рис. 4, можно заключить, что добавление реагента в концентрации  $10^{-7}$  г/дм<sup>3</sup> и анолита также оказывает интенсифицирующее влияние на очистку, которая после 4 часов составила 89,25 %. ХПК контрольного образца на 12 % превышает опытный образец. В опыте с анолитом и исследуемым реагентом в концентрации  $10^{-8}$  (рис. 5) интенсификация процесса биологического окисления проявляется к 4 часу эксперимента, эффективность составляет 88,89 %, ХПК контрольного образца на 8,8 % превышает опытный образец.

Как видно на рис. 2, при совместном действии соли в концентрации  $10^{-5}$  г/дм<sup>3</sup> и кислоты (образец 2) биологическая очистка проходит несколько интенсивней, чем с анолитом (образец 3).

Рассмотрев концентрационную зависимость изменения ХПК СВ (рис. 6) следует отметить, что добавление реагента в СВ в концентрациях  $10^{-1}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$  г/дм<sup>3</sup> и в присутствии кислоты (3) и анолита (2) не оказывают положительного влияния на процесс очистки. При концентрациях соли  $10^{-2}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-8}$  г/дм<sup>3</sup> и введении анолита оказывает интенсифицирующее действие на биоочистку. Здесь также наблюдается гормональный отклик – перемена ингибирующего действия на интенсифицирующее со снижением концентрации исследуемого вещества [3, 4].

По результатам исследований можно сделать вывод, что добавление соли-интенсификатора в концентрациях  $10^{-2}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-8}$  и замена

нейтрализующего агента с серной кислоты на анолит очищенного стока оказывает положительное влияние на биологическую очистку сточных вод.

### **Библиографический список**

1. Пантюкова М.Е., Мазлова С.В., Павлова Т.Г. Интенсификация биологической очистки сточных вод стимуляторами процесса Павлова, М.
2. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
3. Богданов И.М., Сорокина М.А., Маслюк А.И. Проблема оценки эффектов воздействия «малых» доз ионизирующего излучения // Бюллетень сибирской медицины. 2005. С. 145–151.
4. Roberts R.A. Report on Zeneca Central Toxicology Laboratory (CTL) seminar entitled 'The scientific and practical basis for thresholds in biology' held at CTL, Alderley Park, Cheshire, UK, 26-27th January 1998 [Text] // Hum Exp Toxicol. 1998. Vol. 17. №. 5. P. 278–282.

## СОДЕРЖАНИЕ

### Секция 1 ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ, МЕТОДЫ, ПРИБОРЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

<b>Сапронова Ж.А., Святченко А.В.</b> Сорбент на основе листьев каштана для очистки сточных вод от нефтепродуктов.....	4
<b>Атанова Е.Н., Ястребинская А.В.</b> Влияние метеорологических условий на перенос пылегазовых выбросов при проведении взрывных работ в карьере АО «Лебединский ГОК».....	7
<b>Verizhenk A.Y., Zolotushkina A. S., Tikhomirova T. I.</b> Monitoring of the atmosphere of the Belgorod region.....	10
<b>Verizhenk A. Y., Zolotushkina A. S., Tikhomirova T. I.</b> Wastewateranalysis.....	13
<b>Выросткова Д.В., Гулиев Р.В., Розин И.М., Рубанов Ю.К.</b> Ликвидация аварийных разливов нефти биоминеральным сорбентом.....	16
<b>Григорьева Е.О., Тарасова Г.И.</b> Деземальгирование и разрушение обратных эмульсий твердыми частицами.....	21
<b>Зуев Н.П., Лопанов А.Н., Везенцев А.И., Буханов В.Д., Зуев С.Н., Бакулин Е.Н., Русинов П.С.</b> Основные ксенобиотики при загрязнении водной среды, современные средства их мониторинга и коррекции.....	25
<b>Зуев Н.П., Лопанов А.Н., Везенцев А.И., Буханов В.Д., Зуев С.Н., Бакулин Е.Н., Русинов П.С.</b> Техногенное загрязнение окружающей среды г. Воронежа.....	31
<b>Ильина Т.Н., Жилина С.С.</b> Способы очистки удаляемого воздуха покрасочных цехов машиностроительных предприятий.....	37
<b>Искинова И.А., Воронина В.В., Извекова Т.В., Гущин А.А., Кобелева Н.А.</b> Контроль содержания полициклических ароматических углеводородов в поверхностных природных водах.....	42
<b>Кузьминова Н.С., Зозуль А.Ю.</b> Морфофизиологический анализ жабр черноморских рыб для диагностики состояния прибрежной ихтиофауны.....	46
<b>Литвин П.В., Смоленская Л.М.</b> Исследование возможности использования отходов грибницы в	



очистке сточных вод.....	54
<b>Литвинова Т.А., Косулина Т.П.</b> Определение состава нефтяных компонентов в отходах и их эмиссии в водную среду методом количественной тонкослойной хроматографии с применением денситометра SORBFIL.....	59
<b>Плотникова О.А., Мельников А.Г., Тихомирова Е.И., Адылова А.Ж.</b> Применение различных матриц для сорбционного концентрирования и люминесцентного определения полициклических ароматических углеводородов.....	66
<b>Секция 2</b> <b>НАИЛУЧШИЕ ДОСТУПНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ</b> <b>И РАЗВИТИЕ ТЕХНИКИ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ПРОИЗВОДСТВ</b>	
<b>Атаманова О.В., Истрашкина М.В., Толеуова Р.Н.</b> Производственные испытания многокомпонентных фильтрующих загрузок для очистки сточных вод предприятий химической промышленности.....	72
<b>Атаманова О.В., Тихомирова Е.И., Истрашкина М.В.</b> Инновационные технологические и технические решения для очистки производственных сточных вод.....	79
<b>Багаева К.А., Халитов Р.А., Петров В.И., Миронов Р.Р.</b> Интенсификация абсорбции нитрозных газов процесса регенерации отработанных кислот производства нитратов целлюлозы.....	86
<b>Belovodskaya I.I., Panisheva Y.S.</b> Fuel emission and properties.....	93
<b>Belovodskaya I.I., Revin D.V.</b> Energy sources of future.....	95
<b>Болат Н., Везенцев А.И.</b> Разработка адсорбента на основе сапонитовых глин ломоносовского месторождения.....	98
<b>Губарева В.В., Лисняк В.О.</b> Уменьшение выбросов оксида азота в энергетических установках...	103
<b>Губарева В.В., Черкашин Д.А.</b> Использование CO <sub>2</sub> котельных выбросов в промышленных теплицах.....	108
<b>Махоткин А.Ф., Халитов Р.А., Махоткин И.А.,</b> Результаты опытно-промышленных испытаний вихревого промывателя газов колонн-2 в производстве кальцинированной соды.....	111
<b>Петров В.И., Халитов Р.А., Габдрахманова Л.Р., Касимов М.Р.</b> Разработка и исследование вихревых контактных устройств для	

процессов абсорбции.....	119
<b>Фазуллин Р.Х., Халитов Р.А., Хузиахметов Р.Х.</b> Утилизация отработанных кислотных смесей производства нитратов целлюлозы.....	125
<b>Фазуллин Д.Д., Султанова Н.Ф., Маврин Г.В., Шайхиев И.Г.</b> Разделение эмульсий типа «масло в воде» композиционной мембраной с поверхностным слоем из ацетата целлюлозы.....	129
<b>Халитов Р.А., Махоткин А.Ф., Фазуллин Р.Х.</b> Результаты промышленных испытаний малоотходной технологии концентрирования серной кислоты.....	135
<b>Секция 3</b> <b>ИННОВАЦИОННЫЕ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ЗАЩИТЫ</b> <b>ВОЗДУШНОГО И ВОДНОГО БАССЕЙНОВ.</b> <b>ЭФФЕКТИВНЫЕ СИСТЕМЫ ВОДОСНАБЖЕНИЯ,</b> <b>ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И</b> <b>ГАЗО-ВОЗДУШНЫХ ВЫБРОСОВ</b>	
<b>Абдельхади С.А.М., Ястребинский Р.Н.</b> Очистка вод от cs-137 и sr-90 с использованием природных железосодержащих сорбентов.....	143
<b>Албутова Д.А., Харлямов Д.А., Маврин Г.В.</b> Получение и применение магнитных сорбционных материалов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.....	147
<b>Алексеева М.Ю., Дряхлов В.О., Галиханов М.Ф., Шайхиев И.Г.</b> Влияние деэмульгатора и параметров обработки коронным разрядом на разделение водонефтяной эмульсий мембранами.....	149
<b>Алексеева А.А., Шайхиев И.Г., Степанова С.В.</b> Исследование кинетики сорбции нефти сорбционным материалом на основе листового материала.....	156
<b>Галимова Р.З., Шайхиев И.Г.</b> Адсорбция фенола на плодовых оболочках овса.....	160
<b>Гафиятова С.Р., Харлямов Д.А., Маврин Г.В.</b> Очистка водной поверхности от нефти с применением магнитного композиционного сорбционного материала .....	167
<b>Гафиуллина А.И., Шайхиев И.Г., Свергузова С.В.</b> Адсорбция ионов Cu(II) на опилках абрикоса.....	170
<b>Гречина А.С., Шайхиев И.Г., Степанова С.В., Алексеева А.А.</b> Исследование сорбционных свойств модифицированной соломы гречихи для удаления пленки нефти с поверхности воды.....	176
<b>Губарева В.В., Лисняк В.О.</b> Уменьшение выбросов оксида азота в энергетических установках...	180
<b>Губарева В.В., Маслов К.А.</b> Котел-утилизатор как способ сокращения вредных выбросов.....	185

<b>Зайнуллин А.М., Абзалова А.Г.</b> Комплексная физико-химическая очистка сточных вод производства ТНПС.....	188
<b>Зайнуллин А.М., Шайгаллямова Л.Ф.</b> Очистка сточных вод производства нитросоединений ароматического ряда.....	192
<b>Камалова Н.А., Шайхиев И.Г., Садыкова С.В., Галимова Р.З.</b> Влияние значений pH на адсорбцию ионов Zn (II) хвоей лиственницы сибирской ( <i>LarixSibirica</i> ).....	196
<b>Касимов Р.А., Степанова С.В., Свергузова С.В.</b> Удаление ионов никеля модифицированными шишками кипариса..	202
<b>Kobyliiska P.V.</b> Energy engineering – a new engineering discipline.....	207
<b>Лазарев М.Ю., Зайнуллин А.М., Ретунская Е.Ю.</b> Закономерности процесса очистки газов от диоксида серы на твердых катализаторах на основе отходов металлообрабатывающих производств.....	209
<b>Латыпова Л.А., Шайхиев И.Г., Фазуллин Д.Д., Свергузова С.В.</b> Оценка сорбционных показателей листвы деревьев по ионам Fe(III).....	213
<b>Лаптев А.Г., Башаров М.М., Лаптева Е.А.</b> Энергосепарационные характеристики насадочных аппаратов очи- стки газов от жидких аэрозольных частиц.....	217
<b>Лаптева Е.А., Лаптев А.Г., Башаров М.М.</b> Математическая модель и высокоэффективные аппараты разделения эмульсии.....	221
<b>Латыпова А.Ш., Орлов Д.В., Степанова С.В.,</b> Очистка сточных вод от нефтяной пленки модифицированными сорбционными материалами.....	228
<b>Мифтахова А.Р., Магизова Э.Ф., Степанова С.В., Шайхиев И.Г.</b> Очистка вод от ионов алюминия инновационным реагентом из плодовых оболочек зерен пшеницы .....	231
<b>Михайлюкова М.О., Ертаева Аяулым, Везенцев А.И.</b> Утилизация отработанных фиксажных растворов путем извлечения ионов серебра бентонитовой глиной.....	235
<b>Мурашко Е.А., Шайхиев И.Г., Садыкова С.В.</b> Влияние времени обработки ВЧ плазмой пониженного давления на нефте- и водопоглощение компонентов <i>Larix Sibirica</i> .....	239
<b>Нгуен Динь Тьен, Везенцев А.И., Перистая Л.Ф., Нгуен Хоай Тьяу</b> Применение продуктов пиролиза отходов сахарного тростника для удаления активного хлора из водных сред.....	245
<b>Нгуен Динь Тьен, Везенцев А.И., Нгуен Хоай Тьяу, Перистый В.А.</b>	

Адсорбирующие материалы для очистки минерализованной воды от фенола.....	249
<b>Нгуен Тхи Ким Тхоа, Гафаров, Шайхиев И.Г.</b> Адсорбция ионов Zn(II) на опилках азадирахты индийской ( <i>AzadirachtaIndica</i> ).....	254
<b>Нгуен Тхи Ким Тхоа, Шайхиев И.Г., Галимова Р.З.</b> Влияние концентрации растворов фосфорной кислоты на сорбционные характеристики опилок акации ушковидной ( <i>AcaciaAuriculiformis</i> ) по ионам Cu (II).....	262
<b>Нгуен Тхи Ким Тхоа, Шайхиев И.Г., Мифтахова А.Р., Галимова Р.З.</b> Влияние обработки опилок акации ушковидной ( <i>AcaciaAuriculiformis</i> ) слабоконцентрированными растворами азотной кислоты на сорбционную емкость по ионам никеля.....	267
<b>Нгуен Тхи Ким Тхоа, Шайхиев И.Г., Дряхлов В.О.</b> Очистка сточных вод гальванических производств сорбционным и ионообменным методами.....	272
<b>Николаева Л.А., Айкенова Н.Е.</b> Очистка фенолсодержащих сточных вод промышленных предприятий.....	275
<b>Николаева Л.А., Хамитова Э.Г.</b> Изучение адсорбционной очистки обратноосмотическим концентратом карбонатным шламом.....	280
<b>Ольшанская Л.Н., Политаева Н.А., Арефьева О.А.</b> Биоэлектрохимическое извлечение тяжелых металлов из сточных вод ряской без и при использовании магнитного поля .....	286
<b>Орлов Д.В., Степанова С.В.</b> Очистка сточных вод химического производства от ионов железа (II) альтернативным реагентом, полученным из плодовых оболочек зерен ячменя.....	294
<b>Политаева Н.А., Смятская Ю.А., Добня И.В., Татаринцева Е.А.</b> Очистка сточных вод от ионов $Cu^{+2}$ , $Pb^{+2}$ с использованием сорбентов из остаточной биомассы микроводорослей <i>Chlorella Sorokiniana</i> , терморасширенного графита и хитозана.....	297
<b>Сапронова Ж.А., Абибулаев И.С.</b> Использование листового опада вишни для очистки модельных сточных вод производства фруктового сока.....	302
<b>Сапронова Ж.А., Романовский С.О.</b> Скос травы как сорбционный материал для очистки вод от красителей.....	305
<b>Сапронова Ж.А., Элешо Диан Инесс Олаймисси</b> Возможность использования сорбента на основе сатурационного	

осадка для очистки стоков мясоперерабатывающих предприятий...	308
<b>Свергузова С.В., Белый В.А.</b> О возможности использования компонентов биомассы платана ( <i>Platanus Orientalis</i> ) в качестве сорбционного материала поллютантов из водных сред.....	311
<b>Семина Е.И., Савельева А.В., Савельев С.Н., Дряхлов В.О., Шайхиев И.Г.</b> Извлечение ионов тяжелых металлов из промывных сточных вод гальванического производства реагентным методом.....	317
<b>Смятская Ю.А., Политаева Н.А., Фазуллина А.А., Шайхиев И.Г.</b> Исследование сорбционных свойств остаточной биомассы микроводорослей <i>Chlorella Sorokiniana</i> .....	320
<b>Хаердинова А.Р., Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е.</b> Очистка сточных вод нефтедобывающей промышленности от взвешенных веществ.....	325
<b>Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В., Шайхиев И.Г.</b> Удаление катионов многослойной мембраной нейлон-полистирол.	330
<b>Фазуллина А. А., Чаптарова Е. А., Фридланд С. В., Шайхиев И. Г.</b> Интенсификация удаления ионов железа в низких концентрациях из модельных растворов с использованием <i>Chlorella Vulgaris</i> и БАВ.....	336
<b>Фридланд С.В., Шайхиева К.И.</b> Удаление ионов Ni(II) из водных растворов экстрактами из отходов переработки бобовых культур.....	341
<b>Халиуллина Г.М., Шайхиев И.Г.</b> Адсорбция ионов Cu (II) стручками фасоли ( <i>Phaseolus Vulgaris</i> ).....	347
<b>Шайдуллин И.Х., Билалова Г.И., Шайхиев И.Г., Фридланд С.В.</b> Влияние аддукта на основе мочевины и бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоты на интенсификацию биологической очистки сточных вод производства органического синтеза.....	361

Научное издание

**Инновационные подходы в решении современных  
проблем рационального использования природных  
ресурсов и охраны окружающей среды**

Сборник докладов

Ответственный за выпуск:  
**Беседина Наталья Викторовна**

Подписано в печать 13.11.2019г. Формат 60х84/16. Усл. печ. л. 31,21  
Уч.-изд.л. 32,75 Тираж 100 экз. Заказ № . Цена договорная  
Отпечатано в Белгородском государственном технологическом  
университете им. В.Г. Шухова  
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46