

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

На правах рукописи



Нгуен Дык Ань

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВТОРИЧНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
КОРЫ И ЛИСТЬЕВ АКАЦИИ УШКОВИДНОЙ (*Acacia auriculiformis*) ДЛЯ
ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства
и переработки древесины

1.5.15. Экология

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Шайхиев И. Г.

Казань – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВТОРИЧНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ОТ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ.....	13
1.1 Объемы образования и классификация отходов от переработки древесной биомассы	13
1.2 Современное состояние вторичного использования коры деревьев	15
1.2.1 Использование коры деревьев для получения энергии	16
1.2.2 Применение коры деревьев в производстве изоляционных плит	18
1.2.3 Кора деревьев как источник получения химических соединений	20
1.2.4 Другие направления использования коры деревьев в народном хозяйстве ..	22
1.3 Современное состояние вторичного использование листьев деревьев в народном хозяйстве	24
1.3.1 Основные направления использования листьев деревьев в сельском хозяйстве	24
1.3.2 Основные направления использования листьев деревьев в промышленном производстве	26
1.4 Пути практического применение коры и листьев деревьев рода <i>Acacia</i>	30
1.4.1 Использование коры деревьев рода <i>Acacia</i> в качестве вторичного материального ресурса	30
1.4.2 Использование листьев деревьев рода <i>Acacia</i> в сельском хозяйстве и фармацевтике	31
1.4.3 Отходы и компоненты древесной биомассы в качестве сорбционных материалов для удаления загрязняющих веществ из водных сред	33
1.4.3.1 Кора деревьев рода <i>Acacia</i> в качестве сорбционного материала для удаления ионов тяжелых металлов из водных сред	34
1.4.3.2 Листья деревьев рода <i>Acacia</i> в качестве сорбционного материала для удаления ионов тяжелых металлов из водных сред	36
ГЛАВА 2. ПРИБОРЫ, ОБЪЕКТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	38
2.1 Объекты и материалы исследования	38
2.2 Методы определения физико-механических свойств адсорбционных	

материалов	38
2.3 Методы определения концентрации ионов цинка и никеля в растворах	39
2.4 Модификация коры и листьев <i>Acacia auriculiformis</i> малоконцентрированными растворами кислот	39
2.5 Определение класса опасности золы от сжигания отработанной коры <i>Acacia auriculiformis</i>	40
2.6. Методика получения изотерм адсорбции ионов цинка и никеля корой и листьями <i>Acacia auriculiformis</i>	40
2.7 Инструментальные методы анализа и соответствующие используемые приборы для проведения экспериментов	40
2.8 Математическая обработка результатов измерений	41
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НАТИВНОЙ И МОДИФИЦИРОВАННОЙ КОРОЙ АКАЦИИ УШКОВИДНОЙ (<i>Acacia auriculiformis</i>)	42
3.1 Основные характеристики нативной коры <i>Acacia auriculiformis</i>	42
3.2 Исследование процессов адсорбции ионов цинка и никеля нативной корой <i>Acacia auriculiformis</i> в статических условиях	43
3.2.1 Построение изотерм адсорбции ионов цинка и никеля нативной корой <i>Acacia auriculiformis</i>	43
3.2.2 Исследование термодинамики процесса адсорбции ионов цинка и никеля нативной корой <i>Acacia auriculiformis</i>	45
3.2.3 Исследование кинетики процесса адсорбции ионов цинка и никеля нативной корой <i>Acacia auriculiformis</i>	47
3.3 Получение кислотомодифицированных образцов коры <i>Acacia auriculiformis</i> ...	52
3.4 Исследование процессов адсорбции ионов цинка и никеля модифицированной корой <i>Acacia auriculiformis</i>	52
3.4.1 Исследование процессов адсорбции ионов цинка и никеля модифицированной корой <i>Acacia auriculiformis</i> после обработки растворами азотной кислоты.....	52
3.4.1.1 Исследование термодинамики процесса адсорбции ионов цинка и никеля корой <i>Acacia auriculiformis</i> , модифицированной малоконцентрированными растворами азотной кислоты	55

3.4.1.2 Исследование кинетики процесса адсорбции ионов цинка и никеля корой <i>Acacia auriculiformis</i> , модифицированной малоконцентрированными растворами азотной кислоты	55
3.4.2 Исследование процессов адсорбции ионов цинка и никеля модифицированной корой <i>Acacia auriculiformis</i> после обработки растворами серной кислоты.....	57
3.4.2.1 Исследование термодинамики процесса адсорбции ионов цинка и никеля корой <i>Acacia auriculiformis</i> , модифицированной малоконцентрированными растворами серной кислоты	59
3.4.2.2 Исследование кинетики процесса адсорбции ионов цинка и никеля корой <i>Acacia auriculiformis</i> , модифицированной малоконцентрированными растворами серной кислоты	59
3.4.3 Исследование процессов адсорбции ионов цинка и никеля модифицированной корой <i>Acacia auriculiformis</i> после обработки растворами фосфорной кислоты.....	61
3.4.3.1 Исследование термодинамики процесса адсорбции ионов цинка и никеля корой <i>Acacia auriculiformis</i> , модифицированной малоконцентрированными растворами фосфорной кислоты	63
3.4.3.2 Исследование кинетики процесса адсорбции ионов цинка и никеля корой <i>Acacia auriculiformis</i> , модифицированной малоконцентрированными растворами фосфорной кислоты	63
3.5 Сравнение адсорбционных свойств нативных и модифицированных образцов коры <i>Acacia auriculiformis</i> по отношению к ионам тяжелых металлов	65
3.6 Исследование влияния обработки малоконцентрированными растворами кислот на структуру поверхности и свойства коры <i>Acacia auriculiformis</i>	66
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ НАТИВНЫМИ И МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ЛИСТЬЯМИ АКАЦИИ УШКОВИДНОЙ (<i>Acacia auriculiformis</i>)	75
4.1 Исследование основных характеристик нативных листьев акации ушковидной	75
4.2 Влияние концентрации минеральных кислот на адсорбционную способность листьев <i>Acacia auriculiformis</i> по ионам цинка и никеля	76

4.3 Физико-химические характеристики нативных и модифицированных 3 %-ным раствором серной кислоты листьев <i>Acacia auriculiformis</i>	77
4.4 Исследование процессов адсорбции ионов цинка и никеля нативными и модифицированными листьями <i>Acacia auriculiformis</i> в статических условиях	80
4.4.1 Построение изотерм процесса адсорбции ионов цинка и никеля нативными и модифицированными листьями <i>Acacia auriculiformis</i>	80
4.4.2 Исследование термодинамики процессов адсорбции ионов цинка и никеля нативными и модифицированными листьями <i>Acacia auriculiformis</i>	83
4.4.3 Кинетика процесса адсорбции ионов цинка и никеля нативными и модифицированными листьями <i>Acacia auriculiformis</i>	86
ГЛАВА 5. ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЗАВОДЕ «ТХИЕН МИ» (ВЬЕТНАМ) МОДИФИЦИРОВАННОЙ КОРОЙ АКАЦИИ УШКОВИДНОЙ	94
5.1 Опытное производство коры <i>Acacia auriculiformis</i> , модифицированной 3 %-ным раствором серной кислоты, в качестве сорбционного материала для извлечения ионов цинка и никеля из сточных вод	94
5.2 Расчет и проектирование основных аппаратов по предлагаемой технологической схеме	99
5.2.1 Реактор с механическим перемешивающим устройством	99
5.2.2 Фильтрационный аппарат	101
5.3 Термический анализ отработанной коры <i>Acacia auriculiformis</i>	102
5.4 Расчет класса опасности золы от сжигания отработанной коры <i>Acacia auriculiformis</i>	105
5.5 Оценка предотвращенного эколого-экономического ущерба почве	109
5.6 Оценка предотвращенного эколого-экономического ущерба водному объекту.....	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	112
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	116
ПРИЛОЖЕНИЯ	134

Приложение А. Результаты обработки изотерм и кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов цинка и никеля НКА, модифицированной малоцентрированными растворами азотной кислоты	135
Приложение Б. Результаты кинетических исследований процессов адсорбции ионов цинка и никеля НКА, модифицированной малоцентрированными растворами азотной кислоты	139
Приложение В. Результаты обработки изотерм и кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов цинка и никеля НКА, модифицированной малоцентрированными растворами серной кислоты	142
Приложение Г. Результаты кинетических исследований процессов адсорбции ионов цинка и никеля НКА, модифицированной малоцентрированными растворами серной кислоты	146
Приложение Д. Результаты обработки изотерм и кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов цинка и никеля НКА, модифицированной малоцентрированными растворами фосфорной кислоты	149
Приложение Е. Результаты кинетических исследований процессов адсорбции ионов цинка и никеля НКА, модифицированной малоцентрированными растворами фосфорной кислоты	153
Приложение Ж. Первичные показатели опасности компонента отхода	156
Приложение З. АКТ испытаний коры акации ушковидной (<i>Acacia auriculiformis</i>) в качестве сорбционного материала ионов тяжелых металлов	159

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. При переработке древесной биомассы образуются такие отходы производства, как кора деревьев в результате операции окорки древесины и листья. Последние практически не находят вторичного использования и складываются на промышленных площадках, занимая большие земельные пространства, постепенно сгнивая и ухудшая экологическую обстановку на предприятиях деревопереработки. Однако, как показывает обзор литературных источников, отходы от переработки древесной биомассы являются эффективными сорбционными материалами для удаления различных загрязняющих веществ из водных сред.

В последнее время загрязнение водной среды соединениями тяжелых металлов стало широко распространенной экологической проблемой, которая может серьезно угрожать людям и окружающей природной среде. Одним из источников поступления соединений тяжелых металлов в объекты природной среды являются недостаточно очищенные сточные воды различных производств. Наибольший вклад в процесс загрязнения природных водных объектов соединениями тяжелых металлов вносят гальванические производства. Преобладающими в составе гальваносточков являются ионы цинка и никеля, попадающие в результате процессов цинкования и никелирования металлических изделий на предприятиях машино- и приборостроения.

Соединения тяжелых металлов существуют в водных растворах в разных формах – в виде взвешенных, коллоидных частиц и в растворенном виде, поэтому методы их удаления различны. Наиболее проблематично удаление из природных и сточных вод соединений тяжелых металлов в растворенной форме. Их попадание в природные водные объекты представляет особую опасность ввиду того, что они обладают широким спектром токсического действия и способны кумулироваться в объектах гидросферы и, в конечном итоге, в организме человека.

Для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод предложено множество методов, включая химическое осаждение, ионный обмен, адсорбцию, обратный осмос и др. Наиболее часто применяемый на промышленных предприятиях метод щелочного высаживания при использовании суспензии гидроксида кальция имеет такие недостатки, как образование большого объема осадка и трудности извлечения из него целевых компонентов. Захоронение шлама приводит к отторжению земель под шламонакопители.

Эффективным методом, который позволяет удалить различные загрязнители до любой остаточной концентрации, является адсорбция. Однако, традиционно применяемые активированные угли дорогостоящи, имеют невысокие сорбционные характеристики по ионам металлов и их использование требует регенерации, что еще больше удорожает процесс.

В настоящее время в мировом сообществе интенсивно развивается новое инновационное направление в области охраны окружающей среды – использование отходов промышленного производства, в том числе и отходов деревопереработки в качестве сорбционных материалов для очистки водных сред от различных загрязняющих веществ.

Как показал анализ литературных источников, акация ушковидная (*Acacia auriculiformis*) имеет широкий ареал произрастания в странах Азии, в частности, во Вьетнаме, где используется, в том числе, и для производства бумаги. Решение проблемы вторичного использования отходов от переработки компонентов биомассы акации ушковидной (кора и листья), в том числе и в качестве сорбционных материалов, актуально как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Степень разработанности темы. Ведущими исследователями в области применения альтернативных растительных сорбентов в России и за рубежом являются С.В. Степанова, Т.Е. Никифорова, И.Г. Шайхиев, С.В. Свергузова, Ж.А. Сапронова, В.А. Сомин, O.I. Joshua, S. Afroze, A. Kamari и др. В данной работе исследованы адсорбционные свойства нативных и модифицированных отходов от переработки биомассы акации ушковидной (кора и листья) малоцентрированными растворами минеральных кислот по отношению к ионам Ni^{2+} и Zn^{2+} в статических условиях. Кроме того, была оценена практическая применимость модифицированной коры *Acacia auriculiformis* для извлечения ионов тяжелых металлов из гальваностокков предприятия «Тхиен Ми» (Вьетнам).

Цель работы заключается в модификации и исследовании возможности использования отходов от переработки деревьев *Acacia auriculiformis* в качестве сорбционных материалов для удаления ионов никеля и цинка из сточных вод гальванических производств.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Проведение химической модификации малоцентрированными растворами

минеральных кислот коры и листьев *Acacia auriculiformis* и исследование адсорбционных свойств по отношению к ионам цинка и никеля в статических условиях.

2. Построение изотерм адсорбции ионов цинка и никеля и линеаризирование на основе уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича. Определение механизма процесса адсорбции. Исследование термодинамики и кинетики процессов адсорбции ионов цинка и никеля нативными и модифицированными образцами коры и листьев *Acacia auriculiformis*.

3. Определение влияния кислотной обработки на внутреннюю и поверхностную структуру коры и листьев акации ушковидной.

4. Проведение адсорбционной очистки сточных вод гальванического производства на заводе «Тхиен Ми», (г. Винь Фук, Социалистическая Республика Вьетнам) от ионов цинка и никеля с использованием модифицированной коры *Acacia auriculiformis*. Разработка технологической схемы производства и сорбционной очистки сточных вод на заводе «Тхиен Ми» от ионов цинка и никеля с использованием модифицированной коры *Acacia auriculiformis*.

5. Проведение комплексной оценки предотвращенного вреда для почвы и природного водоисточника – реки Фан при очистке гальваносточков на заводе «Тхиен Ми» от ионов цинка и никеля разработанным сорбционным материалом – модифицированной корой *Acacia auriculiformis*.

Научная новизна:

1. Впервые проведена обработка компонентов биомассы акации ушковидной (кора и листья) слабоконцентрированными растворами серной, азотной и фосфорной кислот. Выявлено, что кислотная модификация коры и листьев приводит к изменению внутренней структуры за счет экстракции низкомолекулярных фрагментов биополимеров в модифицирующий раствор, снижению кристалличности и увеличению площади поверхности исследуемых сорбционных материалов.

2. Теоретически обосновано и экспериментально доказано, что кислотная обработка коры и листьев акации ушковидной повышает их сорбционные характеристики. Наиболее эффективной оказалась модификация коры акации 3 %-ным раствором H_2SO_4 , которая увеличила сорбционные характеристики по ионам никеля в 3,6 раза, по ионам цинка – в 4,6 раза.

3. Получены изотермы адсорбции по ионам цинка и никеля нативными и

модифицированными образцами коры и листьев акации ушковидной и математически обработаны на основе адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радущкевича, определены уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации (R^2). Определено, что изотермы адсорбции ионов цинка и никеля нативной корой и листьями акации ушковидной наиболее точно описываются моделью Темкина, модифицированными образцами отходов – моделями Ленгмюра и Фрейндлиха. Вычисленные термодинамические показатели (E_a , ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) свидетельствуют о протекании во всех случаях спонтанной, самопроизвольной эндотермической физической адсорбции. Определено, что лимитирующей стадией процесса адсорбции ионов цинка и никеля является смешанная диффузия.

Теоретическая и практическая значимость:

- приведены теоретические и практические результаты по использованию нативной и модифицированной коры и листьев *Acacia auriculiformis* в качестве сорбционного материала для удаления ионов цинка и никеля из модельных и сточных вод;
- разработана технология производства сорбционного материала на основе коры *Acacia auriculiformis* путем обработки 3 %-ным раствором серной кислоты;
- обоснован способ утилизации отработанной коры акации ушковидной путем термической обработки при температурах выше 500 °С. Определено, что образуемая зола относится к III классу опасности;
- рассчитан экологический эффект от устранения вреда, нанесенного почвам при использовании коры акации в качестве сорбционного материала, который составил 2320 тыс. руб./год. Рассчитан предотвращенный экологический вред для природного водоемщика (река Фан) за счёт внедрения адсорбционной технологии очистки гальваносток, образующихся на заводе «Тхиен Ми», который составил 56,9 тыс. руб./год.

Методология и методы исследования. Методологической основой научной работы явились лабораторные, модельные и промышленные исследования с использованием общепринятых методов изучения физических и химических показателей сточных вод. В работе использованы следующие методы исследования: фотометрия, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ, рентгенофлуоресценция, метод сидячей капли, электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ, титриметрия, метод определения удельной поверхности при низкотемпературной адсорбции азота, элементный анализ.

Объект исследования – модельные и сточные воды, содержащие ионы тяжелых металлов (Zn^{2+} и Ni^{2+}), листья и кора деревьев *Acacia auriculiformis*.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Способ получения эффективных сорбционных материалов из коры и листьев акации ушковидной путем обработки малоконцентрированными (1 – 3 %) растворами минеральных кислот.

2. Уравнения, описывающие изотермы адсорбции ионов цинка и никеля нативными и модифицированными образцами коры и листьев *Acacia auriculiformis*, их коэффициенты корреляции, кинетики, термодинамические параметры процессов адсорбции, а также константы внешней и внутренней диффузии.

3. Анализ физико-химическими методами влияния кислотной обработки на изменение внутренней и поверхностной структуры коры и листьев акации ушковидной.

4. Разработка технологической схемы очистки сточных вод на заводе «Тхиен Ми» от ионов цинка и никеля адсорбционным методом с использованием модифицированной коры акации ушковидной.

5. Укрупненная оценка предотвращенного экологического вреда почвам и природному водоему в результате использования модифицированной коры.

Достоверность и обоснованность основных положений и заключений диссертационной работы обеспечивается использованием независимых взаимодополняющих современных методов исследований, подтверждается воспроизводимостью, корреляцией и согласованностью результатов теоретических исследований и экспериментальных работ с известными литературными данными.

Личный вклад автора заключается в обсуждении целей и задач диссертации, поиске, сборе и анализе литературных данных, в проведении экспериментальных исследований, в обработке и анализе полученных результатов, в обсуждении результатов исследования, формулировании выводов совместно с научным руководителем, а также в опубликовании результатов исследований по теме диссертации и их апробации на конференциях различного уровня.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Основные результаты диссертационной работы соответствуют п. 4 «Технология и продукция в производствах: лесохозяйственном, лесозаготовительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих им

производствах» (пункт 1 научной новизны) из паспорта специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины; п. 5 «Разработка экологически безопасных технологий и материалов, процессов подготовки и повышения качества продукции, утилизации промышленных отходов» (пункты 2 и 3 научной новизны) из паспорта специальности 1.5.15. Экология.

Апробация работы. Основные материалы диссертационной работы докладывались на конференциях различного уровня: «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования» (Белгород, 2021); «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология» (Белгород, 2022); «Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности» (Казань, 2023), «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология» (Белгород, 2023).

Публикации. По результатам диссертационного исследования опубликовано 13 научных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, 3 статьи в изданиях, входящих в международные базы данных Scopus и Chemical Abstracts, 7 публикаций в материалах конференций различного уровня.

Объем и структура диссертационной работы: диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Общий объем работы – 162 страницы, включая 39 рисунков и 46 таблиц. Библиографический список состоит из 176 наименований цитируемых работ российских и зарубежных авторов.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВТОРИЧНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ОТ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ

1.1 Объемы образования и классификация отходов от переработки древесной биомассы

Древесная биомасса является уникальным возобновляемым материалом для построения различных конструкций и выделения специфических химических соединений. Площадь, занимаемая лесными ресурсами, в настоящее время составляет несколько сотен миллионов квадратных километров. Леса занимают 31 % суши в мире, а общая площадь лесного покрытия в мире составляет 4,06 млрд. га. Почти половина площади лесов (49 %) является относительно нетронутой, а 9 % представляют собой разрозненные фрагменты, которые ограничено или вообще не связаны между собой. 34 % лесов на планете составляют девственные леса, определяемые как восстанавливающиеся естественным способом, состоящие из аборигенных видов деревьев, где отсутствуют заметные следы промышленной деятельности и экологические процессы практически не нарушены [1].

Большая часть лесов (45 %) произрастает в тропической зоне, за ней следуют бореальная, умеренная и субтропическая зоны. Более половины площади лесов мира приходится на пять стран: Бразилию, Канаду, Китай, Российскую Федерацию и Соединенные Штаты Америки (США). По объемам запасов 1 место занимает Бразилия с 126,2 млрд. м³ древесины, второе место с 81,5 млрд. м³ занимает Российская Федерация, за ней следуют США (47,0 млрд. м³), Канада (33,0 млрд. м³) и Китай (15,0 млрд. м³) [2].

Переработка лесных ресурсов является одной из ведущих отраслей мировой экономики. Повсеместно на всей планете, кроме Антарктиды, наблюдается вырубка и вторичная переработка компонентов древесины для использования в различных отраслях промышленного и сельскохозяйственного производства. Естественно, переработка древесины сопровождается образованием отходов на всех стадиях производственного процесса. Древесные отходы разделяются на лесосечные и от переработки древесины. Первые образуются на местах заготовки древесины и, в большинстве случаев, остаются в лесу. К таковым отходам относятся порубочные остатки (ветки и вершинки деревьев), опилки, пни и корни.

Определено, что средняя доля отходов, образующихся при лесозаготовке,

составляет 52,5 %, при этом общий объём срубленной древесной биомассы на территории России составил более 237,6 млн. м³, из которых ~ 124,8 млн. м³ древесины остается на вырубках в качестве отходов, в том числе:

- сучья и вершинки – 49,9 млн. м³;
- корни и пни – 40,4 млн. м³;
- отходы раскряжевки – 17,8 млн. м³ (в сумме 108,2 млн. м³ кусковых отходов);
- кора – 16,6 млн. м³ [3].

Отходы от переработки деревьев образуют на предприятиях при лесопилении и механической обработке. К таковым относятся кора деревьев, опилки, горбыль, трещиноватая древесина, стружка, щепа и кусковые отходы. На плитном производстве в качестве отходов образуются кора, опилки, стружка, шлифовальная пыль, отходы форматной обрезки. Лигнин, образующийся в лесохимическом производстве, также является многотоннажным отходом [2].

Указывается, что отходы деревопереработки появляются на каждом этапе работы – от вырубki леса до финальной стадии обработки готового продукта, который получился из древесины. Основные отходы деревопереработки подразделяются на [4]:

- 1) листья или хвоя;
- 2) кора дерева;
- 3) стволы с корневищами;
- 4) опилки различных фракций;
- 5) стружка и щепа.

Согласно другой классификации по ГОСТ 56070-2014 древесные отходы подразделяются на:

- мягкие, к которым относятся куски и щепа, опилки, стружка и древесная мука;
- твердые, к таковым относятся корни и пни деревьев, обрезки и плиты, ветки и верхушки деревьев;
- другие (кора деревьев, листья и хвоя) [5].

В таблице 1.1 приведены источники и объемы накопления отходов, в зависимости от вида производства.

Таблица 1.1 – Объемы накопления отходов в зависимости от вида производства [2]

Вид производства	Доля выхода, %		
	Конечная продукция	Отходы	Потери (распыл)
Лесозаготовка	63-80	20-37	-
Лесопиление и деревообработка	45-55	38-48	7
Производство плит (в т.ч. древесные пластики)	85-90	5-10	5
Производство фанеры	40-50	42-52	8
Комбинированное производство	65-70	22-27	8
Лесохимическое производство (целлюлозно-бумажное и гидролизное производство)	62-68	35-38	-

1.2 Современное состояние вторичного использования коры деревьев

Кора деревьев образуется в результате операции окорки на лесоперерабатывающих предприятиях. Очистка от коры является необходимым звеном в технологии подготовки круглых лесоматериалов к их дальнейшему использованию. Указывается, что очистка древесины в корообдирочных барабанах остаётся в настоящее время доминирующей на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности, развиваясь параллельно с роторной и другими технологиями окорки [6, 7].

Способ окорки зависит от вида коры, ее относительного объема, влажности и химического состава. На технологию удаления коры влияет влажность последней и содержание луба. Процессы удаления коры подразделяются на механические (режущий, ударный, фрикционный, струйный способы) с использованием физико-химических способов (ультразвуковая (УЗ), термическая, химическая окорка, окорка с использованием сверхвысокочастотных (СВЧ) волн и электромагнитных полей), а также комбинированные, включающие применение механического способа окорки в сочетании с воздействием физико-химических способов [8, 9]. Процесс удаления коры зависит от таких факторов, как порода дерева, размер бревен, наличие луба и каменистых клеток, условий хранения и влажности древесины [8].

Кора составляет значительную часть объема ствола, зависящую от породы и возраста дерева. Усредненное количество коры на сортиментах различных пород древесины в объемных и весовых показателях с учетом влажности и способа доставки приведено в таблице 1.2 [10].

Отмечается, что химический состав коры, в отличие от древесины, характеризуется значительной меж- и внутривидовой изменчивостью. Кроме того, существенные отличия наблюдаются и в анатомическом строении и химическом составе, как внешней (ритидом, корка), так и внутренней (флоэма, луб) частей коры [11, 12].

Таблица 1.2 – Количество коры некоторых пород деревьев при различных путях транспортировки [10]

Древесная порода	Количество коры на сортиментах			
	% от объема при поставке древесины		кг на 1 пл. м ³ при влажности коры	
	сухопутным транспортом	сплавом	0	55
Ель (<i>Picea abies</i>)	10,0	8,5	27	60
Пихта (<i>Abies alba</i>)	12,0	10,8	30	60
Сосна (<i>Pinus sylvestris</i>)	9,5	8,0	37	82
Лиственница (<i>Larix sibirica</i>)	21,0	18,5	75	166
Кедр (<i>Pinus sibirica</i>)	13,0	11,0	47	95
Береза (<i>Betula pendula</i>)	12,5	11,0	58	130
Осина (<i>Populus tremula</i>)	10,0	8,5	60	130

Образующаяся на предприятиях кора деревьев находит ограниченное применение, несмотря на наличие в ней большого количества различных химических соединений [13]. Некоторые направления использования коры деревьев приведены, в частности, в статье [14].

1.2.1 Использование коры деревьев для получения энергии

Одним из путей использования древесной коры является ее применение в качестве источника энергии. Отмечается, что кора деревьев представляет собой низкосортное топливо с высоким содержанием влаги, зольности и низкими сыпучими свойствами. Перед ее сжиганием требуется специальная подготовка, включающая измельчение и

сушку. Как следует из данных таблицы 1.2, содержание влаги в коре необходимо снизить до 50 – 60 % перед направлением ее на сжигание. Это достигается путём механического отжима влаги из коры с помощью короотжимных прессов или подсушиванием коры при помощи отходящих газов котельных, вентиляционных выбросов и других малопотенциальных вторичных тепловых источников. Сушку коры можно также осуществлять в специализированных устройствах, таких как сушильные барабаны или пневматические сушилки. Перед сушкой кору желательно подвергнуть дроблению или измельчению на специализированном оборудовании. Измельченная кора также используется для изготовления топливных гранул или пеллет вкупе с другими отходами деревопереработки. Брикетты и пеллеты, представляющие собой прессованное низкокачественное древесное сырьё, характеризуются более высокой калорийностью, компактностью и транспортабельностью. Они эффективно применяются как в бытовых, так и промышленных котлах, в том числе для тепловых станций [2]. В частности, выявлено, что оптимальное содержание исследуемых компонентов в композиции для производства пеллет составляет: опилки – 70 %, кора – 25 % и хвоя – 5 %. При этом достигаются такие показатели качества пеллет, как плотность – 1,49 г/см³, зольность – 0,42 % и механическая прочность – 6,5 МПа [15].

Отмечено, что наиболее важными характеристиками брикеттов являются высокая плотность и компактность (от 1,0 до 1,3 г/см³). Чем больше коры в смеси с древесиной, тем выше зольность; лучшим классом качества была смесь, содержащая 10 % коры сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) и 90 % древесины, которая имела значение зольности 0,7 % [16].

В качестве эксперимента для получения современного биотоплива в работе [17] получены гранулы из корковой части коры сосны обыкновенной. Кора имела начальную влажность ~ 60 % и фракционный состав 0,5 – 20 мм. По результатам испытаний зольность гранул составила – 2,31 %, содержание мелкой фракции – 0,1 %, устойчивость к истиранию – 94,7 %, влажность – 10,9 % [17], что уступало по названным показателям топливным гранулам из опилок. В то же время найдено, что зольность гранул из коры березы повислой (*Betula pendula*) составляет 16,5 % [18].

Теплотворная способность древесных брикеттов и пеллет составляет 16 – 18 МДж/кг и уступает по данному показателю природному газу (33,7 МДж/кг), дизельному топливу (42 МДж/кг), смеси пропана и бутана (46 МДж/кг), но сравнимо с теплотворной

способностью бурого угля (18 МДж/кг) [19]. В тоже время отмечается, что стоимость топливных брикетов в 2 раза меньше, чем у топочного мазута и в 2 – 3 раза выше, чем у бурого угля и дров [20].

1.2.2 Применение коры деревьев в производстве изоляционных плит

Другим направлением использования коры деревьев является производство изоляционных материалов [21]. Выявлено, что теплоизоляционная способность коры сравнима с материалами, применяемыми в качестве теплоизолирующих, такими как стекловата и шерсть [22]. Данное обстоятельство можно объяснить наличием в коре суберина, который является одним из наиболее важных химических веществ, обеспечивающие тепло- и гигроскопическую изоляцию для тканей коры. Суберин и дубильные вещества в составе коры обеспечивают защиту от действия микроорганизмов и устойчивость к гниению. Поэтому кора используется как изоляционный материал, который требует меньшей пропитки химическими веществами в сравнении с другими материалами, используемыми для изоляции, сохраняя, при этом, материальные затраты на более низком уровне [22].

Кроме того, объемная плотность коры сильно варьируется, но, в большинстве случаев, значительно ниже, чем у соответствующей древесины, что способствует проявлению более изолирующих свойств.

Наиболее часто в качестве изолирующего материала используется кора пробкового дуба (*Quercus suber*). Пробка характеризуется ценными свойствами, такими как низкая плотность (150 – 250 кг/м³), удовлетворительные звуко- и теплоизоляция, низкая воспламеняемость, низкая капиллярность и привлекательный внешний вид. Кора лиственных пород обладает более низкой термической стойкостью и проводимостью и может действовать как более эффективный тепловой изолятор, чем кора хвойных пород. Данное обстоятельство возможно объяснить высоким содержанием внутренней коры, что положительно влияет на качество изоляции [22].

Что касается изоляционных материалов, то наиболее важны следующие их свойства: теплопроводность, плотность, влагостойкость, сопротивление диффузии пара, удельная теплоаккумулирующая способность, горючесть, устойчивость к воздействию

прямых солнечных лучей, максимальная температура эксплуатации, долговечность, звукопоглощение, стоимость и потенциальные риски для здоровья [21].

Кора ели обыкновенной (*Picea abies*) использовалась в качестве теплоизоляционного наполнителя при возведении деревянного каркаса стены дома и тестировалась к воздействию низких температур в зимних условиях. Сделан вывод, что кора способствует экологически чистому утеплению жилья благодаря низкой теплопроводности и высокой теплоемкости материала [23]. Также изучался потенциал коры лиственницы европейской (*Larix decidua.*) для производства изоляционных панелей. Авторами сделан вывод, что использование коры лиственницы для изготовления панелей перспективно. Благодаря уникальному внешнему виду, панели из нее возможно также использовать для украшения стен [24].

В работе [25] из измельченной коры робинии ложноакациевой (*Robinia pseudoacacia*) были изготовлены различные панели. Установлено, что теплопроводность панелей составляет около 0,06 Вт/мК, что соответствует значению натуральных изоляционных материалов, таких как стекловата, каменная вата, вспененный и экструдированный полистирол и др. Кроме того, было обнаружено, что выбросы формальдегида у готовых плит намного ниже, чем у других древесных плит. Согласно исследованиям, толщина панелей не оказывает существенного влияния на теплоотдачу в диапазоне 20 – 40 мм, а теплопроводность плит из различных фракций коры одинакова [25].

Проведены исследования теплоизоляционных панелей с использованием измельченной коры лиственницы европейской (*Larix decidua*), ели обыкновенной (*Picea abies*), сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*), пихты белой (*Abies alba*) и дуба черешчатого (*Quercus robur*) с различными смолами (карбамидоформальдегидные, меламиноформальдегидные и «зеленые» биологического происхождения, включая экстракты из черной акации (*Acacia mearnsii*) и схинопсиса Балансы (*Schinopsis balancae* spp.) в качестве связующего. Выявлено, что на физико-механические показатели панелей более всего влияет плотность изделия. Вторым фактором, повлиявшим на свойства панелей, было содержание смол. Определено, что у древесно-стружечных плит (ДСтП), произведенных из коры деревьев, наблюдается более низкая механическая прочность, чем у ДСтП из древесины [26].

Отечественными исследователями в работе [27] представлены технологические аспекты производства инновационных плитных композиционных материалов, изготовленных без связующих на основе отходов окорки сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*), и результаты исследований их эксплуатационных свойств. Технология изготовления заключается в механической активации коры дерева в гидродинамическом диспергаторе. Благодаря такой обработке частицы коры меняют свой вид, микроструктуру, приобретают большое количество активных центров и автокогерентные свойства, что позволяют создавать на его основе плитные материалы без введения связующих компонентов и различных добавок. Указывается, что произведенный композит полностью экологичный и биоразлагаемый [27].

В целом делается вывод, что кора деревьев, как альтернативный, высокоэффективный, устойчивый и легкодоступный материал, имеет высокие перспективы его использования в строительной промышленности. Высокое содержание суберина в коре играет важную роль в его теплоизоляционных и гигроскопических характеристиках. Низкая плотность коры способствует меньшей устойчивости к впитыванию влаги, пониженной механической прочности и несколько меньшей теплопроводности. Термические, механические, акустические и гигроскопические свойства короцементных изоляционных композитов зависят от нескольких факторов – в основном от типа коры, её плотности и механической прочности, плотности производимых плит [21]. Делается вывод, что изоляционные материалы из коры деревьев имеют хорошую перспективу применения.

1.2.3 Кора деревьев как источник получения химических соединений

Как говорилось выше, кора деревьев, в основном, состоит из полисахаридов (целлюлозы, гемицеллюлозы), пектиновых веществ, фенольных полимеров, включая лигнин и высокомолекулярные танины и сшитые полиэферы, такие как суберин и кутин. Голоцеллюлоза коры обычно содержит более высокую долю маннозы и лигнина в коре некоторых хвойных пород деревьев. Кроме того, некоторые низкомолекулярные компоненты, такие как низкомолекулярные фенольные смолы, жирные кислоты и смолы также содержатся в коре [28]. Химический состав коры зависит от многих параметров,

таких как порода дерева (лиственные или хвойные породы), части деревьев (корень, стембель или ветки), климата, местоположения произрастания, тип почвы и др.

Данное обстоятельство способствует использованию коры деревьев в качестве прекурсора для выделения различных химических соединений из ее состава [28]. Так, в частности, исследована экстракция танинов из коры ксилокарпуса гранатового (*Xylocarpus granatum*) с использованием различных растворителей (воды, метанола, этанола и хлороформа) и произведено сравнение дубящих характеристик с обычными растительными дубителями. Определено, что наибольшее количество дубильных веществ (31,22 %) извлекается метанолом. Различными методами в экстрактах идентифицированы эпикатехин (503 мг/100 г сухого экстракта), гидрат катехина (218 мг/100 г сухого экстракта), катехол (29 мг/100 г сухого экстракта). Определено, что кожа, подвергнутая дублению с использованием танина из *Xylocarpus granatum*, имела температуру усадки 86 °С. Другие свойства, такие как прочность на разрыв, нагрузка на растрескивание и растяжение при растрескивании были сопоставимы с обычной кожей растительного дубления [29].

Также проводилась экстракция танинов из коры дуба белого (*Quercus alba*) с использованием различных растворителей, таких как этанол, этилацетат и диэтиловый эфир. Процесс проводился при трех температурах экстракции (70, 80 и 90 °С) с максимальным временем экстракции 5 ч. Найдено, что самая высокая эффективность экстракции достигнута при использовании этилового спирта (28,5 %). Результат FT-IR показал наличие карбоновых кислот. В экстрактах выявлено более двадцати пяти биологически активных компонентов. Основными химическими компонентами являются фитол, 1-докозен, 1,3-диоксолан, амфетамин, пиперидин и азабициклооктан. Указывается, что танин из коры *Quercus alba* может быть хорошей альтернативой хрому и новым источником растительного танина для обработки кожи [30].

Танины из коры сосны лучистой (*Pinus radiata*) экстрагировались при комнатной температуре с использованием в качестве экстрагентов N,N-диметилциклогексиламина и N-метилциклогексиламина. Жирные кислоты и спирты экстрагировались названными жидкостями и восстанавливались с помощью CO₂. Найдено, что извлечение танинов с помощью N,N-диметилциклогексиламина составило 18 % от массы коры сосны лучистой, при использовании N-метилциклогексиламина – 5 % [31].

Проведено исследование общего содержания полифенолов и суммарной

антиоксидантной активности экстрактов из древесины и коры хвойных пород деревьев, таких как ель обыкновенная (*Picea abies*), сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris*), сосна кедровая (*Pinus sibirica*), лиственница сибирская (*Larix sibirica*), можжевельник обыкновенный (*Juniperus communis*). Экстракция полифенолов осуществлялась 20 %-ным раствором этанола. В полученных экстрактах идентифицированы 15 соединений: салициловая и феруловая кислоты, стильбены (ресвератрол и изорапонтигенин), флавоноиды (катехол, катехин, кверцетин, дигидрокверцетин, кемпферол, дигидрокемпферол, дигидромирицетин, лютеолин, апигенин, хризин, пиноцембрин). Наибольшее содержание полифенолов идентифицировано в экстрактах из ели и сосны обыкновенных и сосны кедровой. Сделан вывод о перспективности применения коры деревьев хвойных пород в качестве доступного источника биологически активных полифенольных соединений [32].

Следует отметить, что ранее такое химическое соединения, как салицин (2-(гидроксиметил)фенил-1-β-D-глюкопиранозид), содержащий D-глюкозу и салициловый спирт, извлекались из коры ивы повислой (*Salix alba*). Салицид успешно применялся для лечения тропической лихорадки и других болезней [33].

Наличие в коре деревьев различных биологически активных веществ способствовало проявлению экстрактами лекарственных свойств и применялось для лечения большого ряда болезней. Алкалоиды, эфирные масла, углеводы, витамины, антибиотики входят в состав коры многих древесных пород. Кора некоторых видов деревьев, таких как дуб черешчатый (*Quercus robur*), дуб скальный (*Quercus petraea*), дуб каменный (*Quercus ilex*), липа сердцевидная (*Tilia cordata*), береза повислая (*Betula pendula*), каштан конский (*Aesculus hippocastanum*), робиния ложноакациевая (*Robinia pseudoacacia* L.), ольха серая (*Alnus incana*) и многих других широко использовалась в медицине [8].

1.2.4 Другие направления использования коры деревьев в народном хозяйстве

Пути использования коры деревьев весьма многообразны. В частности, в обзоре [34] показано, что кора деревьев различных пород является хорошим прекурсором для производства активированных углей. Показано, что сокращение запасов лигнина, вследствие ликвидации гидролизных производств в Российской Федерации, делает

актуальным поиск новых источников сырья для получения энтеросорбентов типа «Полифепан». Выявлено, что доступным и дешевым ресурсом для этих целей является древесная кора. В частности, энтеросорбенты, полученные из березовой коры, не уступают, а по некоторым показателям даже превышают качество Полифепана, полученного из гидролизного лигнина.

Для получения активированных углей (АУ) из целлюлозного сырья используется две группы методов: двухстадийная карбонизация – физическая активация и одностадийная химическая активация. Двухстадийные способы целесообразно использовать для получения активированных углей из древесной коры, включая проэкстрагированную кору [34].

Также показано, что кора деревьев обладает полезными свойствами и может использоваться в растениеводстве для мульчирования и удобрения почвы. В качестве материала для мульчирования предлагается использовать кору еловых деревьев. Благодаря своей плотной структуре, последняя разлагается в течение 5 – 7 лет, в отличие от коры лиственных деревьев. Данное обстоятельство позволяет длительное время дозированно обеспечивать почву минеральными веществами. Кроме того, кора хвойных пород деревьев характеризуется устойчивостью к внешним факторам: морозам, дождю, снегу, высоким и низким температурам. Благодаря тому, что в коре присутствуют эфирные масла, она может выступать фунгицидом, защищая растения от паразитов [35].

Кора веток шелковицы (*Morus*) использовалась для получения бумаги. Исследовалось влияние проклеивающего вещества и наполнителя на структурные особенности бумаги. Изучены механическая прочность, впитывающая способность и сорбционные свойства полученных бумаг. Выявлено, что внутренняя 2 %-ная проклейка бумажной массы клеем из живицы черешневого дерева способствует упрочнению структуры бумаги, что подтверждается значениями механической прочности и поверхностной впитываемостью при одностороннем смачивании водой, относительно значений, полученных при проклейке канифольным клеем из сосновой живицы. Найдено, что при использовании клея из живицы черешневого дерева целесообразно к 100 г целлюлозной массы из внутреннего слоя коры веток шелковицы добавлять каолин в количестве 2 г, так как увеличение отрицательно влияет на механическую прочность и гидрофобность [36].

Показана возможность использования мелкодисперсной коры дуба пробкового (*Quercus suber*) в качестве наполнителя в бетонах или строительных растворах. Показано, что порошок коры дуба способен взаимодействовать с компонентами цемента и водой посредством межмолекулярных химических сил, таких как водородные связи или диполь-дипольное взаимодействие [37].

Кроме вышеназванного, показана возможность использования порошка коры деревьев в составе цементно-коровых композиций [38], в качестве кормовых добавок [39] и т.д.

1.3 Современное состояние вторичного использование листьев деревьев в народном хозяйстве

К многотоннажным компонентам биомассы листопадных деревьев относятся листья, основными функциями которых являются фотосинтез, газообмен и транспирация влаги. Для этой цели листья, как правило, имеют пластинчатую структуру, чтобы дать клеткам, содержащим в хлоропластах специализированный пигмент хлорофилл, доступность солнечного света. Листья могут задерживать в себе воду и питательные вещества, а у некоторых растений выполняют и некоторые другие функции [40].

Объемы образования биомассы листьев огромны, но в общей биомассе дерева уступают биомассе коры. Так, в частности, для березы повислой (*Betula pendula*) масса коры составляет 10,9 % от общей массы дерева, а листьев – лишь 2,2 % [41]. Информация о строении листьев деревьев подробно приведена в источнике [40].

Характерной особенностью большинства деревьев является то, по окончании вегетационного периода, листья сбрасываются на землю и в последующем, как правило, сгнивают, повышая плодородие почвы. Также листья можно считать отходом деревопереработки [4].

1.3.1 Основные направления использования листьев деревьев в сельском хозяйстве

Существуют различные направления использования листьев деревьев в составе древесной зелени из свежесрубленных или растущих деревьев для использования в сельском хозяйстве или промышленном производстве.

Одним из путей использования зеленой биомассы листьев является получение из них кормов для выращивания сельскохозяйственных животных [42]. Данное обстоятельство обусловлено наличием в составе листьев целого комплекса биологически-активных соединений, витаминов и минеральных веществ. Указывается, что в 1 кг свежих листьев содержится 100 – 150 г клетчатки, до 150 г безазотистых экстрактивных веществ (БЭВ), 15 – 20 г протеина, 10 – 15 г макро- и микроэлементов, 30 – 60 мг каротина, 500 – 1000 мг витамина С, небольшое количество витаминов К и В₂, хлорофилла, 25 – 35 г водорастворимых сахаров. Кормовая ценность листы зависит от древесной породы, сезона заготовки, диаметра и облиственности ветвей и составляет 3762 – 5852 кДж/кг сухого вещества [43]. Древесная зелень заготавливается преимущественно с целью переработки ее на витаминную муку, а также для употребления в свежем виде в качестве корма для животных [44].

Также листья и хвою деревьев возможно использовать для изготовления витаминно-хлорофилловой пасты. В древесной зелени присутствуют в значительном количестве каротин, хлорофилл и витамин Е. β-каротин является провитамином А, из которого в организме синтезируется сам витамин А, который обеспечивает ряд важных физиологических функций, таких как рост, размножение, улучшение зрения. Хлорофилл обладает кроветворным действием при анемиях различного происхождения. Выявлено, что препараты на основе хлорофилла обладают антимикробными свойствами. Найдено, что полученный противотуберкулезный эффект подобен действию стрептомицина. Наличие в древесной зелени ценных биологически активных веществ (БАВ) и возможность получения из нее кормовых добавок в птицеводстве и животноводстве, лечебных препаратов и сырья для парфюмерно-косметической отрасли промышленности, создает предпосылки для ее комплексной переработки [45].

Возможности использования листьев деревьев в рационе кормов для откорма жвачных животных приведены в обзорной статье [46].

Измельченные листья деревьев возможно включать в рационы питания для выращивания кур-несушек. В частности, измельченные листья моринги масличной (*Moringa oleifera*) добавлялись в рацион цыплят в количестве 25, 50 и 100 г/кг в составе коммерческого корма. Определено, что содержание сырого протеина было выше в нежных (324,63 г/кг), чем в зрелых (285,2 г/кг) листьях. Зеленые листья имели более высокие концентрации кальция (19,15 г/кг) и фосфора (4,15 г/кг). Однако содержание

железа в сухих листьях (150,5 мг/кг) было выше по сравнению с зелеными листьями (110,5 мг/кг). Уровень фенольных соединений был выше в зрелых листьях. У цыплят, питающихся контрольной диетой, наблюдалась самая высокая переваримость сырого протеина (87,0 %), несколько меньшее значение (85,4 %) наблюдалось в случае рецептуры, содержащей 100 г/кг листьев. Сделан вывод, что включение листьев моринги масличной в рацион кур не оказывает негативного влияния на усвояемость питательных веществ цыплятами [47].

Возможно применение листьев деревьев для мульчирования почвы с целью снижения количества влаги в почве, защиты от эрозии, обогащения почвенной фауны, а также улучшения свойств почвы и круговорота питательных веществ в ней. Мульчирование также снижает pH почвы, что улучшает доступность питательных веществ. Мульча способствует улучшению состояния почвы, а также повышает доступность почвенной воды за счет уменьшения испарения, регулирования температуры почвы или снижения требований к орошению сельскохозяйственных культур. Подробная информация по данному вопросу приведена в обзорной статье [48]. Имеется ряд публикаций по использованию листьев различных видов деревьев в качестве материала для силосования. В частности, в обзорной статье приводятся сведения по силосованию листьев деревьев, произрастающих в Африке и использованию силоса для откорма диких животных, содержащихся в неволе [49]. Проводились исследования по использованию листьев деревьев в составе композиций, содержащих навоз, птичий помет, древесные опилки или избыточный активный ил для производства компостов методом твёрдофазной аэробной ферментации. Недостатком использования листьев, собранных на территории городов, является повышенное содержание свинца и кадмия в компосте, связанное с антропогенной деятельностью предприятий и транспорта [50].

1.3.2 Основные направления использования листьев деревьев в промышленном производстве

Одним из нерациональных способов использования листовой биомассы является ее применение в качестве источника для получения энергии путем прямого сжигания. Тем не менее, оценивалась энергетическая характеристика, полученная при сжигании сухой биомассы листьев деревьев, которая составила 13,85 МДж/кг. Отмечено, что теплотворная способность листьев уступает по величине топливным гранулам

(18,0 МДж/кг), дровам (16,0 МДж/кг) и некоторым видам топлива из органической массы (лузга подсолнечника – 15,7 МДж/кг, солома зерновых культур – 14,4 МДж/кг) и превышает таковой показатель для стеблей подсолнечника (13,4 МДж/кг) и бобовых культур (12,6 МДж/кг) [51]. Коэффициент энергетической эффективности (R) составил 4,8. Величина $R > 1$ говорит о том, что энергетически производство твердого биотоплива из опавших листьев целесообразно [51].

Рекомендовано измельченную биомассу листьев, наряду с другими отходами деревопереработки, использовать в производстве пеллет [52, 53]. Для увеличения прибыли от продажи энергоносителей на основе отходов от переработки древесного сырья, рекомендовано расширить круг потребителей пеллет, а именно использование последних в качестве топлива для жителей частных домов и мелких котельных [52].

Показано, что производство пеллет из листьев деревьев позволяет эффективно управлять этими ресурсами с рекуперацией энергии. Проведенные исследования показывают, что биомасса листьев пяти древесных пород, таких как ива (*Salix*), клен остролистный (*Acer platanoides*), дуб черешчатый (*Quercus robur*), платан кленолистный (*Platanus acerifolia*) и амбровое дерево (*Liquidambar styraciflua*), использованных в эксперименте, может быть сырьем для производства качественного биотоплива. Найдено, что нижняя теплота сгорания пеллет составляет от 14,5 до 15,5 МДж/кг. Физические свойства гранул характеризуются насыпной плотностью 600 – 660 кг/м³, механической прочностью 90 – 96 %, влажностью (10 – 12,5 %). Анализ полученной золы позволил использовать ее в качестве удобрения [53].

Более подробная информация о производстве пеллет из отходов деревопереработки, в том числе и из листьев деревьев, приведена в обзорной статье [54].

Другим направлением использования листьев в качестве источника энергии является получение биогаза и последующее его сжигание. Данный метод способствует уменьшению образования углекислого газа в процессе естественного гниения листового опада. Так, в работе [55] проанализированы три сценария для оценки использования листового опада: а) компостирование (обычный сценарий); б) производство биогаза; в) предварительная обработка листьев перед производством биогаза. Сравнительный анализ показал, что сценарии, связанные с биогазом, имели лучшие показатели с точки зрения выбросов парниковых газов (140,1 кг CO₂-экв./т листьев для биогаза и 167,4 кг CO₂/т для

предварительной обработки перед биогазом), чем в обычном сценарии компостирования (49,0 кг CO₂-экв./т) для компостирования). Выявлено, что предварительно обработанные листья привели к самым низким чистым выбросам и самому высокому производству энергии на тонну сырья [55].

В работе [56] описываются характеристики процесса получения биогаза из листьев павлонии (*Paulownia*). Описанные исследования включали физико-химический и элементный анализ состава листьев павлонии и его биогазовой эффективности в зависимости от способа заготовки. Были рассмотрены три различных сценария: самые свежие листья – обработанные сразу после снятия с живого дерева; после первого дня или после первой недели сбора обрезков или заготовленной древесины. Выявлено, что наилучшие результаты были достигнуты при сборе наиболее свежих листьев; получено в среднем 430 м³/Мг (биогаз) и 223 м³/Мг (метан) на сухую органическую массу. Наибольший выход биогаза в пересчете на свежую массу получен для листьев, опавших и собранных через 1 сутки – 123 м³/Мг и 59 м³/Мг (метан). Сделан вывод, что переработка листьев павлонии посредством анаэробного сбраживания будет способствовать снижению выбросов углекислого газа при производстве древесной биомассы и является дополнительным источником возобновляемой энергии и удобрений [56].

Для увеличения энергетической эффективности, предлагается смешивать листья деревьев с другими растительными субстратами или отходами. Показано, что смешение листьев тикового дерева (*Tectona grandis*) и микроводорослей хлореллы (*Chlorella vulgaris*) приводит к более высоким выходам биогаза, образованию метана (степень конверсии сырья 71,9 %), чем при моносбраживании [57]. Указывается, что остаток после сбраживания биомассы листьев деревьев возможно использовать в сельскохозяйственном производстве в качестве эффективного удобрения [58].

Другим направлением использования листьев деревьев является их использование в производстве строительных материалов, в частности, звукоизоляционных плит. Так, были изготовлены панели из композитов, армированных листьями финиковой пальмы (*Phoenix dactylifera*). Для получения композитов использовались два вида смол – фенолформальдегидная смола высокотемпературного отверждения и двухкомпонентная бисфенольная смола с медленно отверждаемым агентом на основе амина. Полученные

панели показали очень низкую теплопроводность в диапазоне от 0,17 до 0,24 Вт/м·К – для образца с фенольной смолой и от 0,16 до 0,20 Вт/м·К – для образца с бисфенольной смолой. Выявлено, что основными факторами, влияющими на теплопроводность, были тип смолы, соотношение волокна к смоле и давление отверждения. Определено, что производимые ламинаты были очень стабильными, чтобы выдерживать все необходимые процессы обработки, как строительные панели [59].

В работе [60] исследованы некоторые характеристики панелей, изготовленных из листьев и коры дерева пилиостигма (*Piliostigma thonningii*) индивидуально или при различном соотношении компонентов (1:1–1:4, соответственно). Определено, что полученные плиты имели плотность 528 – 538 кг/м³, теплопроводность – от 0,032 до 0,043 Вт/м·К, температуропроводность – от $1,57 \cdot 10^{-8}$ до $2,68 \cdot 10^{-8}$ м²/с. Выявлено, что полученные плиты имели тепловые свойства, сравнимые с коммерческими образцами, причем материалы, изготовленные из листьев имели лучшие показатели в сравнении с плитами из коры [60].

Смешением листьев тополя белого (*Populus alba*) с цементом получены соответствующие композиционные материалы (фиброцемент) и исследованы их механические, водопоглощающие и теплоизоляционные свойства. Определено, что оптимальным методом обработки волокон листьев для улучшения теплоизоляционных свойств листовых фиброцементных композиционных материалов было погружение в раствор щелочи, за которым следовали напыление эмульсии чистого акрилового полимера и распыление раствора силиката натрия. Сделан вывод, что обладая теплопроводностью $< 0,250$ Вт/м·К, фиброцементные плиты является идеальным теплоизоляционным материалом [61].

Указывается, что некоторые листья могут быть использованы и в других отраслях производства. Так масло, полученное из листьев оливкового дерева (*Olea europaea*), нашло применение в косметической промышленности [62, 63]. Также листья *Olea europaea* являются ценным источником для выделения соединений, обладающих антиоксидантными и антимикробными свойствами [64], биологически активных и других соединений [65].

В целом, как показывает литературный обзор, области практического применения листового опада и зеленой биомассы листьев деревьев ниже, чем у коры деревьев.

1.4 Пути практического применение коры и листьев деревьев рода *Acacia*

Среди всего многообразия деревьев на планете, одну из лидирующих позиций по численности составляют деревья и кустарники рода акация (*Acacia*). Представители этого рода насчитывают более 1350 видов и широко распространены в тропических и субтропических областях обоих полушарий Земли между 35° северной широты и 42° южной широты [66]. Акации относятся к числу наиболее быстрорастущих пород; в первый год жизни дерева, в частности, достигают высоты 0,75 – 1,5 м; в возрасте 12 – 15 лет 15 – 18 м. Интенсивный рост деревьев прекращается к 25 – 30 годам, у растений изреживается крона, наблюдается растрескивание коры. В основном, акации – вечнозелёные деревья, высотой до 25 м и диаметром ствола до 1,2 м или кустарники. Расположение листьев очередное, иногда мутовчатое. Листья парно- или дважды парноперистосложные. Древесина многих видов акаций высоко ценится при изготовлении мебели и ружейных прикладов, различных отделочных работ, в машиностроении; используется в качестве топлива. Как правило, древесина акаций большей частью красная, с отчетливо выраженным тёмно-бурым, почти чёрным, иногда пунцовым или желтовато-красным ядром с приятным запахом, долго сохраняющимся в изделиях из нее [67].

1.4.1 Использование коры деревьев рода *Acacia* в качестве вторичного материального ресурса

При переработке древесины акаций, образуются различные виды отходов, классификация которых приведена в главе 1.1 настоящей диссертации. Кора акаций, находит применение в различных отраслях промышленного производства. Ниже кратко представлены направления использования коры деревьев рода *Acacia*.

Наиболее простым способом утилизации коры акаций является изготовление из них пеллет и топливных брикетов. В частности, показана возможность использования порошка коры акации мангиум (*Acacia mangium*) для получения пеллет. Выявлено, что пеллеты, содержащие 10 % тапиоки, 20 % глицерина и 70 % коры имели теплотворную способность более 18,0 МДж/кг [68]. Кора акации черной пригодна и для формирования топливных брикетов. Показано, что добавление в их состав отходов нефтепереработки и

отходов пластика в соотношении 70:30 повышает теплотворную способность изделия до 33,56 МДж/кг [69].

Кора акаций содержит в своем составе от 8 до 40 % танинов и является важным источником их получения. Методы выделения танинов, в частности, из коры акации Мирнса (*Acacia mearnsii*), а также данные по фармакологической активности, приведены в обзорной статье [70]. Также в коре акаций обнаружены терпеноиды, алкалоиды, сапонины и гликозиды. Использование экстрактов из коры акации нильской (*Acacia nilotica*) в медицинских целях приведено в обзорной статье [71]. В обзоре [72] приведены сведения о том, что экстракты из компонентов биомассы, в том числе и из коры акации нильской обладают антигипертензивным, спазмолитическим, антибактериальным, противогрибковым, антиоксидантным действие и др. и широко используются в медицине. Указывается, что кора деревьев рода *Acacia* является источником получения флавоноидов, обладающих широким спектром действия, в частности, бактерицидного [73].

Кроме использования в медицинских целях, выявлено еще использование коры акаций в качестве наполнителя в композиционных полимерных материалах [74, 75]. Так, например, измельченная кора акации черной, после экстракции танинов использовалась в качестве наполнителя в полипропиленовых композициях. Показано, что композиты, содержащие 10 % коры акации с размерами частиц 106 – 425 мкм имели более высокие показатели по ударопрочности, температуре кристаллизации и термической стабильности, чем образцы, содержащие более высокие количества наполнителя. Сделан вывод, что исследуемые композиты могут использоваться для отделки интерьера, в качестве звукоизоляции и для производства предметов домашнего обихода [76].

Остальные пути использования коры акаций в различных сегментах жизнедеятельности человека не отличаются от направлений использования коры деревьев других видов, приведенных выше.

1.4.2 Использование листьев деревьев рода *Acacia* в сельском хозяйстве и фармацевтике

Листья деревьев рода *Acacia* нашли применение в таких отраслях, как в сельское хозяйство и промышленное производство. Так, измельченную биомассу листьев акаций различных видов, таких как акация кару (*Acacia karroo*), акация крученая (*Acacia tortilis*),

акация нильская (*Acacia nilotica*) и акация прерийная (*Acacia angustissima*) использовали в рационах для выращивания бройлеров. Указывается, что шроты из листьев акаций имеют высокую пищевую ценность из-за большого количества сырого белка и, следовательно, могут служить альтернативным источником белкового корма в рационе птицы. Однако использование листьев ограничено наличием дубильных веществ в них [77].

Проведена оценка питательной ценности листьев 6 видов акаций. Отмечена широкая вариабельность химического состава листьев, содержания фенольных веществ и разлагаемости сухого вещества *in situ*. Определено, что содержание сырого протеина варьировалось от 134 до 213 г/кг сухого веса. Содержание клетчатки варьировалось от 154 до 308 г/кг сухого вещества. Выявлено, что все исследованные листья были относительно бедны фосфором, характеризовались умеренным содержанием кальция, магния и серы и богаты большинством других микроэлементов. Содержание железа и селена варьировалось от 132 до 459 и от 13 до >100 мг/г, соответственно. Сделан вывод о том, что, исходя из средних и высоких значений содержания протеинов и деградационных характеристик, листья акаций имеют потенциал в качестве корма для откармливания скота [78].

Листья шести видов акации (*A. angustissima* L., *A. drepanolobium* L., *A. nilotica* L., *A. polyacantha* L., *A. senegal* L., *A. tortilis* L.) были исследованы на химический состав, включая минералы и микроэлементы. Определено, что содержание сырого протеина варьировалось у разных видов от 145 г/кг у акации сенегальской (*A. senegal*) до 229 г/кг сухого вещества у белой шаровидной акации (*A. angustissima*). Этот вид имел умеренный и высокий уровень минералов. Концентрации Ca, P, Mg и S варьировались у разных видов от 14,6 до 31,5, от 3,5 до 4,9, от 1,4 до 3,0 и от 1,7 до 2,8 г/кг сухого вещества, соответственно. Листья акаций показали относительно низкое содержание микроэлементов, которое варьировалось у разных видов в пределах 4,5 – 23,8 (медь), 99,4 – 173,6 (молибден), 146,2 – 432 (железо), 41,0 – 90,1 (марганец), 10,9 – 22,2 (цинк) и 0,05 – 0,65 мг/кг (кобальт), соответственно. Полученные значения содержания названных элементов удовлетворяют нижнему диапазону рекомендуемых потребностей в микроэлементах в зависимости от их биодоступности. Также сделан вывод, что листья акаций могут стать хорошим источником протеинов и минеральных добавок для откорма жвачных животных [79].

Отмечено, что листья акаций, как и кора деревьев данного рода, содержит в своем составе большое количество танинов, флавоноидов и других биологически активных веществ и их экстракты могут использоваться в медицинских целях. Так, в частности, указывается об антиоксидантной активности экстрактов из листьев акации сенегальской (*Acacia senegal*) [80]. Выявлено, что метанольные экстракты из листьев акации modesty (*Acacia modesta*) обладают периферическими обезболивающими и противовоспалительными свойствами с обезболивающим эффектом [81]. Также в обзорной работе [82] приведены сведения о том, что экстракты из листьев и других компонентов биомассы *Acacia nilotica* обладают многими терапевтическими эффектами, включая противомикробное, противопаразитарное, антидиабетическое, антигиперлипидемическое, антимуtagenное, жаропонижающее, противоязвенное, противораковое, антигипертензивное, спазмолитическое, противовоспалительное, противодиарейное и антиоксидантное действия. Сделан вывод, что акация может стать натуральной и недорогой альтернативой фармацевтическим препаратам и лекарствам, отпускаемым по рецепту [82]. Более полные данные о химическом разнообразии и фармакологическом действии экстрактов из частей деревьев рода *Acacia* приведены в обзорной статье [83].

Как видно из приведенных выше данных, основным направлением использования листьев акаций является их применение в качестве кормовой добавки для выращивания домашних животных и в фармацевтике.

1.4.3 Отходы и компоненты древесной биомассы в качестве сорбционных материалов для удаления загрязняющих веществ из водных сред

Наряду с указанными ранее направлениями использования компонентов древесной биомассы и отходов от деревопереработки, существуют и другие пути их использования. В частности, в последнее время весьма интенсивно развивается новое инновационное направление в области охраны окружающей среды – использование лигноцеллюлозных отходов и компонентов древесной биомассы в качестве реагентов для извлечения различных загрязняющих веществ из водных сред [84 -100].

1.4.3.1 Кора деревьев рода *Acacia* в качестве сорбционного материала для удаления ионов тяжелых металлов из водных сред

Кора деревьев различных пород достаточно широко исследована в качестве сорбционных материалов (СМ) для удаления ионов металлов (ИМ) из водных сред. Сведения об использовании коры деревьев рода *Acacia* для извлечения ИМ из водных сред приведены в обзоре [99].

При анализе литературных источников выявлено, что больше всего публикаций посвящено извлечению ионов хрома различной валентности [101-103]. Так, исследовано удаление ионов хрома (VI) из водных сред корой акации нильской (*Acacia nilotica*) [102]. Авторами выявлено, что более полно удаление ионов Cr(VI) осуществляется при $\text{pH} = 2$ и времени контактирования СМ с сорбатом 30 минут. Наибольшая эффективность извлечения ионов Cr(VI) при этом составила 68,1 %. Выявлено, что изотермы адсорбции более точно соответствуют модели Фрейнлиха, а кинетика процесса подчиняется модели первого порядка.

В работе [103] также исследовалась адсорбция ионов Cr(VI) корой акации нильской, модифицированной формальдегидом. Определено, что при $\text{pH} = 2$, начальной концентрации ионов хрома (VI) 50 мг/дм^3 и дозировке СМ 10 г/дм^3 , максимальная сорбционная ёмкость составляет $38,1 \text{ мг/г}$. Найдено, что изотермы адсорбции хорошо соответствуют модели Ленгмюра.

Исследовано влияние параметров адсорбционного процесса, таких как исходная концентрация ионов меди, pH и температура среды на адсорбцию ионов Cu^{2+} корой акации зонтичной (*Acacia raddiana*) [104]. Выявлено, что максимальная сорбционная ёмкость достигает $82,63 \text{ мг/г}$ через 4 часа адсорбционного взаимодействия при $\text{pH} = 5$ и $T = 25 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Также исследована адсорбция ионов Cu^{2+} с начальной концентрацией $100 - 800 \text{ мг/дм}^3$ корой акации катеху (*Acacia catechu*), предварительно модифицированной формальдегидом. В ходе проведения экспериментов выявлено, что наибольшая эффективность достигается при $\text{pH} \sim 5$ при дозировке СМ 10 г/дм^3 , времени контактирования $t = 40$ минут и температуре $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Выявлено, что изотермы адсорбции более точно описывались моделью Ленгмюра [105].

Также кора акации крученой (*Acacia tortilis*) применялась для удаления ионов цинка из водного раствора. Определялось влияние условий процесса, таких как начальная

концентрация иона металла ($C_0 = 50 - 300 \text{ мг/дм}^3$), pH ($\text{pH} = 2 - 6$), температура ($T = 20 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$) и время контактирования ($t = 1 - 24 \text{ ч}$) на сорбционные характеристики. Выявлено, что при $\text{pH} = 6$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 5 \text{ ч}$, эффективность удаления ионов Zn^{2+} составляет от 82 % до 34 % при начальной концентрации исследуемых ионов от 50 до 300 мг/дм^3 [106].

Кора *Acacia tortilis* также исследовалась для удаления ионов кадмия. Определено, что максимальная сорбционная емкость по ионам Cd^{2+} составляет 36,6 мг/г при $\text{pH} = 5$ и времени контактирования $t = 180 \text{ мин}$. Выявлено, что кинетика процесса адсорбции описывается моделью псевдо-первого порядка [107].

Исследовалось удаление ионов Ni^{2+} из модельных растворов с начальной концентрацией в растворе 4 ppm корой нильской акации (*Acacia nilotica*). Выявлено, что оптимальное значения pH, при котором достигается максимальная сорбционная ёмкость по ионам Ni^{2+} , составляет $\text{pH} = 6$. Максимальная сорбционная емкость, вычисленная из уравнения Ленгмюра, составила 0,6 мг/г . Выявлено, что изотерма адсорбции более точно описывается моделью Ленгмюра [108].

В вышеприведенных случаях исследована адсорбция из водных сред одного ИМ корой акаций различных видов. Однако в реальных условиях в СВ наблюдается присутствие нескольких ИМ. В этой связи интерес представляет исследование извлечения ИМ из водных сред в условиях конкурентной адсорбции. В этой связи исследовалось извлечение ионов Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} и Zn^{2+} корой акации нильской. Выявлено, что по эффективности удаления ИМ расположились в следующей последовательности: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ [109].

Также исследована адсорбция ионов As(III) , Cd^{2+} , Cr(VI) , Cu^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} из модельных растворов корой акации нильской с размерами частиц менее 200 $\mu\text{м}$ [110]. Начальная концентрация ИМ составляла 10 мг/дм^3 , дозировка коры акации – 10 г/дм^3 , температура жидкости – 22 $^\circ\text{C}$, время взаимодействия СМ с сорбатом – 72 часа. По эффективности удаления названные ИМ расположились в следующей ряд: $\text{Cr} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{As} > \text{Pb}$.

Кора акации мангиум (*Acacia mangium*) также исследовалась для удаления ионов Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} из водных растворов как индивидуально, так и в смесях друг с другом. В том случае, когда адсорбция проводилась по каждому ИМ индивидуально, по эффективности извлечения из модельных растворов ИМ расположились в следующей последовательности: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$. Если адсорбция производилась из

растворов, содержащих смесь названных ионов, наблюдалась следующая зависимость: $\text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ [111].

Как видно из представленной информации, кора акаций различных видов позволяет эффективно удалять ИМ из водных сред как в нативном, так и в модифицированном виде.

Подробная информация об использовании коры деревьев различных пород в качестве СМ для извлечения различных ИМ из природных и СВ приведена в обзорных работах [112, 113].

1.4.3.2 Листья деревьев рода *Acacia* в качестве сорбционного материала для удаления ионов тяжелых металлов из водных сред

Листья деревьев рода *Acacia* также исследовались в качестве СМ для извлечения ИМ из водных сред. В частности, исследована адсорбция ионов мышьяка (III) с применением в качестве СМ листьев акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) [114]. Выявлено, что наибольшее значение сорбционной емкости (Q_{max}) составило 41,41 мкг/г при начальной концентрации ионов As(III) в растворе 500 мкг/дм³ при $T = 25$ °С, $\text{pH} = 6$ через 5 ч взаимодействия и дозировке СМ 15 г/дм³. Определено, что изотермы адсорбции одинаково описываются как моделью Ленгмюра ($R^2 = 0,995$), так и моделью Фрейнлиха ($R^2 = 0,994$), а кинетика процесса подчиняется модели псевдо-первого порядка. Вычисленные термодинамические параметры процесса свидетельствуют о протекании спонтанной эндотермической физической адсорбции [114].

Также изучалось извлечение ионов кадмия из модельных СВ листьями акации нильской. Выявлено, что наибольшие сорбционные показатели наблюдаются при $\text{pH} = 5$, температуре водного раствора 70 °С, времени взаимодействия 25 мин и дозировке СМ 40 г/дм³. Выявлено, что изотермы адсорбции более точно описываются моделью Ленгмюра, а кинетика процесса соответствует модели псевдо-второго порядка. Рассчитаны термодинамические параметры, которые свидетельствуют о протекании спонтанной эндотермической физической адсорбции [115].

Также исследован сорбционный процесс ионов свинца листьями акации крученой (*Acacia tortilis*) [116]. Определены параметры, при которых наблюдаются наилучшие адсорбционные показатели: $\text{pH} = 4$, $T = 30$ °С, время контактирования – 120 мин. Показано, что при начальной концентрации ионов Pb^{2+} 94,3 мг/дм³ кинетика адсорбции описывается моделью первого порядка, при начальной концентрации 309,2 мг/дм³ –

моделью псевдо-второго порядка. Также определено, что изотермы адсорбции наиболее точно описываются моделью Фрейндлиха.

Исследовано взаимодействие модифицированных раствором серной кислоты листьев акации нильской с ионами хрома (III). Выявлено, что наиболее эффективно адсорбция протекает в следующих условиях: pH = 1 – 3, дозировка листьев 15 – 220 г/дм³, время взаимодействия 80 мин. Указывается, что изотерма адсорбции описывается моделью Фрейндлиха ($R^2 = 0,997$) [117].

Как следует из приведенных выше сведений, листья акаций различных видов являются эффективными СМ для извлечения ИТМ из водных растворов. Более подробная информация об использовании листьев деревьев различных пород в качестве реагентов для удаления ИМ из водных сред, приведена в обзорных работах [118-120].

Таким образом, по результатам литературного обзора сделаны следующие выводы:

1. приведена классификация отходов, образующихся в процессе переработки древесной биомассы;
2. представлены основные направления использования коры деревьев в качестве вторичных материальных ресурсов в различных отраслях народного хозяйства;
3. показаны пути утилизации листвы деревьев в сельском хозяйстве и промышленном производстве;
4. приведены сведения об использовании компонентов биомассы (кора и листья) деревьев рода *Acacia* в различных отраслях сельскохозяйственного и промышленного производства;
5. показано, что кора и листья деревьев являются эффективными сорбционными материалами для удаления ИМ из водных сред.

ГЛАВА 2. ПРИБОРЫ, ОБЪЕКТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Объекты и материалы исследования

Во Вьетнаме деревья рода *Acacia* являются типичными представителями флоры региона. Акация ушковидная (*Acacia auriculiformis*) широко произрастает в Юго-Восточном регионе Азии, используется в качестве сырья для бумажной промышленности, что приводит к образованию большого количества листьев и коры на соответствующих производствах [121]. Так, в частности, на полигонах Вьетнамской бумажной корпорации скопилось огромное количество отходов от переработки древесины *Acacia auriculiformis*. Однако использование отходов от переработки коры и листьев акации ушковидной в качестве сорбционных материалов для извлечения ИТМ из водных растворов весьма ограничено.

Образцы компонентов биомассы акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) были собраны в лесах Центрального региона Вьетнама осенью 2020 – 2021 гг. Внешний вид листьев, цветков и коры *Acacia auriculiformis* показано на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Внешний вид: а) листьев и цветков и б) коры *Acacia auriculiformis*

2.2 Методы определения физико-механических свойств адсорбционных материалов

Для определения физико-механических свойств адсорбционных материалов применяли методики, представленные в таблице 2.1 [122-125].

Таблица 2.1 – Методы определения физико-механических свойств адсорбционных материалов из биомассы *Acacia auriculiformis*

Показатель	Метод
Насыпная плотность	Гравиметрический [122]
Плавучесть	Гравиметрический [122]
Зольность	Термический [123]
Влажность	Гравиметрический [124]
Фракционный состав	Гравиметрический [125]

2.3 Методы определения концентрации ионов цинка и никеля в растворах

Для определения остаточной концентрации ИТМ в растворах применяли методики, представленные в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Метод определения концентрации ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} в растворах

Показатель	Метод определения
Содержание ионов цинка (II)	Фотометрический [126]
Содержание ионов никеля (II)	Фотометрический [127]

2.4 Модификация коры и листьев *Acacia auriculiformis* малоконцентрированными растворами кислот

Эксперименты проводились с компонентами биомассы *Acacia auriculiformis* (кора и листья), образующимися во Вьетнамской бумажной корпорации. Предварительно кора и листья промывались дистиллированной водой. Затем образцы сушились в сушильном шкафу при 80 °С до постоянной массы в течение 24 ч. Далее СМ измельчались и просеивались до размера частиц менее 5 мм, образцы хранились в плотно закрытой пластиковой бутылке.

Процесс получения СМ осуществлялся в 3 этапа, как изображено на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Схема получения СМ из листьев и коры *Acacia auriculiformis*

2.5 Определение класса опасности золы от сжигания отработанной коры *Acacia auriculiformis*

Класс опасности отхода определяли в соответствии с методическими указаниями Министерства природных ресурсов России [128].

2.6 Методика получения изотерм адсорбции ионов цинка и никеля корой и листьями *Acacia auriculiformis*

Эксперименты для построения изотерм адсорбции проводились при температурах 293 К, 298 К и 313 К. Начальные концентрации ионов цинка и никеля составили 10 – 1500 мг/дм³. Время контактирования составило 180 минут. Перемешивание осуществлялось на лабораторном шейкере в колбах емкостью 250 см³. Объем раствора составлял 100 см³, масса коры или листьев акации ушковидной – 1 г. По окончании контактирования СМ отфильтровывался, а в фильтрах определялись остаточные концентрации ионов цинка и никеля. По значениям равновесных концентраций строились изотермы адсорбции в координатах «количество поглощенного ионов цинка и никеля – равновесная концентрация».

2.7 Инструментальные методы анализа и соответствующие используемые приборы для проведения экспериментов

Инструментальные методы анализа предоставляют различные возможности для наблюдения и объяснения фундаментальных химических явлений, а также для измерения параметров и свойств на атомарном и молекулярном уровнях (в таблице 2.3).

Таблица 2.3 – Инструментальные методы анализа и марки используемых приборов

Метод анализа	Марка прибора
Элементный анализ	Анализатор Vario EL
ИК-спектроскопия	ИК Фурье-спектрометр, Avatar-360
Рентгеноструктурный анализ	Дифрактометр «Ultima IV RIGAKU»
Микроскопия электронная	Микроскоп Leica DCM 3D
Краевой угол смачивания	Прибор Kruss DSA 20E
Термогравиметрия и калориметрия	Simultaneous SDT Q600
Удельная поверхность	Прибор Sorbi-MS

2.8 Математическая обработка результатов измерений

Обработка результатов эксперимента проводилась согласно рекомендациям ГОСТ Р 8.736-2011 «Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения» [129, 130].

В данной диссертации измерение проводилось 5 раз при одном и том же измеренном значении концентрации ИТМ после обработки адсорбентом. Результаты показали, что результаты измерений принадлежат нормальному распределению. В таблице 2.4 приведены результаты анализа после адсорбции ионов цинка корой акации ушковидной (при исходной концентрации ионов цинка 100 мг/дм³, время обработки 3 ч). Анализ выполнялся 5 раз в одинаковых условиях.

Таблица 2.4 – Математическая обработка результатов прямого измерения концентрации ионов Zn²⁺

№	Результат измерений X _i (i=1-5) (мг/дм ³)				
	61,80	61,21	60,12	59,67	60,30
	Математическая обработка результатов				
1	Измеряемая величина $\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$, (мг/дм ³)				
2	Стандартное отклонение (S) $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$, (мг/дм ³)				
3	Относительная погрешность $\delta = \frac{\Delta}{\bar{X}} \cdot 100\%$				
4	$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$, (мг/дм ³)				
5	Критерий Граббса $G_1 = \frac{ X_{\max} - \bar{X} }{S}$				
6	Критерий Граббса $G_2 = \frac{ \bar{X} - X_{\min} }{S}$				
7	Доверительные границы $\varepsilon = tS_{\bar{X}}$, где $t=2,776$				
8	Границы неисключенной систематической погрешности $\theta_{\Sigma}(P) = \pm k \sqrt{\sum_{i=1}^m \theta_i^2}$				
9	Доверительные границы суммарной погрешности $\Delta = \kappa S_{\Sigma}$, (мг/дм ³)				

i: Номер результата измерений

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НАТИВНОЙ И МОДИФИЦИРОВАННОЙ КОРОЙ АКАЦИИ УШКОВИДНОЙ (*Acacia auriculiformis*)

3.1 Основные характеристики нативной коры *Acacia auriculiformis*

Кора – это внешняя часть ствола, ветвей и корня дерева. Она служит не только защитным слоем, но и транспортной тканью от листьев к другим частям деревьев. Кора составляет 8 – 15 % от общего объема дерева [131].

В литературных источниках [132-134] определен состав древесины и коры акации ушковидной, усредненный состав приведен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Усредненный химический состав древесины и коры акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) [132-134]

№	Компонент	Акация ушковидная	
		Древесина	Кора
Содержание, %			
1.	Целлюлоза	47,64	19,55
2.	Лигнин	25,65	28,11
3.	Гемицеллюлоза	20,60	33,18

Как следует из приведенных в таблице 3.1 данных, кора акации ушковидной содержит в своем составе более высокое количество лигнина и гемицеллюлозы по сравнению с древесиной. В тоже время отмечено более низкое (в 2,43 раза) содержание целлюлозы в коре по сравнению с древесиной.

Высокое содержание лигнина в коре акации делает ее потенциально реагентом для использования в качестве адсорбента ИТМ. Лигнин обладает высокой адсорбционной способностью и может эффективно связывать и удерживать ИТМ из раствора. Его химическая структура и функциональные группы, такие как фенольные, позволяют взаимодействовать с ИТМ, образуя комплексы или хелаты. Кроме того, высокое содержание лигнина в коре акации также может способствовать ее механической прочности и структурной целостности, что делает ее устойчивой при использовании в процессах адсорбции ИТМ.

Деревья *Acacia auriculiformis* после сбора в зонах выращивания Вьетнамской бумажной корпорации, транспортируются на производственный участок, затем

очищаются от коры с помощью специального оборудования. Поэтому кору удобно собирать и использовать в качестве биосорбентов. Высушенные образцы коры акации ушковидной промывались водой для удаления механических примесей. Далее образцы коры высушивались при 80 °С до постоянного веса в течение 24 ч, после чего измельчались. Образцы СМ помещались в пластиковые сосуды, плотно закрывались и хранились при комнатной температуре.

Основные характеристики нативной коры акации (НКА), используемой для исследований в данной диссертации, определенные по методикам [122-125], а также данные ситового анализа, представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Основные характеристики НКА

№	Показатель	Единица	Значение
1.	Влажность (ρ)	%	6,51
2.	Насыпная плотность (ρ_n)	г/см ³	0,12
3.	Зольность (А, % - по массе)	%	0,01
4.	Плавуемость (f, % – по массе)	%	20
5.	Размер фрагмента (d)		
	d > 2 мм	%	6,63
	d = 0,5-2 мм	%	61,41
	d = 0,25-0,5 мм	%	22,24
	d = 0,1-0,25 мм	%	9,61
	d < 1 мм	%	0,11

3.2 Исследование процессов адсорбции ионов цинка и никеля нативной корой *Acacia auriculiformis* в статических условиях

3.2.1 Построение изотерм адсорбции ионов цинка и никеля нативной корой *Acacia auriculiformis*

На рисунке 3.1 приведена изотерма адсорбции ионов цинка и никеля НКА ($C_0 = 10 - 1500$ мг/дм³, $m = 1$ г для НКА, $V = 100$ см³, $pH = 7$, $T = 20 \pm 1$, $t = 180$ мин). Определено, что максимальная адсорбционная ёмкость (A_{max}) по ионам Ni^{2+} и Zn^{2+} НКА составляет 9,0 и 8,5 мг/г, соответственно. Данные значения максимальной сорбционной емкости НКА по ионам никеля и цинка несколько выше такового показателя по названным ионам для опилок древесины акации ушковидной, определенные ранее (8,0 мг/г и 7,5 мг/г, соответственно) [138].

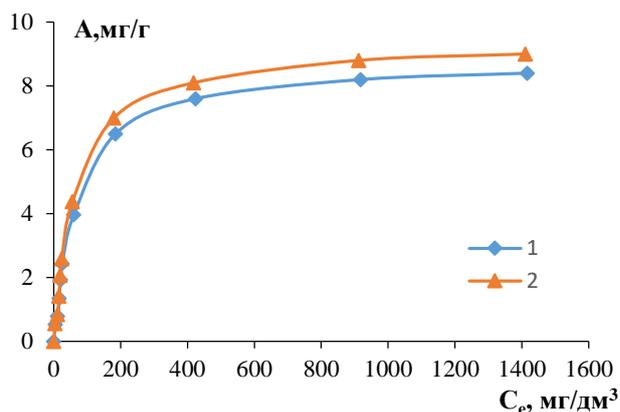


Рисунок 3.1 – Изотермы адсорбции: 1) ионов Zn^{2+} и 2) ионов Ni^{2+} нативной корой *Acacia auriculiformis*

Исследование механизма процесса адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} было проведено путем обработки полученных изотерм с помощью 4 моделей: Ленгмюра, Фрейдлиха, Дубинина-Радушкевича и Темкина, как показано на рисунке 3.2, что позволило получить более глубокое понимание характеристик и поведения модели адсорбции.

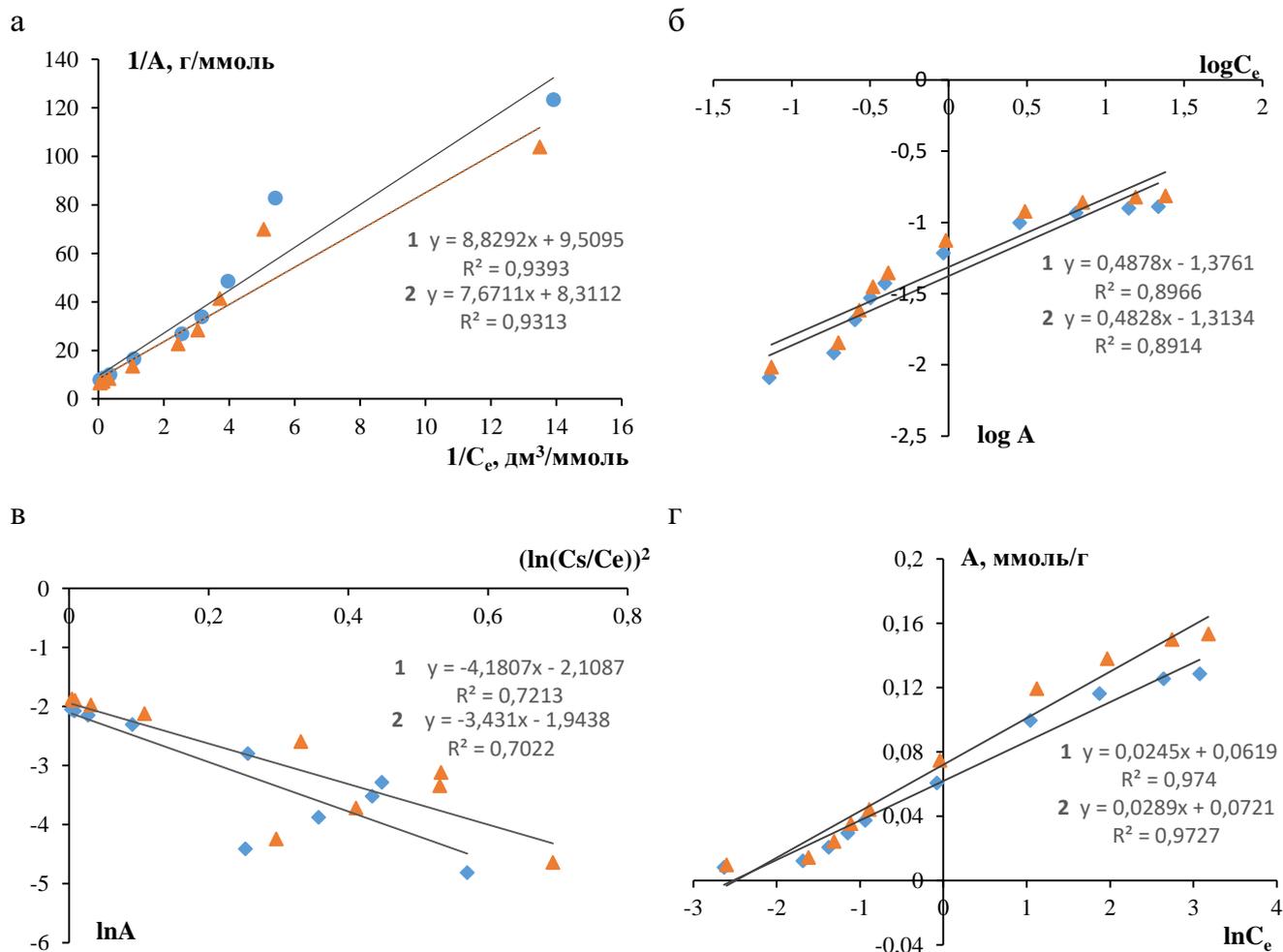


Рисунок 3.2 – Зависимость $1/A = f(1/C_e)$ (а); $\log A = f(\log C_e)$ (б); $\ln A = f((\ln(C_s/C_e))^2)$ (в); $A = f(\ln C_e)$ (г) для процессов адсорбции ионов цинка (1) и никеля (2) НКА

В таблице 3.3 представлены обобщенные данные по уравнениям регрессии и коэффициентам аппроксимации (R^2), полученным в результате анализа.

Как следует из приведенных в таблице 3.3 данных, процесс адсорбции ионов цинка и никеля НКА наиболее точно описывается уравнением Темкина, согласно которого процесс адсорбции протекает на неоднородной поверхности сорбента с равномерным распределением адсорбционных центров по энергиям адсорбции.

Таблица 3.3 – Уравнения регрессии и значения коэффициентов аппроксимации (R^2) изотерм адсорбции ионов цинка и никеля НКА

Модели адсорбции	Ионы	
	Zn ²⁺	Ni ²⁺
Ленгмюра	$y = 8,8292x + 9,5095$	$y = 7,6711x + 8,3112$
	$R^2 = 0,9393$	$R^2 = 0,9313$
Фрейндлиха	$y = 0,4878x - 1,3761$	$y = 0,4828x - 1,3134$
	$R^2 = 0,8966$	$R^2 = 0,8914$
Дубинина-Радушкевича	$y = -4,1807x - 2,1087$	$y = -3,431x - 1,9438$
	$R^2 = 0,7213$	$R^2 = 0,7022$
Темкина	$y = 0,0245x + 0,0619$	$y = 0,0289x + 0,0721$
	$R^2 = 0,974$	$R^2 = 0,9727$

3.2.2 Исследование термодинамики процесса адсорбции ионов цинка и никеля нативной корой *Acacia auriculiformis*

Используя параметр K_L , вычисляем изменение свободной энергии (ΔG^0), энтальпии (ΔH^0) и энтропии (ΔS^0), которые связаны с процессом адсорбции ионов Zn²⁺ и Ni²⁺ НКА, на основе следующих уравнений:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L, \quad (3.1)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}, \quad (3.2)$$

где ΔG^0 – энергия Гиббса (Дж/моль); R – универсальная газовая постоянная; K_L – константа Ленгмюра.

Линеаризацией графика зависимости $\ln K_L$ от $1/T$ (рисунок 3.3) определены значения ΔH^0 и ΔS^0 по наклону в точке пересечения с осью, соответственно.

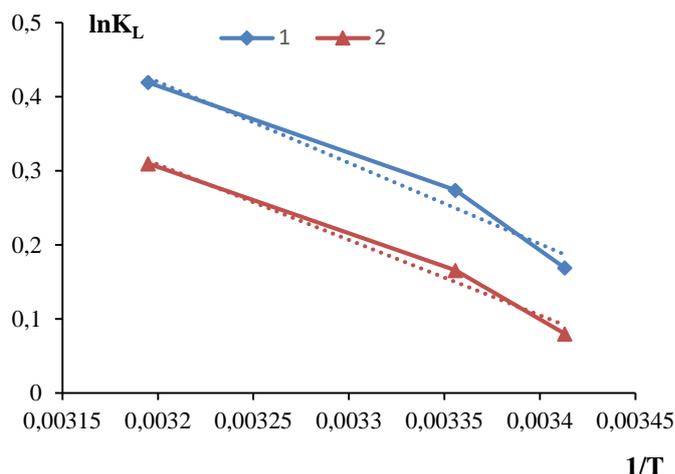


Рисунок 3.3 – График зависимости $\ln K_L$ и $1/T$ от адсорбции 1) ионов Zn^{2+} и 2) ионов Ni^{2+} НКА

Результаты расчета термодинамических параметров процесса приведены в таблице 3.4.

Из данных таблицы 3.4 видно, что значения энергий активации адсорбции (E_a) составляют менее 2,0 кДж/моль, что свидетельствует о протекании физической адсорбции. Также выявлено, что процесс адсорбции ионов цинка и никеля НКА является саморазвивающимся процессом ($\Delta G^0 < 0$) в исследованном интервале температур [135]. Значения $\Delta H^0 > 0$ и $\Delta S^0 > 0$ свидетельствуют, что процесс адсорбции является эндотермическим и спонтанным.

Таблица 3.4 – Термодинамические параметры адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} НКА, рассчитанные по модели Ленгмюра

Ионы	Т, К	ΔG^0 (кДж/моль)	ΔH^0 (кДж/моль)	ΔS^0 (Дж/моль·К)	E_a (кДж/моль)
Zn^{2+}	293	-0,181	9,1	32,64	1,191
	298	-0,411			1,425
	313	-0,926			1,601
Ni^{2+}	293	-0,195	8,48	29,7	1,315
	298	-0,411			1,545
	313	-0,806			1,952

Вычисленные значения константы K_L из уравнения Ленгмюра, K_F и n из уравнения Фрейндлиха, описывающие механизм процессов сорбции, приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха процесса адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} НКА

Адсорбат	Параметры модели Ленгмюра		Параметры модели Фрейндлиха	
	A_{max} (мг/г)	K_L (дм ³ /мг)	K_F	n
Zn^{2+}	6,867	1,077	0,042	0,487
Ni^{2+}	7,044	0,083	0,048	0,483

В том случае, если значения $K_L > 1$, то в системе преобладают продукты прямого процесса [136-138].

3.2.3 Исследование кинетики процесса адсорбции ионов цинка и никеля нативной корой *Acacia auriculiformis*

Проведен эксперимент по адсорбции ионов цинка и никеля при температурах 293, 298, 313 К. Адсорбцию проводили при начальной концентрации ионов цинка и никеля 100 мг/дм³ и времени сорбции 180 мин с использованием НКА. Кинетические зависимости процессов адсорбции ионов цинка и никеля НКА показаны на рисунке 3.4.

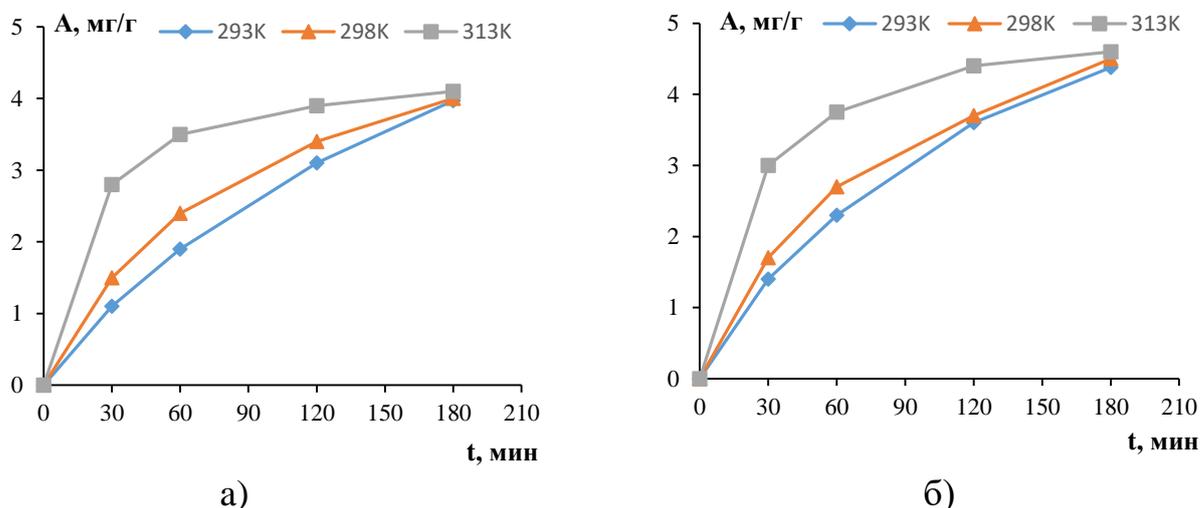


Рисунок 3.4 – Кинетические зависимости процессов адсорбции ионов Zn^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) при температурах 293, 298, 313 К при концентрации НКА 100 мг/дм³

Из рисунка 3.4 видно, что с увеличением температуры раствора происходит увеличение сорбционной емкости нативной коры по ионам Zn^{2+} и Ni^{2+} , что закономерно.

Используемые формулы для расчетов видов диффузии приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Уравнения и формулы, используемые для вычисления коэффициентов диффузии

Вид диффузии	Формула расчета
Внешняя диффузия	$\lg(1-F) = -\gamma \cdot t,$ $\gamma = \frac{3 \cdot D_{BH}}{r_0 \cdot \delta \cdot K_p}$
	$K_p = A/C_e [139]$
	$D_{BH} = \frac{r_0 \cdot \delta \cdot \gamma \cdot A}{3 \cdot C_e}$
	$F = \frac{A}{A_\infty}$
Внешняя и внутренняя диффузии	$-\lg(1-F) = f(t),$ $A = f(t^{1/2}),$ $F_0 = f(t)$
	$B_i = \frac{D_{BH} \cdot r}{D_i \cdot \delta \cdot K_p}$
Внутренняя диффузия	$B_i \geq 20$
Внешняя диффузия	$B_i \leq 1$
Смешанная диффузия	$20 \leq B_i \leq 1$
Внутренняя диффузия	$\frac{D_i \cdot \pi^2 \cdot t}{r^2} = F_0$
	$A = K_d \cdot t^{1/2} + L$
	$D_i ; F_0 = f(t)$
	$L \text{ и } K_d ; A = f(t^{1/2})$

Значения основных величин, а также их математические характеристики приведены в литературном источнике [138].

На основании вышесказанного построены зависимости: $-\lg(1-F) = f(t)$, $A = f(t^{1/2})$, $F_0 = f(t)$, приведенные на рисунке 3.5.

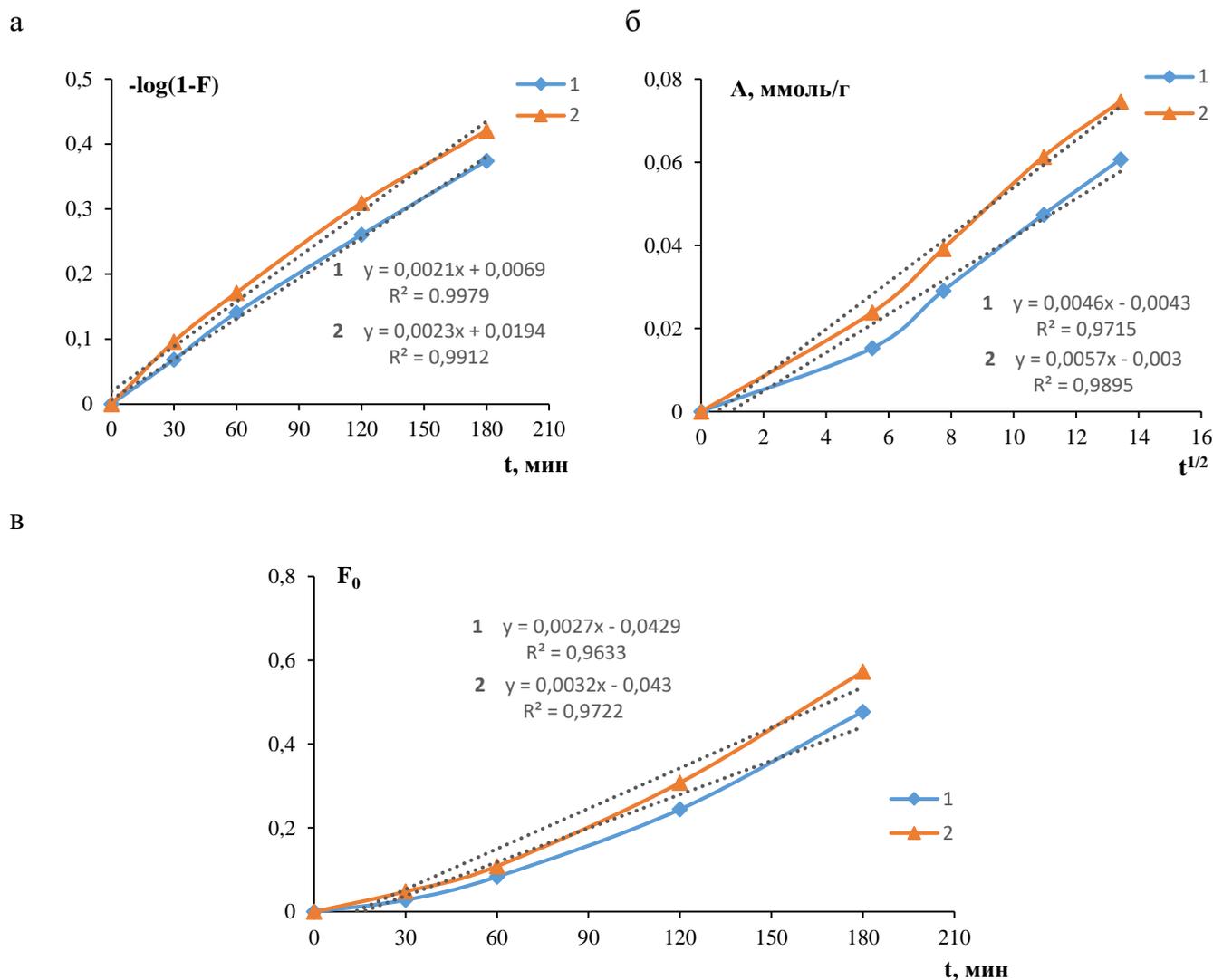


Рисунок 3.5 – Зависимости $-\lg(1-F) = f(t)$ (а); $A = f(t^{1/2})$ (б); $F_0 = f(t)$ (в) для процессов адсорбции ионов Zn^{2+} (1) и ионов Ni^{2+} (2) НКА

Полученные значения приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты обработки кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов цинка и никеля НКА в рамках диффузионной модели

Ионы	$D_{вн} \cdot 10^9$, см ² /мин	$L \cdot 10^3$, см	$K_d \cdot 10^3$, ммоль \cdot г ⁻¹ \cdot мин ^{-1/2}	$D_i \cdot 10^6$, см ² / мин	B_i	Комментарий
Zn^{2+}	3 - 23	4,3	4,6	2,73	2,556	1 < B_i < 20 – смешанная диффузия
Ni^{2+}	6 - 30	3,0	5,7	3,24	2,362	

Для определения кинетического уравнения, описывающего процесс адсорбции ионов ИТМ на СМ, чаще всего используют два уравнения:

- модель псевдо-первого порядка, которая рассматривает роль сорбат-сорбентных

взаимодействий в общую скорость процесса сорбции. Для этого применяют уравнение Лагергрена:

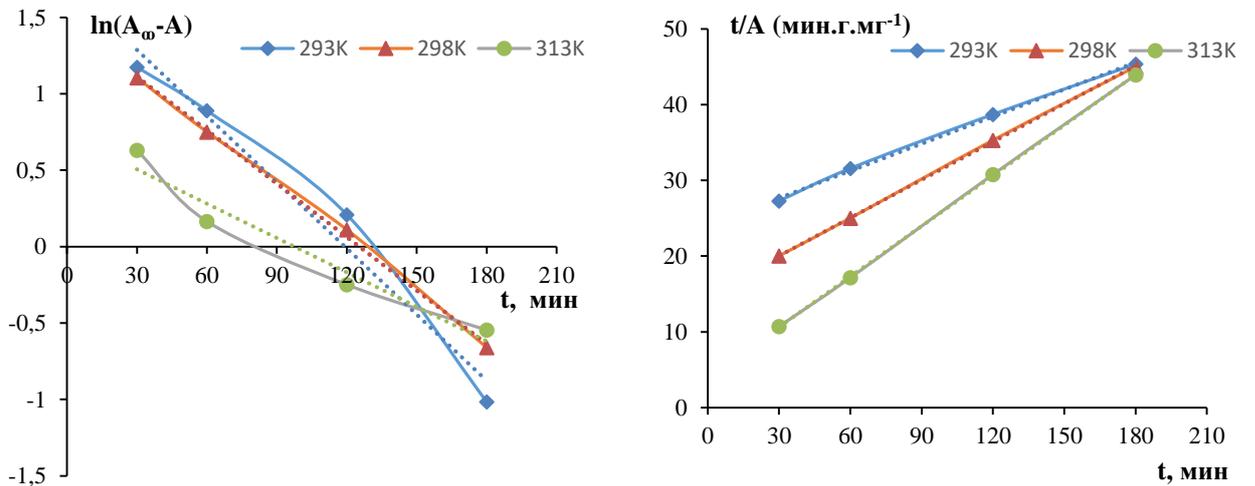
$$\ln(A_{\infty}-A) = \ln A_{\infty} - k_1 t ; \quad (3.3)$$

- модель псевдо-второго порядка:

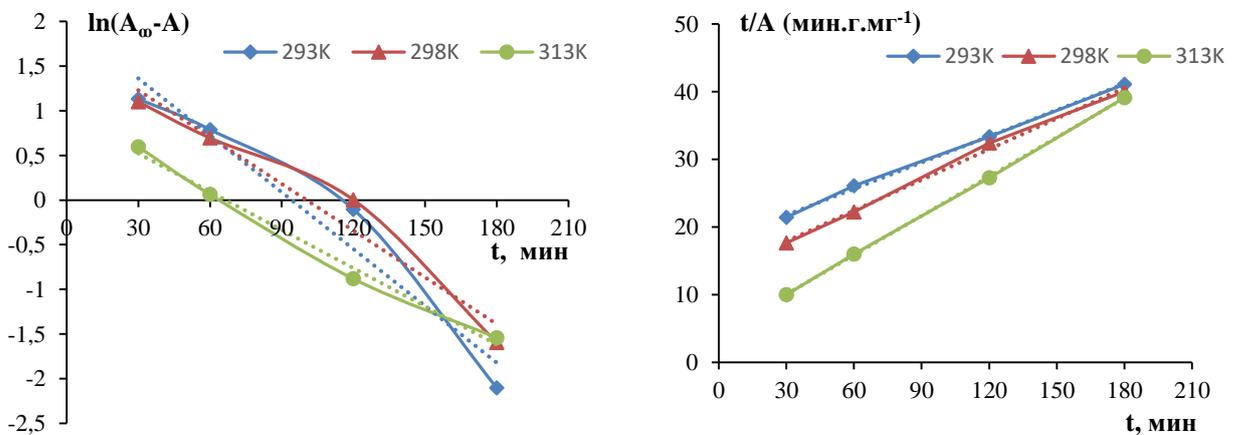
$$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_{\infty}^2} + \frac{t}{A_{\infty}} ; \quad (3.4)$$

где A_{∞} и A (мг/г) – соответственно усредненная текущая и равновесная концентрации в сорбенте, k_1 (мин⁻¹), k_2 (г.мг⁻¹.мин⁻¹) с разными индексами – константы скорости.

Адсорбция ионов цинка и никеля на НКА при различных температурах (293, 298 и 313 К) проводилась при исходной концентрации ионов цинка и никеля в воде 100 мг/дм³. На рисунке 3.6 представлены графики кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка адсорбции ионов цинка и никеля НКА при различных температурах.



а)



б)

Рисунок 3.6 – Графики кинетических уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка адсорбции ионов Zn^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) НКА при различных температурах

Параметры уравнений, характеризующие кинетику процесса при различных температурах (293, 298 и 313 К), приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Кинетические параметры уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка процессов адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} НКА

Ионы	Т, (К)	A_{∞} (экс), (мг/г)	Модель псевдо 1-го порядка		
			k_1 , (мин ⁻¹)	A_{∞} (рас), (мг/г)	R^2
Zn^{2+}	293	4,332	0,0144	5,591	0,9712
	298	4,516	0,0117	4,314	0,9983
	313	4,679	0,0075	2,075	0,948
			Модель псевдо 2-го порядка		
	Т, (К)	A_{∞} (экс), (мг/г)	k_2 , (г.мг ⁻¹ .мин ⁻¹)	A_{∞} (рас), (мг/г)	R^2
	293	4,332	$0,593 \cdot 10^{-3}$	8,368	0,9979
	298	4,516	$1,861 \cdot 10^{-3}$	5,980	0,9998
	313	4,679	$12,398 \cdot 10^{-3}$	4,502	0,9999
Ni^{2+}		A_{∞} (экс), (мг/г)	Модель псевдо 1-го порядка		
	Т, (К)		k_1 , (мин ⁻¹)	A_{∞} (рас), (мг/г)	R^2
	293	4,502	0,0212	7,381	0,9471
	298	4,703	0,0175	5,770	0,9579
	313	4,814	0,0143	2,588	0,9903
			Модель псевдо 2-го порядка		
	Т, (К)	A_{∞} (экс), (мг/г)	k_2 , (г.мг ⁻¹ .мин ⁻¹)	A_{∞} (рас), (мг/г)	R^2
	293	4,502	$0,933 \cdot 10^{-3}$	7,740	0,9986
	298	4,703	$1,71 \cdot 10^{-3}$	6,618	0,9957
313	4,814	$8,805 \cdot 10^{-3}$	5,170	0,9999	

На основе значения R^2 и разницы между экспериментальным и расчетным значениями выявлено, что кинетическое уравнение псевдо-второго порядка достаточно

хорошо согласуется с экспериментальными данными. Значение k_2 увеличивается с повышением температуры исследования. Тем не менее, очевидно, что расчетные значения A_{∞} несколько отличаются от экспериментального значения A_{∞} во всем интервале исследуемых температур.

3.3 Получение кислотомодифицированных образцов коры *Acacia auriculiformis*

Следующий этап исследовательской работы заключался в обработке НКА различными малоконцентрированными (1, 2 и 3 % по массе) растворами азотной, серной и фосфорной кислот при температуре 20 °С в течение 5 часов [140].

Модифицированные образцы коры *Acacia auriculiformis* (МКА) по окончании времени взаимодействия высушивались при 105 °С до достижения постоянной массы перед использованием для проведения экспериментов.

Путем обработки коры *Acacia auriculiformis* малоконцентрированными растворами кислот, получены 9 модифицированных СМ на основе НКА, аббревиатуры которых представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Условное обозначение модифицированных СМ на основе НКА

Кислоты	Концентрация, % масс		
	1 %	2 %	3 %
HNO ₃	А _{к1}	А _{к2}	А _{к3}
H ₂ SO ₄	С _{к1}	С _{к2}	С _{к3}
H ₃ PO ₄	Ф _{к1}	Ф _{к2}	Ф _{к3}

3.4 Исследование процессов адсорбции ионов цинка и никеля модифицированной корой *Acacia auriculiformis*

3.4.1 Исследование процессов адсорбции ионов цинка и никеля модифицированной корой *Acacia auriculiformis* после обработки растворами азотной кислоты

Изотермы адсорбции ионов цинка и никеля НКА и МКА, модифицированных растворами азотной кислоты (А_{к1}, А_{к2} и А_{к3}) представлены на рисунке 3.7.

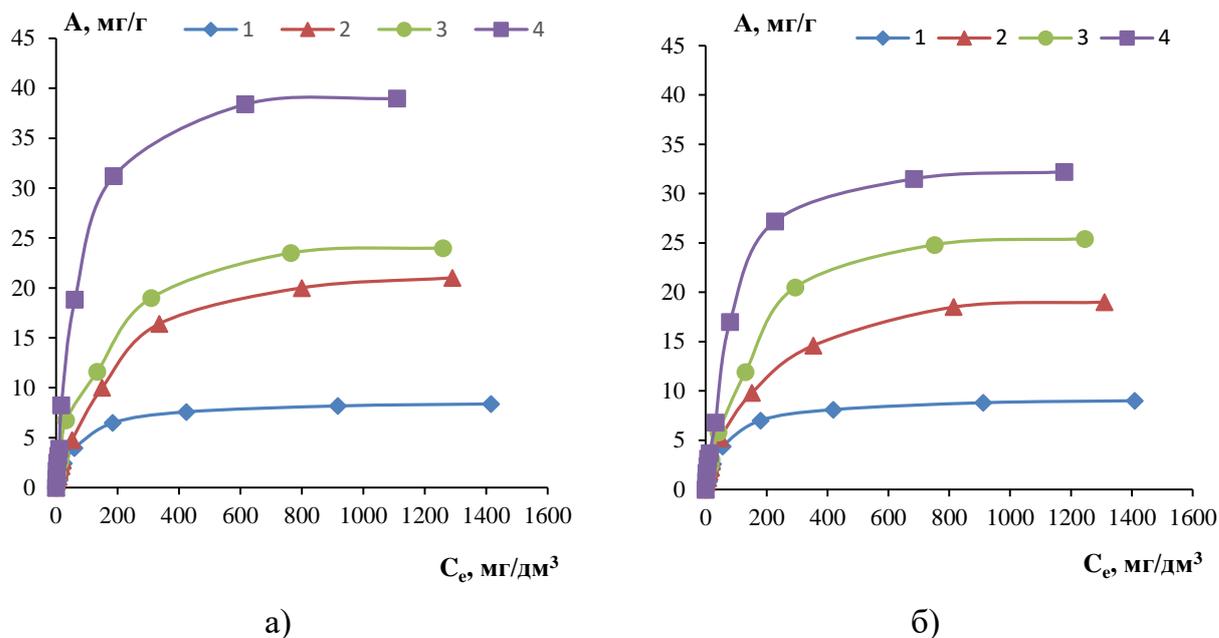


Рисунок 3.7 – Изотермы адсорбции ионов Zn^{2+} (а) и Ni^{2+} (б): 1) НКА и после обработки растворами азотной кислоты с концентрацией: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

На основании данных, представленных на рисунке 3.7, получены следующие результаты:

- тип изотермы (по классификации БДДТ) – I (L-тип согласно классификации Гильса); вывод: протекает мономолекулярная адсорбция.
- $A = 32,2$ мг/г (0,548 ммоль/г) и $A = 39,0$ мг/г (0,596 ммоль/г) – сорбционная ёмкость для ионов никеля и цинка, соответственно (НКА, обработанная 3 %-ным раствором HNO_3).

В продолжение исследований, проведена математическая обработка изотерм адсорбции ионов цинка НКА, обработанных растворами азотной кислоты (таблицы 3.10 и 3.11 и Приложение А).

По данным таблиц 3.10 и 3.11 наиболее адекватными выявлены модели Фрейндлиха и Ленгмюра, соответствующие протеканию адсорбции на гетерогенной поверхности СМ.

Обработка изотерм сорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} (таблицы 3.10 и 3.11) в рамках математической статистики показала, что процессы сорбции лучше всего описываются моделями Фрейндлиха и Ленгмюра, что соответствует протеканию процесса на гетерогенной поверхности СМ [141].

Таблица 3.10 – Уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации (R^2) моделей адсорбции ионов цинка НКА и МКА малоцентрированными растворами азотной кислоты

Модели адсорбции	Кора <i>Acacia auriculiformis</i> , обработанная раствором HNO_3			
	Нативная	1 %	2 %	3 %
Ленгмюра	$y = 8,8292x + 9,5095$	$y = 4,7059x + 8,2916$	$y = 2,4344x + 6,8163$	$y = 1,5734x + 3,056$
	$R^2 = 0,9393$	$R^2 = 0,9324$	$R^2 = 0,9629$	$R^2 = 0,9905$
Фрейндлиха	$y = 0,4878x - 1,3761$	$y = 0,6106x - 1,1406$	$y = 0,548x - 0,995$	$y = 0,589x - 0,7368$
	$R^2 = 0,8966$	$R^2 = 0,9747$	$R^2 = 0,9693$	$R^2 = 0,9468$
Дубинина-Радужкевича	$y = -4,1807x - 2,1087$	$y = -2,9903x - 1,2441$	$y = -1,3719x - 1,0957$	$y = -0,9195x - 0,1486$
	$R^2 = 0,7213$	$R^2 = 0,8767$	$R^2 = 0,9169$	$R^2 = 0,869$
Темкина	$y = 0,0245x + 0,0619$	$y = 0,0596x + 0,1309$	$y = 0,0631x + 0,1705$	$y = 0,1024x + 0,3164$
	$R^2 = 0,974$	$R^2 = 0,9381$	$R^2 = 0,9439$	$R^2 = 0,9522$

Таблица 3.11 – Уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации (R^2) моделей адсорбции ионов никеля НКА и МКА малоцентрированными растворами азотной кислоты

Модели адсорбции	Кора <i>Acacia auriculiformis</i> , обработанная раствором HNO_3			
	Нативная	1 %	2 %	3 %
Ленгмюра	$y = 7,6711x + 8,3112$	$y = 4,2576x + 7,4223$	$y = 2,7224x + 6,4046$	$y = 1,7065x + 4,3291$
	$R^2 = 0,9313$	$R^2 = 0,941$	$R^2 = 0,9631$	$R^2 = 0,9833$
Фрейндлиха	$y = 0,4828x - 1,3134$	$y = 0,5724x - 1,1192$	$y = 0,5811x - 0,99$	$y = 0,5702x - 0,817$
	$R^2 = 0,8914$	$R^2 = 0,9706$	$R^2 = 0,9786$	$R^2 = 0,9612$
Дубинина-Радужкевича	$y = -3,431x - 1,9438$	$y = -2,5527x - 1,2245$	$y = -1,6121x - 0,9864$	$y = -1,0452x - 0,4333$
	$R^2 = 0,7022$	$R^2 = 0,9048$	$R^2 = 0,911$	$R^2 = 0,9483$
Темкина	$y = 0,0289x + 0,0721$	$y = 0,059x + 0,1318$	$y = 0,0766x + 0,185$	$y = 0,0943x + 0,2694$
	$R^2 = 0,9727$	$R^2 = 0,9529$	$R^2 = 0,9234$	$R^2 = 0,9334$

3.4.1.1 Исследование термодинамики процесса адсорбции ионов цинка и никеля корой *Acacia auriculiformis*, модифицированной малоцентрированными растворами азотной кислоты

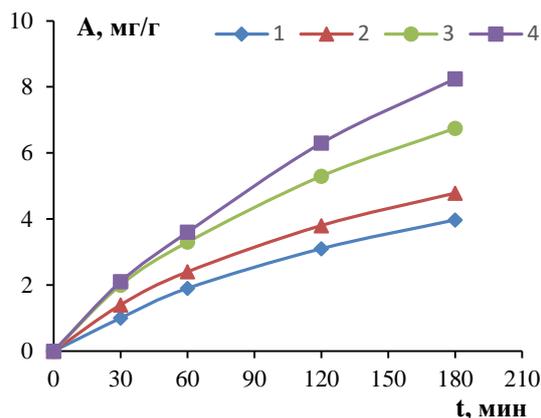
Расчеты на основании моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича, Темкина (таблица 3.12) позволили определить значения энергии Гиббса для исследуемых процессов адсорбции. Выявлено, что значение энергии сорбции во всех случаях лежит в пределах от 1,19 до 2,54 кДж/моль, а значения параметра ΔG^0 – в интервале от -2,51 до -0,18 кДж/моль, что характерно для физической адсорбции.

Таблица 3.12 – Термодинамические константы процессов адсорбции ионов цинка и никеля НКА и МКА малоцентрированными растворами азотной кислоты

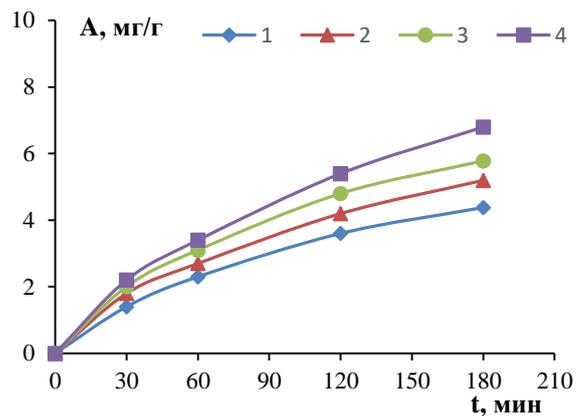
Модифицирующий раствор	Параметры модели Ленгмюра		Параметры модели Фрейндлиха		E_a , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
	A_{max} , мг/г	K_L , (дм ³ /мг)	K_F	n		
Ионы Zn²⁺						
НКА	6,867	1,077	0,042	0,487	1,191	-0,180
1 % p-p HNO ₃	7,913	1,762	0,072	0,610	1,408	-1,380
2 % p-p HNO ₃	9,548	1,942	0,101	0,548	2,079	-1,617
3 % p-p HNO ₃	21,386	2,800	0,183	0,589	2,540	-2,508
Ионы Ni²⁺						
НКА	7,044	1,083	0,048	0,483	1,315	-0,195
1 % p-p HNO ₃	7,866	1,743	0,076	0,572	1,524	-1,354
2 % p-p HNO ₃	9,157	2,352	0,102	0,581	1,918	-2,084
3 % p-p HNO ₃	13,560	2,536	0,152	0,570	2,382	-2,268

3.4.1.2 Исследование кинетики процесса адсорбции ионов цинка и никеля корой *Acacia auriculiformis*, модифицированной малоцентрированными растворами азотной кислоты

Определение лимитирующей стадии процесса осуществляли путем получения кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов цинка и никеля корой *Acacia auriculiformis*, модифицированной различными малоцентрированными (1, 2 и 3 % по массе) растворами азотной кислоты (рисунок 3.8).



(а)



(б)

Рисунок 3.8 – Кинетические зависимости процессов адсорбции ионов Zn^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) при концентрации 100 мг/дм^3 НКА (1) и МКА, обработанных при концентрации азотной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

Обработкой кинетических зависимостей в рамках диффузионной модели Бойда определены коэффициенты внешней и внутренней диффузии, а также коэффициенты Био, представленные в таблице 3.13 и Приложении Б.

Таблица 3.13 – Результаты обработки кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов цинка и никеля НКА и МКА малоконцентрированными растворами азотной кислоты в рамках диффузионной модели

Адсорбент	$D_{вн} \cdot 10^9$, $\text{см}^2/\text{мин}$	$L \cdot 10^3$, см	$K_d \cdot 10^3$, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1/2}$	$D_i \cdot 10^6$, $\text{см}^2/\text{мин}$	B_i	Комментарий
Ионы Zn^{2+}						
НКА	3 - 23	4,3	4,6	2,73	2,556	1 < B_i < 20 – смешанная диффузия
1 % р-р HNO_3	6 - 34	3,8	5,5	2,84	2,582	
2 % р-р HNO_3	12 - 100	5,5	7,8	4,05	2,382	
3 % р-р HNO_3	5 - 95	9,7	9,5	0,91	4,382	
Ионы Ni^{2+}						
НКА	6 - 30	3,0	5,7	3,24	2,362	1 < B_i < 20 – смешанная диффузия
1 % р-р HNO_3	9 - 45	7,0	6,6	3,55	2,347	
2 % р-р HNO_3	10 - 55	2,9	7,5	3,35	2,390	
3 % р-р HNO_3	7 - 60	4,9	8,7	1,72	3,093	

Значения коэффициента Био в интервале $B_i = 2,38 - 4,38$ для процесса адсорбции ионов Zn^{2+} и $B_i = 2,35 - 3,01$ для адсорбции ионов Ni^{2+} указывают на протекание внешней смешанной диффузии.

3.4.2 Исследование процессов адсорбции ионов цинка и никеля модифицированной корой *Acacia auriculiformis* после обработки растворами серной кислоты

Изотермы адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} нативной и модифицированной малоцентрированными растворами серной кислоты (C_{K1} , C_{K2} и C_{K3}) корой акации представлены на рисунке 3.9. Адсорбционные зависимости для ионов цинка и никеля коры *Acacia auriculiformis* после ее модификации растворами H_2SO_4 (рисунок 3.9) свидетельствуют о принадлежности полученных изотерм адсорбции к изотермам I типа по классификации БДДТ или L-типу согласно классификации Гильса и описывают мономолекулярную адсорбцию ионов цинка и никеля на МКА. Максимальные значения адсорбционной ёмкости $A = 37,0$ мг/г (0,565 ммоль/г) и $A = 32,4$ мг/г (0,552 ммоль/г) для ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} достигаются для коры *Acacia auriculiformis*, модифицированной 3 %-ным водным раствором H_2SO_4 .

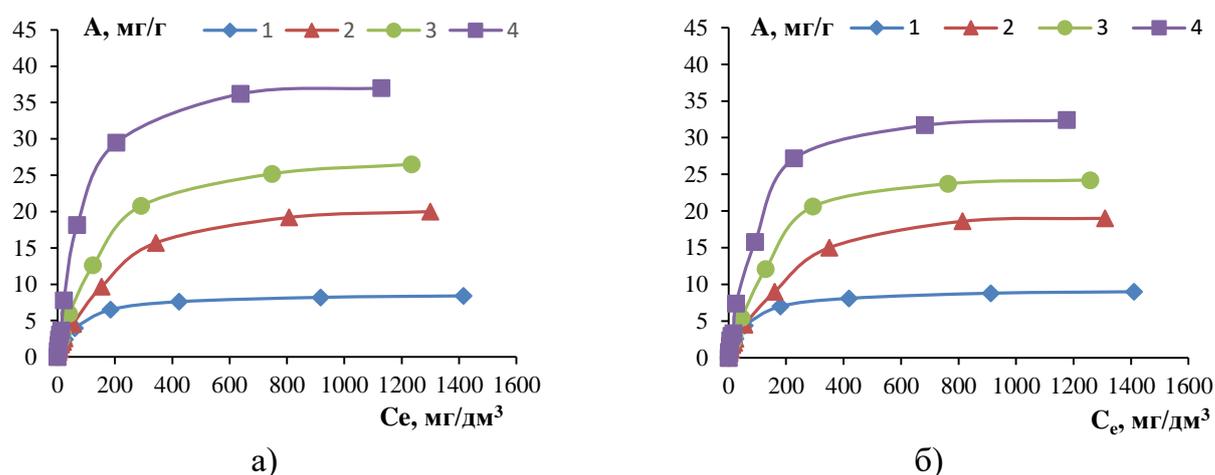


Рисунок 3.9 – Изотермы адсорбции ионов Zn^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) корой акации: 1) нативный материал и после обработки растворами серной кислоты с концентрацией: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

Результаты обработки изотерм адсорбции ионов цинка и никеля НКА и МКА в рамках четырёх вышеназванных адсорбционных моделей представлены в таблицах 3.14 и 3.15 и в Приложении В.

Изотермы адсорбции ионов цинка НКА, обработанной различными малоцентрированными растворами H_2SO_4 , лучше всего описываются моделью Фрейндлиха ($R^2 = 0,9773$, $R^2 = 0,9772$) и моделью Ленгмюра ($R^2 = 0,9796$), соответственно, что свидетельствует о протекании процесса на гетерогенной поверхности СМ.

Изотермы адсорбции ионов никеля НКА, обработанной различными малоконцентрированными (1, 2 и 3 % по массе) растворами H_2SO_4 , лучше всего описываются моделью Фрейндлиха ($R^2 = 0,9786$, $R^2 = 0,9734$) и Ленгмюра ($R^2 = 0,9742$), соответственно, что также свидетельствует о протекании процесс адсорбции на гетерогенной поверхности МКА.

Таблица 3.14 – Уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации (R^2) моделей адсорбции ионов цинка НКА и МКА малоконцентрированными растворами серной кислоты

Модель сорбции	Кора <i>Acacia auriculiformis</i> , модифицированная растворами H_2SO_4			
	Нативная	1 %	2 %	3 %
Ленгмюра	$y = 8,8292x + 9,5095$	$y = 4,7924x + 9,1897$	$y = 2,7357x + 6,6511$	$y = 1,7405x + 4,3802$
	$R^2 = 0,9393$	$R^2 = 0,9272$	$R^2 = 0,968$	$R^2 = 0,9796$
Фрейндлиха	$y = 0,4878x - 1,3761$	$y = 0,6097x - 1,1657$	$y = 0,5853x - 0,9937$	$y = 0,6008x - 0,7874$
	$R^2 = 0,8966$	$R^2 = 0,9773$	$R^2 = 0,9772$	$R^2 = 0,9524$
Дубинина-Радужкевича	$y = -4,1807x - 2,1087$	$y = -3,0788x - 1,3746$	$y = -1,647x - 0,9781$	$y = -1,1026x - 0,2386$
	$R^2 = 0,7213$	$R^2 = 0,8591$	$R^2 = 0,9328$	$R^2 = 0,8866$
Темкина	$y = 0,0245x + 0,0619$	$y = 0,0572x + 0,1236$	$y = 0,071x + 0,1802$	$y = 0,0987x + 0,2883$
	$R^2 = 0,974$	$R^2 = 0,9337$	$R^2 = 0,9318$	$R^2 = 0,9441$

Таблица 3.15 – Уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации (R^2) моделей адсорбции ионов никеля НКА и МКА малоконцентрированными растворами серной кислоты

Модель сорбции	Кора <i>Acacia auriculiformis</i> , модифицированная растворами H_2SO_4			
	Нативная	1 %	2 %	3 %
Ленгмюра	$y = 7,6711x + 8,3112$	$y = 5,2157x + 7,4594$	$y = 3,1414x + 6,5707$	$y = 2,0097x + 4,577$
	$R^2 = 0,9313$	$R^2 = 0,9536$	$R^2 = 0,9619$	$R^2 = 0,9742$
Фрейндлиха	$y = 0,4828x - 1,3134$	$y = 0,6008x - 1,1604$	$y = 0,5948x - 1,0168$	$y = 0,592x - 0,8397$
	$R^2 = 0,8914$	$R^2 = 0,9786$	$R^2 = 0,9734$	$R^2 = 0,9577$
Дубинина-Радужкевича	$y = -3,431x - 1,9438$	$y = -3,2988x - 1,2439$	$y = -1,9239x - 0,9712$	$y = -1,2264x - 0,4195$
	$R^2 = 0,7022$	$R^2 = 0,9075$	$R^2 = 0,9034$	$R^2 = 0,8974$
Темкина	$y = 0,0289x + 0,0721$	$y = 0,0607x + 0,1249$	$y = 0,0756x + 0,1762$	$y = 0,0974x + 0,2626$
	$R^2 = 0,9727$	$R^2 = 0,9347$	$R^2 = 0,9231$	$R^2 = 0,9355$

3.4.2.1 Исследование термодинамики процесса адсорбции ионов цинка и никеля корой *Acacia auriculiformis*, модифицированной малоцентрированными растворами серной кислоты

Результаты расчетов термодинамических констант для исследуемых процессов адсорбции представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Термодинамические константы процессов адсорбции ионов цинка и никеля НКА и МКА малоцентрированными растворами серной кислоты

Адсорбент	Параметры модели Ленгмюра		Параметры модели Фрейндлиха		E_a , кДж/моль	ΔG^0 , кДж/моль
	A_{max} , мг/г	K_L , (дм ³ /мг)	K_F	n		
Ионы Zn²⁺						
НКА	6,867	1,077	0,042	0,487	1,191	-0,180
1 % р-р H ₂ SO ₄	7,129	1,917	0,068	0,609	1,388	-1,586
2 % р-р H ₂ SO ₄	9,810	2,431	0,101	0,585	1,898	-2,164
3 % р-р H ₂ SO ₄	14,911	2,516	0,163	0,600	2,319	-2,248
Ионы Ni²⁺						
НКА	7,044	1,083	0,048	0,483	1,315	-0,195
1 % р-р H ₂ SO ₄	7,866	1,430	0,069	0,600	1,341	-0,872
2 % р-р H ₂ SO ₄	8,922	2,091	0,096	0,594	1,756	-1,798
3 % р-р H ₂ SO ₄	12,797	2,277	0,144	0,592	2,199	-2,005

Как и в ранее рассмотренном случае, по вычисленным значениям энергии активации (E_a) и энергии Гиббса (ΔG^0) определено, что процесс адсорбции ионов никеля и цинка НКА и МКА носит физический самопроизвольный характер.

3.4.2.2 Исследование кинетики процесса адсорбции ионов цинка и никеля корой *Acacia auriculiformis*, модифицированной малоцентрированными растворами серной кислоты

Лимитирующие стадии процесса изучались путем получения кинетических зависимостей процессов сорбции ионов цинка и никеля НКА и МКА (рисунок 3.10). Начальная концентрация исследуемых ИТМ в растворе составила 100 мг/дм³.

Результаты обработки кинетических зависимостей в рамках диффузионной модели Бойда представлены в таблице 3.17.

Построены зависимости: $-\lg(1-F) = f(t)$, $A = f(t^{1/2})$, $F_0 = f(t)$ для исследуемых процессов адсорбции ионов цинка и никеля корой акации, модифицированной малоцентрированными растворами серной кислоты (рисунок 3.10, Приложение Г).

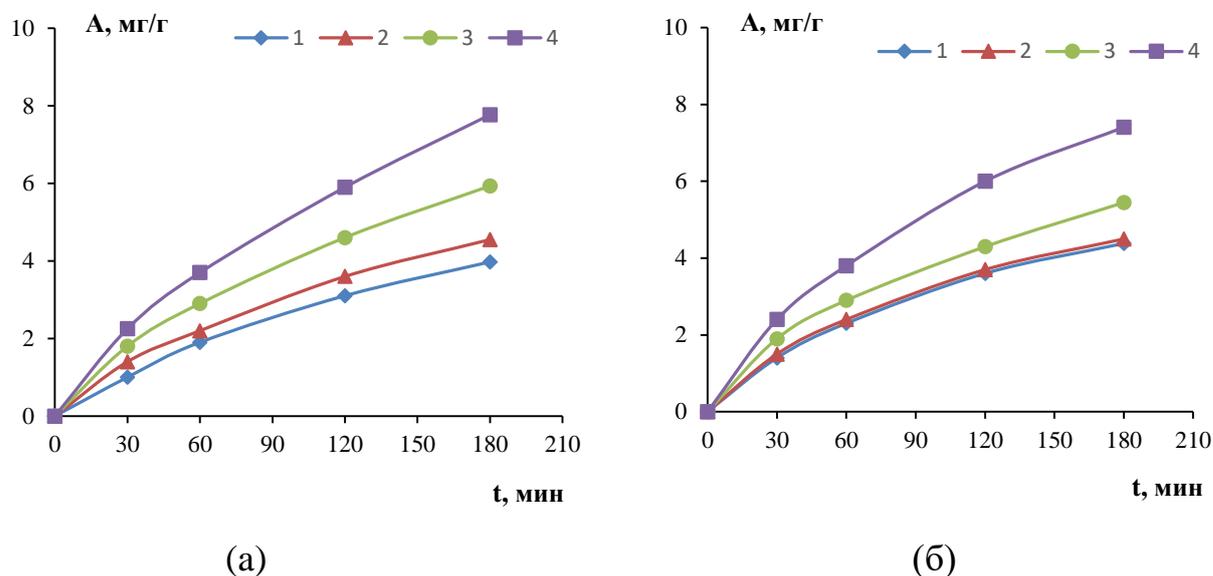


Рисунок 3.10 – Кинетическая зависимость процессов адсорбции ионов Zn^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) при концентрации 100 мг/дм^3 НКА (1) и МКА при концентрации серной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

Таблица 3.17 – Результаты обработки кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов цинка и никеля НКА и МКА малоцентрированными растворами серной кислоты в рамках диффузионной модели

Адсорбент	$D_{вн} \cdot 10^9$, $\text{см}^2/\text{мин}$	$L \cdot 10^3$, см	$K_d \cdot 10^3$, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1/2}$	$D_i \cdot 10^6$, $\text{см}^2/\text{мин}$	B_i	Комментарий
Ионы Zn^{2+}						
НКА	3 - 23	4,3	4,6	2,73	2,556	1 < B_i < 20 – смешанная диффузия
1 % p-p H_2SO_4	6 - 35	3,5	5,2	3,34	2,390	
2 % p-p H_2SO_4	8 - 54	4,6	6,8	2,74	2,678	
3 % p-p H_2SO_4	8 - 100	6,8	8,9	1,72	3,286	
Ионы Ni^{2+}						
НКА	6 - 30	3,0	5,7	3,24	2,362	1 < B_i < 20 – смешанная диффузия
1 % p-p H_2SO_4	6 - 28	2,6	5,8	2,73	2,434	
2 % p-p H_2SO_4	8 - 45	2,6	6,9	2,84	2,582	
3 % p-p H_2SO_4	10 - 95	5,1	9,6	2,73	2,434	

Вычисленные значения коэффициента Био свидетельствуют о протекании смешанной диффузии во всех рассматриваемых случаях.

3.4.3 Исследование процессов адсорбции ионов цинка и никеля модифицированной корой *Acacia auriculiformis* после обработки растворами фосфорной кислоты

Эксперименты по изучению адсорбции ионов цинка и никеля корой акации, модифицированной малоцентрированными растворами фосфорной кислоты (1, 2 и 3 %), были аналогичны описанным выше. Адсорбцию проводили на модельных растворах цинка и никеля с концентрацией от 10 до 1500 мг/дм³ при 20 °С в течение 3 часов. Изотермы адсорбции ионов цинка и никеля НКА и МКА ($\Phi_{к1}$, $\Phi_{к2}$ и $\Phi_{к3}$) представлены на рисунке 3.11.

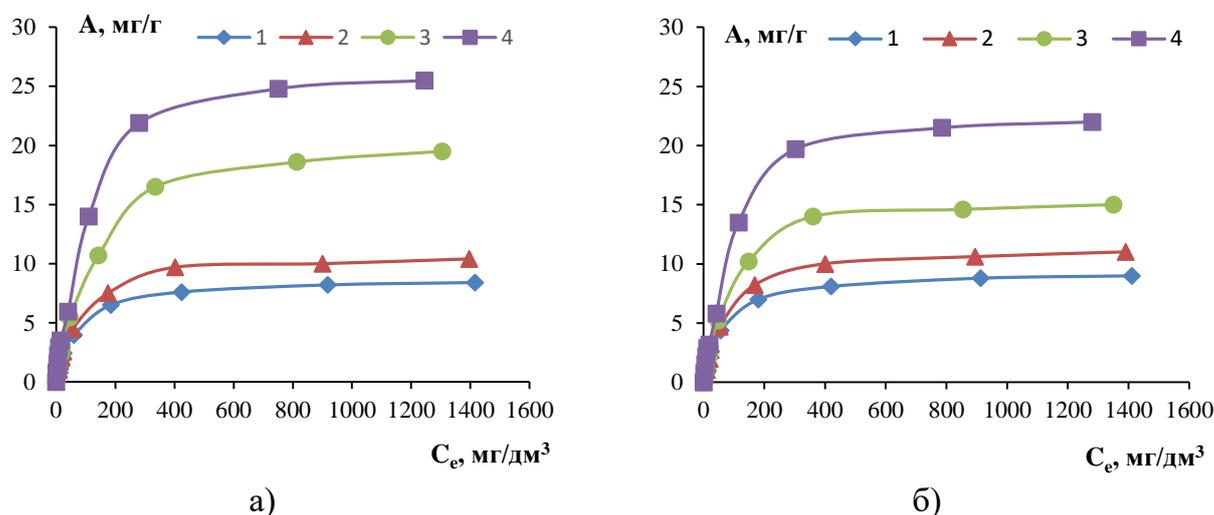


Рисунок 3.11 – Изотермы адсорбции ионов Zn^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) корой акации ушковидной: 1) нативный материал и после обработки растворами фосфорной кислоты концентрацией: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (масс)

Максимальные значения адсорбционной ёмкости $A = 25,5$ мг/г (0,390 ммоль/г) и $A = 22,0$ мг/г (0,374 ммоль/г) для ионов цинка и никеля, соответственно (на рисунке 3.11), достигаются в случае использования в качестве СМ НКА, обработанной 3 %-ным водным раствором фосфорной кислоты.

Результаты обработки изотерм адсорбции ионов цинка и никеля НКА и после обработки различными малоцентрированными растворами фосфорной кислоты коры *Acacia auriculiformis* ($\Phi_{к1}$, $\Phi_{к2}$ и $\Phi_{к3}$) в рамках четырёх моделей адсорбции представлены в таблицах 3.18, 3.19 и в Приложении Д.

Таблица 3.18 – Уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации (R^2) моделей адсорбции ионов цинка НКА и МКА малоконцентрированными растворами фосфорной кислоты

Модель сорбции	Кора <i>Acacia auriculiformis</i> , обработанная раствором H_3PO_4			
	Нативная	1 %	2 %	3 %
Ленгмюра	$y = 8,8292x + 9,5095$	$y = 5,0198x + 10,381$	$y = 3,0633x + 7,8493$	$y = 1,9849x + 6,2138$
	$R^2 = 0,9393$	$R^2 = 0,9374$	$R^2 = 0,9607$	$R^2 = 0,9747$
Фрейндлиха	$y = 0,4878x - 1,3761$	$y = 0,4725x - 1,274$	$y = 0,5385x - 1,0828$	$y = 0,5415x - 0,9425$
	$R^2 = 0,8966$	$R^2 = 0,9346$	$R^2 = 0,9721$	$R^2 = 0,9704$
Дубинина-Радужкевича	$y = -4,1807x - 2,1087$	$y = -2,5467x - 1,9248$	$y = -1,7203x - 1,3428$	$y = -1,1505x - 0,9702$
	$R^2 = 0,7213$	$R^2 = 0,8938$	$R^2 = 0,938$	$R^2 = 0,9641$
Темкина	$y = 0,0245x + 0,0619$	$y = 0,0291x + 0,0779$	$y = 0,0526x + 0,1364$	$y = 0,0668x + 0,1914$
	$R^2 = 0,974$	$R^2 = 0,9688$	$R^2 = 0,9464$	$R^2 = 0,9349$

Таблица 3.19 – Уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации (R^2) моделей адсорбции ионов никеля НКА и МКА малоконцентрированными растворами фосфорной кислоты

Модель сорбции	Кора <i>Acacia auriculiformis</i> , обработанная раствором H_3PO_4			
	Нативная	1 %	2 %	3 %
Ленгмюра	$y = 7,6711x + 8,3112$	$y = 6,0324x + 7,6488$	$y = 4,4237x + 6,7065$	$y = 2,4022x + 5,5401$
	$R^2 = 0,9313$	$R^2 = 0,9628$	$R^2 = 0,9580$	$R^2 = 0,9801$
Фрейндлиха	$y = 0,4828x - 1,3134$	$y = 0,4971x - 1,2445$	$y = 0,5271x - 1,1364$	$y = 0,5319x - 0,9714$
	$R^2 = 0,8914$	$R^2 = 0,9231$	$R^2 = 0,9417$	$R^2 = 0,9614$
Дубинина-Радужкевича	$y = -3,431x - 1,9438$	$y = -3,1345x - 1,6389$	$y = -2,344x - 1,3336$	$y = -1,2996x - 0,9939$
	$R^2 = 0,7022$	$R^2 = 0,8811$	$R^2 = 0,9006$	$R^2 = 0,9495$
Темкина	$y = 0,0289x + 0,0721$	$y = 0,0351x + 0,0868$	$y = 0,048x + 0,118$	$y = 0,0659x + 0,179$
	$R^2 = 0,9727$	$R^2 = 0,9698$	$R^2 = 0,9581$	$R^2 = 0,9397$

Изотермы адсорбции ионов цинка НКА и МКА лучше всего описываются моделями Темкина ($R^2 = 0,9688$), Фрейндлиха ($R^2 = 0,9721$) и Ленгмюра ($R^2 = 0,9747$), соответственно, что свидетельствует о том, что процесс протекает на гетерогенной поверхности СМ.

Как следует из данных таблицы 3.19, изотермы адсорбции ионов никеля корой *Acacia auriculiformis*, обработанной различными малоконцентрированными растворами фосфорной кислоты, лучше всего описываются моделями Темкина ($R^2 = 0,9698$), Фрейндлиха ($R^2 = 0,9581$) и Ленгмюра ($R^2 = 0,9801$), соответственно.

3.4.3.1 Исследование термодинамики процесса адсорбции ионов цинка и никеля корой *Acacia auriculiformis*, модифицированной малоконцентрированными растворами фосфорной кислоты

На основании полученных уравнений адсорбции моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича и Темкина определены термодинамические константы процессов адсорбции ионов цинка и никеля НКА, обработанной различными малоконцентрированными (1 %, 2 % и 3 %) растворами фосфорной кислоты, приведенные в таблице 3.20, которые указывают на протекание физической адсорбции.

Таблица 3.20 – Термодинамические константы процессов адсорбции ионов цинка и никеля материалом НКА и МКА малоконцентрированными растворами фосфорной кислоты

Адсорбент	Параметры модели Ленгмюра		Параметры модели Фрейндлиха		E _a , кДж/моль	ΔG, кДж/моль
	A _{max} , мг/г	K _L , (дм ³ /мг)	K _F	n		
Ионы Zn²⁺						
НКА	6,867	1,077	0,042	0,487	1,191	-0,180
1 % p-p H ₃ PO ₄	6,278	2,068	0,053	0,472	1,526	-1,770
2 % p-p H ₃ PO ₄	8,306	2,562	0,082	0,538	1,857	-2,292
3 % p-p H ₃ PO ₄	10,464	3,130	0,114	0,541	2,271	-2,780
Ионы Ni²⁺						
НКА	7,044	1,083	0,048	0,483	1,315	-0,195
1 % p-p H ₃ PO ₄	7,690	1,267	0,056	0,497	1,375	-0,578
2 % p-p H ₃ PO ₄	8,746	1,516	0,073	0,527	1,591	-1,013
3 % p-p H ₃ PO ₄	10,566	2,306	0,106	0,531	2,136	-2,035

3.4.3.2 Исследование кинетики процесса адсорбции ионов цинка и никеля корой *Acacia auriculiformis*, модифицированной малоконцентрированными растворами фосфорной кислоты

Кинетические зависимости адсорбции ионов цинка и никеля нативной и модифицированной малоконцентрированными растворами фосфорной кислоты корой

Acacia auriculiformis приведены на рисунке 3.12.

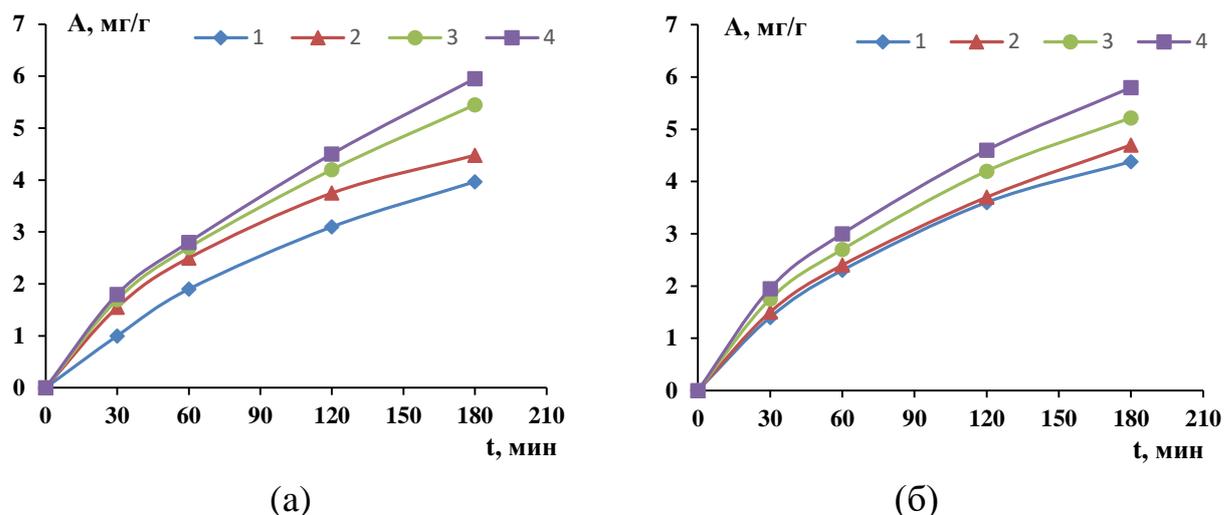


Рисунок 3.12 – Кинетическая зависимость процессов адсорбции ионов Zn^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) при концентрации 100 мг/дм^3 НКА (1) и МКА при концентрации фосфорной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

Построены зависимости $-\lg(1-F) = f(t)$, $A = f(t^{1/2})$, $F_0 = f(t)$ для исследуемых процессов адсорбции ионов цинка и никеля НКА, модифицированной малоконцентрированными растворами фосфорной кислоты (рисунок 3.12, Приложение Е). Результаты обработки кинетических зависимостей в рамках диффузионной модели Бойда представлены в таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Результаты обработки кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов цинка и никеля НКА и МКА малоконцентрированными растворами фосфорной кислоты в рамках диффузионной модели

Адсорбент	$D_{вн} \cdot 10^9$, $\text{см}^2/\text{мин}$	$L \cdot 10^3$, см	$K_d \cdot 10^3$, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1/2}$	$D_i \cdot 10^6$, $\text{см}^2/\text{мин}$	B_i	Комментарий
Ионы Zn^{2+}						
НКА	3 - 23	4,3	4,6	2,73	2,556	1 < B_i < 20 – смешанная диффузия
1 % p-p H_3PO_4	9 - 40	1,8	5,2	4,66	2,143	
2 % p-p H_3PO_4	8 - 50	3,9	6,2	3,45	2,416	
3 % p-p H_3PO_4	7 - 50	4,9	6,8	2,23	2,987	
Ионы Ni^{2+}						
НКА	6 - 30	3,0	5,7	3,24	2,362	1 < B_i < 20 – смешанная диффузия
1 % p-p H_3PO_4	6 - 33	3,3	6,0	2,94	2,493	
2 % p-p H_3PO_4	7 - 38	3,2	6,7	2,73	2,556	
3 % p-p H_3PO_4	7 - 45	3,4	7,4	2,23	2,838	

Очевидно, что как и в ранее рассмотренных случаях, значения коэффициента Био лежат в интервале $2,14 < B_i < 2,99$, что свидетельствует о протекании смешанно-диффузионного процесса. Аналогично, значения коэффициента Био для случая адсорбции ионов никеля исследуемыми СМ лежат в интервале $2,36 < B_i < 2,84$, что также свидетельствует о протекании смешанно-диффузионного кинетического процесса.

3.5 Сравнение адсорбционных свойств нативных и модифицированных образцов коры *Acacia auriculiformis* по отношению к ионам цинка и никеля

Сводные данные по значениям максимальной сорбционной емкости, уравнений регрессии и коэффициенты аппроксимации, а также значения энергий Гиббса (ΔG^0) и активации адсорбции (E_a) приведены в таблице 3.24.

Представляло интерес сравнить сорбционные характеристики по ионам Ni^{2+} и Zn^{2+} нативных и модифицированных в одинаковых условиях опилок и коры акации ушковидной (таблица 3.22).

Таблица 3.22 – Значения максимальной адсорбционной ёмкости нативных и модифицированных по ионам никеля и цинка опилкам и коры акации ушковидной

№	Максимальная адсорбционная ёмкость (A_{max}), (мг/г)			
	Опилки акации		Кора акации	
1.	Нативные образцы			
	Ni^{2+}	8,0	Ni^{2+}	9,0
	Zn^{2+}	7,5	Zn^{2+}	8,5
2.	После модификации 3% -ным раствором HNO_3			
	Ni^{2+}	31,8		32,2
	Zn^{2+}	38,6		39,1
3.	После модификации 3%-ным раствором H_2SO_4			
	Ni^{2+}	31,6		32,5
	Zn^{2+}	36,4		37,1
4.	После модификации 3%-ным раствором H_3PO_4			
	Ni^{2+}	20,6		22,2
	Zn^{2+}	25,0		25,5

Как следует из данных, приведенных в таблице 3.22, нативные и модифицированные

образцы коры акации ушковидной имеют более высокие значения максимальной сорбционной емкости по исследуемым ИТМ, чем опилки.

Кроме того, проведено сравнение максимальной адсорбционной емкости НКА и МКА по исследуемым ионам с АУ и другими сорбентами из отходов переработки древесины (таблицы 3.25 и 3.26, соответственно).

Как следует из приведенных в таблицах 3.25 и 3.26 данных, кора акации ушковидной, модифицированная 3 %-ным раствором серной кислоты, превосходит по сорбционным характеристикам по ионам цинка и никеля промышленные активированные угли, а также компоненты и отходы от переработки биомассы древесины различных пород.

Данное обстоятельство делает МКА перспективным СМ для удаления ИТМ из СВ различных производств.

3.6 Исследование влияния обработки малоконцентрированными растворами кислот на структуру поверхности и свойства коры *Acacia auriculiformis*

Из полученных результатов видно, что наибольшая адсорбционная ёмкость по ионам цинка и никеля достигается при модификации НКА 3 %-ными растворами азотной и серной кислот. По соображениям экономической целесообразности и эффективности, в дальнейшем все эксперименты и исследования проводились с образцами коры акации модифицированной 3 %-ным раствором серной кислоты. Первоначально определялось воздействие малоконцентрированного раствора серной кислоты на элементный состав коры акации (таблица 3.23).

Таблица 3.23 – Элементный состав НКА и МКА

Наименование образца коры <i>Acacia auriculiformis</i>	Содержание элемента, %			
	С	Н	N	О и другие элементы
Нативная кора <i>Acacia auriculiformis</i>	53,42	6,72	0,33	39,53
Кора <i>Acacia auriculiformis</i> , обработанная 3% р-ром H ₂ SO ₄	50,63	5,32	0,29	43,76

Таблица 3.24 – Результаты исследования сорбционных свойств НКА и МКА [142]

№	СМ	Ионы	A_{max} (эксп), мг/г	Модель	Уравнение (R^2)	ΔG^0 , кДж/моль	E_a , кДж/моль	Природа адсорбции	Лимитирующая стадия
1.	До модификации	Zn ²⁺	8,442	Темкина	$y = 0,0245x + 0,0619$ $R^2 = 0,974$	-0,181	1,191	Физическая адсорбция	Смешанная диффузия
		Ni ²⁺	9,004	Темкина	$y = 0,0289x + 0,0721$ $R^2 = 0,9727$	-0,195	1,315		
2.	А К1	Zn ²⁺	21,215	Фрейндлиха	$y = 0,6106x - 1,1406$ $R^2 = 0,9747$	-1,380	1,408		
		Ni ²⁺	19,106	Фрейндлиха	$y = 0,5724x - 1,1192$ $R^2 = 0,9706$	-1,354	1,524		
3.	А К2	Zn ²⁺	24,056	Фрейндлиха	$y = 0,548x - 0,995$ $R^2 = 0,9693$	-2,508	2,079		
		Ni ²⁺	25,415	Фрейндлиха	$y = 0,5811x - 0,99$ $R^2 = 0,9786$	-2,084	1,918		
4.	А К3	Zn ²⁺	39,116	Ленгмюра	$y = 1,5734x + 3,056$ $R^2 = 0,9905$	-1,617	2,540		
		Ni ²⁺	32,224	Ленгмюра	$y = 1,7065x + 4,3291$ $R^2 = 0,9833$	-2,268	2,382		
5.	С К1	Zn ²⁺	20,324	Фрейндлиха	$y = 0,6097x - 1,1657$ $R^2 = 0,9773$	-1,586	1,388		
		Ni ²⁺	19,213	Фрейндлиха	$y = 0,6008x - 1,1604$ $R^2 = 0,9786$	-0,872	1,341		
6.	С К2	Zn ²⁺	26,529	Фрейндлиха	$y = 0,5853x - 0,9937$ $R^2 = 0,9772$	-2,164	1,898		
		Ni ²⁺	24,245	Фрейндлиха	$y = 0,5948x - 1,0168$ $R^2 = 0,9734$	-1,798	1,756		
7.	С К3	Zn ²⁺	37,107	Ленгмюра	$y = 1,7405x + 4,3802$ $R^2 = 0,9796$	-2,248	2,319		
		Ni ²⁺	32,487	Ленгмюра	$y = 2,0097x + 4,577$ $R^2 = 0,9742$	-2,005	2,199		
8.	Ф К1	Zn ²⁺	10,423	Темкина	$y = 0,0291x + 0,0779$ $R^2 = 0,9688$	-1,770	1,526		
		Ni ²⁺	11,110	Темкина	$y = 0,0351x + 0,0868$ $R^2 = 0,9698$	-0,578	1,375		
9.	Ф К2	Zn ²⁺	19,515	Фрейндлиха	$y = 0,5385x - 1,0828$ $R^2 = 0,9721$	-2,292	1,857		
		Ni ²⁺	15,018	Темкина	$y = 0,048x + 0,118$ $R^2 = 0,9581$	-1,013	1,591		
10.	Ф К3	Zn ²⁺	25,508	Ленгмюра	$y = 1,9849x + 6,2138$ $R^2 = 0,9747$	-2,780	2,271		
		Ni ²⁺	22,151	Ленгмюра	$y = 2,4022x + 5,5401$ $R^2 = 0,9801$	-2,035	2,136		

Таблица 3.25 – Результаты сравнения максимальной адсорбционной ёмкости НКА и МКА по ионам никеля и цинка с активированными углями

Адсорбент, обработанный растворами кислот	A _{max} , (мг/г)		Условия проведения исследований	Дозировка, (г/дм ³)	Литература
	Ni ²⁺	Zn ²⁺			
НКА	9,0	8,5		10	В данной работе
3 % p-p HNO ₃	32,2	39,1			
3 % p-p H ₂ SO ₄	32,5	37,1	T = 293 К, рН = 7, t = 180 мин		
3 % p-p H ₃ PO ₄	22,2	25,5			
Активированный уголь марки БАУ	22,9	21,5	T = 293 К, рН = 7, t = 180 мин	10	[143]
Активированный уголь, модифицированный мочевиной (производное от Пеннисетум Алопекуриды)	29,5	-	при комнатной температуре, рН = 7, t = 8 ч	0,6	[144]
Активированный уголь из миндальной шелухи	18,84	-	T = 293 К, рН = 5, t = 100 мин	5	[145]
Порошкообразный активированный уголь	2,29	-	при комнатной температуре, рН = 5, t = 18 ч	0,8	[146]
Активированный уголь из оболочек семян Пальмы дум	13,51	-	при комнатной температуре, рН = 7, t = 8 ч	10	[147]
Активированный уголь из скорлупы кокосовых орехов	-	6,86	T = 305 К, рН = 6, t = 120 мин	4	[148]
Активированный уголь из финиковых косточек	-	0,41	T = 293 К, рН = 7, t = 3 ч	4	[149]
Активированный уголь из оливковых косточек	-	34,97	T = 303 К, рН = 7, t = 24 ч	20	[150]

Таблица 3.26 – Результаты сравнения максимальной адсорбционной ёмкости НКА и МКА по никелю и цинку с другими сорбентами из отходов древесины

Адсорбент, обработанный растворами кислот	A _{max} , (мг/г)		Условия проведения исследований	Дозировка, (г/дм ³)	Литература
	Ni ²⁺	Zn ²⁺			
НКА	9,0	8,5	10	10	В данной работе
3 % р-р HNO ₃	32,2	39,1	T = 293 К, рН = 7, t = 180 мин		
3 % р-р H ₂ SO ₄	32,5	37,1			
3 % р-р H ₃ PO ₄	22,2	25,5			
Сосновая кора, обработанная 2,5М р-ром NaOH	23,7	-	T = 298 К, рН = 5,5, t = 180 мин	10	[151]
Сосновая кора, обработанная 1,0М р-ром HCl	15,29	-	T = 293К, рН = 7, t = 8 ч	8	[152]
Кора приморской сосны	30,15	33,25	при комнатной температуре, t = 200 мин	50	[153]
Кора цератонии стручковой	34,19	31,35	T = 303 К, рН = 5-6, t = 80 мин	5	[154]
Кора делоникса королевского	4,81	-	при комнатной температуре, рН = 5, t = 90 мин	5	[155]
Порошок листьев дерева Баэль	1,527	-	T = 303 К, рН = 6,2, t = 30 мин	20	[156]
Порошок листьев тикового дерева	18,1	-	T = 303 К, рН = 6, t = 120 мин	0,8	[157]
Биомасса листьев тикового дерева	-	16,42	T = 303 К, рН = 5, t = 180 мин	0,1	[158]
Дубовые опилки, обработанные 2,0М р-ром HCl	3,29	-	T = 293 К, рН = 8, t = 8 ч	30	[159]
Опилки Корейского кедра	-	19,75	T = 293 К, рН = 7, t = 6 ч	2	[160]
Опилки дерева Меранги	35,971	-	T = 303 К, рН = 6, t = 120 мин	5	[161]

По результатам определения элементного состава образцов СМ (таблица 3.23), установлено снижение содержания углерода (С), водорода (Н) и азота (N) в модифицированном образце. Наблюдается увеличение содержания кислорода (О) в МКА по сравнению с нативным образцом, что свидетельствует об увеличении количества кислородсодержащих гидрофильных групп в структуре СМ и, соответственно, увеличении адсорбционной ёмкости по ИТМ.

На рисунке 3.13 представлены ИК-спектры НКА и после обработки 3 %-ным раствором H_2SO_4 . Полученные ИК-спектры в целом схожи, однако наблюдается изменение интенсивности полос поглощения, соответствующих различным функциональным группировкам. Данное обстоятельство связано с экстракцией в модифицирующий раствор низкомолекулярных фрагментов биополимеров. Последние образуются в результате гидролиза биополимеров, входящих в состав коры под действием малоконцентрированного (3 %) раствора серной кислоты.

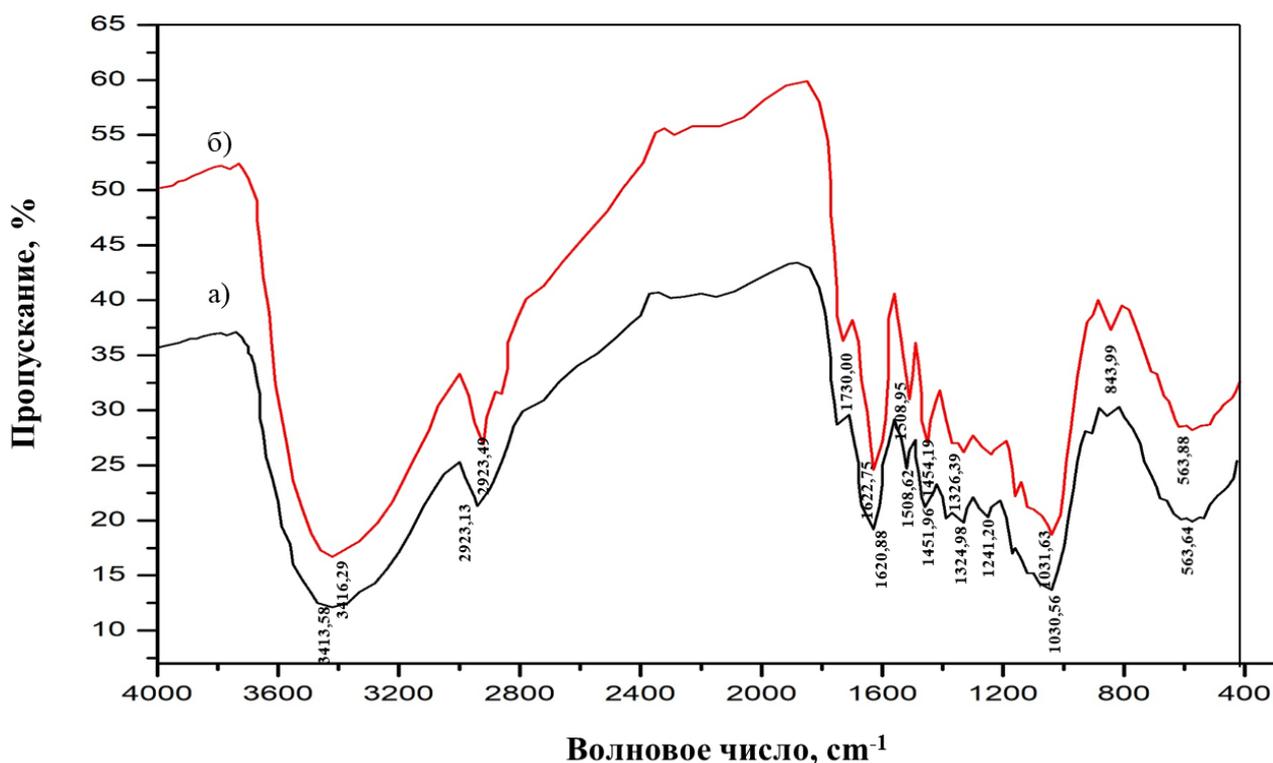
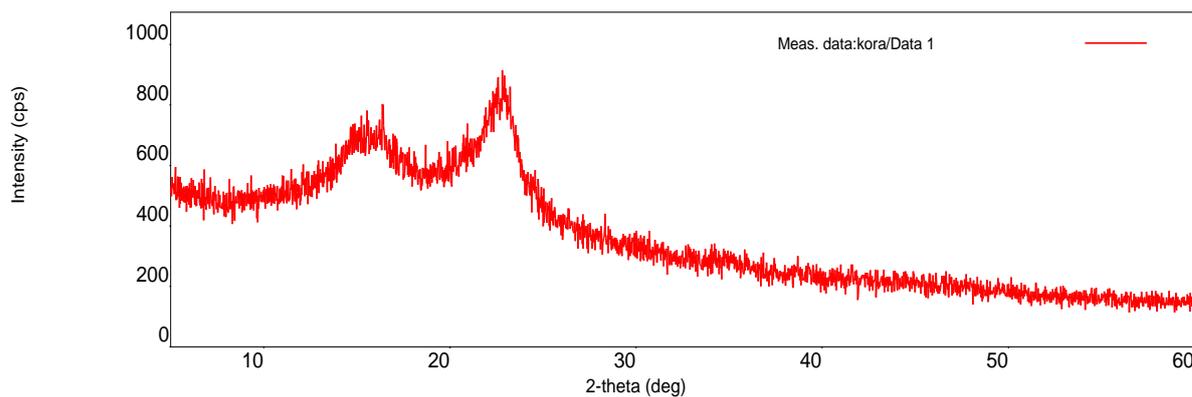


Рисунок 3.13 – ИК-спектры коры акации ушковидной:
а) нативный материал; б) после обработки 3 %-ным раствором H_2SO_4

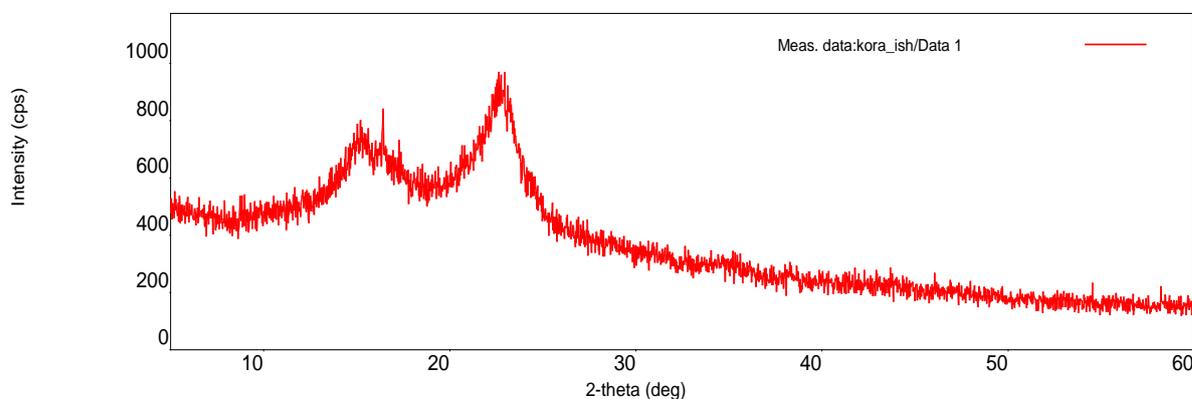
Извлечение аморфных низкомолекулярных фрагментов биополимеров из состава коры под воздействием малоконцентрированного раствора H_2SO_4 способствует упорядочиванию структуры матрицы. Данное обстоятельство подтверждается

дифрактограммами НКА и МКА. По данным дифрактограмм, приведенных на рисунке 3.14, установлено, что рентгеновский дифракционный спектр НКА содержит основные пики при $2\theta = 16,0^\circ$ и $22,91^\circ$, а рентгеновский дифракционный спектр МКА содержит пики при $2\theta = 15,35^\circ$ и $22,75^\circ$. Дифрактограммы НКА и МКА имеют характерный вид для дифрактограмм целлюлозы; хорошо выделенные галообразные отражения свидетельствуют об аморфной структуре образцов СМ.

Данное обстоятельство объясняется частичным гидролизом и экстракцией низкомолекулярных биополимеров из матрицы СМ в кислотосодержащий раствор, что подтверждается изменением картины ИК-спектров нативного и кислотообработанного образцов коры акации. Вымывание биополимеров способствует увеличению порового пространства. Подтверждением этому служат значения степени кристалличности НКА и МКА. У НКА степень кристалличности составляет $\gamma = 0,13$, а у коры, обработанной 3 %-ным раствором H_2SO_4 , значение $\gamma = 0,09$.



а)



б)

Рисунок 3.14 – Дифракционные спектры коры акации ушковидной:
а) нативный материал; б) после обработки 3 %-ным раствором H_2SO_4

Снижение степени кристалличности МКА связано с разрушением межмолекулярных связей в структуре последних во время гидролиза. Малоцентрированный раствор серной кислоты гидролизует аморфные полисахариды, входящие в состав матрицы и целлюлозы, что приводит к уменьшению кристалличности образца и уменьшению интенсивности полимеризации [162]. В результате экстракции низкомолекулярных фрагментов биополимеров, образующихся в процессе гидролиза, из состава коры *Acacia auriculiformis* образуется более пористая поверхность, что приводит к увеличению её площади (рисунок 3.15).

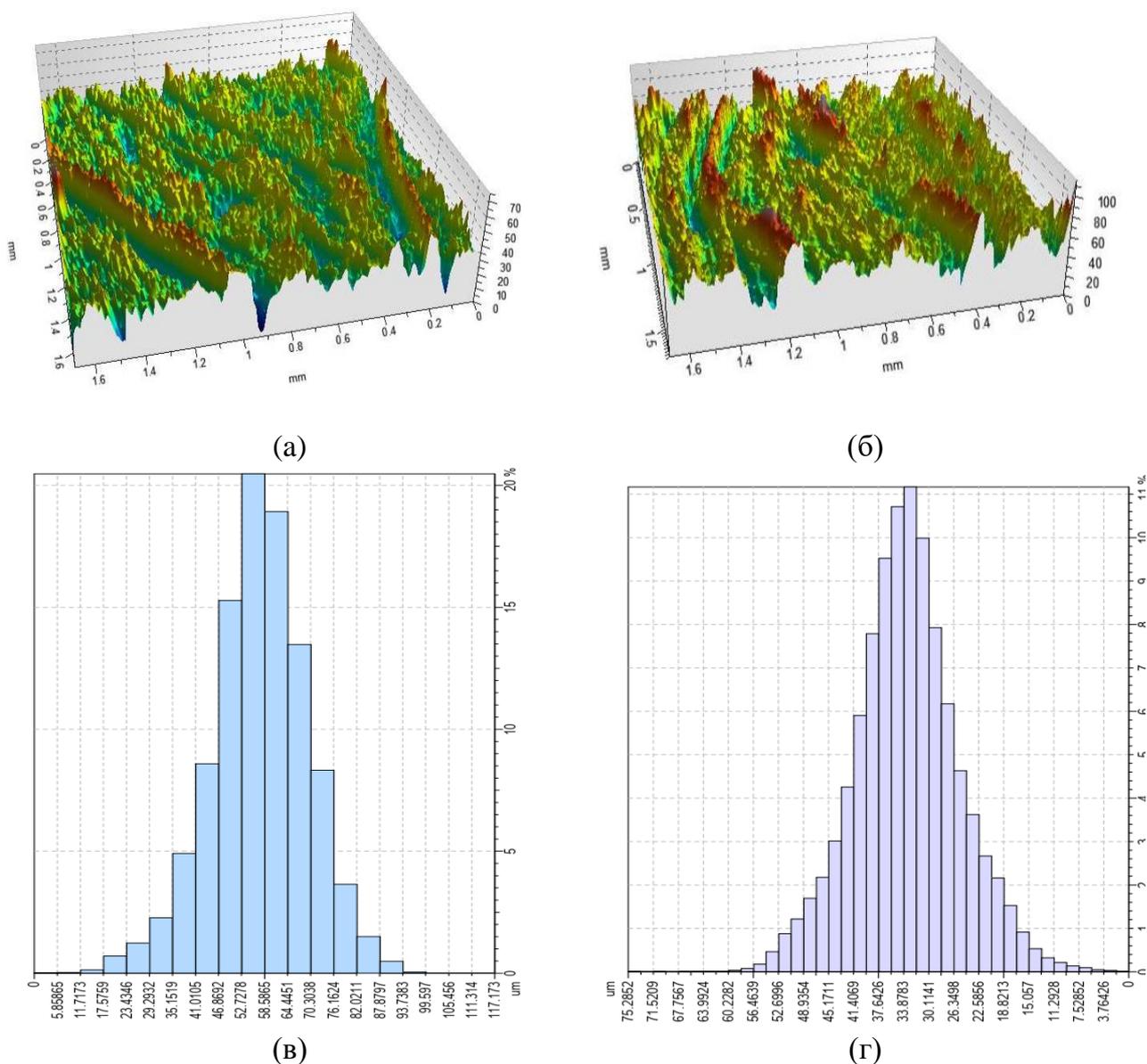


Рисунок 3.15 – Изображения поверхности коры акации ушковидной (а, б) и гистограммы распределения высоты выступов (в, г): а) НКА; б) модифицированного 3 %-ным раствором серной кислоты

Данное обстоятельство подтверждается путем измерения суммарной площади поверхности образцов НКА и МКА. С использованием метода адсорбции азота при низкой температуре было показано, что площадь поверхности НКА с размерами менее 0,5 мкм составляет 0,436 м²/г, а после обработки 3 %-ным раствором серной кислоты площадь поверхности увеличивается до 0,770 м²/г. То есть, кислотная модификация увеличивает площадь поверхности коры примерно в 1,77 раза. Кроме того, следует отметить, что с увеличением концентрации раствора серной кислоты, применяемого для обработки НКА, площадь модификатов также увеличивается. Так, для образца СМ, обработанного 1 %-ным раствором H₂SO₄, площадь поверхности коры составила 0,566 м²/г, 2 %-ным раствором – 0,693 м²/г [163].

Таким образом, по результатам исследований, изложенных в настоящей главе, сделаны следующие выводы:

1. построены изотермы адсорбции ионов Zn²⁺ и Ni²⁺ НКА. Определено, что изотермы адсорбции ионов Zn²⁺ и Ni²⁺ НКА наиболее точно описываются моделью Темкина. Определена максимальная адсорбционная ёмкость (A_{max}) НКА по ионам цинка и никеля, которая составила 8,5 и 9,0 мг/г, соответственно. Выявлено, что кинетическое уравнение псевдо-второго порядка достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными;
2. процесс адсорбции ионов цинка и никеля нативной корой *Acacia auriculiformis* является физическим (E = 0 – 2,5 кДж/моль) саморазвивающимся процессом ($\Delta G^0 < 0$) в исследованном интервале температур (293 – 313 К). Вычисленные значения $\Delta H^0 > 0$ и $\Delta S^0 > 0$ свидетельствуют, что процесс адсорбции является эндотермическим и самопроизвольным;
3. проведена модификация НКА малоцентрированными растворами HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄. Установлено, что обработка НКА различными малоцентрированными (1, 2 и 3 % по массе) растворами минеральных кислот приводит к увеличению сорбционных показателей по ионам Zn²⁺ и Ni²⁺. Найдено, что с увеличением концентрации кислот в растворе для модификации НКА, максимальная сорбционная ёмкость (A_{max}) по ионам Zn²⁺ и Ni²⁺ повышается. Определено, что наибольшая сорбционная ёмкость по ионам Zn²⁺ и Ni²⁺ достигается при обработке НКА 3 %-ным раствором H₂SO₄;
4. построены изотермы адсорбции ионов Zn²⁺ и Ni²⁺ МКА и обработаны с использованием 4 моделей: Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича. Определено, что

в зависимости от адсорбируемых ионов, концентрации раствора и вида кислоты, изотермы адсорбции ионов цинка и никеля описываются различными моделями. В случае адсорбции исследуемых ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} НКА, обработанной 3 %-ным раствором H_2SO_4 , изотермы адсорбции наиболее точно описываются моделью Ленгмюра;

5. определены термодинамические параметры процесса адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} НКА и МКА. Вычисленные значения энергий активации адсорбции (E_a) меньше 8 кДж/моль свидетельствуют о протекании физической адсорбции. Отрицательные значения энергий Гиббса (ΔG^0) в пределах от -3 до 0 кДж/моль указывают на самопроизвольное протекание физической адсорбции во всех случаях, а лимитирующей стадией процесса всех процессов является смешанная диффузия;

6. показано, что обработка НКА 3 %-ным раствором H_2SO_4 способствует увеличению шероховатости поверхности и, соответственно, увеличению площади поверхности коры с 0,436 до 0,770 м²/г и снижению кристалличности, что способствует увеличению порового пространства модифицированного СМ.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ НАТИВНЫМИ И МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ЛИСТЬЯМИ АКАЦИИ УШКОВИДНОЙ (*Acacia auriculiformis*)

4.1 Исследование основных характеристик нативных листьев акации ушковидной

Как и кора акации, листья являются компонентами древесной биомассы и побочным продуктом целлюлозно-бумажного комплекса. Листья деревьев интенсивно изучаются для использования в качестве биосорбентов в процессах удаления ИТМ из СВ.

Листья акации ушковидной были собраны на плантациях Вьетнамской бумажной корпорации. Высушенные листья акации для удаления пыли и прилипшей грязи промывались дистиллированной водой. В дальнейшем образцы листьев акации сушились при 80 °С до достижения постоянного веса (24 часа), затем измельчались и хранились в герметичном контейнере. Основные характеристики измельченных нативных образцов листьев акации (НЛА), используемых в данной диссертации, определенные по методикам [122-125], а также их фракционный состав, представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Основные характеристики нативных листьев *Acacia auriculiformis*

№	Показатель	Единица	Значение
1.	Влажность (ρ)	%	7,23
2.	Насыпная плотность (ρ_n)	г/см ³	0,135
3.	Зольность (А, % - по массе)	%	0,01
4.	Плавуемость (f, % – по объёму)	%	25
5.	Размер фрагмента (d)		
	d > 2 мм	%	1,33
	d = 0,5-2 мм	%	56,25
	d = 0,25-0,5 мм	%	33,48
	d = 0,1-0,25 мм	%	7,45
	d < 1 мм	%	1,49

4.2 Влияние концентрации минеральных кислот на адсорбционную способность листьев *Acacia auriculiformis* по ионам цинка и никеля

В предыдущей главе показано, что наибольшая сорбционная ёмкость коры *Acacia auriculiformis* достигалась при обработке ее 3 %-ным раствором серной кислоты. В этой связи листья *Acacia auriculiformis* также обрабатывались 3 %-ным раствором серной кислоты по методике, приведенной в главе 2.4 настоящей диссертации. В дальнейшем определялась эффективность удаления ионов цинка и никеля листьями и корой *Acacia auriculiformis*, обработанных 3 %-ным раствором серной кислоты при температуре 20 °С. Время модификации листьев составило, согласно приведенной методики, 5 ч (глава 2.4).

Полученные результаты приведены на рисунке 4.1.

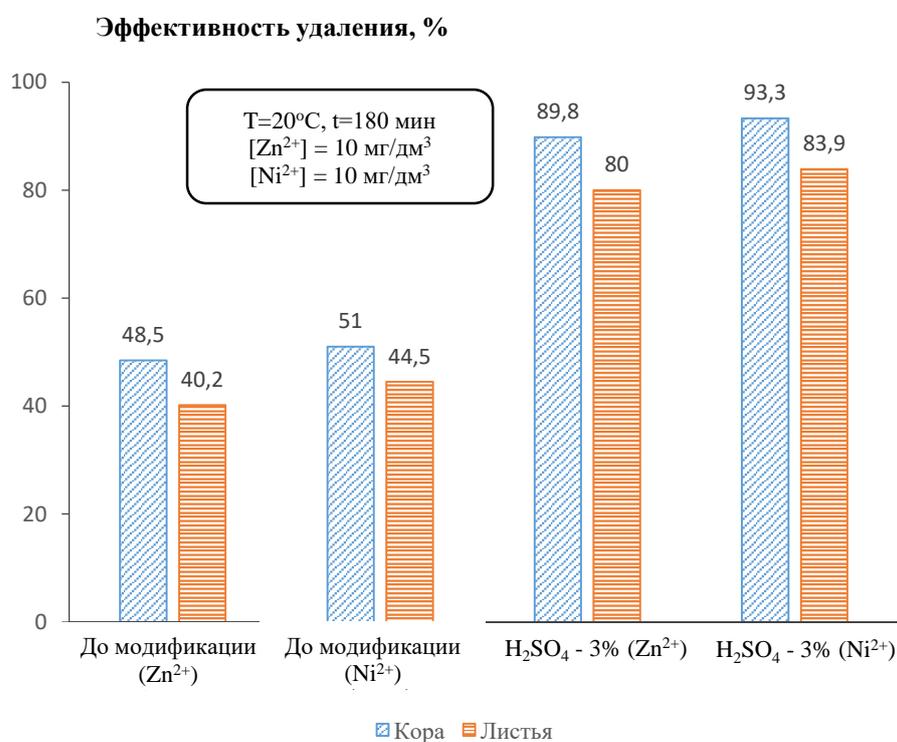


Рисунок 4.1 – Эффективность удаления ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} нативными и кислотообработанными образцами коры и листьев акации ушковидной (начальная концентрация ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} – 10 мг/дм³, pH = 7, времени контакта – 180 мин, температура – 20 °С)

Результаты, представленные на рисунке 4.1, показали, что эффективность удаления ионов цинка и никеля НЛА и модифицированными листьями акации (МЛА) была ниже, по сравнению с образцами коры.

4.3 Физико-химические характеристики нативных и модифицированных 3%-ным раствором серной кислоты листьев *Acacia auriculiformis*

Результаты элементного состава НЛА и МЛА представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Элементный состав НЛА и МЛА

Наименование образца листьев <i>Acacia auriculiformis</i>	Содержание элемента, %			
	С	Н	N	О и другие элементы
Нативная листья <i>Acacia auriculiformis</i>	46,39	6,52	0,78	46,31
Листья <i>Acacia auriculiformis</i> , обработанные 3% р-ром H ₂ SO ₄	45,59	6,12	0,77	47,52

Результаты определения элементного состава образцов СМ, представленные в таблице 4.2, показывают незначительное снижение массовой доли углерода (С,%), водорода (Н,%) и азота (N,%) в модифицированных раствором H₂SO₄ образцах листьев акации по сравнению с нативным образцом. Одновременно наблюдается увеличение содержания кислорода (О,%) в МЛА, что указывает на увеличение количества гидрофильных групп в структуре СМ и, соответственно, на повышение адсорбционной ёмкости по ИТМ [164].

Косвенное свидетельство повышенной гидрофильности МЛА представлено значениями краевого угла смачивания поверхности листьев акации каплей дистиллированной воды (рисунок 4.2). По данным на рисунке 4.2, обработка НЛА 3 %-ным раствором H₂SO₄ приводит к снижению краевого угла смачивания с 70,5 до 60,0 °.

ИК-спектры НЛА и после обработки малоконцентрированным раствором серной кислоты приведены на рисунке 4.3. Как следует из ИК-спектров, у модифицированного кислотой образца листьев акации наблюдается увеличение интенсивности пиков с характерным волновым числом для группы -ОН (3139 см⁻¹) и карбонильной (1719 см⁻¹) групп. Изменение ИК-спектра кислотообработанных образцов листьев акации в сравнении с нативной листвой свидетельствует об экстракции низкомолекулярных фрагментов биополимеров, входящих в состав матрицы [165].

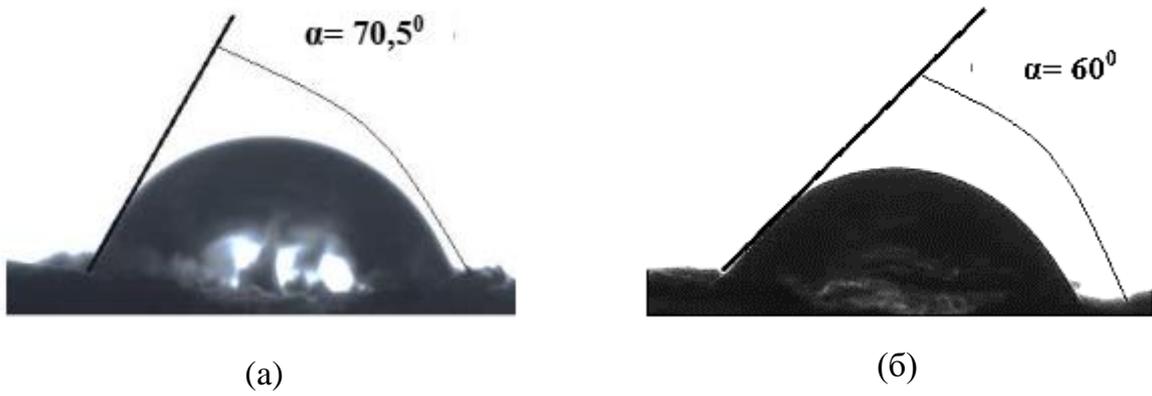


Рисунок 4.2 – Значения краевого угла смачивания каплей дистиллированной воды поверхности: а) нативной листы *Acacia auriculiformis*; б) листы, подвергнутой воздействию 3 %-ного раствора H_2SO_4

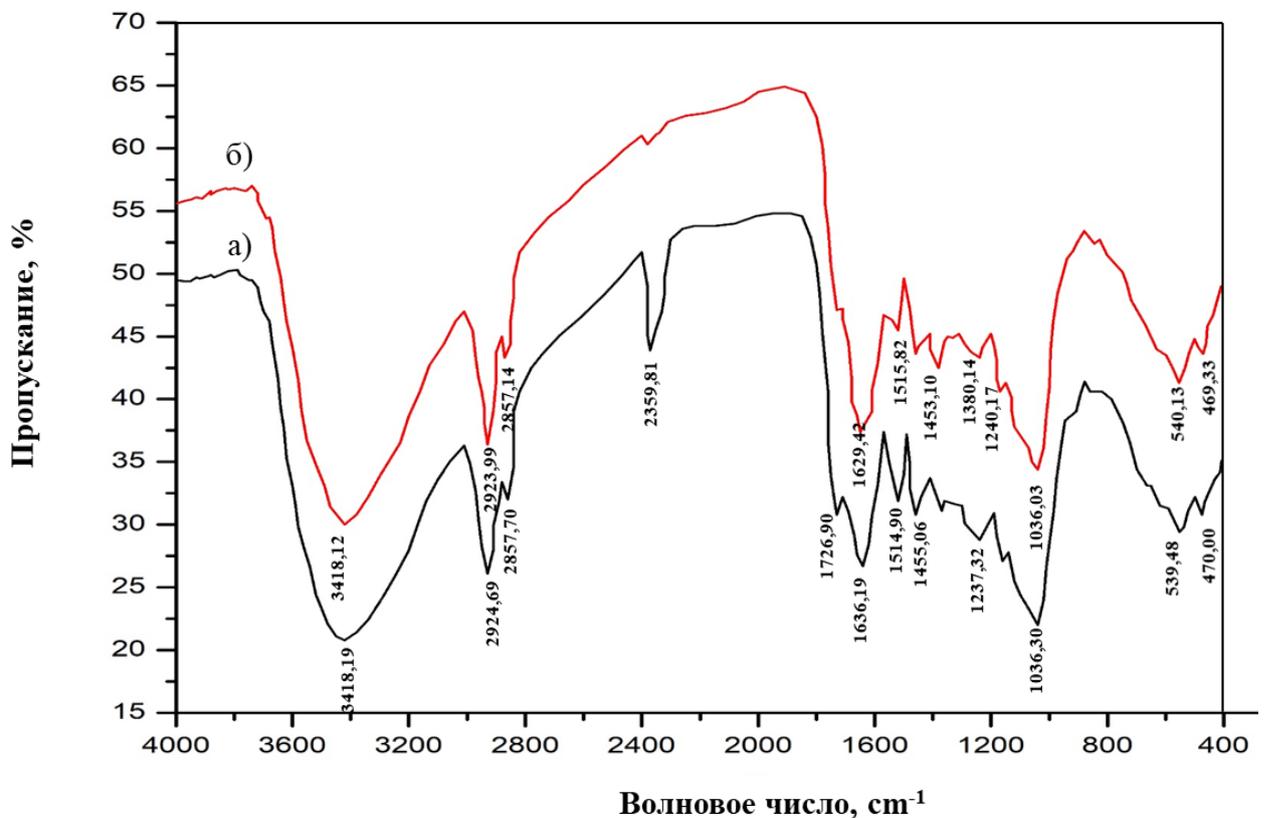
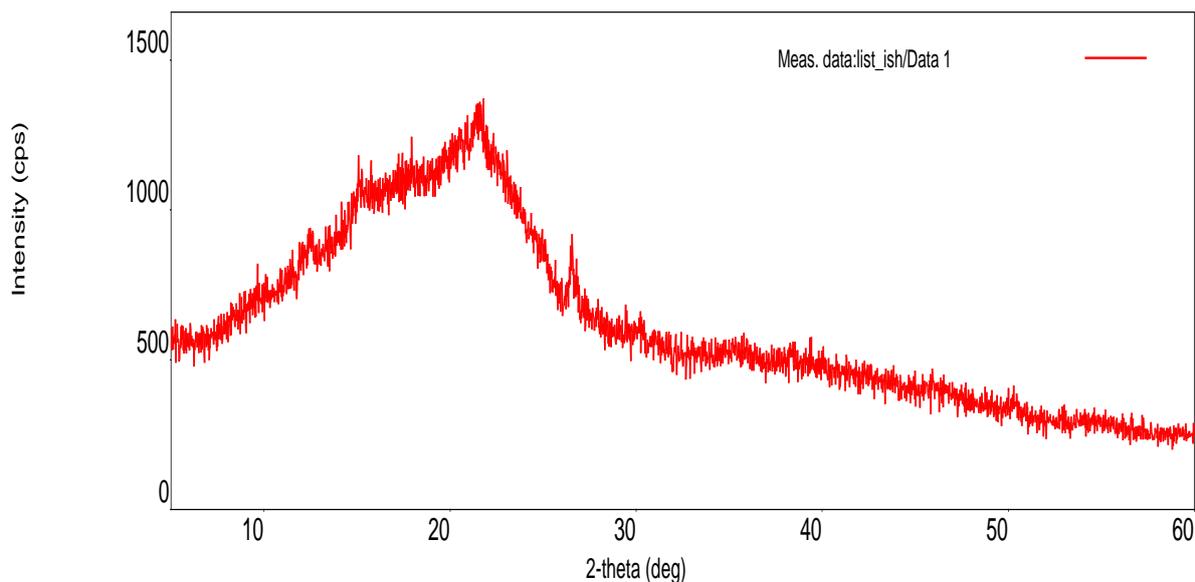


Рисунок 4.3 – ИК-спектры листьев акации ушковидной:
а) нативный материал; б) после обработки 3 %-ным раствором H_2SO_4

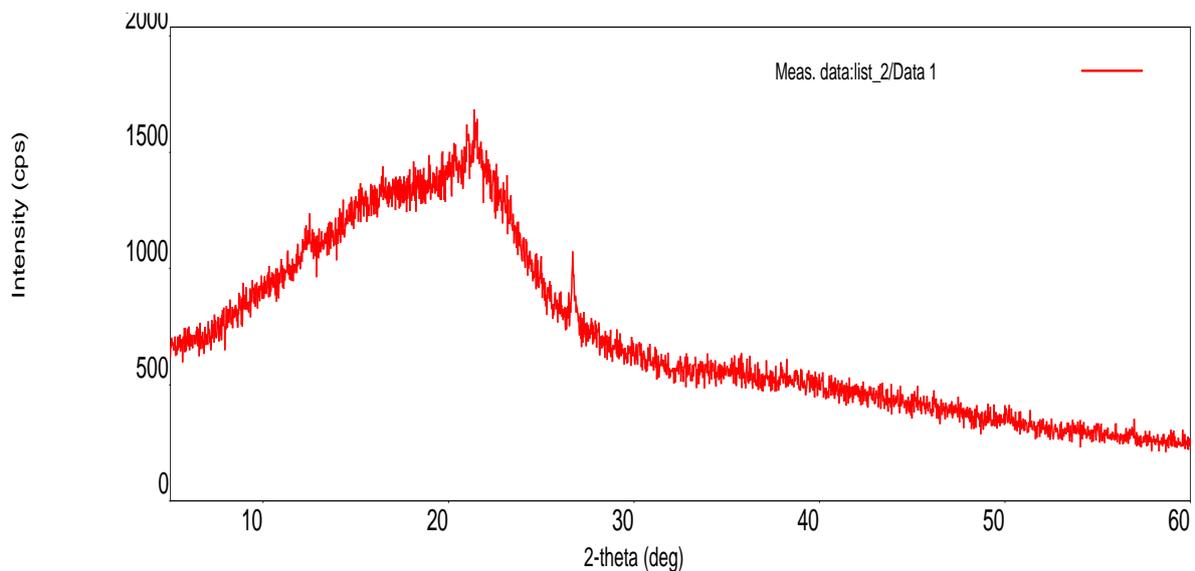
Из результатов дифракционного анализа, представленного на рисунке 4.4, установлено, что рентгеновские дифракционные спектры образцов нативных и кислотомодифицированных листьев акации содержат основные пики при $2\theta = 21,54^\circ$ и $26,55^\circ$. Сравнение дифрактограмм, изображенных на рисунке 4.4, НЛА и МЛА показало, что они имеют вид, типичный для дифрактограмм целлюлозы; хорошо

выделенные галообразные отражения выявляют аморфную структуру образцов листьев. Некоторое сужение дифракционных отражений МЛА в сравнении с нативными образцами свидетельствует об увеличении размеров кристаллизованных участков в матрице СМ.

Определено, что НЛА имеют степень кристалличности $\gamma = 0,25$. После обработки малоконцентрированным раствором H_2SO_4 значение данного параметра составило $\gamma = 0,28$.



(a)



(б)

Рисунок 4.4 – Дифракционные спектры листьев акации ушковидной: а) нативный материал; б) после обработки 3 %-ным раствором H_2SO_4

4.4 Исследование процессов адсорбции ионов цинка и никеля нативными и модифицированными листьями *Acacia auriculiformis* в статических условиях

4.4.1 Построение изотерм процесса адсорбции ионов цинка и никеля нативными и модифицированными листьями *Acacia auriculiformis*

Изотермы адсорбции ионов цинка и никеля НЛА (рисунок 4.5) относятся к изотермам I типа согласно классификации IUPAC и описывают мономолекулярную адсорбцию ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} на поверхности СМ. По изотермам адсорбции, представленным на рисунке 4.5, видно, что НЛА обладают несколько большей максимальной сорбционной ёмкостью по ионам цинка (~ 9,5 мг/г) в сравнении с таковым показателем по ионам никеля (~ 8,0 мг/г). Максимальная адсорбционная ёмкость по ионам Zn^{2+} и Ni^{2+} листьев акации, модифицированных 3%-ным раствором H_2SO_4 , составила 30,5 мг/г и 26,5 мг/г, соответственно.

Для определения механизма процесса адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} НЛА и после обработки 3%-ным раствором H_2SO_4 , полученные изотермы обрабатывались с помощью моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радущкевича и Тёмкина.

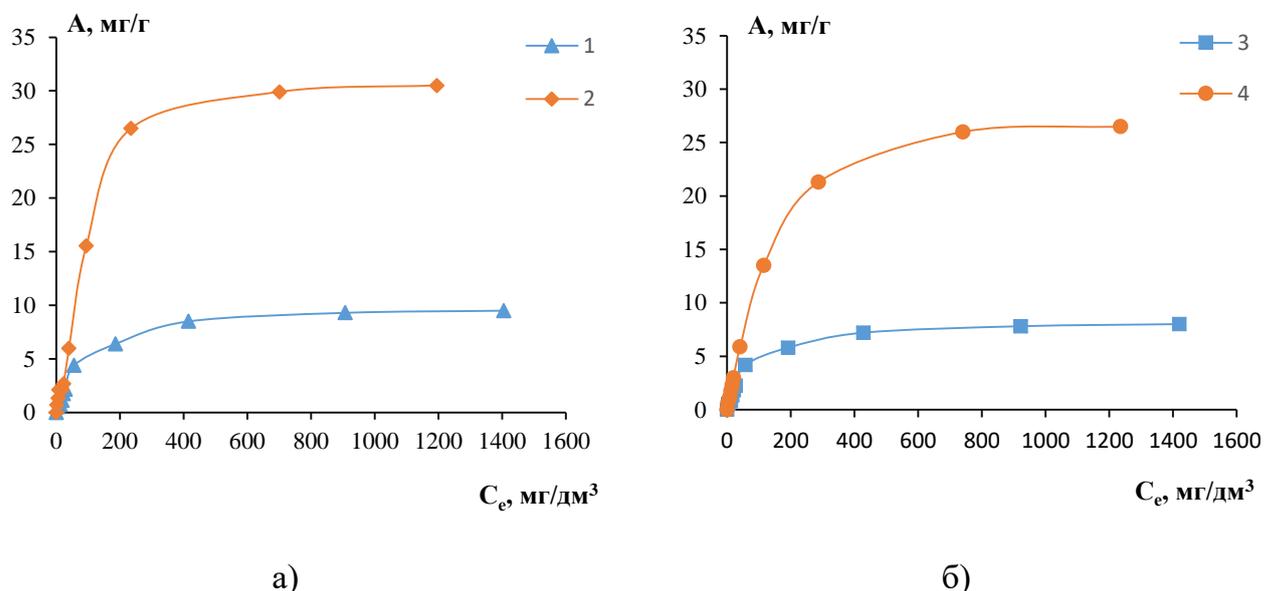


Рисунок 4.5 – Изотермы адсорбции ионов: ионов Zn^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) листьями акации: 1,3) нативный материал; 2,4) после обработки 3%-ным раствором H_2SO_4

Результаты обработки изотерм адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} биомассой листьев *Acacia auriculiformis* в рамках вышеперечисленных моделей представлены на рисунках 4.6 – 4.9.

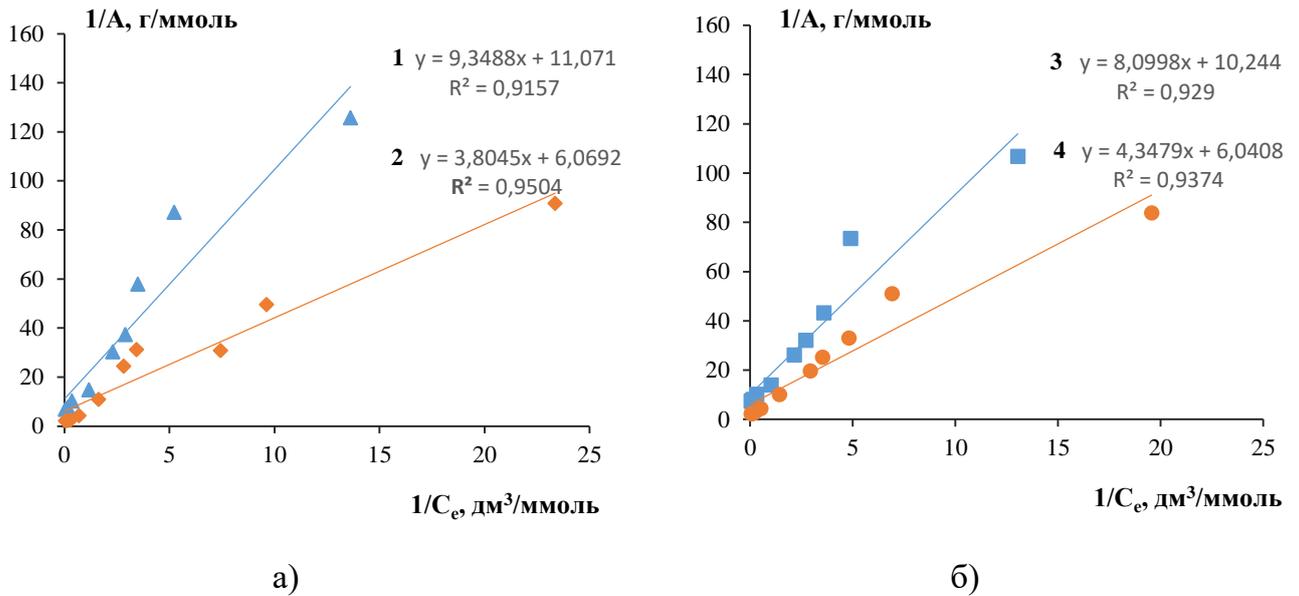


Рисунок 4.6 – Изотерма сорбции Ленгмюра: ионов Zn^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) листьями: 1,3) нативный материал; 2,4) после обработки 3%-ным раствором H_2SO_4

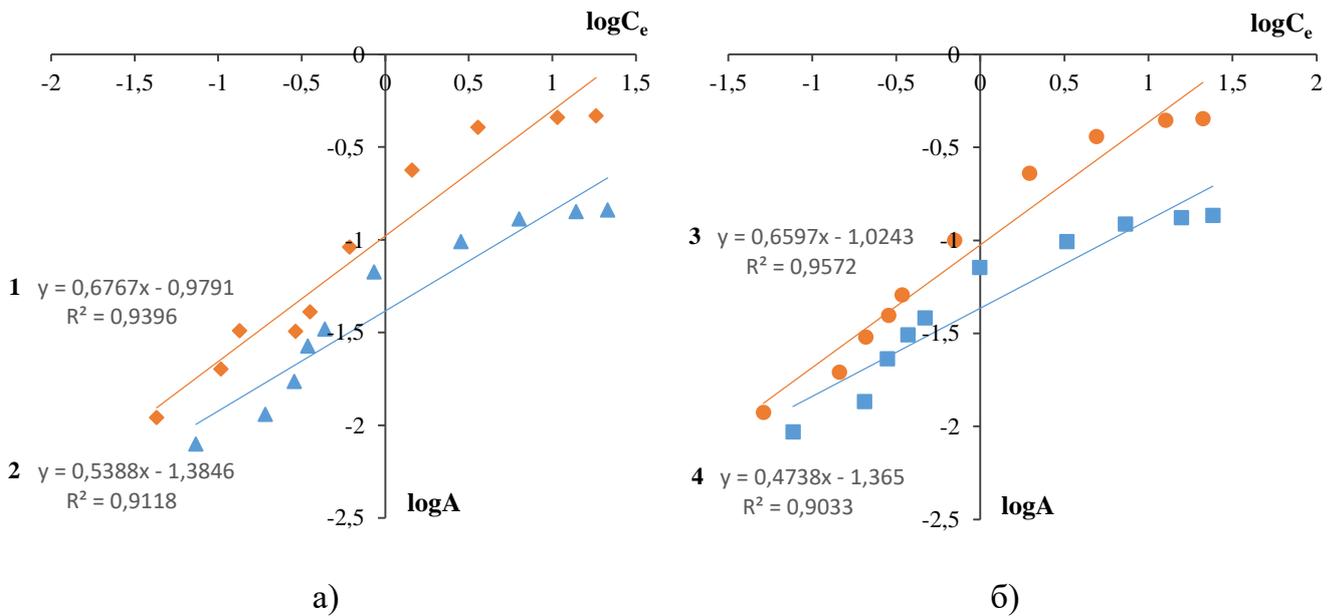


Рисунок 4.7 – Изотерма сорбции Фрейндлиха: ионов Zn^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) листьями акации: 1,3) нативный материал; 2,4) после обработки 3%-ным раствором H_2SO_4

Модель мономолекулярной адсорбции Ленгмюра часто используется для описания монослойной адсорбции на однородных адсорбционных поверхностях, при которых все активные центры обладают равной энергией и энтальпией. Модель Фрейндлиха используется для описания адсорбции на гетерогенном слое СМ с неопределенным количеством активных центров связывания. Модель Дубинина-Радускевича является более общей, чем модель Ленгмюра, так как она не предполагает гомогенности поверхности или постоянства адсорбционного потенциала. Модель Темкина описывает

адсорбцию, происходящую на неоднородной поверхности с равномерным распределением адсорбционных центров по энергиям адсорбции.

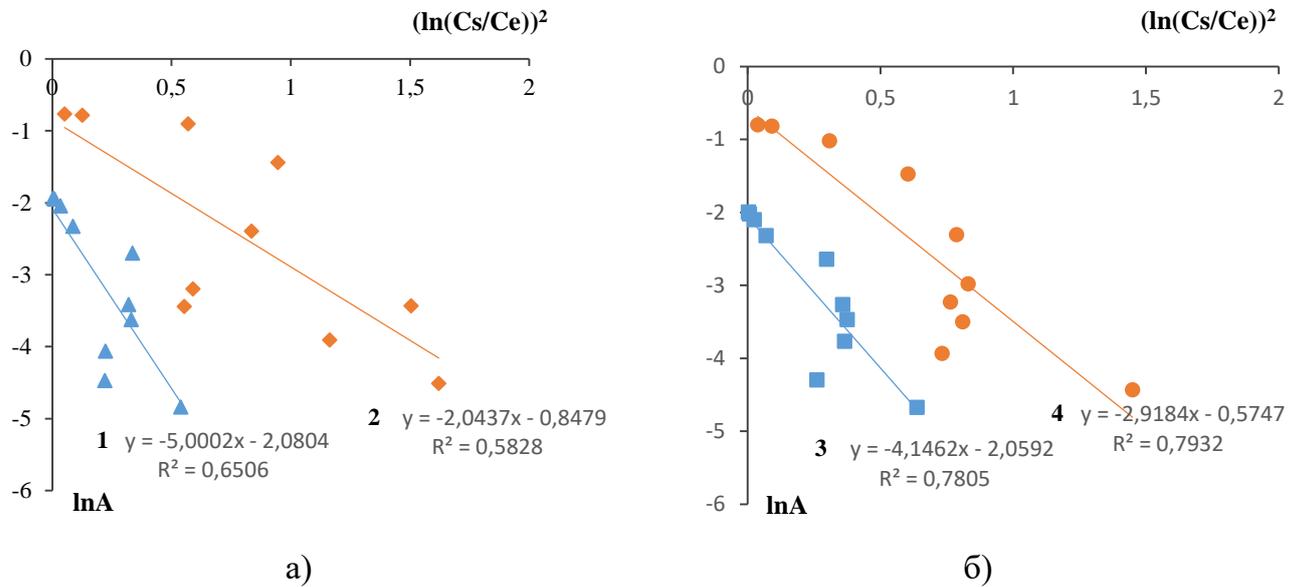


Рисунок 4.8 – Изотерма сорбции Дубинина-Радужкевича: ионов Zn²⁺ (а) и Ni²⁺ (б) листьями акации ушковидной: 1,3) нативный материал; 2,4) после обработки 3 %-ным раствором H₂SO₄

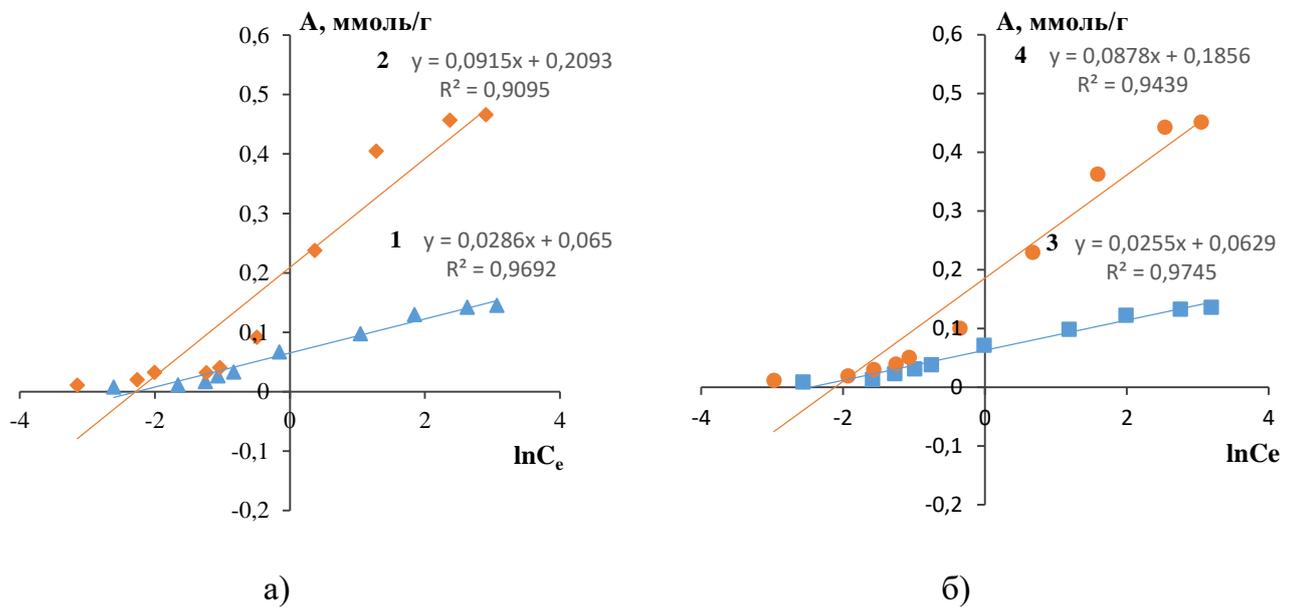


Рисунок 4.9 – Изотерма сорбции Темкина: ионов Zn²⁺ (а) и Ni²⁺ (б) листьями акации ушковидной: 1,3) нативный материал; 2,4) после обработки 3 %-ным раствором H₂SO₄

Обобщенные данные по полученным уравнениям регрессий и коэффициентам аппроксимации приведены в таблице 4.3. Как следует из приведенных в таблице 4.3 данных, процесс адсорбции ионов цинка и никеля НЛА лучше всего описывается моделью Темкина [166].

Таблица 4.3 – Уравнения регрессии и значения коэффициентов аппроксимации изотерм адсорбции ионов цинка и никеля нативными и модифицированными 3%-ным раствором серной кислоты листьями *Acacia auriculiformis*

Модели адсорбции	Ионы	
	Zn ²⁺	Ni ²⁺
Нативные листья акации		
Ленгмюра	$y = 9,3488x + 11,071$	$y = 8,0998x + 10,244$
	$R^2 = 0,9157$	$R^2 = 0,929$
Фрейндлиха	$y = 0,5388x - 1,3846$	$y = 0,4738x - 1,365$
	$R^2 = 0,9118$	$R^2 = 0,9033$
Дубинина-Радушкевича	$y = -5,0002x - 2,0804$	$y = -4,1462x - 2,0592$
	$R^2 = 0,6506$	$R^2 = 0,7805$
Темкина	$y = 0,0286x + 0,065$	$y = 0,0255x + 0,0629$
	$R^2 = 0,9692$	$R^2 = 0,9745$
Листья акации, обработанные 3%-ным р-ром H₂SO₄		
Ленгмюра	$y = 3,8045x + 6,0692$	$y = 4,3479x + 6,0408$
	$R^2 = 0,9504$	$R^2 = 0,9374$
Фрейндлиха	$y = 0,6767x - 0,9791$	$y = 0,6597x - 1,0243$
	$R^2 = 0,9396$	$R^2 = 0,9572$
Дубинина-Радушкевича	$y = -2,0437x - 0,8479$	$y = -2,9184x - 0,5747$
	$R^2 = 0,5828$	$R^2 = 0,7932$
Темкина	$y = 0,0915x + 0,2093$	$y = 0,0878x + 0,1856$
	$R^2 = 0,9095$	$R^2 = 0,9439$

После обработки исследуемого СМ малоконцентрированным 3%-ным р-ром H₂SO₄, изотерма адсорбции ионов цинка наиболее точно описывается моделью Ленгмюра, ионов никеля – моделью Фрейндлиха.

4.4.2 Исследование термодинамики процессов адсорбции ионов цинка и никеля нативными и модифицированными листьями *Acacia auriculiformis*

График зависимости $\ln K_L$ от $1/T$ (рисунок 4.10) представляет собой прямую линию, по которой значения ΔH^0 и ΔS^0 рассчитывались по тангенсу угла наклона в точке пересечения с осью ординат.

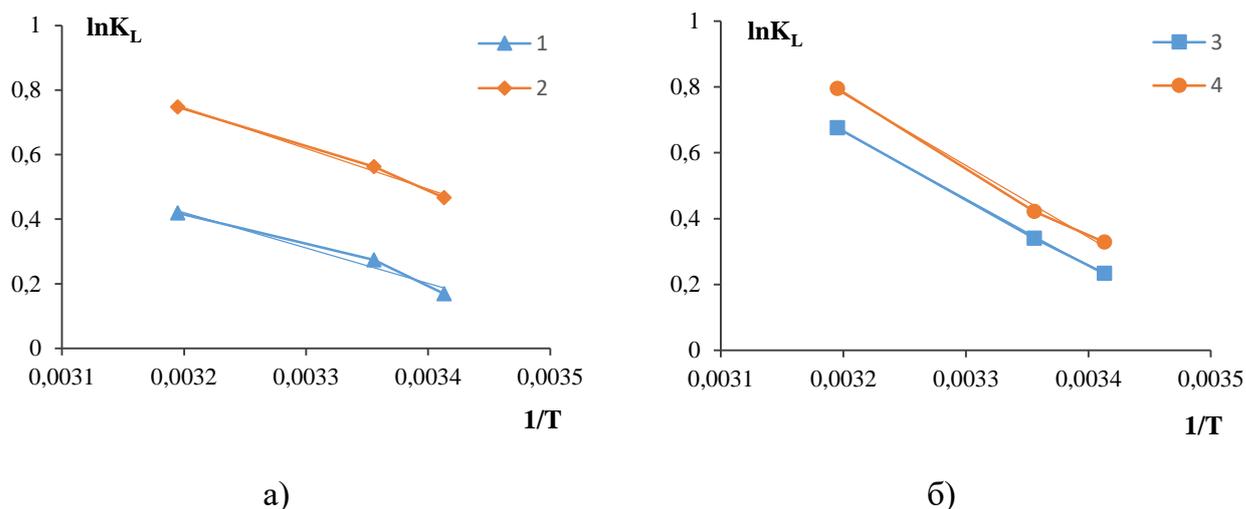


Рисунок 4.10 – График зависимости $\ln K_L$ и $1/T$ от адсорбции ионов Zn^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) листьями акации ушковидной: 1,3) нативный материал; 2,4) после обработки 3%-ным раствором H_2SO_4

Таблица 4.4 – Термодинамические параметры процесса адсорбции ионов цинка и никеля НЛА и МЛА

Ионы	T, К	K_L , дм ³ /моль	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/моль·К	E_a , кДж/моль
Нативные листья акации						
Zn^{2+}	293	1,184	-0,412	9,108	32,94	1,089
	298	1,345	-0,734			1,276
	313	1,521	-1,091			1,468
Ni^{2+}	293	1,264	-0,572	16,93	59,7	1,196
	298	1,405	-0,842			1,506
	313	1,965	-1,758			1,968
Листья акации, обработанные 3%-ным р-ром H_2SO_4						
Zn^{2+}	293	1,595	-1,137	10,458	39,66	1,704
	298	1,755	-1,362			2,124
	313	2,112	-1,881			2,553
Ni^{2+}	293	1,389	-0,801	18,118	64,45	1,426
	298	1,525	-1,526			1,850
	313	2,215	-2,013			2,262

Значения вычисленных термодинамических параметров процесса приведены в таблице 4.4, из которых видно, что процесс адсорбции ионов цинка и никеля НЛА

является саморазвивающимся процессом ($\Delta G^0 < 0$) в исследованном интервале температур. Также отрицательные значения энергии Гиббса ΔG^0 в пределах от -2 до 0 кДж/моль свидетельствуют о самопроизвольном протекании физической адсорбции во всех случаях [167].

Значения энтальпии $\Delta H^0 > 0$ показывают, что процесс адсорбции является эндотермическим. Значения энтропии $\Delta S^0 > 0$ свидетельствуют о том, что процесс является хаотичным и увеличивается при адсорбции ионов цинка и никеля на МЛА. Значения энергий активации адсорбции (E_a) менее 2 кДж/моль также свидетельствуют о протекании физической адсорбции. Другие константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха приведены в таблице 4.5.

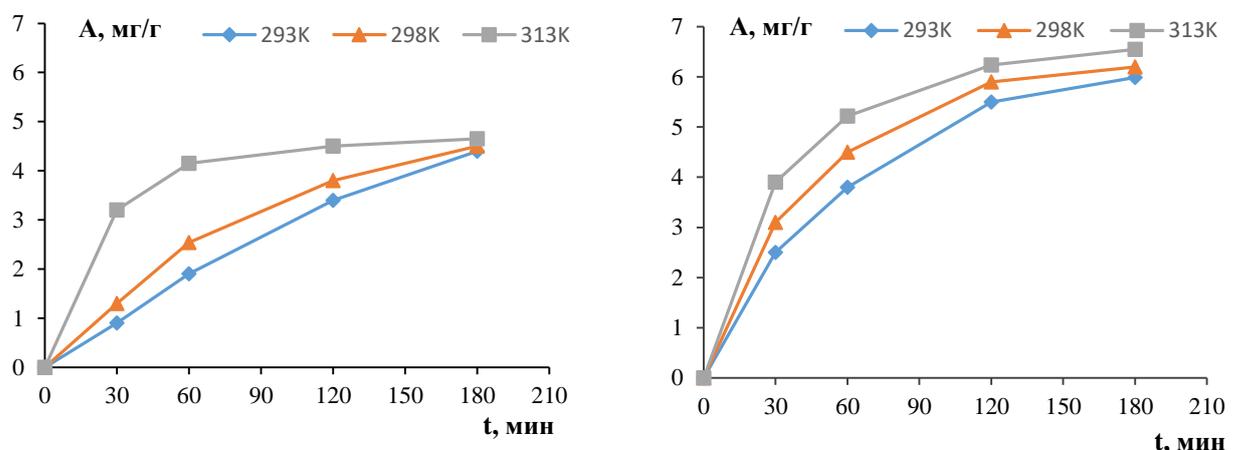
Таблица 4.5 – Константы процессов адсорбции ионов цинка и никеля НЛА и МЛА

Ионы	Параметры модели Ленгмюра		Параметры модели Фрейндлиха	
	A_{max} , мг/г	K_L	K_F	n
Нативные листья				
Zn^{2+}	5,886	1,184	0,041	0,539
Ni^{2+}	5,753	1,265	0,043	0,474
Листья, обработанные 3%-ным р-ром H_2SO_4				
Zn^{2+}	10,725	1,595	0,105	0,677
Ni^{2+}	9,685	1,389	0,094	0,660

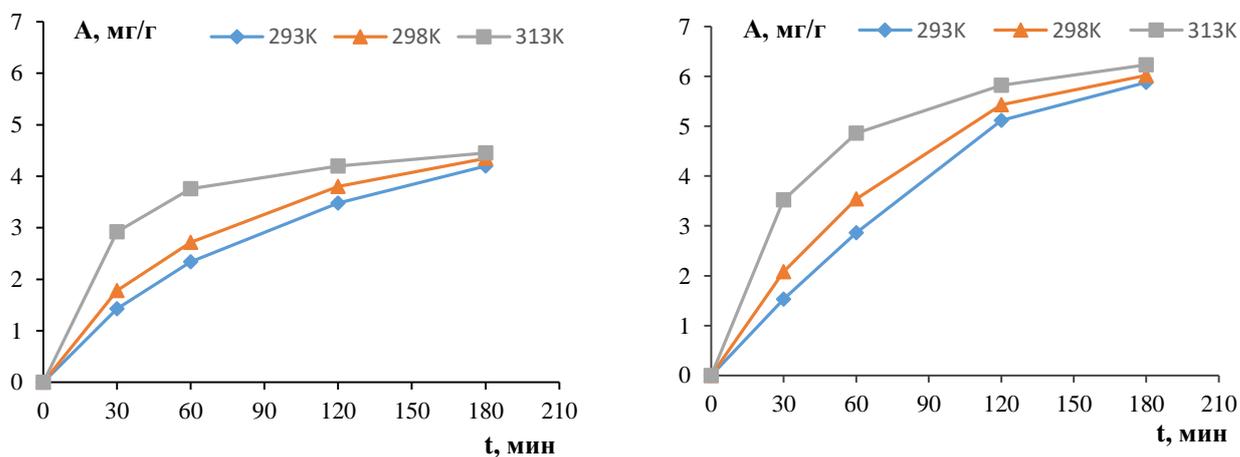
Константа сорбционного равновесия (K_L), характеризующая интенсивность сорбции, определяется из уравнения Ленгмюра. Значения $K_L > 1$ означают преобладание в системе продуктов прямого процесса. Данное обстоятельство означает то, что процесс адсорбции становится более предпочтительным [168]. Коэффициент n , определяемый из уравнения Фрейндлиха, характеризует интенсивность адсорбционного процесса и распределения активных центров. Значения коэффициентов $n < 1$ свидетельствуют о том, что энергия связей возрастает по мере заполнения поверхности листьев акации исследуемыми ИТМ [169].

4.4.3 Кинетика процесса адсорбции ионов цинка и никеля нативными и модифицированными листьями *Acacia auriculiformis*

Для определения лимитирующей стадии процесса получены кинетические зависимости процессов адсорбции ионов цинка и никеля листьями *Acacia auriculiformis*. Адсорбцию проводили на модельных растворах, которые содержали ионы цинка и никеля при концентрации 100 мг/дм^3 и времени сорбции 180 мин при температурах 293, 298, 313 К. На рисунках 4.11а,б приведены полученные графические зависимости изменения сорбционной емкости (А) от времени сорбционного взаимодействия.



а)



б)

Рисунок 4.11 – Кинетическая зависимость процессов адсорбции а) ионов Zn^{2+} НЛА и после обработки 3%-ным раствором H_2SO_4 , б) ионов Ni^{2+} НЛА и после обработки 3%-ным раствором H_2SO_4 при температурах 293, 298, 313 К

На основании вышесказанного построены зависимости: $-\lg(1-F) = f(t)$, $A = f(t^{1/2})$, $F_0 = f(t)$, приведенные на рисунках 4.12 – 4.14, соответственно.

Построение зависимости $-\lg(1-F)$ от времени t (рисунок 4.12) позволяет провести анализ экспериментальных данных с точки зрения модели кинетики процесса псевдо-первого порядка.

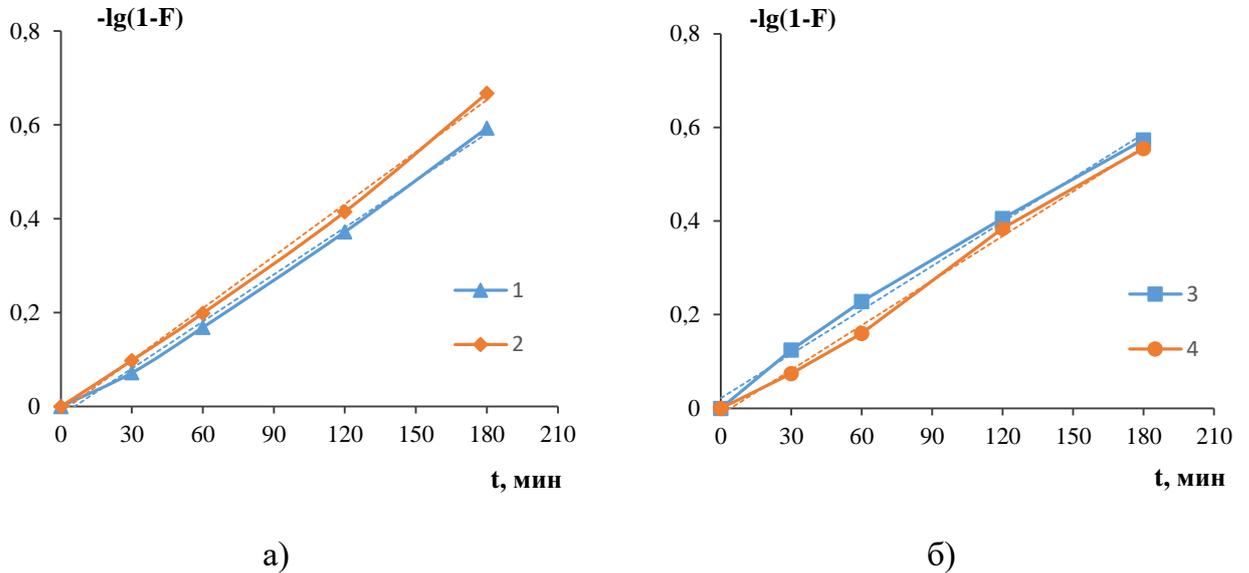


Рисунок 4.12 – Зависимость $-\lg(1-F) = f(t)$ для ионов Zn^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) листьями акации: 1,3) нативный материал; 2,4) после обработки 3 %-ным раствором H_2SO_4

Для проверки соответствия кинетических кривых модели внутридиффузионной кинетики, проводилась обработка кинетических кривых в координатах $A - t^{1/2}$ (рисунок 4.13).

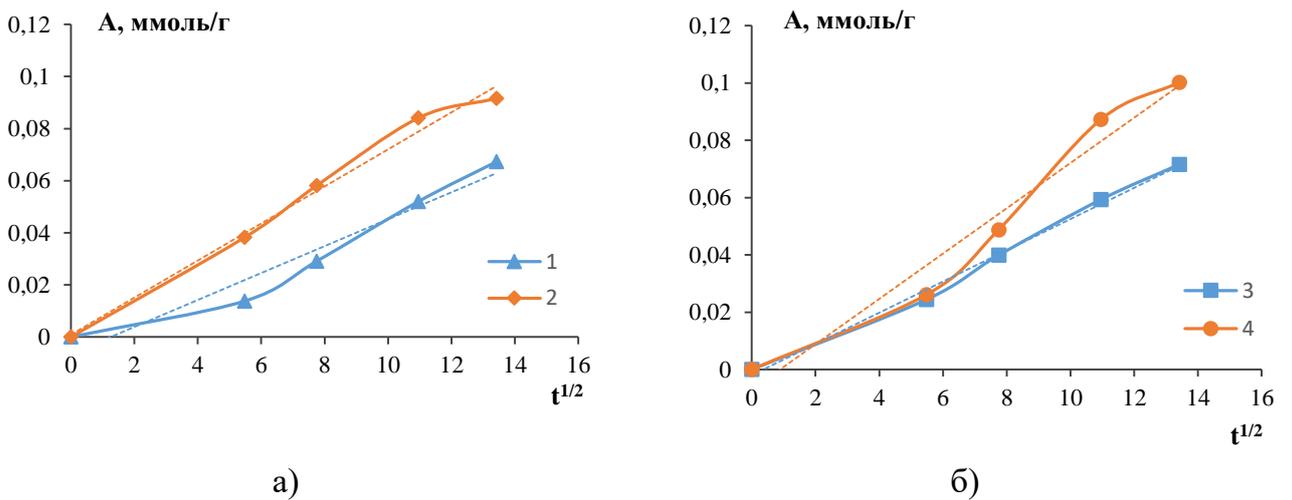


Рисунок 4.13 – Зависимость $A = f(t^{1/2})$ для ионов Zn^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) листьями акации: 1,3) нативный материал; 2,4) после обработки 3 %-ным раствором H_2SO_4

По экспериментально найденным значениям F по таблице находят соответствующие им величины F_0 и строят зависимость $F_0 = f(t)$ (рисунок 4.14).

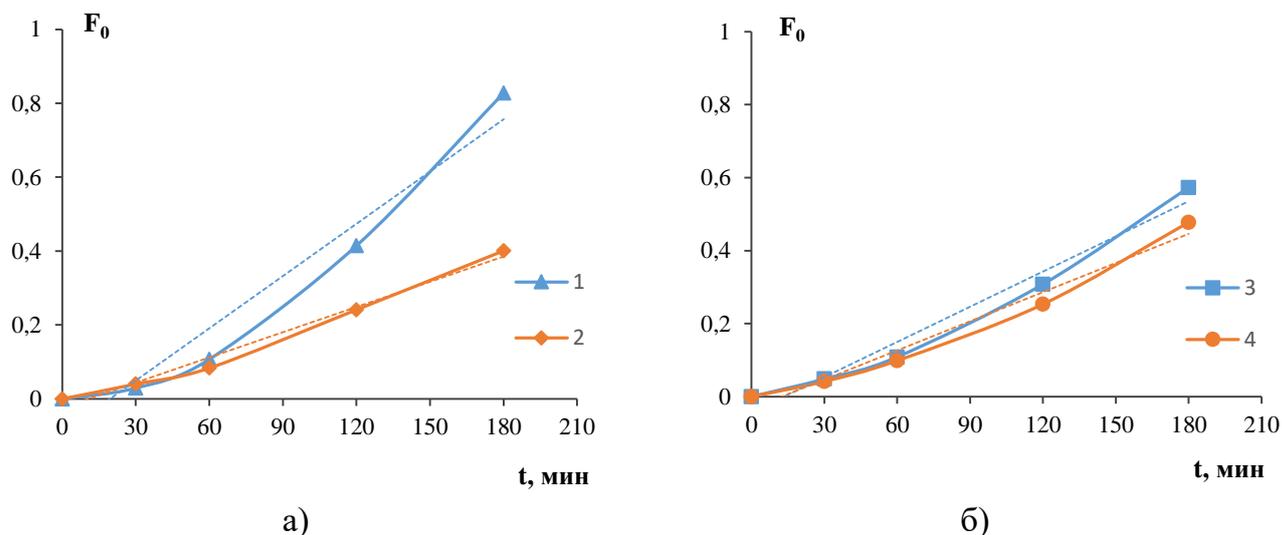


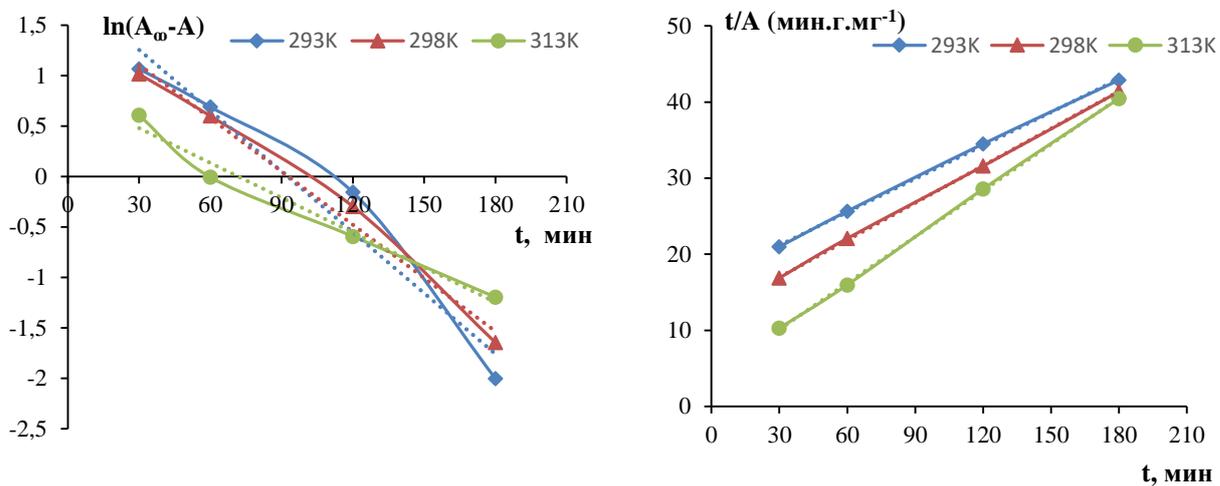
Рисунок 4.14 – Зависимость $F_0 = f(t)$ для ионов Zn^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) листьями акации: 1,3) нативный материал; 2,4) после обработки 3%-ным раствором H_2SO_4

Скорость сорбционного процесса может быть ограничена как стадией адсорбции, так и диффузией сорбата. В то же время, транспортные процессы (продвижение молекул сорбата из раствора к активным центрам СМ) играют большую роль в сорбционной системе. Оценка вклада диффузионного процесса в кинетику адсорбции может быть выполнена с применением диффузионной модели Бойда [170]. Результаты обработки кинетических зависимостей в рамках диффузионной модели Бойда представлены в таблице 4.6.

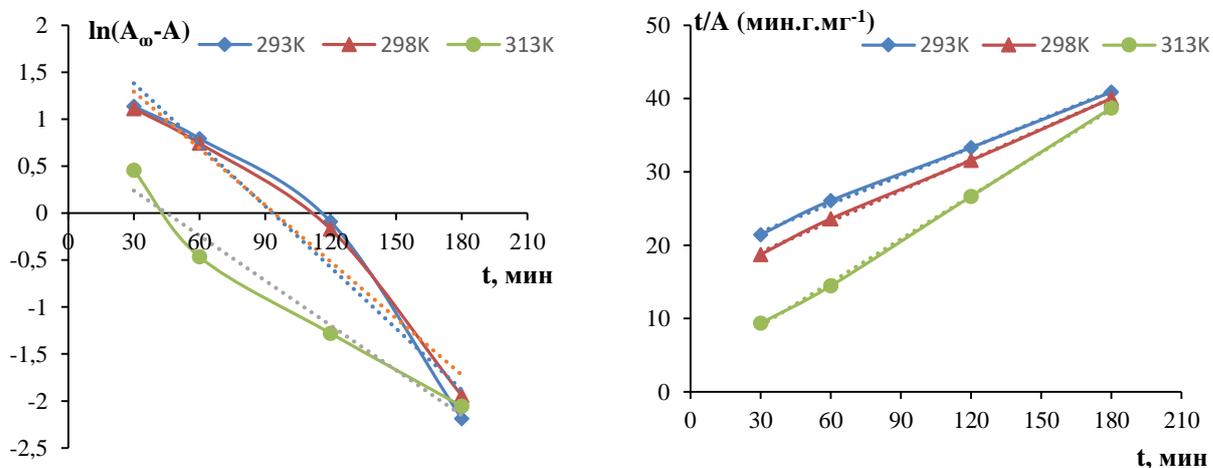
Таблица 4.6 – Результаты обработки кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов цинка и никеля НЛА и МЛА в рамках диффузионной модели

ИТМ	$D_{вн} \cdot 10^9$, см ² / мин	$L \cdot 10^3$, см	$K_d \cdot 10^3$, ммоль · г ⁻¹ · мин ^{-1/2}	$D_i \cdot 10^6$, см ² / мин	B_i	Комментарий
Нативные листья						
Zn^{2+}	5 - 45	6,4	5,2	4,7	2,307	1 < B_i < 20 – смешанная диффузия
Ni^{2+}	8 - 40	2,0	5,4	4,6	2,214	
Листья, обработанные 3%-ным р-ром H_2SO_4						
Zn^{2+}	8 - 50	3,9	6,9	2,3	2,715	1 < B_i < 20 – смешанная диффузия
Ni^{2+}	10 - 53	2,8	7,7	3,8	2,582	

Как следует из приведенных в таблице 4.6 данных, значения коэффициента Био лежат в интервале $1 < B_i < 20$, т.е. во всех случаях наблюдается смешанная диффузия. На рисунке 4.15 представлены графики кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка адсорбции ионов цинка и никеля НЛА при различных температурах.



a)



б)

Рисунок 4.15 – Графические зависимости кинетических уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка адсорбции ионов Zn^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) листьями акции при различных температурах (293, 298, 313 К)

На рисунке 4.16 представлены графики кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка процесса адсорбции ионов цинка и никеля МЛА при различных температурах.

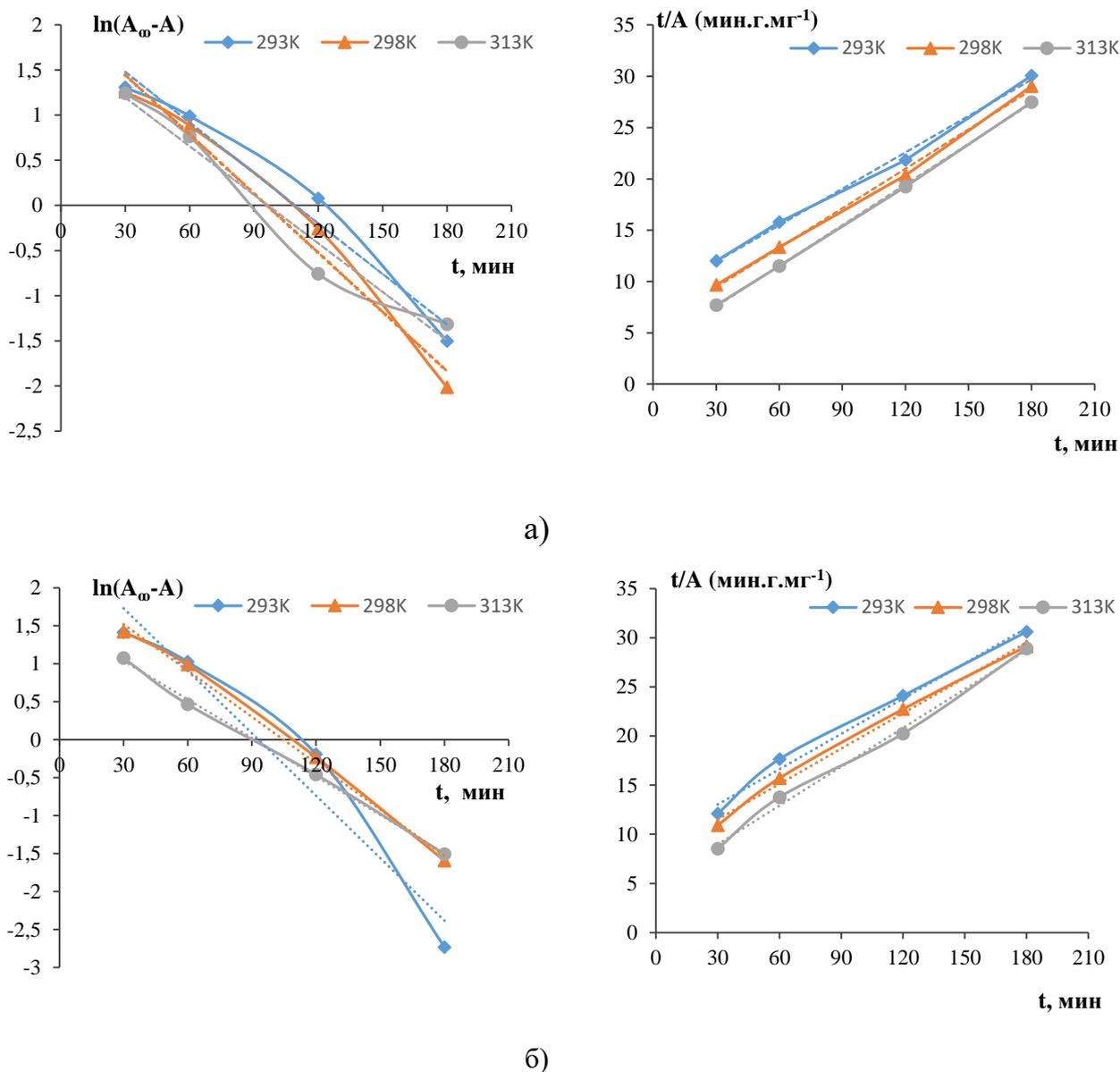


Рисунок 4.16 – Графические зависимости кинетических уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка адсорбции ионов Zn^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) листьями акации модифицированных 3%-ным раствором серной кислоты при различных температурах (293, 298, 313 К)

Из представленных данных видно, что модель псевдо-второго порядка обладает более высокими значениями коэффициентов детерминации R^2 , как показано в таблице 4.7. Данное обстоятельство свидетельствует о применимости данной модели для описания кинетики процесса адсорбции.

Кинетические параметры уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка процессов адсорбции ионов цинка и никеля на НЛА и МКА при различных температурах приведены в таблицах 4.7 и 4.8.

Таблица 4.7 – Кинетические параметры уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка процессов адсорбции ионов цинка и никеля нативными листьями *Asacia auriculiformis*

Ионы	Т, (К)	A _∞ (эксп), (мг/г)	Модель псевдо 1-го порядка		
			k ₁ , (мин ⁻¹)	A _∞ (рас), (мг/г)	R ²
Zn ²⁺	293	4,512	0,0218	7,653	0,9411
	298	4,643	0,0201	6,674	0,9635
	313	4,778	0,0160	2,052	0,9672
	T, (К)	A _∞ (эксп), (мг/г)	Модель псевдо 2-го порядка		
			k ₂ , (г/мг·мин)	A _∞ (рас), (мг/г)	R ²
	293	4,512	0,914.10 ⁻³	7,806	0,9984
	298	4,643	1,321.10 ⁻³	7,142	0,9991
313	4,778	12,68.10 ⁻³	5,068	0,9993	
Ni ²⁺	T, (К)	A _∞ (эксп), (мг/г)	Модель псевдо 1-го порядка		
			k ₁ , (мин ⁻¹)	A _∞ (рас), (мг/г)	R ²
	293	4,355	0,0201	6,408	0,9548
	298	4,543	0,0176	5,123	0,9871
	313	4,752	0,0115	2,278	0,9778
	T, (К)	A _∞ (эксп), (мг/г)	Модель псевдо 2-го порядка		
			k ₂ , (г/мг·мин)	A _∞ (рас), (мг/г)	R ²
	293	4,355	1,265.10 ⁻³	6,863	0,9996
	298	4,543	2,186.10 ⁻³	6,146	0,9998
313	4,752	10,074.10 ⁻³	4,938	0,9998	

На основе значения R² и разницы между экспериментальными и расчетными значениями выявлено, что кинетическое уравнение псевдо-второго порядка более точно согласуется с экспериментальными данными. Значение k₂ увеличивается с температурой исследования. Однако расчетное значение A_∞ отличается от экспериментального значения A_∞ при низкой температуре, а при более высокой температуре (298 и 313 К) процесс адсорбции полностью следует модели кинетики псевдо-второго порядка. Данное обстоятельство можно объяснить тем, что при более высоких температурах перенос ионов цинка и никеля на поверхность и в капилляры СМ происходит быстрее, поэтому скорость адсорбции увеличивается.

Таблица 4.8 – Кинетические параметры уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка процессов адсорбции ионов цинка и никеля листьями *Acacia auriculiformis*, модифицированными 3%-ным раствором серной кислоты

Ионы	Т, (К)	A _∞ (эксп), (мг/г)	Модель псевдо 1-го порядка		
			k ₁ , (мин ⁻¹)	A _∞ (рас), (мг/г)	R ²
Zn ²⁺	293	6,212	0,0187	7,681	0,9694
	298	6,341	0,0219	8,186	0,9775
	313	6,718	0,0179	5,648	0,9636
	T, (К)	A _∞ (эксп), (мг/г)	Модель псевдо 2-го порядка		
			k ₂ , (г/мг·мин)	A _∞ (рас), (мг/г)	R ²
	293	6,212	1,66.10 ⁻³	8,467	0,9956
	298	6,341	2,92.10 ⁻³	7,812	0,9973
	313	6,718	4,79.10 ⁻³	7,087	0,9997
Ni ²⁺		A _∞ (эксп), (мг/г)	Модель псевдо 1-го порядка		
	T, (К)		k ₁ , (мин ⁻¹)	A _∞ (рас), (мг/г)	R ²
	293	5,945	0,0260	8,215	0,9159
	298	6,443	0,0174	7,164	0,9701
	313	6,482	0,0172	6,182	0,9857
	T, (К)	A _∞ (эксп), (мг/г)	Модель псевдо 2-го порядка		
			k ₂ , (г/мг·мин)	A _∞ (рас), (мг/г)	R ²
	293	5,945	0,651.10 ⁻³	8,354	0,9916
	298	6,443	0,957.10 ⁻³	8,103	0,9946
	313	6,482	4,314.10 ⁻³	7,598	0,9945

В результате анализа полученных результатов, изложенных в данной главе, сделаны следующие выводы:

1. построены изотермы адсорбции ионов цинка и никеля нативными и модифицированными 3 %-ным раствором серной кислоты листьями акации ушковидной. Полученные изотермы обработаны с использованием моделей адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича и Темкина. Определено, что изотермы адсорбции названных ионов НЛА наиболее точно описываются моделью Темкина. Изотермы адсорбции ионов цинка МЛА более точно описываются моделью Ленгмюра, ионов никеля – моделью Фрейндлиха;

2. определено, что модификация листьев 3 %-ным раствором серной кислоты способствует увеличению максимальной сорбционной ёмкости (A_{\max}) по ионам цинка – с 9,5 мг/г до 32,5 мг/г, по ионам никеля – с 8,0 мг/г до 26,5 мг/г;
3. выявлено, что кинетика адсорбции ионов цинка и никеля нативными и модифицированными листьями *Acacia auriculiformis* наиболее точно описывается моделью псевдо-второго порядка. Вычисленные значения коэффициента Био лежат в интервале $1 < B_i < 20$, что свидетельствует о протекании смешанной диффузии;
4. определены термодинамические параметры процесса адсорбции ионов цинка и никеля нативными и кислотомодифицированными листьями *Acacia auriculiformis*. Вычисленные значения энергий адсорбции (E_a) и Гиббса (ΔG^0), а также энтальпии и энтропии свидетельствуют о протекании спонтанной, самопроизвольной эндотермической физической адсорбции во всех случаях.

ГЛАВА 5. ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЗАВОДЕ «ТХИЕН МИ» (ВЬЕТНАМ) МОДИФИЦИРОВАННОЙ КОРОЙ АКАЦИИ УШКОВИДНОЙ

5.1 Опытное производство коры *Acacia auriculiformis*, модифицированной 3 %-ным раствором серной кислоты, в качестве сорбционного материала для извлечения ионов цинка и никеля из сточных вод

На основании результатов исследований, описанных ранее в главе 3 настоящей диссертации, определено, что наибольшая адсорбционная способность по ионам цинка и никеля наблюдается у коры *Acacia auriculiformis*, модифицированной 3 %-ными растворами азотной или серной кислот. С учетом экономических аспектов более предпочтительным видится использование для обработки коры акации малоцентрированного раствора H_2SO_4 . На заводе «Тхиен Ми» серная кислота используется в больших количествах для удаления с поверхности металлических заготовок налетов ржавчины, а также для стабилизации рН СВ гальванических производств после обработки последних щелочным раствором. Наличие серной кислоты в технологических процессах позволило провести модификацию коры *Acacia auriculiformis* непосредственно на предприятии.

В свете вышеизложенного МКА использовалась для очистки СВ от ионов цинка и никеля, образующихся на заводе «Тхиен Ми», (г. Винь Фук, Социалистическая Республика Вьетнам). Предприятие специализируется на выпуске бытовой техники (сотовые телефоны, стиральные машины и др.), средств передвижения (мотороллеры), комплектующих и запасных частей для них, а также крепежного оборудования. Для защиты от коррозии большинство деталей подвергаются электрохимической обработке.

Гальванические СВ образуются в процессах нанесения гальванопокровтий на поверхность металлических изделий и промывки изделий в ваннах. Объем образования гальваностоков составляет $\sim 50 \text{ м}^3/\text{сутки}$. Средние концентрации ионов цинка и никеля в гальваностоках за период 2020 – 2022 гг поквартально представлены в таблице 5.1.

Измельченная кора акации, использованная для проведения эксперимента, получена от Вьетнамской бумажной корпорации. Модификация осуществлялась в условиях, указанных ранее (3 %-ный раствор H_2SO_4 , 5 часов, $t - 30 \text{ }^\circ\text{C}$, соотношение модифицирующий раствор:кора = 10:1).

Таблица 5.1 – Средние значения концентраций ионов цинка и никеля в составе гальваностоков производства на заводе «Тхиен Ми» за период 2020-2022 гг.

Год	Ионы	Средняя концентрация ионов цинка и никеля по кварталам (мг/дм ³)			
		1-ый квартал	2-ый квартал	3-ый квартал	4-ый квартал
2020	Zn ²⁺	32,04	35,12	38,25	41,82
	Ni ²⁺	3,2	2,3	3,5	4,2
2021	Zn ²⁺	33,6	40	37,4	45,3
	Ni ²⁺	2,4	3,15	3,34	3,8
2022	Zn ²⁺	37,23	40,15	39,68	-
	Ni ²⁺	3,2	3,88	4,02	-

На предприятии используется следующая технология очистки СВ гальванических производств (рисунок 5.1).

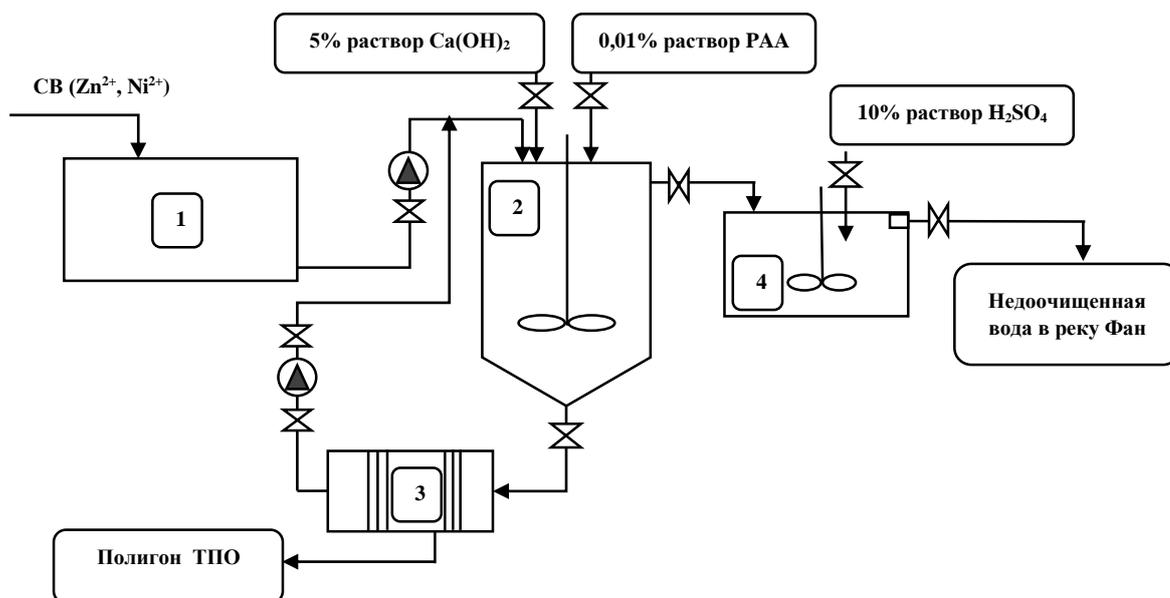


Рисунок 5.1 – Схема существующей технологии очистки воды на заводе «Тхиен Ми»: 1– гальванические ванны, 2 – реактор, 3 – пресс-фильтр, 4 – нейтрализатор

Образующиеся гальваностоки направляются в резервуар для сбора СВ, а затем перекачиваются в нейтрализатор, в который с помощью дозирующего насоса подается 5 %-ная суспензия Ca(OH)₂ и 0,01 %-ный раствор полиакриламида (ПАА). Процесс осуществляется в периодическом режиме. По окончании процесса нейтрализации перемешивающее устройство останавливалось. Под действием силы тяжести суспензия разделяется на очищенную воду и осадок. Последний подается на пресс-фильтр для

отделения избыточной воды, а затем, после обезвоживания, сбрасывается в шламонакопитель. Вода после процесса флокуляции нейтрализуется 10 %-ным раствором серной кислоты для доведения рН среды до значения рН = 6 – 8 перед сбросом в приемный природный источник (река Фан). Содержание ионов цинка и никеля в составе очищенных СВ контролируются на соответствие стандартам Социалистической Республики Вьетнам.

Средние значения остаточной концентрации ионов цинка и никеля перед сбросом в природный водоем поквартально за период 2020-2022 гг приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Средние значения остаточных концентраций ионов цинка и никеля в составе стоков гальванического производства на заводе «Тхиен Ми» за период 2020-2022 гг после процесса очистки

Год	Ионы	Средняя концентрация ионов цинка и никеля по кварталам (мг/дм ³)			
		1-ый квартал	1-ый квартал	1-ый квартал	1-ый квартал
2020	Zn ²⁺	2,78	2,23	3,03	1,82
	Ni ²⁺	0,122	0,235	0,115	0,154
2021	Zn ²⁺	2,15	2,24	2,75	2,832
	Ni ²⁺	0,086	0,091	0,113	0,106
2022	Zn ²⁺	2,115	2,927	2,322	-
	Ni ²⁺	0,213	0,179	0,164	-

Примечание: Нормативные значения концентраций ионов цинка и никеля в сточных водах, сбрасываемых в природные водоемы в Социалистической Республике Вьетнам: по ионам Ni²⁺ – 0,2 мг/дм³, по ионам Zn²⁺ – 3 мг/дм³.

Недостатком технологии, применяемой на производстве, является образование большого количества гальваношлама, что затрудняет выделение целевых компонентов. Осадок гальваношлама забивает поверхность трубопроводов и запорную арматуру, что существенно усложняет технологический процесс. Применение растворов серной кислоты требует аппаратного оформления из высоколегированной стали для устранения коррозионных процессов. Данное обстоятельство способствует увеличению стоимости процесса очистки гальваностоков.

Для преодоления указанных недостатков существующего метода очистки

гальваностокков предприятия, разработан технологический вариант очистки СВ гальванических производств названного производства. Для этого проведены исследования по очистке СВ гальванического производства на заводе «Тхиен Ми» с использованием сорбционной технологии с использованием в качестве СМ модифицированной 3 %-ным раствором H_2SO_4 коры акации ушковидной. Для этого СВ гальванического производства на заводе «Тхиен Ми» объемом 20 дм^3 помещались в реактор с мешалкой объемом 30 дм^3 , в который присыпалась МКА в дозировке 20 г/дм^3 , температура в реакторе составляла $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Начальные концентрации ионов цинка и никеля составили: ионов цинка – $39,02 \text{ мг/дм}^3$, никеля – $3,7 \text{ мг/дм}^3$. Время контактирования сорбата с СМ составляло 180 мин. По окончании эксперимента СМ отфильтровывался, высушивался, а в фильтрате определялись остаточные концентрации ИТМ (Zn^{2+} , Ni^{2+}). Выявлено, что остаточные концентрации ИТМ составили: по ионам цинка – $6,9 \text{ г/дм}^3$, никеля – $0,35 \text{ г/дм}^3$. Эффективность удаления ионов цинка и никеля составила 82,3 % и 90,5 % соответственно (Приложение 3) [171].

По результатам эксперимента установлено, что после использования МКА в качестве СМ для удаления ионов цинка и никеля, остаточные концентрации последних были выше установленных нормативных показателей для сброса в природные водоисточники: по ионам цинка – в 2,3 раза, никеля – в 1,75 раза. Естественно, гальваностоки с такими показателями остаточной концентрации ИТМ не могут быть сброшены в природный водоисточник. Для доведения значений до требуемых параметров, в технологию очистки СВ предприятия добавлена вторая стадия сорбционной очистки с использованием в качестве СМ того же образца модифицированной коры акации (рисунок 5.2).

Проведенные анализы показали, что остаточные концентрации ионов цинка и никеля после прохождения через второй адсорбер составили 0,35 и 0,1 мг/дм^3 , соответственно, что удовлетворяет нормативным показателям. Эффективность удаления ИТМ после второй стадии адсорбции составила 99,1 % и 97,3 % по ионам цинка и никеля, соответственно. Из представленных данных видно, что остаточная концентрация ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} значительно ниже нормативов допустимых сбросов, что позволяет сбрасывать очищенные СВ в природный водоисточник – реку Фан.

На основании вышеизложенного предложена принципиальная технологическая схема очистки СВ гальванического производства предприятия «Тхиен Ми» (рисунок 5.2).

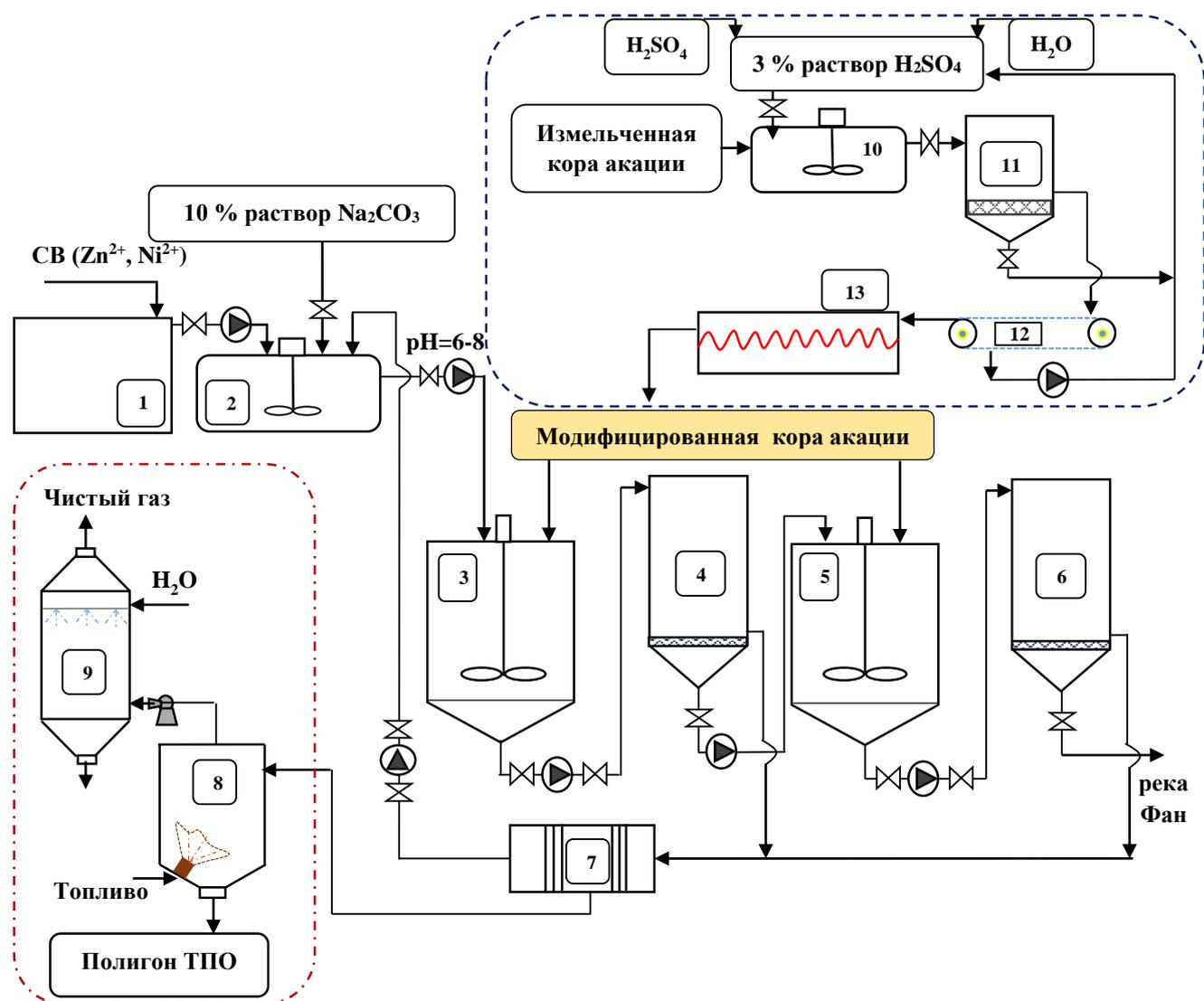


Рисунок 5.2 – Принципиальная схема предлагаемой технологии очистки сточных вод на заводе «Тхиен Ми»: 1 – сборник СВ; 2 – нейтрализатор; 3 – реактор с мешалкой (первичный адсорбер); 5 – реактор с мешалкой (вторичный адсорбер); 4,6,11 – фильтр; 7 – пресс-фильтр; 8 – печь для сжигания; 9 – скруббер; 10 – реактор; 12 – ленточный пресс-фильтр; 13 – сушильное оборудование.

По предлагаемой технологии образующиеся гальваностоки из сборника 1 подаются в нейтрализатор 2, в который подается 10 %-ный раствор Na_2CO_3 до достижения $\text{pH} = 6 - 8$. СВ далее направляется в первичный адсорбер 3, в который загружена модифицированная кора акации. Аппарат снабжен лопастной мешалкой для лучшего контактирования сорбата с СМ. По окончании времени контактирования отработанный СМ отфильтровывался на фильтре 4 и обезвоживался на пресс-фильтре 7, а фильтрат направлялся во вторичный адсорбер 5, в котором также находилась модифицированная кора акации. После прохождения вторичного адсорбера доочищенная сточная жидкость направляется в фильтр 6 для разделения отработанного сорбента и жидкой фазы, которая

впоследствии направляется в реку Фан.

Обезвоженная отработанная кора после пресс-фильтра 7 направляется на полигон захоронения твердых промышленных отходов (ТПО), затем – на сжигание. Зола, образующаяся после термического воздействия захоранивается на полигоне ТПО.

5.2 Расчет и проектирование основных аппаратов по предлагаемой технологической схеме

5.2.1 Реактор с механическим перемешивающим устройством

При выборе материала для аппаратов необходимо учитывать рабочую температуры, давление и коррозионную активность рабочей среды в аппарате. Для корпуса аппарата, вала и мешалки выбрана легированная сталь X18H10T.

В соответствии с действующими отраслевыми стандартами Минхимнефтемаш России установлены конструкции и параметры специальных составных частей аппаратов с мешалками, что позволяет осуществить компоновку аппарата из типовых элементов (корпуса, мешалки, уплотнения вала мешалки и др.) по ОСТ 26-01-1205-95 в соответствии с частотой вращения мешалки, номинальным давлением в корпусе аппарата.

Корпусы вертикальных аппаратов выполняются по ГОСТ 9931-85 и в данном исследовании выбран тип ВКП (вертикальный, коническое днище, плоская крышка).

Объем корпуса аппарата: $V = 6,25 \text{ м}^3$;

Диаметр корпуса аппарата: $D = 1,8 \text{ м} = 1800 \text{ мм}$;

Высота корпуса аппарата: $H = \frac{4V}{\pi \cdot D^2} = \frac{4 \cdot 6,25}{3,14 \cdot 1,8^2} = 2,46 \text{ м} = 2460 \text{ мм}$;

Высота дна конуса: $H_K \approx 0,2 \cdot D = 0,2 \cdot 1,8 = 0,36 \text{ м} = 360 \text{ мм}$;

Объем конического днища аппарата: $V_K = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot \frac{D^2}{4} \cdot H_K = \frac{1}{3} \cdot 3,14 \cdot \frac{1,8^2}{4} \cdot 0,36 = 0,3 \text{ м}^3$

❖ Расчет толщины стенки цилиндрической обечайки:

Толщину стенки корпуса аппарата предварительно определяют по формуле:

$$S = \frac{P_p \cdot D}{2 \cdot [\sigma] \cdot \varphi - P_p} + C_K + C_o = \frac{1,5 \cdot 1800}{2 \cdot 250 \cdot 0,9 - 1,5} + C_K + C_o = 6,02 + C_o, \text{ мм}$$

где S – толщина цилиндрической обечайки, мм;

P_p – расчетное внутреннее давление, МПа, $P_p = 1,5 \text{ МПа}$;

D – внутренний диаметр, мм, $D = 1800$ мм;

$[\sigma]$ – допускаемые напряжения, МПа, $[\sigma] = 250$;

φ – расчетный коэффициент прочности продольного сварного шва, $\varphi = 0,9$;

C_k – прибавка на коррозию, мм;

C_o – прибавка на округление до стандартного размера, мм.

По ассортименту выбрана листовая сталь толщиной $S = 6,0$ мм с учетом допускаемых отклонений от стандартной толщины.

❖ Расчет мешалки:

Потребляемая мощность мешалки (мощность электродвигателя) рассчитывается по формуле:

$$N = K_N \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d_M^5 = 1.1250 \cdot 0,15^3 \cdot 0,8^5 = 2,16 \text{ кВт}$$

где ρ – плотность жидкости (кг/м^3) $\rho = 1250 \text{ кг/м}^3$;

d_M – диаметр мешалки (м) $d_M = 0,8$ м;

n – частота вращения вала мешалки (об/с) $n = 2,5$ об/с ;

K_N – Коэффициент водостойкости в зависимости от типа мешалки, взятый из данных Раштона (двухлопастная пропеллерная мешалка, $K_N=1$)

Расчетная мощность двигателя выбрана 2,2 кВт. Вал мешалки изготовлен из легированной стали X18H10T, длина 2000 мм, чтобы выдерживать сильный износ и коррозию. Крыльчатка считается наиболее важной частью мешалки, поскольку она определяет перемешивающую способность и эффективность перемешивания устройства. ГОСТом 20680-2002 регламентируется 12 типов мешалок. В этом исследовании выбраны двухрядные двухлопастные мешалки на валу, повернутые относительно друг друга на 90° , диаметром 800 мм (по величине отношения диаметров аппарата и мешалки G_D , выбираем мешалку с горизонтальными лопастями (крыльчатка, турбина и др.)), для $G_D > 1,5$), изготовленную из легированной стали X18H10T.

Для уменьшения возможности образования параболических вихрей в аппарате при перемешивании можно установить на стенках дополнительные экраны. Размер опоры лапы или стойки выбирается в зависимости от внутреннего диаметра корпуса аппарата в соответствии с ОСТ 26-665-72.

Основные конструктивные параметры реактора с механическим перемешивающим устройством приведены в таблице 5.3. Основными элементами аппарата являются перемешивающее устройство и его корпус. Детальный чертеж реактора с механическим перемешиванием показан на рисунке. 5.3.

Таблица 5.3 – Технические параметры реактора с механическим перемешивающим устройством

Показатели	Ед. измерения	Значение
Объем корпуса	м ³	6,25
Диаметр корпуса	м	1,8
Высота корпуса	м	2,46
Толщина стенки корпуса	мм	6
Мощность электродвигателя	кВт	2,2
Диаметр перемешивающего импеллера	мм	800
Длина перемешивающего вала	м	2
Диаметр перемешивающего вала	мм	80

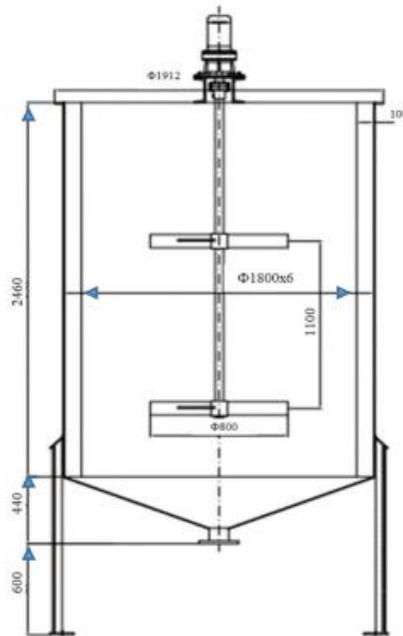


Рисунок 5.3 – Чертеж реактора с механическим перемешивающим устройством

5.2.2 Фильтрационный аппарат

Под фильтрованием понимают процесс разделения неоднородных систем (суспензий и аэрозолей) под действием механической силы (гидростатическое, осмотическое давление) с помощью пористых перегородок, пропускающих сплошную (дисперсионную) среду и задерживающих дисперсную твердую фазу. Размер фильтруемых частиц определяется размерами пор мембраны.

$$\text{Объем корпуса аппарата: } V = \frac{50.3}{24} = 6,25 \text{ м}^3;$$

$$\text{Диаметр корпуса аппарата: } D = 1,7 \text{ м};$$

$$\text{Высота корпуса аппарата: } H = \frac{4.V}{\pi.D^2} = \frac{4.6,25}{3,14.1,7^2} = 2,7 \text{ м};$$

В данном исследовании была выбрана гибкая фильтрующая перегородка в виде перфорированных листов из нержавеющей стали X18H10T. Для интенсификации фильтрования можно повысить давление над осадком. Перепад давлений на фильтре удастся увеличить также созданием вакуума над фильтрующим слоем (нутч-фильтры).

СВ, содержащие ИТМ и адсорбент из отработанной коры акации ушковидной, подводится снизу под давлением 0,1 – 0,2 МПа, фильтрат отводится с верхней части аппарата. Во время проведения эксперимента во избежание закупоривания пор фильтрующего слоя скорость потока фильтруемой через них жидкости ограничивают, контроль скорости и качества фильтрации осуществляют с помощью фильтра-регулятора.

Основные конструктивные параметры фильтрационного аппарата приведены в таблице 5.4, детальный чертеж фильтрационного аппарата показан на рисунке 5.4.

Таблица 5.4 – Технические параметры фильтрационного аппарата

Показатели	Ед. измерения	Значение
Объем корпуса	м ³	6,25
Диаметр корпуса	м	1,7
Высота корпуса	м	2,7
Толщина стенки корпуса	мм	6

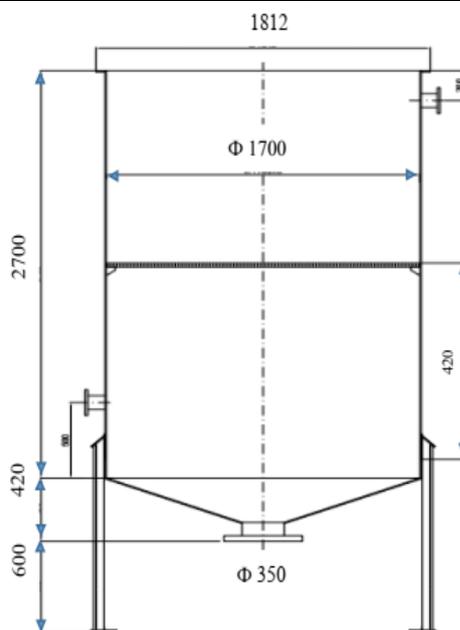


Рисунок 5.4 – Чертеж фильтрационного аппарата

5.3 Термический анализ отработанной коры *Acacia auriculiformis*

После проведения процесса адсорбции, отработанная кора акации, насыщенная

ИТМ, извлекались, высушивалась до постоянной массы при температуре 105 °С и подвергались термогравиметрическому анализу (ТГА) для определения необходимой температуры сжигания. Одновременно определялись тепловые эффекты процесса разложения отработанного СМ методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) (рисунок 5.5) [172].

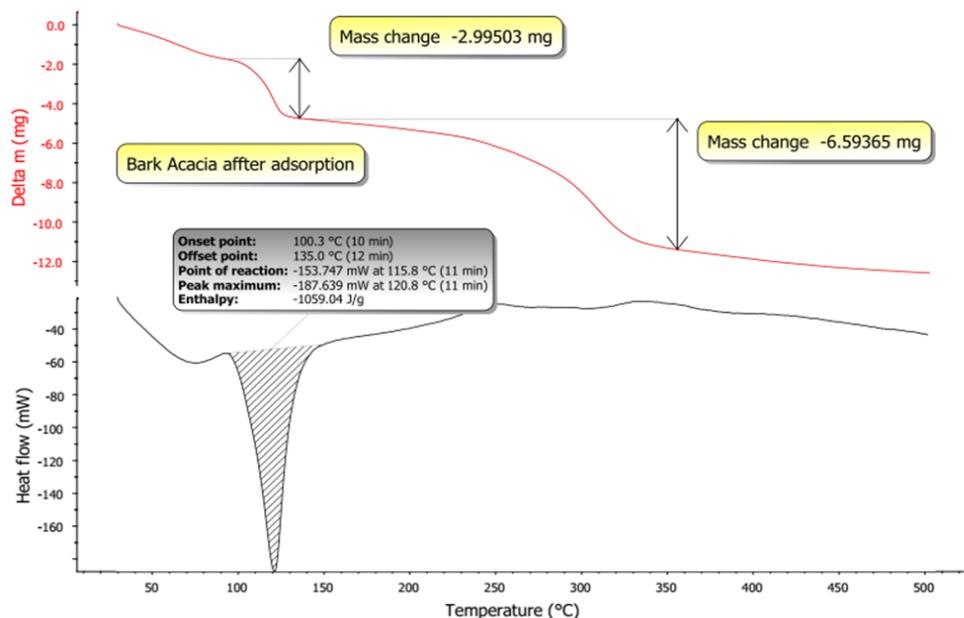


Рисунок 5.5 – Графики ДСК и ТГА отработанной коры *Acacia auriculiformis*, содержащей ИТМ

Как следует из данных ТГА, представленных на рисунке 5.5, при температуре 98 °С начинается удаление воды из образца. Дальнейшее увеличение температуры способствует постепенному снижению массы отработанного СМ, которое полностью заканчивается при 453 °С, при этом убыль массы образца составляет более 99,0 %, а содержание золы не превышает 1,0 %.

На основании приведенного выше графика ТГА, отработанная кора *Acacia auriculiformis*, насыщенная ИТМ, была сожжена в печи при температуре 500 °С. Из 400 г коры *Acacia auriculiformis*, которая дозировались в первичный адсорбер в ходе проведения адсорбционной очистки гальваностокков на заводе «Тхиен Ми», получилось 3,65 г золы (0,91 %).

Зола, полученная после сжигания, анализировалась энергодисперсионным анализом в 5 точках образца. Микроскопическое изображение поверхности пробы золы с указанием аналитических участков показано на рисунке 5.6.

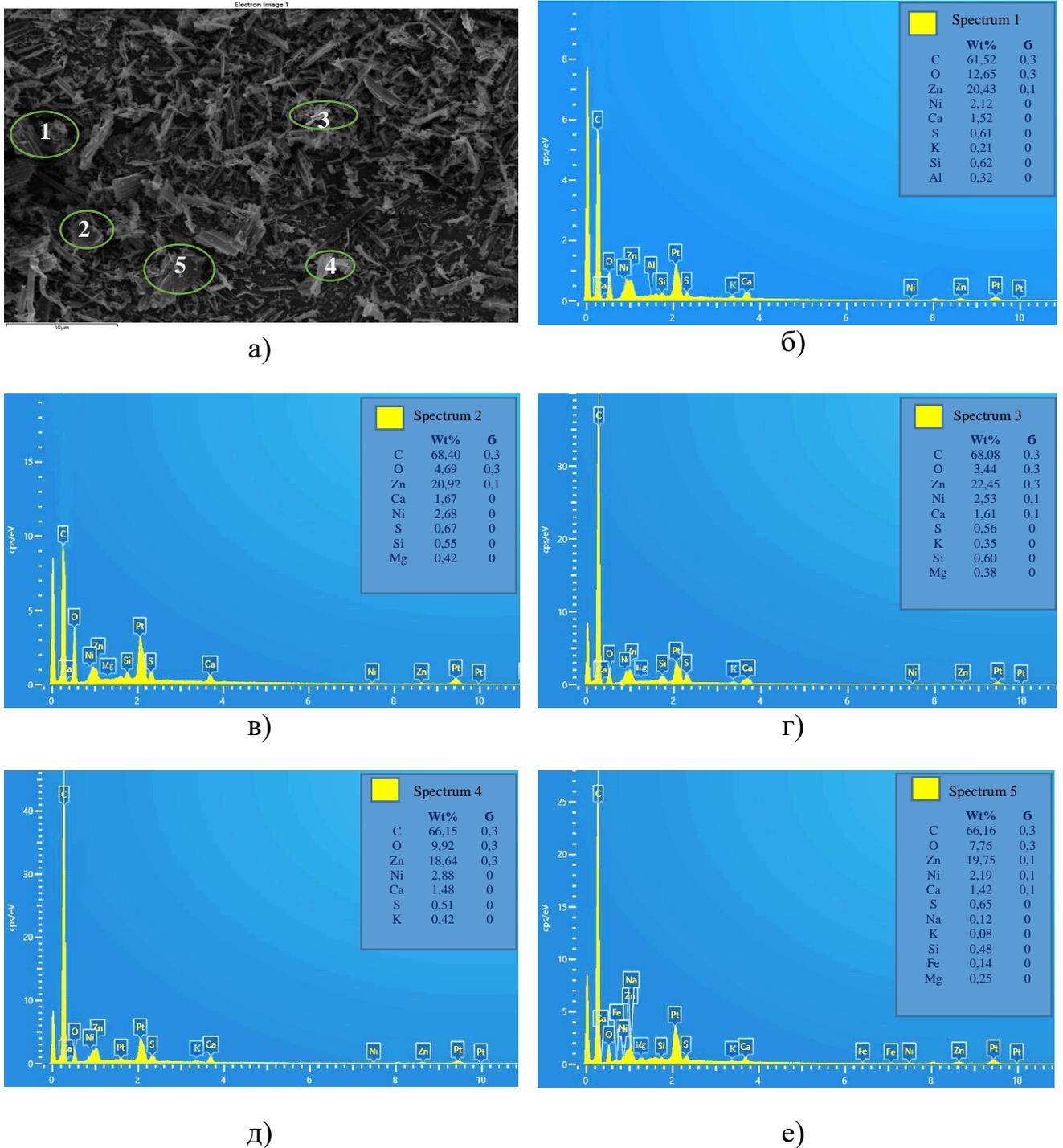


Рисунок 5.6 – а) Микрофотография участка поверхности золы от сжигания отработанной коры *Acacia auriculiformis*; б-е) энергодисперсионные спектры выделенных участков поверхности золы

Определено содержание химических элементов на каждом из участков поверхности золы от сжигания отработанной коры акации, показано на рисунке 5.6 б-е. Из приведенных данных видно, что усредненное содержание углерода в золе, образовавшейся в результате сжигания органической составляющей, составляет 66,26 %, а содержание кислорода, входящего в состав соответствующих оксидов металлов,

составляет 7,69 %. Значение содержания химических элементов по участкам и среднее значение последних представлены в таблице 5.5. Кроме того, содержание оксидов элементов, присутствующих в составе золы от сжигания отработанного СМ, приведено в таблице 5.6.

5.4 Расчет класса опасности золы от сжигания отработанной коры *Acacia auriculiformis*

Значения эколого-токсикологических параметров и физико-химических параметров и характеристик, необходимых для расчета, приняты по литературным данным.

Для определения коэффициента степени опасности компонента отхода для ОПС по каждому компоненту отхода устанавливаются степени их опасности для ОПС для различных природных сред (в таблице 1 – Приложение Ж).

Средневзвешенный относительный показатель оценки экологической безопасности компонента отхода X_i рассчитывается по формуле [173]:

$$X_i = \frac{P_i}{n+1}$$

$$X_C = \frac{18}{5+1} = 3,0$$

$$X_{ZnO} = \frac{12}{4+1} = 2,4$$

$$X_{NiO} = \frac{9}{4+1} = 1,8$$

$$X_{CaO} = \frac{10}{4+1} = 2,0$$

$$X_{SO_2} = \frac{6}{2+1} = 2,0$$

$$X_{Na_2O} = \frac{15}{5+1} = 2,5$$

$$X_{K_2O} = \frac{12}{4+1} = 2,4$$

$$X_{SiO_2} = \frac{11}{4+1} = 2,5$$

$$X_{Fe_2O_3} = \frac{10}{3+1} = 2,5$$

$$X_{Al_2O_3} = \frac{7}{3+1} = 1,75$$

$$X_{MgO} = \frac{11}{3+1} = 2,75$$

Приведенный унифицированный относительный показатель оценки экологической безопасности рассчитывается по формуле:

$$Z_i = \frac{4X_i}{3} - \frac{1}{3}$$

$$Z_C = \frac{4 \cdot 3}{3} - \frac{1}{3} = 3,6$$

$$Z_{ZnO} = \frac{4 \cdot 2,4}{3} - \frac{1}{3} = 2,87$$

$$Z_{NiO} = \frac{4 \cdot 1,8}{3} - \frac{1}{3} = 2,067$$

$$Z_{CaO} = \frac{4 \cdot 2}{3} - \frac{1}{3} = 2,3$$

$$Z_{SO_2} = \frac{4 \cdot 2}{3} - \frac{1}{3} = 2,3$$

$$Z_{Na_2O} = \frac{4 \cdot 2,5}{3} - \frac{1}{3} = 3,0$$

$$Z_{K_2O} = \frac{4 \cdot 2,4}{3} - \frac{1}{3} = 2,86$$

$$Z_{SiO_2} = \frac{4 \cdot 2,5}{3} - \frac{1}{3} = 3,0$$

$$Z_{Fe_2O_3} = \frac{4 \cdot 2,5}{3} - \frac{1}{3} = 3,0$$

$$Z_{Al_2O_3} = \frac{4 \cdot 1,75}{3} - \frac{1}{3} = 2,0$$

$$Z_{MgO} = \frac{4 \cdot 2,75}{3} - \frac{1}{3} = 3,3$$

Расчет коэффициента степени опасности компонента отхода:

$$\log_{10} W_C = Z_C = 3,6$$

$$W_C = 3981,0717$$

$$\log_{10} W_{ZnO} = Z_{ZnO} = 2,87$$

$$W_{ZnO} = 741,3102$$

$$\log_{10} W_{NiO} = Z_{NiO} = 2,067$$

$$W_{NiO} = 116,6810$$

$$\log_{10} W_{CaO} = Z_{CaO} = 2,3$$

$$W_{CaO} = 199,5262$$

$$\log_{10} W_{SO_2} = Z_{SO_2} = 2,3$$

$$W_{SO_2} = 199,5262$$

$$\log_{10} W_{Na_2O} = Z_{Na_2O} = 3,0$$

$$W_{Na_2O} = 1000$$

$$\log_{10} W_{K_2O} = Z_{K_2O} = 2,86$$

$$W_{K_2O} = 724,4360$$

$$\log_{10} W_{SiO_2} = Z_{SiO_2} = 3,0$$

$$W_{SiO_2} = 1000$$

$$\log_{10} W_{Fe_2O_3} = Z_{Fe_2O_3} = 3,0$$

Таблица 5.5 – Значение содержания химических элементов по участкам поверхности золы от сжигания огаботанных коры *Asacia auriculiformis* [174]

Наименование участка	Содержание элементов, %											
	C	O	Zn	Ni	Ca	S	Na	K	Si	Fe	Al	Mg
Участок 1	61,52	12,65	20,43	2,12	1,52	0,61	-	0,21	0,62	-	0,32	-
Участок 2	68,40	4,69	20,92	2,68	1,67	0,67	-	-	0,55	-	-	0,42
Участок 3	68,08	3,44	22,45	2,53	1,61	0,56	-	0,35	0,60	-	-	0,38
Участок 4	66,15	9,92	18,64	2,88	1,48	0,51	-	0,42	-	-	-	-
Участок 5	67,16	7,76	19,75	2,19	1,42	0,65	0,12	0,08	0,48	0,14	-	0,25
Среднее значение	66,26	7,69	20,44	2,48	1,54	0,6	0,024	0,21	0,45	0,028	0,064	0,21

$$W_{Fe_2O_3} = 1000$$

Таблица 5.6 – Компонентный состав отхода

Образец	Компонент отхода											
	C	ZnO	NiO	CaO	SO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	
Массовая доля компонента, %	66,26	25,47	3,156	2,156	1,198	0,032	0,255	0,964	0,04	0,121	0,348	
Масса компонента в 1 кг отхода, мг/ кг	662620	254680	31560	21560	11980	320	2550	9640	400	1210	3480	

$$\begin{aligned}\log_{10} W_{Al_2O_3} &= Z_{Al_2O_3} = 2,0 \\ W_{Al_2O_3} &= 100 \\ \log_{10} W_{MgO} &= Z_{MgO} = 3,3 \\ W_{MgO} &= 1995,2623\end{aligned}$$

Расчет показателей степени опасности для каждого компонента:

$$\begin{aligned}K_C &= \frac{662620}{3981,0707} = 166,4426 \\ K_{ZnO} &= \frac{254680}{741,3102} = 343,5539 \\ K_{NiO} &= \frac{31560}{116,6810} = 270,4810 \\ K_{CaO} &= \frac{21560}{199,5262} = 108,0560 \\ K_{SO_2} &= \frac{11980}{199,5262} = 60,0422 \\ K_{Na_2O} &= \frac{320}{1000} = 0,32 \\ K_{K_2O} &= \frac{2550}{724,436} = 3,5200 \\ K_{SiO_2} &= \frac{9640}{1000} = 9,64 \\ K_{Fe_2O_3} &= \frac{400}{1000} = 0,4 \\ K_{Al_2O_3} &= \frac{1210}{100} = 12,1 \\ K_{MgO} &= \frac{3480}{1995,2623} = 1,7441\end{aligned}$$

$$K = 116,4426 + 343,5539 + 270,4810 + 108,056 + 60,0422 + 0,32 + 3,52 + 9,64 + 0,4 + 12,1 + 1,7441 = 926,2998.$$

Поскольку показатель K находится в интервале от 100 до 1000, золу относят к III классу опасности отхода.

СМ из коры *Acacia auriculiformis*, модифицированный 3 %-ным раствором H_2SO_4 , относится к категории опасных твердых отходов. Поэтому его необходимо собирать, транспортировать и обрабатывать в соответствии с действующими правилами Социалистической Республики Вьетнам.

Предлагается золу от сжигания коры акации после поглощения ИТМ вывозить на полигон ТПО для захоронения. Объем золы, полученной при сжигании использованной коры акации, определяется расчетным методом:

1) Общий поток СВ, образующийся на заводе «Тхиен Ми», составляет: $50 \text{ м}^3/\text{сут} \cdot 290 \text{ дней} = 14500 \text{ м}^3/\text{год}$, где 290 – количество дней в году работы предприятия;

2) Количество МКА, необходимое для адсорбции: $14500 \cdot 0,04 = 580$ т, где 0,04 т – это количество МКА для загрузки первичного и вторичного адсорберов для очистки 1 м^3 СВ на заводе «Тхиен Ми».

3) Количество золы, образующейся при сжигании отработанных МКА: $580 \cdot 0,0091 = 5,278$ т, где 0,0091 – содержание золы от массы сжигаемой МКА.

Таким образом, масса золы, образующейся при сжигании отработанной коры *Acacia auriculiformis*, не превышает 5,3 т/год.

5.5 Оценка предотвращенного эколого-экономического ущерба почве

Проведена оценка предотвращенного эколого-экономического ущерба, наносимого древесными отходами, исследуемыми в настоящей работе в качестве СМ на поверхностный плодородный слой грунта – почву по стандартной актуальной методике [175]. Сама по себе древесина не представляет опасности для окружающей среды, однако при её сверхнормативном скоплении на одном месте в результате производственной деятельности способствует нарушению естественного круговорота веществ и деградации экосистем.

Основным критериальным показателем рассчитываемого параметра является УЩ_{оxt}, характеризующий в финансовом эквиваленте количество захламленности на участке почве, подверженной негативному антропогенному воздействию:

$$УЩ_{оxt} = \sum_{i=1}^n (M_i \cdot T_{отл}) \cdot K_{исп} \quad (5.1)$$

где $M_i = 580$ т – масса отходов;

$T_{отл} = 4$ тыс. руб/т – цена относительного нанесенного вреда;

$K_{исп} = 1$ – параметр, характеризующий категорию землепользования;

$$УЩ_{оxt} = 580 \cdot 4 \cdot 1 = 2320 \text{ тыс. руб./ год.}$$

Таким образом, рассчитанный предотвращенный экологический вред почвам составил 2,32 млн. руб.

5.6 Оценка предотвращенного эколого-экономического ущерба водному объекту

Проведена оценка предотвращенного эколого-экономического ущерба,

наносимого ионами никеля и цинка водному объекту – реке Фан по стандартной Российской методике [176] в связи с отсутствием таковой в Социалистической Республике Вьетнам.

Для расчета использованы следующие данные: расход СВ в промышленном комплексе «Тхиен Ми» – 50 м³/сут. Качественный и количественный состав стоков (2020 – 2022 гг) представлен в таблице 5.1.

На основании результатов расчетов выявлена средняя концентрация ионов цинка и никеля, которые составили, соответственно, 2,825 мг/дм³ и 0,185 мг/дм³, при этом конечная концентрация в результате очистки согласно результатам настоящей диссертации составила, соответственно 0,35 мг/дм³ – цинка, никеля – 0,1 мг/дм³; годовой расход гальванических СВ составил 14500 м³/год.

На основании вышеизложенного, предотвращенный ущерб (Y) составил:

$$Y = K_{BG} \cdot K_B \cdot K_{IH} \cdot \sum_{i=1}^n H_i \cdot M_i \cdot K_{ИЗ} \quad (5.2)$$

$K_{BG} = 1,25$ – коэффициент, характеризующий время года;

$K_B = 1,41$ – коэффициент, характеризующий экологическое состояние окружающей среды;

$K_{IH} = 1$ – коэффициент инфляции;

$H_{Zn} = 170$ тыс.руб. и $H_{Ni} = 280$ тыс.руб. – стоимость загрязнения ионами цинка и никеля, соответственно;

M – масса сбрасываемых в водоём загрязняющих веществ;

$K_{ИЗ} = 5$ – коэффициент интенсивности загрязнения водных объектов.

Масса сброшенного вредного (загрязняющего) вещества в составе СВ определяется по формуле 5.3:

$$M_i = Q \cdot (C_{\Phi i} - C_{Д i}) \cdot T \cdot 10^{-6}, \text{ т} \quad (5.3)$$

где: $Q = 14500$ м³/год – расход гальваностоков;

$C_{\Phi i}$ – исходная концентрация загрязняющих веществ, мг/дм³;

$C_{Д}$ – конечная концентрация загрязняющих веществ, мг/дм³;

$$M_{Zn^{2+}} = 14500 \cdot (2,825 - 0,35) \cdot 1 \cdot 10^{-6} = 0,036, \text{ т}$$

$$M_{Ni^{2+}} = 14500 \cdot (0,185 - 0,1) \cdot 1 \cdot 10^{-6} = 1,23 \cdot 10^{-3}, \text{ т}$$

Таким образом, рассматриваемый параметр составил:

$$Y_{Zn^{2+}} = 1,25 \cdot 1,41 \cdot 1 \cdot 170 \cdot 0,036 \cdot 5 = 53,9 \text{ тыс. руб./ год.}$$

$$Y_{Ni^{2+}} = 1,25 \cdot 1,41 \cdot 1 \cdot 280 \cdot 1,23 \cdot 10^{-3} \cdot 5 = 3,0 \text{ тыс. руб./ год.}$$

В результате суммарный ущерб составил:

$$Y = Y_{Zn^{2+}} + Y_{Ni^{2+}} = 53,9 + 3,0 = 56,9 \text{ тыс. руб./год.}$$

На основании представленного расчета предотвращенного эколого-экономического ущерба, наносимого ионами никеля и цинка водному объекту – реке Фан, куда осуществляется сброс сточных вод завода «Тхиен Ми» (г. Винь Фук), составил более 56 тыс. рублей в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. Проведена обработка коры и листьев 1 – 3 %-ными растворами серной, азотной и фосфорной кислот. Найдено, что кислотная обработка коры и листьев акации ушковидной повышает их сорбционные характеристики по ионам Zn^{2+} и Ni^{2+} . Наиболее эффективной оказалась модификация коры акации 3 %-ным раствором H_2SO_4 , которая увеличила сорбционные характеристики по ионам Ni^{2+} в 3,6 раза, по ионам Zn^{2+} – в 4,6 раза.

2. Получены изотермы адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} нативными и модифицированными образцами коры и листьев акации ушковидной и математически обработаны на основе адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радускевича, определены уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации (R^2). Определено, что изотермы адсорбции ионов цинка и никеля нативной корой и листьями акации ушковидной наиболее точно описываются моделью Темкина, модифицированными образцами отходов – моделями Ленгмюра и Фрейндлиха. Вычисленные термодинамические показатели (E_a , ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) свидетельствуют о протекании во всех случаях спонтанной, самопроизвольной эндотермической физической адсорбции. Определено, что лимитирующей стадией процесса адсорбции ионов цинка и никеля является смешанная диффузия.

3. Выявлено, что кислотная модификация коры и листьев приводит к изменению внутренней структуры за счет экстракции низкомолекулярных фрагментов биополимеров в модифицирующий раствор, снижению кристалличности и увеличению площади поверхности исследуемых сорбционных материалов.

4. На основании полупромышленных испытаний эффективность очистки гальванических сточных вод, образующихся в результате производственной деятельности предприятия «Тхиен Ми», составила 99,1 % и 97,3 %, соответственно, для ионов цинка и никеля при апробации сорбента – модифицированной 3 %-ным раствором серной кислоты коры акации ушковидной.

5. Сформировано технологическое предложение по очистке сточных вод предприятия «Тхиен Ми», содержащих ионы тяжелых металлов, с последующей утилизацией отработанных биосорбентов сжиганием при температуре 500 °С, в результате которого образуется зола III класса опасности. Рассчитан предотвращенный экологический вред для природного водоисточника (река Фан) за счёт внедрения адсорбционной

технологии очистки гальваностокков, образующихся на заводе «Тхиен Ми», (Вьетнам), который составил 56,9 тыс. руб./год. Рассчитан экологический эффект от устранения вреда, наносимого почвам от складирования коры акации ушковидной при использовании последней в качестве сорбционного материала, который составил 2320 тыс. руб./год.

Перспективы дальнейшей разработки темы состоят в исследовании и внедрении полученного сорбционного материала на основе модифицированной коры акации ушковидной в технологии очистки сточных вод от различных поллютантов, в том числе и от ионов тяжелых металлов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- АУ – активированный уголь;
- БАВ – биологически активные вещества;
- БДДТ – Бренауэр, Деминг, Деминг, Теллер;
- БЭВ – безазотистые экстрактивные вещества;
- ВКЭ – вертикальный, коническое днище, плоская крышка
- ВМС – высокомолекулярные соединения;
- ГОСТ – государственный стандарт;
- ГСИ – государственная система измерений;
- ДСК – дифференциальная сканирующая калометрия;
- ДСтП – древесно-стружечная плита;
- Е – энергия адсорбции;
- ИК – инфракрасная;
- ИМ – ионы металлов;
- ИЮПАК – Международный союз теоретической и прикладной химии;
- ИТМ – ионы тяжелых металлов;
- МКА – модифицированная кора акации;
- МЛА – модифицированные листья акации;
- НКА – нативная кора акации;
- НЛА – нативные листья акации;
- НСП – неисключенная систематическая погрешность;
- ООС – объекты окружающей среды;
- ОПС – окружающая природная среда;
- ОСТ – отраслевой стандарт;
- ПАА – полиакриламид;
- ПДК – предельно допустимая концентрация;
- СВ – сточные воды;
- СВЧ – сверхвысокочастотные;
- СМ – сорбционный материал;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- ТГА – термический гравиметрический термогравиметрический анализ;

ТПО – токсичные промышленные отходы ;

ТМ – тяжелые металлы;

УЗ – ультразвук;

ХПК – химическое потребление кислорода;

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия;

ΔG – энергия Гиббса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурнышева, Ю.В. Обзор доклада ФАО «Состояние лесов мира – 2020» // Устойчивое лесопользование. – 2020. – № 3. – С. 18-19.
2. Мохирев, А.П. Переработка древесных отходов предприятий лесопромышленного комплекса, как фактор устойчивого природопользования/ А.П. Мохирев, Ю.А. Безруких, С.О. Медведев // Инженерный вестник Дона. – 2015. – Т. 36. – № 2. – ч. 2. – С. 1-13.
3. Колесникова, А.В. Подход к оценке объемов образования древесных отходов в Российской Федерации // Научный вестник Московского государственного горного университета. – 2013. – № 11. – С. 75-86.
4. Зырянов, М.А. Анализ мирового опыта в использовании отдельных частей биомассы дерева / М.А. Зырянов, С.О. Медведев, В.С. Вдовина, И.Г. Швецова // Universum: Технические науки. – 2023. – № 5(110). – С. 20-27.
5. Kuzmenkov, A. Wood raw materials and wood waste use for the building materials production (on the example of the Republic of Karelia timber industry) / A. Kuzmenkov, O. Galaktionov, M. Karpov, E. Emelianova // E3S Web of Conferences. – 2023. – Vol. 458. – Article 07025. – P. 1-9.
6. Бойков, С.П. Теория процессов очистки древесины от коры / С. П. Бойков. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. – 152 с.
7. Никонова, Ю.В. Обзор исследований окорки древесины / Ю.В. Никонова, Н.А. Доспехова, М.И. Зайцева // Resources and Technology. – 2014. – Т. 11. – № 1. – С. 11-49.
8. Золтан, П. Состояние и перспективы использования древесной коры / П. Золтан, Г.А. Горбачева, В.Г. Санаев и др. // Лесной вестник/Forestry bulletin. – 2020. – Т. 24. – № 5. – С. 74-88.
9. Васильев, А.С. Классификация способов окорки древесины // Актуальные направления научных исследований: от теории к практике, 2015. – № 3(5). – С. 258-260.
10. Шаронова, Д.З. Оценка объемов и структуры коры хвойных пород древесины на лесопильных предприятиях / Д.З. Шаронова, Т.С. Демакова, Г.С. Миронов // Лесоэксплуатация и комплексное использование древесины. – 2021. – С. 288-291.
11. Лотова, Л.И. Микроструктура коры основных лесообразующих лиственных

деревьев и кустарников Восточной Европы, М., 1999. – 114 с.

12. Дайнеко, И.П. Элементный и групповой химический состав коры и древесины осины / И.П. Дайнеко, Н.М. Фаустова // Химия растительного сырья. – 2015. – № 1. – С. 51-62.

13. Дайнеко, И.П. Исследование химического состава коры сосны / И.П. Дайнеко, И.В. Дайнеко, Л.П. Белов // Химия растительного сырья. – 2007. – № 1. – С. 19-24.

14. Васильев, А.С. Некоторые направления очистки древесины от коры и использования древесной коры в промышленности / А.С. Васильев, П.О. Щукин // NovaUm. Ru. – 2019. – № 18. – С. 4-7.

15. Сычева, Н.А. Разработка композиции пеллет на основе древесной биомассы отходов лесозаготовок / Н.А.Сычева, А.В. Молчан, И.А. Хмызов, Т.В. Соловьева // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2014. – № 4(168). – С. 140-142.

16. Filbakk, T. The effect of bark content on quality parameters of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) pellets / T. Filbakk, R. Jirjis, J. Nurmi, O. Høibø // Biomass and Bioenergy. – 2011. – Vol. 35. – P. 3342-3349.

17. Федосенко, И.Г. Эксплуатационные характеристики топливных гранул из коры деревьев хвойных пород / И.Г. Федосенко, Е.В. Дубоделова, Е.В. Коробко, В.А. Кузьмин // Материалы 85-й научно-технической конференции с международным участием «Лесная инженерия, материаловедение и дизайн», Минск: БГТУ, 2021. – С. 128-130.

18. Федосенко, И.Г. Оценка возможности использования коры деревьев, произрастающих в Республике Беларусь, для производства гранул // Труды БГТУ. Серия 1: Лесное хозяйство, природопользование и переработка возобновляемых ресурсов. – 2021. – № 2(246). – С. 284-289.

19. Борзилова, Е.Н. Оценка энергоэффективности использования топливных древесных гранул и брикетов / Е.Н. Борзилова, М.В. Марченко // Материалы XI Международного молодежного форума «Образование. Наука. Производство», Белгород. – 2019. – С. 1389-1394.

20. Откидычев, В.В. Топливо из отходов // Олимп: Научный журнал. – 2016. – Т. 11. – № 12. – С. 56-60.

21. Giannotas, G. Tree bark utilization in insulating bio-aggregates: a review /

G. Giannotas, V. Kamperidou, I. Barboutis // *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. – 2021. – Vol. 15. – No 6. – P. 1989-1999.

22. Pásztor, Z. The thermal insulation capacity of tree bark / Z. Pásztor, I. Ronyecz // *Acta Silvatica et Lignaria Hungarica*. – 2013. – Vol. 9. – P. 111-117.

23. Kain, G. Using bark as a heat insulation material / G. Kain, M.C. Barbu, S. Hinterreiter et al. // *BioResources*. – 2013. – Vol. 8. – No 3. – P. 3718-3731.

24. Kain, G. Insulation material made from tree bark / G. Kain, C. Marius, A.P. Barbu // *Proceedings of the XIV World Forestry Congress, Durban, South Africa*. – 2015. – P. 7-11.

25. Pásztor, Z. Investigation of thermal insulation panels made of black locust tree bark / Z. Pásztor, I.R. Mohácsiné, Z. Börcsök // *Construction and Building Materials*. – 2017. – Vol. 147. – P. 733-735.

26. Kain, G. Bark thermal insulation panels: An explorative study on the effects of bark species / G. Kain, E.M. Tudor, M.C. Barbu // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – No 9. – Article 2140. – P. 1-16.

27. Eskin, V.D. Complex processing of wood debarking waste as a factor of environmental safety / V.D. Eskin, A.I. Krivorotova // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2022. – Vol. 1061. – No 1. – Article 012045. – P. 1-9.

28. Feng, S. Valorization of bark for chemicals and materials: A review / S. Feng, S. Cheng, Z. Yuan et al. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2013. – Vol. 26. – P. 560-578.

29. Das, R.K. Extraction of a novel tanning agent from indigenous plant bark and its application in leather processing / R.K. Das, A. Mizan, F.T. Zohra et al. // *Journal of Leather Science and Engineering*. – 2022. – Vol. 4. – No 1. – P. 1-15.

30. Ayalew, A.A. Extraction and chromatographic analysis of ethiopian oak bark plant for leather tanning applications / A.A. Ayalew, A.F. Wodag // *Chemistry Africa*. – 2023. – Vol. 6. – No 3. – P. 1551-1560.

31. Patel, S.D. Extraction and isolation of hydrophobic compounds and tannins from *Pinus radiata* bark using switchable hydrophilicity solvents / S.D. Patel, C. Brunschwig, M. Robertson et al. // *Industrial Crops and Products*. – 2024. – Vol. 209. – Article 117966. – P. 1-13.

32. Гаврилов, А.Б. Состав полифенолов в биоматериалах российских хвойных пород / А.Б. Гаврилов, С.В. Горяинов, А.А. Мариничев и др. // *Химия растительного сырья*. – 2019. – № 2. – С. 51-58.

33. Mahdi, J.G. Medicinal potential of willow: A chemical perspective of aspirin discovery // *Journal of Saudi Chemical Society*. – 2010. – Vol. 14. – No 3. – P. 317-322.
34. Кузнецов, Б.Н. Методы получения пористых материалов из лигнина и древесной коры (обзор) / Б.Н. Кузнецов, Н.В. Чесноков, И.П. Иванов и др. // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2015. – Т. 8. – № 2. – С. 232-255.
35. Сытникова, Д.А. Экологические аспекты применения хвойной коры в растениеводстве / Д.А. Сытникова, Н.В. Ляшенко, В.А. Лепихова // *Сборник статей XVII Международной научно-практической конференции «Агропромышленный комплекс: состояние, проблемы, перспективы»*, Пенза, 2022. – С. 27-29.
36. Бабаханова, Х.А. Свойства проклеенной бумаги из целлюлозной массы коры веток тутового дерева / Х.А. Бабаханова, А.А.У. Садриддинов, З.К. Галимова, М.Г.К. Абдухалилова // *Химия растительного сырья*. – 2022. – № 4. – С. 361-367.
37. Menor, M.C.P. Granulated cork with bark characterised as environment-friendly lightweight aggregate for cement based materials / M.C.P. Menor, P.S. Ros, A.M. García, M.J.A. Caballero // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – Vol. 229. – P. 358-373.
38. Giannotas, G. Utilization of tree-bark in cement pastes / G. Giannotas, V. Kamperidou, M. Stefanidou et al. // *Journal of Building Engineering*. – 2022. – Vol. 57. – Article 104913. – P. 1-11.
39. Ушанова, В.М. Альтернативные пути использования коры хвойных в различных технологиях / В.М. Ушанова, Н.А. Заика, Т.И. Громовых // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. – 2006. – Т. 49. – № 5. – С. 72-77.
40. Satoo, T. Forest biomass / T. Satoo, H.A. Madgwick // *Martinus Nijhoff, Dr W. Junk publishers, the Hague, Boston, London, 1982*. – 152 с.
41. Рукомойников, К.П. Обоснование алгоритма расчета биоэнергетического потенциала лесного квартала // *Современные проблемы науки и образования*. – 2012. – № 6. – С. 1-8.
42. Amata, I.A. The use of non-conventional feed resources (NCFR) for livestock feeding in the tropics: a review // *Journal of Global Biosciences*. – 2014. – Vol. 3. – No 2. – P. 604-613.
43. Чупахина, Г.Н. Антиоксиданты растительных кормов: монография / Г.Н. Чупахина, Н.Ю. Чупахина, П.В. Масленников [и др.]. - Калининград : Изд-во БФУ им. И. Канта, 2019. – 191 с.
44. Ветров, М.Г. Организация переработки лесозаготовительных отходов на хвойно-витаминную муку / М.Г. Ветров, А.А. Побединский // *Лесозаготовка и комплексное*

использование древесины. – 2021. – С. 53-57.

45. Короткий, В.П. Технологии переработки древесной зелени-новые подходы / В.П. Короткий, В.А. Рыжов, С.С. Марисов и др. // Материалы III Международной научно-практической конференции «Инновации и технологии в лесном хозяйстве-2013» Санкт-Петербург. – 2013. – Т. 2. – С. 21-31.

46. Dhillon, R.S. Tree fodder for nutritional security and sustainable feeding of livestock – A review / R.S. Dhillon, R.S. Beniwal, M. Satral et al. // Forage Research. – 2023. – Vol. 49. – No 1. – P. 21-28.

47. Sebola, N.A. Chemical characterisation of *Moringa oleifera* (MO) leaves and the apparent digestibility of MO leaf meal-based diets offered to three chicken strains / N.A. Sebola, V. Mlambo, H.K. Mokokoki // Agroforestry Systems. – 2019. – Vol. 93. – P. 149-160.

48. El-Beltagi, H.S. Mulching as a sustainable water and soil saving practice in agriculture: A review / H.S. El-Beltagi, A. Basit, H.I. Mohamed et al. // Agronomy. – 2022. – Vol. 12. – No 8. – Article 1881. – P. 1-31.

49. Mbatha, K.R. Browse silage as potential feed for captive wild ungulates in southern Africa: A review / K.R. Mbatha, A.G. Bakare // Animal Nutrition. – 2018. – Vol. 4. – No 1. – P. 1-10.

50. Ганжара, Н.Ф. Современные способы биоконверсии органических отходов и получения высококачественных органических удобрений / Н.Ф. Ганжара, Р.Ф. Байбеков, Д.Ю. Колтыхов и др. // Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии. – 2007. – № 1. – С. 133-141.

51. Ушаков, Д.Е. Энергетическая целесообразность производства твердого биотоплива из опавших листьев / Д.Е. Ушаков, Д.В. Карелин // Сборник докладов III Всероссийской научной конференции с международным участием «Энерго-и ресурсоэффективность малоэтажных жилых зданий», Новосибирск, 2017. – С. 294-297.

52. Черенцов, А.А. Внедрение ресурсосберегающих мероприятий в производство пеллет / А.А. Черенцов, Т.Д. Черентаева // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. – 2016. – Т.6. – № 1. – С. 255-259.

53. Mudryk, K. Evaluation of urban tree leaf biomass-potential, physico-mechanical and chemical parameters of raw material and solid biofuel / K. Mudryk, M. Jewiarz, M. Wróbel et al. // Energies. – 2021. – Vol. 14. – No 4. – Article 818. – P. 1-14.

54. Picchio, R. Pellet production from pruning and alternative forest biomass: A review of

the most recent research findings / R. Picchio, N., Di Marzio, L. Cozzolino et al. // *Materials*. – 2023. – Vol. 16. – No 13. – Article 4689. – P. 1-13.

55. De Jesús Vargas-Soplín, A. The potential for biogas production from autumn tree leaves to supply energy and reduce greenhouse gas emissions – A case study from the city of Berlin / A. De Jesús Vargas-Soplín, A. Prochnow, C. Herrmann et al. // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2022. – Vol. 187. – Article 106598. – P. 1-13.

56. Mazurkiewicz, J. The biogas potential of oxytree leaves // *Energies*. – 2022. – Vol. 15. – Article 8872. – P. 1-16.

57. Wannapokin, A. Potential improvement of biogas production from fallen teak leaves with co-digestion of microalgae / A. Wannapokin, R. Ramaraj, K. Whangchai, Y. Unpaprom // *3 Biotech*. – 2018. – Vol. 8. – P. 1-18.

58. Unpaprom, Y. Evaluation of mango, longan and lychee trees pruning leaves for the production of biogas via anaerobic fermentation / Y. Unpaprom, N. Saetang, S. Tipnee // *Maejo International Journal of Energy and Environmental Communication*. – 2019. – Vol. 1. – No 3. – P. 20-26.

59. Al-Sulaiman, F.A. Date palm fibre reinforced composite as a new insulating material // *International Journal of Energy Research*. – 2003. – Vol. 27. – No 14. – P. 1293-1297.

60. Abubakar, M. Comparative study of thermal insulation boards from leaf and bark fibres of camel's foot (*Piliostigma thonningii* L.) / M. Abubakar, A. Raji, M.A. Hassan // *Nigerian Journal of Technology*. – 2018. – Vol. 37. – No 1. – P. 108-114.

61. Jiang, D. Effect of leaf fiber modification methods on mechanical and heat-insulating properties of leaf fiber cement-based composite materials / D. Jiang, P. An, S. Cui et al. // *Journal of Building Engineering*. – 2018. – Vol. 19. – P. 573-583.

62. Şahin, S. Olive tree (*Olea europaea* L.) leaf as a waste by-product of table olive and olive oil industry: a review / S. Şahin, M. Bilgin // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. – 2018. – Vol. 98. – No 4. – P. 1271-1279.

63. Markhali, F.S. Olive tree leaves – A source of valuable active compounds / F.S. Markhali, J.A. Teixeira, C.M. Rocha // *Processes*. – 2020. – Vol. 8. – No 9. – Article 1177. – P. 1-18.

64. Moudas, M. Olive pomace and leaf extracts as valuable sources of antioxidant and antimicrobial compounds: a comparative study / M. Moudas, F. Silva, K. Nerin, F. Zaidi // *Waste and Biomass Valorization*. – 2021. – Vol. 12. – P. 1431-1445.

65. Selim, S. Valorizing the usage of olive leaves, bioactive compounds, biological activities, and

food applications: A comprehensive review / S. Selim, M. Albqmi, M.M. Al-Sanea et al. // *Frontiers in Nutrition*. – 2022. – Vol. 9. – Article 1008349. – P. 1-27.

66. Maslin, B.R. Overview of the generic status of *Acacia* (Leguminosae: Mimosoideae) / B.R. Maslin, J.T. Miller, D.S. Seigler // *Australian Systematic Botany*. – 2003. – Vol. 16. – No 1. – P. 1-18.

67. New, T. R. A biology of acacias // Oxford University Press, Melbourne, Australia, 1984. – P.153.

68. Amirta, R. Trial production of fuel pellet from *Acacia mangium* bark waste biomass / R. Amirta, T. Anwar. Sudrajat et al. // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2018. – Vol. 144. – Article 012040. – P. 1-9.

69. Suwinarti, W. Production of high-calorie energy briquettes from bark waste, plastic and oil / W. Suwinarti, R. Amirta, Yuliansyah. // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2018. – Vol. 144. – Article 012034. – P. 1-9.

70. Ogawa, S. Tannins from *Acacia mearnsii* De Wild. bark: Tannin determination and biological activities / S. Ogawa, Y. Yazaki // *Molecules*. – 2018. – Vol. 23. – No 4. – Article 837. – P. 1-18.

71. Mohammad, R. Bark of *Acacia arabica* – A nature's gift: an overview / R. Mohammad, S. Shariq, Z. Roohi, I. Malik // *International Research Journal of Medical Sciences*. – 2014. – Vol. 2. – No 5. – P. 20-24.

72. Farzana, M.U.Z.N. A review of ethnomedicine, phytochemical and pharmacological activities of *Acacia nilotica* (Linn) wild / M.U.Z.N. Farzana, I. Al Tharique // *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*. – 2014. – Vol. 3. – No 1. – P. 84-90.

73. Yazaki, Y. Utilization of flavonoid compounds from bark and wood: a review // *Natural Product Communications*. – 2015. – Vol. 10. – No 3. – P. 1-8.

74. Sivasubramanian, P. Effect of alkali treatment on the properties of *Acacia caesia* bark fibres / P. Sivasubramanian, M. Kalimuthu, M. Palaniappan // *Fibers*. – 2021. – Vol. 9. – No 8. – Article 49. – P. 1-14.

75. Saini, G. Poly (vinyl chloride) – *Acacia* bark flour composite: Effect of particle size and filler content on mechanical, thermal, and morphological characteristics / G. Saini, R. Bhardwaj, V. Choudhary, A.K. Narula // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – Vol. 117. – No 3. – P. 1309-1318.

76. Taflick, T. *Acacia* bark residues as filler in polypropylene composites / T. Taflick,

E.G. Maich, L.D. Ferreira et al. // *Polímeros*. – 2015. – Vol. 25. – P. 289-295.

77. Kolobe, S.D. Potential use of *Acacia* leaf meal as protein feed source for poultry diets: a review / S.D. Kolobe, T.G. Manyelo, J.W. Ng'ambi et al. // *Journal of Animal & Plant Sciences*. – 2022. – Vol. 32. – No 6. – P. 1491-1500.

78. Abdulrazak, S.A. Nutritive evaluation of some *Acacia* tree leaves from Kenya / S.A. Abdulrazak, T. Fujihara, J.K. Ondiek, E.R. Orskov // *Animal Feed Science and Technology*. – 2000. – Vol. 85. – P. 89-98.

79. Rubanza, K.D. Protein, fiber and mineral content of leaves of selected *Acacia* species growing in northwestern Tanzania / K.D. Rubanza, M.N. Shem, S.S. Bakengesa et al. // *Archives of Animal Nutrition*. – 2007. – Vol. 61. – No 2. – P. 151-156.

80. Uzunigbe, E.O. Phytochemical constituents and antioxidant activities of crude extracts from *Acacia senegal* leaf extracts / E.O. Uzunigbe, F.O. Osunsanmi, P. Masamba et al. // *Pharmacognosy Journal*. – 2019. – Vol. 11. – No 6. – P. 1409-1414.

81. Bukhari, I.A. Analgesic, anti-inflammatory and anti-platelet activities of the methanolic extract of *Acacia modesta* leaves / I.A. Bukhari, R.A. Khan, A.H. Gilani et al. // *Inflammopharmacology*. – 2010. – Vol. 18. – P. 187-196.

82. Abduljawad, E.A. Review of some evidenced medicinal activities of *Acacia nilotica* // *Archives of Pharmacy Practice*. – 2020. – Vol. 11. – No 4. – P. 20-25.

83. Amoussa, A.M.O. Chemical diversity and pharmacological properties of genus *Acacia* / A.M.O. Amoussa, A. Sanni, L. Lagnika // *Asian Journal of Applied Science*. – 2020. – Vol. 13. – P. 40-59.

84. Денисова, Т.Р. Использование компонентов лиственных деревьев средней полосы России в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред. Обзор литературы / Т.Р. Денисова, И.Г. Шайхiev // *Вестник технологического университета*. – 2017. – Т. 20. – № 24. – С. 145-158.

85. 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.

86. Shaikhiev, I.G. Using *Quercus* waste and biomass components to remove pollutants from aquatic environments (a literature review) / I.G. Shaikhiev, N.V. Kraysman, S.V. Sverguzova // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. – 2024. – Vol. 14. – No 1. – P. 1-16.

87. 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.
88. 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.
89. 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.
90. 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. 201-204.
91. Шайхиев, И.Г. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 5. Кедровые / И.Г. Шайхиев, К.И. Шайхиева // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 16. – С. 177-179.
92. Шайхиев, И.Г. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 6. Кипарисовые / И.Г. Шайхиев, К.И. Шайхиева // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 22. – С. 162-167.
93. Шайхиев, И.Г. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 7. Псевдотсуговые / И.Г. Шайхиев, К.И. Шайхиева // Вестник Технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 2. – С. 165-167.
94. Шайхиев, И.Г. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 8. Араукариевые / И.Г. Шайхиев, К.И. Шайхиева // Вестник Технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 10. – С. 152-154.
95. Anastopoulos, I. Eucalyptus-based materials as adsorbents for heavy metals and dyes removal from (waste) waters / I. Anastopoulos, M.J. Ahmed, E.H. Hummadi // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – Vol. 356. – Article 118864. – P. 1-10.
96. Ndibewu, P.P. Heavy metal removal in aqueous systems using *Moringa oleifera*: a review / P.P. Ndibewu, R.L. Mnisi, S.N. Mokgalaka, R.I. McCrindle // Journal of Materials Science and Engineering. – 2011. – Vol. 1. – No 6B. – P. 843-853.
97. Benettayeb, A. A critical review with emphasis on recent pieces of evidence of *Moringa oleifera* biosorption in water and wastewater treatment / A. Benettayeb, M. Usman,

C.C. Tinashe et al. // Environmental Science and Pollution Research. – 2022. – Vol. 29. – No 32. – P. 48185-48209.

98. Karim, A.R. A review of pre-and post-surface-modified neem (*Azadirachta indica*) biomass adsorbent: Surface functionalization mechanism and application / A.R. Karim, M. Danish, M.G. Alam et al. // Chemosphere. – 2024. – Vol. 351. – Article 141180.

99. 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.

100. Свергузова, С.В. О возможности использования компонентов биомассы платана (*Platanus orientalis*) в качестве сорбционного материала поллютантов из водных сред / С.В. Свергузова, В.А. Белый // Сборник докладов Международной научно-технической конференции «Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды», Белгород. – 2019. – С. 311-316.

101. Tiwari, D.P. Kinetics of adsorption of Pb (II) on used tea leaves and Cr (VI) on *Acacia arabica* bark / D.P. Tiwari, D.N. Saksena, D.K. Singh // Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing. – 1997. – Vol. 5. – No 1-2. – P. 79-88.

102. Rani, N. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by *Acacia nilotica* bark / N. Rani, A. Gupta, A.K. Yadav // Environmental Technology. – 2006. – Vol. 27. – No 6. – P. 597-602.

103. Singh, D.K. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions / D.K. Singh, D.N. Saksena, D.P. Tiwari // Indian Journal of Environmental Health. – 1994. – Vol. 36. – No 4. – P. 272-277.

104. Talhi, M.F. Biosorption of copper ions from aqueous solutions using the desert tree *Acacia raddiana* / M.F. Talhi, A. Cheriti, N. Belboukhari et al. // Desalination and Water Treatment. – 2010. – Vol. 21. – No (1-3). – P. 323-327.

105. Pathania, D. Chemical modified bark for Cu (II) sorption from aqueous solution / D. Pathania, R.K. Rana, D. Singh // International Journal of Theoretical & Applied Sciences. – 2009. – Vol. 1. – No 1. – P. 25-31.

106. Fouzi, T.M. Zinc ions biosorption from aqueous solutions by *Acacia raddiana* bark / T.M. Fouzi, C. Abdelkrim, A. Leila, B. Nasser // International Journal of Chemtech Applications. – 2013. – Vol. 2. – No 1. – P. 1-7.

107. Sivaprakash, B. Kinetic studies on the removal of cadmium using *Acacia tortilis* / B. Sivaprakash, N. Rajamohan, F. Al Qasmi // Environmental Quality Management. – 2020. – P. 1-8.
108. Murtaza, G. Co-biosorption potential of *Acacia nilotica* bark in removing Ni and aminoazobenzene from contaminated wastewater / G. Murtaza, A. Ditta, Z. Ahmed et al. // Desalination and Water Treatment. – 2021. – Vol. 233. – P. 261-270.
109. Dwivedi, D. Adsorption studies of toxic heavy metals from waste water by *Acacia arabica* bark / D. Dwivedi, V.R. Chourey // Current World Environment. – 2009. – Vol. 4. – No 1. – P. 179-182.
110. Prasad, M.N.V. *Acacia nilotica* L. bark removes toxic elements from solution: corroboration from toxicity bioassay using *Salix viminalis* L. in hydroponic system / M.N.V. Prasad, M. Greger, T. Landberg // International Journal of Phytoremediation. – 2001. – Vol. 3. – No 3. – P. 289-300.
111. Khabibi, J. Reducing hazardous heavy metal ions using *Acacia mangium* bark waste / J. Khabibi, W. Syafii, R.K. Sari // Environmental Science and Pollution Research. – 2016. – Vol. 23. – P. 16631-16640.
112. Ighalo, J.O. Adsorption of pollutants by plant bark derived adsorbents: An empirical review / J.O. Ighalo, A.G. Adeniyi // Journal of Water Process Engineering. – 2020. – Vol. 35. – Article 101228. – P. 1-36.
113. Sen, A. Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biocorbent / A. Sen, H. Pereira, M.A. Olivella, I. Villaescusa // International Journal of Environmental Science and Technology. – 2015. – Vol. 12. – No 1. – P. 391-404.
114. Al-Mamun, M. Biosorption of As (III) from aqueous solution by *Acacia auriculiformis* leaves / M. Al-Mamun, M. Poostforush, S.A. Mukul et al. // Scientia Iranica. – 2013. – Vol. 20. – No 6. – P. 1871-1880.
115. Waseem, S. Evaluation of *Acacia nilotica* as a non conventional low cost biosorbent for the elimination of Pb (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions / S. Waseem, M.I. Din, S. Nasir, A. Rasool // Arabian Journal of Chemistry. – 2014. – Vol. 7. – No 6. – P. 1091-1098.
116. Ackacha, M.A. Adsorption removal of lead ions by *Acacia tortilis* leaves: equilibrium, kinetics and thermodynamics / M.A. Ackacha, L.A. Elsharif // International Journal of Environmental Science and Development. – 2012. – Vol. 3. – No 6. – P. 584-589.
117. Removal of Cr (III) by activated *Acacia nilotica* leaf powder / M. Lal, S. Sumit,

- S. Sharma, V. Gupta // European Chemical Bulletin. Section B. – 2013. – Vol. 2. – No 3. – P. 144-148.
118. Bulgariu, L. The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review / L. Bulgariu, L.B. Escudero, O.S. Bello et al. // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – Vol. 276. – P. 728-747.
119. Anastopoulos, I. Removal of heavy metals by leaves-derived biosorbents / I. Anastopoulos, A. Robalds, H.N. Tran et al. // Environmental Chemical Letters. – 2019. – Vol. 17. – P. 755-766.
120. Alekseeva, A. The use of leaves of different tree species as a sorption material for extraction of heavy metal ions from aqueous media / A. Alekseeva, I. Shaikhiev, S. Stepanova et al. // International Journal of Pharmacy and Technology. – 2016. – Vol. 8. – No 2. – P. 14375-14391.
121. Haque, M.M. A review on *Acacia auriculiformis*: importance as pulpwood planted in social forestry / M.M. Haque, Y. Ni, A.J.U. Akon et al. // International Wood Products Journal. – 2021. – Vol. 12. – No 3. – P. 194-205.
122. ГОСТ 16190–70. Адсорбенты. Метод определения насыпной плотности. – М.: Издательство стандартов, 1970. – 7 с.
123. ГОСТ 11022–95. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. – М.: Стандартинформ, 2006. – 8 с.
124. ГОСТ 12597–67. Адсорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе. - М.: Издательство стандартов, 1989. – 6 с.
125. ГОСТ 8735–88. Межгосударственный стандарт. Песок для строительных работ. методы испытаний. - М.: Издательство стандартов, 1989. – 22 с.
126. ПНД Ф 14.1:2.60–96. Количественный химический анализ. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов цинка в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом с дитизоном / М.: Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ. – 1996. – 15 с.
127. ПНД Ф 14.1.46–96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации никеля в сточных водах фотометрическим методом с диметилглиоксимом / М.: Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ. – 1996. – 15 с.
128. Об утверждении Критериев отнесения отходов к I – V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду (Зарегистрировано в Минюсте

России 29.12.2015 N 40330) (утв. приказ Минприроды России от 4 декабря 2014 г. N 536).

129. ГОСТ Р 8.736-2011. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. – М. Стандартинформ, 2013. – 23 с.

130. Галимова, Р.З. Получение и исследование сорбционных свойств модифицированных целлюлозосодержащих сорбционных материалов по отношению к фенолу / Р.З. Галимова, И.Г. Шайхiev // Вода: химия и экология. – 2017. – № 2. – С. 60-66.

131. Rafidah, M.S. Chemical functional groups of extractives, cellulose and lignin extracted from native *Leucaena leucocephala* bark / M.S. Rafidah, A. Jahimin, S.S. Mohd // Wood Science and Technology. – 2021. – Vol. 55. – P. 295-313.

132. Le, D.K. Studies on natural hybrids of *Acacia mangium* and *A. auriculiformis* in Vietnam / D.K. Le // Journal of Tropical Forest Science. – 2000. – Vol. 12. – No 4. – P. 794-803.

133. Mutiar, S. Bark characteristics of *Acacia auriculiformis* A. Cunn. ex Benth. and *Acacia mangium* Willd. From industrial plantation forest / S. Mutiar, A. Kasim, Emriadi, A. Asben // Jurnal Penelitian Kehutanan Wallacea. – 2020. – Vol. 9. – No 1. – P. 43-49.

134. Haque, M.M. A review on *Acacia auriculiformis*: importance as pulpwood planted in social forestry / M.M. Haque, Y. Ni, A.S.M. Jahir Uddin Akon, M.A. Quaiyyum, M.S. Jahan // International Wood Products Journal. – 2021. – Vol. 12. – P. 194-205.

135. Denisova, T.R. Study of phenol adsorption by modified birch leaves: Preparation and adsorption characteristics. / T.R. Denisova, R.Z. Galimova, I.G. Shaikhiev, M.P. Sokolov // International Journal of Green Pharmacy. – 2017. – Vol. 11. – No 4. – P. 872-876.

136. Галимова, Р.З. Изучение термодинамики сорбции фенола на осиновых опилках / Р.З. Галимова, И.Г. Шайхiev, Г.А. Алмазова // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 1. – С. 60-63.

137. Рамазанов, А.Ш. Кинетика и термодинамика сорбции ионов тяжелых металлов на монтмориллонит содержащей глине / А.Ш. Рамазанов, Г.К. Есмаил, Д.А. Свешникова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15. – № 5. – С. 672-682.

138. Шайхiev, И.Г. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов опилками *Acacia auriculiformis* / И.Г. Шайхiev, С.В. Свергузова, Ж.А. Сапронова, Т.К.Т. Нгуен: монография. Белгород, Казань, 2022. – 122 с.

139. Rao, P.S. Comparative sorption of copper and nickel from aqueous solutions by natural

neem (*Azadirachta indica*) sawdust and acid treated sawdust / P.S. Rao, K.V.N.S. Reddy, S. Kalyani, A. Krishnaiah // *Wood Science and Technology*. – 2007. – Vol. 41. – P. 427-442.

140. Галимова, Р.З. Исследование адсорбции ионов Ni (II) корой акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*), модифицированной растворами кислот / Р.З. Галимова, Д.А. Нгуен, И.Г.Шайхиев, Т.К.Т. Нгуен // *Химическая безопасность / Chemical Safety Science*. – 2022. – Т. 6. – № 2. – С.148-160.

141. Galimova Rumia. Adsorption of Zinc ions by native and modified acacia bark (*Acacia auriculiformis*) / Rumia Galimova, Dykh Nguyen, Ildar Shaikhiev, Natalia Kraysman, and Thi Kim Thoa Nguyen // *International Scientific Conference “Fundamental and Applied Scientific Research in the Development of Agriculture in the Far East” (AFE-2022)*. – 2023. – Vol. 371. – P. 1-7.

142. Галимова, Р.З. Исследование адсорбции ионов Ni²⁺ из водных растворов сернокислотомодифицированной корой акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) / Р.З. Галимова, Д.А. Нгуен, И.Г.Шайхиев, Т.К.Т. Нгуен // *Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского*. – 2023. – № 1(87). – С.9-20.

143. Нгуен, Т.К.Т. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов нативными и модифицированными опилками акации ушковидной / Т.К.Т. Нгуен, Р.З. Галимова, В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев, С.В. Свергузова, Ю.С. Воронина // *Экономика строительства и природопользования*. – 2022. – № 1-2(82-83). – С.185-192.

144. Kang, Y. Enhancement of Ni (II) removal by urea-modified activated carbon derived from *Pennisetum alopecuroides* with phosphoric acid activation / Y. Kang, Z. Guo, J. Zhang, H. Xie, H. Liu, C. Zhang // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2015. – P. 1-7.

145. Hasar, H. Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk / H. Hasar // *Journal of Hazardous Materials*. – 2003. – Vol. 97. – P. 49-57.

146. Dwivedi, A.D. Distinct adsorption enhancement of bicomponent metals (cobalt and nickel) by Fireweed-derived carbon compared to activated carbon: Incorporation of surface group distributions for increased efficiency / A.D. Dwivedi, S.P. Dubey, M. Sillanpää, Y.N. Kwon, C. Lee // *Chemical Engineering*. – 2015. – Vol. 281. – P. 713-723.

147. El-Sadaawy, M. Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (*Hyphaenethebaica*) coat / M. El-Sadaawy, O. Abdelwahab //

Alexandria Engineering Journal. – 2014. – Vol. 53. – No 2. – P. 399-408.

148. Bernard, E. Heavy Metals Removal from Industrial Wastewater by Activated Carbon Prepared from Coconut Shell / E. Bernard, A. Jimoh, J.O. Odigure // Department of Chemical Engineering, Federal University of Technology // Research Journal of Chemical Sciences. – 2013. – Vol. 3. – No 8. – P. 3-9.

149. Bouranene, S. Kinetic study of the adsorption of zinc and copper ions on to activated carbon prepared from date Pits / S. Bouranene, N. Sedira, L. Zeghadnia, A.E.K. Guebail // International journal of new chemistry. – 2022. – Vol. 9. – No 1. – P. 21-35.

150. Alkheraz, A.M. Removal of Pb(II), Zn(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by adsorption onto olive branches activated carbon: Equilibrium and thermodynamic studies / A.M. Alkheraz, A.K. Ali, K.M. Elsherif // Chemistry International. – 2020. – Vol. 6. – No 1. – P. 11-20.

151. Arim, A.L. Single and binary sorption of Cr(III) and Ni(II) onto modified pine bark / A.L. Arim, G. Guzzo, M.J. Quina, L.M. Gando-Ferreira // Environmental Science and Pollution Research. – 2018. – Vol. 25. – P. 28039-28049.

152. Argun, M.E. Removal of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Ni(II) from water using modified pine bark / M.E. Argun, S. Dursun, M. Karatas // Desalination. – 2009. – Vol. 249. – No 2. – P. 519-527.

153. Cutillas-Barreiro, L. Pine bark as bio-adsorbent for Cd, Cu, Ni, Pb and Zn: Batch-type and stirred flow chamber experiments / L. Cutillas-Barreiro, L. Ansias-Manso, D. Fernández-Calviño, M. Arias-Estévez, J.C. Nóvoa-Muñoz, M.J. Fernández-Sanjurjo, E. Álvarez-Rodríguez, A. Núñez-Delgado // Journal of Environmental Management. – 2014. – Vol. 144. – P. 258-264.

154. Farhan, A.M. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the biosorption of heavy metals by ceratonia siliqua bark / A.M. Farhan, N.M. Salem, A.L. Ahmad, A.M // American Journal of Chemistry. – 2012. – Vol. 2. – No 6. – P. 335-342.

155. Patil, A. Adsorption of Ni (II) from aqueous solution on *Delonix regia* (Gulmohar) tree bark / A. Patil, V. Shrivastava // Archives of Applied Science Research. – 2010. – Vol. 2. – No 2. – P. 404–413.

156. Kumar, P.S. Equilibrium and kinetic study of adsorption of nickel from aqueous solution onto bael tree leaf powder / P.S. Kumar, K. Kirthika // Journal of Engineering Science and Technology. – 2009. – Vol. 4. – No 4. – P. 351-363.

157. Vilvanathan, S. Removal of Ni (II) and Co (II) ions from aqueous solution using teak (*Tectona grandis*) leaves powder: adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics study / S. Vilvanathan, S. Shanthakumar // *Desalination and water treatment*. – 2016. – Vol. 57. – P. 3995-4007.

158. Kumar, Y.P. Zinc biosorption on *Tectona grandis* L.f. leaves biomass: Equilibrium and kinetic studies / Y.P. Kumar, P. King, V.S.R.K. Prasad // *Chemical Engineering Journal*. – 2006. – Vol. 124. – P. 63-70.

159. Argun, M.E. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics / M.E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas // *Journal of Hazardous Materials*. – 2007. – Vol. 141. – P. 77-85.

160. Lim, J. Removal of heavy metals by sawdust adsorption: Equilibrium and kinetic studies / J. Lim, H.M. Kang, L.H. Kim, S.O. Ko // *Environmental Engineering Research*. – 2008. – Vol. 13. – No 2. – P. 79-84.

161. Rafatullah, M. Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust / M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 170. – P. 969-977.

162. Нгуен, Д.А. Удаление ионов Ni^{2+} из водных растворов корой акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) / Д.А. Нгуен, Р.З. Галимова, И.Г. Шайхиев, Т.К.Т. Нгуен // *Материалы Всероссийской научно-образовательной конференции с международным участием «Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности»*, Казань, КНИТУ. – 2023. – С. 232-237.

163. Нгуен, Д.А. Влияние кислотной обработки на сорбционные характеристики по ионам цинка и никеля на внутреннюю и внешнюю структуру коры акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) / Д.А. Нгуен, И.Г. Шайхиев, Е.И. Байгильдеева // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 2023. – № 3. – С.111-118.

164. Ge, Y. Application of lignin and its derivatives in adsorption of heavy metal ions in water: A Review / Y. Ge, Z. Li // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2018. – No 6(5). – P. 7181-7192.

165. Нгуен, Д.А. Влияние кислотной обработки листьев акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) на адсорбционную способность по ионам никеля в водной среде / Д.А. Нгуен, И.Г. Шайхиев, Е.И. Байгильдеева // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 2023. – № 4. – С.72-83.

166. 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.

167. Никифорова, Т.Е. Закономерности влияния природы полисахаридных материалов на распределение ионов тяжелых металлов в гетерофазной системе биосорбент–водный раствор / Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – № 3. – С. 243-271.

168. Мифтахова, Ф.Р. Влияние концентрации ортофосфорной кислоты при обработке опилок акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) на сорбционные характеристики по ионам цинка / Ф.Р. Мифтахова, Т.К.Т. Нгуен, Р.З. Галимова, И.Г. Шайхиев // Вестник технологического университета. – 2019. – Т.22. – № 2. – С. 37-43.

169. Нгуен, Д.А. Удаление ионов тяжелых металлов из водных сред листьями акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) / Д.А. Нгуен, И.Г. Шайхиев, Т.К.Т. Нгуен // Материалы Международной научной конференции «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология», Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2022. – С. 216-222.

170. Шайхиев, И.Г. Использование листы деревьев рода *Acacia* для удаления поллютантов из водных сред / И.Г. Шайхиев, Д.А. Нгуен, М.В. Шулаев, Т.К.Т. Нгуен // Сборник докладов Всероссийской научной конференции «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования». Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2021. – С. 140-146.

171. Нгуен, Д.А. Исследование модифицированной коры акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) для очистки гальваностокков предприятия «Тхиен Ми» (Вьетнам) / Д.А. Нгуен, И.Г. Шайхиев, Т.К.Т. Нгуен, Р.З. Галимова // Материалы Всероссийской научно-образовательной конференции с международным участием «Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности», Казань, КНИТУ. – 2023. – С. 244-249.

172. Бойд, Г.Е. Хроматографический метод разделения ионов / Г.Е. Бойд, А.В. Адамсон, Л.С. Майерс // М.: Химия, 1949. – 333 с.

173. Санитарные правила СП 2.1.7.1386-03 по определению класса опасности

токсичных отходов производства и потребления (утв. Приказом Министерства здравоохранения Российской Федерации от 16 июня 2003 г. № 144, с изменениями и дополнениями от: 12 января 2010 г., 31 марта 2011 г.).

174. Нгуен, Д.А. Определение класса опасности золы от сжигания отработанной коры акации, использованной в качестве сорбционного материала ионов тяжелых металлов / Д.А. Нгуен, С.М. Романова, Р.Д. Сайфутдинова // Материалы Всероссийской научно-образовательной конференции с международным участием «Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности», Казань, КНИТУ. – 2023. – С. 742-746.

175. Степанова, С.В. Расчет ущерба и экологических рисков от воздействия химических, нефтехимических и пищевых предприятий / С.В. Степанова, А.А. Алексева, О.А. Сольяшинова // Учебное пособие, Казань, 2021. – 175 с.

176. Методика исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства (утв. приказом Минприроды России от 13 апреля 2009 г. № 87, с изменениями от 26.08.2015 г.)

ПРИЛОЖЕНИЯ

Результаты обработки изотерм и кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов цинка и никеля НКА, модифицированной малоцентрированными растворами азотной кислоты

❖ Для процессов адсорбции ионов цинка :

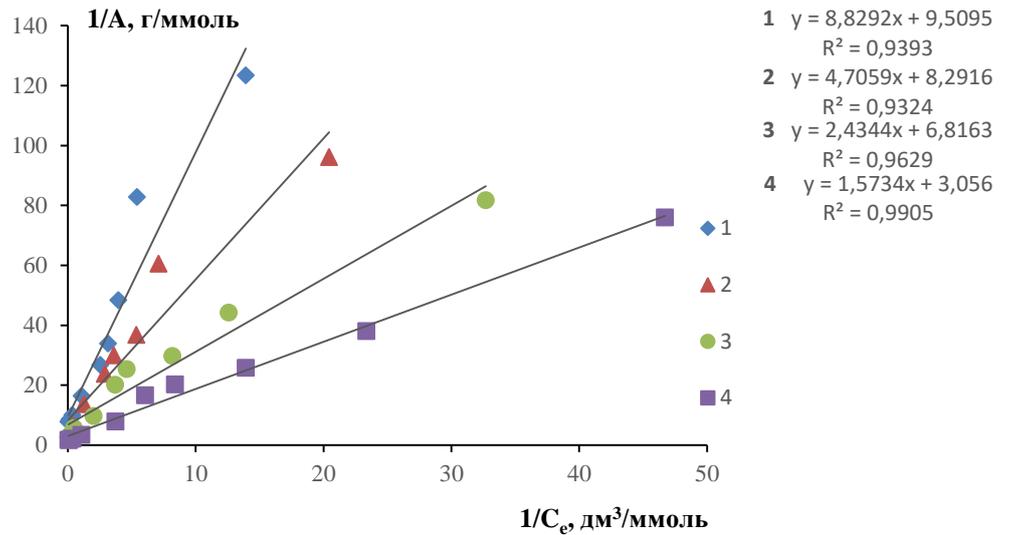


Рисунок 1 – Изотерма сорбции Ленгмюра ионов цинка корой акации:
1) НКА и МКА при концентрации азотной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

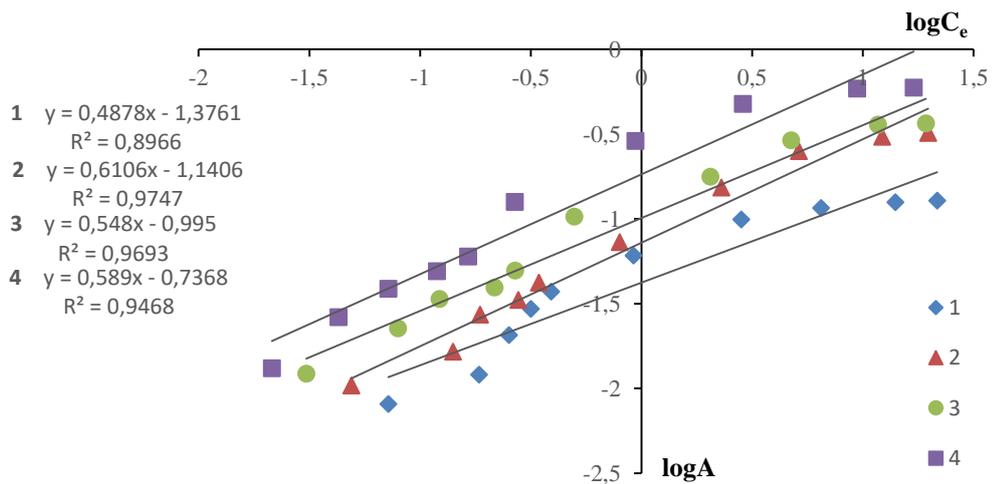


Рисунок 2 – Изотерма сорбции Фрейндлиха ионов цинка корой акации:
1) НКА и МКА при концентрации азотной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

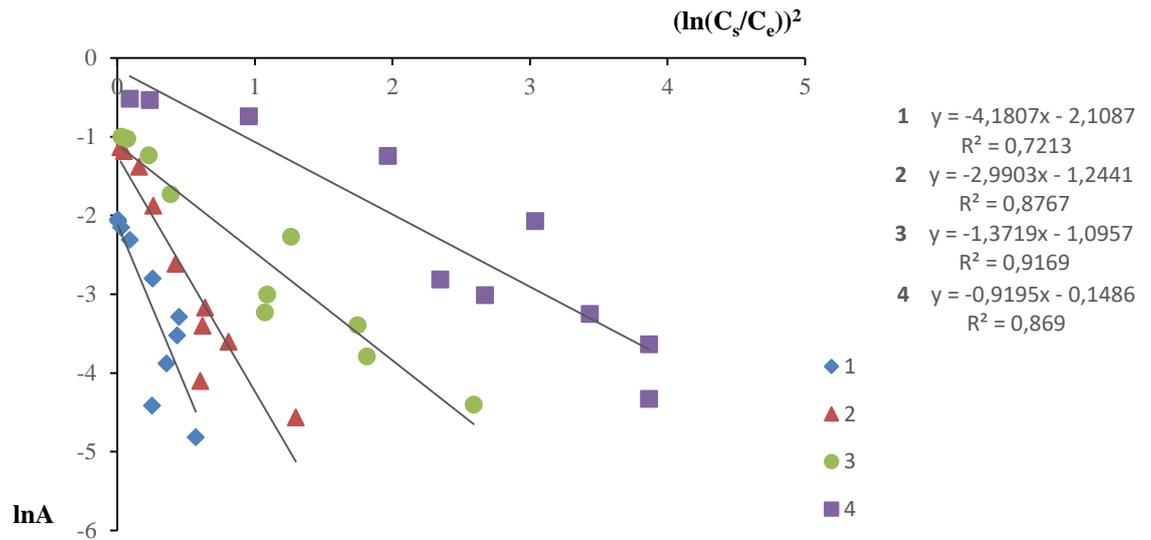


Рисунок 3 – Изотерма сорбции Дубинина-Радушкевича ионов цинка корой акации:
 1) НКА и МКА при концентрации азотной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

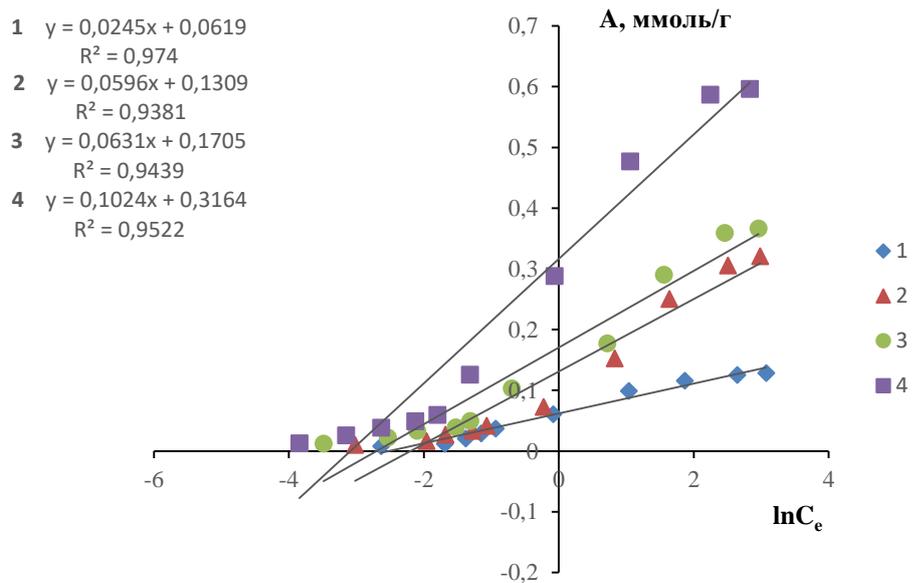


Рисунок 4 – Изотерма сорбции Темкина ионов цинка корой акации:
 1) НКА и МКА при концентрации азотной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

❖ Для процессов адсорбции ионов никеля:

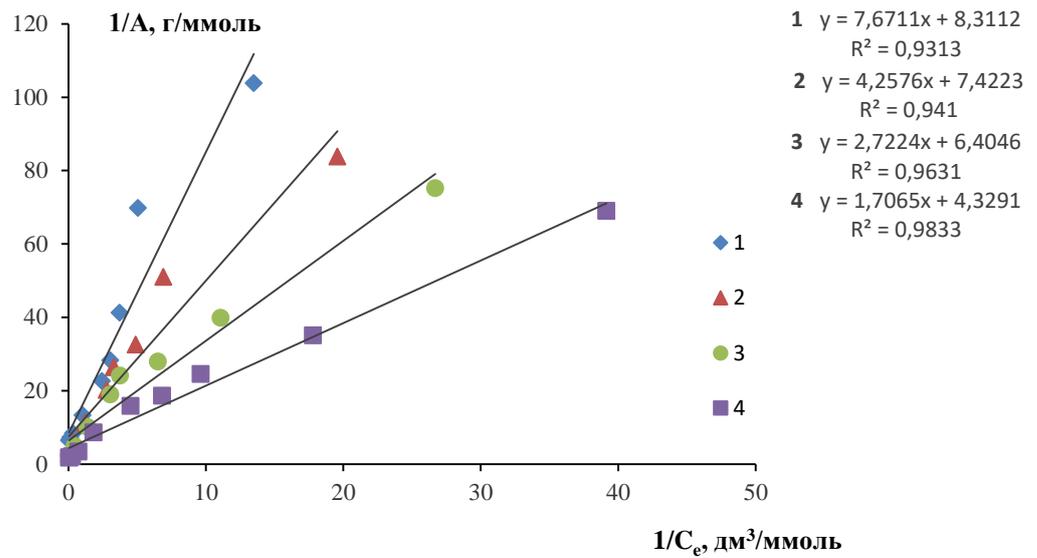


Рисунок 5 – Изотерма сорбции Ленгмюра ионов никеля корой акации:

1) НКА и МКА при концентрации азотной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

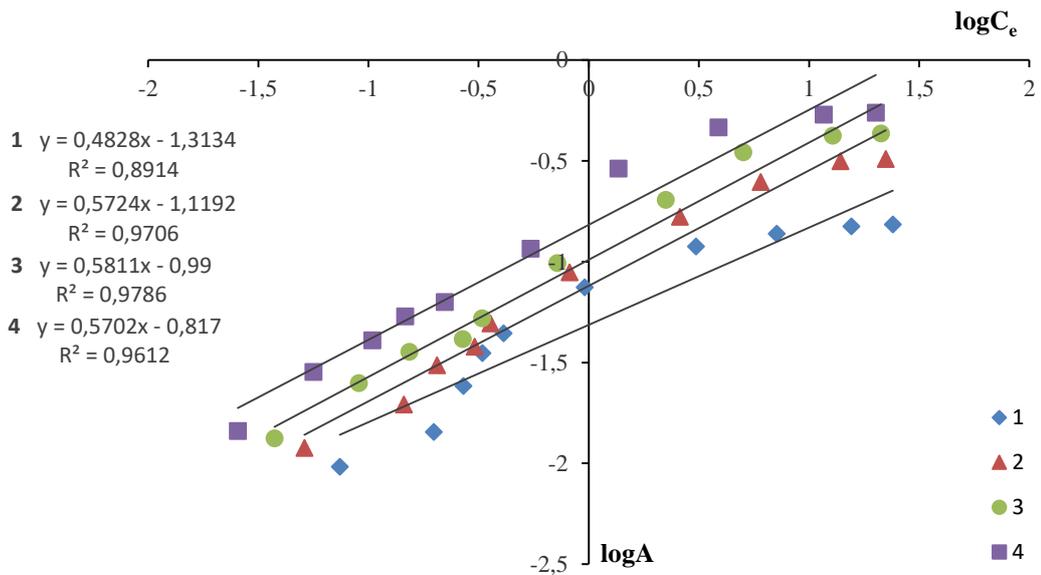


Рисунок 6 – Изотерма сорбции Фрейндлиха ионов никеля корой акации:

1) НКА и МКА при концентрации азотной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

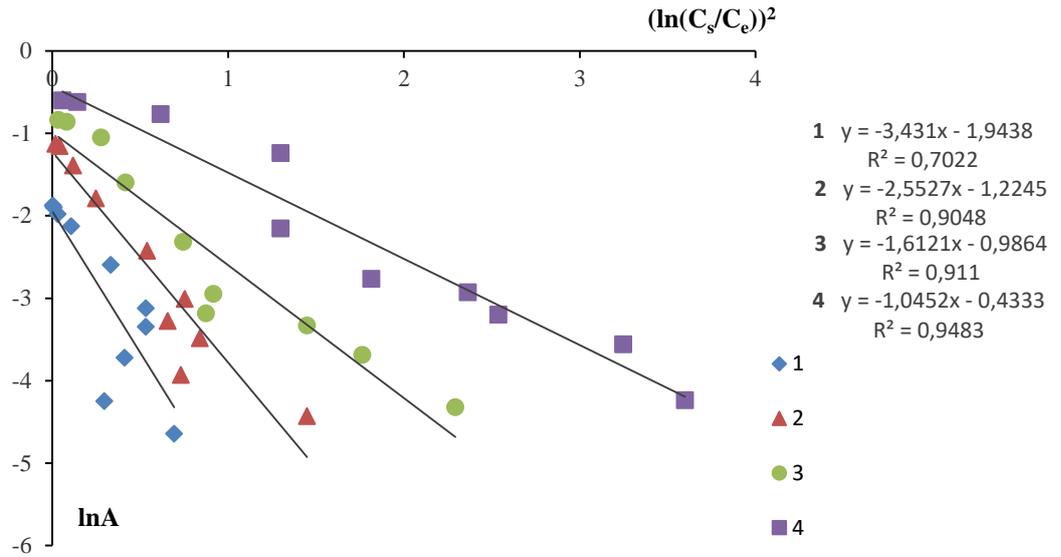


Рисунок 7 – Изотерма сорбции Дубинина-Радушкевича ионов никеля корой акации: 1) НКА и МКА при концентрации азотной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

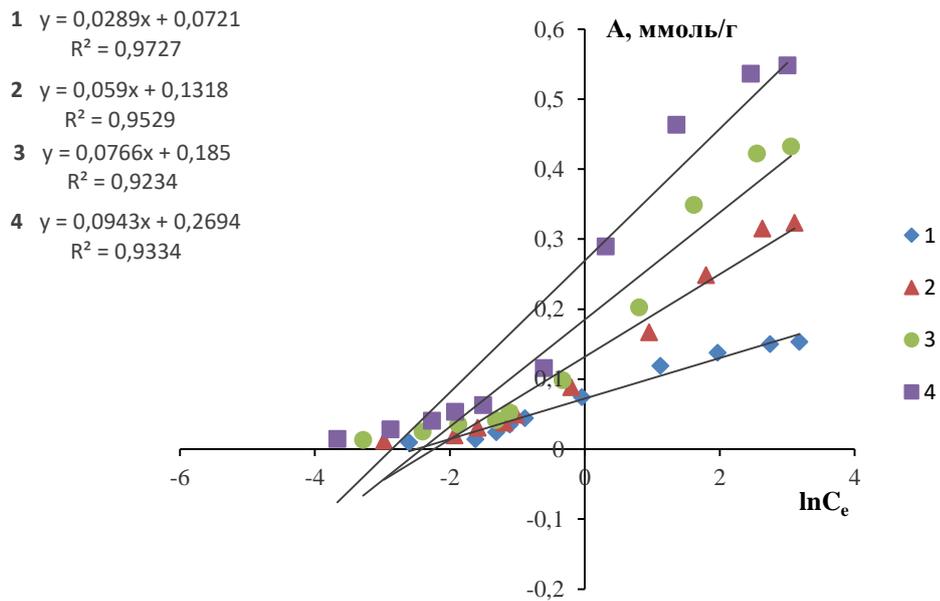


Рисунок 8 – Изотерма сорбции Темкина ионов никеля корой акации: 1) НКА и МКА при концентрации азотной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

**Результаты кинетических исследований процессов адсорбции ионов цинка и никеля
НКА, модифицированной малоцентрированными растворами азотной кислоты**

❖ Кинетика адсорбции ионов цинка:

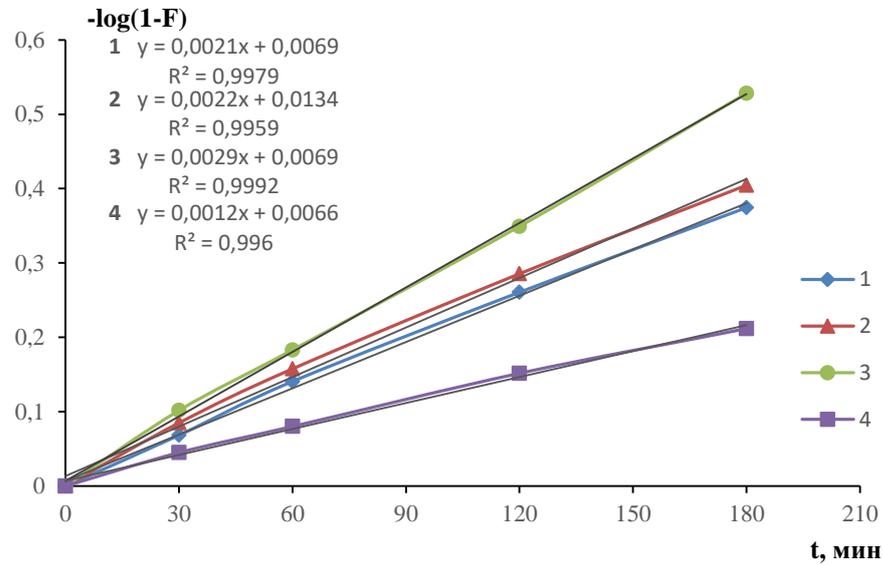


Рисунок 9 – Зависимость $-\lg(1-F)=f(t)$ для ионов цинка корой акации:
1) НКА и МКА при концентрации азотной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

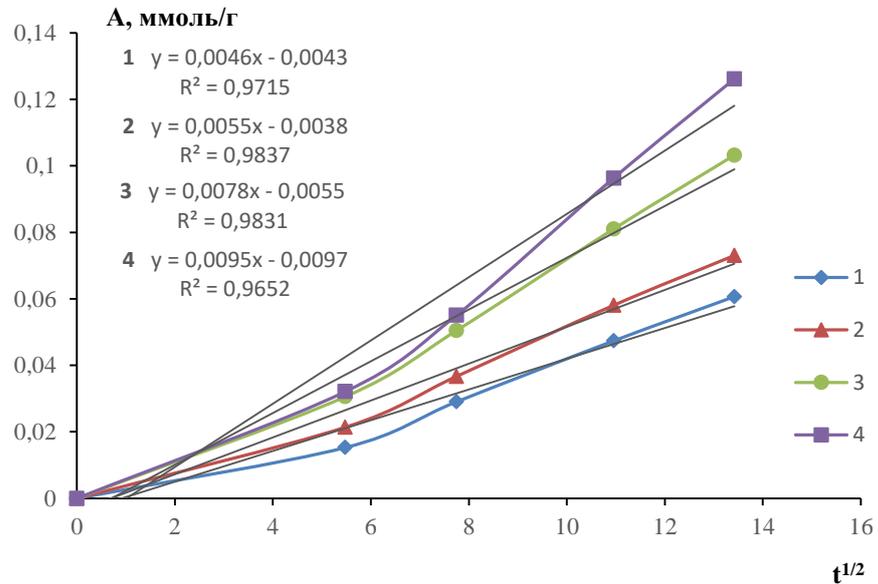


Рисунок 10 – Зависимость $A = f(t^{1/2})$ для ионов цинка корой акации:
1) НКА и МКА при концентрации азотной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

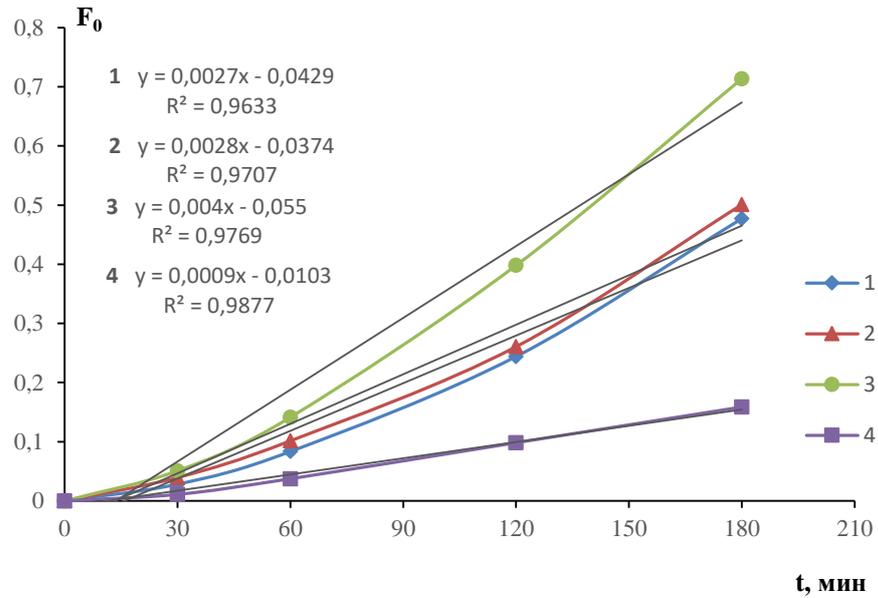


Рисунок 11 – Зависимость $F_0 = f(t)$ для ионов цинка корой акации:
 1) НКА и МКА при концентрации азотной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

❖ Кинетика адсорбции ионов никеля:

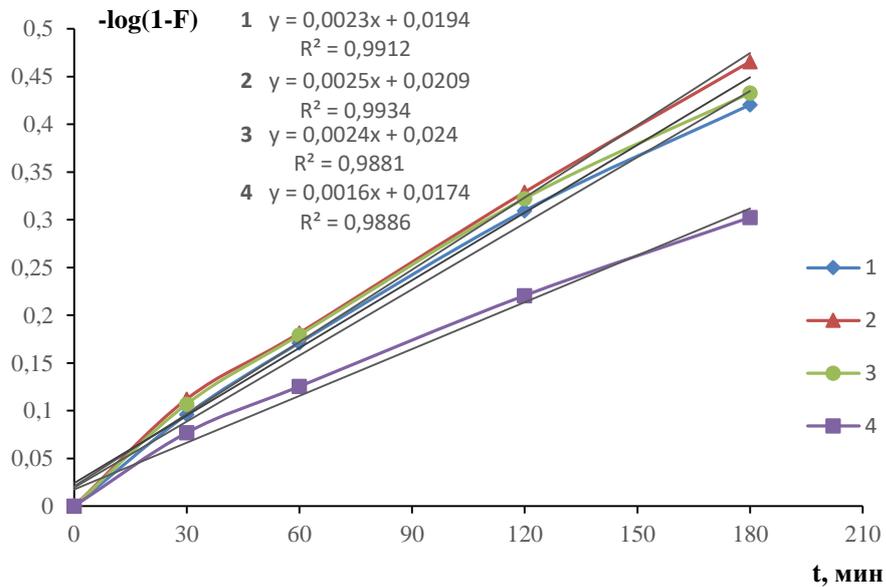


Рисунок 12 – Зависимость $-\lg(1-F) = f(t)$ для ионов никеля корой акации:
 1) НКА и МКА при концентрации азотной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

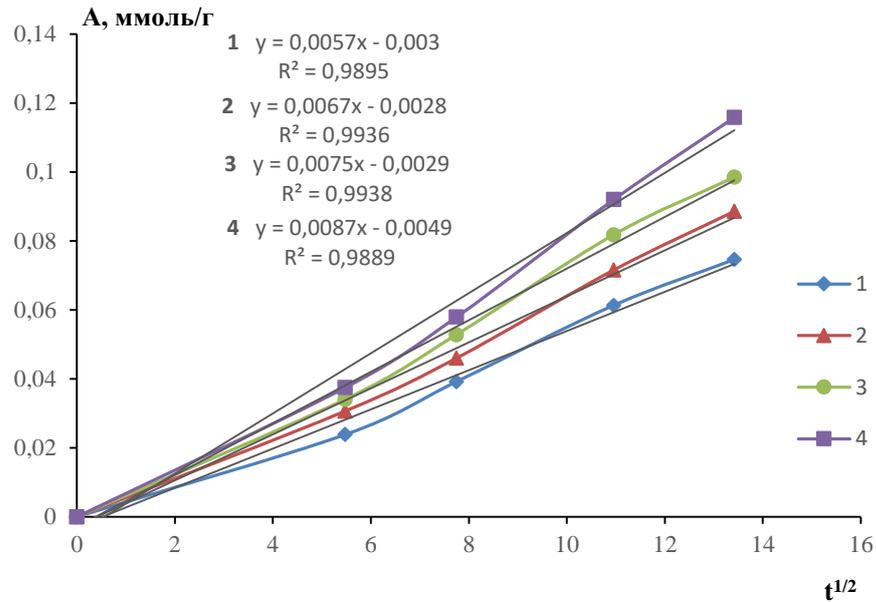


Рисунок 13 – Зависимость $A = f(t^{1/2})$ ионов никеля коры акации:
1) НКА и МКА при концентрации азотной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

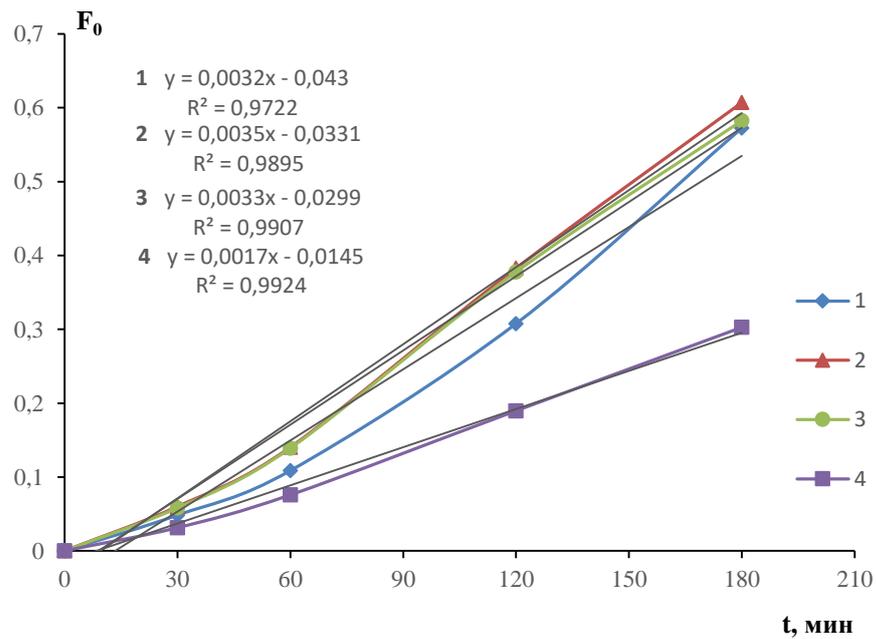


Рисунок 14 – Зависимость $F_0 = f(t)$ для ионов никеля коры акации:
1) НКА и МКА при концентрации азотной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

Результаты обработки изотерм и кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов цинка и никеля НКА, модифицированной малоконцентрированными растворами серной кислоты

❖ Для процессов адсорбции ионов цинка:

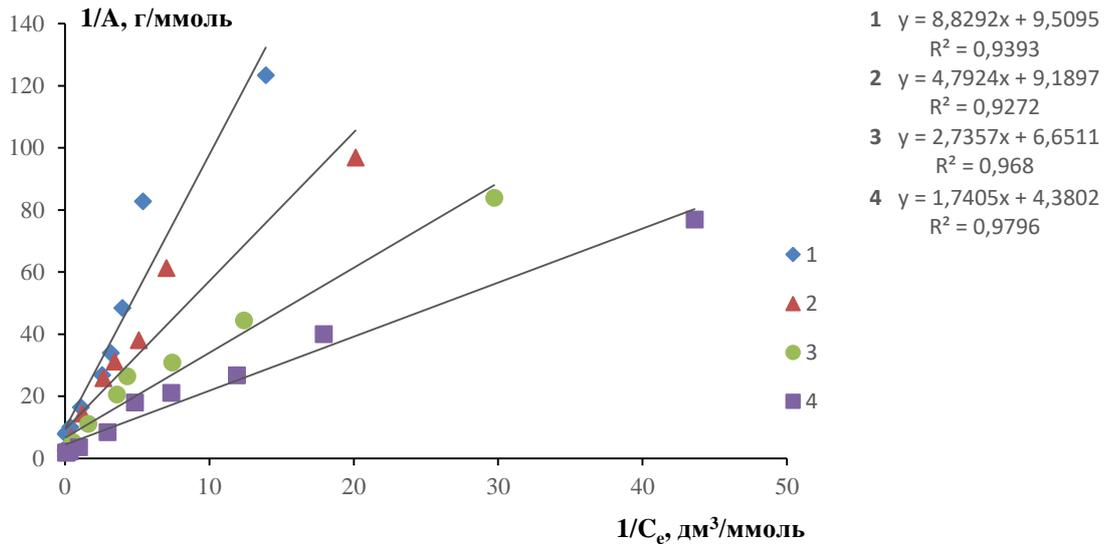


Рисунок 15 – Изотерма сорбции Ленгмюра ионов цинка корой акации:

1) НКА и МКА при концентрации серной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

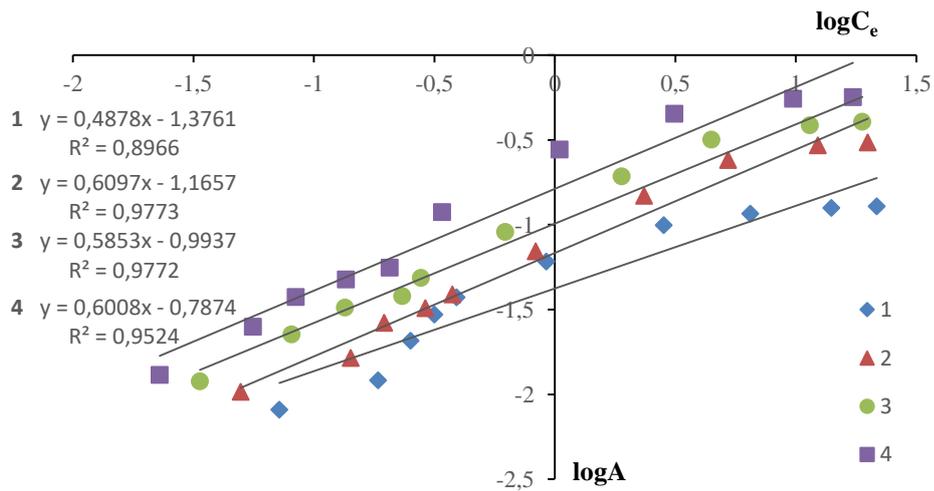


Рисунок 16 – Изотерма сорбции Фрейндлиха ионов цинка корой акации:

1) НКА и МКА при концентрации серной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

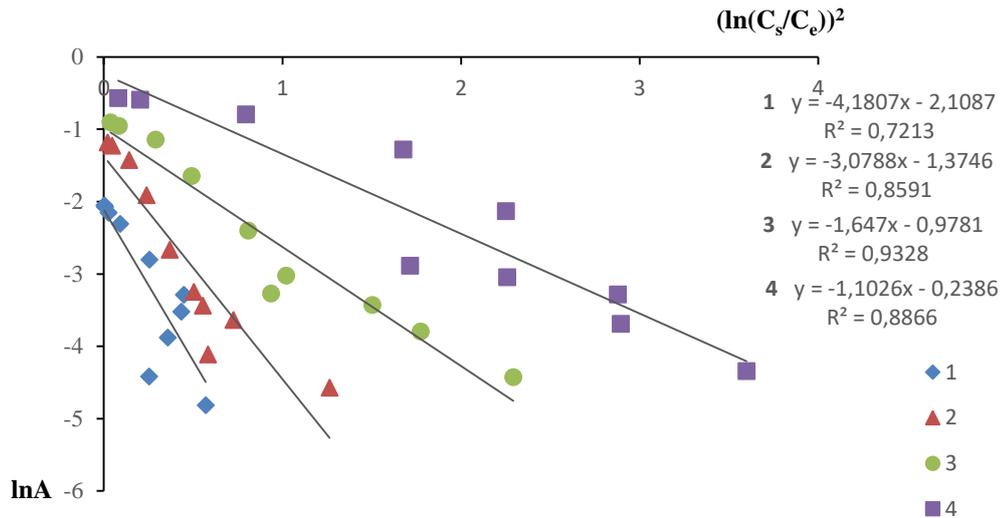


Рисунок 17 – Изотерма сорбции Дубинина-Радужкевича ионов цинка корой акации:
1) НКА и МКА при концентрации серной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

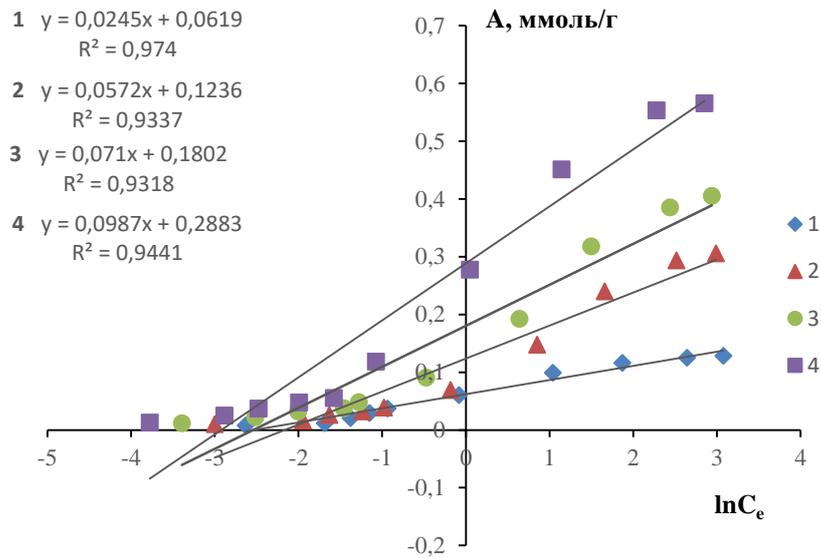


Рисунок 18 – Изотерма сорбции Темкина ионов цинка корой акации:
1) НКА и МКА при концентрации серной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

❖ Для процессов адсорбции ионов никеля:

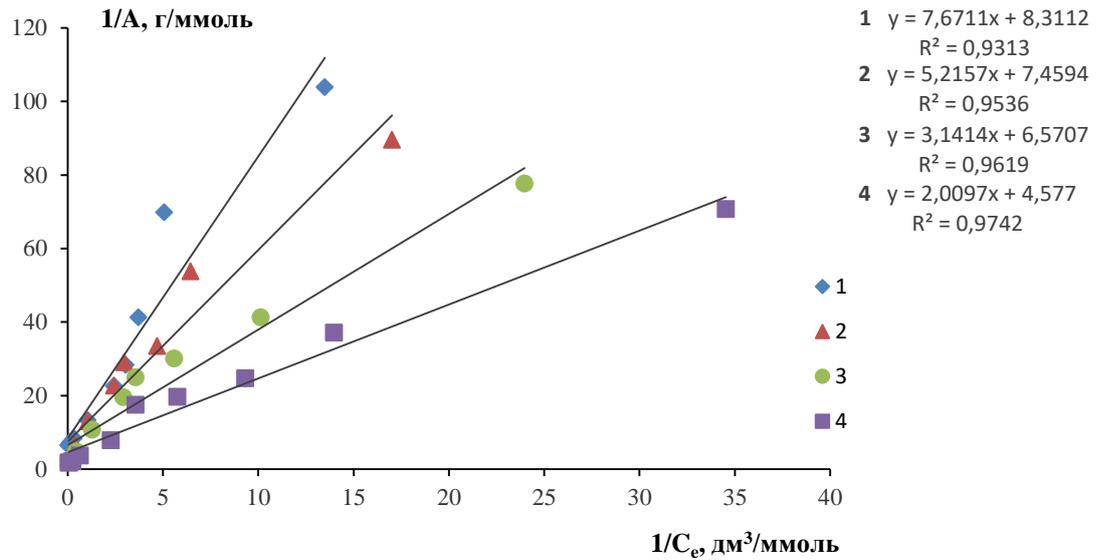


Рисунок 19 – Изотерма сорбции Ленгмюра ионов никеля корой акации:
 1) НКА и МКА при концентрации серной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

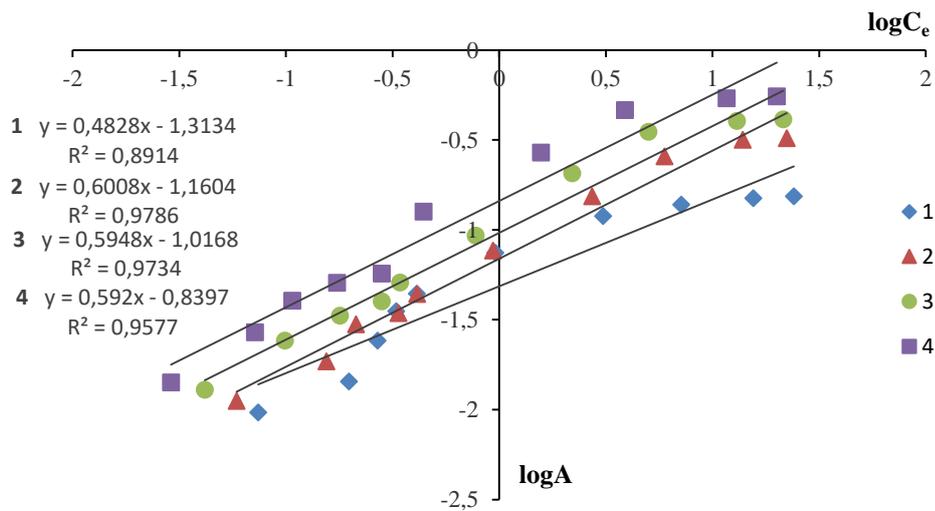


Рисунок 20 – Изотерма сорбции Фрейндлиха ионов никеля корой акации:
 1) НКА и МКА при концентрации серной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

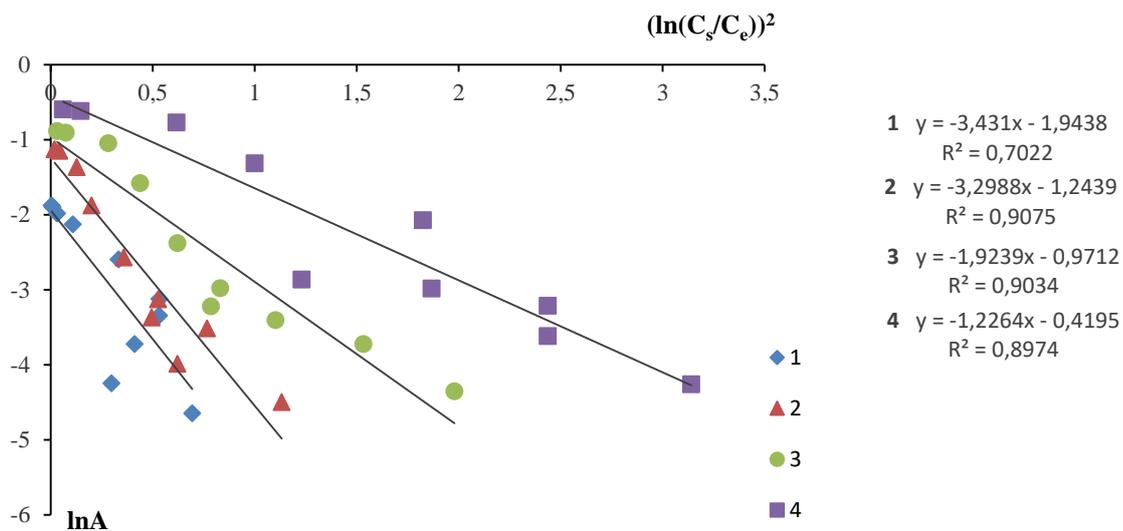


Рисунок 21 – Изотерма сорбции Дубинина-Радужкевича ионов никеля корой акации:
 1) НКА и МКА при концентрации серной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

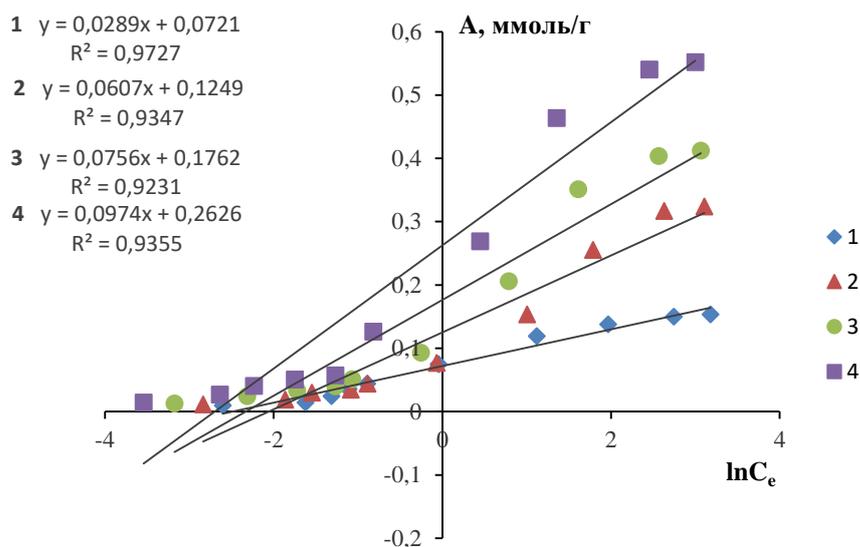


Рисунок 22 – Изотерма сорбции Темкина ионов никеля корой акации:
 1) НКА и МКА при концентрации серной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

**Результаты кинетических исследований процессов адсорбции ионов цинка и никеля
НКА, модифицированной малоконцентрированными растворами серной кислоты**

❖ Кинетика адсорбции ионов цинка:

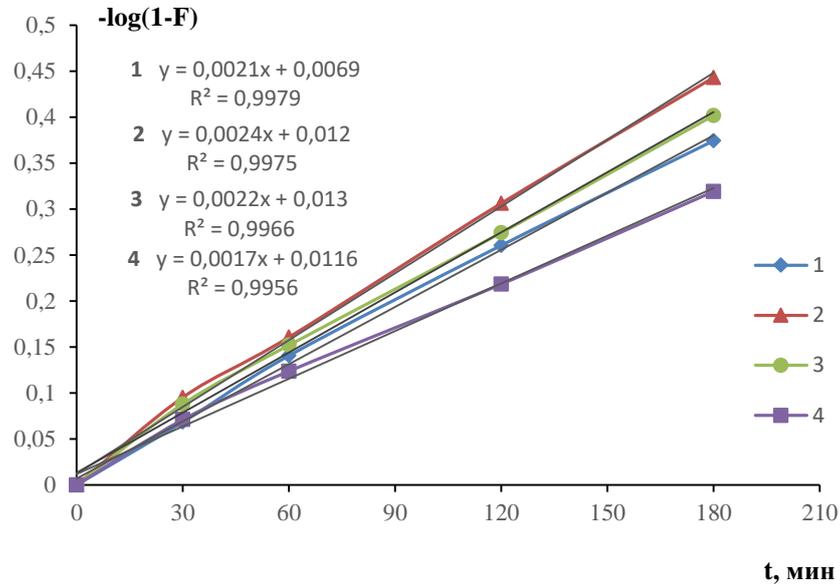


Рисунок 23 – Зависимость $-\lg(1-F) = f(t)$ для ионов цинка корой акации:
1) НКА и МКА при концентрации серной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

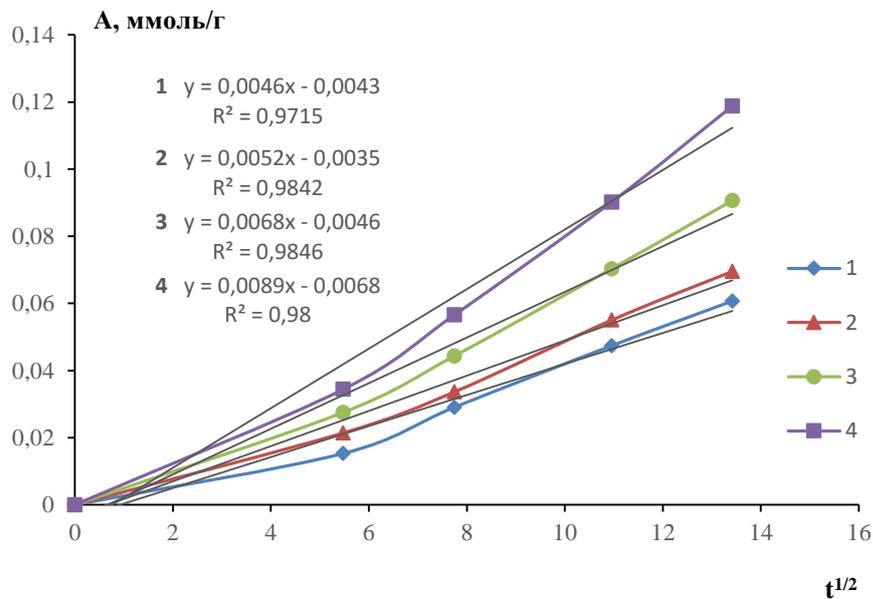


Рисунок 24 – Зависимость $A = f(t^{1/2})$ для ионов цинка корой акации:
1) НКА и МКА при концентрации серной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

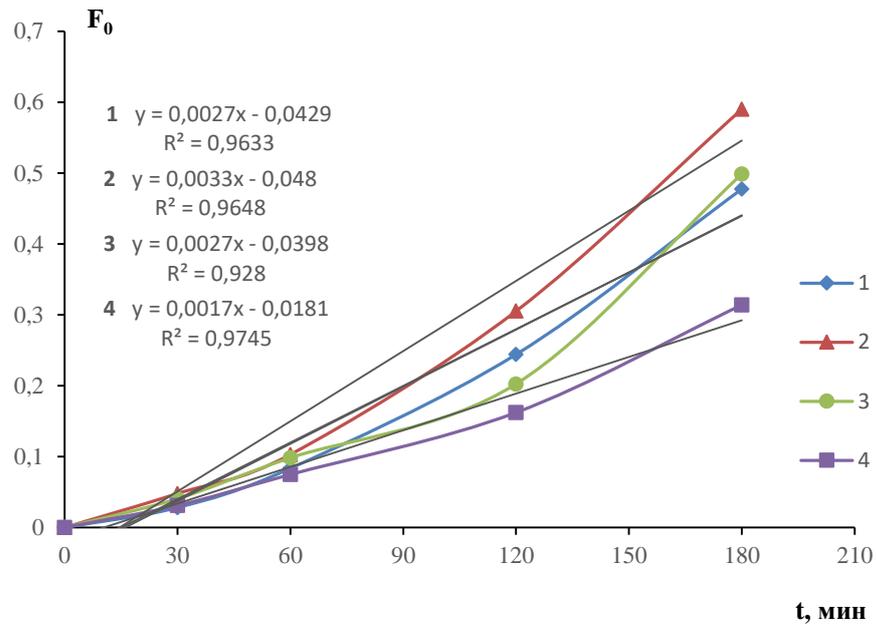


Рисунок 25 – Зависимость $F_0 = f(t)$ для ионов цинка корой акации:
 1) НКА и МКА при концентрации серной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

❖ Кинетика адсорбции ионов никеля:

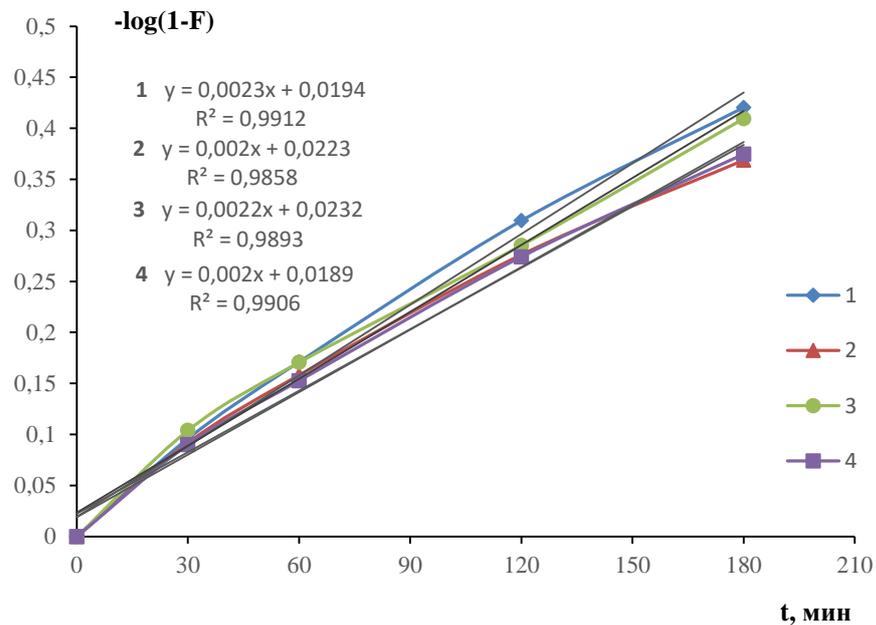


Рисунок 26 – Зависимость $-\lg(1-F) = f(t)$ для ионов никеля корой акации:
 1) НКА и МКА при концентрации серной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

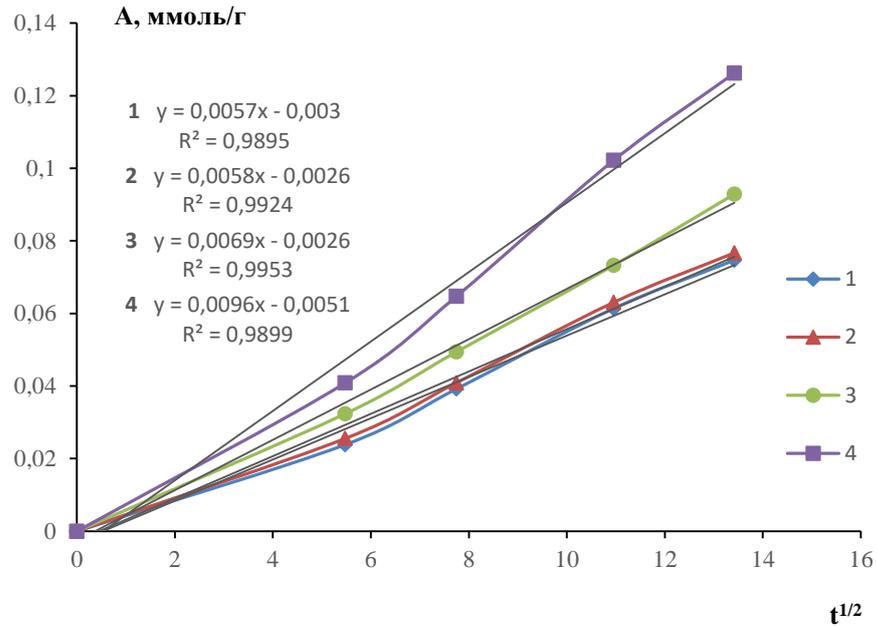


Рисунок 27 – Зависимость $A = f(t^{1/2})$ для ионов никеля корой акации:
1) НКА и МКА при концентрации серной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

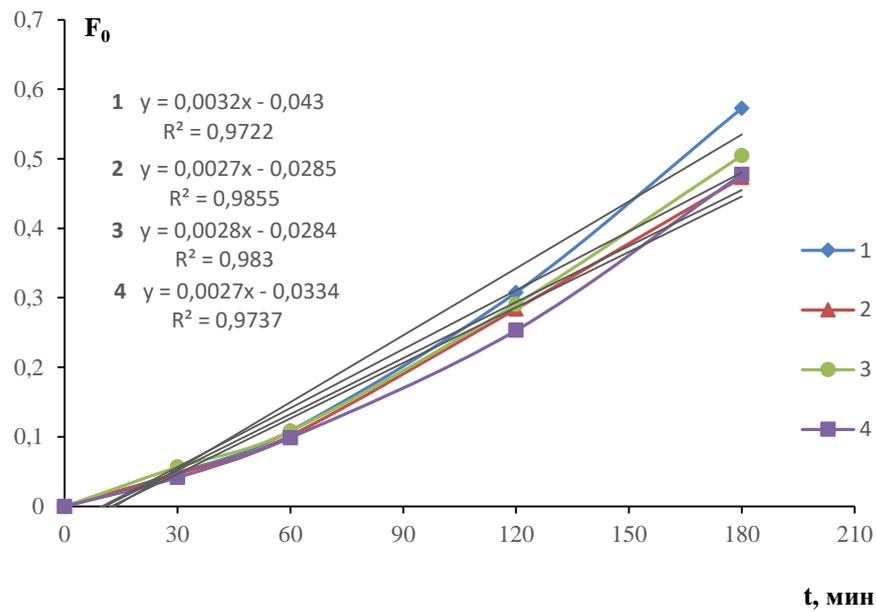


Рисунок 28 – Зависимость $F_0 = f(t)$ для ионов никеля корой акации:
1) НКА и МКА при концентрации серной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

Результаты обработки изотерм и кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов цинка и никеля НКА, модифицированной малоконцентрированными растворами фосфорной кислоты

❖ Для процессов адсорбции ионов цинка:

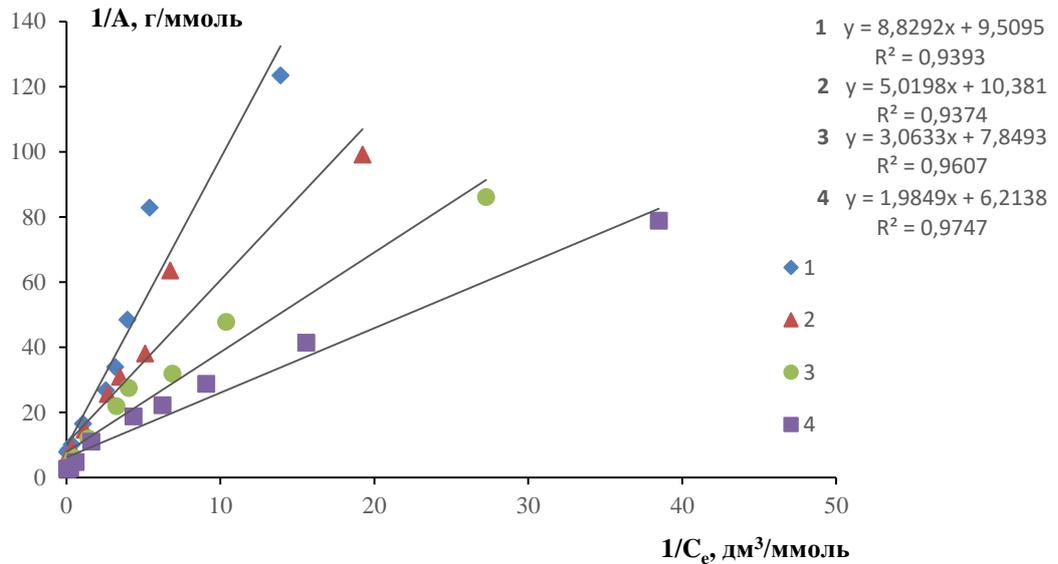


Рисунок 29 – Изотерма сорбции Ленгмюра ионов цинка корой акации:
 1) НКА и МКА при концентрации фосфорной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 %
 (% масс)

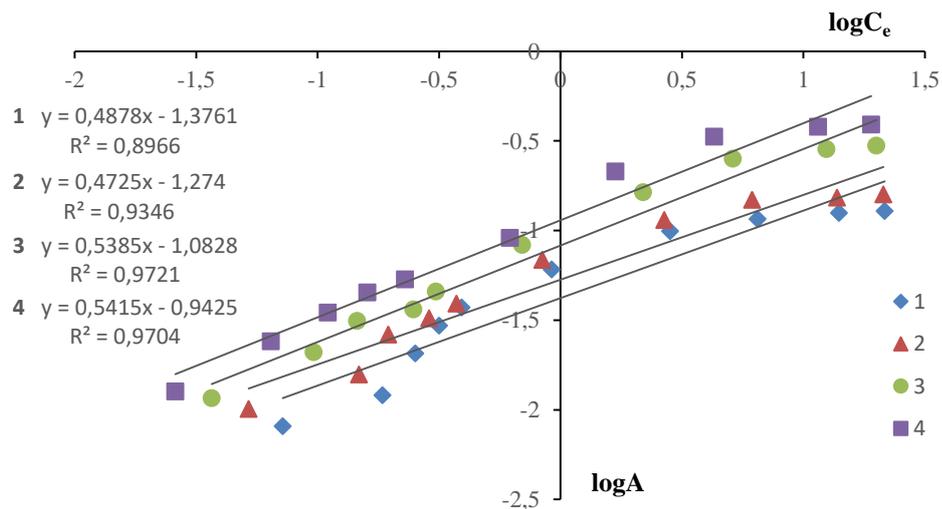


Рисунок 30 – Изотерма сорбции Фрейндлиха ионов цинка корой акации:
 1) НКА и МКА при концентрации фосфорной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 %
 (% масс)

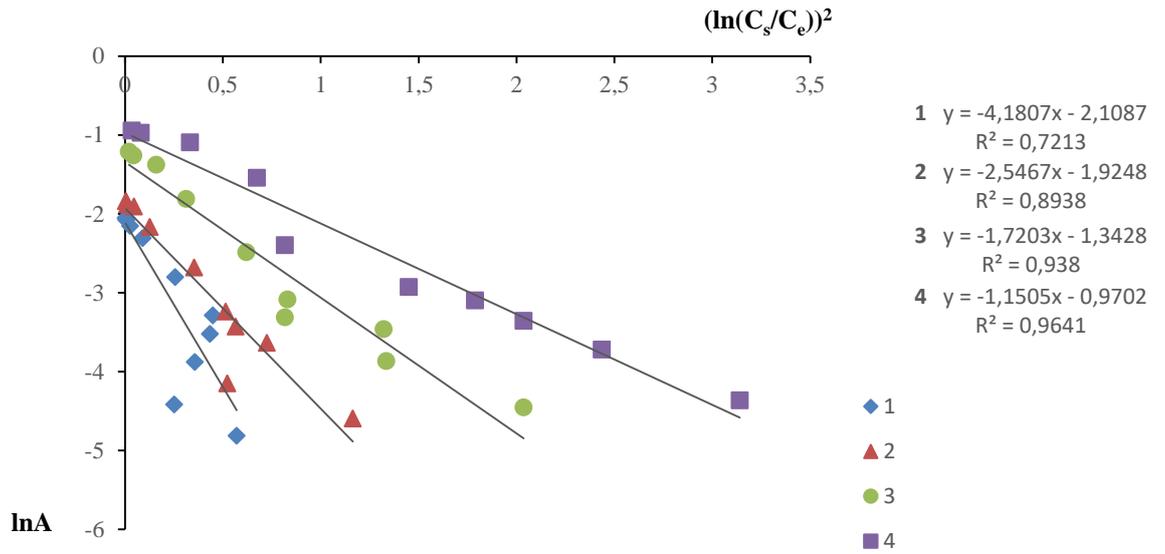


Рисунок 31 – Изотерма сорбции Дубинина-Радушкевича ионов цинка корой акации: 1) НКА и МКА при концентрации фосфорной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

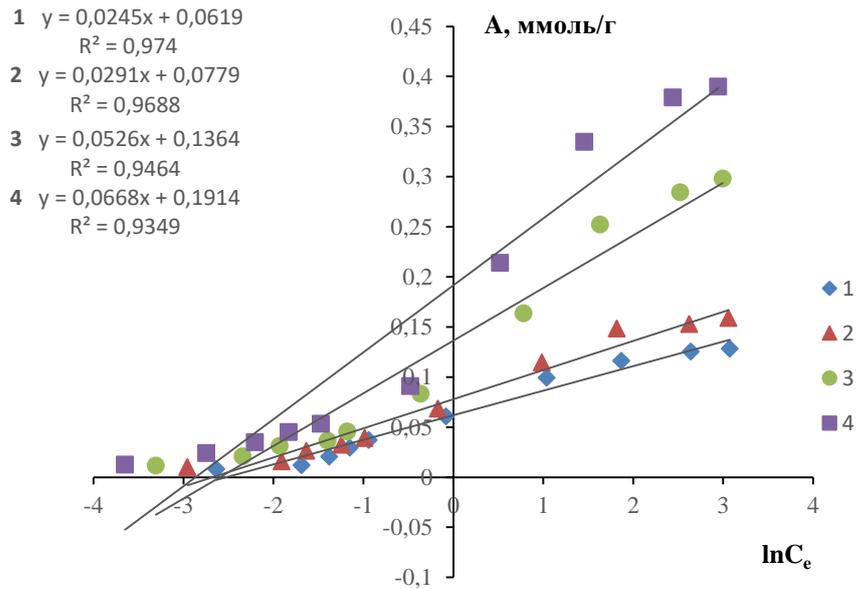


Рисунок 32 – Изотерма сорбции Темкина ионов цинка корой акации: 1) НКА и МКА при концентрации фосфорной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

❖ Для процессов адсорбции ионов никеля:

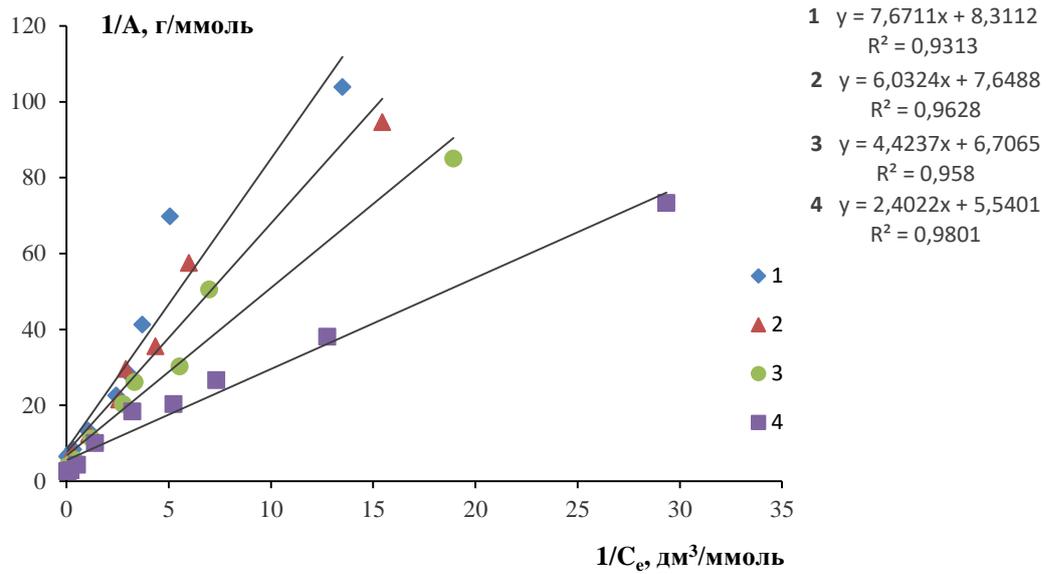


Рисунок 33 – Изотерма сорбции Ленгмюра ионов никеля корой акации:
 1) НКА и МКА при концентрации фосфорной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 %
 (% масс)

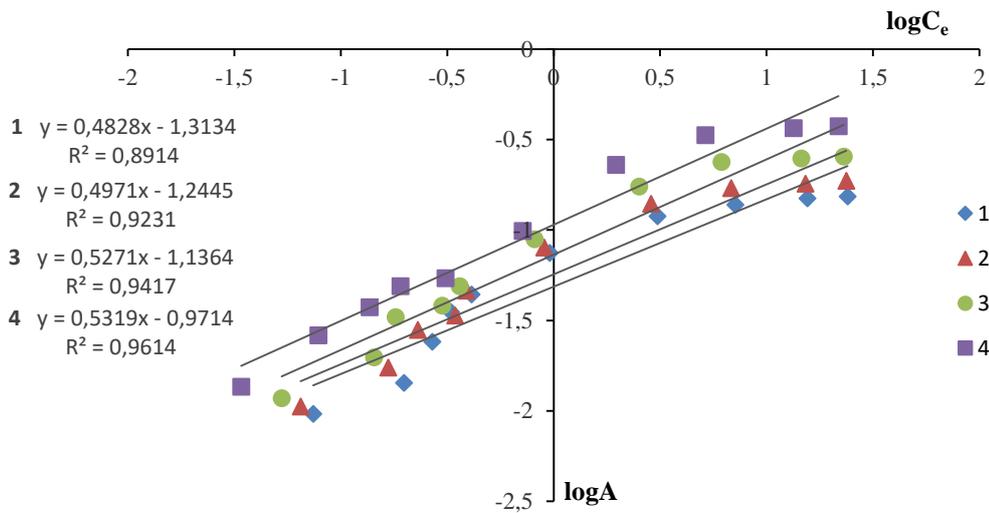


Рисунок 34 – Изотерма сорбции Фрейндлиха ионов никеля корой акации:
 1) НКА и МКА при концентрации фосфорной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 %
 (% масс)

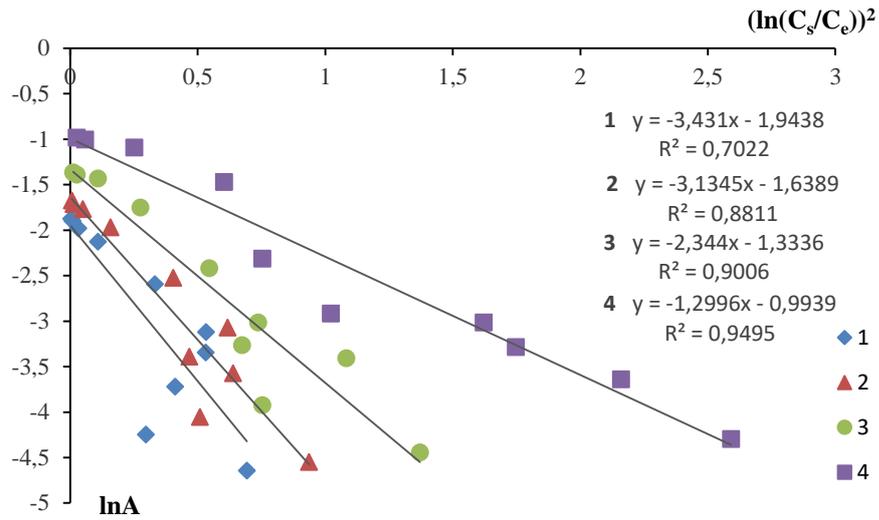


Рисунок 35 – Изотерма сорбции Дубинина-Радушкевича ионов никеля корой акации:
 1) НКА и МКА при концентрации фосфорной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 %
 (% масс)

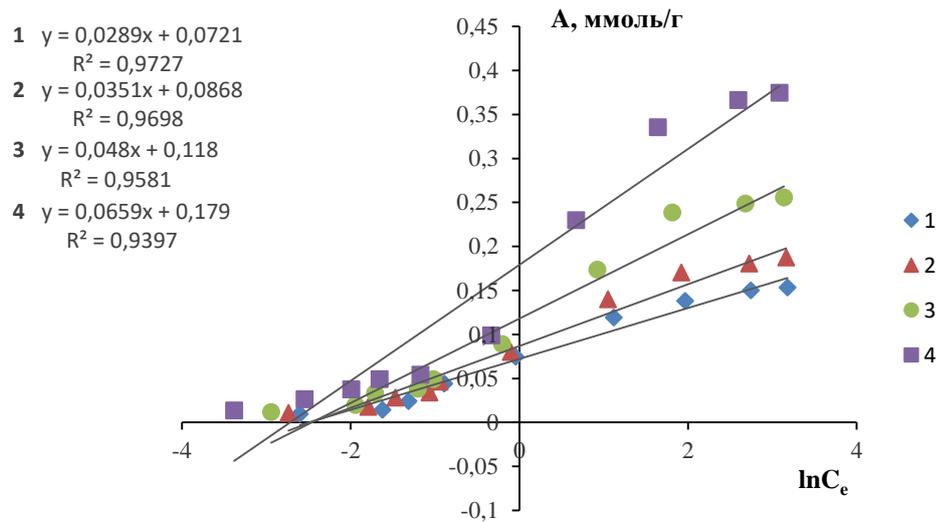


Рисунок 36 – Изотерма сорбции Темкина ионов никеля корой акации:
 1) НКА и МКА при концентрации фосфорной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 %
 (% масс)

Результаты кинетических исследований процессов адсорбции ионов цинка и никеля НКА, модифицированной малоцентрированными растворами фосфорной кислоты

❖ Кинетика адсорбции ионов цинка:

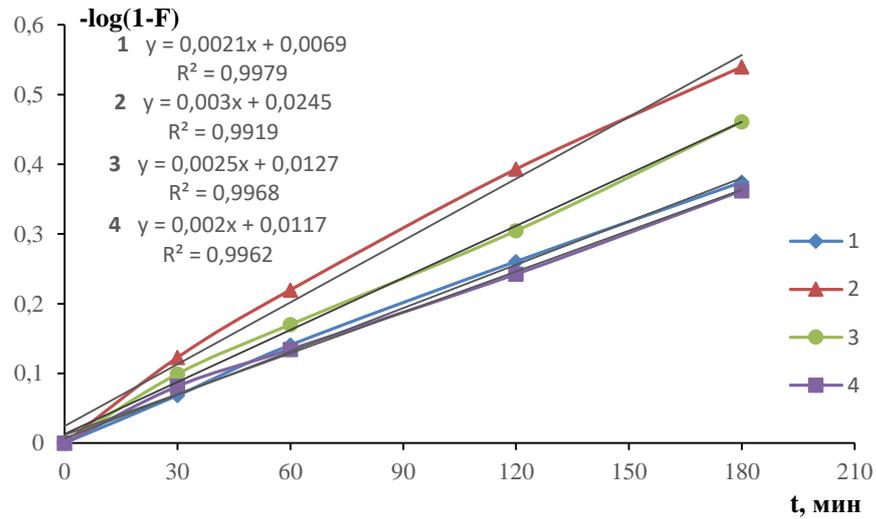


Рисунок 37 – Зависимость $-\lg(1-F)=f(t)$ для ионов цинка корой акации: 1) НКА и МКА при концентрации фосфорной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

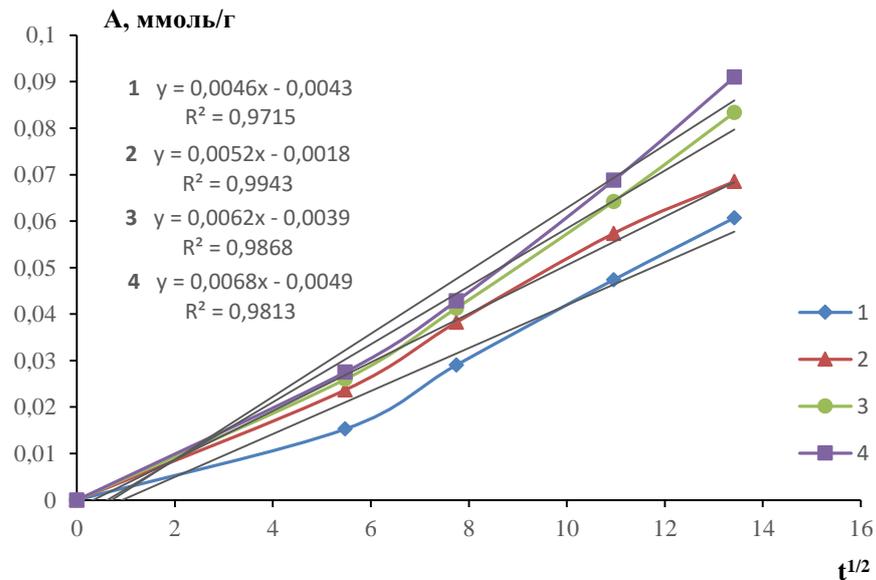


Рисунок 38 – Зависимость $A = f(t^{1/2})$ для ионов цинка корой акации: 1) НКА и МКА при концентрации фосфорной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

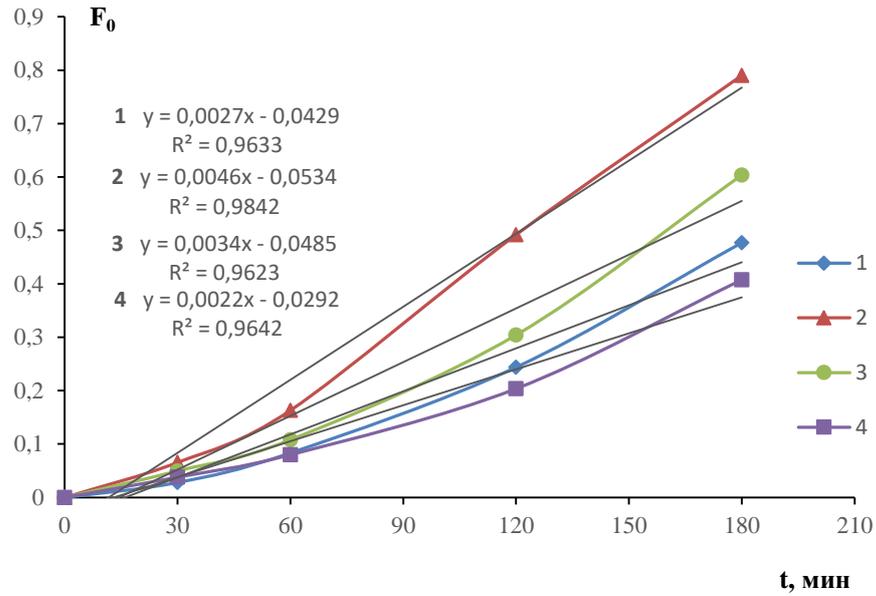


Рисунок 39 – Зависимость $F_0 = f(t)$ для ионов цинка корой акации:
1) НКА и МКА при концентрации фосфорной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 %
(% масс)

❖ Кинетика адсорбции ионов никеля:

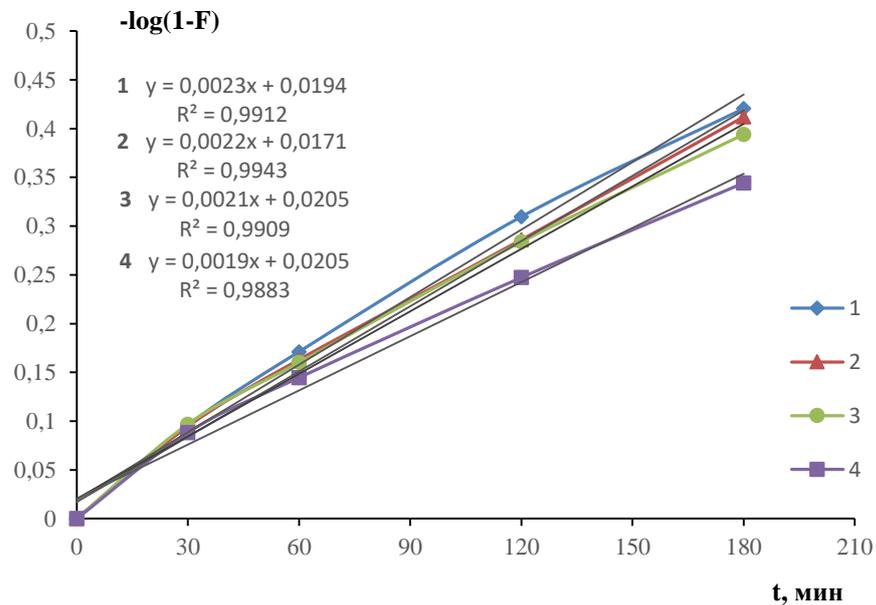


Рисунок 40 – Зависимость $-\lg(1-F) = f(t)$ для ионов никеля корой акации:
1) НКА и МКА при концентрации фосфорной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 %
(% масс)

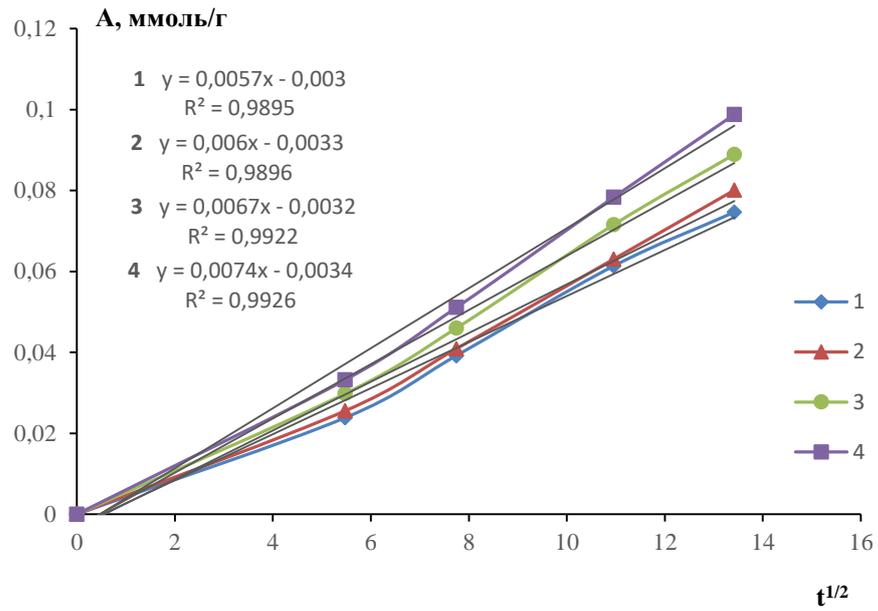


Рисунок 41 – Зависимость $A = f(t^{1/2})$ для ионов никеля коры акации:
1) НКА и МКА при концентрации фосфорной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 %
(% масс)

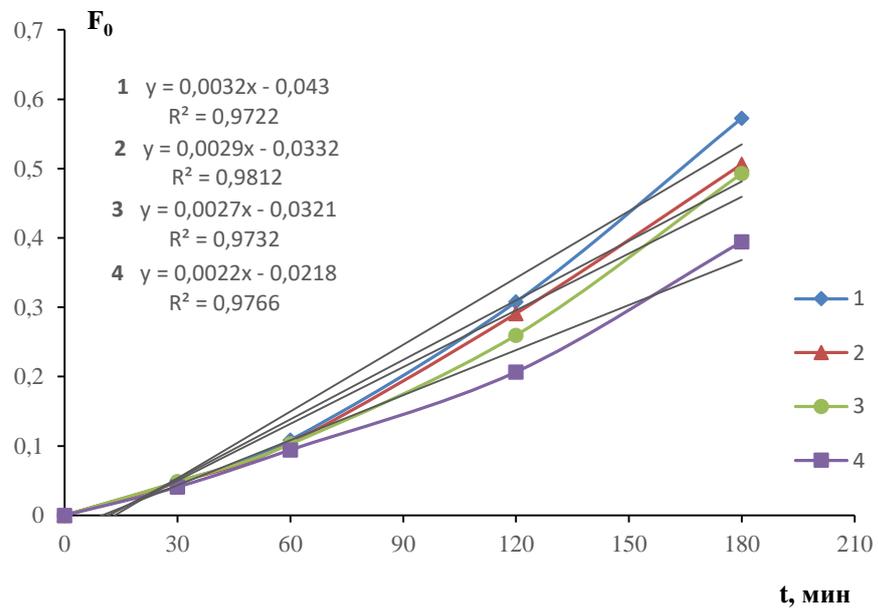


Рисунок 42 – Зависимость $F_0 = f(t)$ для ионов никеля коры акации:
1) НКА и МКА при концентрации фосфорной кислоты: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 %
(% масс)

Таблица 1 – Первичные показатели опасности компонента отхода

N п/п	Первичные показатели опасности компонента отхода	Значения, интервалы и характеристики первичных показателей опасности компонента отхода для окружающей среды																					
		C	балл	ZnO	балл	NiO	балл	CaO	балл	SO ₂	балл	Na ₂ O	балл	K ₂ O	балл	SiO ₂	балл	Fe ₂ O ₃	балл	Al ₂ O ₃	балл	MgO	балл
1	ПДК _п (ОДК), мг/кг	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	Класс опасности в почве	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	ПДК _в (ОДУ, ОБУВ), мг/л	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	Класс опасности в воде водных объектов, используем ых для целей питьевого и хозяйственн обытового водоснабжения	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	II	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	ПДК _{р.х.} (ОБУВ), мг/л	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	Класс опасности в воде водных объектов рыбохозяйст венного значения	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IV	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

7	ПДК _{с.с.} (ПДК _{м.р.} , ОБУВ), мг/м ³	0,05	2	0,05	2	0002	1	0,3	3	0,05	2	0,5	3	0,5	3	3	4	6	4	0,01	2	0,5	3
8	Класс опасности в атмосферно м воздухе	III	3	III	3	I	1	II	2	III	3	II	2	II	2	III	3	IV	4	II	2	III	3
9	ПДК _{пп} (МДУ, МДС), мг/кг	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Lg (S, мг/л / ПДК _{в.} , мг.л)	-∞	4	-	-	-∞	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	Lg (C _{нас.} , мг/м ³ / ДК _{р.з.})	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	Lg (C _{нас.} , мг/м ³ / ПДК _{с.с.} или ПДК _{м.р.})	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	Lg K _{ow} (октанол/вода)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	LD ₅₀ , мг/кг	8000	4	2	1	8,796	1	2	1	-	-	500	3	333	3	5	1	5	1	15,9	2	10000	4
15	LC ₅₀ , мг/м ³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	LC ₅₀ ^{ВОДН.} , мг/л/96 ч	1000	4	112	4	-	-	50,6	3	-	-	-	-	45,4	3	5	2	-	-	-	-	-	-
17	БД = БПК ₅ / ХПК 100%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

И.о. проректора по научной работе и
инновациям
Сафин Р.Р.
«10» 10 2022 г.

УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «Тхиен Ми»
Буй Зуи Хынг
«20» 08 2022 г.

АКТ

ИСПЫТАНИЙ КОРЫ АКАЦИИ УШКОВИДНОЙ (*ACACIA AURICULIFORMIS*) В КАЧЕСТВЕ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Промышленные сточные воды являются одним из основных источников загрязнения вод и почвенных ресурсов соединениями тяжёлых металлов (ТМ). По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) предельно допустимые концентрации (ПДК) ионов тяжёлых металлов в сточных водах (СВ) составляют: по ионам цинка – 3,0 мг/дм³, никеля – 0,2 мг/дм³. Существует много способов удаления ионов тяжёлых металлов (ИТМ) из сточных вод, включая химические, физические и биологические методы. Наиболее эффективным является метод адсорбции, которой позволяет извлекать поллютанты до низкой остаточной концентрации. Такой подход позволяет практически полностью удалить загрязняющие вещества из водной среды. Уровень очистки определяется начальной и послеочистной концентрацией загрязняющих веществ в сточной жидкости.

В настоящее время в мировом сообществе интенсивно развивается новое инновационное направление – биосорбция, сочетает в себе удаление и восстановление металлов. Биосорбция эффект которая тивна благодаря недорогой и простой регенерации адсорбента. Биоадсорбенты, такие как бактерии, грибы, водоросли, промышленные отходы, сельскохозяйственные отходы, природные остатки и другие биологические материалы, широко используются для адсорбции ТМ из СВ. Особый интерес для извлечение из природных и СВ ионов металлов представлют биомасса деревьев (листва, хвоя, кора, оболочки плодов и шишки и д.р) и компоненты деревопереработка (опилки, щепа и д.р).

В свете вышеизложенного, в лаборатории ООО «Тхиен Ми», город Винь Фук, Вьетнам, в период с 30 июня 2022 г по 30 августа 2022г проведены исследования по сорбционной очистке сточных вод, содержащих ионы Zn^{2+} , Ni^{2+} с использованием коры акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*),

модифицированной 3% раствором серной кислоты. Кора образуются в результате технологического процесса при переработке древесины акации на Вьетнамском бумажном заводе, провинция Фу Тхо, Вьетнам. Начальные концентрации ИТМ составили: Zn^{2+} - 39,02 мг/дм³, Ni^{2+} - 3,7 мг/дм³. Дозировка коры составила 20 г/дм³, время контактирования сорбционного материала со сточной жидкостью – 180 минут, процесс осуществлялся в статических условиях при постоянном перемешивании. Остаточная концентрация ИТМ составила: Zn^{2+} - 6,9 мг/дм³, Ni^{2+} - 0,35 мг/дм³, эффективность извлечения поллютантов составила 82,3%, 90,5% соответственно. По результатам эксперимента установлено, что после использования модифицированной коры акации в качестве СМ для удаления ИТМ, остаточные концентрации ИТМ были выше установленных нормативных показателей для сброса в природные водоисточники: по ионам Zn^{2+} - в 2,3 раза, Ni^{2+} - в 1,75 раза. Естественно, гальваностоки с такими показателями остаточной концентрации ИТМ не могут быть сброшены в природный водоисточник. Для доведения значений до требуемых параметров, в технологию очистки СВ предприятия добавлена вторая стадия сорбционной очистки с использованием в качестве СМ того же образца модифицированной коры акации. Проведенные анализы показали, что остаточные концентрации ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} после прохождения через второй адсорбер составили 0,35 и 0,1 мг/дм³, соответственно, что удовлетворяет нормативным показателям. Из представленных данных видно, что остаточная концентрация ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} значительно ниже нормативов допустимых сбросов, что позволяет сбрасывать очищенные СВ в природный водоисточник – реку Фан.

На основании проведенных исследований, возможно рекомендовать кору акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) в качестве эффективного СМ для удаления ИТМ из сточных вод гальванических производств.

От КНИТУ

заведующий кафедрой
«Инженерная экология»
д.т.н, профессор



Шайхиев И.Г

От ООО «Тхиен Ми»



Буй Зуи Хынг

Аспирант кафедры
«Инженерная экология»



Нгуен Дык Ань

Phê duyệt:

Phó Hiệu trưởng Trường Đại học Công nghệ Quốc gia Sankar, Liên bang Nga



Phê duyệt:

Phó Giám Đốc Công ty TNHH MTV Thiện Mỹ Vĩnh Phúc



Bùi Duy Hưng

2022r

THỬ NGHIỆM CÔNG NGHIỆP

SỬ DỤNG THÀNH PHẦN VỎ CÂY KEO ĐỂ LÀM SẠCH CÁC ION KIM LOẠI NẶNG CÓ TRONG NƯỚC THẢI

Nước thải công nghiệp là một trong những nguồn chính gây ô nhiễm nguồn nước và đất bởi các hợp chất kim loại nặng. Theo Tổ chức Y tế Thế giới (WHO), nồng độ tối đa cho phép của các ion kim loại nặng trong nước thải là: $Zn^{2+} - 3,0 \text{ mg/dm}^3$, $Ni^{2+} - 0,2 \text{ mg/dm}^3$. Có nhiều phương pháp để loại bỏ các ion kim loại nặng ra khỏi nước thải, bao gồm các phương pháp hóa học, vật lý và sinh học. Tuy nhiên phương pháp thông dụng nhất thường hay được sử dụng là phương pháp hấp phụ, phương pháp này cho phép loại bỏ các ion kim loại xuống nồng độ thấp, giúp loại bỏ gần như hoàn toàn các chất ô nhiễm trong môi trường nước. Mức độ làm sạch được xác định bởi nồng độ ban đầu và nồng độ sau xử lý của các chất ô nhiễm trong chất lỏng thải.

Hiện nay, một hướng nghiên cứu mới đang được phát triển mạnh mẽ trên thế giới - là sử dụng hấp phụ sinh học kết hợp việc loại bỏ và thu hồi kim loại. Quá trình hấp phụ sinh học có hiệu quả do chất hấp phụ rẻ và dễ tái sinh. Các chất hấp phụ sinh học như vi khuẩn, nấm, tảo, chất thải công nghiệp, chất thải nông nghiệp, v.v. được sử dụng rộng rãi để hấp phụ các ion kim loại nặng từ nước thải. Đặc biệt quan tâm trong đó là những vật liệu hấp phụ có chứa xenlulo từ sinh khối của cây (lá, kim, vỏ cây, vỏ quả và nón, v.v.) và các thành phần chế biến gỗ (mùn cưa, gỗ vụn, v.v.).

Quá trình thực tế được thực hiện tại phòng thí nghiệm của Công ty TNHH MTV Thiện Mỹ Vĩnh Phúc, Việt Nam, từ ngày 30 tháng 6 năm 2022 đến ngày 30 tháng 8 năm 2022, các nghiên cứu đã được thực hiện về xử lý hấp phụ nước thải có chứa các ion kim loại nặng Zn^{2+} , Ni^{2+} bằng cách sử dụng vỏ cây keo (*Acacia auriculiformis*), đã được biến tính bằng dung dịch axit sulfuric 3%. Vỏ cây được sử dụng là kết quả của quá trình công nghệ trong quá trình chế biến gỗ keo tại Nhà máy Giấy Việt Nam, tỉnh Phú Thọ, Việt Nam. Nồng độ ban đầu của ion kim loại nặng là: $Zn^{2+} - 39,02 \text{ mg/dm}^3$, $Ni^{2+} - 3,7 \text{ mg/dm}^3$. Liều lượng vỏ cây là 20 g/dm^3 , thời gian tiếp xúc của vật liệu hấp phụ với dòng thải là 180 phút, quá trình này được thực hiện trong điều kiện tĩnh với

khuấy liên tục. Nồng độ còn lại của ion kim loại nặng là: Zn^{2+} - 6,9 mg/dm³, Ni^{2+} - 0,35 mg/dm³, hiệu suất làm sạch chất ô nhiễm lần lượt là 82,3%, 90,5%. Kết quả thí nghiệm đã cho thấy sau khi sử dụng vỏ cây keo lá tràm biến tính làm chất hấp phụ để loại bỏ ion Zn^{2+} và Ni^{2+} , hàm lượng Zn^{2+} và Ni^{2+} còn lại cao hơn giá trị tối đa cho phép của các thông số ô nhiễm tương ứng có trong nước thải khi xả vào nguồn tiếp nhận: đối với ion Zn^{2+} - 2,3 lần, Ni^{2+} - 1,75 lần. Đương nhiên, chất thải mạ điện có chỉ số nồng độ nồng độ ion kim loại nặng dư như vậy không thể thải vào nguồn nước tự nhiên. Để đưa các giá trị về các thông số yêu cầu, giai đoạn tinh chế hấp phụ thứ hai sử dụng cùng một mẫu vỏ cây keo biến tính làm chất hấp phụ đã được thêm vào công nghệ xử lý nồng độ dư của ion Zn^{2+} và Ni^{2+} trong nước thải của doanh nghiệp. Kết quả phân tích cho thấy nồng độ dư của ion Zn^{2+} và Ni^{2+} sau khi đi qua chất hấp phụ thứ hai lần lượt là 0,35 và 0,1 mg/dm³, thỏa mãn giá trị tiêu chuẩn. Từ dữ liệu được trình bày, rõ ràng nồng độ dư của các ion Zn^{2+} và Ni^{2+} thấp hơn đáng kể so với tiêu chuẩn xả thải cho phép, điều này cho phép nước thải tinh khiết được thải vào nguồn nước tự nhiên - sông Phan.

Trên cơ sở các nghiên cứu đã thực hiện, có thể đề xuất sử dụng bột vỏ cây keo lá tràm (*Acacia auriculiformis*) làm vật liệu hấp phụ hiệu quả để loại bỏ các ion kim loại nặng từ nước thải của ngành xi mạ điện.

Từ KSTU

Trưởng Bộ môn «Kỹ thuật sinh thái học»
GS.TSKH

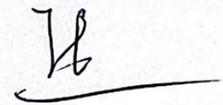
.......... **I.G. Shaikhiyev**

NSC của bộ môn «Kỹ thuật sinh thái học»

.......... **Nguyễn Đức Anh**

Từ Công ty TNHH MTV Thiên Mỹ

Vĩnh Phúc
P. Giám Đốc



Bùi Duy Hưng