

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



**Шайхиева Карина Ильдаровна**

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОБОЛОЧЕК СТРУЧКОВ  
ГОРОХА В СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

4.3.1. Технологии, машины и оборудование для агропромышленного комплекса

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель  
кандидат технических наук,  
доцент Степанова С.В.

Казань – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	6
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОБОЛОЧЕК СТРУЧКОВ ГОРОХА В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ НАРОДНОГО ХОЗЯЙСТВА И В КАЧЕСТВЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	12
1.1 Применение оболочек стручков гороха ( <i>Pisum sativum</i> ) в различных отраслях народного хозяйства.....	12
1.2 Использование оболочек стручков гороха в сельскохозяйственном производстве.....	14
1.3 Использование оболочек стручков гороха в продуктах питания .....	18
1.4 Использование оболочек стручков гороха для получения различных химических соединений.....	22
1.5 Другие направления использования биомассы оболочек стручков гороха .....	25
1.6 Применение отходов от переработки сельскохозяйственного сырья в качестве сорбционных материалов .....	26
1.6.1 Сорбционные материалы для удаления ионов металлов из водных сред .....	26
1.6.2 Сорбционные материалы для удаления нефти и нефтепродуктов с водной поверхности .....	31
2. МЕТОДИКИ И ПРИБОРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	36
2.1 Определение основных параметров сорбентов .....	36
2.2 Методика проведения химической модификации сорбционных материалов.....	36
2.3 Методика получения изотерм адсорбции ионов тяжелых металлов .....	36
2.4 Определение концентрации ионов тяжелых металлов в растворах .....	37
2.5 Методика построения графиков кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов тяжелых металлов нативными и модифицированными оболочками стручков гороха .....	37
2.6 Физико-химические показатели нефтей и масел, исследуемых	

в качестве сорбатов .....	38
2.7 Определение максимальной маслосемкости и нефтеемкости оболочек стручков гороха в статических условиях.....	39
2.8 Определение максимального водопоглощения сорбционных материалов .....	39
2.9 Удаление масляных и нефтяных пленок с водной поверхности оболочками стручков гороха .....	40
2.10 Определение остаточного содержания масла и нефти в воде .....	40
2.11 Обработка сорбционного материала ультразвуком .....	41
2.12 Определение значения ХПК экстракта из оболочек стручков гороха.....	41
2.13 Инструментальные методы анализа и используемая приборная база.....	42
2.14 Метрологическая проработка результатов исследований .....	44
2.14.1 Определение погрешности измерения объема титранта.....	44
2.14.2 Акт метрологической проработки .....	46
ГЛАВА 3 ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОБОЛОЧЕК СТРУЧКОВ ГОРОХА. ....	48
3.1 Определение физико-химических характеристик нативных и модифицированных оболочек стручков гороха .....	48
3.2 Влияние химической обработки на внешнюю и внутреннюю структуру образцов оболочек стручков гороха.....	52
3.3 Исследование процесса адсорбции ионов металлов сорбентами на основе оболочек стручков гороха.....	59
3.3.1 Исследование адсорбции ионов меди нативными и модифицированными оболочками стручков гороха .....	59
3.3.2 Исследование адсорбции ионов никеля нативными и модифицированными оболочками стручков гороха .....	65
3.3.3 Исследование адсорбции ионов цинка нативными и модифицированными оболочками стручков гороха .....	69

3.4 Изучение комплексного влияния факторов на эффективность удаления ионов меди из раствора сорбционным материалом на основе оболочек стручков гороха.....	75
<b>ГЛАВА 4 ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТА ИЗ ОБОЛОЧЕК СТРУЧКОВ ГОРОХА ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ РАЗЛИВОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ .....</b>	
4.1 Определение сорбционных характеристик нативных оболочек стручков гороха по отношению к нефтям и маслам .....	90
4.2 Ультразвуковая обработка оболочек стручков гороха.....	93
4.3 Исследование экстракта из стручков гороха в качестве ингибитора коррозии.....	96
4.4 Утилизация отработанного сорбционного материала.....	100
<b>ГЛАВА 5 ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ОБОЛОЧКАМИ СТРУЧКОВ ГОРОХА И ЛИКВИДАЦИИ РАЗЛИВОВ УГЛЕВОДОРОДОВ С ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ .....</b>	
5.1 Получение сорбента на основе оболочек стручков гороха для удаления ионов металлов из сточных вод .....	103
5.2 Технические характеристики предлагаемого оборудования. ....	104
5.2.1 Дробилка для измельчения сорбента .....	104
5.2.2 Ленточный пресс-фильтр .....	105
5.2.3 Реактор с механической мешалкой .....	106
5.2.4 Сушильное оборудование .....	107
5.3 Использование оболочек стручков гороха для доочистки сточных вод гальванического производства .....	109
5.4 Получение и применение сорбционных материалов на основе оболочек стручков гороха для ликвидации разливов нефтепродуктов.....	113
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>118</b>
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....</b>	<b>119</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>120</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ.....</b>	<b>138</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А. Графики линеаризации изотерм адсорбции в рамках</b>	

моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича .....	139
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Значения эффективности удаления нефтей и масел с водной поверхности при объеме углеводородов 5 см <sup>3</sup> и 7 см <sup>3</sup> .....	151
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Экономические расчеты по определению себестоимости сорбента для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод .....	152
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Экономические расчеты по определению себестоимости сорбента для удаления разливов углеводородов с водной поверхности .....	154
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Акт промышленных испытаний по доочистке сточных вод гальванического производства с использованием в качестве сорбционного материала модифицированных оболочек стручков гороха.....	156
ПРИЛОЖЕНИЕ Е. Акт испытаний оболочек стручков гороха для очистки маломощных водоисточников.....	159

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Растительная пища занимает ключевую позицию в рационе людей. Объемы выращивания растительных продуктов питания огромны и по данным ФАО (продовольственная организация ООН, ФАО) в настоящее время превышают 2,6 трлн. тонн в год. При переработке сельскохозяйственной продукции образуется огромное количество отходов, объем которых составляет до 80 % от массы перерабатываемого сырья. В настоящее время основная масса отходов от получения сельскохозяйственной продукции в виде соломы, плодовых оболочек зерновых культур, биомассы стеблей и листьев используется для откорма животных, силосования, выделения целлюлозы и других биополимеров, получения активированных углей, биотоплива, в качестве подстилки на фермах и т.д. Однако, в большинстве своем, отходы от переработки сельскохозяйственного сырья закапываются в почву для улучшения качества последней.

В настоящее время в мировом сообществе стремительно развивается новое инновационное направление в области охраны окружающей среды – использование отходов промышленного и сельскохозяйственного производства в качестве сорбционных материалов (СМ) для извлечения различных загрязняющих веществ из водных сред. Особый интерес представляют крупнотоннажные отходы от переработки сельскохозяйственного сырья. Достоинством последних является ежегодно возобновляемая сырьевая база, доступность в местах образования, высокая эффективность удаления различных загрязнителей, дешевизна, распространенность и др.

Наиболее распространенными на территории Российской Федерации из бобовых культур являются посевы гороха посевного (*Pisum sativum*). Отходом от переработки последнего являются оболочки стручков гороха (ОСГ), которые, как правило, после выделения зерен гороха на перерабатывающих предприятиях практически не используются вторично, усугубляя экологическую обстановку в местах складирования.

Как показывает анализ литературных источников, нативные и модифицированные целлюлозосодержащие отходы от переработки сельскохозяйственного сырья являются эффективными СМ для извлечения нефти и продуктов ее переработки, ионов тяжелых металлов (ИТМ), красителей и других загрязняющих веществ (поллютантов) из водных сред. Однако, информация об использовании ОСГ в качестве СМ для удаления ИТМ из водных сред ограничена, а по использованию в качестве нефтесорбентов отсутствует.

В связи с вышесказанным, разработка комплексной технологии использования оболочек стручков гороха для очистки воды от ионов металлов, нефти и нефтепродуктов представляет собой важную задачу, решение которой позволяет обеспечить достижение следующих целей – переработка сельскохозяйственных отходов и удаление разнообразных загрязнителей из водной среды.

**Степень разработанности темы.** В процессе диссертационного исследования проанализированы работы, посвященные переработке зернобобовых культур. Среди соотечественников, которые внесли значительный вклад в развитие теории и практики по переработке сельхозотходов, следует выделить работы Собгайда Н.А., Ольшанской Л.Н., Земнуховой Л.А., Арефьевой О.Д., Шайхиева И.Г., Никифоровой Т.Е., Ighalo J.O., Anastopoulos I., Sillanpaa M., Hubbe M.A. и др.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности.** Результаты диссертации соответствуют паспорту научной специальности 4.3.1. Технологии, машины и оборудование для агропромышленного комплекса по п. 10 «Методы, технологии и технические средства обеспечения экологической безопасности, переработки и утилизации отходов сельскохозяйственного производства, эколого-реабилитационные процессы и технологии».

**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационной работы является разработка научно обоснованной технологии утилизации оболочек стручков гороха в сорбционные материалы для очистки вод.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- 1) Исследование влияния параметров химической обработки оболочек

стручков гороха (ОСГ) на структуру и свойства сорбционных материалов, определение основных технических критериев технологии утилизации ОСГ в сорбционные материалы.

2) Установление механизма адсорбции ионов металлов из водных растворов сорбционными материалами, полученными из ОСГ.

3) Определение рациональных режимных параметров применения полученных сорбционных материалов из ОСГ для очистки вод от ионов металлов путем построения регрессионной модели методом многофакторного планирования.

4) Исследование влияния параметров ультразвуковой обработки ОСГ на нефтеемкость полученных сорбционных материалов, установление технических критериев утилизации ОСГ и оценка эффективности их применения для ликвидации разливов нефти с поверхности воды.

5) Разработка технологических схем переработки ОСГ в сорбционные материалы, разработка комплекса рекомендаций и технических решений по применению сорбентов на основе ОСГ для очистки вод от ионов металлов и ликвидации разливов нефти.

#### **Научная новизна:**

1. Впервые показана возможность утилизации ОСГ в сорбционные материалы для очистки воды от ионов металлов и нефтепродуктов химической (3 %-ными растворами серной кислоты и гидроксида натрия) и ультразвуковой (УЗ) обработкой. Определено, что сорбенты обладают максимальной адсорбционной емкостью по отношению к ионам металлов (40 – 62 мг/г). Доказано, что механизм очистки воды происходит за счет смешанно-диффузионного процесса. Показано, что химическая обработка нативных образцов ОСГ приводит к увеличению кислородсодержащих группировок, общей площади поверхности, снижению кристалличности за счет гидролиза и экстракции низкомолекулярных биополимеров растительных отходов в модифицирующий раствор.

2. Выявлено, что УЗ обработка ОСГ способствует увеличению нефтеемкости на 5 – 10 % за счет освобождения порового пространства в результате экстракции низкомолекулярных биополимеров в раствор и повышения олеофильности.

3. Определены оптимальные условия для проведения процесса адсорбции ионов металлов образцами ОСГ, модифицированными 3 %-ным раствором  $H_2SO_4$ , по методологии Бокса-Бенкена в сочетании с методологией поверхности отклика: длительность контакта сорбционного материала с загрязненной ионами металлов водой – 50 мин, доза сорбента – 9 г/дм<sup>3</sup>, температура раствора 30 – 40 °С, максимальная эффективность очистки 95,0 – 96,0 %.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Теоретическая значимость результатов исследования процесса переработки ОСГ заключается в научном обосновании технических критериев и разработке технических решений получения сорбентов и их применения для очистки вод от нефти и ионов металлов.

Практическая значимость полученных научных результатов заключается в разработке технологии получения сорбентов из ОСГ. Проведены промышленные испытания на предприятиях Республики Татарстан: ООО «Гальванические покрытия» (г. Чистополь), ООО «ТатНефтеСервис» (г. Альметьевск), которые показали возможность применения полученных сорбционных материалов для очистки водных сред.

**Методология и методы исследования.** Для исследования наружной и внутренней структуры нативных образцов ОСГ и полученных из них сорбционных материалов использовались методы атомно-силовой микроскопии (АСМ), инфракрасной спектроскопии (ИК) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), элементного и рентгеноструктурного анализа, атомно-адсорбционной спектроскопии, методы по определению краевого угла смачивания, величины удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота, размеров частиц эмульсий и дисперсных частиц и дзета-потенциала. Статистическая обработка экспериментальных данных осуществлялась в средах Microsoft Excel.

Исследования проводились на базе лабораторий ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН, ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

**Личный вклад автора** заключается в выборе темы и разработке основных идей диссертации, в постановке и решении задач теоретического, экспериментального и прикладного характера, в обобщении полученных результатов при проведении экспериментальных исследований в виде статей и докладов, в формулировании научных выводов.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Технические параметры утилизации ОСГ в сорбенты для удаления ионов металлов методом химической обработки (1 – 3 %-ными растворами серной кислоты и гидроксида натрия).

2. Смешанно-диффузионный механизм преобладает в процессе адсорбции ионов металлов из водных растворов при использовании нативных ОСГ и сорбентов, подвергнутых химической обработке.

3. Зависимость эффективности очистки вод от ионов металлов сорбентами из ОСГ от температуры, дозировки и длительности контактирования.

4. Технические параметры утилизации ОСГ в сорбенты для ликвидации разливов нефти на водной поверхности методом физической обработки (УЗ воздействие при частоте 22 кГц).

5. Технологические схемы переработки ОСГ в сорбционные материалы для очистки сточных вод от ионов металлов, а также нефтепродуктов при ликвидации разливов с водной поверхности.

**Степень достоверности результатов** подтверждается достаточным количеством экспериментальных данных, современными методами исследования с использованием высокоточного оборудования. Интерпретация полученных результатов проведены с использованием современных методов компьютерной обработки информации.

**Апробация результатов исследований.** Основные положения диссертации докладывались и обсуждались:

- на международных конференциях: «Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды» (Алушта, 2019); XVII International forum-contest of

students and young researchers «Topical issues of rational use of natural resources» (Saint-Petersburg, 2021); «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология» (Белгород, 2020, 2021, 2022, 2023); XIX International forum-contest of students and young researchers «Topical issues of rational use of natural resources» (Saint-Petersburg, 2023);

- на всероссийских конференциях: «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования» (Белгород, 2019, 2020, 2021); «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире» (Казань, 2021);

- на научных сессиях по технологическим процессам ФГБОУ ВО «КНИТУ» (Казань, 2017 – 2022 гг.).

**Публикации.** По результатам исследования опубликовано 16 работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 3 статьи в журналах, входящих в международные базы данных Scopus и Web of Science.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Текст изложен на 160 страницах машинописного текста, включает 35 рисунков, 46 таблиц. Библиографический список содержит 154 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов.

# ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОБОЛОЧЕК СТРУЧКОВ ГОРОХА В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ НАРОДНОГО ХОЗЯЙСТВА И В КАЧЕСТВЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

## 1.1 Применение оболочек стручков гороха (*Pisum sativum*) в различных отраслях народного хозяйства

Одной из актуальных экологических проблем современности является обращение с отходами производства и потребления. Ежегодно только в Российской Федерации образуется около 7 млрд. тонн отходов производства, из которых повторно используется не более 2 млрд. тонн. Только под санкционированные полигоны ежегодно официально отводится около 10 тыс. га земель. Доля использованных отходов производства и потребления составляет менее 10 % и в последние годы не возрастает [1].

По данным Министерства сельского хозяйства Российской Федерации, в агропромышленном комплексе (АПК) страны ежегодно образуется более 770 млн. т сельскохозяйственных отходов. К последним относятся органические отходы отраслей растениеводства, животноводства и перерабатывающей промышленности, которые классифицируются по следующим признакам:

- по источникам образования: растительные, например, солома и плодовые оболочки зерен злаковых культур, корзинки и стебли подсолнечника, льняная и конопляная костра, стержни кукурузных початков, картофельная мезга, отходы сенажа и силоса, жом сахарной свеклы, жмыхи (шроты), барда, виноградные выжимки и т.д.; животные – кровь, кость, сыворотка, обезжиренное молоко, пахта, навоз и т.д.;
- по отраслевой принадлежности: отходы зерноперерабатывающей, сахарной, масложировой, спиртовой, крахмалопаточной, пивоваренной, чайной, табачной, плодово-овощной, пищевых концентратной, хлебопекарной, молочной, мясной и других отраслей промышленности;
- по агрегатному состоянию: твердые, пастообразные, жидкие и газообразные;
- по технологическим стадиям получения: получаемые при первичной переработке сырья – свекловичный жом, плодовые косточки, яблочные и

виноградные выжимки, кровь, кости животных и птиц, шерсть, перья и др.; получаемые на стадиях вторичной переработки продукции – рафинадная патока, фосфатидные концентраты, отбельные глины, последрожжевая мелассная барда, молочная сыворотка и др.; получаемые при промышленной переработке отходов – косточковая крошка, отходы производства пищевых концентратов, дефекаат, фильтрат цитрата кальция и др.;

- по возможности повторного использования без доработки: крошка, лом хлеба, хлебобулочных, мучных, кондитерских, макаронных изделий и т.д.;

- по материалоемкости: многотоннажные (условно свыше 100 тыс. т/год) и малотоннажные (условно до 100 тыс. т/год).

- по степени использования: полностью или частично используемые;

- по направлениям последующего использования:

а) для производства пищевых продуктов путем промпереработки (как сырье в отраслях пищевой и перерабатывающей промышленности);

б) в качестве кормов в сыром или доработанном виде;

в) в качестве сырья для производства продукции технического назначения;

г) в качестве удобрений;

д) в строительстве;

е) в качестве топлива;

- по степени воздействия на окружающую среду [1].

Наиболее крупнотоннажными являются отходы растениеводства, к которым относятся солома, плодовые оболочки зерновых культур, отруби, жом сахарной свеклы и сахарного тростника, кукурузные початки и многие другие. Выявлено, что в мировом масштабе на корнеплоды и клубнеплоды приходится 20 %, на зерновые – 19 % сельскохозяйственных отходов [2]. Вторыми по объемам выращивания и образованию отходов являются бобовые культуры (фасоль, горох, нут, соя, чечевица и др.). Следует отметить, что среди всех продуктов питания, фрукты и овощи (например, бобовые) являются крупнейшим источником пищевых отходов, на долю которых приходится 44 % мирового объема последних [2].

Одной из широко распространенных бобовых культур, бобы которой широко

употребляется во всем мире в пищу, является горох посевной (*Pisum sativum*). В мире горох посевной занимает четвертое место по объему мирового производства пищевых бобовых культур после сои, арахиса и сухих бобов [3]. Посевная площадь для выращивания гороха посевного по данным ФАО в 2019 году в мире составила 8145 тыс. га, в Российской Федерации – 1209 тыс. га. Причем, следует отметить, что темпы роста засеваемых площадей в Российской Федерации под горох за 2000 – 2019 года составили 226,4 %, уступая таковому показателю для США (598,6 %) [3]. Средняя урожайность бобов гороха в мире в различные года составляет 15,9 – 19,4 ц/га, в Российской Федерации – от 13,8 ц/га до 19,6 ц/га [3].

Бобы гороха выделяются на перерабатывающих предприятиях в результате операции лущения стручков гороха с использованием специальных аппаратов [4, 5].

По данным различных источников [2, 3, 6], мировое производство сухих бобов *Pisum sativum* в 2020/2021 годах в мире составило 14,79 млн. тонн, в Российской Федерации – 2,74 млн. тонн.

Определено, что в Индии при производстве 3,56 млн. тонн зеленого горошка образуется более 1 млн. тонн ОСГ [7]. Соответственно, в Российской Федерации в последнее время при переработке зеленого горошка образуется не менее нескольких сотен тысяч тонн ОСГ ежегодно. Естественно, возникает вопрос вторичного использования данного материального ресурса в различных отраслях народного хозяйства.

## **1.2 Использование оболочек стручков гороха в сельскохозяйственном производстве**

Учитывая тот факт, что ОСГ являются лигноцеллюлозными отходами от получения бобов гороха, наиболее целесообразным является их использование в различных отраслях сельскохозяйственного производства в качестве вторичного материального ресурса (ВМР). В мировой литературе зафиксировано несколько путей использования ОСГ в сельскохозяйственном производстве.

В состав ОСГ входят целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин, белки.

Содержание последних по данным различных литературных источников приведено в таблице 1.1

Таблица 1.1 – Состав оболочек стручков гороха по данным различных источников

Литературный источник	Содержание, %			
	целлюлоза	гемицеллюлоза	лигнин	белки
[8]	17,0	33,0	2,5	14,3
[9]	32,08	21,12	21,58	10,58
[10]	7,8	7,6	51,0	5,6
[11]	23,98	12,67	Нет данных	19,8
[12]	45,0	41,0	3,0	Нет данных

Как следует из приведенных в таблице 1.1 данных, содержание целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина и протеинов колеблется в широких пределах по данным различных источников. Данное обстоятельство зависит от многих факторов, таких как состав и влажность почвы, сорта растения, продолжительности освещения и других параметров. Выявлено, что в процессе высыхания ОСГ, соотношение компонентов в его составе не изменяется [13]. Кроме указанных в таблице 1.1 компонентов, в зеленых ОСГ присутствуют сахара в количестве 40 г/кг, жирные кислоты – 2 г/кг, пищевые волокна – 26 г/кг, калорийность составляет 420 ккал/кг [14]. Кроме того, в составе зеленых ОСГ идентифицированы витамины, мг/кг: А – 3,26, С – 600, РР – 6,0, В<sub>1</sub> – 0,8, В<sub>2</sub> – 1,5, В<sub>6</sub> – 1,6, Е – 3,9 [14]. Также в зеленых ОСГ содержатся фенольные соединения в количестве 12,1 мг/кг и флавоноиды – 11810 мг/кг сухой массы, из них: лютеолин – 389,0, нарингин – 140,4, гесперидин – 8380,8, розмаринок – 2002,9, кверцетрин – 187,5, кверцетин – 327,0, гиспертин – 147,9, кампферол – 50,9, апигенин – 183,2, 7-ОН-флавоон – 2,0 [9].

Кроме органической составляющей, в состав зеленых ОСГ входят также минеральные вещества, мг/кг: калий – 2000, фосфор – 530, магний – 240, кальций – 430, натрий – 40, железо – 20,8, цинк – 2,7 [14].

Учитывая состав ОСГ, в первую очередь видится их использование в

качестве кормов при выращивании сельскохозяйственных животных. Так указывается, что отходы от переработки гороха посевного являются вкусным, калорийным кормом для жвачных животных. Выявлено, что крахмал в горохе имеет низкую скорость деградации (4 – 6 %/ч), что гораздо медленнее, чем у круп, например, ячменной (21 – 34 %/ч). Эта медленная деградация снижает риск ацидоза при диетах для сельскохозяйственных животных с высоким содержанием крахмала [15].

Так в лабораторных условиях исследовалось воздействие бобов гороха с остатками ОСГ и ОСГ с остатками гороха в рационах кормления на развитие овец. Определено, что названные отходы от переработки стручков *Pisum sativum* имеют более высокое содержание протеинов, переваримого органического вещества, танинов и обменной энергии, меньшее содержание аденозинтрифосфата по сравнению с сеном [16]. Выявлено, что диеты, содержащие горох без оболочек, приводили к меньшему потреблению воды, повреждению почек животных и, кроме того, наблюдалось повышение гематокрита и глюкозы в крови. Определено, что наличие танинов в составе ОСГ при употреблении животными приводило к плохой переваримости сырого протеина, снижению выделения мочи и содержания жирных кислот в рубце, а также повышению рН в рубцовой жидкости. Делается вывод, что ОСГ можно использовать в рационах кормления овец без ограничений [16].

Также выявлено, что отходы от переработки стручков гороха возможно добавлять до 20 % в рационы кормления в бройлерном производстве без изменения влияния на рост и эффективность кормления цыплят [15, 17].

Исследовалось влияние добавок измельченных ОСГ в рационах для выращивания карпа (*Cyprinus carpio*). Эксперименты проводились в течение 90 дней с включением 15 % ОСГ в рацион с полной или частичной заменой рыбной муки, арахисового и горчичного жмыха. Выявлено, что включение ОСГ в корм для выращивания карпа может заменить горчичный жмых и арахисовый жмых. Определено, что включение ОСГ в корм для рыб не вызывало существенного влияния на удельные темпы роста *Cyprinus carpio*. Найдено, кроме того, что коэффициент конверсии корма был выше в опытных группах, где рыбная мука

частично заменялась ОСГ. Сделан вывод, что включение ОСГ в диеты для выращивания рыб позволяет лишь частично заменить рыбную муку, и полностью заменить растительные источники белка [18].

В мировой литературе имеется несколько публикаций по исследованию ОСГ в качестве компонента субстратов для выращивания грибов [19]. Так, в частности, съедобную вешенку (*Pleurotus sapidus*) выращивали на субстрате из рисовой соломы и включающей в свой состав ОСГ, листья цветной капусты, редиса, капусты в различных сочетаниях. Выявлено, что вырастить грибы на этих растительных отходах не удалось, однако вешенки хорошо росли на этих растительных отходах при смешивании с рисовой соломой в различных пропорциях. Определено, что наибольшая биомасса грибов наблюдалась в том случае, когда в субстрате содержалось 20 – 30 % исследуемых растительных отходов в смеси с 70 – 80 % рисовой соломы. Также выявлено, что содержание белка в плодовых телах выше у грибов, выращенных на смеси рисовой соломы с растительными отходами, чем при использовании только рисовой соломы. Аналогично выявлено увеличение содержания шести аминокислот, таких как лейцин, изолейцин, валин, треонин, метионин и фенилаланин в случае выращивания вешенок на смешанных субстратах [20].

Аналогичные эксперименты проводились при выращивании вешенки лимонной (*Pleurotus citrinopileatus*) в условиях, указанных выше. Как и в предыдущем случае, добавление 20 – 30 % ОСГ, листьев цветной и белокочанной капусты или листьев редиса к рисовой соломе приводило к тому же эффекту, как указано ранее. Кроме того, определено, что вешенки, выращенные на смесевых субстратах, имели большее содержание белков и углеводов, чем экземпляры, выращенные только на рисовой соломе. Аналогично, содержание шести незаменимых аминокислот было выше в грибах, культивированных на смесевых субстратах [21].

Так же исследовалось влияние включения некоторых сельскохозяйственных отходов, таких как ОСГ, оболочки стручков бобов и свекловичный жом на выращивание шампиньона двуспорового (*Agaricus bisporus*) на субстрате из

соломы вигны лучистой (*Vigna radiata*). Выявлено, что добавление названных отходов сельскохозяйственного производства в количестве не более 50 % способствует некоторому снижению урожайности шампиньонов [22].

Исследовано использование измельченных ОСГ в качестве сидерата для выращивания сорго двуцветного (*Sorghum bicolor*) в комбинации с навозом. Выявлено, что внесение ОСГ в дозировке, эквивалентной 3,5 т/га, способствует увеличению сухого веса растения вдвое, повышению содержания азота и фосфора в различных частях растения. Указано, что благоприятное влияние внесения ОСГ в почву объясняется не только дополнительной доступностью азота для растений, но и повышением поглощения азота почвой [23].

### **1.3 Использование оболочек стручков гороха в продуктах питания**

В последние десятилетия в мире из-за роста народонаселения наблюдается и увеличение производства продуктов питания растительного и животного происхождения. Наблюдается так же и увеличение посевных площадей под горох посевной и повышение валового сбора данного продукта [3, 6]. Данное обстоятельство также приводит к увеличению количества неиспользованных побочных продуктов сельскохозяйственного производства, которые могут быть утилизированы в качестве источников ингредиентов и биологически активных соединений в экономике замкнутого цикла.

Побочные продукты переработки бобовых культур широко исследованы в качестве ингредиентов в составе различных продуктов питания, что показано в обзорной работе [24]. Выявлено, что отходы от переработки бобовых культур включаются в продукты питания в виде муки, белково-волоконистых или твердых/жидких фракций, а также в виде экстрактов. Указывается, что побочные продукты от переработки бобовых культур могут улучшить пищевые, функциональные и технологические свойства пищевой продукции [24].

Высокое содержание белков, биологически-активных веществ и витаминов делают биомассу измельченных ОСГ перспективным компонентом пищевых

продуктов. Так, в частности, указывается, что содержание протеинов в составе самих бобов гороха составляет 5,42 % [25], в то время как в ОСГ – более 5,6 % (таблица 1.1). Положительный эффект гороха и ОСГ на пищеварительную систему связывают с наличием в его составе пищевых волокон. Последние действуют на организм человека как натуральные пробиотики, поддерживая жизнь симбионтных микроорганизмов и препятствуя размножению патогенных организмов в кишечнике. Данное обстоятельство помогает предупредить различные гастроэнтерологические проблемы и даже рак толстой кишки. Выявлено, что употребление гороха благотворно влияет на сердечно-сосудистую систему человека и при заболевании сахарным диабетом [25].

Так, указывается [26], что ОСГ являются хорошим источником пищевых волокон, белков и минеральных веществ и возможно их применение в рецептуре супов быстрого приготовления. Порошок супа, содержащий измельченные частицы ОСГ, анализировался на реологические свойства, коэффициент регидратации и сенсорный анализ. Составы с порошком ОСГ в количестве 0 – 20 % от общей массы оценивались по приемлемости и клеящим свойствам. Порошок горохового супа быстрого приготовления с содержанием ОСГ 12,5 % оказался наиболее приемлемым при общем коэффициенте приемлемости 8,5. Обнаружено, что разработанный суповой порошок содержит 13,25 % пищевых волокон, каротиноиды (6,65 мг/100 г) и хлорофилл (1,95 мг/100 г), имеет калорийность 345,1 ккал/100 г. Предприятиям по переработке гороха для производства продукции с добавленной стоимостью рекомендуется использование побочного продукта – ОСГ [26].

Также исследовалось использование в качестве пищевого ингредиента с добавленной стоимостью для производства полезных закусочных крекеров и сухих супов порошка ОСГ [27]. В крекерах пшеничная мука на 5 – 10 % заменялась порошком ОСГ. Выявлено, что введение данного ингредиента привело к увеличению пищевой ценности крекеров, причем наибольшее содержание протеинов наблюдалось в образцах с наибольшим содержанием ОСГ. Выявлено, что опытные образцы крекеров имели более высокое содержание минеральных

веществ и незаменимых аминокислот. В составе рецептуры опытных сухих супов с содержанием порошка ОСГ 5 – 15 %, зафиксирована более высокая степень регидратации и содержания минеральных веществ в сравнении с контрольным образцом. Отмечено, что супы, содержащие экспериментальный ингредиент, были более приемлемыми по сравнению с контрольной выборкой [27].

Кроме крекеров, порошок ОСГ исследовался на изменение вкусовых и питательных характеристик в составе печений. Определялось влияние дозировок соевой муки, порошка ОСГ и инулина на текстурные, цветовые и вкусовые показатели кондитерских изделий. Было обнаружено, что опытный образец печенья с оптимальной дозировкой ингредиентов имеет более высокое содержание белка (+9,39 %), пищевых волокон (+7,86 %), кальция (+1,19 %), железа (+0,12 %), меньшее содержание жиров (-17,18 %) и сахара (-19,21 %), чем в контроле. Также определено, что опытный образец кондитерского изделия имеет более высокую ингибирующую активность (0,082 %), чем контроль (0,072 %). Рекомендовано потребление печений, содержащих в своем составе ОСГ для людей, страдающих сахарным диабетом [28]. При хранении в течение 90 дней выявлено снижение содержания жирных кислот (мг КОН/г) в опытных образцах печенья с 1,62 до 1,49, в то время как в контрольном образце наблюдалось увеличение – с 1,21 до 1,66 [29].

Исследовалось влияние добавки порошка ОСГ в количестве 30 % в рецептуре мясных котлет. Указывается, что добавление порошка ОСГ приводит к увеличению сенсорных характеристик изделия до категории «очень понравилось». Показано значительное ( $p < 0,05$ ) увеличение содержания белка (от 4,09 до 4,95 г/100 г), сырой клетчатки (от 1,00 до 1,62 г/100 г) и пищевых волокон (от 1,51 до 2,69 г/100 г) в опытных образцах котлет по сравнению с контролем. Также наблюдалось кратное увеличение содержания минералов, таких как магний (с 49,86 до 108,64 мг/100 г) и кальций (от 22,33 до 70,67 мг/100 г) по сравнению с контролем. Кроме того, отмечено значительное снижение калорийности и содержания углеводов в опытном изделии. Сделан вывод, что добавление порошка ОСГ в котлеты способствует увеличению питательных веществ в котлетах [30].

Этой же группой авторов исследовалось влияние дозировок ОСГ (10 – 30 %)

в рецептуре картофельных изделий под названием «tikki» на сенсорные и питательные характеристики. Определено, что добавление свежих измельченных ОСГ способствовало увеличению сенсорных свойств и питательной ценности tikki. Выявлено значительное ( $p < 0,05$ ) увеличение содержания белка (от 3,57 до 4,14 г/100 г), сырой клетчатки (от 0,88 до 1,47 г/100 г), пищевых волокон (от 1,56 до 2,35 г/100 г), магния (от 46,61 до 85,93 мг/100 г) и кальция (от 23,33 до 54,52 мг/100 г) в опытном изделии по сравнению с контролем. Авторами сделан вывод, что добавление ОСГ в рецептуру tikki обеспечивает значительное количество питательных веществ и улучшенный пищевой профиль изделия [31].

Порошок из ОСГ в количестве до 7,5 % добавлялся в обезжиренный майонез без яиц с целью обогащения последнего диетическими волокнами и микроэлементами. Включение порошка ОСГ в майонез привело к улучшению сенсорных свойств, что подтверждается реологическими и текстурными параметрами испытаний. Результаты распределения капель и более высокой площади гистерезиса и коэффициента консистенции указывало на благоприятное влияние порошка ОСГ на стабильность эмульсии. Продемонстрированы более высокие показатели энергии активации и термостабильности, а также более высокая стабильность эмульсий в присутствии опытной добавки [32].

Весьма интересными оказались данные по использованию порошка ОСГ в рецептуре соуса чили в количестве 15 – 35 %. Добавление порошка ОСГ, как показано проведенными исследованиями, способствовало увеличению органолептических и текстурных характеристик соуса. Определено, что наиболее оптимальной дозировкой является введение в рецептуру соуса чили 19 % порошка ОСГ. Добавление опытного ингредиента способствует, в частности, увеличению содержания протеинов с 0,13 до 0,47 %, жирных кислот – с 0,06 до 0,13 %, клетчатки – с 0,72 до 7,98 %, углеводов – с 8,47 до 16,96 %. Сделан вывод, что порошок из ОСГ возможно использовать для приготовления продуктов с высоким содержанием питательных веществ [33].

Также порошок ОСГ в количестве 1 % и 3 % вводился в рецептуру мороженого. Определено, что включение порошка из ОСГ в состав мороженого

приводило к значительному ( $P < 0,05$ ) повышению содержания протеинов и снижению рН. Кроме того, добавление ОСГ приводило к получению мороженого с более высокой твердостью и меньшей взбитостью. Зафиксировано значительное снижение скорости таяния мороженого по мере увеличения процентного содержания ОСГ и увеличения времени хранения. Сливки с порошком ОСГ имели меньшую светлоту и более высокую зеленоватость и желтизну по сравнению с контролем. Выявлено, что во всех продуктах мороженого количество жизнеспособных клеток бактерий вида *Enterococcus faecium* M74 составляло  $\geq 6 \log\text{КОЕ/г}$  во время хранения и обеспечивало количество жизнеспособных клеток. Найдено, что на 60-е сутки жизнеспособность *E. faecium* M74 в мороженом, содержащем 1% ОСГ ( $7,64 \pm 0,02$ ), была выше контроля ( $7,28 \pm 0,00$ ). Сделан вывод, что ОСГ, которые являются отходами пищевой промышленности и имеют нулевую стоимость, могут использоваться в качестве потенциального пребиотика и средства для улучшения технологических свойств молочных продуктов [34].

Таким образом, показано, что введение порошка из ОСГ в пищевые продукты практически во всех случаях приводит к увеличению органолептических характеристик и пищевой ценности продуктов питания. Выявлено, что ОСГ и сами стручки гороха ускоряют деятельность желудочно-кишечного тракта за счет развития кишечной микрофлоры. Промежуточная амилоза поддерживает уровень глюкозы в крови путем снижения гликемического индекса и снижения перевариваемости крахмала в их составе. Протеины, производные пептидов, могут применяться в нутрицевтиках. Кроме того, полученные из гороха не- $\alpha$ -галактоолигосахариды могут уменьшить выработку газа бактериями толстой кишки во время ферментации. Кроме того, в стручках гороха идентифицирована антиацетилхолинэстераза, обладающая некоторыми антиоксидантными свойствами [35].

#### **1.4 Использование оболочек стручков гороха для получения различных химических соединений**

В мировой литературе имеются сведения об использовании ОСГ в качестве прекурсора для выделения из своей матрицы ценных компонентов и для получения

различных химических веществ. Учитывая высокое содержание протеинов в продуктах переработки гороха, весьма логичным видится ферментативное извлечение из их биомассы белковых соединений и использование в качестве добавок в пищевых продуктах [36]. Обзор методов экстракции (субкритическая и сверхкритическая), радиочастотной обработки, ультрафильтрации, различного фракционирования, используемых для получения белковых ингредиентов из отходов и побочных продуктов переработки бобовых культур, а также некоторые характеристики извлеченных белков с точки зрения состава, пищевых и функциональных свойств, приведены в обзорах [37, 38]. Авторы констатируют, что проведено еще недостаточно исследований по методам рационального использования отходов и побочных продуктов от переработки бобовых культур для выделения белков. Показано, что каждый метод оказывает значительное влияние на состав белка и функциональность, которая также может повлиять на эффективность белков в различных пищевых продуктах [37]. В частности, выявлено, что прямая экстракция белков из отходов переработки бобовых способствует большей сохранности белков по сравнению с ферментативной экстракцией. Но усвояемость последних лучше у протеинов, извлеченных с использованием ферментативных технологий. Делается вывод, что экстрактивная экстракция белков более предпочтительна для тех продуктов питания и кормов, где требуется высокая усвояемость белковых веществ [39].

Кроме того, показано, что ОСГ, содержащие высокие количества гемицеллюлозы, могут быть источником для получения ксиланов [40] и ксилоолигосахаридов [41]. Также ОСГ возможно использовать для получения бактериальной целлюлозы с использованием уксуснокислых бактерий вида *Komagataeibacter hansenii* DSM 5602 и применения полученной целлюлозы для производства полимерных мембран. Выявлено, что биоцеллюлоза из растительных отходов обладает более высокой биоразлагаемостью и термической стабильностью, чем контрольный образец. Сделан вывод, что растительные отходы могут быть использованы для производства биоцеллюлозы, которая является многообещающим биополимером для медицинского и фармацевтического

применения [42].

Также выделенную из ОСГ целлюлозу предложено использовать для производства полимерных пленок совместно с хитозаном. Показано, что добавление целлюлозы в количестве 10 % в хитозановую матрицу способствует увеличению прочности на разрыв на 41 % комбинированной полимерной пленки и некоторому повышению термической стабильности. К тому же, выявлено, что композиционный материал имеет более низкую разлагаемость, чем чистый хитозан. Делается вывод, что полученная композитная полимерная пленка может быть использована как потенциальный и устойчивый упаковочный материал для пищевых продуктов с превосходными гидрофобными свойствами и умеренной биоразлагаемостью [43].

Показана возможность УЗ экстракции фенольных соединений из ОСГ. Проведенными исследованиями выявлено, что наибольший выход осуществляется при использовании 50 % этанольного раствора и времени УЗ воздействия – 20 минут при гидромодуле 1 : 40 и температуре 30 °С [44].

Оценивалась возможность использования ОСГ в качестве прекурсора для получения фурфурола. В результате проведенных исследований выявлено, что максимальная концентрация фурфурола, равная 5,27 г/дм<sup>3</sup>, достигается при обработке ОСГ 6 %-ным раствором фосфорной кислоты при 160 °С в течение 90 минут. Выход фурфурола в этом случае составил 40,6 % от теоретического [45].

Также проведены исследования по получению биоэтанола, используемого в качестве добавки в горючее для двигателей внутреннего сгорания из отходов переработки бобовых культур, в том числе и из ОСГ. Показано [46], что получение биоэтанола из названных отходов осуществляется в несколько этапов: 1) предварительная обработка лигноцеллюлозного субстрата; 2) ферментативный гидролиз целлюлозы; 3) ферментация глюкозы в биоэтанол; 4) концентрирование этанола перегонкой. Технологические аспекты проведения вышеназванных операций более подробно приведены в обзорной статье [46].

Резюмируя вышесказанное, можно констатировать, что ОСГ являются перспективным вторичным материальным ресурсом для извлечения ценных

компонентов. Наибольший интерес представляют процессы выделения протеинов в связи с высоким содержанием последних в биомассе ОСГ и высокой степенью потребности белковых соединений в различных отраслях и высокой стоимостью последних.

### **1.5 Другие направления использования биомассы оболочек стручков гороха**

Помимо вышеперечисленных путей использования ОСГ в качестве вторичного материального соединения, выявлены и другие направления их переработки и утилизации. В частности, легкий композиционный материал для беспилотных летательных аппаратов оборонного назначения был изготовлен с использованием лигнина, выделенного из стручков *Pisum sativum*, волокна технической конопли и полиэфирной смолы. Результаты исследований показали, что добавление лигнина в количестве 2 % приводит к улучшению технических характеристик композиционного материала по механическим свойствам, таким как предел прочности при растяжении (161 МПа), модуль упругости при растяжении (5,92 ГПа) и прочность на изгиб (21,8 МПа). Аналогичным образом отмечено значительное улучшение износостойкости при увеличении объема лигнина. Выявлено, что максимальный усталостный ресурс также наблюдается у композита, содержащего 2,0 % (объемных) лигнина и составляет 36, 972 [47].

Другим направлением использования ОСГ является их использование в качестве прекурсора для производства активированных углей и карбонизатов [48]. В частности, определено, что при термической обработке ОСГ при температуре 300 °С в течение 1 часа, выход карбонизата составляет 21,14 %. Определено, что полученный карбонизат имеет максимальную насыпную плотность 0,65 г/см<sup>3</sup>, содержание органического углерода – 11,61 %, содержание ионов – 4,25 ммоль Н<sup>+</sup>/г углерода и значение рН = 8,84 [12].

В работе [49] исследовали гидротермальную карбонизацию ОСГ. Процесс проводился при температуре 210 – 270 °С в течение 30 – 480 мин. Выявлено, что с увеличением температуры и времени термического воздействия выход карбонизата

уменьшается. Наибольшее содержание углерода (65,02 %) и кислорода (15,41 %) и наибольшая зольность (10,61 %) наблюдается у образца, полученного в результате термического воздействия при 270 °С в течение 240 минут [49]. Следует отметить, что в Великобритании запускается производство активированных углей из ОСГ, полученных при выделении зеленых бобов гороха на консервном заводе. Указывается, что инвестиции составляют более 100 млн. фунтов стерлингов, соответствующая внутренняя норма доходности проекта составляет 55 %, рентабельность инвестиций через год эксплуатации составит 52 % [50].

## **1.6 Применение отходов от переработки сельскохозяйственного сырья в качестве сорбционных материалов**

Одним из путей рационального использования сельскохозяйственных отходов является их использование в качестве СМ для удаления различных загрязняющих веществ из водных сред. Следует отметить, что в мировой литературе объем исследований настолько огромен, что ежегодно публикуются большое количество обзорных статей, посвященных использованию целлюлозосодержащих отходов агропромышленного происхождения для удаления многотоннажных и специфических загрязняющих веществ, таких как ионы металлов [51-60], красители [58, 61-64], нефть и продукты ее переработки [65-68], пестициды [69, 70] и др.

### **1.6.1 Сорбционные материалы для удаления ионов металлов из водных сред**

Большую часть растительного сырья составляют злаковые культуры – пшеница, рис, рожь, ячмень, кукуруза и др. При переработке биомассы злаковых культур образуются многотоннажные отходы в виде соломы, плодовых оболочек зерен, мучки и др. Последние широко исследовались в качестве СМ для удаления ИТМ из сточных и природных вод. В опубликованных в разное время обзорных работах показано, что отходы от переработки злаковых культур, таких как пшеница

[71], рис [72], ячмень [73], овес [74], гречиха [75], кукуруза [76] и др. являются эффективными СМ для удаления ИМ из водных сред.

Различными исследователями для увеличения сорбционных характеристик СМ применялись модификации последних с использованием химических реагентов или физико-химических методов. В частности, изучена эффективность сырой пшеничной и соевой соломы, стеблей и початков кукурузы для удаления ионов кадмия, меди, никеля и свинца из загрязненных вод. Для повышения адсорбционной способности и снижения вымывания экстрактивных веществ из всех исследованных компонентов биомассы, последние модифицировались: 1) формальдегидом в кислой среде; 2) раствором гидроксида натрия (NaOH), как с предварительной обработкой формальдегидом, так и без него; 3) 0,2 М раствором серной кислоты. Эффективность модификации оценивались в экспериментах по адсорбции ионов меди. Выявлено, что сорбционная емкость соломы пшеницы по ионам меди более всего увеличивалась при обработке 5 %-ным раствором NaOH, соломы сои и початков кукурузы – 1 %-ным раствором NaOH, листьев кукурузы – формальдегидом и затем 5 %-ным раствором NaOH [77].

Пшеничная солома, модифицированная растворами NaOH, исследовалась в качестве СМ ионов меди. Начальная концентрация ионов меди составила  $20 \text{ мг/дм}^3$ , дозировка СМ –  $5 \text{ г/дм}^3$ , рН = 5, время контактирования – 6 часов при температуре  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Выявлено, что максимальная степень удаления ионов меди достигается при обработке 5 %-ным раствором NaOH. Найдено, что необработанной соломой удаляется ~ 46 % ионов меди, модифицированной ~ 94 % [78].

Кроме соломы, на элеваторах при обработке зерна образуется огромное количество плодовых оболочек, которые при складировании создают пожароопасную угрозу предприятию. Плодовые оболочки зерновых культур (ПОЗК) также исследованы в качестве СМ для удаления ИТМ из СВ.

В частности, показано, что плодовые оболочки зерен риса (ПОЗР) являются хорошими СМ для удаления ИТМ из водных сред. В обзоре [79] приведена информация по значениям сорбционной емкости нативных и модифицированных ПОЗР по различным ИТМ. Так, максимальная сорбционная емкость нативных

ПОЗР по ионам кадмия составила 8,48 мг/г. Модификация данного СМ различными реагентами позволяет существенно увеличить сорбционные характеристики по рассматриваемым ионам кадмия. В частности, обработка ПОЗР эпихлоргидрином увеличила значение максимальной сорбционной емкости до 11,12 мг/г, раствором карбонатом натрия (сода) – до 16,18 мг/г, раствором NaOH – до 20, 24 мг/г [79].

Обработка плодовых оболочек зерен пшеницы (ПОЗП) слабоконцентрированными растворами серной кислоты (1 % и 3 %) также увеличивает сорбционные показатели по ИТМ (табл. 1.2). Очевидно, что максимальная сорбционная емкость ПОЗП и ее сернокислотных модификатов по ИТМ располагается в следующей ряд: никель > цинк > железо общее > медь (табл. 1.2). Следует отметить, что обработка ПОЗП слабоконцентрированными растворами серной кислоты способствует увеличению максимальной сорбционной емкости по ионам цинка на 5,7 %, по ионам железа – на 40,9 % и по ионам меди – на 13,2 %. По ионам никеля наблюдается снижение названного показателя на 3 % [80].

Таблица 1.2 – Сорбционная ёмкость образцов ПОЗП по отношению к ИТМ

Ион металла	Сорбционная емкость, мг/г	
	ПОЗП	ПОЗП + серная кислота
медь(II)	53,00	60,00 (3 % p-p)
железо(III)	55,10	77,50 (1 % p-p)
цинк(II)	73,55	77,73 (3 % p-p)
никель(II)	84,50	80,20 (1 % p-p)

Одной из основных масличных культур в России является подсолнечник. На его долю приходится около 75 % площадей, занимаемых масличными культурами, и до 80 % производимого в стране растительного масла. С ростом объемов производства подсолнечного масла увеличиваются и объемы отходов его производства – лузги, которая образуется в огромных количествах на маслоэкстракционных заводах. Предприятия масложировой промышленности несут большие затраты на складирование лузги подсолнечника на своей

территории и её вывоз на полигоны [81]. Лузга подсолнечника и другие компоненты биомассы растения (листья, стебли, головки), как показано материалами обзора [82], являются эффективными СМ для извлечения ИТМ из водных сред. Повысить сорбционные характеристики компонентов биомассы подсолнечника возможно путем модификации химическими реагентами. В частности, указывается, что по ионам никеля максимальная сорбционная емкость смеси листьев и стеблей растения составляет 27 мг/г. После обработки названной биомассы раствором NaOH, максимальная сорбционная емкость составила 41,7 мг/г [82]. Выявлено, что большинство изотерм адсорбции ИТМ компонентами биомассы и отходами переработки лузги подсолнечника описываются моделями Ленгмюра и Фрейндлиха, а кинетика процессов подчиняется уравнению псевдo-второго порядка и представляет собой самопроизвольный процесс с быстрой кинетикой [82]. Сделан вывод, что компоненты биомассы подсолнечника являются эффективными СМ для удаления различных ИМ из СВ. Обнаружено, что значения максимальной сорбционной емкости по ИТМ колеблются в пределах от 3,2 мг/г до 252,5 мг/г в зависимости от вида поллютанта и условий проведения экспериментов [82].

Вторыми после зерновых по объему мирового производства сельскохозяйственной продукцией являются бобовые. Овощные бобовые культуры предназначены для употребления в пищу в виде бобов (горох, фасоль, соя, чечевица), или в виде молодых стручков (стручковая фасоль, горох). При их выращивании основными отходами от переработки являются оболочки стручков после выделения семян. Стебли и листья бобовых сельскохозяйственных культур в процессе выращивания и после выделения семян используют на корм животным или силосуют. Для условий Европейской части Российской Федерации наиболее типичными и многотоннажными культурами являются фасоль обыкновенная (*Phaseolus vulgaris*) и горох посевной (*Pisum sativum*). Информация об объемах выращивания и количестве образующихся отходов, их составе и использовании в качестве СМ различных поллютантов, в том числе и ИТМ, приведены в обзоре. Выявлено, что в составе стручков фасоли и гороха содержится большое количество

белков, что способствует удалению ионов различных металлов из водных сред. Показана возможность увеличения сорбционных характеристик по загрязняющим веществам путем обработки биомассы *Phaseolus vulgaris* и *Pisum sativum* различными химическими реагентами. Выявлено, что изотермы адсорбции поллютантов на биомассе и отходах указанных бобовых культур наиболее часто и более точно описываются моделью Ленгмюра, реже – моделью Фрейндлиха. Кинетика процесса, в подавляющем большинстве случаев, соответствует модели псевдо-второго порядка. Показано, что для удаления ИТМ и взвешенных веществ перспективно использование экстрактов из семян и оболочек стручков фасоли и гороха [83].

Довольно большую роль в питании человека играют бахчевые плодовые овощные культуры, обычно из семейства тыквенные (*Cucurbitaceae*). К последним относятся тыквы, арбузы, дыни, кабачки, патиссоны, огурцы и др. В процессе переработки и потребления плодов бахчевых культур образуются отходы в виде оболочек плодов и семян. В обзорах [84-86] показано, что высушенные оболочки плодов бахчевых культур являются эффективными СМ для извлечения ИТМ и красителей. Семена крупных плодов бахчевых культур (тыква, арбуз, дыня), а также их оболочки также показали хорошие сорбционные характеристики по ИТМ и красителям. Выявлено, что большинство изотерм адсорбции загрязняющих веществ на отходах от переработки бахчевых культур наиболее точно описываются моделью Ленгмюра, реже – моделью Фрейндлиха, единично – моделями Темкина или Дубинина-Радущкевича. Определено, что кинетика процесса во всех случаях подчиняется модели псевдо-второго порядка. Для увеличения адсорбционных характеристик по различным поллютантам компонентов бахчевых культур, последние модифицировались различными химическими реагентами [84, 85].

В большом объеме в мировом сообществе в качестве источника пищи используются сельскохозяйственные культуры рода луковые (*Allium*), такие как лук репчатый (*Allium cepa*) и чеснок обыкновенный (*Allium sativum*). При их переработке образуются отходы в виде шелухи, которая практически не используется. Возможности использования шелухи луковок лука репчатого и

чеснока в качестве СМ для удаления ИТМ и красителей показаны в обзорных работах [87, 88]. В составе шелухи головок луковых культур содержится большое количество аминокислот, витаминов, полифенольных соединений и других биологически активных соединений, имеющих в своем составе различные функциональные группировки. Данное обстоятельство способствует удалению различных ИМ из водных сред нативной и модифицированной шелухой от переработки головок лука и чеснока. Показана возможность увеличения сорбционных характеристик по различным поллютантам путем обработки СМ различными химическими реагентами. Определено, что изотермы адсорбции поллютантов на шелухе головок лука и чеснока наиболее часто и более точно описываются моделями Ленгмюра и Фрейндлиха. Кинетика процесса, в подавляющем большинстве случаев, соответствует модели псевдо-второго порядка [87, 88].

Таким образом, кратко рассмотрены сведения об использовании лигноцеллюлозного сырья в виде отходов от переработки сельскохозяйственного сырья в качестве эффективных многотоннажных СМ для извлечения ИМ из водных сред.

### **1.6.2 Сорбционные материалы для удаления нефти и нефтепродуктов с водной поверхности**

Известны работы по исследованию отходов от переработки зерновых культур в виде соломы и ПОЗК в качестве СМ для удаления разливов нефти и НП с водной поверхности. Так, в частности, исследована возможность использования соломы ячменя в качестве СМ для удаления пленок нефти с поверхности морской воды. Проведенными исследованиями определено, что максимальная сорбционная емкость ячменной соломы по нефти составила  $\sim 12$  г/г [89]. Выявлено, что сорбционная емкость зависит от размеров частиц соломы, вязкости нефти, дозировки СМ и температуры. Показано, что солома выдерживает несколько циклов десорбции, но сорбционная емкость по нефти с каждым циклом

уменьшается, что вполне логично. Так, после 1 цикла регенерации сорбционная емкость по нефти составила 6,5 г/г, после второго – 4 г/г [89].

В другом исследовании, в качестве СМ для удаления с водной поверхности УВ использованы солома льна, пшеницы, овса и ячменя. Проведенными экспериментами установлено, что при среднем размере частиц соломы 150-1000 мкм, биомасса соломы ячменя имела самый высокий показатель нефтеемкости – 6,07 г/г, тогда как льняная солома имела самый низкий показатель – 3,69 г/г. Пшеничная и овсяная солома имели значения максимальной нефтеемкости 5,49 и 5,00 г/г, соответственно. Также обнаружено, что биомасса овсяной соломы может быть регенерирована и использована для многих циклов сорбции/десорбции, поскольку эксперимент по повторному использованию показал снижение значения нефтепоглощающей способности на 18,45 % после шести последовательных циклов регенерации [90].

Для увеличения нефте- и маслосемкости, солому необходимо модифицировать различными химическими реагентами. Так, сырую пшеничную солому обрабатывали для получения нового маслосопоглощающего материала с использованием пальмитиновой кислоты в качестве этерифицирующего агента в диметилсульфоксиде (ДМСО) без дополнительных катализаторов. Условия модификации следующие: массовое соотношение пальмитиновой кислоты к соломе 1:10, температура – 90 °С, время реакции – 3 ч. Определено, что значение максимальной нефтеемкости по дизельному топливу (ДТ) модифицированной соломы пшеницы составило 24,31 г/г [91].

Учитывая многотоннажность образования соломы злаковых культур, последняя видится весьма перспективным СМ для удаления НП с водной поверхности. В то же время, информация по использованию соломы для удаления НП из СВ в международных публикациях ограничена.

Проводились исследования по извлечению эмульсии ДТ из модельных СВ соломой пшеницы. Эксперименты проводились с варьированием параметров, таких как рН, начальная концентрация загрязнителя, время контакта и количество СМ. Выявлено, что наибольшее поглощение ДТ наблюдается при дозировке

соломы 2 г/дм<sup>3</sup>, времени контактирования 15 минут и рН = 5[92].

Гораздо шире в качестве СМ для извлечения нефти и НП с водной поверхности и из СВ исследованы ПОЗК – пшеницы, овса, ячменя, риса и ржи [93]. На кафедре инженерной экологии Казанского национального исследовательского технологического университета определялась возможность использования ПОЗП, овса (ПОЗО) и ячменя (ПОЗЯ) в качестве нефтесорбентов. Определено, что максимальная сорбционная емкость нативных образцов ПОЗО по нефти девонского отложения составила 4,74 г/г [94], ПОЗП – 4,93 г/г [95], ПОЗЯ – 4,89 г/г [96]. Определено, что максимальное водопоглощение названных СМ составляет 2,89 – 3,94 г/г [94-96]. Для увеличения нефтепоглощения и снижения водопоглощения названных ПОЗК проводились кислотная [97] и плазменная [94-96] обработки последних. Выявлено, что наибольшее увеличение нефтеемкости и максимальное снижение водопоглощения наблюдается при обработке отходов от лущения зерен слабоконцентрированными растворами серной кислоты и низкотемпературной ВЧ плазмой пониженного давления в атмосфере пропана с бутаном (70:30) при следующих параметрах: давление в рабочей камере  $P = 26,6$  Па, расход плазмообразующего газа  $Q = 0,06$  г/с, напряжение на аноде  $U_a = 1,5$  кВ, сила тока на аноде  $I_a = 0,6$  А, время обработки  $t = 1$  мин [94-96].

Также перспективным СМ для удаления разливов нефти и масел с водной поверхности является льняная костра – отход от переработки льняных волокон. Последняя имеет высокие значения максимальной нефте- и маслосорбции: по нефти девонского отложения – 11,6 г/г, по маслам марок ТЭп-15В – 10,4 г/г, М8Г-Г2К – 8,1 г/г, И20А – 8,7 г/г и АУ – 7,8 г/г [98]. Для снижения водопоглощения и увеличения гидрофобных характеристик, льняная костра также обрабатывалась растворами кислот и низкотемпературной ВЧ плазмой пониженного давления [99].

Весьма перспективными СМ для удаления нефтяных разливов являются отходы от переработки хлопка. Последние являются многотоннажными; указывается, что с 1 га образуется от 2 до 5 т хлопковых отходов [100]. Сам хлопок представляет собой практически чистую целлюлозу, имеет волокнистую структуру, что предполагает высокие сорбционные характеристики по нефти и

продуктам ее переработки. Отходы хлопка, образующиеся в результате различных процессов, таких как чесание, выдувание и т.д., собирались, очищались, предварительно обрабатывались и перерабатывались в чесальной машине для изготовления полотна, которое в дальнейшем преобразовывалось в нетканый материал посредством процесса иглопробивания. Последний имел значение максимальной нефтеемкости 25 – 30 г/г. Установлено, что СМ можно повторно использовать не менее 5 – 6 раз при эффективности извлечения нефти более 60 %, и что он превосходит по нефтеемкости СМ из полипропилена и полиуретана [101].

Нативная волокнистая сердцевина подсолнечника исследовалась в качестве фильтрующей загрузки для извлечения нефти из водонефтяной эмульсии. Определено, что значение максимальной нефтеемкости для исследуемого СМ составляет 12,67 г/г. При проведении экспериментов в динамических условиях с модельными эмульсиями с концентрацией нефти 0,1, 2,0 и 20,0 г/дм<sup>3</sup> с варьированием технологических параметров выявлено, что наибольшая эффективность процесса наблюдалась при более низком значении рН, более низкой скорости протекания эмульсии через слой фильтрующей загрузки, более глубоком слое материала и высокой концентрации УВ на входе. Указывается, что эффективность фильтрации для удаления сырой нефти из эмульсий достигала более 99 % на начальной стадии процесса [102].

Эффективным СМ для удаления нефти и НП из водных сред также является многотоннажный отход сахарной промышленности – жом сахарной свеклы (ЖСС) [103, 104]. Проведенными экспериментами установлено, что максимальная сорбционная емкость по керосину марки ТС-1 составляет 1,77 г/г, по бензину марки АИ-92 – 1,67 г/г [103]. Кроме того, у ЖСС определены значения максимальной сорбционной емкости по различным маслам при температуре 20 °С и 4 °С. По значениям максимальной маслосорбционной емкости, определенной в статических условиях при 20 °С, исследуемые масла расположились в следующий ряд: ТП-22С (3,18 г/г) > ТЭп-15В (2,88 г/г) > М10Г2К (2,72 г/г) > М8В (2,57 г/г) > М63/12Г1 (2,28 г/г) > АУ (1,96 г/г) > И-20А (1,82 г/г) [104]. Очевидно, что по сравнению с ранее рассмотренными СМ, ЖСС имеет невысокие сорбционные характеристики по НП.

В качестве СМ для извлечения нефти и НП из водных сред исследованы типичные для других регионов планеты отходы сельскохозяйственного производства, такие как, в частности, шелуха арахиса [105], оболочки плодов банана [106], жом сахарного тростника [107] и др.

Таким образом, показано, что отходы сельскохозяйственного производства являются эффективными СМ для удаления различных загрязняющих веществ, включая ИТМ и НП, из водных сред. Для увеличения сорбционных характеристик СМ, последние возможно модифицировать посредством обработки различными химическими реагентами или же физико-химическими методами, включая плазменные технологии. Достоинством реагентной модификации лигноцеллюлозных отходов от переработки сельскохозяйственных материалов является простота аппаратного оформления, дешевизна реагентов, недостатком – необходимость очистки остаточного кислотного раствора после проведения процесса обработки сырья. Достоинством плазменной обработки является возможность целенаправленного придания СМ гидрофобных или гидрофильных свойств за счет варьирования газовой среды и параметров плазмообработки, недостатком – сложность аппаратного оформления и большая энергоемкость.

При анализе литературных источников, выявлено, что информация по использованию отходов от переработки бобовых культур в качестве нефтесорбентов отсутствует, а по использованию в качестве реагентов для извлечения ИТМ ограничена.

## **ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ И ПРИБОРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ**

### **2.1 Определение основных параметров сорбентов**

Определение насыпной плотности, плавучести, влажности и зольности образцов ОСГ проводилось согласно методик [108-111]. Фракционный состав измельченного СМ определялся посредством ситового анализа через сита с размером отверстий 0,1, 0,5, 1 и 2 мм механическим встряхиванием в течение 10 мин. Масса образца СМ составила 10 г. Остаток на каждом сите взвешивался с точностью до 0,01 г на техническая весах. Принимая сумму всех масс за 100 %, определялся выход каждой фракции делением её массы на общую массу.

### **2.2 Методика проведения химической модификации сорбционных материалов**

К 10 г. ОСГ, помещенных в круглодонные колбы объемом 1000 см<sup>3</sup>, приливалось по 500 см<sup>3</sup> растворов, содержащих 1 %, 2 % или 3 % - ные растворы серной кислоты или гидроксида натрия. Содержимое колб интенсивно перемешивалось с использованием мешалки в течение 5 часов при температуре 22 – 23 °С. По окончании времени взаимодействия, СМ отфильтровывался через бумажный фильтр под вакуумом, промывался дистиллированной водой и высушивался при температуре 95 – 100 °С в сушильном шкафу до достижения постоянного веса.

### **2.3 Методика получения изотерм адсорбции ионов тяжелых металлов**

В круглодонные колбы объемом 250 см<sup>3</sup> приливалось по 100 см<sup>3</sup> растворов, содержащих ионы меди, никеля и цинка в концентрациях от 5 до 2000 мг/дм<sup>3</sup>. Затем в колбы вносилось по 1 г ОСГ. Колбы с навесками закрывались пробками и перемешивались в течение 3 ч на перемешивающем устройстве. По окончании указанного промежутка времени, ОСГ с сорбированными ИТМ отфильтровывался

через бумажный фильтр под вакуумом, а в фильтрах определялось остаточное (равновесное) содержание ИТМ.

Количество ИТМ, сорбированное ОСГ, рассчитывалось по формуле:

$$A = ((C_0 - C_p) \cdot 100 / (1 \cdot 1000)), \quad (2.1)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация ИТМ, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_p$  – равновесная концентрация ИТМ в растворе, мг/дм<sup>3</sup>; 100 – объем раствора, в котором проводилось сорбционное взаимодействие, см<sup>3</sup>; 1000 – переход от см<sup>3</sup> к дм<sup>3</sup>.

По полученным данным строились изотермы адсорбции – зависимости сорбционной емкости ОСГ от равновесной концентрации ИТМ в растворе после проведения сорбционного взаимодействия, которые приведены в главе 3 настоящей диссертации.

## **2.4 Определение концентрации ионов тяжелых металлов в растворах**

Начальные и остаточные концентрации ИТМ в реальных СВ гальванического производства ООО «Гальванические покрытия» (г. Чистополь) определялись с помощью метода атомно-абсорбционной спектроскопии.

Остаточные концентрации ИТМ в модельных растворах определялись согласно ГОСТИрованным методикам по определению массовых концентраций ионов кобальта [112], меди [113], никеля [114] и цинка [115].

## **2.5 Методика построения графиков кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов тяжелых металлов нативными и модифицированными оболочками стручков гороха**

В конические колбы емкостью 250 см<sup>3</sup> были помещены модельные растворы с начальным содержанием ионов тяжелых металлов (ИТМ) в концентрации 100 мг/дм<sup>3</sup> и 1 г сорбционного материала (СМ). Содержимое колбы перемешивалось с использованием магнитной мешалки в течение 5 часов. Пробы раствора отбирали через определенные промежутки времени и производился анализ на содержание концентрации ионов тяжелых металлов в растворе. По окончании данного

промежутка времени сорбционный материал отфильтровывался, а в полученном фильтрате определялась остаточная концентрация ионов тяжелых металлов. На основе промежуточных и конечных значений концентраций ионов тяжелых металлов вычислялись значения сорбционной емкости сорбента.

## **2.6 Физико-химические показатели нефтей и масел, исследуемых в качестве сорбатов**

В качестве сорбатов для исследования ОСГ в качестве нефте- и маслосорбентов использовались нефти девонского и карбонового отложений Тумутукского месторождения, добытые НГДУ «Азнакаевскнефть» ПАО «Татнефть им. Шашина», и масла марок И-20А, М10Г<sub>2К</sub>.

Масла И-20А, М10Г<sub>2К</sub> – нефтяные (минеральные масла), продукты переработки высококипящих (300 – 600 °С) нефтяных фракций, представляют собой жидкие смеси парафиновых, нафтеновых, ароматических и нафтено-ароматических углеводородов, а также их гетеропроизводных, содержащих серу, азот, кислород и некоторые металлы (V, Ni, Fe, Cu и др.) [116]. Некоторые показатели масел И-20А, М10Г<sub>2К</sub> приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Основные физико-химические показатели индустриального масла марки И-20А и моторного масла марки М10Г<sub>2К</sub>

Показатель	Значение (норма по ГОСТу)	
	И-20А	М10Г <sub>2К</sub>
Кинематическая вязкость при 40°С, мм <sup>2</sup> /с	29-35	11,0
Плотность, кг/м <sup>3</sup> , не более	890	900
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	200	220
Температура застывания, °С, не выше	-15	-18
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,03	6,0

Физико-химические показатели нефтей девонского и карбонового отложений, используемые в диссертации, приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Физико-химические показатели нефтей девонского и карбонового отложений Тумутукского месторождения (Республика Татарстан)

№	Наименование показателя	Значения	
		нефть	
		Девонская	Карбоновая
1	Плотность нефти при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	899,9	912,4
2	Плотность нефти при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	896,5	909,0
3	Массовая доля механических примесей, %	0,0046	0,0046
4	Массовая доля воды, %	0,06	0,06
5	Массовая доля серы, %	1,84	3,38
6	Массовая доля сероводорода, %	менее 2	3,81
7	Давление насыщенных паров, кПа (мм. рт. ст.)	55,8 (419)	34,5 (259)

### 2.7 Определение максимальной маслосемкости и нефтеемкости оболочек стручков гороха в статических условиях

В чашки Петри помещались латунные сеточки с размерами ячеек 0,35 мм известной массы. Затем в чашки Петри наливалось по 50 см<sup>3</sup> нефти девонского или карбонового отложений или вышеназванных масел. Затем на поверхность УВ сплошным слоем наносились исследуемые образцы ОСГ массой по 1 г. Через определенные промежутки времени (5; 15; 30; 45 и 60 мин) с помощью сеточек снимался исследуемый образец СМ с сорбированным маслом или нефтью, давалась возможность стечь избыточному количеству сорбата. Далее сеточка с СМ и сорбированными образцами нефти или масла взвешивались на лабораторных весах. Максимальная маслосемкость или нефтеемкость (статическая) –  $a$  определялась как отношение массы поглощенного масла/нефти к массе СМ, использованного для сорбции:

$$a = m_{\text{погл}} / m_{\text{сорб}}, \quad (2.2)$$

где  $m_{\text{погл}}$  – масса поглощенного масла/нефти, г;  $m_{\text{сорб}}$  – масса СМ, г (1 г).

### 2.8 Определение максимального водопоглощения сорбционных материалов

Максимальное водопоглощение определялось по методике, описанной в предыдущей подглаве, с тем различием, что вместо нефти и НП в чашки Петри наливалась дистиллированная вода.

## **2.9 Удаление масляных и нефтяных пленок с водной поверхности оболочками стручков гороха**

В чашки Петри помещалось предварительно взвешенное круглое латунное сито с диаметром, несколько меньше внутреннего диаметра чашки Петри и наливалось  $50 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Затем на водную поверхность приливалось  $3 \text{ см}^3$  масла или нефти для имитации масляного или нефтяного загрязнения. Масса прилитой нефти или масел определялась расчетным путем с учетом плотности НП. Учитывая тот факт, что плотность масла и нефти меньше плотности воды, и они нерастворимы в ней, все прилитые масла и нефть находились над поверхностью водного слоя. Затем  $1 \text{ г}$  исследуемого образца ОСГ сплошным слоем наносился на поверхность загрязненной воды и слегка притапливался. Через определенный промежуток времени ( $30 \text{ минут}$ ) с помощью сита исследуемый образец СМ вынимался. По удалению избыточного количества сорбата и воды с образца СМ производилось взвешивание последнего на лабораторных весах. Аналогичные исследования проводились с  $5$  и  $7 \text{ см}^3$  нефти на поверхности  $50 \text{ см}^3$  воды в чашке Петри.

## **2.10 Определение остаточного содержания масла и нефти в воде**

Остаточное содержание масла и нефти в воде определялось методом экстракции. Для этого в делительную воронку из чашек Петри сливался остаток воды, загрязненной маслом после удаления СМ с сорбированной водой и маслом, добавлялось  $10 \text{ см}^3 \text{ CCl}_4$  и содержимое воронки интенсивно встряхивалось.  $\text{CCl}_4$  экстрагировал остатки масла/нефти из воды и по окончании встряхивания наблюдалось образование двух несмешивающихся слоев: нижний слой состоял из четыреххлористого углерода и экстрагированного масла или нефти, а верхний – из воды. Нижний слой сливался в предварительно взвешенный бюкс и выпаривался при температуре  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Далее бюкс взвешивался и по разнице масс определялось остаточное количество масла/нефти в чашке Петри

после проведения процесса адсорбции. Количество сорбированного масла на поверхности исследуемых СМ определялось по разнице масс прилитого на поверхность воды масла и его остатком в чашке Петри. Вычитанием из общей массы определялось значение сорбированной воды на поверхности СМ.

### **2.11 Обработка сорбционного материала ультразвуком**

Обработка СМ проводилась в УЗ ванне марки «Сапфир» при частоте 22 кГц. Для этого в плоскодонные колбы объемом 250 см<sup>3</sup> помещалось по 10 г ОСГ, наливалось 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, колбы плотно закрывались пробками и помещались в УЗ ванну на 60 минут при температуре 20 °С. После УЗ воздействия экстракт отделялся от ОСГ, которые затем тщательно промывались дистиллированной водой для полного удаления окрашенных и водорастворимых соединений и сушились при 70 °С до достижения постоянной массы.

### **2.12 Определение значения ХПК экстракта из оболочек стручков гороха**

Содержание органических веществ в экстрактах, полученных при обработке СМ, определялось по показателю химического потребления кислорода (ХПК) согласно методике [117] путем титрования избытка бихромата калия солью Мора.

В колбу со шлифом помещалось 20 см анализируемой пробы (аликвоты, доведенной дистиллированной водой до 20 см'), добавлялось 10 см раствора бихромата калия с концентрацией 0,25 моль/дм<sup>3</sup> эквивалента и 30 см раствора сульфата серебра в концентрированной серной кислоте. Затем содержимое колбы кипятилось с обратным холодильником на песчаной бане в течение 2 ч. После охлаждения установки холодильник промывался дистиллированной водой (50 см'), отсоединялся, и в колбу добавлялось еще 50 см дистиллированной воды. Проба после охлаждения переносилась в коническую колбу, при этом колба, где кипятилась проба, дважды споласкивалась дистиллированной водой (по 20-30 см').

Далее добавлялось 3-4 капли раствора ферроина, и избыток непрореагировавшего бихромата калия титровался раствором соли Мора до перехода окраски индикатора из синевато-зеленой в красно-коричневую. Аналогичным образом проводился холостой опыт с 20 см дистиллированной воды.

Величина ХПК анализируемой пробы  $X$  определялась по формуле:

$$X = \frac{8,0 \cdot (V_{\text{мх}} - V_{\text{м}}) \cdot C_{\text{м}} \cdot 1000}{V}, \quad (2.3)$$

где  $V_{\text{мх}}$  – объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование в холостом опыте, см<sup>3</sup>;  $V_{\text{м}}$  – объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование анализируемой пробы, см<sup>3</sup>;  $C_{\text{м}}$  – молярная концентрация эквивалента раствора соли Мора, моль/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем пробы, взятый для определения, см<sup>3</sup>; 8,0 – масса миллимоля кислорода, эквивалентная 1 ммоль соли Мора, мг/ммоль.

## 2.13 Инструментальные методы анализа и используемая приборная база

Инструментальные методы анализа, используемые в настоящей работе, а также применяемые приборы, приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Методы анализа и приборная база, применяемая в диссертации

Метод анализа	Марка прибора	Характеристики
1	2	3
Элементный анализ	Элементный анализатор марки «Vario EL»	Определяемые элементы – C, H, N, O, S, стандартное отклонение – менее 0,1 %, навеска – 0,02 – 1 г, температура сжигания – 950 – 1200 °С, время анализа – 6-14 мин., расход газов на анализ и чистота – гелий – 2 – 3 дм <sup>3</sup> (99,995 %), кислород – 30 – 50 см <sup>3</sup> (99,995 %), персональный компьютер с программой хранения и обработки данных.
Инфракрасная спектроскопия (ИК)	ИК-Фурье спектрометр марки «Avatar-360»	Спектральный диапазон – 400-4000 см <sup>-1</sup> , спектральное разрешение – 2 см <sup>-1</sup> , абсолютная погрешность – 0,015 см <sup>-1</sup> , отношение сигнал/шум – 21500/1, длина волны возбуждающего лазера – 1,064 мкм.

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3
Рентгеноструктурный анализ	Рентгеновский дифрактометр марки «Ultima IV Rigaku»	Максимальная мощность – 3 кВт, напряжение на трубке – 20 – 60 кВ, ток трубки – 2– 60 мА, материал анода – Cu, Диапазон углов сканирования $2\theta$ - $-2-162^\circ$ , автоматическая юстировка, двухпозиционный графитовый кристалл-монохроматор Cu-излучения, детектор – сцинтиляционный счетчик.
Краевой угол смачивания	Прибор для измерения краевого угла смачивания марки «DSA 20E»	Краевой угол смачивания: диапазон - $0-180^\circ$ , разрешение- $0,1^\circ$ , межфазное натяжение - $0,01-1000$ мН/м, макс. размер образца - $300 \times \infty \times 50$ мм, рабочие температуры - $-30...+160^\circ\text{C}$ .
Величина удельной поверхности материала	Прибор для измерения удельной поверхности и пористости марки «Sorbi-MS»	Диапазон измерений удельной поверхности– $0,1-2000$ м <sup>2</sup> /г, Газ-адсорбат – азот газообразный, газ-носитель – аргон, диапазон измерения объема пор – от $0,005$ см <sup>3</sup> /г, предел допускаемой относительной погрешности измерения удельной поверхности - $\pm 6\%$ .
Атомно-силовая микроскопия	Атомно-силовой микроскоп марки «Multimode Veeco 5»	Диапазон измерений – от 1 до 1000 нм; режим работы – периодический; пределы допускаемой абсолютной погрешности – менее $0,5$ нм; температура окружающей среды – $10-35^\circ\text{C}$ ; влажность воздуха – $30-80\%$ .
Распределение размеров частиц эмульсий и дисперсных частиц	Анализатора размера частиц и $\zeta$ -потенциала марки «Nanosizer Zeta Pro»	Диапазон размеров частиц - $0.3$ нм - $15$ мкм, диагностируемый дзета-потенциал: от $-600$ до $+600$ мВ, диапазон размеров частиц при определении дзета-потенциала: $3$ нм ~ $120$ мкм, углы измерения - $12^\circ$ , $90^\circ$ , $175^\circ$ . Молекулярная масса рассчитывается по данным статического и динамического светорассеяния. Диапазон по молекулярной массе: $340$ Да - $20$ МДа.
Атомно-адсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией	атомно-абсорбционный спектрометр марки «Квант Z.ЭТА»	Спектральный диапазон – $190-855$ нм; пределы обнаружения (в зависимости от химического элемента) - $0,005$ мкг/дм <sup>3</sup> ; средняя потребляемая мощность на стадии атомизации - не более $8$ кВА; средняя наработка на отказ – не менее $2000$ ч.
Спектрометрия электронного парамагнитного резонанса	ЭПР-спектрометр марки «Bruker ELEXSYS E-500»	рабочая частота $9,8$ ГГц (X band), мощность СВЧ генератора $10$ мВт, амплитуда модуляции $3$ Гс, развертка $100$ Гс, число проходов $50$ .

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3
Дифференциально-термический и термогравиметрический анализы	Дифференциально-сканирующий калориметр «Mettler Toledo»	Диапазон рабочих температур – до 1600 °С; скорость нагрева – от 0,1 до 100 °С/мин; относительная погрешность измерения энтальпии – не более 5 %; расход реакционного газа – до 200 см <sup>3</sup> /мин.
Определение удельной теплоты сгорания органических материалов	Калориметр бомбовый марки «С 6000 isoperibol»	2 режима: изопериболический и динамический. Диапазон измерений энергии сгорания – 15-40 кДж; пределы допускаемой относительной погрешности калориметра - ±0,1 %; время измерения – 20 мин; вместимость калориметрической бомбы - 260 см <sup>3</sup> .

## 2.14 Метрологическая проработка результатов исследований

При проведении исследований необходимой является метрологическая проработка результатов исследований. Целью метрологической проработки является определение достоверности полученных результатов. Статистическая обработка полученных экспериментальных данных проводилась в соответствии с ГОСТ 8.736-2011 [118].

В работе проводились:

1) прямые измерения:

- объем титранта для вычисления остаточного содержания ионов металлов в растворах, см<sup>3</sup>.

2) косвенные измерения:

- объем титранта для определения значений химического потребления кислорода (ХПК), см<sup>3</sup>.

### 2.14.1 Определение погрешности измерения объема титранта (прямые определения)

Среднеквадратическое отклонение результата наблюдения определяется по формуле:

$$\sigma(\bar{A}) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{A})^2}{n-1}}, \quad (2.4)$$

Результаты расчетов среднеквадратичных отклонений результатов измерения объема титрантов, пошедших на титрование для определения концентрации ионов цинка, в частности, приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Результаты наблюдений, отклонений и квадратов отклонений

Измеряемая величина	Результаты наблюдений, см <sup>3</sup>	Отклонение и их квадраты	
		$x_i - \bar{A}$ , см <sup>3</sup>	$(x_i - \bar{A})^2$ , (см <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>
Объем титранта, пошедшего на титрование для определения ионов Zn <sup>2+</sup> , см <sup>3</sup>	2,12	0,02	0,0004
	2,12	0,02	0,0004
	2,08	-0,02	0,0004
	2,08	-0,02	0,0004
	2,10	0	0
	$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^5 x_i}{5} = 2,10 \text{ см}^3$		$\sum_{i=1}^5 (x_i - \bar{A})^2 = 0,0016 \text{ (см}^3\text{)}^2$

Получено:

$$\sigma(\bar{A}) = \sqrt{\frac{0,00}{4}} = 0,0200 \text{ см}^3,$$

В связи с тем, что неравенство  $|(x_i - \bar{A})| > 3 \sigma(\bar{A})$  несправедливо для всех  $i$  от 1 до 3, можно сделать вывод, что грубых ошибок среди результатов наблюдений нет. Поэтому, ни одного из выполненных наблюдений не исключается из дальнейшего рассуждения.

Оценка среднеквадратического отклонения результатов измерений определяется по формуле:

$$S(\bar{A}) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{A})^2}{n \cdot (n-1)}}. \quad (2.5)$$

Соответственно получим:

$$S(\bar{A}) = \sqrt{\frac{0,00}{5 \cdot 4}} = 0,0089 \text{ см}^3.$$

Так как число результатов наблюдений меньше 15, то принадлежность их нормальному распределению не проверяется.

Доверительные границы случайной погрешности определяются по формуле:

$$\varepsilon = t \cdot S(\bar{A}), \quad (2.6)$$

где  $t$  – коэффициент Стьюдента.

При доверительной вероятности  $P = 0,95$  и числе степеней свободы  $(n-1) = 4$ ,  $t = 2,776$ , получено:

$$\varepsilon = 2,776 \cdot 0,0089 = 0,025.$$

Результат измерения записывается в виде:

$$\bar{A} \pm \Delta; P,$$

$$(2,10 \pm 0,025) \text{ см}^3, \text{ при } P = 0,95.$$

Величина относительной погрешности  $\delta_p$  результата измерения  $P$  равна:

$$\delta_m = \frac{\Delta}{A} \cdot 100 \%, \quad (2.7)$$

$$\delta_m = \frac{0,02}{2,10} \cdot 100 \% = 1,19 \%.$$

Аналогично проведены определения погрешности измерения объема титранта в холостой пробе.

По вышеуказанной методике также определялись количества соли Мора, пошедших на титрование холостой пробы и экстракта для вычисления значения ХПК последнего.

### 2.14.2 Акт метрологической проработки

Метрологическая проработка результатов измерений представлена в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Акт метрологической проработки

Контролируемые величины				
Наименование величины, обозначение	Единица измерения в системе СИ	Диапазон ожидаемых значений	Допустимая погрешность	Краткая характеристика
Объем титранта, V	см <sup>3</sup>	1,80 – 2,20	5,0	Прямые измерения, метод непосредственной оценки; статистический режим ГОСТ 11262 - 76
Объем титранта (при холостом опыте), V	см <sup>3</sup>	2,236 – 2,479	0,058	Прямые измерения, метод непосредственной оценки; статистический режим ГОСТ 11262 - 76

Характеристика измеряемых средств контроля представлена в таблице 2.6, а обработка результатов измерений в таблице 2.7.

Таблица 2.6 – Характеристика измеряемых средств контроля

Наименован., тип, заводской год выпуска	Диапазон измерений	Нормируемые метрологические характеристики	Условия измерения	Дата последней поверки	Межпроверочный интервал
микробюретка – 5-2 (ТУ 64-2-403-89)	0 ÷ 5	цена деления 0,02	температура 15 ÷ 20°C	21.03.2020	12 мес.

Таблица 2.7 – Обработка результатов измерений

Характеристика способа обработки	Средства обработки	Метрологическая оценка измерений	Специальные требования по охране труда	Примечание
1	2	3	4	5
Прямые измерения, с многократными измерениями ГОСТ 8.207 – 76	Калькулятор	$(2,10 \pm 0,025)$ ; P = 0,95; $\delta = 1,19 \%$	Соблюдения требований по технике безопасности со стеклянной посудой	Погрешность измерения в пределах допустимой погрешности $0,025 < 5,0$
Прямые измерения, с многократными измерениями ГОСТ 8.207 – 76	Калькулятор	$(2,48 \pm 0,035)$ ; P = 0,95; $\delta = 1,41 \%$	Соблюдения требований по технике безопасности со стеклянной посудой	Погрешность измерения в пределах допустимой погрешности $0,035 < 5,0$

## **ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОБОЛОЧЕК СТРУЧКОВ ГОРОХА**

Переработка зерна представляет собой значительный источник загрязнения окружающей среды. От 60 % до 90 % используемого сырья в данной отрасли являются отходами, требующими вторичной переработки. Эффективным способом решения данной проблемы является разработка и внедрение передовых экологически чистых технологий переработки утильных продуктов пищевой промышленности.

Часто применяемым методом очистки зернобобовых культур является прямое комбайнирование, при котором происходит скашивание стеблей с одновременным разделением массы на несколько частей, таких как солома, зерно, ботва, оболочки стручков.

Отходы растительного происхождения богаты белками, липидами, сахарами, пищевыми волокнами. Таким образом, учитывая их богатый состав, можно сказать, что они являются ценным ресурсом.

Наличие целлюлозного каркаса в составе оболочек стручков гороха, позволяет использовать их в качестве сорбционного материала для удаления различных поллютантов из водных сред.

### **3.1 Определение физико-химических характеристик нативных и модифицированных оболочек стручков гороха**

Исследования в области сорбционной очистки воды и эксплуатации очистных сооружений требуют постоянного контроля физико-механических, химических и физико-химических (сорбционных) характеристик как впервые получаемого, так и используемого сорбентов.

Исследуемые ОСГ первоначально высушивались до постоянной массы, измельчались и использовались для исследования сорбционных характеристик по ионам меди, никеля и цинка.

Первоначально определялся фракционный состав измельченных ОСГ. Внешний вид исходного измельченного материала представлен на рисунке 3.1.



Рисунок 3.1 – Внешний вид измельченных стручков гороха

Фракционный состав измельченных оболочек стручков гороха определяют для навески  $10 \pm 0,1$  г. рассевом в течение 10 минут на механическом лабораторном сите. Фракционный состав исследуемых нативных образцов ОСГ приведен в таблице 3.1.

Определение насыпной плотности, плавучести, влажности и зольности образцов ОСГ проводилось, как указано в главе 2 настоящей диссертации, согласно методик [108-111].

Таблица 3.1 – Фракционный состав измельченных ОСГ

Размер фракции, мм	Содержание, %
Более 2	$3,65 \pm 0,5$
2-1	$27,67 \pm 0,5$
1-0,5	$53,45 \pm 0,5$
0,5-0,1	$10,32 \pm 0,5$
Менее 0,1	$4,91 \pm 0,5$

Значения полученных экспериментальных данных физико-химических показателей приведены в таблицах 3.2. Химический состав ОСГ, а также содержание некоторых минеральных веществ, приведены в таблице 3.3 [83, 119].

Таблица 3.2 – Физико-химические показатели нативных ОСГ

Параметр	Значение
Влажность, %	4,27±0,05
Зольность, %	0,347±0,001
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,4±0,01
Плавуемость, %	30,8±0,05

Таблица 3.3 – Содержание химических соединений в оболочках стручков гороха [119]

Компонент	Содержание
Целлюлоза, %	34,00
Гемицеллюлоза, %	20,52
Лигнин, %	31,04
Белки, %	17.33
Углеводы, %	54.60
Жирные кислоты, %	1.34
Содержание металлов, мг/100 г	
Железо	31.41
Цинк	2.64
Марганец	1.90
Натрий	315.39
Магний	808.64
Кальций	1037.99
Этаноловый экстракт (50%), г/100 г	39.55
Содержание фенольных соединений, мг/100 г	121.43
Содержание флавоноидов, мг/кг сухой массы	1181.16

Предварительные эксперименты по исследованию сорбционной емкости нативных образцов ОСГ по отношению к ионам металлов и нефтепродуктам показали, что происходило вторичное загрязнение фильтратов водных образцов из-за присутствия сопутствующих физических, механических и химических примесей в составе отходов. Для предотвращения этого недостатка предложена обработка образцов ОСГ слабыми растворами серной кислоты и гидроксида натрия.

Известно, что в результате обработки растительных отходов растворами кислот происходит набухание целлюлозы (увеличивается ее реакционная доступность), но при этом происходит снижение массы растительного сырья на 15 – 20 %

за счет растворения гемицеллюлоз, водорастворимого лигнина и экстрактивных веществ, при этом возрастает количество  $\alpha$ -целлюлозы. Кроме того, разрыхляется структура целлюлозного волокна, увеличивается его внутренняя поверхность, что способствует проникновению растворителей и реагентов.

Под воздействием растворов щелочей целлюлоза подвергается укорачиванию волокон и сильному набуханию в поперечном направлении. Исследования показывают, что растворы щелочей вызывают структурные, физико-химические и химические изменения целлюлозы. Структурные изменения приводят к изменению кристаллической решетки и переходу целлюлозы I в целлюлозу II, а физико-химические процессы сопровождаются интенсивным набуханием волокна и даже частичным растворением низкомолекулярных фракций целлюлозы.

Поэтому в работе с целью улучшения характеристик сорбентов по отношению к ионам металлов и выявления границ их применимости, проводилась обработка ОСГ 1, 2 и 3 %-ными растворами минеральных кислот ( $H_2SO_4$ ) и щелочи (NaOH). Отмечено, что увеличение концентрации растворов кислот выше 3 % приводило к обугливанню поверхности ОСГ. Методика проведения модификации ОСГ приведена в разделе 2.2 настоящей диссертации.

Зависимость значения максимальной сорбционной емкости ОСГ по отношению к ионам меди от концентрации химических реагентов представлена в таблице 3.4.

Как следует из приведенных в таблице 3.4 данных, с увеличением концентрации модифицирующего реагента в растворе, максимальная сорбционная емкость ОСГ по отношению к ионам  $Cu^{2+}$  возрастает. Наибольшая сорбционная емкость наблюдается у ОСГ, подвергнутых обработке 3 %-ным раствором  $H_2SO_4$ .

В последующем определялись физико-химические характеристики нативных и модифицированных образцов ОСГ и их значения максимальной сорбционной емкости по исследуемым ионам металлов (таблица 3.5).

Как следует из приведенных в таблице 3.5 данных, наибольшую сорбционную емкость по ионам  $Cu^{2+}$  (61,5 мг/г),  $Ni^{2+}$  (50 мг/г) и  $Zn^{2+}$  (40,1 мг/г) имеют образцы ОСГ, модифицированные 3 %-ным раствором  $H_2SO_4$ .

Таблица 3.4 – Экспериментальные значения максимальных сорбционных емкостей нативных и модифицированных оболочек стручков гороха по отношению к ионам меди

Концентрация модифицирующего агента	Модифицирующий агент			
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		NaOH	
	мг/г	ммоль/г	мг/г	ммоль/г
Нативный образец	21,2	0,33	21,2	0,33
1 %	51,5	0,81	35,1	0,55
2 %	57,8	0,91	45,0	0,71
3 %	<b>61,5</b>	0,97	60,0	0,94

Таблица 3.5 – Сорбционные характеристики ОСГ

Параметр	Тип модификации						
	Нативные	1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1% NaOH	2% NaOH	3% NaOH
Влажность, %	4,27±0,05	1,0±0,05	3,0±0,05	<b>3,1±0,05</b>	3,92±0,05	1,94±0,05	1±0,05
Зольность, %	0,347±0,001	0,2±0,001	0,15±0,001	<b>0,1±0,001</b>	0,2±0,001	0,54±0,001	0,74±0,001
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,4±0,01	0,39±0,01	0,38±0,01	<b>0,36±0,01</b>	0,37±0,01	0,37±0,01	0,36±0,01
Плаучность (72 часа), %	30,8±0,05	26±0,05	24,75±0,05	<b>25,2±0,05</b>	32±0,05	37,4±0,05	30±0,05
A <sup>*</sup> <sub>Cu<sup>2+</sup></sub> , мг/г	21,2±0,02	51,5±0,02	57,8±0,02	<b>61,5±0,02</b>	35,1±0,02	45±0,02	30±0,02
A <sub>Ni<sup>2+</sup></sub> , мг/г	24±0,02	35±0,02	45±0,02	<b>50±0,02</b>	28±0,02	33,7±0,02	38±0,02
A <sub>Zn<sup>2+</sup></sub> , мг/г	35±0,02	37±0,02	38±0,02	<b>40,1±0,02</b>	36,5±0,02	36,5±0,02	38,6±0,02

где A<sup>\*</sup> – максимальная адсорбционная емкость

### 3.2 Влияние химической обработки на внешнюю и внутреннюю структуру образцов оболочек стручков гороха

В предыдущей главе выявлено, что наибольшие значения сорбционной емкости по исследуемым ионам достигаются в случае использования в качестве СМ ОСГ, обработанных 3 %-ным раствором серной кислоты. С целью определения изменений во внутренней и внешней структуре ОСГ после сернокислотного воздействия раствора с начальной концентрацией действующего реагента 3 %, проводились аппаратные сравнительные исследования нативных и модифицированных образцов СМ.

Первоначально определялся элементный состав нативных и модифицированных ОСГ по основным элементам (С, Н, N). Содержание кислорода вычислялось по разнице масс между суммой трех названных элементов и 100 %. В работе [120] определено содержание других минеральных элементов в зеленых ОСГ, которые составили (мг/100 г): К – 200, Р – 53, Mg – 24, Са – 43, Na – 4, Fe – 2,08 и Zn – 0,27, что при влажности 89 % составляет всего 0,366 % от всей биомассы и позволяет пренебречь их количеством. Результаты элементного анализа приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Результаты элементного анализа (С, Н, N, O) нативных и модифицированных оболочек стручков гороха

ОСГ	Содержание элементов, %			
	С	Н	N	O
нативный	40,69	6,13	2,645	50,535
1 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40,185	5,86	2,205	51,75
2 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	38,44	5,915	1,925	53,72
3 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	36,75	5,69	1,8	55,76
1 % NaOH	40,225	6,345	1,575	51,855
2 % NaOH	38,67	5,475	0,945	54,91
3 % NaOH	38,045	5,46	0,72	55,775

Аналогичная тенденция наблюдалась при модификации слабоконцентрированными растворами кислот других целлюлозосодержащих СМ, таких как, в частности, опилки акации ушковидной [121].

Обработка слабоконцентрированными растворами кислот приводит к частичному гидролизу биополимеров, входящих в матрицу ОСГ и экстракции последних в модифицирующий раствор. Параллельно осуществляется увеличение кислородсодержащих группировок в составе СМ. Данное обстоятельство подтверждается данными элементного анализа и ИК-спектрами, приведенными на рисунке 3.2.

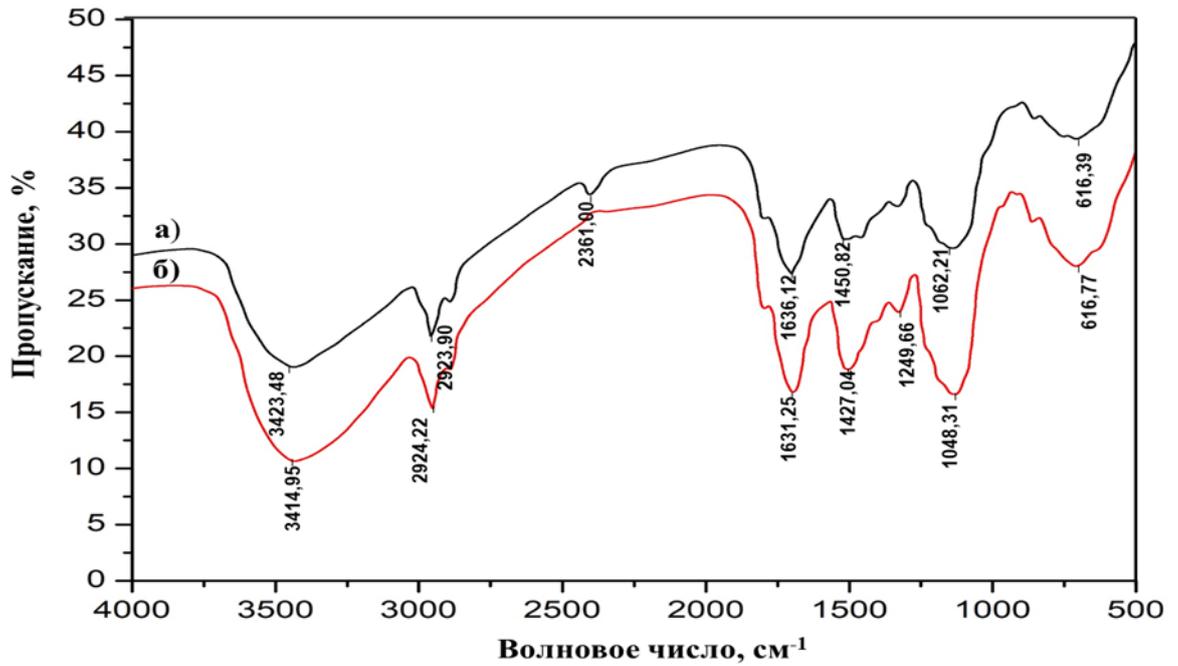


Рисунок 3.2 – ИК-спектры: а) нативных оболочек стручков гороха; б) после обработки 3 %-ным раствором серной кислоты.

На ИК-спектре нативных ОСГ наблюдаются следующие характеристические полосы поглощения:  $3423 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям  $-\text{OH}$  и  $-\text{NH}$  группировок. Пики при  $2924 \text{ см}^{-1}$  и  $1450,8 \text{ см}^{-1}$  соответствуют асимметричным и симметричным колебаниям  $\text{C}-\text{H}$  связи в  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  группировках в составе целлюлозы и гемицеллюлозы ОСГ. Полоса поглощения при  $1636 \text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям бензольных колец. Череда размытых пиков, образовавшихся в результате наложения полос поглощения в области  $1300\text{-}1050 \text{ см}^{-1}$ , принадлежит колебаниям различных кислородосодержащих группировок в составе биополимеров в составе ОСГ ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ , валентные колебания  $\text{C}-\text{O}$  связи в  $\text{C}-\text{OH}$  группировке ( $1062 \text{ см}^{-1}$ )).

Увеличение интенсивности размытой полосы в области  $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$  в образце ОСГ, подвергнутого воздействию 3 %-ного раствора серной кислоты, свидетельствует об увеличении количества гидроксильных группировок в составе модифицированного образца СМ. Увеличение интенсивности полос в области  $1300\text{-}1050 \text{ см}^{-1}$  в кислотомодифицированном образце ОСГ также указывает на увеличении количества различных кислородосодержащих группировок, что, как

говорилось ранее, способствует повышению гидрофильных свойств и, соответственно, увеличению сорбционных показателей по ИТМ.

Данное обстоятельство подтверждается уменьшением значений краевого угла смачивания капель воды поверхности СМ (рисунок 3.3). Как следует из данных рисунка 3.3, краевой угол смачивания нативных ОСГ составляет  $72^\circ$ . После обработки СМ 3 %-ными растворами  $H_2SO_4$  и  $NaOH$  названный показатель составил, соответственно,  $56^\circ$  и  $65^\circ$ , что указывает на увеличение гидрофильных характеристик поверхности модифицированных ОСГ.

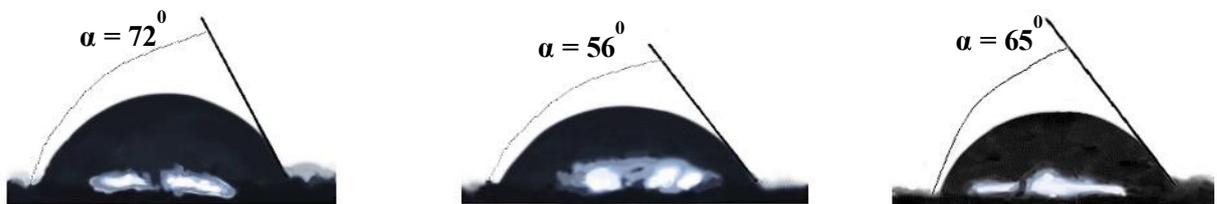


Рисунок 3.3 – Краевой угол смачивания каплей воды поверхности: а – нативной оболочки стручков гороха, б – модифицированных 3 %-ным раствором  $H_2SO_4$ ; в – модифицированных 3 %-ным раствором  $NaOH$

Экстракция низкомолекулярных биополимеров из матрицы ОСГ способствует образованию дополнительных поровых пространств и, как следствие, снижению кристалличности модифицированных образцов СМ. Методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что значение степени кристалличности нативных ОСГ до модификации составило  $y = 0,293$ , при обработке 1 %, 2 % и 3 %-ными растворами  $H_2SO_4$  данный показатель, соответственно, составил  $y_1 = 0,283$ ,  $y_2 = 0,276$  и  $y_3 = 0,25$ . В случае обработки ОСГ 1 %, 2 % и 3 %-ными растворами  $NaOH$ , значения степени кристалличности составили  $y_1 = 0,20$ ,  $y_2 = 0,19$  и  $y_3 = 0,18$ , соответственно. Очевидно, что с увеличением концентрации реагента в модифицирующем растворе значения кристалличности понижаются, причем наименьшие значения названного показателя достигаются при обработке ОСГ 3 %-ным раствором гидроксида натрия.

Дифрактограммы нативных ОСГ и модификатов имеют вид, характерный для дифрактограмм целлюлозы; ярко-выраженные галообразные рефлексы свидетельствуют о том, что нативные и модифицированные образцы ОСГ имеют аморфную структуру (рисунок 3.4).

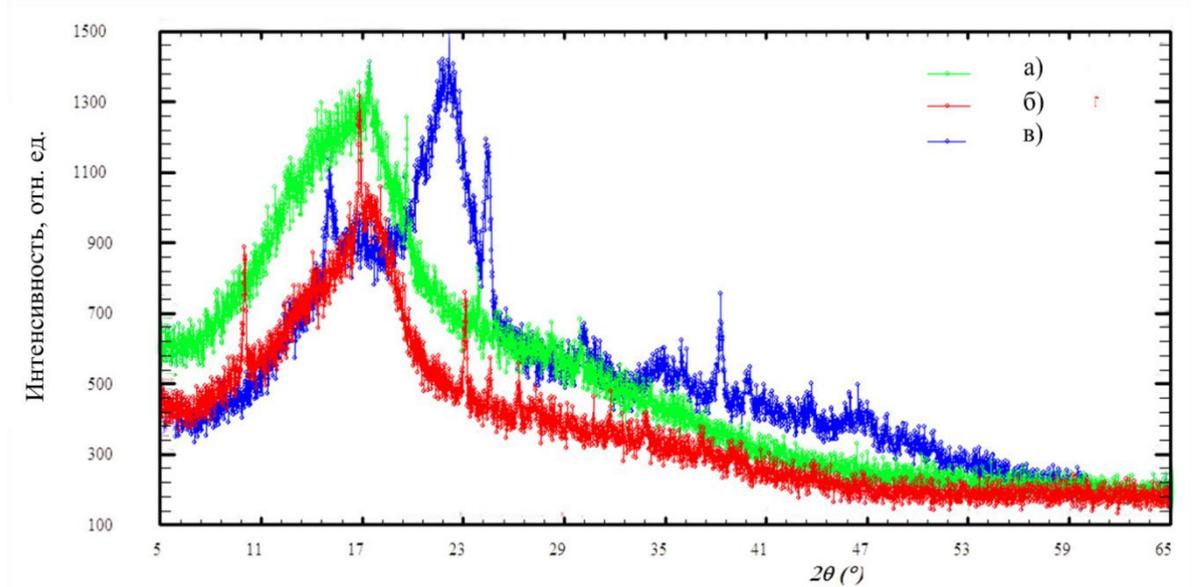
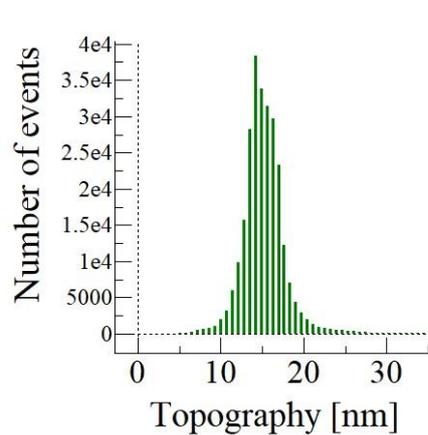
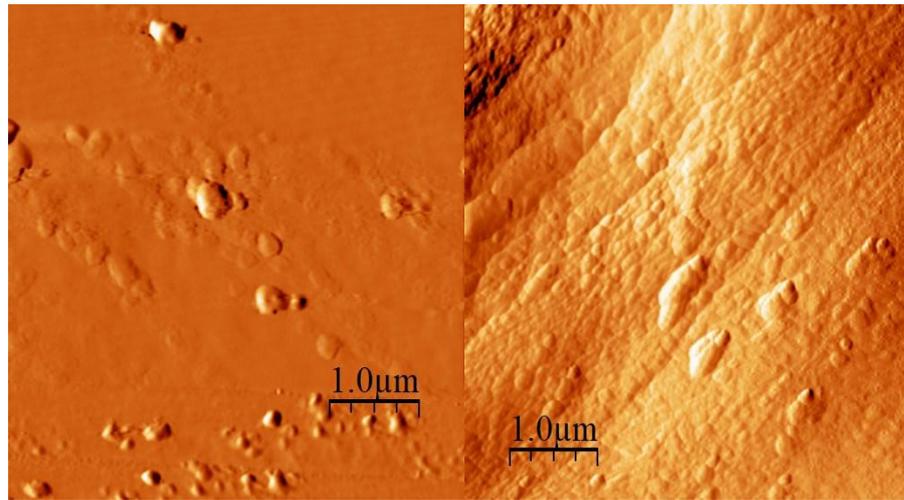


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы ОСГ: а) нативный образец, б) после обработки 3 %-ным раствором серной кислоты в) после обработки 3 %-ным раствором гидроксида натрия

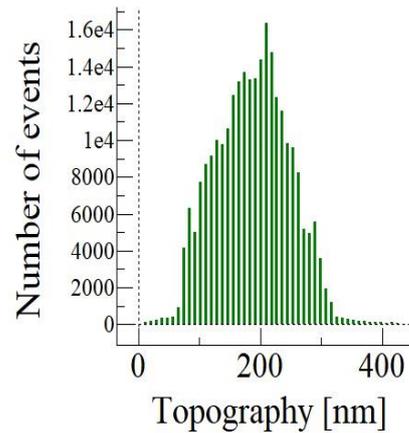
Экстрагирование низкомолекулярных фрагментов биополимеров из матрицы ОСГ приводит, как говорилось выше, к образованию более пористой аморфной структуры и, соответственно, к увеличению общей площади поверхности модификатов исследуемого СМ. Методом низкомолекулярной адсорбции азота определено, что общая площадь поверхности нативных ОСГ составляет  $0,047 \text{ м}^2/\text{г}$ . Обработка 1 %, 2 % и 3 %-ными растворами серной кислоты способствует достижению общей площади СМ  $0,146 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $0,205 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0,245 \text{ м}^2/\text{г}$ . В случае воздействия 1 %, 2 % и 3 %-ных растворов NaOH на ОСГ, площадь модифицированных образцов увеличивается незначительно по сравнению с нативным образцом и составляет  $0,062 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $0,065 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0,069 \text{ м}^2/\text{г}$ , соответственно.

Как следует из данных атомно-силовой микроскопии (рисунок 3.5), нативные ОСГ имеют высоту выпуклостей над базовой линией 10 – 20 нм. В результате воздействия 3 %-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на ОСГ, площадь выпуклостей над базовой

линией увеличивается и составляет до 100 нм до 300 нм, что обуславливает увеличение площади поверхности модифицированного СМ [122].



а



б

Рисунок 3.5 – Микрофотографии поверхности и гистограммы распределения высоты выступов над базовой линией; а) нативного образца оболочек стручков гороха; б) модифицированного 3 %-ным раствором  $H_2SO_4$

Таким образом, выявлено, что обработка нативных образцов ОСГ слабоконцентрированными растворами серной кислоты и гидроксида натрия приводит к увеличению сорбционной емкости исследуемых образцов СМ по ионам  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ , что обусловлено увеличением площади поверхности модификатов, снижению кристалличности, повышению количества кислородсодержащих группировок за счет частичного гидролиза биополимеров, входящих в состав матрицы ОСГ и их экстракции в модифицирующий раствор.

Определено, что во всех случаях на начальном этапе адсорбции имеет место физический процесс. Основным механизмом адсорбции – смешанная диффузия ИТМ в поры и на поверхности СМ.

После попадания ИТМ на поверхность и в поры модифицированных образцов ОСГ, протекает химическая реакция ионного обмена между протонами кислород- и азотсодержащих группировок, входящих в состав матрицы ОСГ. Данное обстоятельство демонстрируется спектрами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) сульфата меди и модифицированного образца ОСГ после адсорбции ионов меди (рисунок 3.6).

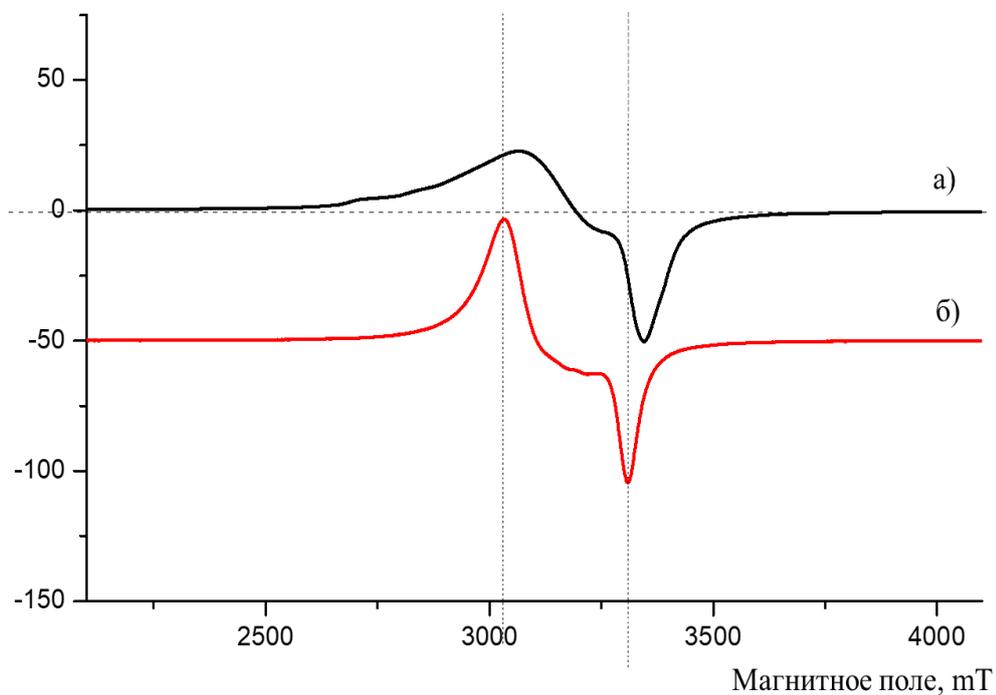


Рисунок 3.6 – Спектры ЭПР: а) модифицированный образец ОСГ после адсорбции ионов меди; б) сульфата меди

Изменение картины спектра ЭПР, в частности, сдвиг наиболее интенсивной перпендикулярной оси компоненты спектра ионов меди в отработанном СМ по сравнению с модельным спектром сульфата меди свидетельствует об изменении параметров спинового гамильтониана (уменьшение эффективного  $g$ -фактора ионов меди, изменение констант сверхтонкой структуры и др.), связанного с изменением ближайшего окружения иона меди. Данное обстоятельство свидетельствует об образовании новых химических связей, обусловленных химической реакцией

ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с функциональными группировками в составе модифицированного образца ОСГ.

Таким образом, в результате проведенных исследований определены сорбционные характеристики сорбентов, полученных из ОСГ методом химической обработки: насыпная плотность, суммарный объем пор, общая площадь поверхности, максимальная сорбционная емкость по отношению к ионам меди – 61,5 мг/г, никеля – 50,0 мг/г, цинка – 40,1 мг/г. Подобраны технические параметры переработки ОСГ методом химической обработки в сорбенты: 3 %-ный раствор серной кислоты и ОСГ в соотношении 50:1, температура  $15 \pm 5$  °С, время 5 ч.

### **3.3 Исследование процесса адсорбции ионов металлов сорбентами на основе оболочек стручков гороха**

#### **3.3.1 Исследование адсорбции ионов меди нативными и модифицированными оболочками стручков гороха**

Полученные модифицированные ОСГ вкупе с нативным образцом, использовались для исследования удаления ионов меди, никеля и цинка из модельных растворов. Первоначально строились изотермы адсорбции ионов меди нативными и кислотомодифицированными образцами согласно методики, приведенной разделе 2.3 настоящей диссертации.

Полученные изотермы ионов меди представлены на рисунках 3.7 и 3.8. Из полученных изотерм адсорбции видно, что как кислотная, так и щелочная обработка поверхности СМ приводит к увеличению его сорбционной емкости по отношению к ионам меди. Значения максимальных сорбционных емкостей нативных и модифицированных ОСГ по отношению к ионам меди, в соответствии с экспериментальными данными, представлены в таблице 3.7.

Как следует из приведенных в таблице 3.7 данных, с увеличением концентрации модифицирующего реагента в растворе, максимальная сорбционная емкость ОСГ по отношению к ионам меди возрастает. Наибольшая сорбционная емкость наблюдается у ОСГ, подвергнутых обработке 3 %-ным раствором серной кислоты.

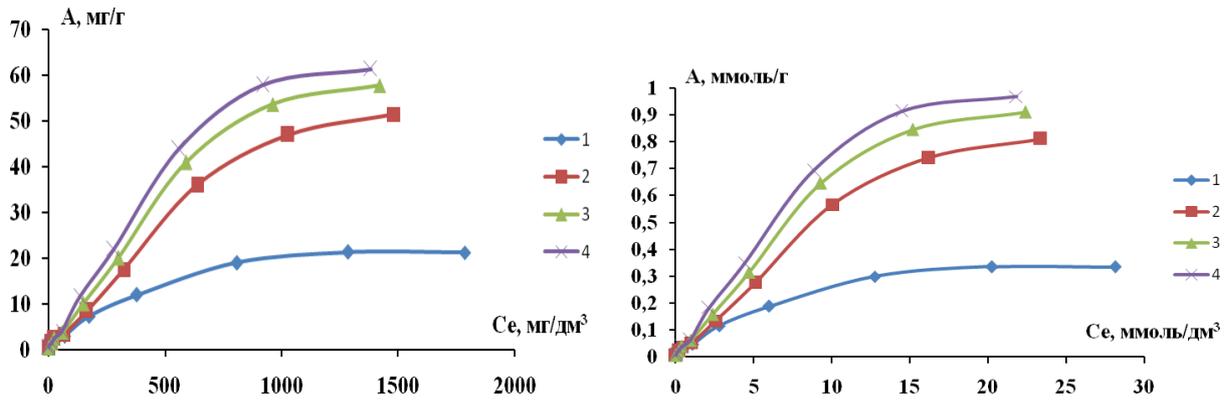


Рисунок 3.7 – Изотермы адсорбции ионов меди: 1 – нативными оболочками стручков гороха и модифицированными растворами серной кислоты с массовой концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 %

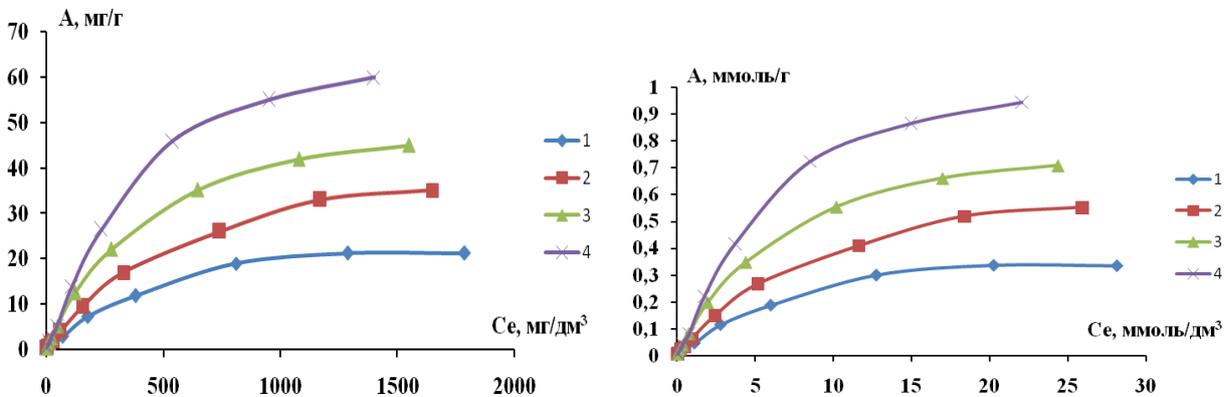


Рисунок 3.8 – Изотермы адсорбции ионов меди: 1 – нативными оболочками стручков гороха и модифицированными растворами гидроксида натрия с массовой концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 %

Таблица 3.7 – Экспериментальные значения максимальных сорбционных емкостей нативных и модифицированных оболочек стручков гороха по отношению к ионам меди

Концентрация модифицирующего агента	Модифицирующий агент			
	Серная к-та		Гидроксид натрия	
	мг/г	ммоль/г	мг/г	ммоль/г
Нативный образец	21,2	0,33	21,2	0,33
1%	51,5	0,81	35,1	0,55
2%	57,8	0,91	45,0	0,71
3%	<b>61,5</b>	0,97	60,0	0,94

Исследование механизмов протекания процессов адсорбции осуществлялось путем обработки полученных изотерм в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха,

Дубинина-Радущкевича и Темкина, которые описываются линейными уравнениями 3.1-3.4, соответственно [123].

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{K_L \cdot A_{\infty} \cdot C_e} \quad (3.1)$$

где  $A$  – сорбционная ёмкость, ммоль/г;  $C_e$  – равновесная концентрация сорбата, ммоль/дм<sup>3</sup>;  $K_L$  – константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность сорбции, дм<sup>3</sup>/моль;  $A_{\infty}$  – предельное количество сорбированного вещества (ёмкость монослоя), ммоль/г.

$$\log A = \log K_F + n \log C_e, \quad (3.2)$$

где  $K_F$  – константа равновесия уравнения Фрейндлиха, относящаяся к адсорбционной емкости;  $n$  – параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия адсорбент – адсорбат.

$$A = A_{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{R \cdot T}{E} \cdot \frac{C_s}{C_e}\right)^2, \quad (3.3)$$

где  $T$  – температура в градусах Кельвина;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $E$  – энергия сорбции.

$$A = \frac{R \cdot T}{b_{TE}} \cdot \ln a_{TE} + \frac{R \cdot T}{b_{TE}} \cdot \ln C_e, \quad (3.4)$$

где  $b_{TE}$  – константа, характеризующая теплоту адсорбции;  $a_{TE}$  – константа связывания при равновесии (константа сорбционного равновесия), соответствующая максимальной энергии связывания.

Для этого, путем построения графиков зависимости  $1/A = f(1/C_e)$ ,  $\log A = f(\log C_e)$ ,  $\ln A = f((\ln(C_s/C_e))^2)$  и  $A = f(\ln C_e)$  для исследуемых процессов адсорбции с последующей линеаризацией, получены уравнения процессов адсорбции в рамках четырёх вышеназванных моделей адсорбции: Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радущкевича и Темкина, соответственно, и их коэффициенты аппроксимации –  $R^2$  (таблица 3.8) [124].

Как следует из данных таблицы 3.8, процессы адсорбции ионов меди, как нативными, так и модифицированными ОСГ, более точно описываются моделью Фрейндлиха, то есть на поверхности СМ имеются активные центры с большей сорбционной емкостью [125].

По полученным уравнениям адсорбции рассчитаны термодинамические

параметры процессов сорбции нативными и модифицированными ОСГ ионов меди (таблица 3.9) [126, 127].

Таблица 3.8 – Уравнения процессов адсорбции нативными и модифицированными оболочками стручков гороха ионов меди и их коэффициенты аппроксимации ( $R^2$ )

Сорбционный материал – стручки гороха	Ленгмюра	Фрейндлиха	Дубинина-Радужкевича	Темкина
Нативные	$y=7,911x+8,882$ $R^2=0,982$	$y=0,670x-1,319$ $R^2=0,988$	$y=-6,609x-1,323$ $R^2=0,898$	$y=0,054x+0,117$ $R^2=0,860$
1% $H_2SO_4$	$y=6,144x+7,940$ $R^2=0,978$	$y=0,797x-1,144$ $R^2=0,992$	$y=-5,981x-0,405$ $R^2=0,787$	$y=0,119x+0,236$ $R^2=0,747$
2% $H_2SO_4$	$y=6,458x+9,011$ $R^2=0,946$	$y=0,851x-1,112$ $R^2=0,992$	$y=-6,953x+0,088$ $R^2=0,898$	$y=0,140x+0,270$ $R^2=0,761$
3% $H_2SO_4$	$y=4,231x+7,202$ $R^2=0,982$	$y=0,799x-1,023$ $R^2=0,988$	$y=-3,475x-0,409$ $R^2=0,682$	$y=0,142x+0,309$ $R^2=0,749$
1% NaOH	$y=6,775x+8,007$ $R^2=0,976$	$y=0,743x-1,199$ $R^2=0,992$	$y=-6,508x-0,614$ $R^2=0,889$	$y=0,085x+0,117$ $R^2=0,860$
2% NaOH	$y=4,827x+7,508$ $R^2=0,962$	$y=0,759x-1,057$ $R^2=0,987$	$y=-4,619x-0,068$ $R^2=0,853$	$y=0,110x+0,248$ $R^2=0,854$
3% NaOH	$y=3,999x+8,197$ $R^2=0,944$	$y=0,808x-0,968$ $R^2=0,987$	$y=-3,858x+0,208$ $R^2=0,701$	$y=0,146x+0,329$ $R^2=0,822$

Значения  $K_L$  и  $A_\infty$  определялись по уравнению Ленгмюра для исследуемых процессов,  $K_F$  и  $n$  – по уравнению Фрейндлиха,  $E$  – по уравнению Дубинина-Радужкевича, а  $\Delta G$  – по уравнению 3.5 [128].

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_L, \quad (3.5)$$

Из таблицы 3.9, по значениям энергии Гиббса ( $-2 < \Delta G < 0$  кДж/моль) и энергии сорбции ( $0,9 < E < 1,4$  кДж/моль) очевидно, что все исследуемые процессы соответствуют процессам физической адсорбции. Значения  $n < 1$  свидетельствуют о том, что энергия связи сорбент–сорбат возрастает по мере заполнения поверхности СМ исследуемыми ионами  $Cu^{2+}$  [129].

На следующем этапе проводилось исследование кинетики процессов адсорбции ионов меди нативными и модифицированными ОСГ. Кинетические

зависимости изменения содержания ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе в зависимости от времени контактирования с СМ приведены на рисунках 3.9 и 3.10.

Таблица 3.9 – Термодинамические параметры процессов сорбции ионов меди нативными и модифицированными оболочками стручков гороха

Модифицирующий раствор	Константы уравнения Ленгмюра		Константы уравнения Фрейндлиха		$\Delta G$ , кДж/моль	E, кДж/моль
	$K_L$	$A_\infty$	$K_F$	$n$		
Нативные	1,12	0,11	0,267	0,670	-0,282	0,948
1% $\text{H}_2\text{SO}_4$	1,29	0,12	0,318	0,797	-0,625	0,996
2% $\text{H}_2\text{SO}_4$	1,39	0,11	0,329	0,851	-0,811	0,924
3% $\text{H}_2\text{SO}_4$	1,70	0,13	0,359	0,799	-1,296	1,307
1% NaOH	1,18	0,12	0,301	0,743	-0,407	0,954
2% NaOH	1,55	0,13	0,347	0,759	-1,076	1,133
3% NaOH	2,05	0,12	0,380	0,808	-1,748	1,240

Обработкой кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов меди нативными и модифицированными ОСГ в рамках диффузионной модели Бойда определялась лимитирующая стадия процесса. Для этого, строились зависимости:  $-\lg(1-F) = f(t)$ ,  $A = f(t^{1/2})$  и  $V_t = f(t)$ , где  $F$  – степень достижения равновесия в системе, определяемая по формуле 3.6.  $V_t$  – критерий гомохромности Фурье, который определялся по табличным данным как функция от  $F$  [130]:

$$F = A/A_\infty. \quad (3.6)$$

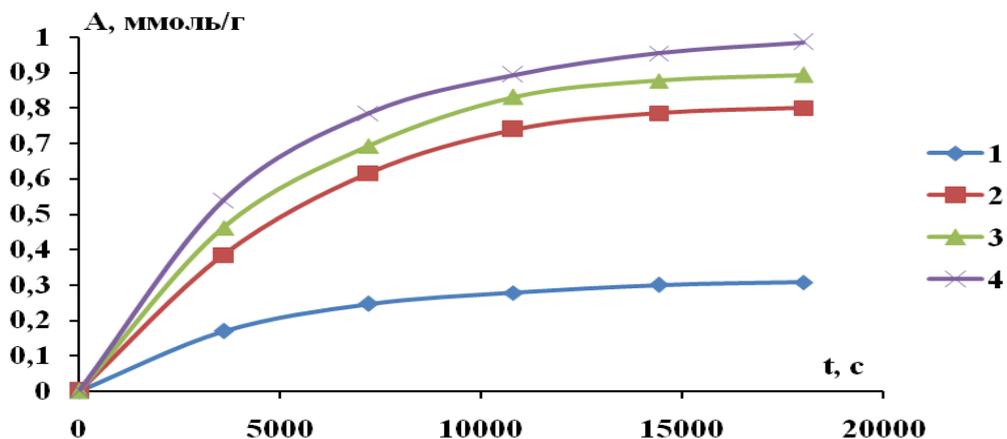


Рисунок 3.9 – Кинетические зависимости процессов адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ : 1 – нативными ОСГ и модифицированными растворами серной кислоты с массовой концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 %

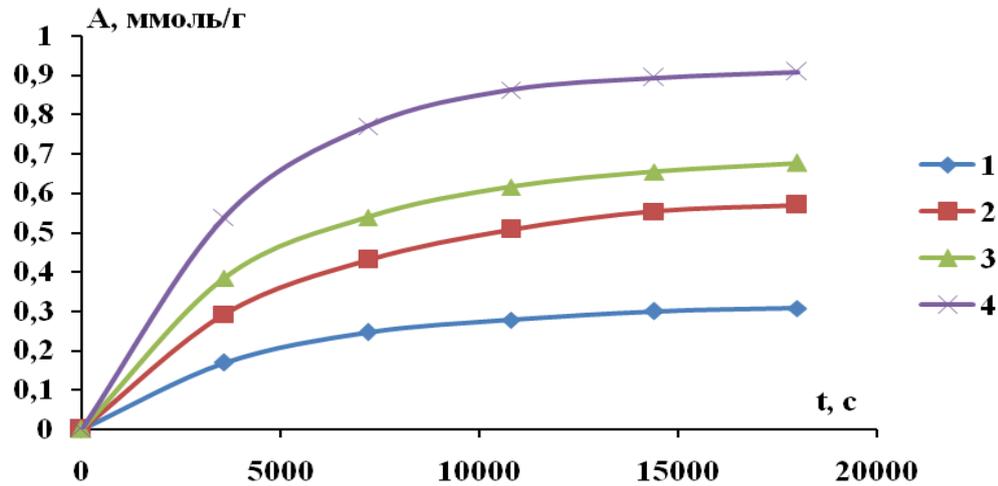


Рисунок 3.10 – Кинетические зависимости процессов адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ : 1 – нативными ОСГ и модифицированными растворами гидроксида натрия с массовой концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 %

По значению константы  $\gamma$ , определяемой как тангенс угла наклона прямой  $\ln(1-F) - t$ , по формуле 3.7 вычислялся коэффициент внешней диффузии  $D_{\text{вн}}$ :

$$D_{\text{вн}} = \frac{r_0 \cdot \delta \cdot \gamma \cdot A}{3 \cdot C_e}, \quad (3.7)$$

где  $r_0$  – радиус частиц адсорбента, см;  $\delta$  – толщина пленки раствора вокруг СМ, значение которой обычно принимается равной  $5 \cdot 10^{-3}$  см и которую можно представить как выражение:  $\delta = 1/u$ , где  $u$  – объемная скорость потока.

Коэффициент внутренней диффузии  $D_i$  определялся по тангенсу угла наклона прямой в координатах  $V_t - t$ .

По полученным значениям внутренней и внешней диффузии рассчитывался коэффициент Био ( $Bi$ ) по формуле 3.8.

$$Bi = \frac{D_{\text{вн}} \cdot r}{D_i \cdot \delta \cdot K_p}, \quad (3.8)$$

где  $K_p$  – коэффициент распределения, определяемый по уравнению:  $K_p = A/C_e$ .

Полученные коэффициенты  $Bi$  для нативных и модифицированных ОСГ представлены в таблице 3.10.

Значения коэффициентов Био в интервале от 1,72 до 2,05 указывают на преимущественно смешанно-диффузионный характер протекания процессов адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  нативными и модифицированными ОСГ [131].

Таблица 3.10 – Результаты обработки кинетических зависимостей адсорбции ионов меди нативными и модифицированными оболочками стручков гороха

Адсорбционный материал	$V_i$	Лимитирующая стадия
Нативные стручки гороха	1,93	Смешанная диффузия
ОСГ + 1 % p-p $H_2SO_4$	1,81	
ОСГ + 2 % p-p $H_2SO_4$	1,72	
ОСГ + 3 % p-p $H_2SO_4$	2,05	
ОСГ + 1 % p-p NaOH	1,93	
ОСГ + 2 % p-p NaOH	2,05	
ОСГ + 3 % p-p NaOH	1,88	

### 3.3.2 Исследование адсорбции ионов никеля нативными и модифицированными оболочками стручков гороха

Изотермы адсорбции ионов никеля нативными и модифицированными ОСГ, построенные по методике, приведенной в разделе 2.3 настоящей диссертации, представлены на рисунках 3.11 и 3.12.

Из полученных изотерм адсорбции видно, что как кислотная, так и щелочная обработка поверхности СМ приводит к увеличению его сорбционной емкости по отношению к ионам никеля. Значения максимальных сорбционных емкостей нативных и модифицированных ОСГ по отношению к ионам никеля, в соответствии с экспериментальными данными, приведены в таблице 3.11.

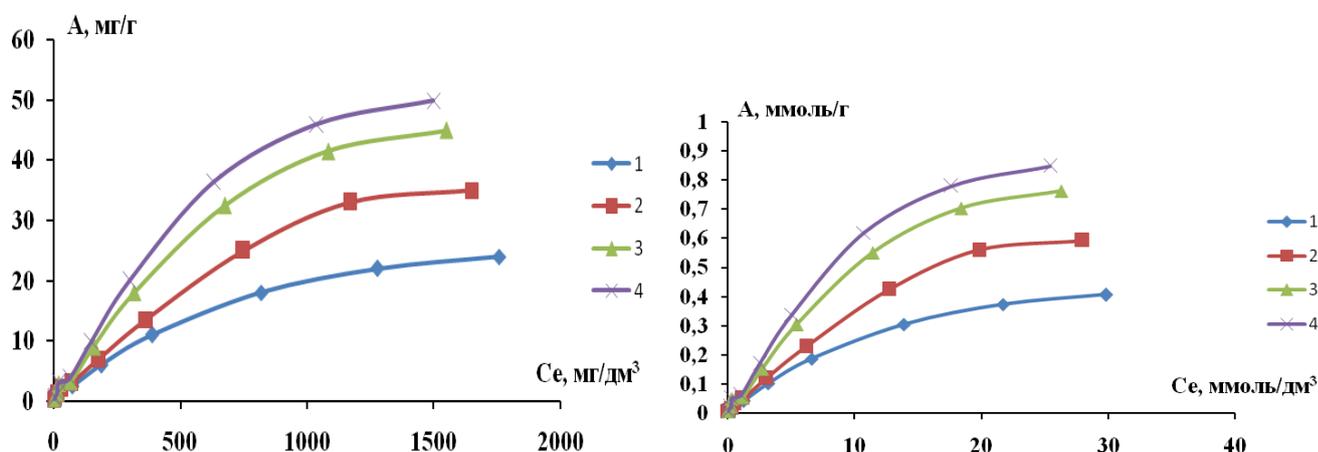


Рисунок 3.11 – Изотермы адсорбции ионов никеля: 1 – нативными оболочками стручков гороха и модифицированными растворами серной кислоты с массовой концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 %

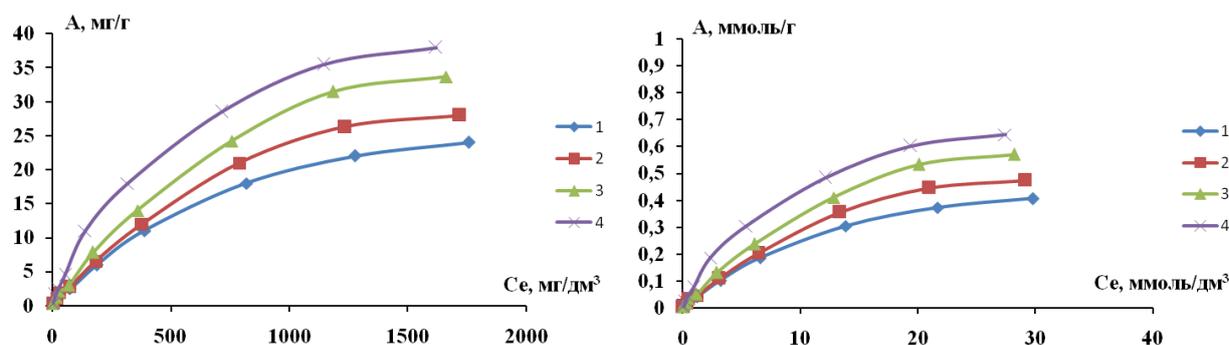


Рисунок 3.12 – Изотермы адсорбции ионов никеля: 1 – нативными оболочками стручков гороха и модифицированными растворами гидроксида натрия с массовой концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 %

Процессы адсорбции ионов никеля, как нативными, так и модифицированными ОСГ более точно описываются моделью Фрейндлиха (таблица 3.12), то есть на поверхности СМ имеются активные центры с большей сорбционной емкостью [126].

Таблица 3.11 – Экспериментальные значения максимальных сорбционных емкостей нативных и модифицированных оболочек стручков гороха по отношению к ионам никеля

Концентрация модифицирующего агента	Модифицирующий агент			
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		NaOH	
	мг/г	ммоль/г	мг/г	ммоль/г
Нативный образец	24,0	0,41	24,0	0,41
1%	35,0	0,59	28,0	0,47
2%	45,0	0,76	33,7	0,57
3%	<b>50,0</b>	0,85	38,0	0,64

По полученным уравнениям рассчитаны термодинамические параметры процессов сорбции нативными и модифицированными ОСГ ионов никеля (таблица 3.13).

Из данных таблицы 3.13, по значениям энергии Гиббса ( $-100 < \Delta G < 0$  кДж/моль) и энергии сорбции ( $0 < E < 8$  кДж/моль) очевидно, что во всех случаях происходит физическая адсорбция. Значения  $n < 1$  свидетельствуют о том, что энергия связи сорбент–сорбат возрастает по мере заполнения поверхности СМ [130].

Таблица 3.12 – Уравнения процессов адсорбции нативными и модифицированными оболочками стручков гороха ионов никеля и их коэффициенты аппроксимации

Сорбционный материал – стручки гороха	Ленгмюра	Фрейндлиха	Дубинина-Радужкевича	Темкина
Нативные	$y=10,19x+12,63$ $R^2=0,954$	$y=0,735x-1,399$ $R^2=0,993$	$y=-10,21x-1,435$ $R^2=0,763$	$y=0,063x+0,113$ $R^2=0,822$
1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$y=8,794x+10,76$ $R^2=0,947$	$y=0,784x-1,296$ $R^2=0,995$	$y=-9,174x-0,895$ $R^2=0,751$	$y=0,091x+0,161$ $R^2=0,783$
2% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$y=6,385x+9,875$ $R^2=0,914$	$y=0,789x-1,162$ $R^2=0,981$	$y=-4,657x+0,893$ $R^2=0,545$	$y=0,116x+0,222$ $R^2=0,789$
3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$y=4,880x+10,38$ $R^2=0,894$	$y=0,785x-1,096$ $R^2=0,983$	$y=-3,719x-0,765$ $R^2=0,576$	$y=0,127x+0,256$ $R^2=0,787$
1% NaOH	$y=9,471x+11,67$ $R^2=0,952$	$y=0,754x-1,352$ $R^2=0,994$	$y=-9,595x-1,211$ $R^2=0,765$	$y=0,074x+0,132$ $R^2=0,807$
2% NaOH	$y=8,162x+10,83$ $R^2=0,934$	$y=0,768x-1,279$ $R^2=0,993$	$y=-8,023x-0,944$ $R^2=0,751$	$y=0,088x+0,161$ $R^2=0,804$
3% NaOH	$y=6,461x+8,879$ $R^2=0,901$	$y=0,759x-1,148$ $R^2=0,982$	$y=-5,618x-0,461$ $R^2=0,731$	$y=0,101x+0,205$ $R^2=0,858$

Таблица 3.13 – Константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха и термодинамические параметры процессов адсорбции ионов никеля нативными и модифицированными оболочками стручков гороха

Сорбционный материал – оболочки стручков гороха	Константы уравнения Ленгмюра		Константы уравнения Фрейндлиха		$\Delta G$ , кДж/моль	E, кДж/моль
	$K_L$	$A_\infty$	$K_F$	n		
Нативные	1,24	0,08	0,247	0,735	-0,523	0,762
модиф. 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,22	0,09	0,274	0,784	-0,492	0,804
модиф 2% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,54	0,10	0,313	0,789	-1,062	1,129
модиф 3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,13	0,10	0,334	0,785	-1,839	1,263
модиф 1% NaOH	1,23	0,08	0,259	0,754	-0,509	0,786
модиф 2% NaOH	1,33	0,09	0,278	0,768	-0,689	0,860
модиф 3% NaOH	1,37	0,11	0,317	0,759	-0,774	1,028

Кинетика процессов адсорбции ионов никеля нативными и модифицированными ОСГ исследовалась в статических условиях. Методика проведения экспериментов приведена в разделе 2.5 настоящей диссертации. По

значениям начальных и конечных концентраций ионов никеля рассчитывались значения сорбционной ёмкости  $СМ$  ( $A$ , моль/г) и строились кинетические зависимости процессов адсорбции ионов никеля нативными и модифицированными ОСГ (рисунки 3.13 и 3.14).

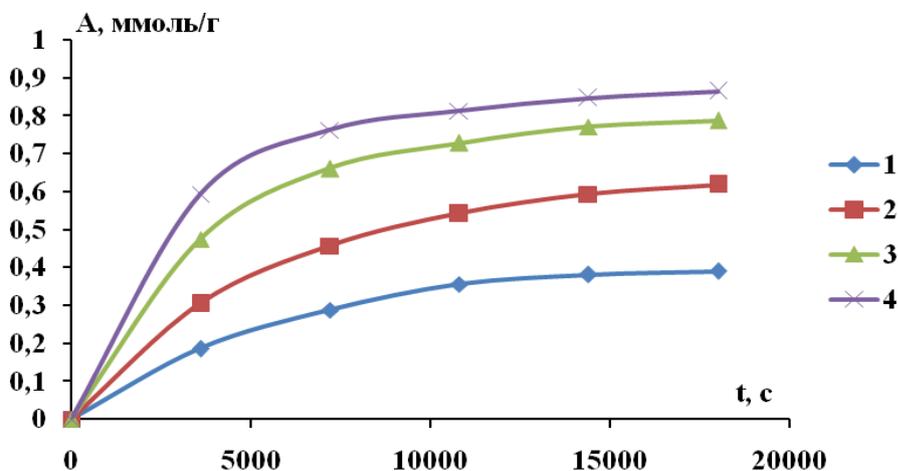


Рисунок 3.13 – Кинетические зависимости процессов адсорбции ионов никеля 1 – нативными оболочками стручков гороха и модифицированными растворами серной кислоты с массовой концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 %

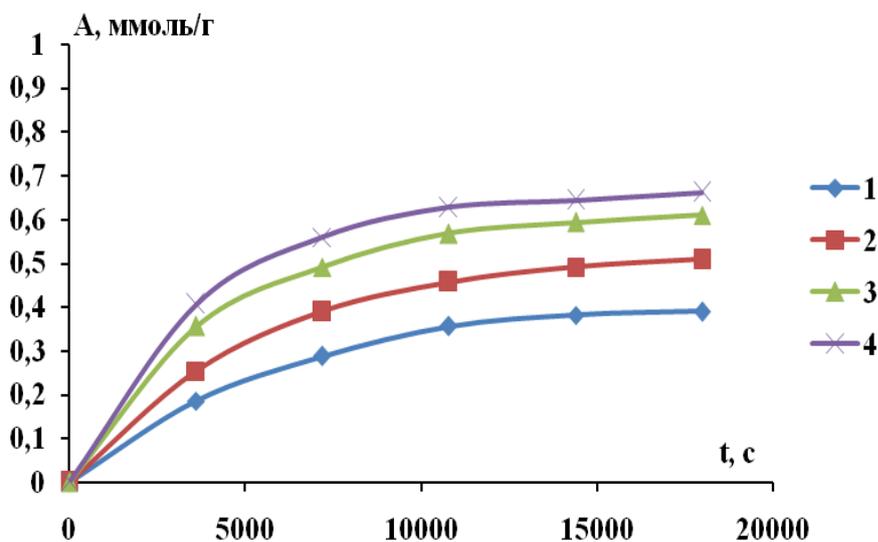


Рисунок 3.14 – Кинетические зависимости процессов адсорбции ионов никеля 1 – нативными оболочками стручков гороха и модифицированными растворами гидроксида натрия с массовой концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 %

Обработкой кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов никеля нативными и модифицированными стручками гороха в рамках диффузионной модели Бойда рассчитывались значения коэффициентов Био, представленные в таблице 3.14.

Вычисленные значения коэффициентов Био указывают на смешанно-диффузионный характер протекания процессов адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  нативными и модифицированными оболочками стручков гороха [131].

Таблица 3.14 – Результаты обработки кинетических зависимостей адсорбции ионов никеля (II) нативными и модифицированными оболочками стручков гороха

Адсорбционный материал	Ві	Лимитирующая стадия
Нативные оболочки стручков гороха	1,93	Смешанная диффузия
Оболочки стручков гороха + 1% $\text{H}_2\text{SO}_4$	1,55	
Оболочки стручков гороха + 2% $\text{H}_2\text{SO}_4$	2,41	
Оболочки стручков гороха + 3% $\text{H}_2\text{SO}_4$	1,79	
Оболочки стручков гороха + 1% $\text{NaOH}$	2,53	
Оболочки стручков гороха + 2% $\text{NaOH}$	2,13	
Оболочки стручков гороха + 3% $\text{NaOH}$	2,01	

### 3.3.3 Исследование адсорбции ионов цинка нативными и модифицированными оболочками стручков гороха

Изотермы адсорбции ионов цинка нативными и модифицированными ОСГ, построенные по методике, приведенной в разделе 2.3 настоящей диссертации, представлены на рисунках 3.15 и 3.16.

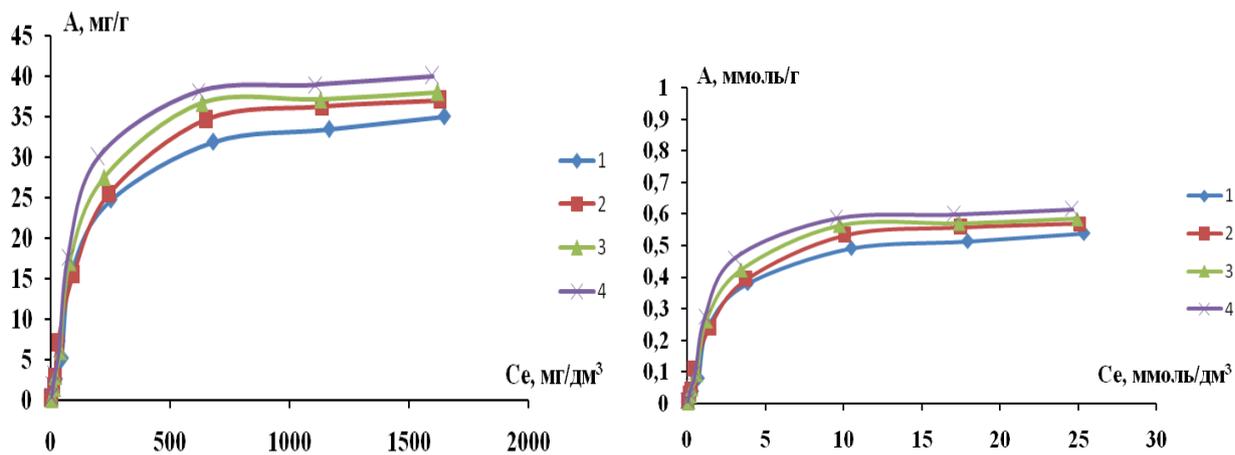


Рисунок 3.15 – Изотермы адсорбции ионов цинка: 1 – нативными оболочками стручков гороха и модифицированными растворами серной кислоты с массовой концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 %

Из полученных изотерм адсорбции видно, что как кислотная, так и щелочная обработка поверхности СМ приводит к незначительному увеличению его

сорбционной емкости по отношению к ионам цинка. Значения максимальных сорбционных емкостей нативных и модифицированных ОСГ по отношению к ионам цинка, в соответствии с экспериментальными данными, представлены в таблице 3.15.

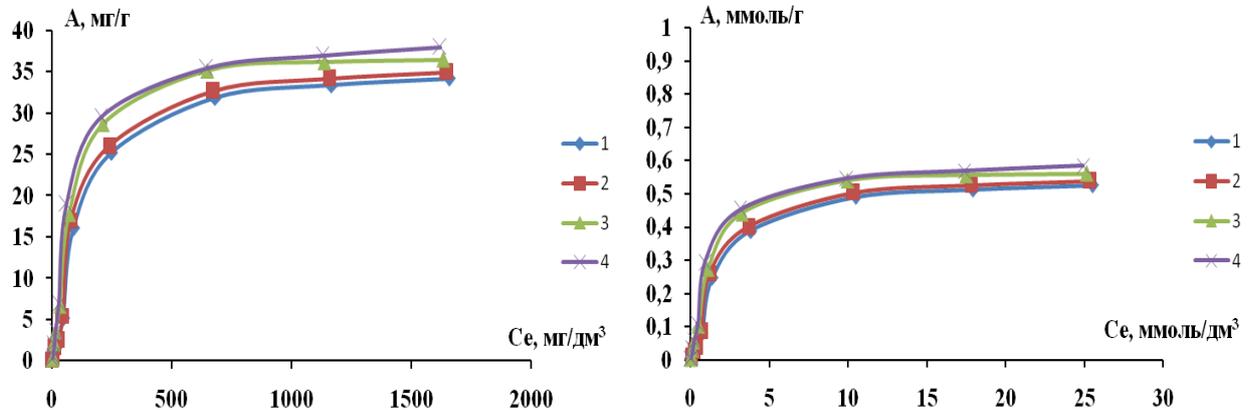


Рисунок 3.16 – Изотермы адсорбции ионов цинка: 1 – нативными оболочками стручков гороха и модифицированными растворами гидроксида натрия с массовой концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 %

Таблица 3.15 – Экспериментальные значения максимальных сорбционных емкостей нативных и модифицированных оболочек стручков гороха по отношению к ионам цинка

Концентрация модифицирующего агента	Модифицирующий агент			
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		NaOH	
	мг/г	ммоль/г	мг/г	ммоль/г
Нативный образец	35,0	0,54	35,0	0,54
1%	37,0	0,57	36,5	0,55
2%	38,0	0,58	36,5	0,55
3%	<b>40,1</b>	0,61	38,6	0,58

Линеаризацией полученных изотерм в координатах  $1/A = f(1/C_e)$ ,  $\log A = f(\log C_e)$ ,  $\ln A = f(\ln(C_s/C_e))^2$  и  $A = f(\ln C_e)$  получены уравнения процессов адсорбции в рамках четырёх моделей: Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радускевича и Темкина, соответственно, и их коэффициенты аппроксимации –  $R^2$  (таблица 3.16) [132].

Процессы адсорбции ионов цинка, как нативными, так и модифицированными ОСГ достаточно хорошо описываются моделью

Фрейндлиха, то есть на поверхности СМ имеются активные центры с большей сорбционной емкостью. В случае изотермы адсорбции ионов цинка ОСГ, обработанных 3 %-ным раствором серной кислоты, также может быть описана моделью Ленгмюра, то есть адсорбция на поверхности СМ протекает равномерно на всей поверхности и вне зависимости от того, заняты соседние участки или нет.

Таблица 3.16 – Уравнения процессов адсорбции нативными и модифицированными оболочками стручков гороха ионов цинка и их коэффициенты аппроксимации

Сорбционный материал – стручки гороха	Ленгмюра	Фрейндлиха	Дубинина-Радужкевича	Темкина
Нативные	$y=4,899x+9,589$ $R^2=0,914$	<b><math>y=0,735x-1,072</math></b> <b><math>R^2=0,944</math></b>	$y=-2,778x-0,948$ $R^2=0,398$	$y=0,091x+0,223$ $R^2=0,901$
1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$y=3,637x+7,867$ $R^2=0,929$	<b><math>y=0,696x-0,986</math></b> <b><math>R^2=0,945</math></b>	$y=-2,287x-0,567$ $R^2=0,573$	$y=0,094x+0,251$ $R^2=0,920$
2% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$y=2,865x+7,164$ $R^2=0,946$	<b><math>y=0,679x-0,954</math></b> <b><math>R^2=0,953</math></b>	$y=-2,141x-0,388$ $R^2=0,737$	$y=0,095x+0,266$ $R^2=0,895$
3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b><math>y=1,634x+7,656</math></b> <b><math>R^2=0,961</math></b>	<b><math>y=0,634x-0,881</math></b> <b><math>R^2=0,956</math></b>	$y=-1,285x-0,538$ $R^2=0,803$	$y=0,094x+0,295$ $R^2=0,882$
1% NaOH	$y=4,219x+9,605$ $R^2=0,921$	<b><math>y=0,725x-1,041</math></b> <b><math>R^2=0,938</math></b>	$y=-2,180x-1,045$ $R^2=0,361$	$y=0,094x+0,236$ $R^2=0,897$
2% NaOH	$y=3,290x+7,087$ $R^2=0,901$	<b><math>y=0,674x-0,933</math></b> <b><math>R^2=0,921</math></b>	$y=-1,712x-0,575$ $R^2=0,853$	<b><math>y=0,094x+0,269</math></b> <b><math>R^2=0,929</math></b>
3% NaOH	$y=2,553x+12,73$ $R^2=0,743$	$y=0,681x-0,927$ $R^2=0,896$	$y=-1,104x+1,091$ $R^2=0,289$	<b><math>y=0,097x+0,279</math></b> <b><math>R^2=0,920</math></b>

При использовании в качестве СМ ОСГ, обработанных 2 % и 3 %-ными растворами гидроксида натрия, изотермы более точно описываются моделью Темкина, то есть адсорбция протекает на активных центрах с равной энергией сорбции, но зависит от того, заняты соседние участки или нет [125].

По полученным уравнениям рассчитаны термодинамические параметры процессов адсорбции ионов цинка нативными и модифицированными ОСГ (таблица 3.17). Из данных таблицы 3.17 по значениям энергии Гиббса ( $-4 < \Delta G < 0$  кДж/моль) и энергии адсорбции ( $0 < E < 2,4$  кДж/моль) видно, что все исследуемые процессы относятся к процессам физической адсорбции. Значения  $n < 1$

свидетельствуют о том, что энергия связи сорбент–сорбат возрастает по мере заполнения поверхности СМ [129].

Таблица 3.17 – Термодинамические параметры процессов адсорбции ионов цинка нативными и модифицированными оболочками стручков гороха

Сорбционный материал – стручки гороха	Константы уравнения Ленгмюра		Константы уравнения Фрейндлиха		$\Delta G$ , кДж/моль	Е, кДж/моль
	$K_L$	$A_\infty$	$K_F$	$n$		
Нативные	1,96	0,104	0,342	0,735	-1,636	1,461
1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,16	0,127	0,373	0,696	-1,878	1,611
2% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,50	0,139	0,385	0,679	-2,233	1,665
3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,68	0,131	0,414	0,634	-3,762	2,149
1% NaOH	2,28	0,104	0,353	0,725	-2,004	1,650
2% NaOH	2,15	0,141	0,393	0,674	-1,869	1,862
3% NaOH	4,99	0,079	0,396	0,681	-3,914	2,318

Кинетика процессов адсорбции ионов цинка нативными и модифицированными ОСГ исследовалась в статических условиях по методике, приведенной в разделе 2.5 настоящей диссертации. По значениям начальных и конечных концентраций ионов цинка рассчитывались значения сорбционной ёмкости материалов (А, моль/г) и строились кинетические зависимости процессов адсорбции ионов цинка нативными и модифицированными стручками гороха в координатах А – t (рисунки 3.17 и 3.18).

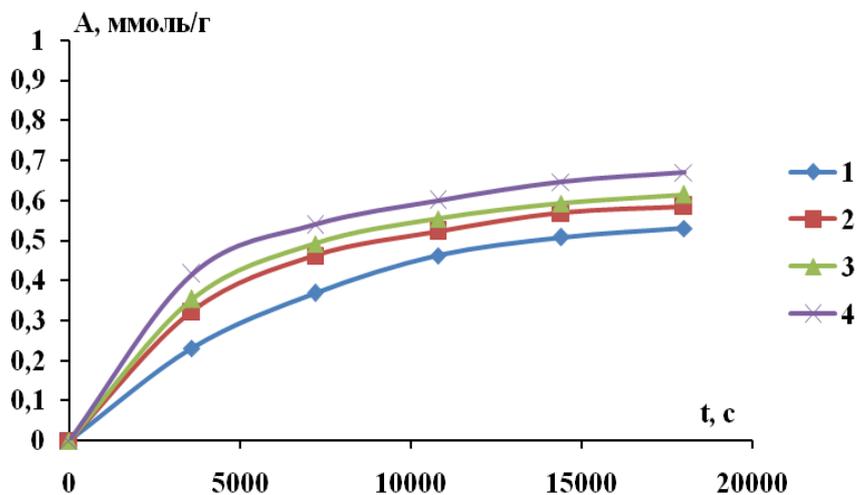


Рисунок 3.17 – Кинетические зависимости процессов адсорбции ионов цинка: 1 – нативными оболочками стручков гороха и модифицированными растворами серной кислоты с массовой концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 %

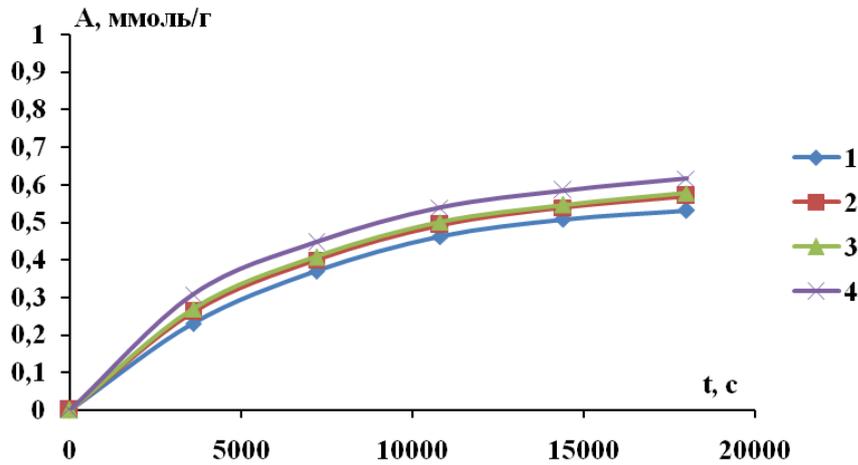


Рисунок 3.18 – Кинетические зависимости процессов адсорбции ионов цинка: 1 – нативными оболочками стручков гороха и модифицированными растворами гидроксида натрия с массовой концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 %

Обработкой кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов цинка нативными и модифицированными ОСГ в рамках диффузионной модели Бойда рассчитывались значения коэффициентов Био, представленные в таблице 3.18. Значения коэффициентов Био указывают на смешанно-диффузионный характер протекания процессов адсорбции ионов цинка (II) нативными и модифицированными ОСГ [132].

Таблица 3.18 – Результаты обработки кинетических зависимостей адсорбции ионов цинка нативными и модифицированными оболочками стручков гороха

Адсорбционный материал	Bi	Лимитирующая стадия
Нативные оболочки стручков гороха	1,97	Смешанная диффузия
Оболочки стручков гороха + 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,93	
Оболочки стручков гороха + 2% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,05	
Оболочки стручков гороха + 3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,05	
Оболочки стручков гороха + 1% NaOH	2,19	
Оболочки стручков гороха + 2% NaOH	2,02	
Оболочки стручков гороха + 3% NaOH	1,97	

В результате проведенных исследований по адсорбции ионов меди, никеля и цинка нативными и модифицированными образцами ОСГ выявлена следующая закономерность: с увеличением концентрации модифицирующего реагента в растворе, значения максимальной сорбционной емкости по названным ИТМ

возрастают, причем с увеличением концентрации серной кислоты или гидроксида натрия, значения сорбционной емкости также повышаются. Выявлено, что максимальная сорбционная емкость ОСГ достигается при обработке последних 3 %-ным раствором серной кислоты [133].

Проведено сравнение максимальной сорбционной емкости модифицированных ОСГ по ИТМ с другими модифицированными отходами переработки сельскохозяйственного сырья. Сравнительные данные приведены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Сравнительные данные по значениям сорбционной емкости по ИТМ модифицированных отходов от переработки сельскохозяйственного сырья

Сорбционный материал	Модификатор	ИТМ			Литер. источник
		Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	
Оболочки стручков гороха	3 % раствор серной к-ты	61,5	50,0	40,1	–
Плодовые оболочки зерен пшеницы	3 % раствор серной к-ты	62,0	79,3	69,8	[134]
Плодовые оболочки зерен ячменя	3 % раствор серной к-ты	51,2	87,4	76,5	[134]
Плодовые оболочки зерен овса	3 % раствор серной к-ты	57,4	82,4	60,6	[134]
Солома ячменя	раствор лимонной кислоты	31,7	–	–	[73]
Солома ячменя	раствор соляной кислоты	–	8,5	–	[73]
Кожура мускатной тыквы	1 М раствор гидроксида калия	78,1	–	–	[84]
Кожура рифленой тыквы	растворы сульфаниловой кислоты*, 2-меркаптоэтановой кислоты**	–	42,2**	17,2*	[84]
Кожура арбуза	растворы гидроксида натрия*, 1М р-р соляной кислоты**	39,2**	–	22,55*	[84]
Оболочки стручков фасоли	раствор гидроксида натрия	28,0	–	20,0	[83]

Как следует из приведенных в таблице 3.19 данных, модифицированные 3 %-ным раствором серной кислоты ОСГ в большинстве случаев имеют значения сорбционной емкости выше, чем у других модифицированных

сельскохозяйственных отходов.

Выявлено, что по ионам никеля и цинка модификаты ОСГ уступают по названному показателю модифицированным ПОЗК [134] и превышая у других СМ. По ионам меди модифицированные ОСГ имеют значение сорбционной емкости ниже, чем у обработанной 1 М раствором гидроксида калия, но сопоставимы с обработанными 3 %-ным раствором серной кислоты ПОЗК и выше, чем у остальных сельскохозяйственных отходов.

### **3.4 Изучение комплексного влияния факторов на эффективность удаления ионов меди из раствора сорбционным материалом на основе оболочек стручков гороха**

Процесс очистки раствора зависит от множества факторов: дозы СМ, температуры раствора, длительности перемешивания компонентов и др. Каждый из указанных параметров имеет определенную корреляционную связь с выходным параметром – эффективностью очистки. Проведению многофакторного планирования эксперимента предшествовали поисковые эксперименты, определяющие корреляционную связь между функцией отклика и варьируемыми параметрами. Результатом поисковых экспериментов является выбор исследуемых параметров и диапазонов их рационального варьирования.

Использование математического планирования эксперимента позволяет адекватно изучить физический процесс очистки, установить влияние на выходные функции варьируемых параметров, а также их взаимосвязь.

В этой связи определялись оптимальные условия для проведения процесса адсорбции ионов меди модифицированным 3 %-ным раствором  $H_2SO_4$  по методологии Бокса-Бенкена в сочетании с методологией поверхности отклика [135].

Используемый нами ротатабельный план второго порядка ЦКРП-2<sup>n</sup> полнофакторного эксперимента (ПФЭ), где  $n$  – число независимых переменных, позволяет получить функцию отклика, которая описывается алгебраическим уравнением (3.9):

$$y = A_0 + \sum_{i=1}^n A_i X_i + \sum_{i,j=1}^n A_{ij} X_i X_j, \quad (3.9)$$

где  $y$  – расчетное значение функции отклика;  $A_0$  – свободный коэффициент;  $A_i$  – коэффициент при линейной зависимости;  $A_{ij}$  – коэффициент при парных и квадратичных взаимодействиях факторов;  $X_i, X_j$  – исследуемые независимые переменные.

Для выбранного плана ЦКРП- $2^n$  характерно получение одинаковой дисперсии значений функции отклика во всех точках, равно отстоящих от центра плана эксперимента. При этом отсутствует эффект взаимодействия со смещением линейных эффектов.

Для исследуемого процесса очистки растворов функция отклика (3.10) имеет вид:

$$\Theta = A_0 + \sum_{i=1}^{n-4} A_i X_i + \sum_{i,j=1}^{n-4} A_{i,j} X_i X_j, \quad (3.10)$$

где  $\Theta$  – целевая функция, соответственно эффективность очистки.

По результатам проведенных поисковых экспериментов устанавливаются уровни варьирования факторов: -1 – нижний; 0 – основной; +1 – верхний.

Использование многофакторного планирования эксперимента по выбранному плану ЦКРП- $2^n$  позволило существенно сократить количество экспериментов ( $n_{\text{экс}}$ ) при получении достаточно всесторонней информации:

$$n_{\text{экс}} = 2^n + 2 \cdot n + n_0 = 2^4 + 2 \cdot 4 + 7 = 31,$$

где  $n$  – число факторов,  $n_0$  – число повторений опытов в центре плана.

Согласно рекомендаций, была составлена матрица планирования эксперимента. Для исключения влияния на функцию отклика систематических ошибок был определен порядок проведения эксперимента.

Количество повторных опытов определялось согласно методических описаний (3.11).

$$\Delta Y = \bar{Y} - \bar{Y}_i;$$

$$S = \sqrt{(n-1)^{-1} \sum_{i=1}^n (\bar{Y} - \bar{Y}_i)^2}; \quad (3.11)$$

$$t_{\max} = \frac{\bar{Y} - \bar{Y}_i}{S} ; \quad p = \sum_{i=1}^n \frac{(\bar{Y} - \bar{Y}_i)}{n} ;$$

$$\omega = \frac{S}{Y} \cdot 100\% ; \quad n = \frac{t^2 \cdot \omega^2}{p^2}$$

Оценка воспроизводимости опытов осуществлялась по критерию Кохрена (3.12):

$$G_p = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^n S^2} , \quad (3.12)$$

Если соблюдается условие  $G_p < G_{\tau}$ , то воспроизводимость опытов принимается.

Значение влияния варьируемых параметров на функцию отклика оценивалось по величине и знаку коэффициентов, стоящих при переменных или их сочетаниях в уравнениях регрессии, представленных в кодированном виде.

При переводе уравнений регрессии из кодированного вида в натуральный, оценивалась значимость коэффициентов с помощью критического распределения и соблюдения условия (3.13):

$$t_i = \frac{|b_i|}{S_b} \geq t_{\tau} , \quad (3.13)$$

где  $t_i$  – отношение для соответствующего коэффициента регрессии;  $S_b$  - среднеквадратичная оценка при определении коэффициентов регрессии;  $t_{\tau}$  - табличное значение критерия Стьюдента, с которым была определена достоверность воспроизводимости.

Адекватность полученных уравнений регрессии оцениваем с помощью критерия Фишера (3.14), который определяется по формуле:

$$F = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S^2} . \quad (3.14)$$

Дисперсия адекватности определяется по формуле 3.15:

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{1}{n - \epsilon} \sum_{i=1}^n (Y_{zi} - Y_{pi})^2 . \quad (3.15)$$

При соблюдении условия  $F \leq F$ , принимается решение об адекватности полученного уравнения регрессии.

Обработка полученной информации по полученным уравнениям регрессии осуществлялась после перевода их из кодированного вида в натуральный. Перевод безразмерных (кодированных) переменных к физическим, осуществлялся при использовании переводных коэффициентов 3.16:

$$X_i = \frac{x_i - x_{i0}}{\Delta x_i}, \quad (3.16)$$

где  $X_i$  – значение фактора в физических переменных;  $x_{i0}$  – интервал варьирования по данному фактору;  $\Delta x_i$  – значение фактора на базовом уровне.

Для изучения совокупного влияния переменных параметров на эффективность очистки был использован метод математического планирования трехфазного эксперимента:  $\mathcal{E} = F(x_1, x_2, x_3)$ .

Использованный центральный композиционный ротатабельный план второго порядка ЦКПП-2<sup>3</sup> позволяет получить одинаковую дисперсию значений исследуемой функции во всех точках, равностоящих от центра плана эксперимента. Данное обстоятельство обеспечивает получение объективной информации об исследуемом процессе в заданном диапазоне варьируемых параметров.

Выбор исследуемых параметров ( $m$ ,  $\tau$ ,  $t$ ) и диапазона их варьирования влияния на выходной показатель – эффективность очистки, осуществлялся исходя из проведенных ранее поисковых экспериментов (рисунки 3.19-3.21).

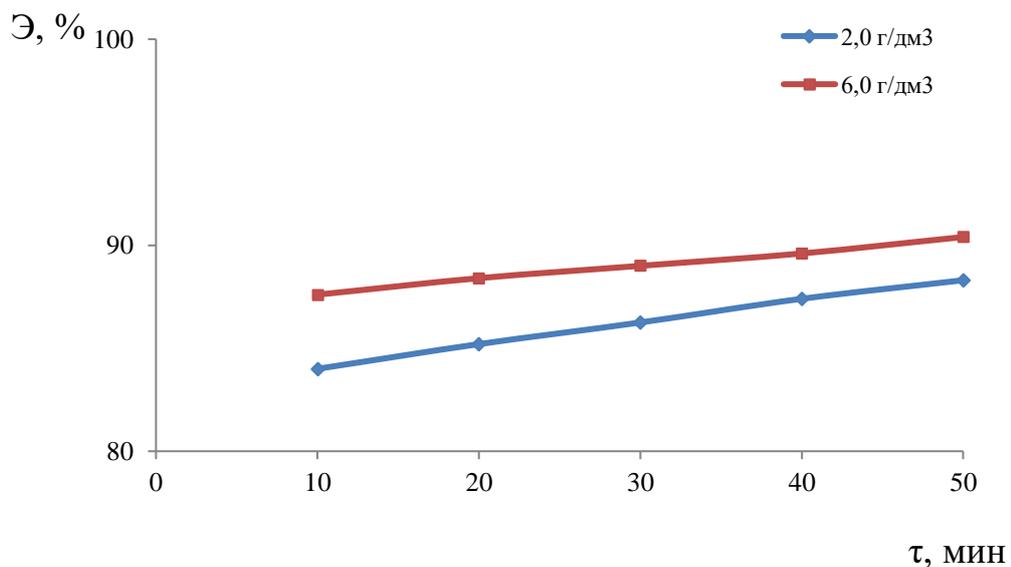


Рисунок 3.19 – Влияние длительности перемешивания на эффективность очистки

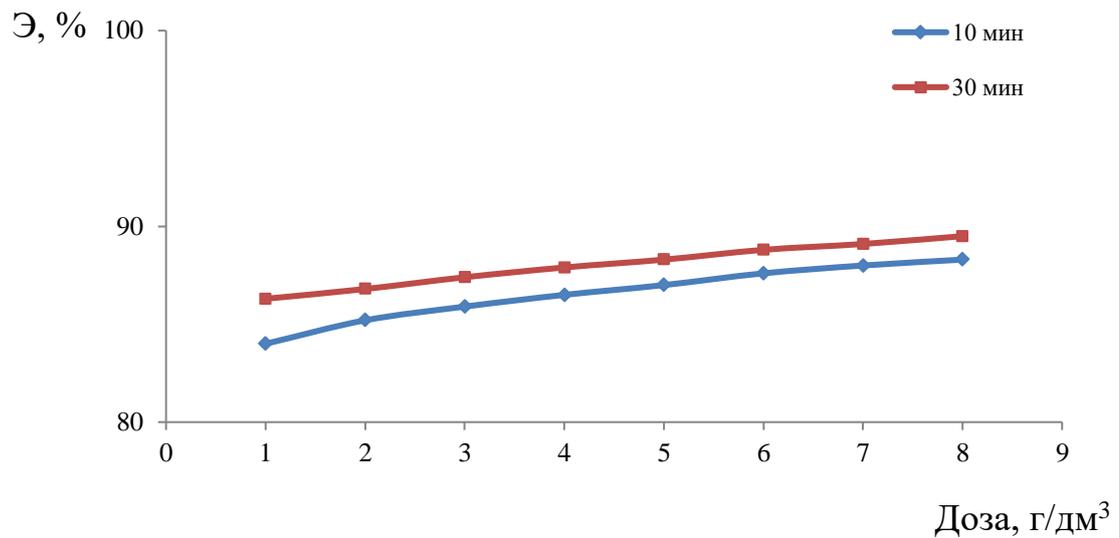


Рисунок 3.20 – Влияние дозы сорбционного материала на эффективность очистки

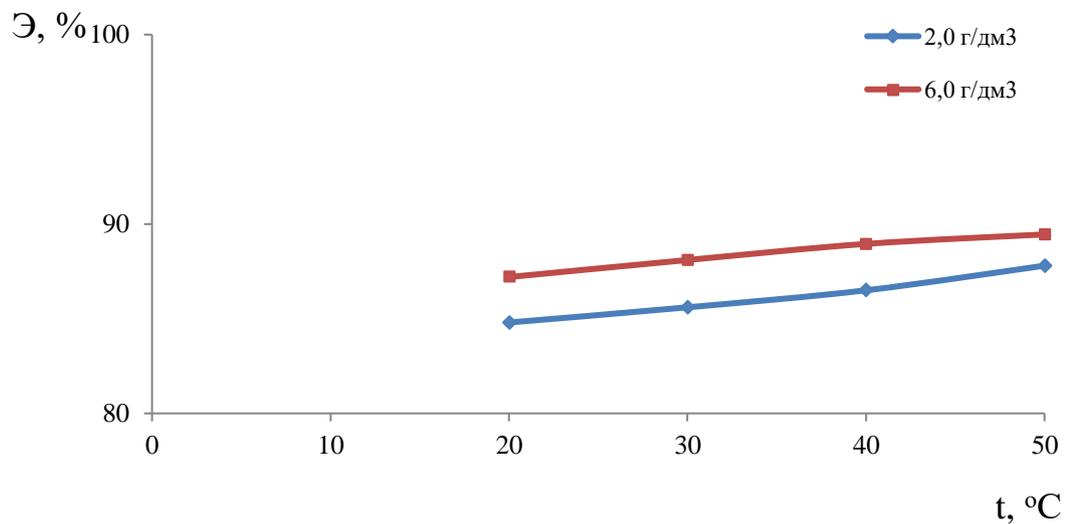


Рисунок 3.21 – Влияние температуры раствора на эффективность очистки

Уровни варьирования факторов представлены в таблице 3.20.

Таблица 3.20 – Уровни варьирования факторов

№	Факторы	Кодированные обозначения	Шаги варьирования	Диапазон варьирования		
				-1	0	+1
1	Длительность перемешивания, $\tau$ , мин	x1	20	10	30	50
2	Доза сорбционного материала, $m$ , г/дм <sup>3</sup>	x2	4	1	5	9
3	температура водной среды, $t$ , °C	x3	10	20	30	40

Матрица планирования эксперимента в натуральных координатах представлена в таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Матрица планирования эксперимента в натуральных координатах

№	х1, τ	х2, м	х3, t	у
	Длительность, мин	Доза, г/дм <sup>3</sup>	Температура раствора, °С	
1	10	1	20	84,2
2	10	1	30	86,1
3	10	1	40	86,5
4	10	5	20	87,2
5	10	5	40	89,0
6	10	9	30	91,5
7	10	9	40	92,5
8	30	1	20	86,7
9	30	1	40	87,2
10	30	5	20	91,8
11	30	5	30	92,9
12	30	5	40	94,0
13	30	9	20	91,4
14	30	9	30	92,3
15	50	1	20	90,8
16	50	1	40	91,2
17	50	5	30	93,7
18	50	9	20	92,0
19	50	9	30	94,9
20	50	9	40	96,0

Для построения регрессионной модели, объясняющей поведение целевой переменной у, использовалась функция вида:

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_1x_2 + a_5x_1x_3 + a_6x_2x_3 + a_7x_1^2 + a_8x_2^2 + a_9x_3^2,$$

где  $a_0$  – независимый коэффициент;  $a_1, a_2, a_3$  – коэффициенты линейного влияния исходных факторов  $x_1, x_2, x_3$ ;  $a_4, a_5, a_6$  – коэффициенты, показывающие влияние взаимосвязи между факторами  $x_1$  и  $x_2, x_1$  и  $x_3, x_2$  и  $x_3$  соответственно;  $a_7, a_8, a_9$  – коэффициенты, показывающие нелинейную квадратичную зависимость от факторов  $x_1, x_2, x_3$  соответственно.

По результатам проведенного многофакторного планируемого эксперимента, обработки на ЭВМ экспериментальных данных получена регрессионная модель с округленными коэффициентами:

$$Y = 75,04 + 0,22x_1 + 1,16x_2 + 0,42x_3 - 0,006x_1x_2 - 0,0007x_1x_3 + 0,016x_2x_3 - 0,0009x_1^2 - 0,0889x_2^2 - 0,0061x_3^2.$$

Проведён анализ полученной регрессионной модели с целью определения её адекватности и соответствия значениям эксперимента.

Коэффициент детерминации показывает долю объяснённой дисперсии (изменчивости):  $R^2 = 0,94336$ .

Средняя ошибка между экспериментальными и модельными значениями составила  $\Delta = -5,98 \cdot 10^{-8}$ .

Остаточная стандартная ошибка (3.17) -  $S_{\text{ост}} = 0,30959$ :

$$S_{\text{ост}} = \frac{1}{n-l} \cdot \sqrt{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}, \quad (3.17)$$

где  $y_i$  – измеренное значение,  $\hat{y}_i$  – вычисленное по модели значение,  $n$  – число наблюдений в модели,  $l$  – число параметров модели ( $n = 20$ ,  $l = 9$ ).

Коэффициент детерминации близок к 1, а средняя и остаточная стандартная ошибки малы. Это показывает, что модель с высокой точностью предсказывает значения целевой переменной. Значение критерия t-Стьюдента =  $5,984 \cdot 10^{-8}$ . Для уровня значимости  $\alpha = 0,05$  и для 38 (40 измерений в двух выборках минус количество выборок) степеней свободы  $t_{\text{крит}} = 2,024$ . Т.е.  $t < t_{\text{крит}}$ , то принимается нулевая гипотеза о равенстве математических ожиданий.

Значение критерия Фишера  $F = 1,06$ . Для уровня значимости  $\alpha = 0,05$  и для 20 степеней свободы в каждом выборе  $F_{\text{крит}} = 2,124$ . Т.к.  $F < F_{\text{крит}}$ , то принимается нулевая гипотеза о равенстве дисперсий выборок.

По результатам анализа можно сказать, что построенная модель обладает высокой степенью адекватности.

Выполнен анализ важности каждого из факторов путём проведения стандартизации каждого из показателей и построения регрессионной модели на полученных данных. В таком случае все показатели имеют один и тот же масштаб и коэффициенты описывают относительное влияние каждого из факторов (в том числе совместное и квадратичное) на целевую переменную  $y$ .

Важность факторов и их влияние на модель:

$x_1 \quad a_1 = 3.552127021875879$ ;

$$x_2 \quad a_2 = 3.8976306279478514;$$

$$x_3 \quad a_3 = 3.508463726268048;$$

$$x_1 \cdot x_2 \quad a_4 = -0.9423997892206364;$$

$$x_1 \cdot x_3 \quad a_5 = -0.38406117012182817;$$

$$x_2 \cdot x_3 \quad a_6 = 1.7817947582317628;$$

$$x_1^2 \quad a_7 = -0.8321634595363336;$$

$$x_2^2 \quad a_8 = -3.0464416985295415;$$

$$x_3^2 \quad a_9 = -3.0860584635437744;$$

**Пояснение:** близкие к нулю коэффициенты – не очень значимые факторы. Чем дальше от нуля – тем сильнее влияние; положительные коэффициенты – прямая зависимость. При увеличении значения фактора – увеличивается выходной параметр  $y$ ; отрицательные коэффициенты – обратная зависимость. При уменьшении значения фактора – уменьшается выходной параметр  $y$ .

Важность линейной зависимости факторов примерно одинаковая. Важность взаимодействия факторов между собой по убыванию:  $(x_2, x_3)$ ,  $(x_1, x_2)$ ,  $(x_1, x_3)$ . Важность квадратической зависимости практически равна для  $x_2^2$ ,  $x_3^2$  и намного меньше для  $x_1^2$ .

Анализ полученного уравнения регрессии позволяет оценить влияние варьируемых параметров и их сочетаний на выходную характеристику (эффективность очистки).

Наиболее значимое влияние оказывает фактор  $x_2$  (доза СМ), т.к. значение стоящего перед линейным членом  $x_2$  коэффициента наибольшее; наименьшее влияние оказывает фактор  $x_1$  (длительность перемешивания), т.к. его значение минимально.

Вышеуказанные закономерности проявляются также при взаимных сочетаниях варьируемых параметров и квадратичных функциях. Так, отрицательное значение коэффициентов при сочетаниях параметров  $x_1 x_2$ ;  $x_1 x_3$ , а также  $(x_1)^2$ ,  $(x_2)^2$  и  $(x_3)^2$  свидетельствует о слабой корреляции указанных сочетаний с выходным параметром (эффективностью очистки).

Результаты многофакторного анализа отображены на рисунках 3.22 – 3.30.

Проведенный регрессионный анализ процесса очистки медьсодержащего раствора СМ на основе измельченных ОСГ позволил всесторонне изучить влияние различных факторов (дозы СМ, длительности перемешивания, температуры водной среды) на эффективность очистки.

Для реализации установленных закономерностей на практике необходимо определить рациональные области варьируемых параметров. Представленные на рис. 3.22-3.30 графические зависимости (в аксонометрическом виде)  $\mathcal{E}, \% = f(x_1, x_2, x_3)$  наглядно показывают характер изменения выходной функции при различных варьируемых параметрах. Графические зависимости подтверждают установленные ранее закономерности, а также указывают рациональные области поверхности отклика в зависимости от решаемой задачи. Используя полученные графические зависимости можно установить рациональные области варьирования параметров.

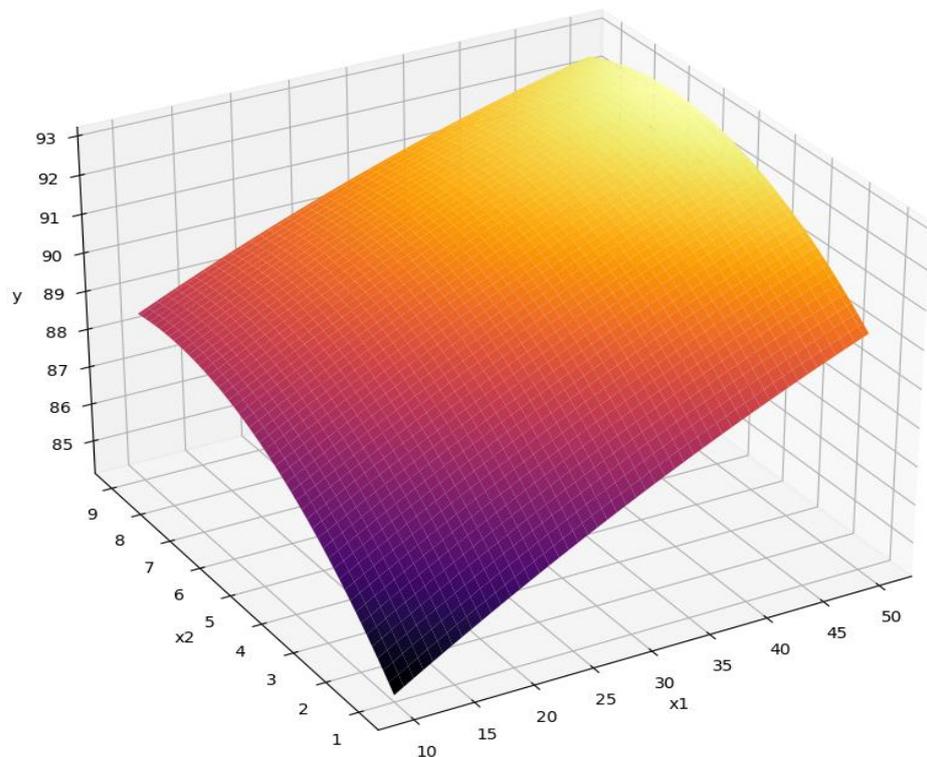


Рисунок 3.22 – Поверхность отклика  $U$  при фиксированном значении  $x_3 = 20$

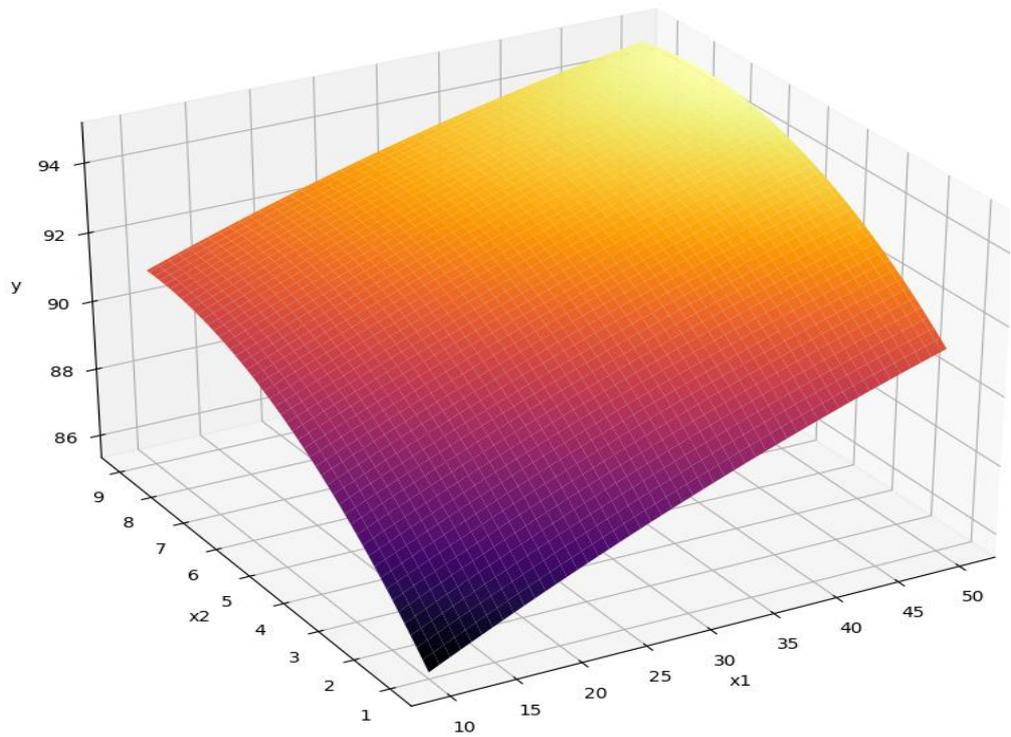


Рисунок 3.23 – Поверхность отклика  $Y$  при фиксированном значении  $x_3 = 30$

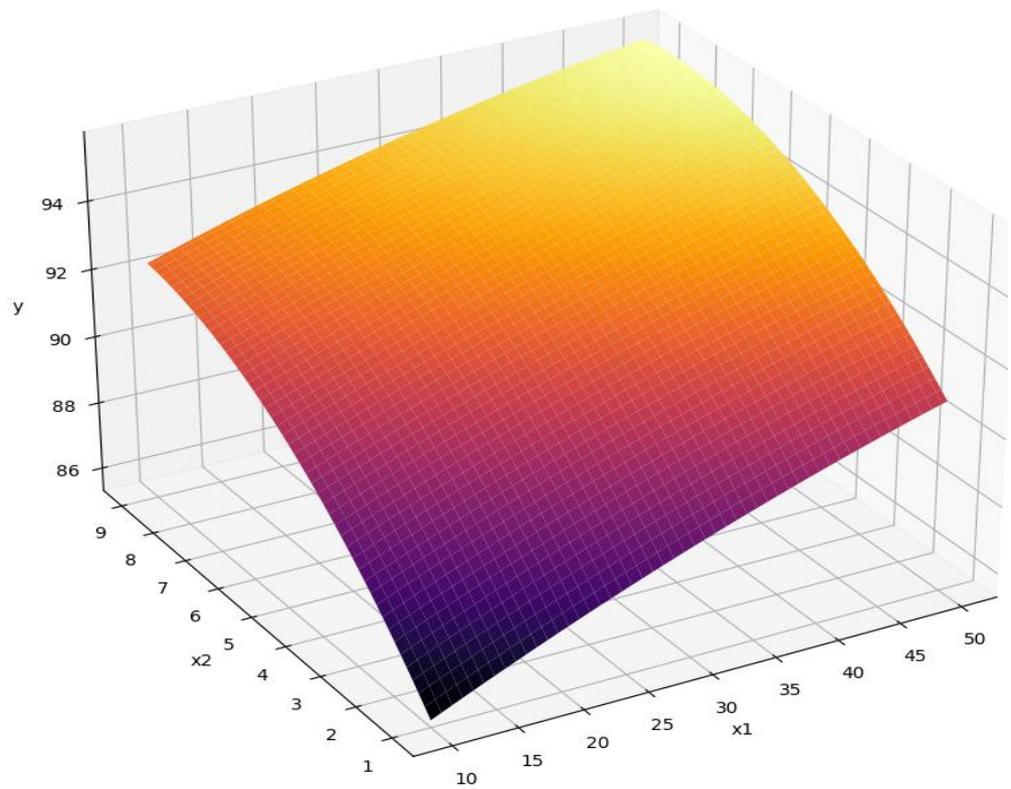


Рисунок 3.24 – Поверхность отклика  $Y$  при фиксированном значении  $x_3 = 40$

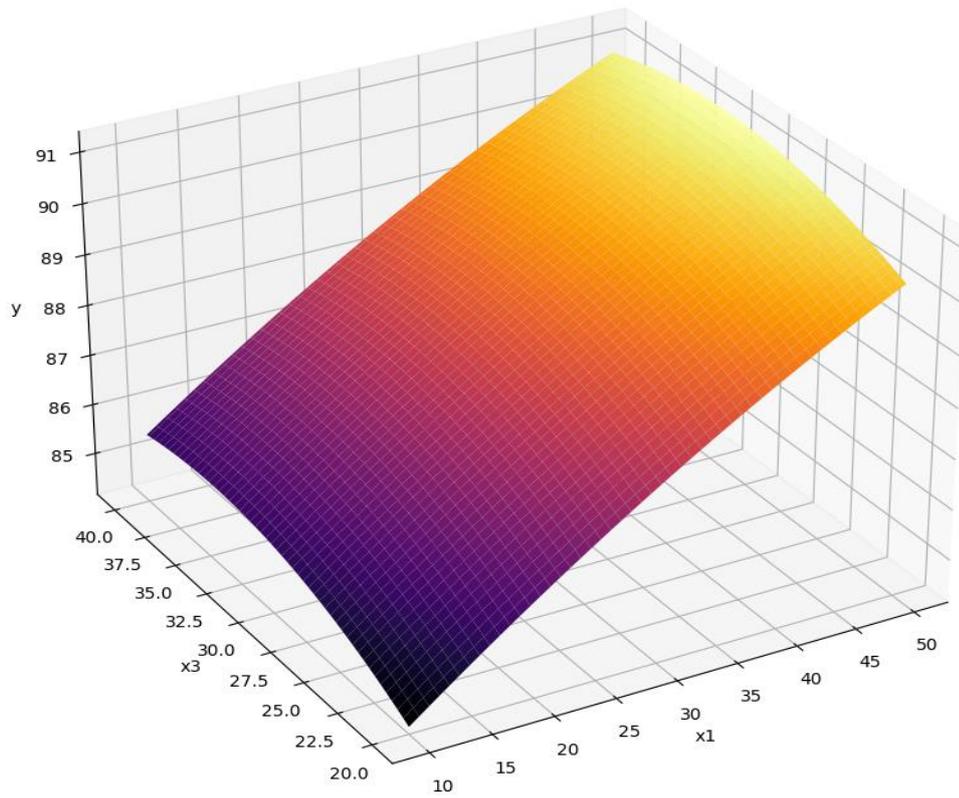


Рисунок 3.25 – Поверхность отклика  $Y$  при фиксированном значении  $x_2 = 1$

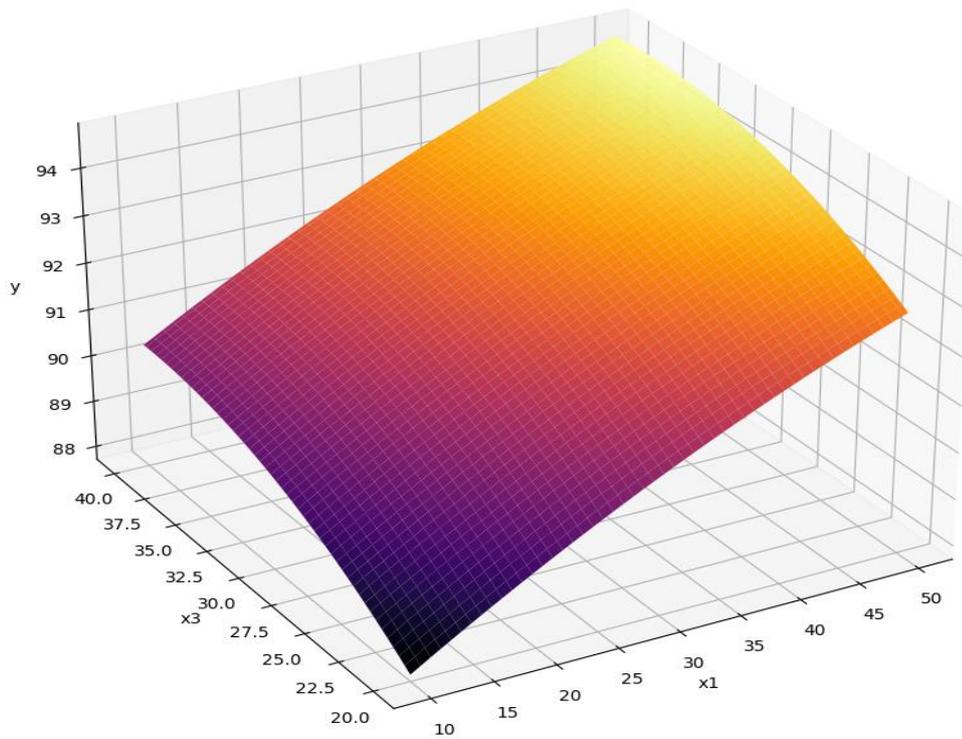


Рисунок 3.26 – Поверхность отклика  $Y$  при фиксированном значении  $x_2 = 5$

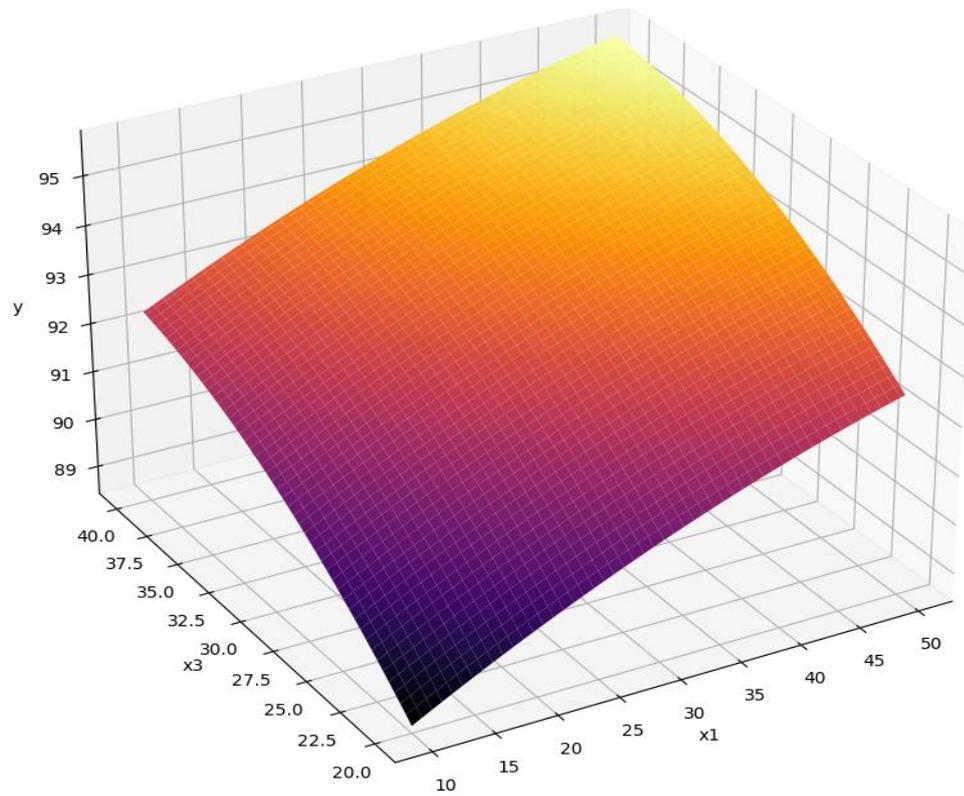


Рисунок 3.27 – Поверхность отклика  $Y$  при фиксированном значении  $x_2 = 9$

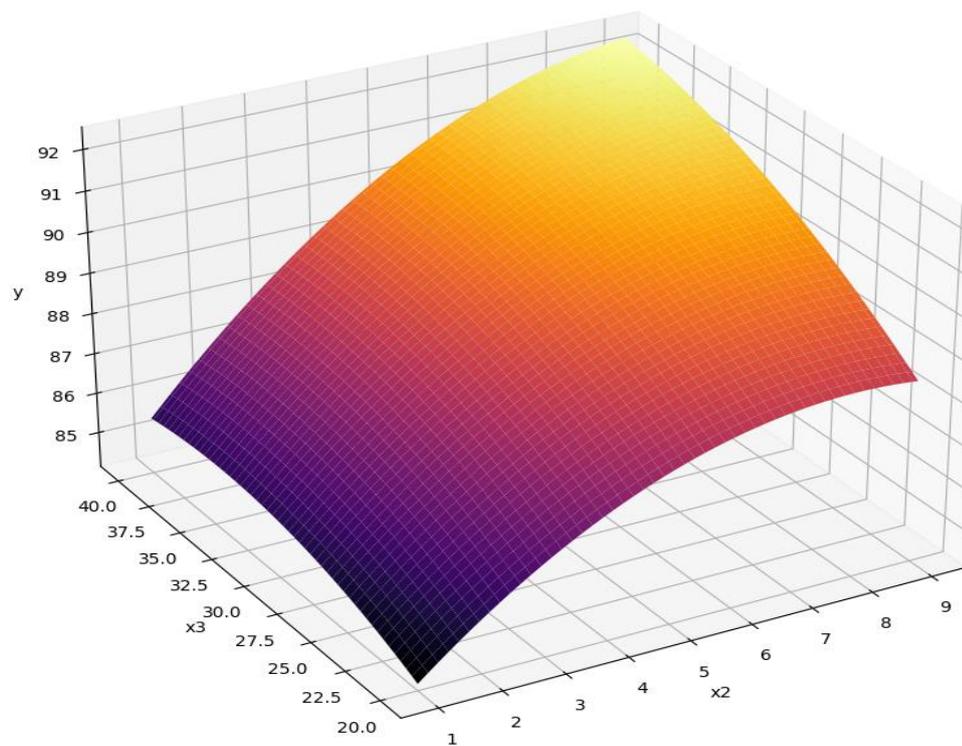


Рисунок 3.28 – Поверхность отклика  $Y$  при фиксированном значении  $x_1 = 10$

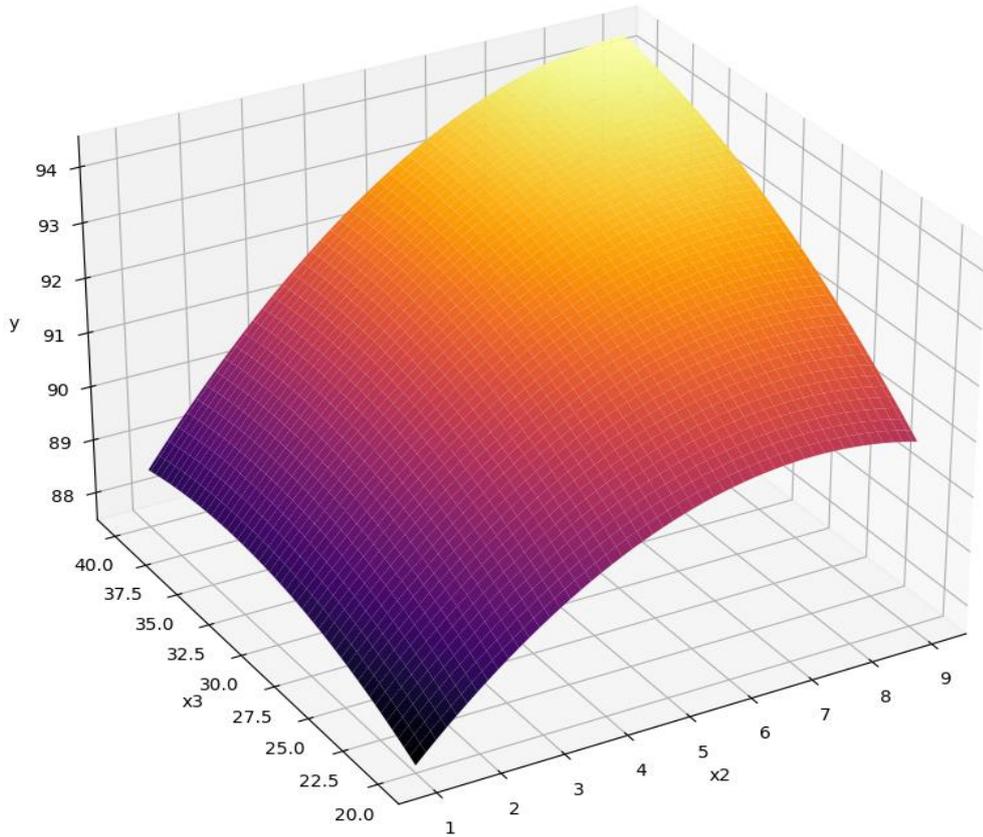


Рисунок 3.29 – Поверхность отклика  $Y$  при фиксированном значении  $x_1 = 30$

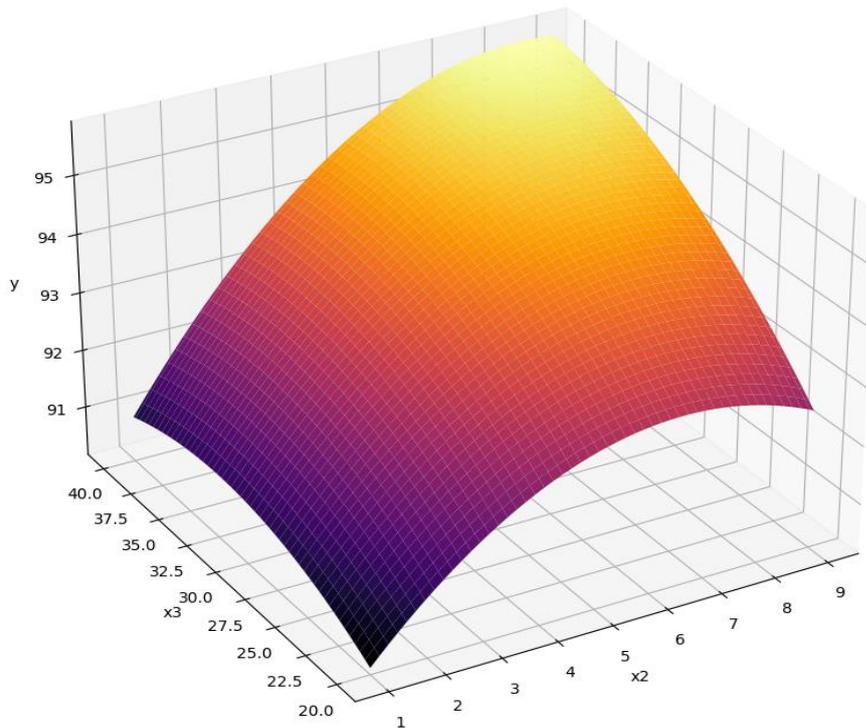


Рисунок 3.30 – Поверхность отклика  $Y$  при фиксированном значении  $x_1 = 50$

Анализируя результаты экспериментов можно сделать вывод, что максимальная эффективность очистки достигается при соблюдении следующих технологических условий: длительность контакта сорбционного материала с раствором – 40 – 50 мин, доза сорбента 7 – 9 г/дм<sup>3</sup>, температура раствора 20-30 °С. Эффективность очистки при этом составляет 96,0 %.

Однако довольно высокая эффективность очистки (92,9 %) может быть достигнута при других условиях: доза сорбента 5 г/дм<sup>3</sup>, длительность перемешивания – 30 мин, температура раствора – 30 °С. Возможны и другие варианты. Подходящие условия процесса можно выбрать из матрицы планирования эксперимента в натуральных координатах.

В результате проведенных исследований и расчетов по полученным данным в главе 3 сделаны следующие **выводы**:

1. Исследована адсорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  нативными и модифицированными слабоконцентрированными (1 – 3 %) растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$  ОСГ. Построены изотермы адсорбции и обчислены в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радускевича и Темкина. Определены уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации. Найдено, что изотермы адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  нативными и модифицированными ОСГ наиболее точно описываются моделью Фрейндлиха, ионов  $\text{Zn}^{2+}$  – моделями Фрейндлиха и Темкина в зависимости от концентрации и типа модифицирующего реагента.

2. Определено, что с повышением концентрации реагентов в модифицирующем растворе, значения максимальной сорбционной емкости исследуемых СМ увеличиваются. Найдено, что наибольшую сорбционную емкость по ионам  $\text{Cu}^{2+}$  (61,5 мг/г),  $\text{Ni}^{2+}$  (50 мг/г) и  $\text{Zn}^{2+}$  (40,1 мг/г) имеют образцы ОСГ, модифицированные 3 %-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

3. Рассчитанными термодинамическими параметрами ( $E_a$  и  $\Delta G^0$ ) процессов адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  нативными и модифицированными образцами ОСГ определено, что первоначально во всех случаях осуществляется физическая адсорбция.

4. Проведены кинетические исследования процессов адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,

$\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  нативными и модифицированными образцами ОСГ. Выявлено, что первоначально основным механизмом процессов во всех рассматриваемых случаях является смешанная диффузия. В дальнейшем методом ЭПР зафиксировано образование химических связей между функциональными группировками, входящими в состав СМ и ИТМ за счет реакции ионного обмена.

5. Физико-химическими методами показано, что обработка нативного образца ОСГ слабоконцентрированными растворами серной кислоты и гидроксида натрия приводит к увеличению кислородсодержащих группировок в модификатах СМ, увеличению общей площади поверхности, снижению кристалличности за счет гидролиза и экстракции низкомолекулярных биополимеров в модифицирующий раствор.

6. Определены оптимальные условия проведения процесса адсорбции ионов меди модифицированным 3 %-ным раствором серной кислоты ОСГ по методологии Бокса-Бенкена в сочетании с методологией поверхности отклика.

## ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТА ИЗ ОБОЛОЧЕК СТРУЧКОВ ГОРОХА ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ РАЗЛИВОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ

### 4.1 Определение сорбционных характеристик нативных оболочек стручков гороха по отношению к нефтям и маслам

Следующий этап диссертационной работы заключался в исследовании возможности использования ОСГ в качестве СМ для удаления пленок нефти и НП с водной поверхности. В качестве сорбатов использовались нефть девонского и карбонового отложений Тумутукского месторождения (Республика Татарстан), добытые НГДУ «Азнакаевскнефть» ПАО «Татнефть им. Шашина», а также индустриальное масло марки «И-20А» и моторное масло марки «М10Г<sub>2к</sub>» с показателями, приведенными в разделе 2.8 настоящей диссертации.

Первоначально определялись значения максимального нефте- и маслопоглощения ОСГ по исследуемым сорбатам в статических условиях. Методика проведения экспериментов приведена в разделе 2.7 данного диссертационного исследования.

Проведенными исследованиями определено, что значения максимального нефтепоглощения по нефтям девонского и карбонового отложений составили 16,6 и 18,5 г/г, соответственно. Значения максимального маслопоглощения по маслам И-20А и М10Г<sub>2к</sub> составили 17,4 и 14,4 г/г, соответственно. Также вычислено значение максимального водопоглощения, которое составило 20,4 г/г.

Проведено сравнение по значениям максимального нефте- и маслопоглощения ОСГ с другими целлюлозосодержащими отходами от переработки сельскохозяйственного сырья и древесной биомассы (таблица 4.1).

Как видно из данных, приведенных в таблице 4.1, ОСГ имеют большие значения максимальной нефте- и маслосорбции по сравнению с другими целлюлозосодержащими материалами, что создает хорошие перспективы их использования в качестве СМ для локализации и удаления разливов нефти и НП с водной поверхности. Однако, более высокое значение максимального водопоглощения в сравнении с показателями максимального нефте- и маслопоглощения будет способствовать тому, что при использовании ОСГ в

качестве СМ для удаления пленок УВ с водной поверхности, вода будет занимать большее количество поверхности СМ, уменьшая значение нефтепоглощения.

Таблица 4.1 – Значения максимальной нефтеемкости некоторых отходов от переработки сельскохозяйственного сырья

Сорбционный материал	Нефть		Масло, марка	Лит. источник
	карбоновая	девонская		
Оболочки стручков гороха	18,5	16,6	17,4 (И-20А) 14,4 (М10Г <sub>2к</sub> )	–
Плодовые оболочки зерен пшеницы	–	5,73	–	[134]
Плодовые оболочки зерен овса	–	3,65	–	[134]
Плодовые оболочки зерен ячменя	5,95*	4,1**	–	[73]* [131]**
Ячменная солома	12,2			[73]
Льняная костра	–	11,6	8,7 (И-20А) 10,4 (ТЭп-15В) 8,1 (М8Г <sub>2к</sub> ) 7,8 (АУ)	[136]
Опилки ясеня	4,9	4,14	–	[137]
Опилки липы	5,27	4,51	–	[138]
Сосновые иголки	7,1	6,05	5,5 (М10Г <sub>2к</sub> ) 5,0 (М-63/12Г) 3,7 (АУ)	[139]
Еловые иголки	5,4	4,9	4,0 (М10Г <sub>2к</sub> ) 4,0 (М-63/12Г) 3,1 (АУ)	[139]
Жом сахарной свеклы	–	–	2,72 (М10Г <sub>2к</sub> ) 2,3 ((М-63/12Г) 1,96 (АУ) 2,88 (ТЭп-15В)	[104]

Для проверки сформулированного выше высказывания, в дальнейшем проводились эксперименты по удалению пленок нефти и масел с водной поверхности. Для этого в чашки Петри помещалось предварительно взвешенное круглое латунное сито и наливалось 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Затем на водную поверхность приливалось 3 см<sup>3</sup> масла или нефти для имитации масляного или нефтяного загрязнения. Масса прилитой нефти или масел определялась

расчетным путем с учетом плотности нефти и НП. Учитывая тот факт, что плотность масел и нефтей меньше плотности воды и они практически нерастворимы в ней, все прилитые углеводороды находились над поверхностью водного слоя в виде пленки. Затем 1 г исследуемого образца ОСГ сплошным слоем наносился на поверхность загрязненной воды и притапливался. Через 30 минут контактирования с помощью сита исследуемый образец СМ снимался, давалось время для стечения избыточного сорбата и воды и в дальнейшем проводилось взвешивание на лабораторных весах. Аналогичные исследования проводились с 5 и 7 см<sup>3</sup> нефти на поверхности 50 см<sup>3</sup> воды в чашке Петри. Остаточное количество нефти или масел в чашке Петри определялось экстрагированием ССl<sub>4</sub>, разделением водного и углеводородного слоев и выпариванием последнего в тигле известной массы. По разнице масс между количеством прилитого углеводорода и его остаточным количеством в тигле вычислялось количество сорбированной нефти или масла СМ. В последующем вычислялось количество сорбированной воды.

Результаты проведенных экспериментов с 3 см<sup>3</sup> углеводородов на водной поверхности, а именно, суммарное количество сорбированной нефти и воды, отдельно нефтепоглощение и водопоглощение приведены в таблице 4.2. Масса прилитых УВ на водную поверхность составили: нефть девонская – 2,70 г ( $\rho = 0,900 \text{ г/см}^3$ ), нефть карбоновая – 2,74 г ( $\rho = 0,912 \text{ г/см}^3$ ), масло И20А – 2,58 г ( $\rho = 0,860 \text{ г/см}^3$ ), масло М10Г<sub>2к</sub> – 2,64 г ( $\rho = 0,880 \text{ г/см}^3$ ).

Аналогичные данные по удалению нефтей и масел, нанесенных в объеме 5 см<sup>3</sup> и 7 см<sup>3</sup> на поверхность 50 см<sup>3</sup> воды в чашке Петри приведены в таблице 1 Приложения Б диссертации.

Как следует из приведенных в таблице 4.2 данных, в большинстве случаев, как и предполагалось, наблюдается большее поглощение воды поверхностью ОСГ по сравнению с нефте- и маслопоглощением, что негативно может сказаться на ликвидации разливов УВ с водной поверхности.

Таблица 4.2 – Значения суммарного нефте(масло) и водопоглощения, нефте(масло)- и водопоглощения, степень удаления углеводородов с водной поверхности при приливании 3 см<sup>3</sup> сорбата на водную поверхность

Сорбат	Суммарное нефте(масло)- и водопоглощение, г	Водопоглощение, г	Нефте(масло) поглощение, г	Степень удаления нефти (масла), %
Нефть девонская	4,63	2,12	2,51	92,96
Нефть карбоновая	5,74	3,25	2,49	90,88
Масло И20А	4,47	2,39	2,08	80,55
Масло М10Г <sub>2к</sub>	5,56	3,28	2,28	86,67

#### 4.2 Ультразвуковая обработка оболочек стручков гороха

Для уменьшения показателя водопоглощения и увеличения сорбционных характеристик ОСГ по НП необходима модификация СМ. Для увеличения гидрофобных свойств СМ применяются различные методы, в частности, как обработка поверхности СМ гидрофобными реагентами: кремнийорганическими соединениями [140], жирными кислотами [141] и др. Одним из дешевых способов снижения водопоглощения и увеличения сорбционных характеристик по НП является обработка СМ УЗ воздействием.

Ультразвук — звуковые волны, имеющие частоту выше 20 кГц. Применение ультразвука для модификации СМ в водной среде основано на возникновении под его воздействием в жидкости различных нелинейных эффектов. К ним относится, в частности, кавитация. При кавитации микропузырьки схлопываясь вблизи поверхности твердого тела, создают область вакуума, что способствует интенсивной экстракции низкомолекулярных соединений из матрицы СМ и модификации поверхности последнего.

В частности, в работах [142, 143] показано, что УЗ обработка опилок деревьев способствует увеличению их сорбционных характеристик по нефтям и снижению водопоглощения.

В свете вышеизложенного, исследовано влияние УЗ обработки на нефте- и маслопоглощение, а так же на гидрофильность ОСГ. Для этого последние

подвергались воздействию УЗ воздействия в водной среде в течение 60 минут при частоте 22 кГц.

У полученного образца ОСГ после УЗ воздействия первоначально определялись значения максимальной нефте- и маслосемкости в статических условиях. Определено, что значения максимального нефтепоглощения по нефтям девонского и карбонового отложений для модифицированных ОСГ составили 18,3 и 19,6 г/г, соответственно, что выше такового значения максимальной нефтеемкости для нативных ОСГ на 1,7 и 1,1 г/г. Значения максимального маслопоглощения обработанных УЗ ОСГ по маслам И-20А и М10Г<sub>2к</sub> составили 18,5 и 15,8 г/г, соответственно, что несколько выше такового значения для нативного СМ – 17,4 г/г и 14,4 г/г, соответственно. Также вычислено значение максимального водопоглощения, которое составило 18,5 г/г.

Для определения влияния воздействия УЗ обработки на сорбционные характеристики ОСГ по отношению к углеводородам и воде, проводились исследования по извлечению нефтей и масел с водной поверхности. Объем добавляемых углеводородов, как указывалось ранее, составлял 3 см<sup>3</sup>, 5 см<sup>3</sup> и 7 см<sup>3</sup> на 50 см<sup>3</sup> воды в чашке Петри. Результаты экспериментов по извлечению нефтей и масел с водной поверхности в экспериментах с добавлением 3 см<sup>3</sup> углеводородов на поверхность воды приведены в таблице 4.3.

Как следует из приведенных в таблице 4.3 данных, УЗ обработка ОСГ способствует некоторому увеличению показателя нефте- или маслопоглощения и, соответственно, увеличению эффективности очистки водной поверхности от углеводородов нефти и масел. Показатели водопоглощения при использовании модифицированного СМ уменьшилось.

Аналогичные данные при использовании обработанных ОСГ в качестве СМ для удаления нефтей и масел при добавлении последних в количестве 5 см<sup>3</sup> и 7 см<sup>3</sup> приведены в таблице 1 Приложения Б диссертации. Наблюдались аналогичные зависимости – уменьшение водопоглощения и увеличение эффективности удаления углеводородов с водной поверхности при использовании модифицированных УЗ ОСГ в сравнении с нативными образцами СМ [144, 145].

Таблица 4.3 – Значения суммарного нефте(масло) и водопоглощения, нефте(масло)- и водопоглощения, степени удаления углеводородов с водной поверхности при приливании 3 см<sup>3</sup> сорбата на водную поверхность с использованием модифицированных УЗ образцов ОСГ

Сорбат	Суммарное нефте(масло) и водопоглощение, г	Водопоглощение, г	Нефте и масло поглощение, г	Степень удаления нефти (масла), %	Изменение водопоглощения, %
<b>Нефть девонского отложения</b>					
Нативные ОСГ	4,63	2,12	2,51	92,96	
Обработанные УЗ	4,85	2,18	2,67	98,89	+2,8
<b>Нефть карбонового отложения</b>					
Нативные ОСГ	5,74	3,25	2,49	90,88	
Обработанные УЗ	5,68	3,1	2,58	94,16	-4,8
<b>Масло И20А</b>					
Нативные ОСГ	4,47	2,39	2,08	80,55	
Обработанные УЗ	4,46	2,18	2,28	88,37	-8,78
<b>Масло М10Г<sub>2к</sub></b>					
Нативные ОСГ	5,56	3,28	2,28	86,67	
Обработанные УЗ	5,43	3,02	2,41	91,28	-8,61

На основании вышеприведенных данных были проведены полупромышленные испытания по удалению пленок нефти с водной поверхности на малолетнем водоисточнике в зоне действия малой нефтяной компании ООО «ТатнефтеСервис» (г. Альметьевск). В качестве объекта исследований использовалась лужа овальной формы размерами 2,0 м на 1,5 м и глубиной до 15 см. На поверхность малого водоисточника было прилито 0,5 дм<sup>3</sup> нефти карбонового отложения. Наблюдалось растекание нефти по всей поверхности воды. С целью ликвидации нефтяного загрязнения с малого водного объекта, на поверхность последнего накладывался мат из ватной оболочки размерами 1,5 м на 1,5 м, содержащий измельченные ОСГ после экстракции горячей водой. Время контактирования составило 30 минут.

После извлечения мата с СМ, визуально наблюдалось значительное уменьшение нефтяной пленки на поверхности использованного для эксперимента малого водного объекта. Проведенными анализами установлено, что остаточная концентрация нефти на водной поверхности составила 0,052 мг/дм<sup>3</sup>.

Проведенными испытаниями ОСГ в качестве СМ нефти, показана возможность использования названного сельскохозяйственного отхода для удаления разливов УВ на водной поверхности.

### 4.3 Исследование экстракта из стручков гороха в качестве ингибитора коррозии

В ходе проведения УЗ обработки ОСГ зафиксировано образование экстракта с характеристиками, приведенными в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Физико-химические показатели экстракта из оболочек стручков гороха после ультразвукового воздействия

Показатели	ЭСГ
рН	6,27
ХПК, мг О/дм <sup>3</sup>	4007
Плотность, мг/см <sup>3</sup>	1005,1
Светопропускание, %	4,0
Общая щелочность, мг·экв/дм <sup>3</sup>	1,0
Общая кислотность, мг·экв/дм <sup>3</sup>	9,6
Дзета-потенциал, мВ	-3,12
Удельная электропроводность, мкСм/см	2870
Цвет	коричневый

Как показывает анализ литературных источников, одним из путей использования экстрактов из биомассы деревьев и растений является ингибирование коррозионного воздействия на стальные конструкции. Данное обстоятельство обусловлено тем, что в составе органических соединений, входящих в состав экстрактов, содержатся различные азот- сера- и кислородсодержащие группировки, которые могут оказывать ингибирующее действие на коррозионные процессы металлических конструкций. В настоящее

время названное направление интенсивно исследуется в мировом масштабе. Выявлено, что экстракты из компонентов древесной и растительной биомассы эффективно ингибируют процессы коррозии в различных средах [146,147].

В состав ОСГ входят целлюлоза ( $45.0 \pm 2.67$  %), гемицеллюлоза ( $41.00 \pm 1.09$  %), лигнин ( $3.00 \pm 1.41$  %). Содержание фенольных соединений составляет 121.43 мг/кг, флавоноидов - 1181.16 мг/кг сухой биомассы СМ. Также в составе оболочек стручков *Pisum sativum* идентифицированы витамины, из которых наибольшее содержание имеют аскорбиновая кислота (витамин С – 281,2 мг/кг), филлохинон (витамин К – 170,4 мг/кг), пиридоксин (витамин В6 – 2,37/кг), ретинол (витамин А – 1,81 мг/кг) и тиамин (витамин В1 – 1,79 мг/кг) [83].

Наличие в составе экстрактов из ОСГ органических соединений, имеющих в своем составе азот- и кислород содержащие функциональные группировки, делает ЭСГ перспективными противокоррозионными реагентами. Для подтверждения данного предположения исследовалось ингибирование коррозионных процессов стали марки «Сталь 20», применяемой, в частности, для изготовления нефтепроводов, водопроводов и другого технологического оборудования при нефтедобыче.

Скорость коррозии и степень защиты стали определялись согласно ГОСТ 9.506-97 [148] гравиметрическим методом. В качестве металлических образцов использовались пластины прямоугольной формы размером 70x35x0,5 мм из стали марки «Сталь 20», из которой изготавливаются, в том числе, и трубопроводы в процессах добычи нефти. Для активации поверхности перед испытанием образцы пластин погружались на 1 минуту в раствор 15 %-ной соляной кислоты, затем тщательно промывались проточной и дистиллированной водой, высушивались фильтровальной бумагой. Непосредственно перед испытанием образцы взвешивались на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Образцы навешивались на подвеску, помещались в стеклянный стакан. Для создания динамических условий растворы перемешивались с помощью магнитных мешалок. Коррозионная среда - модельная пластовая вода приготовлена согласно ГОСТ 9.506-87 объемом по 130 см<sup>3</sup> следующего состава (г/дм<sup>3</sup>): CaCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O – 34,0; MgCl<sub>2</sub>·6

$\text{H}_2\text{O}$  – 17,0;  $\text{NaCl}$  – 163,0;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  – 0,14 [148].

В качестве ингибитора коррозии добавлялся экстракт из ОСГ в различных дозировках. Результаты исследований приведены в таблице 4.5. Как следует из приведенных в таблице 4.5 данных, приливание  $50 \text{ см}^3$  ЭСГ к  $1 \text{ дм}^3$  модельной пластовой воды приводит к степени защиты стали 20 от коррозионного воздействия более 98 %.

С учетом положительных испытаний экстракта из ОСГ на модельной пластовой воде, в последующем в качестве коррозионной среды использовалась реальная пластовая вода от добычи нефти девонского отложений НГДУ «Лениногорскнефть» ПАО «Татнефть» (Республика Татарстан).

Таблица 4.5 – Результаты испытаний в коррозионной среде пластин из стали марки «Сталь 20» согласно ГОСТ 9.506-87

Дозировка ЭСГ $\text{см}^3/\text{дм}^3$		Скорость коррозии, $\text{г} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{ч}^{-1}$	Степень защиты, %
Без ингибитора	-	1,797	-
Экстракт из стручков гороха	0,1	1,1319	37
	0,4	0,9055	49,6
	1	0,8698	51,6
	5	0,7043	60,8
	50	0,0246	98,6

Некоторые физико-химические параметры пластовой воды приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Физико-химические параметры пластовой воды от добычи нефти девонского отложения

Наименование показателя	Значения
Водородный показатель, ед. рН	$7,5 \pm 0,1$
Удельная электрическая проводимость, мСм/см	$48,3 \pm 4,8$
Минерализация по $\text{NaCl}$ , $\text{г}/\text{дм}^3$	$25,5 \pm 2,5$
Плотность $\rho$ , $\text{г}/\text{см}^3$	1,022
Концентрация нефтепродуктов, $\text{мг}/\text{дм}^3$	$378 \pm 56,6$
Концентрация сероводорода, $\text{мг}/\text{дм}^3$	$7,0 \pm 1,3$

Эксперименты проводились в условиях, описанных выше, согласно ГОСТ 9.506-87 [148]. Значения скорости коррозии и ингибирующего эффекта от использования ЭСГ в различных дозировках приведены в таблице 4.7. В качестве образцов сравнения также испытывались промышленные ингибирующие коррозию композиции марок «СНПХ-1004» и «ТНХС-7».

Таблица 4.7 – Результаты испытаний в коррозионной среде пластин из стали марки «Сталь 20» согласно ГОСТ 9.506-87 с использованием в качестве ингибитора коррозии ЭСГ в различных дозировках

Дозировка ингибитора, см <sup>3</sup> /дм <sup>3</sup>		Скорость коррозии, г·м <sup>2</sup> ч <sup>-1</sup>	Степень защиты, %
без ингибитора	-	1,2765	-
экстракт стручков гороха	0,1	1,0812	15,3
	0,4	0,8527	33,2
	1,0	0,7531	41,0
	5,0	0,5451	57,3
	50,0	0,1928	84,9
СНПХ-1004	1,0	0,1200	90,6
ТНХС-7	1,0	0,1825	85,7

Как следует из приведенных в таблице 4.7 данных, добавление 50 см<sup>3</sup> ЭСГ к 1 дм<sup>3</sup> пластовой воды способствует достижению степени защиты стали 20 от коррозионного воздействия около 85 %. Как следует из приведенных данных, ЭСГ несколько уступает промышленным ингибиторам коррозии по защитному действию. Тем не менее, возможно добавление ЭСГ в пластовые воды, применяемые для увеличения нефтеотдачи пластов, для снижения коррозионного воздействия на трубопроводную аппаратуру.

Таким образом, показана возможность использования экстрактов из ОСГ в качестве ингибиторов коррозии низколегированных сталей, используемых для производства трубопроводного оборудования и применяемых для перекачки

пластовых вод в нефтеносные горизонты с целью увеличения нефтеотдачи [149-151].

#### 4.4 Утилизация отработанного сорбционного материала

После извлечения ОСГ с водной поверхности с сорбированными на них водой и НП, возникает вопрос дальнейшей утилизации отработанных СМ. Учитывая дешевизну последних, ежегодность образования, доступность, наиболее рациональным способом утилизации отработанных СМ после извлечения углеводородов с водной поверхности является их сжигание с получением вторичной энергии.

С целью определения оптимальной температуры термического воздействия, отработанные ОСГ с сорбированной нефтью анализировались с помощью метода дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА). Графики ДТА и ТГА приведены на рисунках 4.1 и 4.2.

Из графических зависимостей тепловых эффектов (графики ДТА) очевидно, что сгорание органической составляющей в отработанных СМ начинается при температуре 200 °С и заканчивается при температуре несколько выше 550 °С. Так, для образца отработанного ОСГ с сорбированной девонской нефтью разложение заканчивается при 578 °С, для образца СМ с сорбированной нефтью карбонового отложения – при 569 °С.

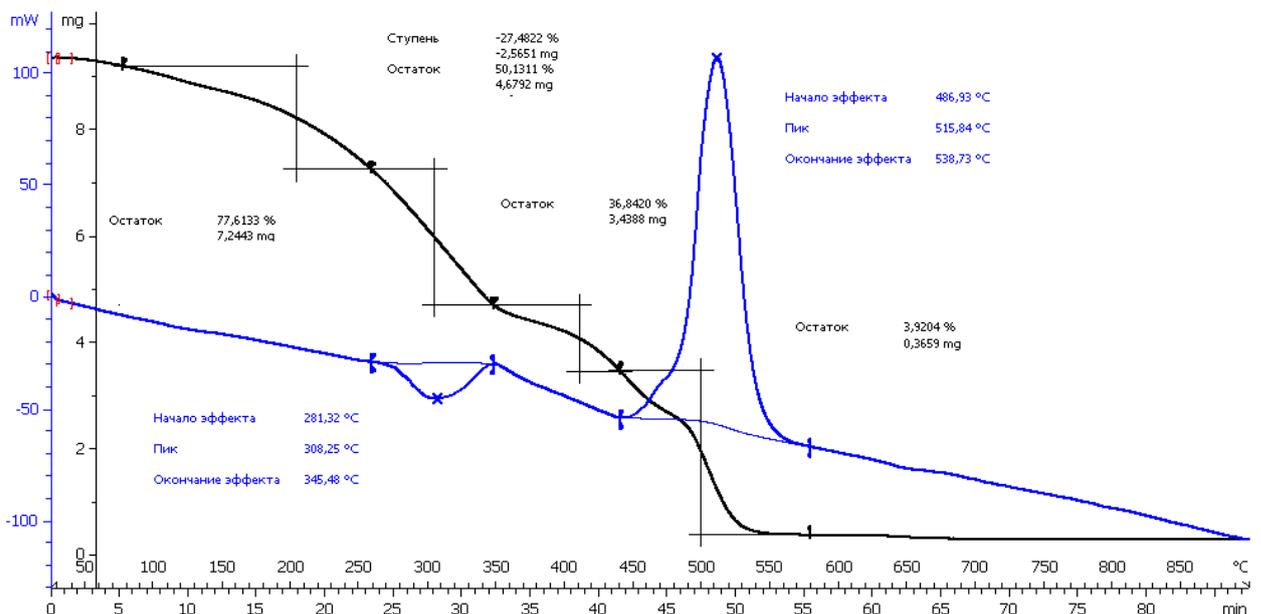


Рисунок 4.1 – Графические зависимости ДТА и ТГА для образца отработанных оболочек стручков гороха с сорбированной нефтью девонского отложения

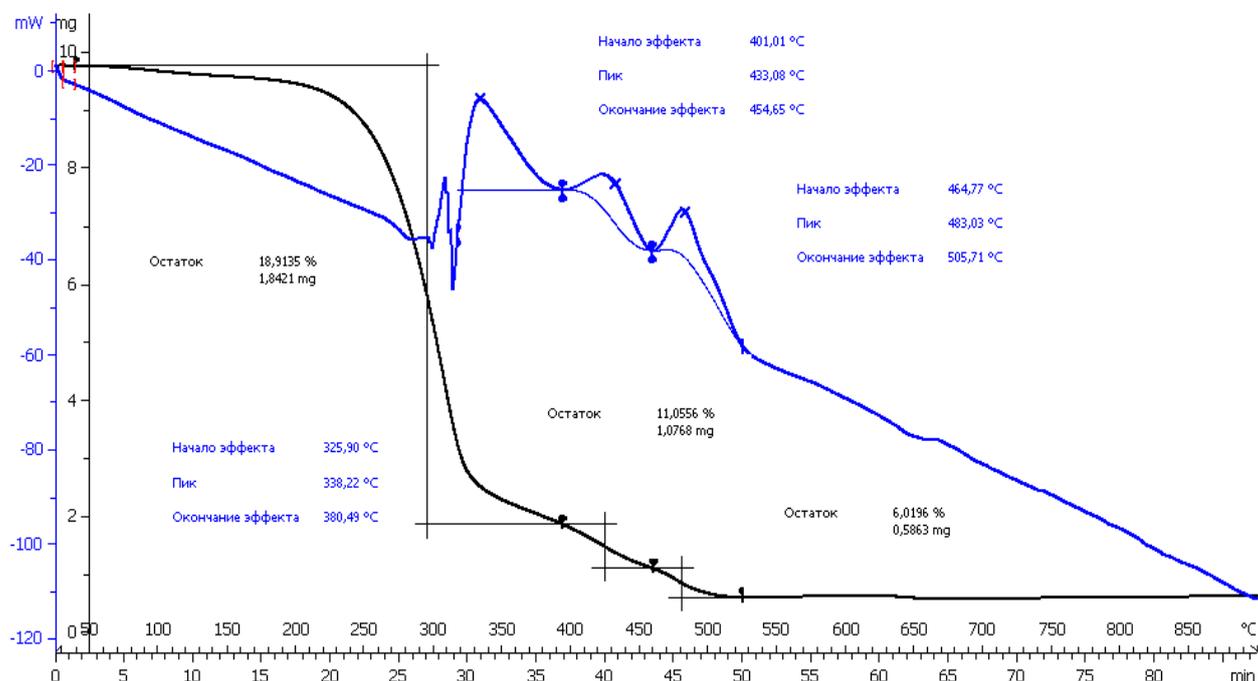


Рисунок 4.2 – Графические зависимости ДТА и ТГА для образца отработанных ОСГ с сорбированной нефтью карбонового отложения

В этой связи, отработанные СМ сжигались при температуре 600 °С и определялась их теплотворная способность. Определено, что теплота сжигания отработанных ОСГ с девонской нефтью составляет 43893 кДж/кг, с карбоновой нефтью – 37709 кДж/кг, с маслом И-20 А – 40337 кДж/моль. Полученные данные по теплоте сгорания сравнимы с таковым показателем для высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения (Республика Татарстан) – 42400 кДж/кг [152] и превышает данный показатель для углей – 18900 – 30750 кДж/моль и древесины – 10215 кДж/моль [153].

Полученную золу от сжигания отработанных СМ возможно рекомендовать в качестве удобрения для увеличения урожайности зелёной массы сельскохозяйственных растений, в том числе и *Pisum sativum*. По данным литературных источников в составе золы от сжигания органосодержащих отходов находятся CaO, K<sub>2</sub>O, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и другие ценные микроэлементы, необходимые для жизнедеятельности растений [154].

На основании вышеизложенных в главе 4 данных, сделаны следующие выводы:

- определены значения максимального нефте- и маслопоглощения нативных ОСГ по отношению к нефтям девонского и карбонового отложений, маслам марок «И-20А» и «М10Г<sub>2к</sub>»;

- проведена УЗ обработка ОСГ. Выявлено, что УЗ воздействие способствует некоторому увеличению максимальной нефтеемкости и снижению водопоглощения исследуемого СМ;

- экстракт, образующийся при УЗ воздействии испытан в качестве ингибитора коррозии на модельных и реальных пластовых водах. Определено, что в дозировке 50 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup> экстракт способствует достижению защитного ингибирующего коррозию эффекта «Стали 20» – 85 %.

- определены значения теплотворной способности насыщенных нефтью и маслами отработанных ОСГ. Предложен способ утилизации отработанных СМ сжиганием и использованием образующейся золы в качестве удобрения для выращивания сельскохозяйственных культур.

## ГЛАВА 5. ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ОБОЛОЧКАМИ СТРУЧКОВ ГОРОХА И ЛИКВИДАЦИИ РАЗЛИВОВ УГЛЕВОДОРОДОВ С ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

### 5.1. Получение сорбента на основе оболочек стручков гороха для удаления ионов металлов из сточных вод

На основании проведенных в главе 3 исследований выявлено, что для удаления ИТМ наилучшие сорбционные характеристики достигаются образцами ОСГ, модифицированными 3 %-ным раствором серной кислоты.

Технология получения сорбента для доочистки СВ от ионов металлов концентрацией менее 100 мг/дм<sup>3</sup>:

- 1) измельчение (до 2 мм);
- 2) модификация (обработка 3%-ным раствором серной кислоты в соотношении ОСГ:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1:50);
- 3) температура 15±5 °С;
- 4) время 5 ч;
- 5) промывание водой до pH 6-8;
- 6) сушка при температуре 100±5 °С.

В этой связи, на рисунке 5.1 приведена принципиальная технологическая схема изготовления СМ, модифицированного слабоконцентрированным раствором серной кислоты.

ОСГ, которые образуются на перерабатывающем предприятии (поз. 1), из мест складирования направляются в шнековую сушилку (поз. 2), в которой происходит сушка СМ с помощью нагретого до 105 ± 5 °С воздуха. Высушенные ОСГ из сушилки направляются на дробилку (поз. 3), в которой осуществляется измельчение до размеров менее 2 мм. Измельченный материал подается в реактор (позиция 4) вместе с 3 %-ным раствором серной кислоты, где происходит их перемешивание в течение пяти часов. По окончании перемешивания сорбент промывается в том же реакторе технической водой до достижения значений pH = 6,5 – 7,5. После промывки обработанный сорбент отправляется на ленточный

пресс-фильтр (поз. 5), где происходит отделение сорбента от жидкой части. Фильтрат возвращается обратно в емкость для приготовления рабочего раствора серной кислоты. Отжатый сорбент направляется в шнековую сушилку (поз. 6), после чего отправляется на склад (поз. 7) для дальнейшего использования.

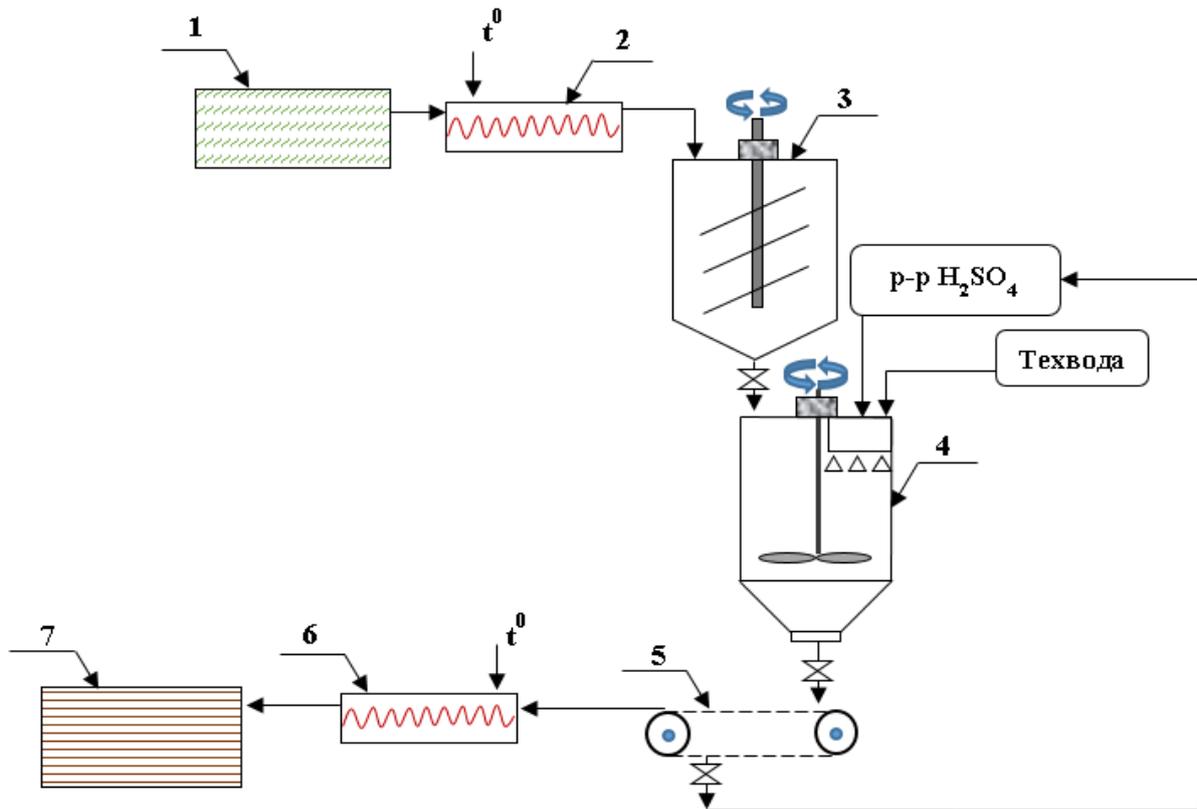


Рисунок 5.1 – Принципиальная схема предлагаемой технологии изготовления модифицированных оболочек стручков гороха: 1 – отстойник; 2 – шнековая сушилка; 3 – дробилка; 4 – реактор; 5 – ленточный пресс-фильтр; 6 – шнековая сушилка; 7 – склад

## 5.2 Технические характеристики предлагаемого оборудования.

### 5.2.1 Дробилка для измельчения сорбента

В дробилке используется электродвигатель мощностью 5,5 кВт, работающий от сети 380 вольт. Расположение ножей позволяет с легкостью справляться с любым видом пластика до 2 миллиметров. Ножи изготовлены из нержавеющей стали AISI 304. Система в рабочей камере состоит из четырех толстых, острых двух-лезвийных ножей, совмещенных с двумя закрученными крыльями и ситовой

поверхностью. Во время работы машины спиральные лезвия блокируют материал, предотвращая его обратный подъем, и медленно опускают материал вниз, не создавая при этом большой нагрузки на машину. Ингредиенты будут измельчены, затем пропущены через установленные внизу отверстия сита, готовый продукт будет иметь одинаковый размер. Технические характеристики дробилки представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Технические характеристики дробилки для измельчения сорбента

Стандартная комплектация	Тип материала	Значение	Ед. измерения
Двигатель	-	5,5	кВт
Скорость	-	2900	об/мин
Производительность	-	300-500	кг/час
Толщина получаемой стружки	-	0,1-3	мм
Корпус:	X18H10T	-	-
- объем корпуса	-	0,3	м <sup>3</sup>
- диаметр корпуса	-	0,6	м
- высота корпуса	-	1,0	м
- толщина стенки корпуса	-	5	мм
Диаметр лезвия фрезы	AISI 304	300	мм
Вал:	X18H10T	-	-
- длина вала	-	0,6	м
- диаметр вала	-	20	мм

### 5.2.2 Ленточный пресс-фильтр

В данном исследовании для удаления воды из адсорбирующего материала применяется ленточный фильтр-пресс. Сорбционный материал сначала подаётся в верхнюю часть фильтра, где попадает на устройство предварительного обезвоживания – гравитационный стол, представляющий собой отдельную ленту, или непосредственно на верхнюю ленту фильтра – с приёмным лотком и ворошителями материалов. На этой стадии фильтрации избыток жидкости отделяется от материала, который после обезвоживания распределяется по конвейерной ленте. Технические характеристики ленточного фильтр-пресса представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Технические характеристики ленточных фильтр-прессов

Стандартная комплектация	Тип материала	Значение	Ед. измерения
Ширина ленты	Полипропилен (ПП)	1000	мм
Скорость движения ленты	-	2-10	м/мин
Производительность	-	5-10	м <sup>3</sup> /ч
Мощность привода	-	2,7	кВт
Установленная мощность компрессора	-	3,0	кВт
Расход воды	-	60-80	л/мин
Габаритные размеры	-	5250x1950x2650	мм
Давление воздуха в пневмосистеме	-	0,6-0,7	МПа
Влажность адсорбирующего материала на выходе	-	85-90	%

### 5.2.3 Реактор с механической мешалкой

Обычно аппарат для перемешивания представляет собой вертикальный сосуд с мешалкой, ось вращения которой совпадает с осью устройства. Основными узлами такого аппарата являются корпус, привод и вал с мешалкой. В зависимости от условий проведения конкретного процесса объем аппарата может составлять от нескольких м<sup>3</sup> до нескольких тысяч кубических метров.

По скорости вращения мешалки условно подразделяют на две группы: тихоходные (якорные, рамные и т.д, у которых окружная скорость концов лопастей примерно 1 м/с) и быстроходные (пропеллерные, турбинные и т.д, у которых окружная скорость порядка 10 м/с).

Конструкция смесителя рассчитывается исходя из технических параметров рабочей среды (вязкость, плотность, рабочая температура и т.д), назначения оборудования, с учетом требований РД 26-01-90-85 «Механические перемешивающие устройства. Метод расчета» и ОСТ 26-01-1245-83 «Мешалки. Типы, параметры, конструкция, основные размеры и технические требования». Технические характеристики реактора с механическим перемешивающим устройством представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Технические характеристики реактора с механическим перемешивающим устройством

Стандартная комплектация	Тип материала	Значение	Ед. измерения
Корпус:	AISI 304	-	-
- объем корпуса	-	6,3	м <sup>3</sup>
- диаметр корпуса	-	1,7	м
- высота корпуса	-	2,5	м
- толщина стенки корпуса	-	7,5	мм
Мощность электродвигателя	-	13	кВт
Мешалка:	AISI 304	-	-
- диаметр мешалки	-	800	мм
- расстояние между двумя мешалками	-	1100	мм
Вал:	X18H10T	-	-
- длина вала	-	2,0	м
- диаметр вала	-	40	мм

#### 5.2.4 Сушильное оборудование

Для выбора оптимального типа сушильного аппарата рекомендуется пользоваться руководящим нормативным материалом РД РТМ 26-01-131-81 «Аппараты сушильные. Методика выбора типа сушилки». В основу выбора положен комплексный анализ свойств продукта как объекта сушки, масштаб производства и технико-экономические характеристики оборудования, входящего в состав сушилки или установки.

Сушилка предназначена для сушки сыпучих продуктов (древесной массы и других дисперсных продуктов химической, деревообрабатывающей и других отраслей промышленности) с контактным подводом тепла. В цилиндрическом корпусе сушилки установлен ротор, выполненный в виде теплообменной трубки. Технологические параметры сушилки приведены в таблице 5.4.

Для схемы, приведенной на рисунке 5.1 произведен расчет полной себестоимости сорбента из ОСГ (приложение В) для удаления ионов металлов из водных сред. Для расчетов выбраны свободные рыночные цены технологического оборудования, учтены затраты на транспортировку, заготовительные расходы, на

монтаж и утилизацию ОСГ. В таблице 5.5 приведена полная себестоимость СМ из ОСГ для удаления ионам металлов.

Таблица 5.4 – Технические характеристики сушильного оборудования

Стандартная комплектация	Тип материала	Значение	Ед. измерения
Расчетная производительность	-	0,3-1,0	т/ч
Объем сушилки	-	12	м <sup>3</sup>
Рабочий диапазон температур	-	10 до 300	°С
Площадь поверхности теплообмена	-	87,5	м <sup>2</sup>
Частота вращения барабана	-	5 ÷ 10	об/мин
Частота вращения ротора	-	0,058-0,258	с <sup>-1</sup>
Мощность электродвигателя	-	4	кВт

Таблица 5.5 – Расчет полной себестоимости СМ из ОСГ для удаления ИТМ

Калькуляция себестоимости продукции	Сумма на 1 т, руб.
Материальные затраты, руб.	119 938,51
Электроэнергия, руб.	551,00
Заработная плата рабочих, руб.	351,09
Амортизационные отчисления, руб.	83 985,49
Налоги с фонда оплаты труда (34 % от заработной платы), руб.	119,37
Расходы на обслуживание и ремонт оборудования (1 % от стоимости оборудования), руб.	74,32
Лабораторные расходы (50 % от заработной платы), руб.	175,54
Расходы на охрану труда (15 % от заработной платы), руб.	52,66
Полная себестоимость, руб.	205 247,98

Для схемы, приведенной на рисунке 5.1, произведен расчет полной себестоимости сорбента из ОСГ (Приложение В) для удаления ионов металлов из водных сред. Для расчетов выбраны свободные рыночные цены технологического оборудования, учтены затраты на транспортировку, заготовительные расходы, на монтаж и утилизацию ОСГ. В таблице 5.5 приведена полная себестоимость СМ из ОСГ для удаления ионов металлов.

### 5.3 Использование оболочек стручков гороха для доочистки сточных вод гальванического производства

Как показали вышеприведенные результаты, использование экстрактов из ОСГ имеет такие недостатки, как довольно долгое время образования и седиментации мелкодисперсного осадка, что зачастую неприемлемо в условиях реально действующих производств. Кроме того, вызывает затруднение фильтрация образующего осадка ввиду забивания пор фильтрующего элемента. В случае невысоких концентраций ИТМ в СВ данный метод невозможно использовать ввиду малого объема образующегося осадка и названных выше недостатков.

Исследовалась возможность очистки реальных СВ ООО «Гальванические покрытия», (г. Чистополь, Республика Татарстан). Предприятие, как следует из его названия, специализируется на оказании услуг по нанесению гальванических покрытий на различные детали по заказам сторонних организаций. В результате производственной деятельности на ООО «Гальванические покрытия» образуются гальваностоки, содержащие ИТМ, состав которых непостоянен и зависит от вида наносимого антикоррозионного покрытия.

Образующиеся СВ гальванического производства подвергаются локальной очистке на предприятии. Технологическая схема очистки гальванических СВ указанного предприятия приведена на рисунке 5.2. Технология очистки гальваностоков на ООО «Гальванические покрытия» заключается в подаче насосами (поз. 6) для смешения СВ из различных гальванических ванн (поз. 1) в смеситель (поз. 2). После смесителя 2 смешанный сток направляется в реактор (поз. 3), в который из приготовительной емкости (поз. 4) с помощью дозатора (поз. 5) добавляется 10 %-ная суспензия раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – так называемой «пушонки» для доведения рН смесевоего стока до значения  $\text{pH} > 7$ . Для лучшего контакта частиц пушонки и ИТМ, суспензия в реакторе перемешивается. По окончании перемешивания осевший осадок со дна реакционного аппарата удаляется, а в дальнейшем направляется на фильтр-пресс (поз. 7) для обезвоживания. Сухой осадок направляется в накопительный бункер (поз. 8), откуда по мере накопления

передается сторонним предприятиям для размещения на полигоне твердых промышленных отходов (поз. 9). Освобожденная от частиц суспензии СВ подается насосом в реактор-нейтрализатор (поз. 10), в который дозатором (поз. 11) из емкости (поз. 12) добавляется раствор  $H_2SO_4$  для достижения очищенной жидкости  $pH \sim 7$ . Нейтрализованная СВ направляется в заводской коллектор, где смешивается с бытовыми СВ, а затем – в городской коллектор, по которому направляется на дальнейшую очистку на городские очистные сооружения г. Чистополь.

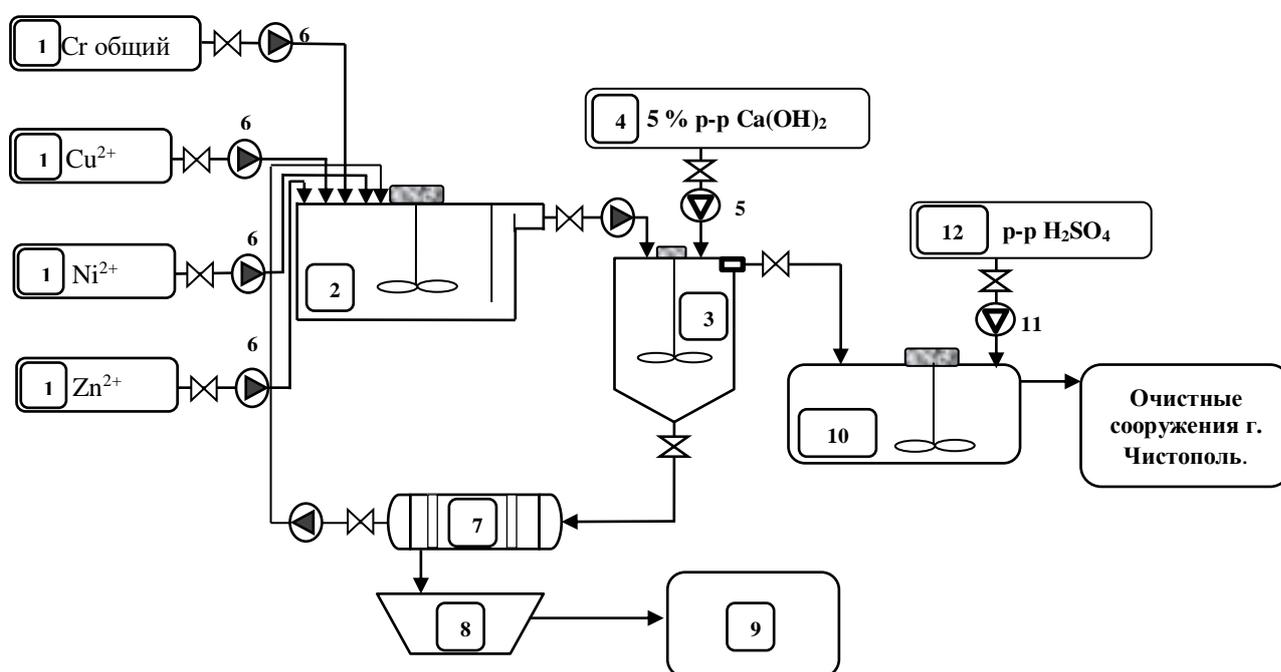


Рисунок 5.2 – Схема существующей технологии очистки воды ООО «Гальванические покрытия»: 1 – различные гальванические ванны; 2 – смеситель; 3 – реактор; 4 – приготовительная емкость 5 % р-р  $Ca(OH)_2$ ; 5, 11 – дозатор; 6 – насос; 7 – пресс-фильтр; 8 – накопительный бункер; 9 – Полигон ТПО; 10 – реактор-нейтрализатор; 12 – приготовительная емкость р-р  $H_2SO_4$

Для проведения исследований ООО «Гальванические покрытия» была предоставлена сточная жидкость, показатели которой приведены в табл. 5.6.

Анализ СВ, приведенный в таблице 5.6, свидетельствует о том, что для исследований предоставлен образец сточной жидкости после проведения щелочной обработки до нейтрализации и сброса СВ в заводской коллектор. Об этом обстоятельстве свидетельствуют значение  $pH = 7,91$  и весьма невысокие

значения содержания ионов  $\text{Cr}_{\text{общ}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ .

Таблица 5.6 – Показатели сточной жидкости ООО «Гальванические покрытия»

№	Показатель	Содержание	ПДК, мг/дм <sup>3</sup>
1	Удельная электропроводность (УЭП), мкСм/см	1730	–
2	Общ. минерализация, мг/дм <sup>3</sup>	1662	–
3	pH, ед. pH	7,91	6-9
4	Цветность, град.	239	–
5	Мутность, ЕФМ	52,5	300
6	Щелочность, мг-экв/дм <sup>3</sup>	7,6	–
7	Жесткость, мг-экв/дм <sup>3</sup>	4,9	–
8	Содержание, мг/дм <sup>3</sup> :		
	гидрокарбонат-ионов,	515	–
	ионов $\text{Ca}^{2+}$	71,6	–
	ионов $\text{Mg}^{2+}$ ,	18,2	–
	$\text{Cr}_{\text{общ}}$ ,	3,87	0,5
	ионов $\text{Cu}^{2+}$	2,05	1,0
	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	3,54	5,0
	ионов $\text{Ni}^{2+}$	0,580	0,25
	ионов $\text{Zn}^{2+}$	3,60	1,0

Тем не менее, как следует из данных, приведенных в таблице 5.6, значения содержания хрома общего, ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  превышают значения ПДК для сброса СВ в систему централизованной канализации на 674 %, 105 %, 132 % и 260 %, соответственно. Для доочистки предоставленных гальваностокков поставлен ряд экспериментов, которые заключались в обработке гальванических СВ нативными и модифицированными 3 %-ным раствором серной кислоты ОСГ в дозировках 5, 10 и 20 г/дм<sup>3</sup>. Время контактирования названных СМ со сточной жидкостью составило 60 минут. По окончании времени взаимодействия ОСГ отфильтровывались, а фильтрат анализировался на содержание ИТМ в очищенной жидкости. Полученные данные по остаточному содержанию ИТМ приведены в таблице 5.7.

Как следует из приведенных в таблице 5.7 данных, дозировки 20 г/дм<sup>3</sup> нативных и модифицированных ОСГ способствуют достижению по всем ИТМ нормативных значений для сброса доочищенных гальваностокков в общезаводской коллектор.

Таблица 5.7 – Значения остаточной концентрации ИТМ после доочистки гальваностоков ООО «Гальванические покрытия» нативными и модифицированными ОСГ

Образец ОСГ и дозировка СМ	Остаточная концентрация ИТМ, мг/дм <sup>3</sup>				
	Cr <sub>общ</sub>	Fe <sub>общ</sub>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sub>2+</sub>	Zn <sup>2+</sup>
Начальная концентрация ИТМ	3,87	3,54	2,05	0,580	3,6
Нативный 5 г/дм <sup>3</sup>	0,357	2,025	1,088	0,318	1,600
Нативный 10 г/дм <sup>3</sup>	0,312	0,520	1,074	0,186	0,511
Нативный 20 г/дм <sup>3</sup>	0,211	0,423	0,773	0,116	0,175
Модифицированный 5 г/дм <sup>3</sup>	0,350	1,844	1,095	0,148	1,504
Модифицированный 10 г/дм <sup>3</sup>	0,314	0,611	1,071	0,119	0,517
Модифицированный 20 г/дм <sup>3</sup>	0,229	0,429	0,768	0,075	0,162
ПДК, мг/дм <sup>3</sup>	0,5	5,0	1,0	0,25	1,0

Таким образом, показана возможность использования нативных и модифицированных 3 %-ными растворами серной кислоты ОСГ в качестве СМ для удаления различных ИТМ и доочистки гальванических СВ от последних с доведением до норм ПДК.

На основании проведенных исследований, предложена модернизированная схема локальных очистных сооружений ООО «Гальванические покрытия» (рис. 5.3).

В предлагаемой технологической схеме после нейтрализатора устанавливается адсорбер, содержащий, в данном случае, нативные или модифицированные ОСГ для доведения показателей остаточного содержания ИТМ до нормативных показателей (рис. 5.3). После насыщения СМ его суспензия с отработанными СМ направляется на обезвоживание на ленточном фильтре. Жидкая фаза после обезвоживания направляется обратно в нейтрализатор, а отработанный СМ – вначале в накопительную емкость 8, а далее на полигон ТПО (рисунок 5.3).

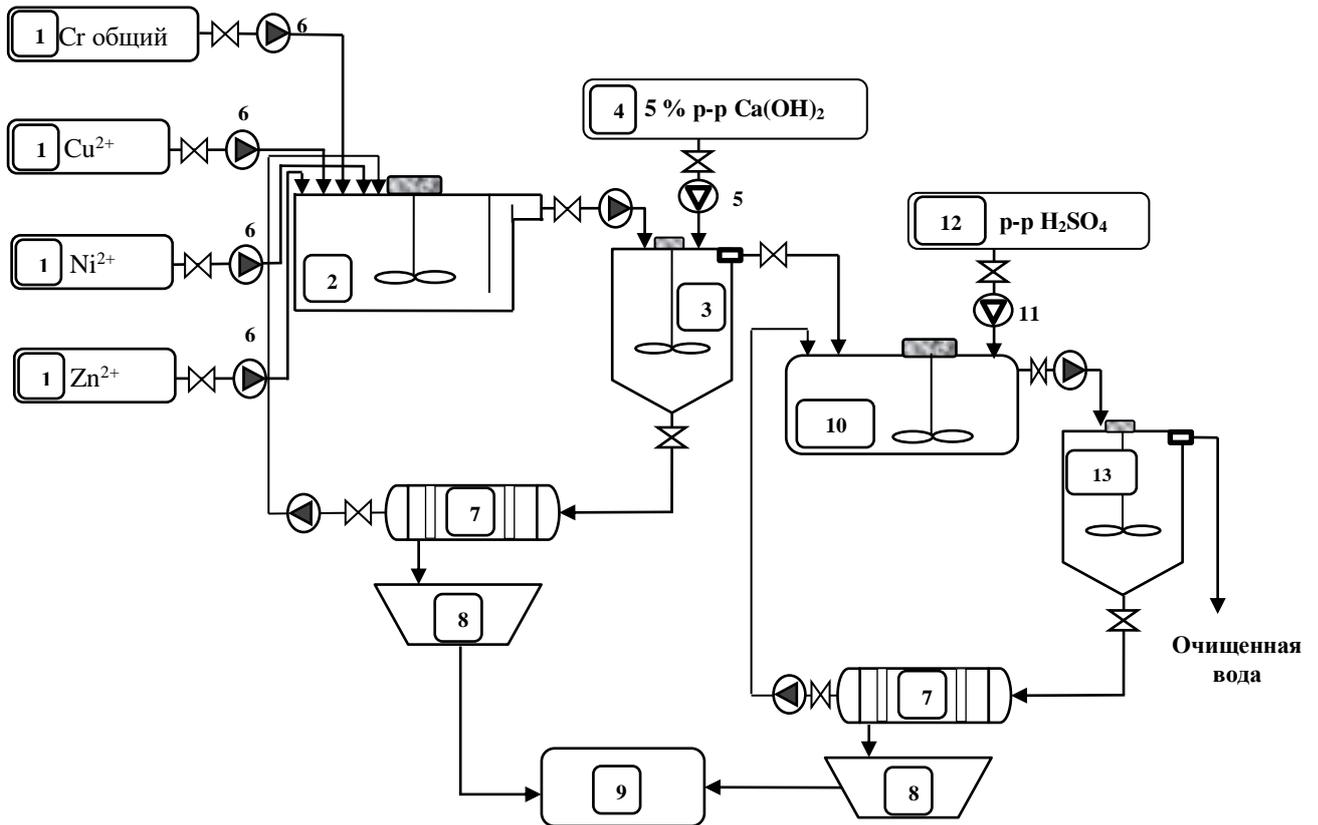


Рисунок 5.3 – Схема предлагаемой технологии очистки воды ООО «Гальванические покрытия»: 1 – различные гальванические ванны; 2 – смеситель; 3 – реактор; 4 – приготовительная емкость 5 % р-р  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; 5,11 – дозатор; 6 – насос; 7 – пресс-фильтр; 8 – накопительный бункер; 9 – Полигон ТПО; 10 – реактор-нейтрализатор; 12 – приготовительная емкость р-ра  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 13 – реактор с адсорбентом

#### 5.4 Получение и применение сорбционных материалов на основе оболочек стручков гороха для ликвидации разливов нефтепродуктов

На основании проведенных экспериментальных данных определены основные технические критерии, необходимые для получения сорбционных материалов из ОСГ УЗ обработкой для ликвидации разливов нефтепродуктов с поверхности воды:

- измельчение (до 2 мм);
- модификация (обработка УЗ при частоте 22 кГц в соотношении ОСГ:вода = 1:10, температура  $15 \pm 2$  °С, продолжительность 60 мин),
- отстаивание;
- фильтрование;
- сушка при температуре  $100 \pm 5$  °С;
- формовка в маты.

На основании вышеизложенного, предложена технологическая схема использования ОСГ в качестве СМ для локализации и удаления разливов нефти на водной поверхности и утилизации ОСГ (рисунок 5.4).

Оболочки стручков гороха, которые образуются на перерабатывающем предприятии (поз. 1), из мест складирования направляются в шнековую сушилку (поз. 2), в которой происходит сушка сорбционного материала с помощью нагретого до 120 °С воздуха. Высушенные оболочки стручков гороха из сушилки направляются на дробилку (поз. 3), в которой осуществляется измельчение до размеров менее 2 мм. Измельченный материал поступает в ультразвуковой реактор (поз. 4), где происходит обработка измельченного сырья в водной среде с гидромодулем 1:10 при комнатной температуре в течение 5 часов. По окончании ультразвукового воздействия, суспензия из реактора (поз. 4) перекачивается в отстойник (поз. 5), где разделяется на жидкую часть (экстракт) и уплотненный осадок. Последний направляется на ленточный пресс-фильтр (поз. 6) для осушения. Обезвоженные измельченные ОСГ направляются на сушку в сушилку (поз. 7), откуда впоследствии поступают в цех формирования матов или бонов (поз. 8), применяемых для ликвидации разливов нефти и НП с водной поверхности. Использованные маты или боны с сорбированными НП после использования сжигаются в печи (поз. 9). Образующиеся газы подвергаются очистке на газоочистных сооружениях (поз. 12). Зола после сжигания вывозится на полигон твердых промышленных отходов (поз. 10) на захоронение. Образованный в процессе УЗ воздействия экстракт используется в составе ингибирующей коррозию композиции на предприятиях по добыче нефти (поз. 11) и закачивается в нефтесодержащие пласты с регенерированными пластовыми водами. Последние образуются в отстойнике (поз. 13) после разделения нефти и воды. Пластовые воды подаются в сборник (поз. 14), в который также направляется экстракт из ОСГ, полученный в результате разделения в отстойнике (поз. 5). Пластовые воды, содержащие экстракт из ОСГ, закачиваются в пласт для вытеснения нефти.

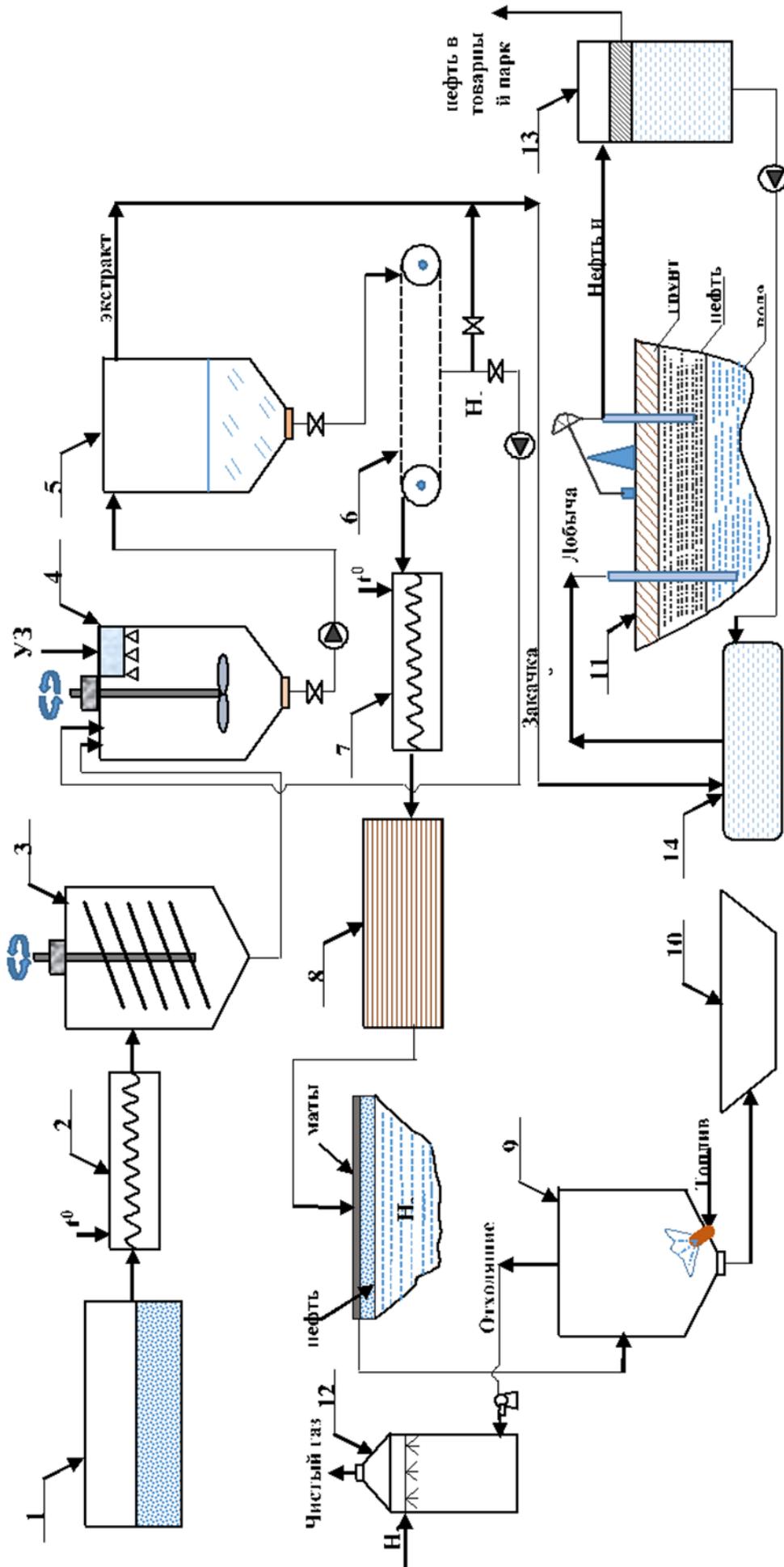


Рисунок 5.4 – Принципиальная схема предлагаемой технологии использования оболочек стручков гороха для удаления разливов нефти и использования экстрактов в качестве ингибиторов коррозии: 1,5,13 – отстойник; 2,7 – шнековая сушилка; 3 – дробилка; 4 – УЗ-реактор; 6 – ленточный пресс-фильтр; 8 - формование матов или бонов, 9 – печь для сжигания; 10 – полигон ТПО; 11 – предприятие по добыче нефти; 12 – скруббер; 14 – сборник пластовой ВОДЫ

Для схемы, приведенной на рисунке 5.4 произведен расчет полной себестоимости сорбента из ОСГ (Приложение Г) для удаления нефтепродуктов из водных сред. Для расчетов выбраны свободные рыночные цены технологического оборудования, учтены затраты на транспортировку, заготовительные расходы, на онтаж и утилизацию ОСГ. В таблице 5.8 приведена полная себестоимость СМ из ОСГ для нефтепродуктов.

Таблица 5.8 – Калькуляция себестоимости СМ из ОСГ для ликвидации разливов НП

<b>Калькуляция себестоимости продукции</b>	<b>Сумма на 1 т, руб.</b>
Материальные затраты, руб.	53 580,44
Электроэнергия, руб.	474,75
Заработная плата рабочих, руб.	614,40
Амортизационные отчисления, руб.	149 145,76
Налоги с фонда оплаты труда (34 % от заработной платы), руб.	208,90
Расходы на обслуживание и ремонт оборудования (1 % от стоимости оборудования), руб.	65,99
Лабораторные расходы (50 % от заработной платы), руб.	307,20
Расходы на охрану труда (15 % от заработной платы), руб.	92,16
<b>Полная себестоимость, руб.</b>	<b>204 489,60</b>

Сравнение оптовой отпускной цены изделий из ОСГ (таблица 5.9) показало экономическую эффективность их использования в качестве сорбентов, так как их стоимость сравнима с аналогами, представленными на рынке.

Таблица 5.9 – сравнение оптовой отпускной цены сорбентов, полученных из ОСГ

<b>Торговое название СМ</b>	<b>Основа</b>	<b>Цена, руб/кг</b>
«Лессорб»	Сфагновый мох и торф верховых болот	169,00
Spill-Sorb	Канадский сфагновый торфяный мох	576,00
«Гумопром»	Низинный торф	490,00
«Целлесорб»	Композитные материалы, изготовленных из отходов АПК	470,00
«Акант-Мезо»	Карбонизированный уголь	300,00
«Пит-сорб»	Торф	300,00
«Элькосорб»	С/х отходы и орг.природные вещества	400,00
Кислотомодифицированные ОСГ	ОСГ + 3%-ный р-р H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	205,25
ОСГ, обработанные УЗ	ОСГ + УЗ (22 кГц)	204,25

По результатам проведенных исследований сделаны следующие выводы:

- дано технико-экономическое обоснование переработки ОСГ в сорбенты для удаления ионов металлов из сточных вод и нефтепродуктов при ликвидации разливов. Установлено, что полная себестоимость сорбционных материалов на основе ОСГ для удаления ионов металлов из водных сред составит 205,25 руб/кг, нефтепродуктов – 204,5 руб/кг. В качестве метода утилизации отработанных сорбентов предлагается сжигание при температуре выше 600 °С с последующим размещением золы на полигонах твердых промышленных отходов.

- проведена доочистка гальванических СВ ООО «Гальванические покрытия» от ИТМ нативными и модифицированными ОСГ. Предложена усовершенствованная принципиальная технологическая схема очистки гальваностокков с включением сорбционной очистки для доведения конечной концентрации ИТМ до нормативных значений.

- предложена технологическая схема получения СМ из модифицированных УЗ ОСГ и их использования для удаления разливов углеводородов с водной поверхности, а экстрактов – в качестве ингибитора коррозии от воздействия пластовых вод на стальное оборудование, применяемое в нефтедобыче.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены сорбционные характеристики сорбентов, полученных из ОСГ методом химической обработки: насыпная плотность, зольность, влажность, максимальная сорбционная емкость (мг/г) по отношению к ионам меди – 61,5, никеля – 50,0, цинка – 40,1. Подобраны технические параметры переработки ОСГ методом химической обработки в сорбенты: 3 %-ный раствор серной кислоты и ОСГ в соотношении 50:1, температура  $15 \pm 5$  °С, продолжительность 5 ч.

2. Рассчитанными термодинамическими параметрами ( $E_a$  и  $\Delta G_o$ ) процессов адсорбции ионов металлов нативными и обработанными образцами ОСГ. Определено, что первоначально во всех случаях осуществляется физическая адсорбция. Выявлено, что преобладающим механизмом процесса является смешанная диффузия.

3. Методом многофакторного планирования эксперимента исследовано влияние температуры, дозировки сорбента и длительности контактирования с сорбатом на эффективность очистки вод от ионов металлов.

4. Определена максимальная нефтеемкость сорбентов. По нефти карбонного отложения максимальная емкость составила 5,68 г/г, девонского 4,85 г/г, по маслу – 5,43 г/г для сорбентов, полученных из ОСГ методом физической обработки. Подобраны технические параметры переработки ОСГ: обработка УЗ при частоте 22 кГц, в соотношении ОСГ:вода = 1:10, температура  $15 \pm 2^0$  С, продолжительность 5 ч.

5. Разработана технологическая схема переработки ОСГ в сорбенты для удаления ионов металлов из сточных вод и нефтепродуктов при ликвидации разливов. В качестве метода утилизации отработанных сорбентов предлагается сжигание при температуре выше 600 °С с последующим размещением золы на полигонах твердых коммунальных отходов. Дано обоснование экономической целесообразности его внедрения в производство.

Перспективы дальнейшей разработки темы состоят в исследовании и внедрении полученного сорбционного материала на основе модифицированных оболочек стручков гороха в технологиях очистки сточных и природных вод от различных загрязняющих веществ органического и неорганического происхождения.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

БЭТ – Брунауэр, Эммет и Тейлор;

ЖСС – жом сахарной свеклы;

ИАИ – избыточный активный ил;

ИТМ – ионы тяжелых металлов;

НП – нефтепродукты;

ОСГ – оболочки стручков гороха;

ПМС – природные минеральные соединения;

ПОЗК – плодовые оболочки зерновых культур;

ПОЗО – плодовые оболочки зерен овса;

ПОЗП – плодовые оболочки зерен пшеницы;

ПОЗЯ – плодовые оболочки зерен ячменя;

СВ – сточные воды;

СМ – сорбционный материал;

ТМ – тяжелые металлы;

УВ – углеводороды;

УЗ – ультразвук;

УЭП – удельная электропроводность;

ФАО – продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН (Food and agriculture organization, FAO);

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Житин, Ю.И. Приемы использования отходов производства в агроэкосистемах Центрального Черноземья: монография / Ю.И. Житин, Н.В. Стекольников. – Воронеж: ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ, 2015. – 218 с.
2. Tassoni, A. State-of-the-art production chains for peas, beans and chickpeas – valorization of agro-industrial residues and applications of derived extracts / A. Tassoni, T. Tedeschi, C. Zurlini et al. // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25. – No 6. – Article 1383. – P. 1-21.
3. Шабьшев, Н.В. Современное состояние производства гороха в сельском хозяйстве / Н.В. Шабьшев, В.В. Кошеляев // *Сурский вестник*. 2021. – № 2. – С. 53-61.
4. Prem, M. Pod shelling machines - a review / M. Prem, P. Ranjan, S.J. Pragi et al. // *International Journal of Agricultural Science and Research*. – 2017. – Vol. 7. – No 1. – P. 321-326.
5. Kamboj, P. Design and development of small scale pea depodding machine by using CAD software / P. Kamboj, A. Singh, M. Kumar, S. Din // *Agricultural Engineering International: CIGR Journal*. – 2012. – Vol. 14. – No 2. – P. 40-48.
6. Горох // Аналитический обзор ВЭД [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://aemcx.ru/reviews/обзор-вэд-горох/?ysclid=lrхobuccie386696592> (дата обращения: 27.01.2024).
7. Sharma, R. Multicomponent thermostable cellulolytic enzyme production by *Aspergillus Niger* HN-1 using pea pod waste: appraisal of hydrolytic potential with lignocellulosic biomass / R. Sharma, R. Rawat, R.S. Bhogal, H.S. Oberoi // *Process Biochemistry*. – 2015. – Vol. 50. – P. 696-704.
8. Osorio, L.L.D.R. The potential of selected agri-food loss and waste to contribute to a circular economy: Applications in the food, cosmetic and pharmaceutical industries / L.L.D.R. Osorio, E. Flórez-López, C.D. Grande-Tovar // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26. – No 2. – Article 515. – P. 1-42.
9. Nimbalkar, P.R. Biobutanol production using pea pod waste as substrate: Impact of drying on saccharification and fermentation / P.R. Nimbalkar, M.A. Khedkar, P.V. Chavan, S.B. Bankar // *Renewable Energy*. – 2018. – Vol. 117. – P. 520-529.

10. Madhukara, K. Production of methane from green pea shells in floating dome digesters / K. Madhukara, H.R. Srilatha, K. Srinath et al. // *Process Biochemistry*. – 1997. – Vol. 32. – No 6. – P. 509-513.

11. Bakshi, M.P.S. Nutritional evaluation of cannery and fruit wastes as livestock feed / M.P.S. Bakshi, M. Wadhwa // *Indian Journal of Animal Sciences*. – 2013. – Vol. 83. – No 11. – P. 1198-1202.

12. Mary, G.S. Production, characterization and evaluation of biochar from pod (*Pisum sativum*), leaf (*Brassica oleracea*) and peel (*Citrus sinensis*) wastes / G.S. Mary, P. Sugumaran, S. Niveditha et al. // *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*. – 2016. – Vol. 5. – P. 43-53.

13. Woodman, H.E. The chemical composition and nutritive value of the pea-canning by-products (Green pea pods, pea-pod meal, pea-pod silage and molassed silage from pea haulms with pods) / H.E. Woodman, R.E. Evans // *The Journal of Agricultural Science*. – 1944. – Vol. 34. – No 3. – P. 155-164.

14. Xia, H. Potential utilization of unavoidable food supply chain wastes—valorization of pea vine wastes / H. Xia, J.A. Houghton, J.H. Clark, A.S. Matharu // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2016. – Vol. 4. – No 11. – P. 6002-6009.

15. Bakshi, M.P.S. Waste to worth: vegetable wastes as animal feed / M.P.S. Bakshi, M. Wadhwa, H.P. Makkar // *CABI Reviews*. – 2016. – Vol. 11. – No 12. P. 1-26.

16. Abdelhamid, A.M. Feeding sheep on pea byproducts produced during preparation for freez-preservation / A.M. Abdelhamid, S.A. El-Ayoty // *Archives of Animal Nutrition*. – 1988. – Vol. 38. – No 9. – P. 789-797.

17. Paliwal, V.K. Utilization of agroindustrial byproducts by livestock and poultry. II. Effect of higher level for pea waste on broiler chicks / V.K. Paliwal, S.S. Khirwar, K. Pradhan // *Haryana Agricultural University Journal of Research*. – 1980. – Vol. 10. – P. 283-293.

18. Gadandeep, K. The impact of empty pea shell in feed on growth performance of common carp (*Cyprinus carpio*) / K. Gagandeep, S. Rekha, V. Vipin // *Slovak Journal of Animal Science*. – 2023. – Vol. 56. – No 2. – P. 21-27.

19. Биоконверсия отходов агропромышленного комплекса: монография; [под ред. В.Ю. Барштейна]: Новосибирск: Изд-во. АНС «СибАК». 2016. – 88 с.

20. Singh, M.P. Biodegradation of vegetable and agrowastes by *Pleurotus sapidus*: a novel strategy to produce mushroom with enhanced yield and nutrition / M.P. Singh, V.K. Singh // *Cellular and Molecular Biology*. – 2012. – Vol. 58. – No 1. – P. 1-7.

21. Singh, M.P. Yield performance and nutritional analysis of *Pleurotus citrinopileatus* on different agrowastes and vegetable wastes / M.P. Singh, V.K. Singh // *7th International Conference on Mushroom Biology and Mushroom Products*. – 2011. – P. 4-7.

22. Al Abttan, A.A.H. Cultivation of edible mushroom (*Agaricus bisporus*) in some manufacturing wastes of food / A.A.H. Al Abttan, H.R. Shareef, M.A. Fahad // *Al-Taqani Journal*. – 2005. – Vol. 18. – No 3. – P. 1-5.

23. Al-Chammaa, M. Growth, nitrogen and phosphorus uptake of sorghum plants as affected by green manuring with pea or faba bean shell pod wastes using 15N / M. Al-Chammaa, F. Al-Ain, F. Kurdali // *The Open Agriculture Journal*. – 2019. – Vol. 13. – No 1. – P. 1-30.

24. Nartea, A. Legume byproducts as ingredients for food applications: Preparation, nutrition, bioactivity, and techno-functional properties / A. Nartea, A. Kuhalskaya, B. Fanesi et al. // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. – 2023. – Vol. 22. – P.1953-1985.

25. Елисеева, Т. Горох / Т. Елисеева, А. Тарантул // *Journal.Edaplus.Info*. – 2019. – Vol. 8. – No 2. – P. 14-26.

26. Hanan, E. Utilization of pea pod powder for formulation of instant pea soup powder / E. Hanan, S.G. Rudra, V.R. Sagar, V. Sharma // *Journal of Food Processing and Preservation*. – 2020. – Vol. 44. – No 11. – P. 1-10.

27. Mousa, M.M. Pea peels as a value-added food ingredient for snack crackers and dry soup / M.M. Mousa, M.A. El-Magd, H.I. Ghamry et al. // *Scientific Reports*. – 2021. – Vol. 11. – No 1. – Article 22747. – P. 1-11.

28. Singh, A. Pea pod powder as a value-added food ingredient for enhancing the nutritional and antioxidant properties of cookies / A. Singh, A. Poonia // *Indian Journal of Nutrition and Dietetics*. – 2023. – Vol. 60. – No 1. – P. 112-127.

29. Singh, S. Studies on storage stability of high fiber fat sugar reduced pea pod powder based cookies. A dissertation for the degree of master of technology; Integral University, Lucknow, India, 2023. – 81 p.

30. Beniwal, A. Organoleptically and nutritional evaluation of value added cutlet supplemented with fresh pea shells (*Pisum sativum* L.) / A. Beniwal, S. Singh, V. Sangwan, D. Punia // *The Pharma Innovation Journal*. – 2022. – Vol. 11. – No 6. – P. 1776-1779.

31. Beniwal, A. Effect of partial substitution of potato by fresh pea shells (*Pisum sativum*) in tikki development and their quality evaluation / A. Beniwal, S. Singh, V. Sangwan, D. Punia // *Pantnagar Journal of Research*. – 2022. – Vol. 20. – No 3. – P. 457-465.

32. Rudra, S.G. Manufacturing of mayonnaise with pea pod powder as a functional ingredient / S.G. Rudra, E. Hanan, V.R. Sagar et al. // *Journal of Food Measurement and Characterization*. – 2020. – Vol. 14. – P. 2402-2413.

33. Ranjan, R. Development of green Chili sauce modulated by pea pod powder as a functional ingredient / R. Ranjan, S. Singh, R. Yadav et al. // *Journal of Food and Agriculture Research*. – 2022. – Vol. 2. – No 1. – P. 33-44.

34. Cam, G. Pea (*Pisum sativum* L.) pod powder as a potential enhancer of probiotic *Enterococcus faecium* M74 in ice cream and its physicochemical, structural, and sensory effects / G. Çam, N. Akın, Ç.K. Göktepe, T. Demirci // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. – 2023. – Vol. 103. – No 6. – P. 3184-3193.

35. Kumari, T. Potential health benefits of garden pea seeds and pods: A review / T. Kumari, S.C. Deka // *Legume Science*. – 2021. – Vol. 3. – No 2. – P. 1-13.

36. Lima, J.R. Pulses-derived proteins for the plant-based market: opportunities to reduce postharvest loss and waste / J.R. Lima, C.G. Mellinger // *Current Opinion in Biotechnology*. – 2022. – Vol. 78. – Article 102820. – P. 1-8.

37. Karaca, A.C. Developing value-added protein ingredients from wastes and byproducts of pulses: challenges and opportunities / A.C. Karaca, M.T. Nickerson // *ACS Omega*. – 2022. – Vol. 7. – No 22. – P. 18192-18196.

38. Ratnayake, W.S. Utilizing side streams of pulse protein processing: A review / W.S. Ratnayake, S. Naguleswaran // *Legume Science*. – 2022. – Vol. 4. – No 1. – Article № 120. – P. 1-15.

39. Prandi, B. Targeting the nutritional value of proteins from legumes by-products through mild extraction / B. Prandi, C. Zurlini, C.I. Maria et al. // *Technologies. Frontiers in Nutrition*. – 2021. – Vol. 8. – P. 1-10.

40. Vojvodic, A. Compositional evaluation of selected agro-industrial wastes as valuable sources for the recovery of complex carbohydrates / A. Vojvodić, D. Komes, I. Vovk et al. // *Food Research International*. – 2016. – Vol. 89. – P. 565-573.

41. Cebin, A.V. Valorisation of walnut shell and pea pod as novel sources for the production of xylooligosaccharides / A.V. Cebin, M.C. Ralet, J. Vigouroux et al. // *Carbohydrate Polymers*. – 2021. – Vol. 263. – Article 117932. – P. 1-11.

42. Bozdag, G. Valorization of pea pod, celery root peel, and mixed-vegetable peel as a feedstock for biocellulose production from *Komagataeibacter hansenii* DSM 5602 / G. Bozdağ, O. Pinar, O. Gündüz, D. Kazan // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2023. – Vol. 13. – No 9. – P. 7875-7886.

43. Salim, M.H. Influence of cellulose nanocrystals from pea pod waste on mechanical, thermal, biodegradability, and barrier properties of chitosan-based films / M.H. Salim, Y. Abdellaoui, A. Ait Benhamou et al. // *Cellulose*. – 2022. – Vol. 29. – No 9. – P. 5117-5135.

44. Pinchao-Pinchao Y.O. Evaluation of the effect of different factors on the ultrasound assisted extraction of phenolic compounds of the pea pod / Y.A. Pinchao-Pinchao, L.E. Ordoñez-Santos, O. Osorio-Mora // *Dyna*. – 2019. – Vol. 86. – No 210. – P. 211-215.

45. Yadav, S.P. Kinetic studies on *Pisum sativum* waste (pea pod) hydrolysis to furfural / S.P. Yadav, U.K. Ghosh, A.K. Ray // *BioResources*. – 2017. – Vol. 12. – No 2. – P. 2326- 2338.

46. Ankita, S. Pulses waste to biofuels / S. Ankita, Choudhary, H.S. Bakala // *In Agroindustrial Waste for Green Fuel Application*. Singapore: Springer Nature Singapore. – 2023. – P. 1-26.

47. Prakash, V.A. Synthesis and characterization of lightweight unmanned aerial vehicle composite building material for defense application / V.A. Prakash, M. Burchak, H. Alshahrani, K.A. Juhany // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2023. – P. 1-12.

48. Iwuozor, K.O. Unlocking the hidden value of pods: A review of thermochemical conversion processes for biochar production / K.O. Iwuozor, E.C. Emenike, E.O. Omonayin et al. // *Bioresource Technology Reports*. – 2023. – Vol. 22. – Article 101488. – P. 1-12.

49. Dong, X. Physicochemical characteristics and FTIR-derived structural parameters of hydrochar produced by hydrothermal carbonisation of pea pod (*Pisum sativum* Linn.) waste / X. Dong, S. Guo, H. Wang et al. // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2019. – Vol. 9. – P. 531-540.

50. Zein, S.H. Techno-economic analysis and feasibility of industrial-scale activated carbon production from agricultural pea waste using microwave-assisted pyrolysis: A circular economy approach / S.H. Zein, A. Antony // *Processes*. – 2022. – Vol. 10. – Article 1702. – P. 1-22.

51. Ogunlalu, O. Trends in the mitigation of heavy metal ions from aqueous solutions using unmodified and chemically-modified agricultural waste adsorbents / O. Ogunlalu, I.P. Oyekunle, K.O. Iwuozor et al. // *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*. – 2021. – Vol. 4. – Article 100188. – P.1-19.

52. Alalwan, H.A. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural byproducts / H.A. Alalwan, M.A. Kadhom, A.H. Alminshid // *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*. – 2020. – Vol. 69. – No 2. – P. 99-112.

53. Шайхиев. И. Г. Использование растительных сельскохозяйственных отходов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. ч. I. // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2010. – № 3. – С. 15-25.

54. Шайхиев, И. Г. Использование растительных сельскохозяйственных отходов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. ч. II. // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2010. – № 4. – С. 30-40.

55. Шайхиев, И.Г. Использование отходов сельского хозяйства для очистки сточных вод гальванических производств // *Вестник машиностроения*. – 2006. – № 4. – С. 73-77.

56. Chakraborty, R. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review / R. Chakraborty, A. Asthana, A.K. Singh et al. // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2022. – Vol. 102. – No 2. – P. 342-379.

57. Kwikima, M.M. Potentials of agricultural wastes as the ultimate alternative adsorbent for cadmium removal from wastewater. A review / M.M. Kwikima, S. Mateso, Y. Chebude // *Scientific African*. – 2021. – Vol. 13. – Article e00934. – P. 1-14.

58. Afroze, S. A review on heavy metal ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents / S. Afroze, T.K. Sen // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2018. – Vol. 229. – P. 1-50.

59. Renu, M.A. Removal of heavy metals from wastewater using modified agricultural adsorbents / M.A. Renu, K. Singh, S. Upadhyaya, R.K. Dohare // *Materials Today: Proceedings*. – 2017. – Vol. 4. – No 9. – P. 10534-10538.

60. Jain, C.K. Applicability of plant based biosorbents in the removal of heavy metals: a review / C.K. Jain, D.S. Malik, A.K. Yadav // *Environmental Processes*. – 2016. – Vol. 3. – P. 495-523.

61. Adegoke, K.A. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents / K.A. Adegoke, O.S. Bello // *Water Resources and Industry*. – 2015. – Vol. 12. – P. 8-24.

62. Kumar, P.S. A critical review on recent developments in the low-cost adsorption of dyes from wastewater / P.S. Kumar, G.J. Joshiba, C.C. Femina et al. // *Desalination and Water Treatment*. – 2019. – Vol. 172. – P. 395-416.

63. Zhou, Y. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review / Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, Y. Liu // *Environmental Pollution*. – 2019. – Vol. 252. – P. 352-365.

64. Darwesh, O.M. Enhancing the efficiency of some agricultural wastes as low-cost adsorbents to remove textile dyes from their contaminated solutions / O.M. Darwesh, A.H. Abd El-Latief, M.E. Abuarab, M.A. Kasem // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2023. – Vol. 13. – No 2. – P. 1241-1250.

65. Zhou, Y. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: a review / Y. Zhou, L. Zhang, Z. Cheng // *Journal of Molecular Liquids*. – 2015. – Vol. 212. – P. 739-762.

66. Сироткина, Е.Е. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов / Е.Е. Сироткина, Л.Ю. Новоселова // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2005. – № 13. – С. 359-377.

67. Ручкинова, О.И. Нефтяные сорбенты на основе отходов / О.И. Ручкинова, Н.А. Романова // *Современные технологии в строительстве. Теория и практика*. – 2020. – № 1. – С. 109-116.

68. Kamel, S. Using of agricultural residue in removing of oil spill / S. Kamel,

M. El-Sakhawy // *Research & Reviews in BioSciences*. – 2011. – Vol. 5. – No 2. – P. 64-70.

69. Marican, A. A review on pesticide removal through different processes / A. Marican, E.F. Durán-Lara // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2018. – Vol. 25. – P. 2051-2064.

70. Vymazal, J. The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: a review / J. Vymazal, T. Březinová // *Environment International*. – 2015. – Vol.75. – P. 11-20.

71. Farooq, U. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature / U. Farooq, J.A. Kozinski, M. AinKhan, M. Athar // *Bioresource Technology*. – 2010. – Vol. 101. – No 14. – P. 5043-5053.

72. Goodman B.A. Utilization of waste straw and husks from rice production: A review // *Journal of Bioresources and Bioproducts*. – 2020. – Vol. 5. – No 3. – P. 143-162.

73. Шайхиев, И.Г. Использование отходов от переработки ячменя в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) / И.Г. Шайхиев, О.А. Гальблауб, А.С. Гречина // *Вестник технологического университета*. – 2017. – т. 20. – № 23. – С. 110-117.

74. Свергузова, С.В. Использование отходов от переработки биомассы овса в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) / С.В. Свергузова, И.Г. Шайхиев, А.С. Гречина, К.И. Шайхиева // *Экономика строительства и природопользования*. – 2018. – № 2(67). – С. 51-60.

75. Shaikhiev, I.G. Using wastes of buckwheat processing as sorption materials for the removal of pollutants from aqueous media: a review / I.G. Shaikhiev, S.V. Sverguzova, R.Z. Galimova, A.S. Grechina // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 945. – Article 012044. – P. 1-11.

76. Sharma, A. Biosorption of metal toxicants and other water pollutants by Corn (Maize) plant: A comprehensive review / A. Sharma, A. Tomer, J. Singh, B.S. Chhikara // *Journal of Integrated Science and Technology*. – 2019. – Vol. 7. – No 2. – P. 19-28.

77. Sciban, M. Adsorption of copper ions from water by modified agricultural by-products / M. Šciban, M. Klačnjak, B. Škrbic // *Desalination*. – 2008. – Vol. 229. – P. 170-180.

78. Guo, Y. Effect of alkali treatment of wheat straw on adsorption of Cu(II) under acidic

condition / Y. Guo, W. Zhu, G. Li et al. // Journal of Chemistry. – 2016. – Article ID 6326372. – P. 1-10.

79. Lata, S. Removal of heavy metals using rice husk: A review / S. Lata, S.R. Samadder // International Journal of Environmental Research and Development. – 2014. – Vol. 4. – No 2. – P. 165-170.

80. Степанова, С.В. Очистка модельных стоков, содержащих ионы тяжелых металлов, шелухой пшеницы / С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, С.В. Свергузова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 6. – С. 183-186.

81. Ковехова, А.В. Сорбционные свойства продуктов переработки отходов производства подсолнечника / А.В. Ковехова, Л.А. Земнухова, О.Д. Арефьева // Вестник ДВО РАН. – 2019. – № 6. – С. 96-103.

82. Anastopoulos, I. Sunflower-biomass derived adsorbents for toxic/heavy metals removal from (waste) water / I. Anastopoulos, J.O. Ighalo, C.A. Igwegbe et al. // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – Vol. 342. – Article 117540. – P. 1-10.

83. Шайхиева, К.И. Использование биомассы и отходов от переработки фасоли (*Phaseolus vulgaris*) и гороха (*Pisum sativum*) в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) / К.И. Шайхиева, С.В. Фридланд, С.В. Свергузова // Химия растительного сырья. – 2021. – № 4. – С. 47-64.

84. Шайхиев, И.Г. Отходы от переработки бахчевых культур в качестве реагентов для удаления загрязняющих веществ из водных сред / И.Г. Шайхиев, С.В. Свергузова, К.И. Шайхиева и др. // Экономика строительства и природопользования. – 2020. – № 3(76). – С. 129-147.

85. Shaikhiev, I.G. Using cucurbits by-products as reagents for disposal of pollutants from water environments (a literature review) / I.G. Shaikhiev, N.V. Kraysman, S.V. Sverguzova // Biointerface Research in Applied Chemistry. – 2021. – Vol. 11. – No 5. – P. 12689-12705.

86. Bhattacharjee, C. A review on biosorptive removal of dyes and heavy metals from wastewater using watermelon rind as biosorbent / C. Bhattacharjee, S. Dutta, V.K. Saxena // Environmental Advances. – 2020. – Vol. 2. – Article 100007. –

P. 1-13.

87. Shaikhiev, I.G. Onion (*Allium cepa*) processing waste as a sorption material for removing pollutants from aqueous media / I.G. Shaikhiev, N.V. Kraysman, S.V. Sverguzova // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. – 2022. – Vol. 12. – No 3. – P. 3173-3185.

88. Shaikhiev, I.G. Use of garlic processing by-products to remove pollutants from aqueous media / I.G. Shaikhiev, N.V. Kraysman, S.V. Sverguzova // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. – 2022. – Vol. 12. – No 4. – P. 4518-4528.

89. Husseien, M. Availability of barley straw application on oil spill cleanup / M. Husseien, A.A. Amer, A. El-Maghraby, N.A. Taha // *International Journal of Environmental Science & Technology*. – 2009. – Vol. 6. – No 1. – P. 123-130.

90. Tijani, M.M. Development of oil-spill sorbent from straw biomass waste: Experiments and modeling studies / M.M. Tijani, A. Aqsha, N. Mahinpey // *Journal of Environmental Management*. – 2016. – Vol. 171. – P. 166-176.

91. Tang, M. Wheat straw modified with palmitic acid as an efficient oil spill adsorbent / M. Tang, R. Zhang, Y. Pu // *Fibers Polymers*. – 2018. – Vol. 19. – P. 949-955.

92. Abolhasani, M.H. Investigation of removal feasibility of diesel from synthetic wastewater using straw / M.H. Abolhasani, N. Pirestani, P. Ahmadi // *Iranian Journal of Research in Environmental Health*. – 2019. – Vol. 5. – No 3. – P. 249-262.

93. Galblaub, O.A. Oil spill cleanup of water surface by plant-based sorbents: Russian practices / O.A. Galblaub, I.G. Shaykhiev, S.V. Stepanova, G.R. Timirbaeva // *Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B*. – 2016. – Vol. 101. – P. 88-92.

94. Шайхиев, И.Г. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 1. Лузгой овса / И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова, В.В. Доможиров, И.Ш. Абдуллин // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2011. – № 12. – С. 110-117.

95. Шайхиев, И.Г. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 2. Лузгой пшеницы / И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова, С.М. Трушков, И.Ш. Абдуллин // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2011. – № 13. – С. 129-135.

96. Шайхиев, И.Г. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 3. Лузгой ячменя / И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова, О.А. Кондаленко, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 15. – С. 244-250.

97. Кондаленко, О.А. Отходы от переработки сельскохозяйственных культур в качестве сорбентов для удаления нефтяных пленок с поверхности воды / О.А. Кондаленко, И.Г. Шайхиев, С.М. Трушков // Экспозиция Нефть Газ. – 2010. – № 5(11). – С. 46-50.

98. Шайхиев, И.Г. Отходы переработки льна в качестве сорбентов нефтепродуктов. 1. Определение нефтеемкости / И.Г. Шайхиев, Р.Х. Низамов, С.В. Степанова, С.В. Фридланд // Вестник Башкирского университета. – 2010. – т. 15. – № 2. – С. 304-306.

99. Шайхиев, И.Г. Эколого-технологические основы модификации и применения отходов переработки шерсти и льна для очистки загрязненных вод; дисс. ... д-ра техн. наук / КГТУ, Казань. 2011. – 357 с.

100. Velmourougane, K. Valorization of cotton wastes for agricultural and industrial applications: present status and future prospects / K. Velmourougane, D. Blaise, S. Savitha, V.N. Waghmare // In Valorization of Agri-Food Wastes and By-Products. – 2021. – P. 665-692.

101. Sathianarayanan, M.P. Development of bio-degradable cotton waste based super oleophilic and super hydrophobic sorbent for oil spill clean-up / M.P. Sathianarayanan, K. Hemani // Journal of the Institution of Engineers (India): Series E. – 2021. – Vol. 102. – No 2. – P. 215-226.

102. Knapik E., Stopa J. Fibrous deep-bed filtration for oil/water separation using sunflower pith as filter media // Ecological Engineering. 2018. vol. 121. P. 44-52.

103. Шайхиев, И.Г. Исследование возможности использования жома сахарной свеклы в качестве сорбционного материала легких нефтепродуктов / И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова, К.И. Шайхиева, А.И. Мавлетбаева // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – т. 18. – № 13. – С. 246-248.

104. Шайхиев, И.Г. Исследование отхода от переработки сахарной свеклы в

качестве сорбционного материала минеральных масел / И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова, К.И. Шайхиева, А.И. Мавлетбаева // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – т. 18. – № 17. – С. 258-261.

105. Абдел-Гадир, Б.М. Модифицированные растительные сорбенты для очистки воды от нефтяных загрязнений / Б.М. Абдел-Гадир, В.О. Дряхлов, Г.Г. Ягафарова и др. // Башкирский химический журнал. – 2019. – т. 26. – № 2. – С. 75-79.

106. El-Din, G.A. Study on the use of banana peels for oil spill removal / G.A. El-Din, A.A. Amer, G. Malsh, M. Hussein // Alexandria Engineering Journal. – 2018. – Vol. 57. – No 3. – P. 2061-2068.

107. Behnood, R. Oil spill sorption using raw and acetylated sugarcane bagasse / R. Behnood, B. Anvaripour, N. Jaafarzadeh, M. Farasati // Journal of Central South University. – 2016. – Vol. 23. – No 7. – P. 1618-1625.

108. ГОСТ 16190-70. Адсорбенты. Метод определения насыпной плотности. М.: Издательство стандартов, 1970. – 7 с.

109. Каменщиков, Ф.А. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный. – М.: Институт компьютерных исследований; Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2006. – 525 с.

110. ГОСТ 12597-67. Адсорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе. М.: Издательство стандартов, 1989. – 6 с.

111. ГОСТ 11022-95. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. М.: Стандартинформ. 2006. – 8 с.

112. ПНД Ф 14.1:2.44-96 Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кобальта в природных и сточных водах фотометрическим методом с нитрозо-г-солью. М.: Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации. 1996. –17 с.

113. ПНД Ф 14.1:2.48-96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов меди в природных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца. М.: Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации. 1996. –15 с.

114. ПНД Ф 14.1.46-96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов никеля в сточных водах фотометрическим методом с диметилглиоксимом. М.: Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации. 1996. –17 с.

115. ПНД Ф 14.1:2.60-96. Количественный химический анализ вод. 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 Российской Федерации. 1996. – 18 с.

116. Лиханов, В.А. Справочник по топливам и маслам. Учебное пособие / В.А. Лиханов, Р.Р. Деветьяров, С.А. Романов. Киров: ФГБОУ ВПО Вятская ГСХА, 2015. – 164 с.

117. ПНД Ф 14.1:2.100-97. Количественный химический анализ вод. Методика измерений химического потребления кислорода в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом. – М.: ФГБУ ФЦАО, 2016. – 18 с.

118. ГОСТ 8.736-2011. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2013. – 23 с.

119. Nimbalkar, P.R. Biobutanol production using pea pod waste as substrate: Impact of drying on saccharification and fermentation / P.R. Nimbalkar, M.A. Khedkar, P.V. Chavan, S.B. Bankar // Renewable Energy. – 2018. – Vol. 117. – P. 520-529.

120. Xia, H. Potential utilization of unavoidable food supply chain wastes – valorization of pea vine wastes / H. Xia, J.A. Houghton, J.H. Clark, A.S. Matharu // ACS Sustainable and Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 4. – No 11. – P. 6002-6009.

121. Шайхиев, И.Г. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов опилками *Acacia auriculiformis* / И.Г. Шайхиев, С.В. Свергузова, Ж.А. Сапронова, Т.К.Т. Нгуен // Белгород: Изд-во БГТУ, Казань. – 2022. – 129 с.

122. Зиганшин, Б.Г. Влияние реагентной модификации оболочек стручков гороха (*Pisum sativum*) на сорбционные характеристики по ионам тяжелых металлов / Б.Г. Зиганшин, К.И. Шайхиева, С.В. Степанова и др. // Вестник Курганской ГСХА. – 2023. – № 3(47). – С. 52-61.

123. Галимова, Р.З. Получение и исследование сорбционных свойств модифицированных целлюлозосодержащих сорбционных материалов по отношению к фенолу / Р.З. Галимова, И.Г. Шайхиев // Вода: химия и экология. – 2017. – № 2(104). – С. 60-66.

124. Микушина, В.В. Исследование адсорбции ионов Cu(II) измельченной биомассой стручков гороха (*Pisum sativum*) / В.В. Микушина, К.И. Шайхиева, С.В. Фридланд // Сборник докладов Всероссийской научной конференции «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования». – 2019. – С. 186-192.

125. Nguyen, T.K.T. Investigation of nickel ions adsorption by *Acacia auriculiformis* components / T.K.T. Nguyen, R.Z. Galimova, I.G. Shaikhiev et al. // International Journal of Green Pharmacy. – 2018. – Vol. 12. – No 4. – P. S895-S899.

126. Shaikhieva, K.I. Removal of Cu<sup>2+</sup> ions from aqueous media by modified biomass of *Pisum sativum* pods / K.I. Shaikhieva, R.Z. Galimova, L.V. Denisova, E.S. Antyufeeva // Digital Technologies in Construction Engineering. Lecture Notes in Civil Engineering. – 2022. – P. 217-224.

127. Микушина, В.В. Влияние модификации оболочек стручков гороха (*Pisum sativum*) на сорбционные характеристики по ионам Cu(II) / В.В. Микушина, К.И. Шайхиева, С.В. Фридланд // Сборник докладов Всероссийской научной конференции «В сборнике: Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования», Белгород. – 2020. – С. 172-177.

128. Denisova, T.R. Study of kinetic - thermodynamic aspects of phenol adsorption on natural sorption materials / T.R. Denisova, G.V. Mavrin, R.Z. Galimova, I.G. Shaikhiev // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2016. – Vol. 7. – No 5. – P. 1765-1771.

129. Галимова, Р.З. Обработка результатов исследования процессов адсорбции с использованием программного обеспечения Microsoft Excel / Р.З. Галимова, И.Г. Шайхиев, С.В. Свергузова // Учебное пособие. Казань-Белгород. – 2017. – 60 с.

130. Shaikhieva, K. Nickel (II) Ion adsorption by native and treated pea pods / K. Shaikhieva, R. Galimova, S. Stepanova, N. Kraysman // E3S Web of Conferences. – 2023. – Vol. 458. – Article 02021. – P. 1-6.

131. Галимова Р.З. Очистка фенолсодержащих сточных вод нативными и модифицированными адсорбционными материалами на основе отходов сельскохозяйственного и промышленного производства / Дисс. канд. техн. наук) // КНИТУ, Казань – 2018. – 128 с.

132. Galimova, R.Z. A study of  $Zn^{2+}$  ions adsorption by native and chemically modified pea (*Pisum sativum*) pods / R.Z. Galimova, K.I. Shaikhieva, S.V. Stepanova, N.V. Kraysman // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Innovative Technologies for Environmental Protection in the Modern World. – 2021. – Article. 012021.

133. Никульшина, Н.В. Определение модели адсорбции ионов Zn(II) оболочками стручков гороха (*Pisum sativum*) / Н.В. Никульшина, К.И. Шайхиева, С.В. Фридланд // Сборник докладов Международной научно-технической конференции «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнологии», Белгород. – 2020. – С. 126-132.

134. Степанова С.В. Теория, методы и принципы получения полифункциональных сорбционных материалов на основе целлюлозосодержащих отходов для очистки воды от нефти и ионов металлов; дисс. ...д-ра. техн. наук, Казань, КНИТУ. – 2023. – 232 с.

135. Malada, S. Modified leaf biomass for Pb (II) removal from aqueous solution: Application of response surface methodology / S. Madala, V.N.R. Mudumala, S. Vudagandla, K. Abburi // Ecological Engineering. – 2015. – Vol. 83. – P. 218-226.

136. Шайхиев, И.Г. Отходы переработки льна в качестве сорбентов нефтепродуктов. 1. Определение нефтеемкости / И.Г. Шайхиев, Р.Х. Низамов, С.В. Степанова, С.В. Фридланд // Вестник Башкирского университета. – 2010. – т. 15. – № 2. – С. 304-306.

137. Денисова, Т.Р. Увеличение нефтеемкости опилок ясеня обработкой растворами кислот / Т.Р. Денисова, И.Г. Шайхиев, И.Я. Сиппель // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 17. – С. 233-236.

138. Денисова, Т.Р. Влияние кислотной обработки опилок липы на нефтеемкость / Т.Р. Денисова, И.Г. Шайхиев, И.Я. Сиппель и др. // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 20. – С. 275-277.

139. Шайхиев, И.Г. Исследование хвои сосновых деревьев в качестве сорбционных материалов для удаления нефтей и масел с водной поверхности / И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова, К.И. Шайхиева // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 3. – С. 183-186.

140. Xiong, Q. Cost-effective, highly selective and environmentally friendly superhydrophobic absorbent from cigarette filters for oil spillage clean up / Q. Xiong, Q. Bai, C. Li et al. // Polymers. – 2018. – Vol. 10. – No 10. – Article 1101. – P. 1-16.

141. Ang, S.Y. Potential of fatty acid-modified spent tea leaves as adsorbent for oil adsorption / S.Y. Ang, N.F.N. Nasaruddin, H.N.A Halim et al. // Progress in Energy and Environment. – 2021. – Vol. 17. – P. 32-41.

142. Денисова, Т.Р. Влияние ультразвуковой обработки опилок ясеня на нефте- и водопоглощение / Т.Р. Денисова, И.Г. Шайхиев, Г.В. Маврин, И.Я. Сиппель // Вода: химия и экология. – 2017. – № 6(108). – С. 28-34.

143. Denisova, T.R. The influence of linden (*Tilia Cordata*) sawdust ultrasound treatment on oil sorption capacity and water uptake / T.R. Denisova, I.G. Shaikhiev, I.R. Nizameev et al. // Journal of Fundamental and Applied Sciences. – 2017. – Vol. 9. – No 1S. – P. 1798-1810.

144. Макарова, А.Н. Удаление нефти с водной поверхности биомассой стручков гороха посевного (*Pisum sativum*) / А.Н. Макарова, К.И. Шайхиева, З.Т. Санатуллова, С.В. Степанова // Сборник докладов Международной научной конференции «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология». Белгород: Изд-во БГТУ. – 2021. – С. 120-124.

145. Макарова, А.Н. Отход от переработки биомассы *Pisum sativum* в качестве сорбционного материала нефти и продуктов ее переработки / А.Н. Макарова, К.И. Шайхиева, С.В. Фридланд, З.Т. Санатуллова // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире», Казань. – 2021. – С. 317-322.

146. Chaubey, N. Corrosion inhibition performance of different bark extracts on aluminium in alkaline solution / N. Chaubey, Savita, V.K. Singh, M.A. Quraishi // Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences. – 2017. – Vol. 22. – No 1. – P. 38-44.

147. Khadraoui, A. Thymus algeriensis extract as a new eco-friendly corrosion inhibitor for aluminium alloy in 1 M HCl medium / A. Khadraoui, A. Khelifa, K. Nachama, R. Mehdaoui // Journal of Molecular Liquids. – 2016. – Vol. 214. – P. 293-297.

148. ГОСТ 9.506-97. Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности. М.: Издательство стандартов/ – 1988. – 17 с.

149. Шайхиева, К.И. Экстракт из оболочек стручков гороха (*Pisum sativum*) в качестве ингибитора коррозии / К.И. Шайхиева, С.В. Степанова, Д.Д. Фазуллин // Сборник докладов Всероссийской научной конференции «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования», Белгород: Изд-во БГТУ – 2021. – С. 296-301.

150. Фазуллин, Д.Д. Исследование экстракта из стручков гороха посевного (*Pisum sativum*) в качестве ингибитора коррозии трубопроводного оборудования, применяемого в нефтедобыче / Д.Д. Фазуллин, К.И. Шайхиева, С.В. Степанова // «Сборник докладов Международной научной конференции «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология», Белгород: Изд-во БГТУ. – 2022. – С. 44-49.

151. Отход сельскохозяйственного производства в качестве сорбционного материала для ликвидации разливов углеводородов и его экстракт для ингибирования коррозии промышленного оборудования / К.И. Шайхиева, А.С. Макарова, Д.Д. Фазуллин,

С.В. Степанова // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2022. № 2(136). С. 183-195.

152. Ахмадияров, А.А. Аддитивность теплоты сгорания и вязкости фракций нефти Ашальчинского месторождения / А. А. Ахмадияров, А. А. Петров, А. А. Саматов и др. // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 1. – С. 40-43.

153. Языков, Н.А. Расчетный метод оценки низшей теплоты сгорания твердых топлив на основе данных технического анализа / Н.А. Языков, А.Д. Симонов, В.А. Яковлев // Журнал Сибирского федерального университета. – 2018. – Т. 11. – № 1. – С. 93-109.

154. Бортник, Т.Ю. Применение золы органосодержащих отходов в полевом севообороте / Т.Ю. Бортник, О.Г. Долговых, Е.В. Лекомцева, И.М. Кудрявцев // Плодородие. – 2018. – № 2. – С. 52-54.

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**

Графики линейризации изотерм адсорбции в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радужкевича

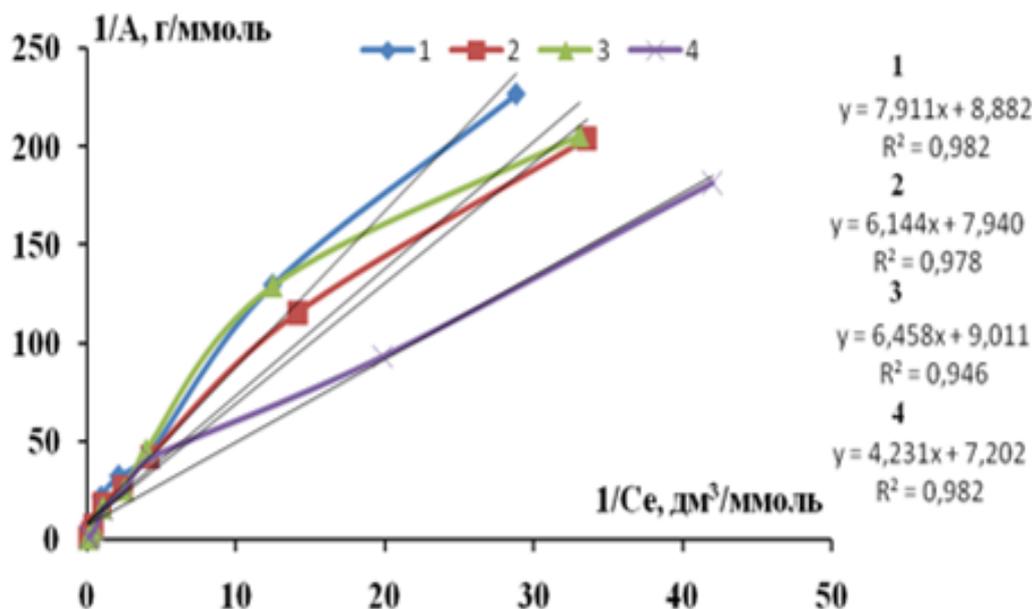


Рисунок А.1 – Зависимость  $1/A = f(1/C_e)$  для процессов адсорбции ионов  $Cu^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов серной кислоты концентрацией: 2 – 1%, 3 – 2%, 4 – 3 % (масс)

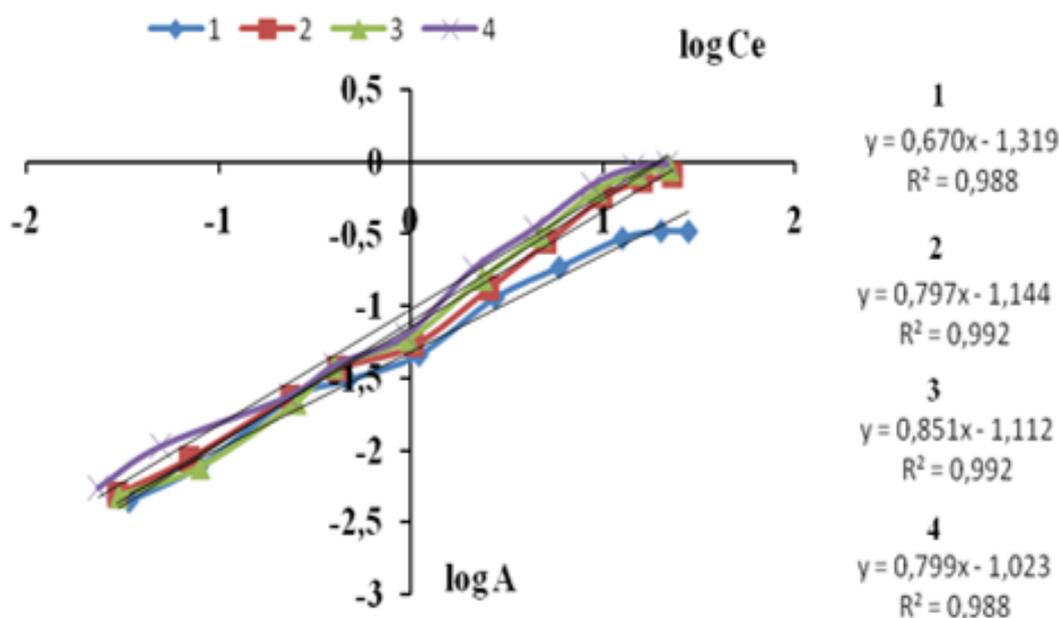


Рисунок А.2 – Зависимость  $\log A = f(\log C_e)$  для процессов адсорбции ионов  $Cu^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов серной кислоты концентрацией: 2 – 1%, 3 – 2%, 4 – 3 % (масс)

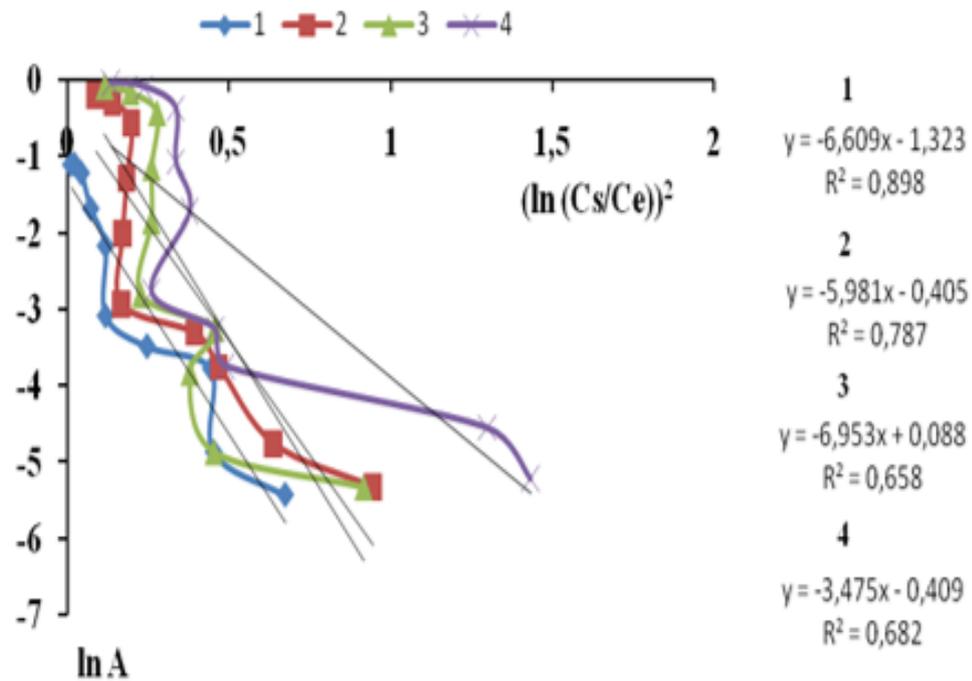


Рисунок А.3 – Зависимость  $\ln A = f((\ln(Cs/Ce))^2)$  для процессов адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов серной кислоты концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

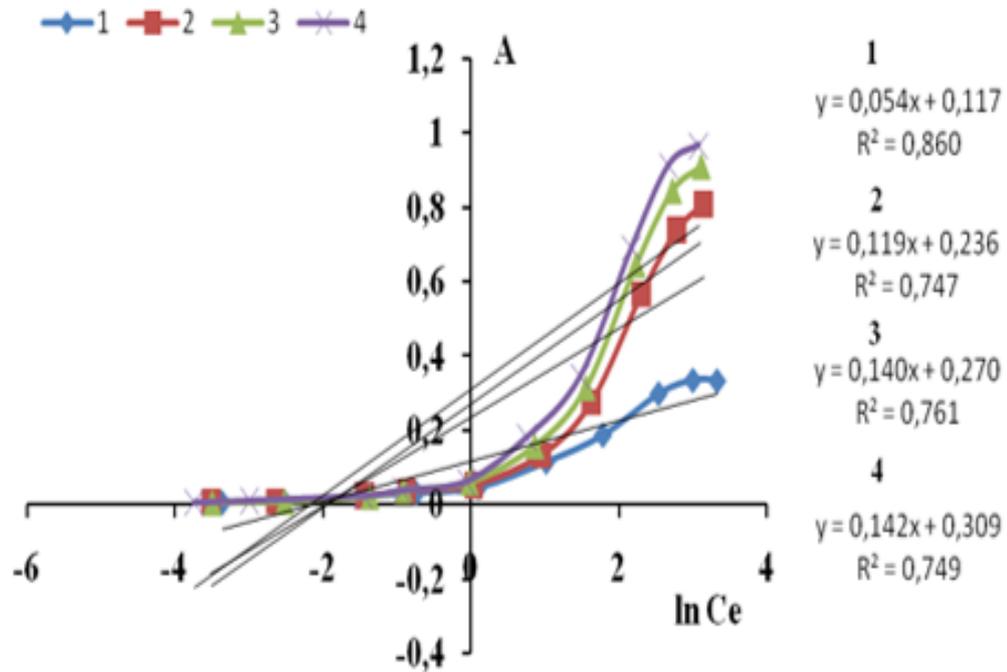


Рисунок А.4 – Зависимость  $A = f(\ln Ce)$  для процессов адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов серной кислоты концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

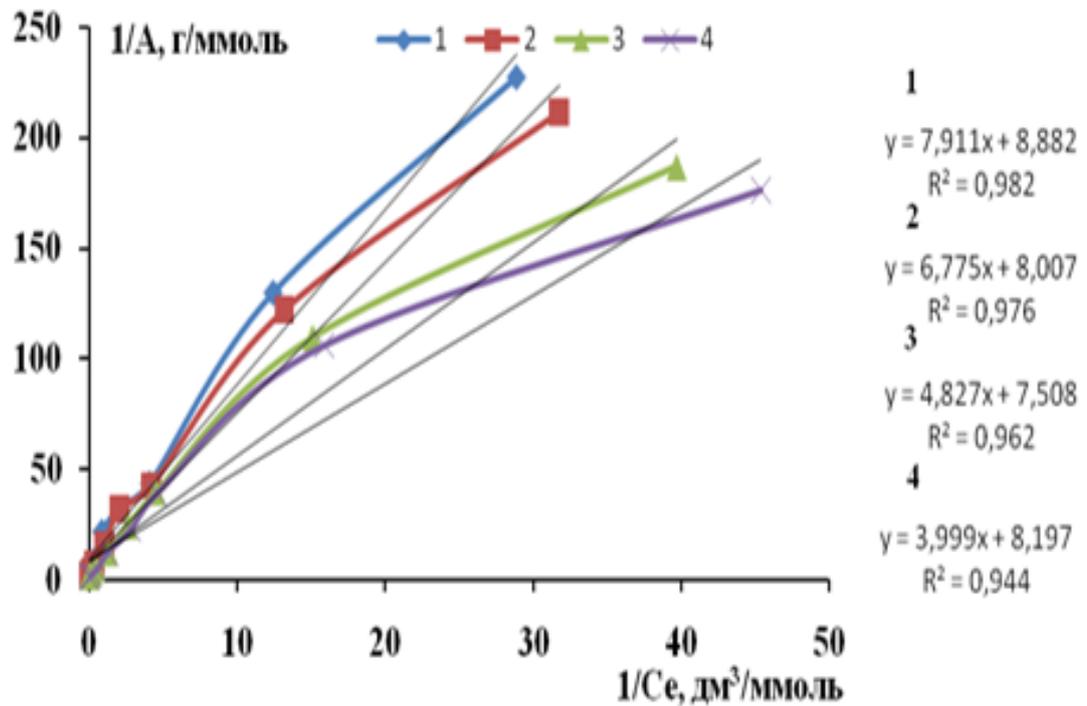


Рисунок А.5 – Зависимость  $1/A = f(1/Ce)$  для процессов адсорбции ионов  $Cu^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов гидроксида натрия концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

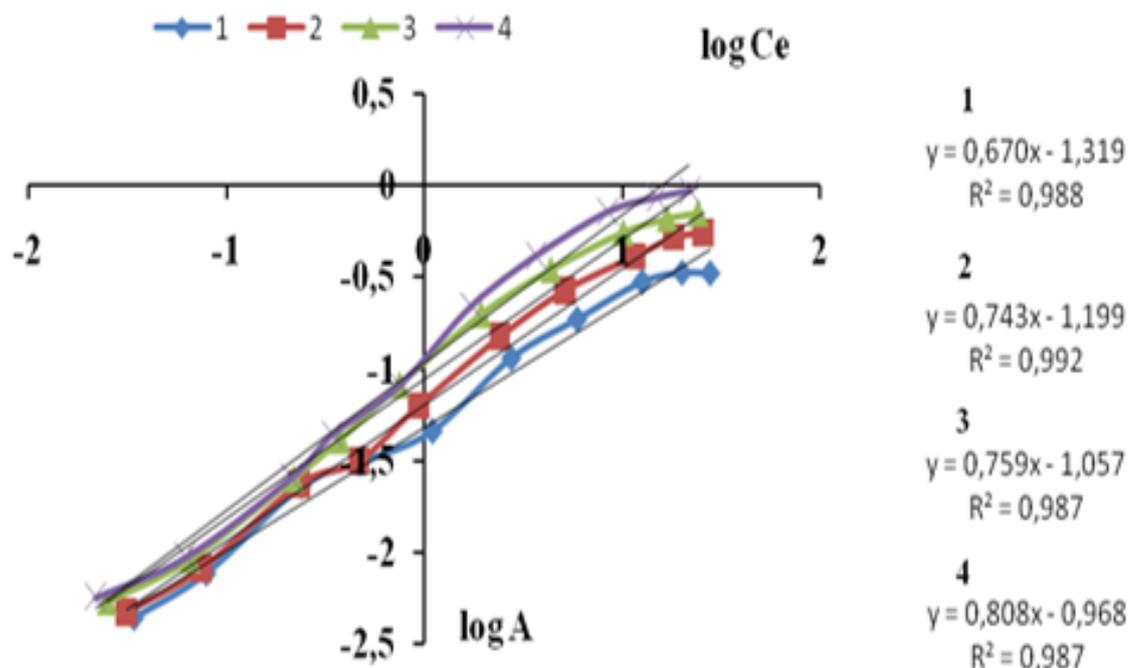


Рисунок А.6 – Зависимость  $\log A = f(\log Ce)$  для процессов адсорбции ионов  $Cu^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов гидроксида натрия концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

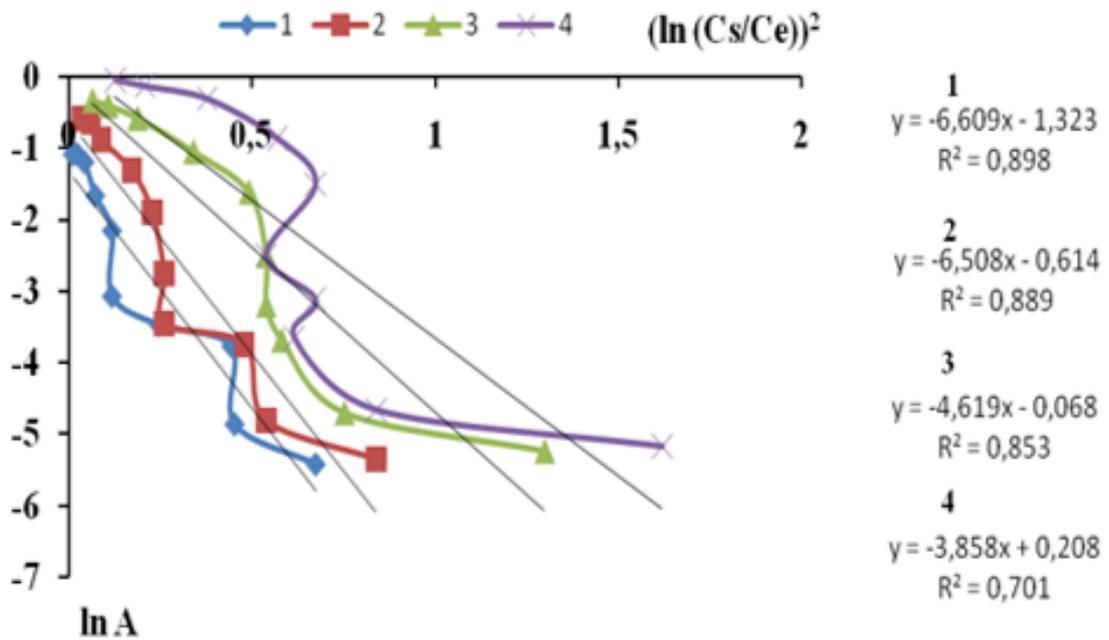


Рисунок А.7 – Зависимость  $\ln A = f((\ln(Cs/Ce))^2)$  для процессов адсорбции ионов  $Cu^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов гидроксида натрия концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

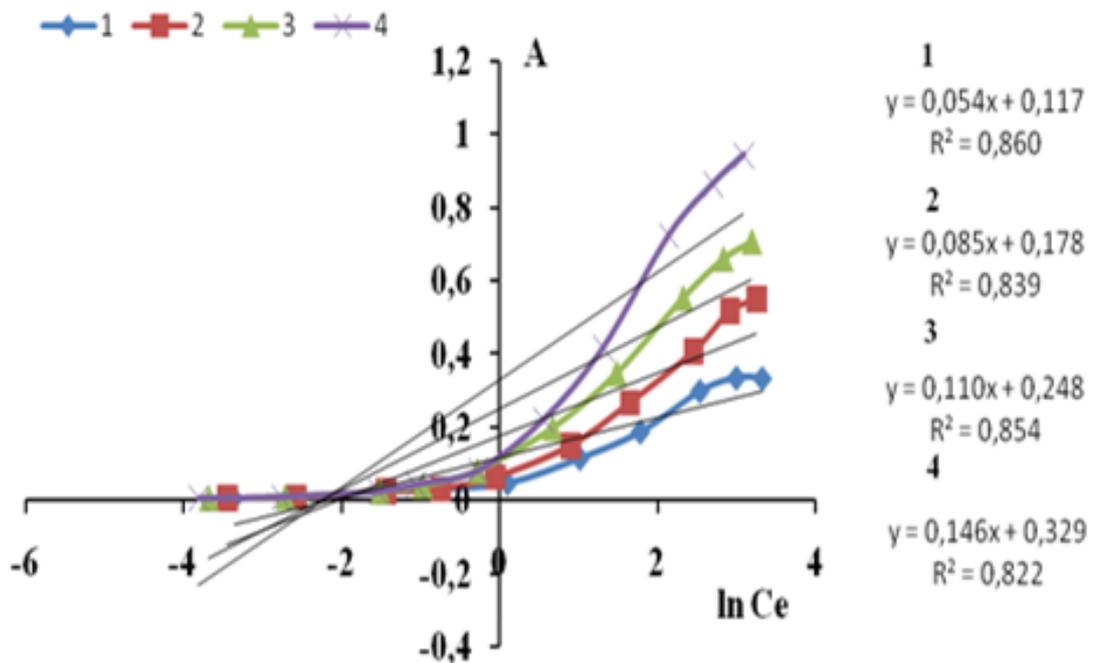


Рисунок А.8 – Зависимость  $A = f(\ln Ce)$  для процессов адсорбции ионов  $Cu^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов гидроксида натрия концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

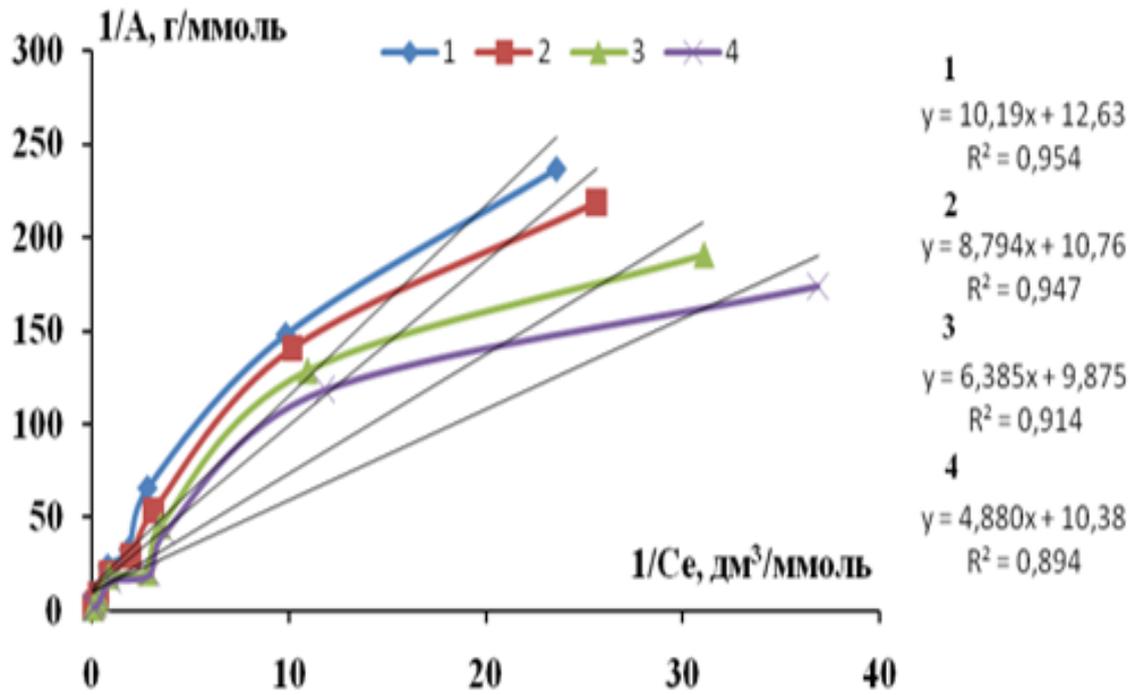


Рисунок А.9 – Зависимость  $1/A = f(1/C_e)$  для процессов адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов серной кислоты концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

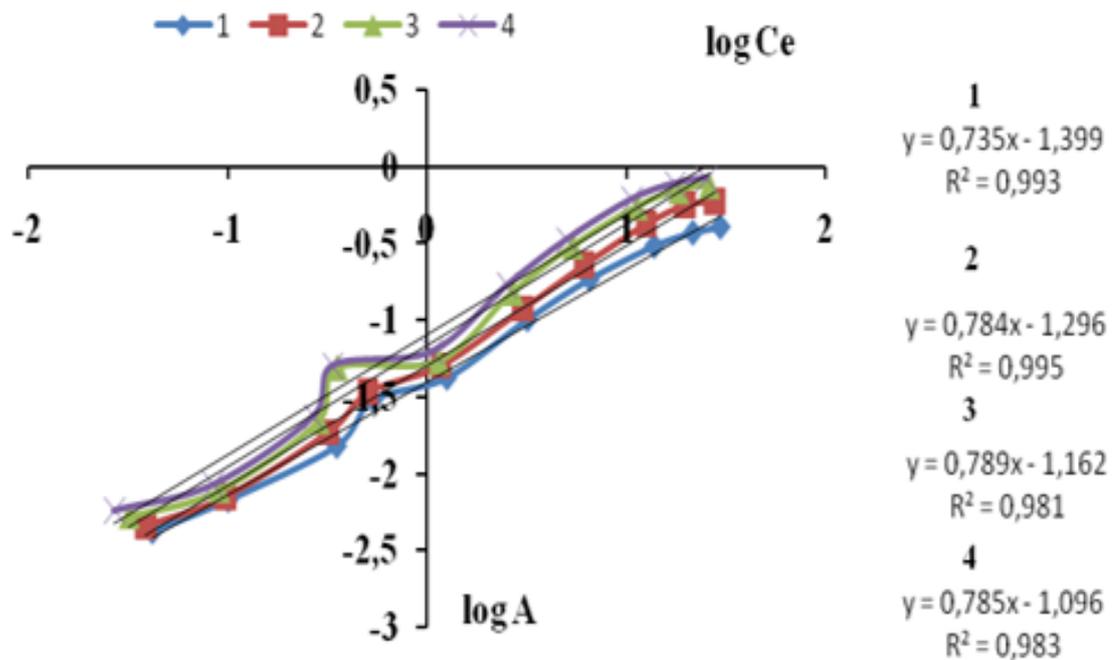


Рисунок А.10 – Зависимость  $\log A = f(\log C_e)$  для процессов адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов серной кислоты концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

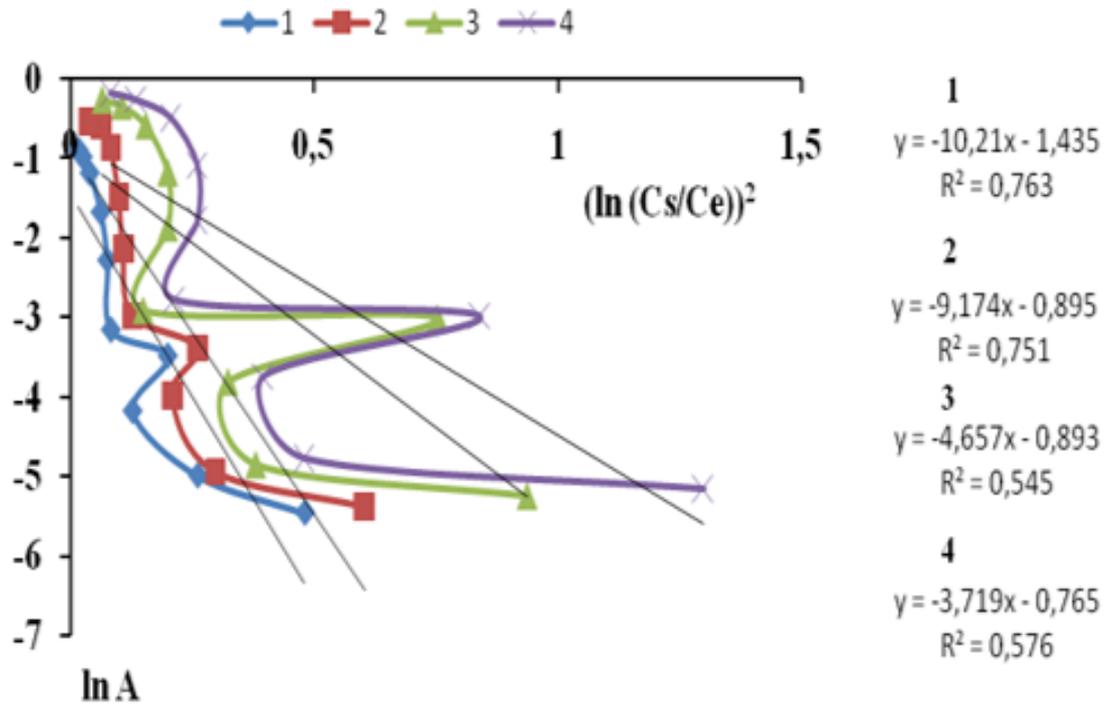


Рисунок А.11 – Зависимость  $\ln A = f((\ln(Cs/Ce))^2)$  для процессов адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов серной кислоты концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

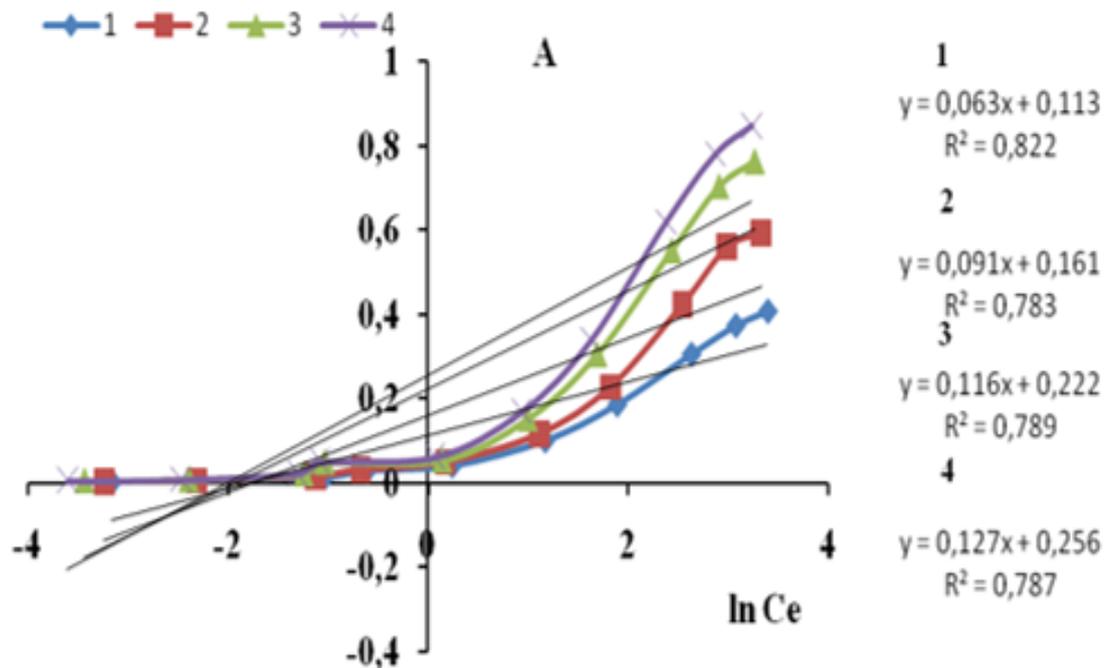


Рисунок А.12 – Зависимость  $A = f(\ln Ce)$  для процессов адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов серной кислоты концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

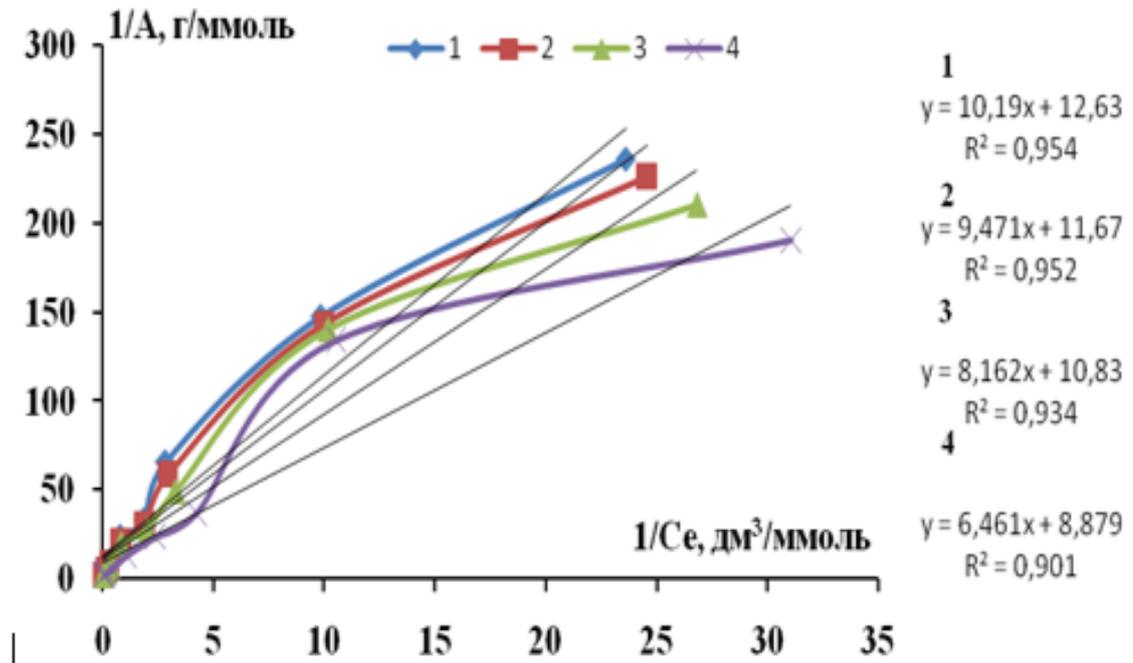


Рисунок А.13 – Зависимость  $1/A = f(1/C_e)$  для процессов адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов гидроксида натрия концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

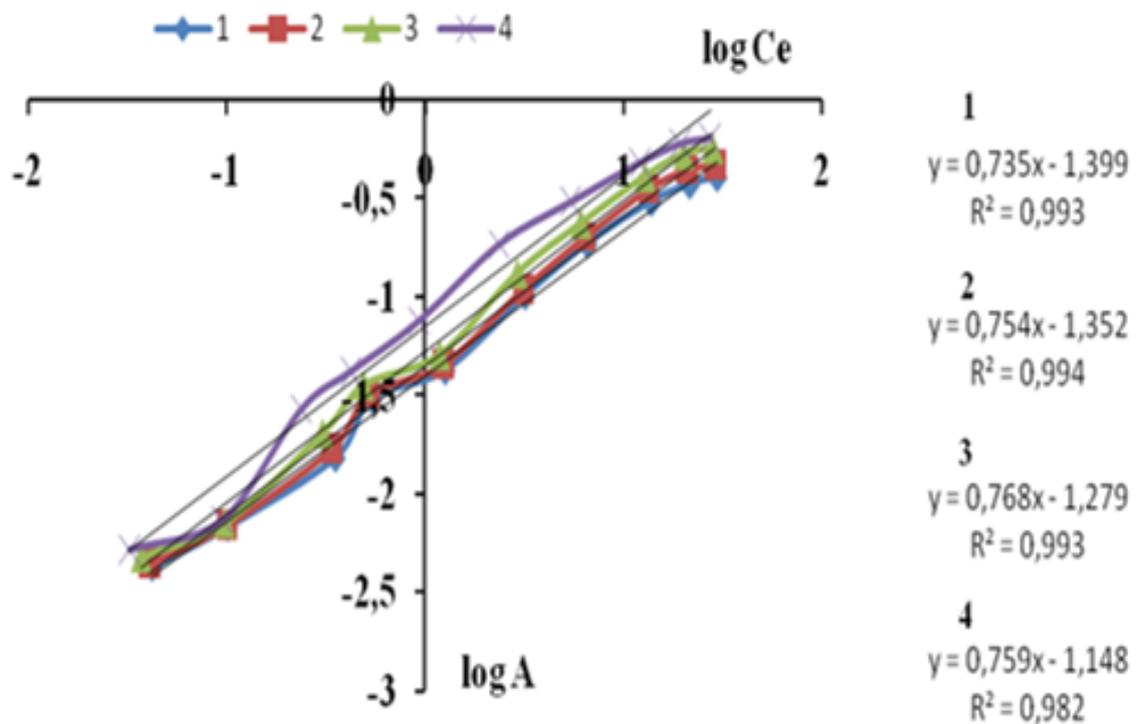


Рисунок А.14 – Зависимость  $\log A = f(\log C_e)$  для процессов адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов гидроксида натрия концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

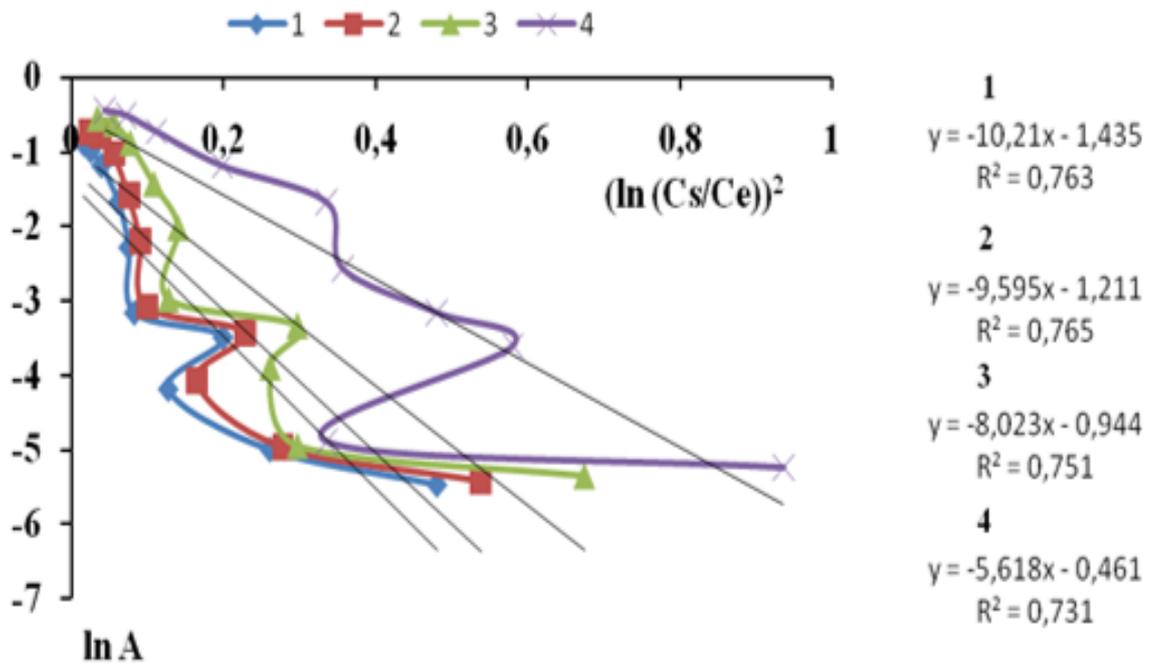


Рисунок А.15 – Зависимость  $\ln A = f((\ln(Cs/Ce))^2)$  для процессов адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов гидроксида натрия концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

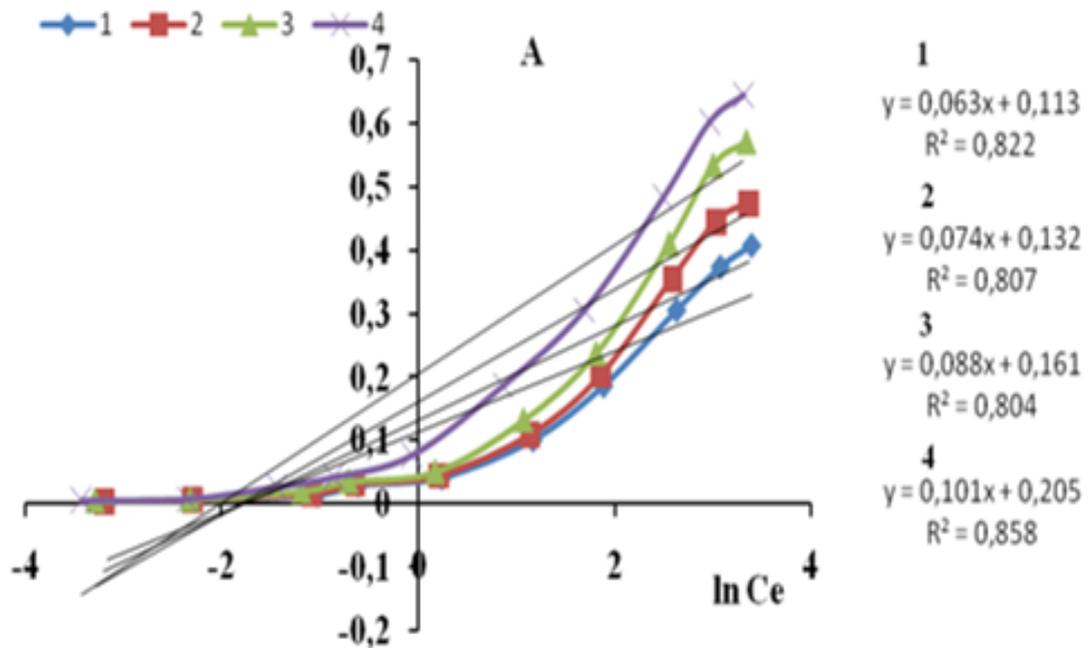


Рисунок А.16 – Зависимость  $A = f(\ln Ce)$  для процессов адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов гидроксида натрия концентрацией: 2 – 1%, 3 – 2%, 4 – 3 % (масс)

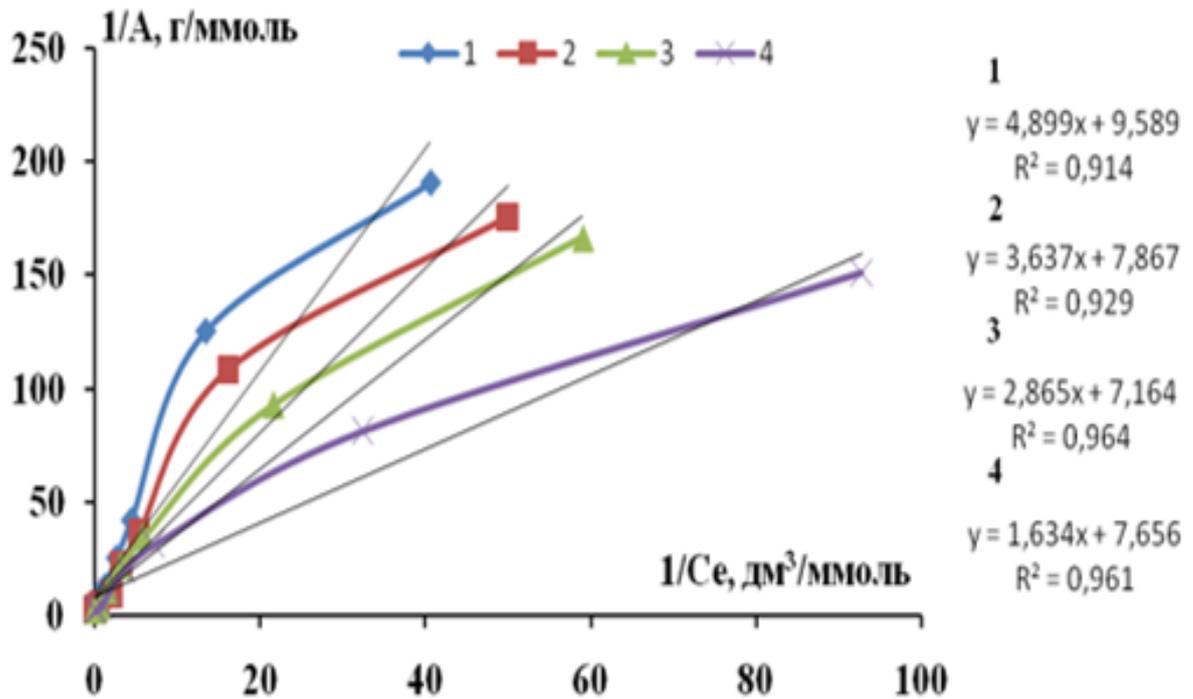


Рисунок А.17 – Зависимость  $1/A = f(1/C_e)$  для процессов адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов серной кислоты концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

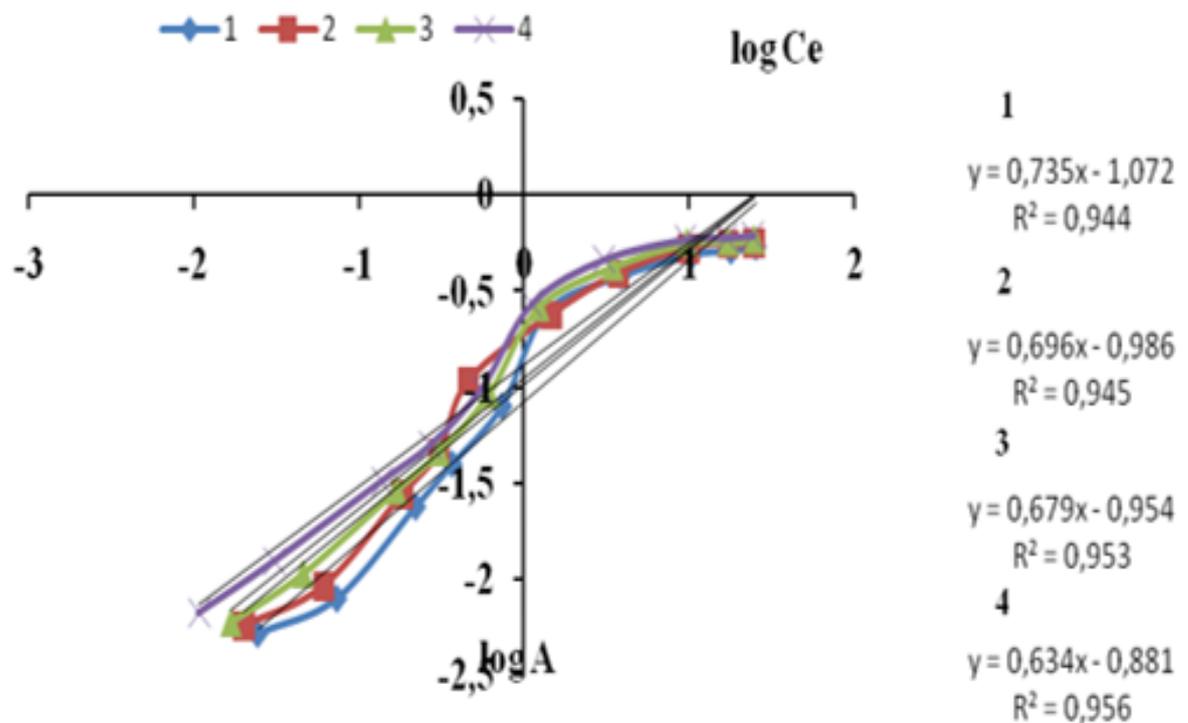


Рисунок А.18 – Зависимость  $\log A = f(\log C_e)$  для процессов адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов серной кислоты концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

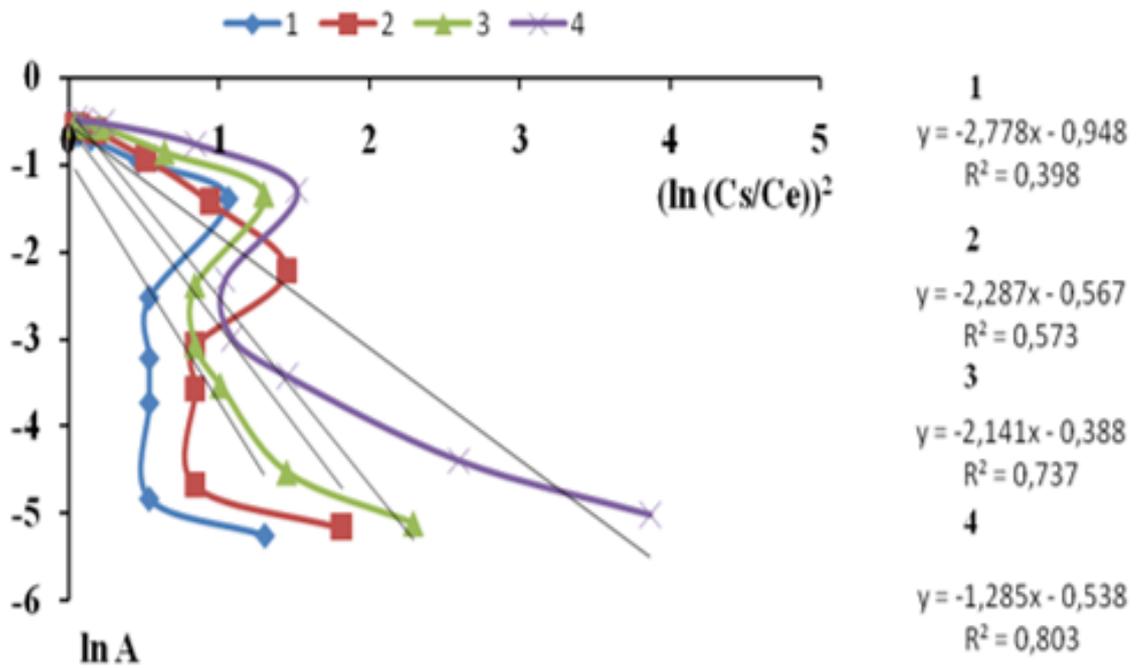


Рисунок А.19 – Зависимость  $\ln A = f((\ln(Cs/Ce))^2)$  для процессов адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов серной кислоты концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

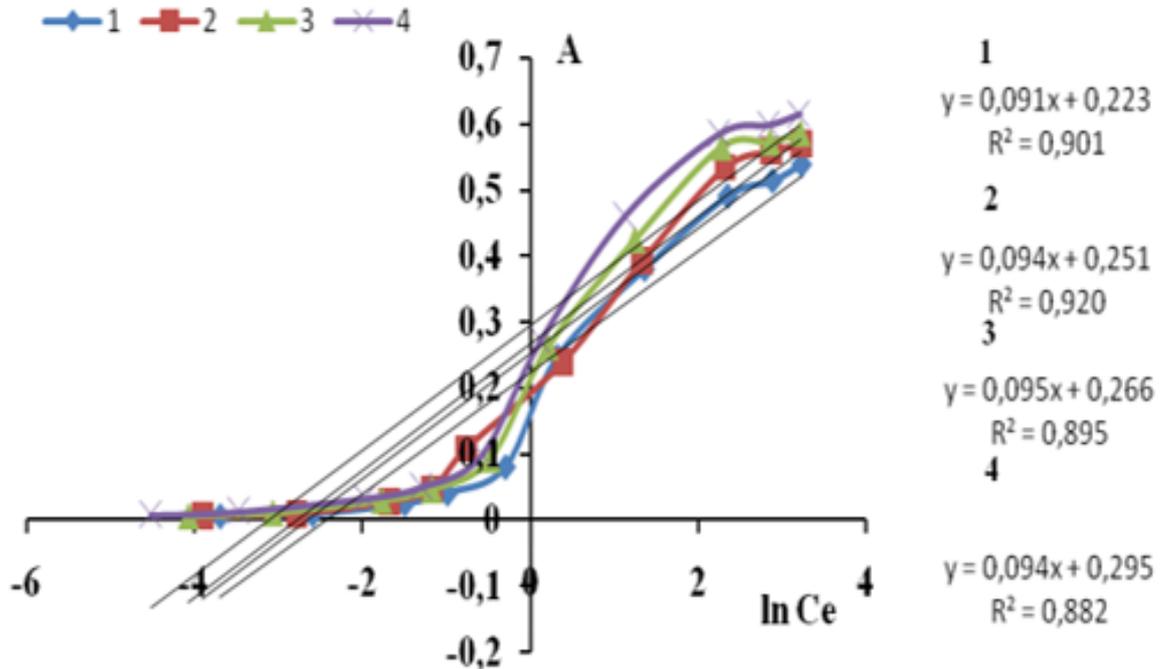


Рисунок А.20 – Зависимость  $A = f(\ln Ce)$  для процессов адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов серной кислоты концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

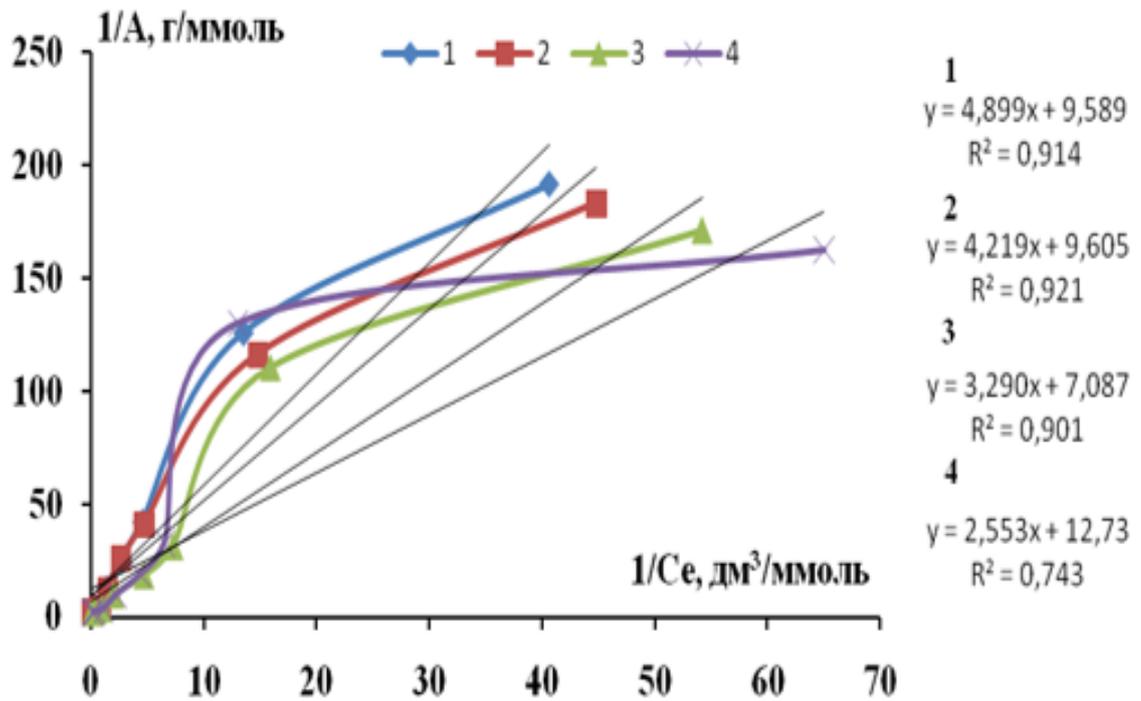


Рисунок А.21 – Зависимость  $1/A = f(1/C_e)$  для процессов адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов гидроксида натрия концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

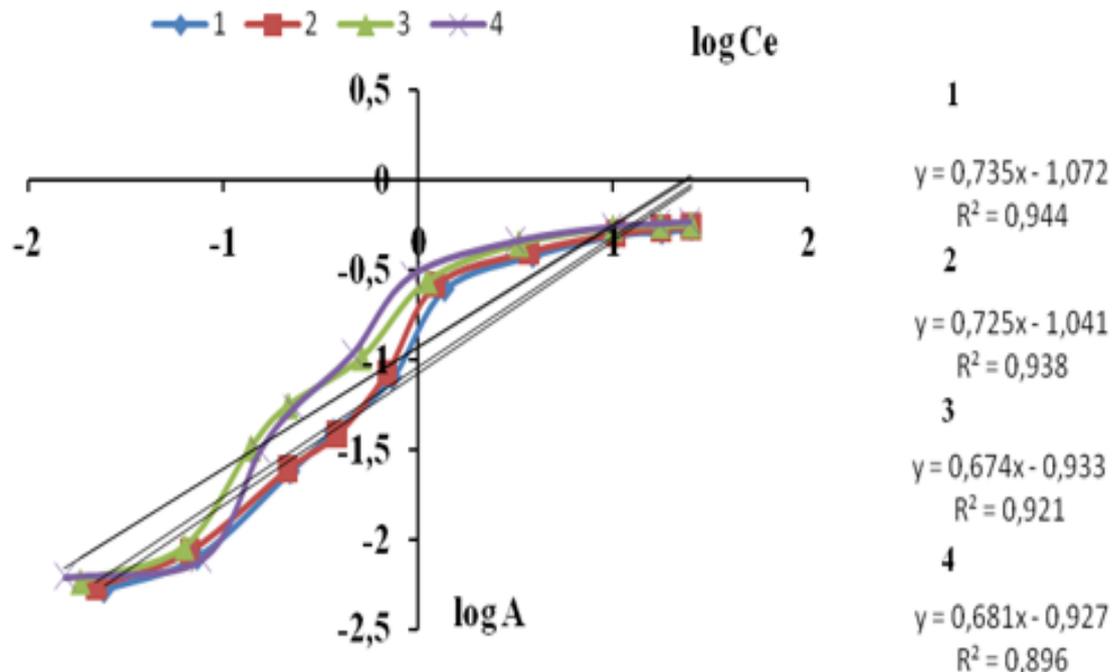


Рисунок А.22 – Зависимость  $\log A = f(\log C_e)$  для процессов адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов гидроксида натрия концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

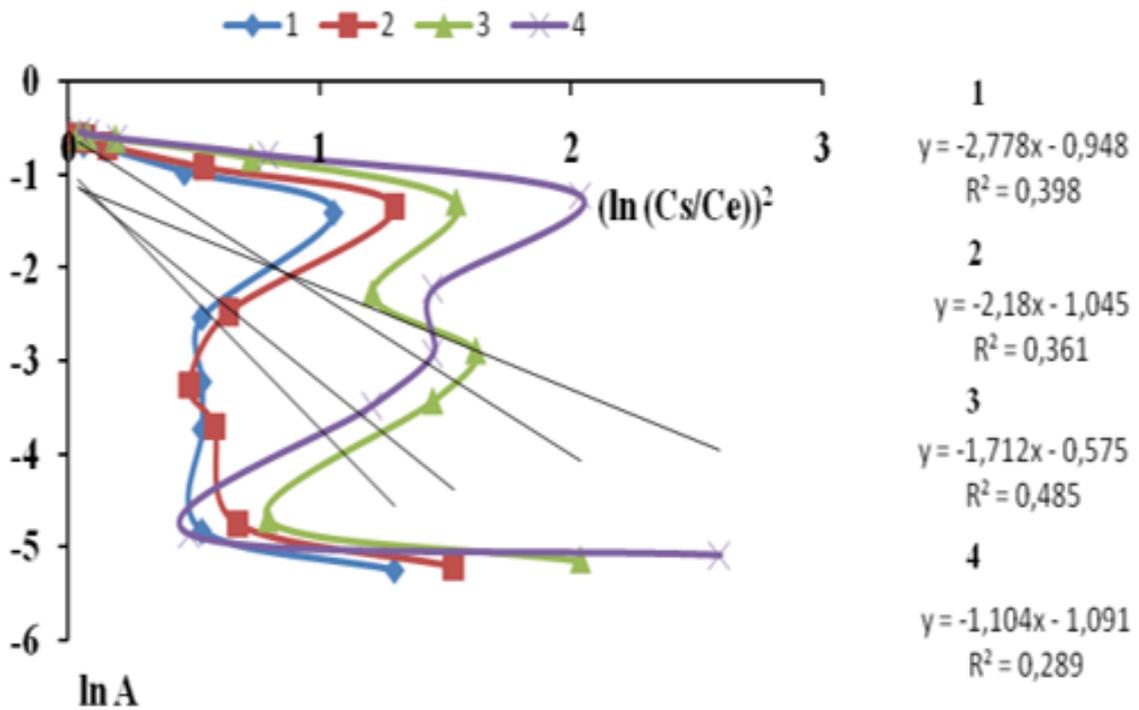


Рисунок А.23 – Зависимость  $\ln A = f((\ln(Cs/Ce))^2)$  для процессов адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов гидроксида натрия концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

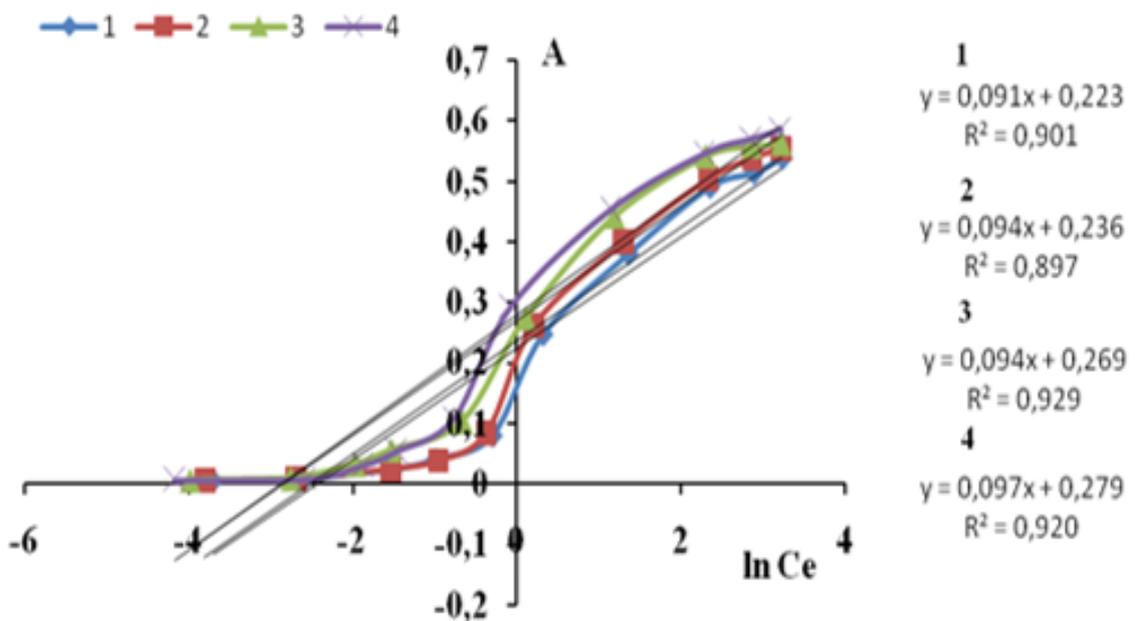


Рисунок А.24 – Зависимость  $A = f(\ln Ce)$  для процессов адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  стручками гороха: 1 – немодифицированными и модифицированными с помощью растворов гидроксида натрия концентрацией: 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 % (масс)

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

**Значения эффективности удаления нефтей и масел с водной поверхности при  
объеме углеводородов 5 см<sup>3</sup> и 7 см<sup>3</sup>**

Таблица Б.1 – Значения суммарного нефте(масло) и водопоглощения, нефте(масло)- и водопоглощения, степени удаления углеводородов с водной поверхности при приливании 5 см<sup>3</sup> или 7 см<sup>3</sup> сорбатов на водную поверхность с использованием нативных и модифицированных УЗ образцов ОСГ

Сорбат	Суммарное нефте(масло)- и водопоглощение, г	Водопоглощение, г	Нефте и масло поглощение, г	Степень удаления нефти(масла), %	Измен-е водопоглощения, %
<b>Объем добавляемого сорбата 5 см<sup>3</sup></b>					
<b>Нефть девонского отложения (4,50 г)</b>					
Нативные ОСГ	7,70	3,64	4,06	91,72	
Обработанные УЗ	8,05	3,88	4,27	94,89	+6,31
<b>Нефть карбонового отложения (4,56 г)</b>					
Нативные ОСГ	7,43	3,20	4,23	92,76	
Обработанные УЗ	6,23	2,35	3,88	85,08	-36,1
<b>Масло И20А (4,30 г)</b>					
Нативные ОСГ	7,30	3,20	4,10	95,34	
Обработанные УЗ	6,73	2,59	4,14	96,28	-23,55
<b>Масло М10Г<sub>2к</sub> (4,40 г)</b>					
Нативные ОСГ	7,32	3,34	3,98	90,45	
Обработанные УЗ	7,23	3,02	4,21	95,68	-10,59
<b>Объем добавляемого сорбата 7 см<sup>3</sup></b>					
<b>Нефть девонского отложения (6,30 г)</b>					
Нативные ОСГ	7,69	2,93	4,76	75,56	
Обработанные УЗ	8,59	3,36	5,23	83,01	+14,67
<b>Нефть карбонового отложения (6,38 г)</b>					
Нативные ОСГ	8,02	2,81	5,21	81,66	
Обработанные УЗ	7,84	2,36	5,48	85,89	-19,06
<b>Масло И20А (6,02 г)</b>					
Нативные ОСГ	7,85	2,86	4,99	82,89	
Обработанные УЗ	7,42	2,30	5,12	85,04	-24,34
<b>Масло М10Г<sub>2к</sub> (6,16 г)</b>					
Нативные ОСГ	7,99	2,94	5,05	81,98	
Обработанные УЗ	7,90	2,64	5,26	85,38	-11,36

**Экономические расчеты по определению себестоимости сорбента для  
удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод**

Таблица В.1 - Капитальные затраты на оборудование (400 кг/год) в тыс руб.

Наименование оборудования	Количество шт.	Цена оборудования	Стоимость оборудования	Транспортно-заготовительные расходы, 4 %	Затраты на монтаж, 10 %	Всего
Дробилка	1	250, 600	250, 60	10, 024	25,06	285, 68
Реактор	1	2 100,00	2 100, 00	84,00	210,00	2394,00
Сушилка	2	999,00	1 998,00	79, 920	199,80	2 277, 72
Ленточный фильтр	1	562,50	1 154,00	46, 160	115, 40	1315,56
Установка с пульсирующим горением	1	1000,00	1 000,00	40,00	100,00	1140,0
Емкость	1	17,00	17,00	0,68	1,70	19,38
Итого						7 432,34

Таблица В.2 - Капитальные затраты по участку, в руб.

Стоимость оборудования	7 432 344,00
Стоимость дорогостоящего и долгослужашего инструмента, 10%	743 234,40
Стоимость производственного и хозяйственного инвентаря, 3 %	222 970,32
Итого	8 398 548,72

Таблица В.3 – Затраты на основные материалы, в руб.

Материал	Норма расхода, т	Цена материала, руб/т	Цена материала на производство 1 т, руб. (1,05)	Транспортно-заготовительные работы, руб.	Затраты на материал, руб.
35 % раствор техн серной кислоты	0,28	12 752,00	3 749,09	3 936,54	7 685,63
Техническая вода	10,00	2 600,00	27 300,00	28 665,00	55 965,00
Техническая вода	10,00	2 600,00	27 300,00	28 665,00	55 965,00
ОСГ на 1000 кг	1,50	100,00	157,50	165,38	322,88
Итого на 1000 кг					119 938,51

Таблица В.4 – Техничко-экономические показатели по труду и заработной плате

Должность	Численность	Разряд	Рабочее время, ч	Зарботная плата по тарифу, руб/ч	Годовой фонд заработной платы, руб.
Оператор установки	1	3	8	127	121920
Электрик	1	3	8	129	123840
Итого					245760

Таблица В.5 – Затраты на электроэнергию

Операция	Продолжительность операции, ч	Мощность, квт	Затрачиваемая энергия, квт/ч	Затраты на электроэнергию, руб.
Сушилка	2,00	4,00	8,00	20,00
Дробилка	8,00	5,50	44,00	110,00
Установка пульсирующего горения	1,00	100,00	100,00	250,00
Ленточный пресс фильтр	2,00	5,70	11,40	28,50
Реактор	5,00	13,00	65,00	162,50
Итого (1 т)				551,00

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

**Экономические расчеты по определению себестоимости сорбента для  
удаления разливов углеводородов с водной поверхности**

Таблица Г.1 – Капитальные затраты на оборудование (500 т/год), в тыс руб.

Наименование оборудования	Количество шт.	Цена оборудования	Стоимость оборудования	Транспортно-заготовительные расходы, 4 %	Затраты на монтаж, 10 %	Всего
Дробилка	1	250,60	250,60	10,02	25,06	285,68
Реактор УЗ	1	2100,00	2 100,00	84,00	210,00	2 394,00
Установка с пульсирующим горением	1	1000,00	1 000,00	40,00	100,00	1 140,00
Ленточный фильтр	1	562,90	562,90	22,52	56,29	641,71
Емкость	1	17,00	17,00	0,68	1,70	19,38
Сушилка	2	990,00	1 980,00	39,60	99,00	2 118,60
Итого						6 599,37

Таблица Г.2 – Капитальные затраты по участку, в руб.

Стоимость оборудования	6 599 370,00
Стоимость дорогостоящего и долговечного инструмента, 10%	659 937,00
Стоимость производственного и хозяйственного инвентаря, 3 %	197 981,10
Итого	7 457 288,10

Таблица Г.3 – Затраты на основные материалы

Материал	Норма расхода, т	Цена материала, руб/т	Цена материала на производство 1 т, руб. (1,05)	Транспортно-заготовительные работы, руб.	Затраты на материал, руб.
Техническая вода	10,00	2 600,00	26 000,00	27 300,00	53 300,00
ОСГ	1,20	100,00	120,00	126,00	246,00
Сетка полимерная (1х1 мм), м <sup>2</sup>	0,20	84,00	16,80	17,64	34,44
Итого					53 580,44

Таблица Г.4 – Техничко-экономические показатели по труду и заработной плате

Должность	Численность	Разряд	Рабочее время, ч	Заработная плата по тарифу, руб/ч	Годовой фонд заработной платы, руб.
Оператор установки	1	3	8	127	121920
Электрик	1	3	8	129	123840
Итого					245760

Таблица Г.5 – Затраты на электроэнергию

Операция	Продолжительность операции, ч	Мощность, квт	Затрачиваемая энергия, квт/ч	Затраты на электроэнергию, руб.
Дробилка	1,00	5,50	5,50	13,75
Установка пульсирующего горения	1,00	100,00	100,00	250,00
Ленточный фильтр	2,00	5,70	11,40	28,50
Реактор	5,00	13,00	65,00	162,50
Сушилка	2,00	4,00	8,00	20,00
Итого (1 т)				474,75

## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

«Утверждаю»  
 Директор  
 ООО «Гальванические покрытия»  
  
 Матвеев В. В.  
 2023 г.

«Согласовано»  
 И.о. проректора по науке и  
 инновациям ФГБОУ ВО «КНИТУ»  
  
 Сафин Р. Р.  
 2023 г.

## АКТ

**промышленных испытаний по доочистке сточных вод гальванического производства с использованием в качестве сорбционного материала модифицированных оболочек стручков гороха**

В настоящее время в мировом сообществе интенсивно развивается новое инновационное направление в области охраны окружающей среды – использование отходов промышленного и сельскохозяйственного производства в качестве вторичных материальных ресурсов в качестве реагентов для удаления загрязняющих веществ из водных сред.

Особый интерес представляют лигноцеллюлозные отходы от переработки сельскохозяйственного сырья, которые характеризуются ежегодным воспроизводством, многотоннажностью, высокой эффективностью, низкой себестоимостью, легкостью утилизации и другими положительными характеристиками.

В продолжение проводимых на кафедре Инженерной экологии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» работ по использованию отходов от переработки бобовых культур в качестве сорбционных материалов различных поллютантов из водных сред, исследовалась очистка сточных вод ООО «Гальванические покрытия» от ионов тяжелых металлов нативными и модифицированными оболочками стручков гороха (*Pisum sativum*).

На ООО «Гальванические покрытия» реализуется реагентный способ очистки гальванических сточных вод от ионов тяжелых металлов (ИТМ), который заключается в высаждении последних суспензией гидроксида кальция (известковое молоко). Исследованиям подвергались гальваностоки, образующиеся в результате очистки промышленных сточных вод производства гальванических покрытий суспензией известкового молока.

В таблице 1 приведены физико-химические показатели исследуемых гальванических сточных вод после обработки суспензией гидроксида кальция.

Как следует из приведенных в таблице 1 данных, значения содержания хрома общего, ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  превышают значения ПДК для сброса СВ в систему централизованной канализации.

Для доочистки предоставленных гальваностоков, поставлен ряд экспериментов, которые заключались в обработке сточных вод нативными и модифицированными 3 %-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  оболочек стручков гороха в дозировках 5, 10 и 20 г/дм<sup>3</sup>.

Таблица 1 - Физико-химические показатели гальванического стока ООО «Гальванические покрытия» после обработки суспензией гидроксида кальция

№	Показатель	Содержание	ПДК*
1	УЭП, мкСм/см	1730	
2	Общ. минерализация, мг/дм <sup>3</sup>	1662	
3	рН, ед. рН	7,91	6-9
4	Цветность, град.	239	
5	Мутность, ЕФМ	52,5	
6	Щелочность, мг-экв/дм <sup>3</sup>	7,6	
7	Жесткость, мг-экв/дм <sup>3</sup>	4,9	
8	Содержание, мг/дм <sup>3</sup> :		
	гидрокарбонат-ионов,	515	
	ионов Ca <sup>2+</sup>	71,6	
	ионов Mg <sup>2+</sup> ,	18,2	
	С <sub>общ.</sub> ,	3,87	0,5
	ионов Cu <sup>2+</sup>	2,05	1,0
	Fe <sub>общ.</sub>	0,354	5,0
	ионов Ni <sup>2+</sup>	0,58	0,25
	ионов Zn <sup>2+</sup>	3,60	1,0

\*Согласно постановления Правительства Российской Федерации от 29.07.2013 г. № 644 (в редакции от 30.11.2021 г.) «Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации»

Время контактирования названных сорбционных материалов со сточной жидкостью составила 5 часов. По окончании времени взаимодействия, оболочки стручков гороха отфильтровывались, а фильтрат анализировался на содержание ИТМ в очищенной жидкости. Полученные данные по остаточному содержанию ИТМ приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения остаточной концентрации ИТМ после доочистки гальваносточков ООО «Гальванические покрытия» нативными и модифицированными оболочками стручков гороха

Образец и дозировка сорбционного материала	Остаточная концентрация ИТМ, мг/дм <sup>3</sup>				
	С <sub>общ.</sub>	Fe <sub>общ.</sub>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sub>2+</sub>	Zn <sup>2+</sup>
Начальная концентрация ИТМ	3,87	3,54	2,05	0,580	3,6
Нативный 5 г/дм <sup>3</sup>	0,357	2,025	1,088	0,318	1,600
Нативный 10 г/дм <sup>3</sup>	0,312	0,520	1,074	0,186	0,511
Нативный 20 г/дм <sup>3</sup>	0,211	0,423	0,773	0,116	0,175
Модифицированный 5 г/дм <sup>3</sup>	0,350	1,844	1,095	0,148	1,504
Модифицированный 10 г/дм <sup>3</sup>	0,314	0,611	1,071	0,119	0,517
Модифицированный 20 г/дм <sup>3</sup>	0,229	0,429	0,768	0,075	0,162

Таким образом, показана возможность использования нативных и модифицированных 3 %-ными растворами серной кислоты ОСГ в качестве СМ для удаления различных ИТМ и доочистки гальванических СВ от последних до доведения до норм ПДК.

**Рекомендации:** Модифицированные оболочки стручков гороха возможно использовать в качестве эффективных сорбционных материалов для очистки и доочистки сточных вод гальванических производств от ИТМ.

От ООО «Гальванические покрытия»

Эколог



Егоров С.А.

Инженер-химик-технолог



Иванова А.М.

От ФГБОУ ВО «КНИТУ»

доцент кафедры инженерной  
экологии



Степанова С.В.

аспирант кафедры инженерной  
экологии



Шайхиева К.И.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

<p>«Утверждаю»</p> <p>Генеральный директор ООО «ТатНефтеСервис»</p> <p> Ахметвалеев Р.М.</p> <p>«17» сентября 2023 г.</p>	<p>«Согласовано»</p> <p>и.о. проректора по науке и инновациям Д.Т.Н.</p> <p> Сафин Р.Р.</p> <p>«10» августа 2023 г.</p>
--	---

## АКТ

### Испытаний оболочек стручков гороха для очистки малолетних водоисточников

Загрязнение водных объектов нефтью и продуктами ее переработки в настоящее время носят систематический характер и наносят огромный ущерб водным организмам и самим водоисточникам.

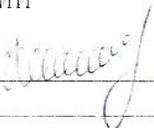
Одним из эффективных методов удаления разлитой нефти и нефтепродуктов с водной поверхности является сорбционный способ. В настоящее время в качестве нефтесорбентов в практике нефтедобычи используется более 200 коммерческих сорбентов. Сдерживающим фактором использования коммерческих сорбентов для удаления пленок нефти и нефтепродуктов является высокая стоимость и не всегда высокая нефтеемкость.

В настоящее время в мировом пространстве развивается новое инновационное направление в области охраны окружающей среды – использование лигноцеллюлозных отходов от переработки сельскохозяйственного и древесного сырья в качестве реагентов для удаления различных загрязняющих веществ, в том числе и нефти и нефтепродуктов, из водных сред.

На основании вышеизложенного, проводились испытания по исследованию отхода от переработки бобовых культур – высушенных оболочек стручков гороха после экстракции для удаления пленок нефти с водной поверхности. В качестве объекта исследований использовалась лужа овальной формы размерами 2,0 м на 1,5 м и глубиной до 15 см. На поверхность малого водоисточника было прилито 0,5 дм<sup>3</sup> нефти карбонового отложения. Наблюдалось растекание нефти по всей поверхности воды. С целью ликвидации нефтяного загрязнения с малого водного объекта, на поверхность последнего накладывался мат из ватной оболочки размерами 1,5 м на 1,5 м, содержащий измельченные оболочки стручков гороха после экстракции горячей водой. Время контактирования составило 30 минут.

После извлечения мата с сорбционным материалом, визуально наблюдалось значительное уменьшение нефтяной пленки на поверхности использованного для эксперимента малого водного объекта. Проведенными анализами установлено, что остаточная концентрация нефти на водной поверхности составила 0,052 мг/дм<sup>3</sup>.

**Рекомендации:** результаты испытаний показали, что отходы от переработки сельскохозяйственной продукции могут успешно использоваться в качестве сорбционных материалов для удаления углеводородов с водной поверхности и могут быть рекомендованы в качестве альтернативных сорбентов для ликвидации разливов нефти и продуктов ее переработки с водной поверхности.

<p>От малой нефтяной компании ООО «ТатНефтеСервис»</p> <p>Инженер</p> <p> Иванов С.А.</p>	<p>от Казанского национального исследовательского технологического университета</p> <p>к.т.н., доцент кафедры Инженерной экологии</p> <p> Степанова С.В.</p> <p>аспирант кафедры Инженерной экологии</p> <p> Шайхиева К.И.</p>
--	--