

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент,
Степанова Светлана Владимировна

Официальные оппоненты: **Никифорова Татьяна Евгеньевна**, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», профессор кафедры технологии пищевых продуктов и биотехнологии;

Арефьева Ольга Дмитриевна, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет», профессор департамента нефтегазовых технологий и нефтехимии.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный аграрный университет», г. Волгоград.

Защита диссертации состоится «20» июня 2024 года в 09 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.2.312.10, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета А-330.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета А-330, Ученый совет.

В отзыве просим указывать фамилию, имя, отчество, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации, структурное подразделение и должность лица, предоставившего отзыв (п.28 Положения о присуждении ученых степеней), специальность, по которой автор отзыва защищал свою диссертацию, дату визирования отзыва, печать организации.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=500755>.

Автореферат разослан «___» _____ 2024 года

Ученый секретарь диссертационного совета



Диляра Фарилевна
Зиятдинова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Растительная пища занимает ключевую позицию в рационе людей. Объемы выращивания растительных продуктов питания огромны и по данным ФАО (продовольственная организация ООН, FAO) 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 сельскохозяйственных отходов, следует выделить работы Собгайда Н.А., Олышанской 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.

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/дм³, 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), инфра-красной спектроскопии (ИК) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), элементного и рентгеноструктурного ана-

лиза, 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».

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.

Апробация работы. 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.

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.

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».

Достоверность результатов исследований подтверждается достаточным количеством экспериментальных данных, современными методами исследования с использованием высокоточного оборудования. Интерпретация полученных результатов проведена с использованием современных методов компьютерной обработки информации.

Предмет и объект исследования. Предметом исследования является технология переработки ОСГ в сорбционные материалы. Объектом исследования являются оболочки стручков гороха.

Объем и структура диссертационной работы. 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.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость, дана общая характеристика работы.

В первой главе проведен анализ методов переработки ОСГ. Изучено и проанализировано получение из ОСГ кормовых добавок, субстрата для выращивания грибов, в качестве сидерата, в продуктах питания, для выделения химических веществ (ксиланов, бактериальной целлюлозы, биополимеров, фурфурола, биоэтанола лигнина и т.д.). В последнее время актуальным является альтернативное направление по переработке сельхозотходов (соломы, шелухи зерен злаковых культур, подсолнечника, оболочек бахчевых и луковых культур, хлопка, жома сахарной свеклы и т.д.) с целью получения новых товарных продуктов – сорбентов по очистке вод от ионов металлов и нефти. В результате анализа современных литературных данных обнаружено, что исследования сорбционных свойств ОСГ не проводились. Данный отход зернобобовых культур содержит в своем составе целлюлозу – 17-75 %, гемицеллюлозу – 10-40 %, белок (соединения азота) – до 20 % и др. Наличие лигноцеллюлозного каркаса позволит использовать ОСГ в качестве сорбента для поглощения нефти и нефтепродуктов при ликвидации разливов, а наличие активных групп целлюлозы, различных азотсодержащих соединений и других экстрактивных веществ – для удаления ионов металлов из сточных вод. Следовательно, разработка технологии переработки ОСГ в сорбенты позволит расширить рынок сельхозпродукции из отходов агропроизводства, что позволит внести существенный вклад в развитие сельского хозяйства и решение проблемы утилизации отходов.

Во второй главе описаны объекты и предмет исследования, приведены методики проведения экспериментов и использованного инструментального оборудования для проведения анализов, статистическая обработка результатов, полученных экспериментальных данных.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований по сорбционным свойствам ОСГ и сорбентов, полученных на их основе.

На первом этапе определен фракционный состав измельченных ОСГ. Определено, что ~ 55 % составляют частицы с размером 1 – 0,5 мм, 27 % - 1 – 2 мм, 3,65 % - более 2 мм, остальное приходится на фракцию менее 0,5 мм.

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.

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 α -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.

В этой связи 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 названных растворов кислот выше 3 % приводил к обугливанию поверхности ОСГ.

Значения максимальной сорбционной емкости ОСГ по отношению к ионам меди от концентрации модифицирующих реагентов представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Экспериментальные значения максимальных сорбционных емкостей нативных и модифицированных оболочек стручков гороха по отношению к ионам меди

Концентрация модифицирующего агента	Модифицирующий агент			
	H_2SO_4		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%	61,5	0,97	60,0	0,94

Как следует из приведенных в таблице 1 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 2).

Как следует из приведенных в таблице 2 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 .

Определен элементный состав нативных и модифицированных ОСГ по основным элементам (C, H, N). Содержание кислорода вычислено по разнице масс между суммой трех названных элементов и 100 % (таблица 3).

Таблица 2 – Характеристики ОСГ

Параметр	Тип модификации						
	Нативные	1% H ₂ SO ₄	2% H ₂ SO ₄	3% H ₂ SO ₄	1% NaOH	2% NaOH	3% NaOH
Влажность, %	4,27±0,05	1,0±0,05	3,0±0,05	3,1±0,05	3,92±0,05	1,94±0,05	1±0,05
Зольность, %	0,34±0,001	0,2±0,001	0,15±0,001	0,1±0,001	0,2±0,001	0,54±0,001	0,74±0,001
Насыпная плотность, г/см ³	0,4±0,01	0,39±0,01	0,38±0,01	0,36±0,01	0,37±0,01	0,37±0,01	0,36±0,01
Плавление (72 ч.), %	30,8±0,05	26±0,05	24,75±0,05	25,2±0,05	32±0,05	37,4±0,05	30±0,05
A ^{*2+} _{Cu} , мг/г	21,2±0,02	51,5±0,02	57,8±0,02	61,5±0,02	35,1±0,02	45±0,02	60±0,02
A ²⁺ _{Ni} , мг/г	24±0,02	35±0,02	45±0,02	50±0,02	28±0,02	33,7±0,02	38±0,02
A ²⁺ _{Zn} , мг/г	35±0,02	37±0,02	38±0,02	40,1±0,02	36,5±0,02	36,5±0,02	38,6±0,02

где A^{*} – максимальная адсорбционная емкость.

Таблица 3 – Результаты элементного анализа (C, H, N, O) нативных и модифицированных оболочек стручков гороха

ОСГ	Содержание элементов, %			
	C	H	N	O
нативный	40,69	6,13	2,645	50,535
1 % H ₂ SO ₄	40,185	5,86	2,205	51,75
2 % H ₂ SO ₄	38,44	5,915	1,925	53,72
3 % H ₂ SO ₄	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

Как следует из приведенных в таблице 3 данных, с увеличением концентрации серной кислоты в модифицирующем растворе, содержание углерода, водорода и азота в образцах модифицированных ОСГ планомерно понижается. Наоборот, содержание кислорода в кислотообработанных образцах ОСГ повышается, что свидетельствует об увеличении количества различных кислородсодержащих гидрофильных группировок в составе модифицированных образцов СМ. Аналогичная тенденция наблюдается и в случае обработки ОСГ слабоконцентрированными растворами NaOH. Данное обстоятельство способствует увеличению сорбционной емкости модифицированных образцов ОСГ по исследуемым ИТМ. Данное обстоятельство подтверждается данными элементного анализа и ИК-спектрами, приведенными на рисунке 1.

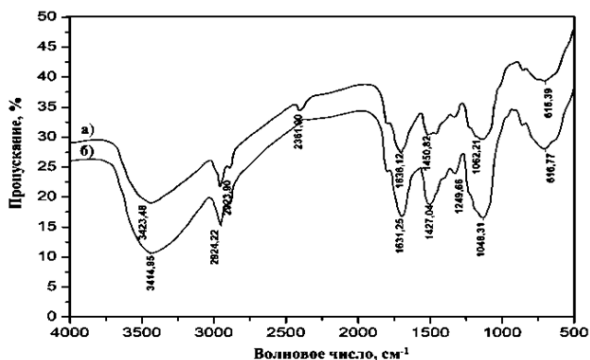


Рисунок 1 – ИК-спектры: а) нативных ОСГ; б) после обработки 3 %-ным раствором серной кислоты

Увеличение интенсивности размытой полосы в области $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$ и полос в области $1300\text{--}1050 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует об увеличении количества различных кислородсодержащих группировок, что способствует повышению гидрофильных свойств и, соответственно, увеличению сорбционных показателей по ионам металлов.

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 $\gamma = 0,293$, при обработке 3 %-ным раствором H_2SO_4 данный показатель составил $\gamma = 0,25$. В случае обработки ОСГ 3 %-ным раствором NaOH значение степени кристалличности составило $\gamma = 0,18$ (рисунок 2).

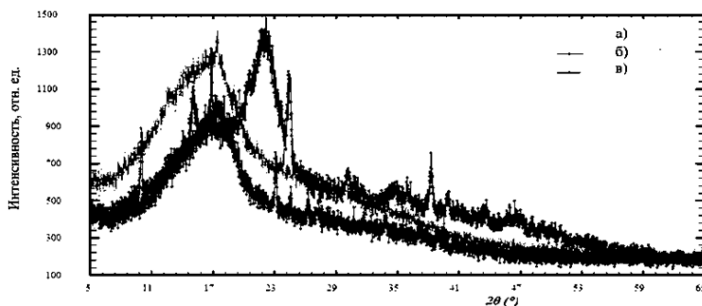


Рисунок 2 – Дифрактограммы ОСГ: а) нативные образцы, б) модифицированные 3 %-ным раствором H_2SO_4 ; в) модифицированные 3 %-ным раствором NaOH

Данное обстоятельство способствует увеличению площади поверхности модифицированных ОСГ. Методом низкомолекулярной адсорбции азота определено, что общая площадь поверхности нативных ОСГ составляет $0,047 \text{ м}^2/\text{г}$ после обработки 3 % растворами H_2SO_4 – $0,245 \text{ м}^2/\text{г}$, NaOH – $0,069 \text{ м}^2/\text{г}$ за счет увеличения шероховатости поверхности ОСГ (рисунок 3).

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 металлов, 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.

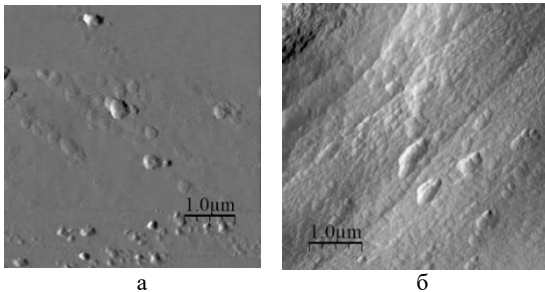


Рисунок 3 – Микрофотографии поверхности и гистограммы распределения высоты выступов над базовой линией а) нативных образцов ОСГ; б) модифицированных 3 %-ным раствором H_2SO_4

Для определения механизма очистки вод модифицированными СМ на основе ОСГ от ионов металлов построены изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} и обработаны в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радushkevича и Темкина. Найдено, что изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} нативными и модифицированными ОСГ наиболее точно описываются моделью Фрейндлиха, ионов Zn^{2+} - моделями Фрейндлиха и Темкина в зависимости от концентрации и типа модифицирующего реагента.

Рассчитанные термодинамические параметры (E_a и ΔG^0) процессов адсорбции ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} нативными и модифицированными образцами ОСГ показали, что первоначально во всех случаях осуществляется физическая адсорбция, а основным механизмом процесса является смешанная диффузия.

Использование математического планирования эксперимента по методологии Бокса-Бенкена позволяет адекватно изучить физический процесс очистки воды сорбционными материалами из ОСГ, установить влияние на выходные функции (эффективность очистки воды от ионов металлов) варьируемых параметров (дозы, температуры раствора, длительности перемешивания компонентов и др.), а также их взаимосвязь. Проведению многофакторного планирования эксперимента предшествовали поисковые эксперименты, определяющие корреляционную связь между функцией отклика и варьируемыми параметрами. Уровни варьирования факторов представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Уровни варьирования факторов

Факторы	Кодированные обозначения	Шаги варьирования	Диапазон варьирования		
			-1	0	+1
Длительность перемешивания, τ , мин	x_1	20	10	30	50
Доза сорбционного материала, m , г/дм ³	x_2	4	1	5	9
Температура водной среды, t , °C	x_3	10	20	30	40

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): $R^2 = 0,94336$.

При анализе результаты экспериментов определено, что максимальная эффективность очистки достигается при соблюдении следующих технологических условий: длительность контакта СМ с раствором – 40-50 мин, доза сорбента – 7-9 г/дм³, температура раствора 20-30 °С. Эффективность очистки при этом составляет 96,0 % (Рисунок 4).

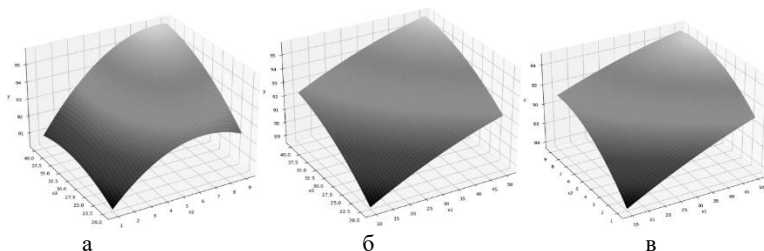


Рисунок 4 - Поверхность отклика U при фиксированном значении а) x_1 (длительность перемишивания) = 50 мин, б) x_2 (доза сорбционного материала) = 9 г/дм³, в) x_3 (температура) = 30 °С

В четвертой главе представлены исследования возможности использования ОСГ в качестве СМ для удаления пленок нефти и нефтепродуктов с водной поверхности (таблица 5).

Таблица 5 – Значения суммарного нефте(масло) и водопоглощения, нефте(масло)- и водопоглощения ОСГ, степень удаления углеводородов с водной поверхности при прилипании 3 см³ сорбата на водную поверхность

Сорбат	Суммарное нефте(масло)- и водопоглощение, г	Нефте(масло)-поглощение, г	Степень удаления нефти(масла), %
Нефть девонская	4,63	2,51	92,96
Нефть карбоновая	5,74	2,49	90,88
Масло И20А	4,47	2,08	80,55
Масло М10Г _{2к}	5,56	2,28	86,67

В качестве сорбатов использовались нефть девонского и карбонового отложений Тумутукского месторождения (Республика Татарстан), добытые НГДУ «Азнакаевск-нефть» ПАО «Татнефть им. Шашина», а также индустриальное масло марки «И-20А» и моторное масло марки «М10Г_{2к}».

Для уменьшения показателя водопоглощения и увеличения сорбционных характеристики ОСГ по НП необходима модификация СМ. Одним из дешевых и эффективных способов увеличения сорбционных характеристик по НП является обработка целлюлозо-содержащих сорбентов УЗ воздействием.

Применение УЗ для модификации сорбентов основано на возникновении под его воздействием в жидкости различных нелинейных эффектов. К ним относится, в частности, кавитация, при которой микропузырьки, схлопываясь вблизи поверхности твердого

тела, создают область вакуума, что способствует интенсивной экстракции низкомолекулярных соединений из матрицы СМ, освобождению порового пространства и увеличению олеофильности.

Исследовано влияние УЗ обработки на нефте- и маслопоглощение образцов ОСГ (таблица 6). Для этого последние подвергались УЗ воздействию при частоте 22 кГц в водной среде в течение 60 минут.

Таблица 6 – Значения суммарного нефте(масло) и водопоглощения, нефте(масло)- и водопоглощения, степени удаления углеводов с водной поверхности при приливании 3 см³ сорбата на водную поверхность с использованием модифицированных УЗ образцов ОСГ

Сорбат	Суммарное нефте(масло)- и водопоглощение, г	Нефте- и маслопоглощение, г	Степень удаления нефти (масла), %
Нефть девонского отложения			
Нативные ОСГ	4,63	2,51	92,96
Обработанные УЗ	4,85	2,67	98,89
Нефть карбонового отложения			
Нативные ОСГ	5,74	2,49	90,88
Обработанные УЗ	5,68	2,58	94,16
Масло И20А			
Нативные ОСГ	4,47	2,08	80,55
Обработанные УЗ	4,46	2,28	88,37
Масло М10Г _{2к}			
Нативные ОСГ	5,56	2,28	86,67
Обработанные УЗ	5,43	2,41	91,28

Таким образом, в результате проведенных экспериментов выявлена возможность получения СМ из модифицированных УЗ ОСГ и их использования для удаления разливов углеводов с водной поверхности, а экстрактов – в качестве ингибитора коррозии от воздействия пластовых вод на стальное оборудование, применяемое в нефтедобыче. Определены значения теплотворной способности насыщенных нефтью и маслами отработанных ОСГ. Предложен способ утилизации отработанных СМ методом сжигания и использование образующейся золы в качестве удобрения для выращивания сельскохозяйственных культур.

В пятой главе представлены разработанные технологические схемы производства СМ на основе ОСГ и дан экономический расчет себестоимости. Проведены исследования на реальных сточных водах в лабораторных условиях, а также представлены данные промышленных испытаний на предприятиях Республики Татарстан.

На основании проведенных экспериментальных данных определены основные технические критерии, необходимые для получения СМ из ОСГ путем обработки 3 % раствором серной кислоты для удаления из водных сред ионов металлов концентрацией менее 100 мг/дм³:

- измельчение (до 2 мм);

- модификация (обработка 3 %-ным раствором серной кислоты в соотношении $\text{ОСГ}:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:50$, температура $15 \pm 5^\circ\text{C}$, время 5 ч);
- промывание водой до pH 6-8;
- сушка при температуре $100 \pm 5^\circ\text{C}$.

В результате проведенных экспериментальных исследований предложена технологическая схема (рисунок 5) переработки ОСГ в сорбент (производительность 400 кг/год) для доочистки сточных вод от ионов металлов концентрацией менее 100 мг/дм^3 . Полная себестоимость разработанного СМ при этом составит 205,25 руб/кг.

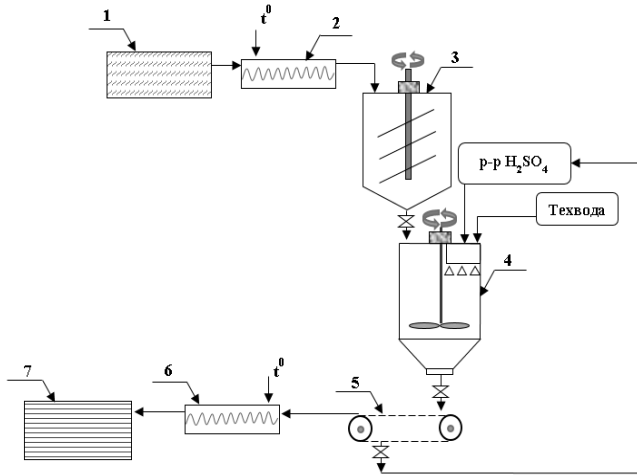


Рисунок 5 - Принципиальная схема предлагаемой технологии изготовления модифицированных оболочек стручков гороха: 1 – отстойник; 2 – шнековая сушилка; 3 – дробилка; 4 – реактор; 5 – ленточный пресс-фильтр; 6 – шнековая сушилка; 7 – склад

Проведены промышленные испытания по применению полученных сорбентов из ОСГ (обработанных 3 %-ным раствором серной кислоты) на ООО «Гальванические покрытия», г. Чистополь. Применение последних для доочистки гальванических сточных вод от ионов металлов позволило снизить концентрации загрязняющих веществ до нормативов сброса.

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

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

На основании полученных данных разработана технологическая схема переработки ОСГ (рисунок 6) с получением сорбента для очистки воды от нефтепродуктов производительностью 500 т/год. Полная себестоимость разработанного мата, заполненного СМ из ОСГ составит 204,5 руб/кг.

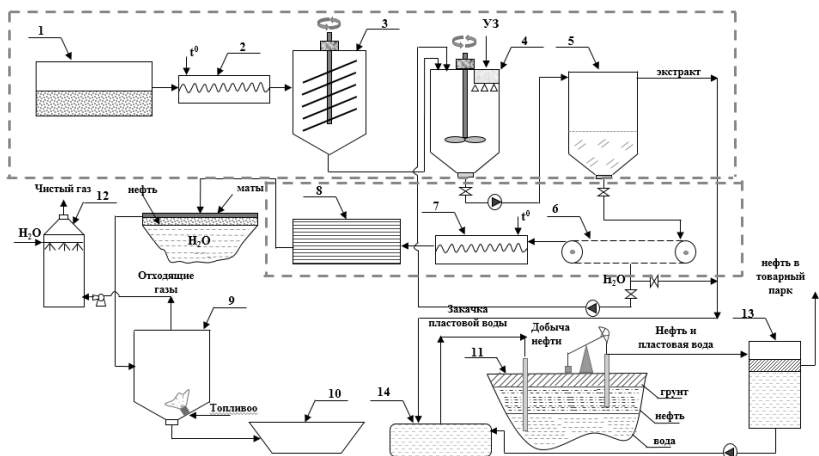


Рисунок 6 – Принципиальная схема предлагаемой технологии использования оболочек стручков гороха для удаления разливов нефти и использования экстрактов в качестве ингибиторов коррозии: 1,5,13 – отстойник; 2,7 – шнековая сушилка; 3 – дробилка; 4 – УЗ-реактор; 6 – ленточный пресс-фильтр; 8 – формирование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

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 ± 5 °С, продолжительность 5 ч.

2. Расчёт термодинамических параметров (E_a и ΔG_0) процессов адсорбции ионов металлов нативными и обработанными образцами ОСГ позволил выяснить, что преобладающим механизмом процесса удаления является смешанная диффузия.

3. По методологии Бокса-Бенкена в сочетании с методологией поверхности отклика установлено, что при соблюдении следующих технологических условий: длительность контакта сорбционного материала с загрязненной ионами металлов водой – 50 мин, дозы сорбента – 9 г/дм³, температуры раствора 30-40 °С, достигается максимальная эффективность очистки 95,0 – 96,0 %.

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 ± 20 °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 исследования.

Перспективы дальнейшей разработки темы состоят в исследовании и внедрении полученного СМ на основе модифицированных ОСГ в технологиях очистки сточных и природных вод от различных загрязняющих веществ органического и неорганического происхождения.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендуемых ВАК:

1. 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.

2. 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

Статьи в научных изданиях, индексируемых базой данных Scopus:

3. 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.

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

5. 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. – P. 1-6.

Труды в прочих изданиях:

6. Шайхиева К.И., Степанова С.В., Фазуллин А.Р. Новые данные по использованию отходов от переработки гороха посевного (*Pisum sativum*) в качестве сорбционного материала различных поллютантов из водных сред (обзор литературы за 2021-2023 годы) // Сборник докладов Международной научной конференции «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология», Белгород, 2023. – С. 258-264.

7. Шайхиева К.И. Очистка сточных вод гальванического производства отходами от переработки бобовых культур / К.И. Шайхиева, С.В. Степанова, Д.Д. Фазуллин, В.В. Матвеев. // Материалы всероссийской научной конференции с международным участием молодых ученых и специалистов «Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности». Казань, 2023. – С. 423-426.

8. Шайхиева К.И. 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.

9. Shaykhieva K.I. Waste from processing of pea (*Pisum sativum*) as a sorption material for oil spill response and its extract for corrosion inhibition of oil-field equipment // Topical Issues of Rational Use of Natural Resources. Saint-Petersburg. – 2023. – P. 105-106.

10. Shaykhieva K.I. A study of Zn^{2+} and Cu^{2+} ions adsorption by native and chemically modified pea (*Pisum sativum*) pods // Topical Issues of Rational Use of Natural Resources. XVII International Forum-Contest of Students and Young Researchers. Scientific conference abstracts. Saint-Petersburg, 2021. – P. 218-219.

11. 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.

12. 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, 2021. – С. 120-124.

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

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

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

16. Фридланд С.В., К.И. Шайхиева. Определение модели адсорбции ионов $Ni(II)$ оболочками стручков фасоли // Сборник докладов Всероссийской научной конференции «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования», Белгород, 2019. – С. 158-163.