

На правах рукописи



Нгуен Дык Ань

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

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

1.5.15. Экология

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:** доктор технических наук, профессор, **Шайхиев Ильдар Гильманович**
- Официальные оппоненты:** **Первова Инна Геннадьевна**, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет», профессор кафедры физико-химической технологии защиты биосферы;
Глушанкова Ирина Самуиловна, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», профессор кафедры охраны окружающей среды.
- Ведущая организация:** федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново.

Защита диссертации состоится «20» июня 2024 года в 14 часов 15 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=500742>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2024 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



Диляра Фариловна
Зиятдинова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

Для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод предложено множество методов, включая химическое осаждение, ионный обмен, адсорбцию, обратный осмос и др. Наиболее часто применяемый на промышленных предприятиях метод щелочного высаживания при использовании суспензии гидроксида кальция имеет такие недостатки, как образование большого объема осадка и трудности извлечения из него целевых компонентов. Захоронение шлама приводит к отторжению земель под шламонакопители. Эффективным методом, который позволяет удалить различные поллютанты до любой остаточной концентрации, является адсорбция. Однако, традиционно применяемые активированные угли дорогостоящи, имеют невысокие сорбционные характеристики по ионам металлов и их использование требует регенерации, что еще больше удорожает процесс.

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

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

Степень разработанности темы. Ведущими исследователями в области применения альтернативных растительных сорбентов в России и за рубежом являются С.В. Степанова, Т.Е. Никифорова, И.Г. Шайхиев, С.В. Свергузова, Ж.А. Сапронова, В.А. Сомин, О.И. Joshua, S. Afroze, A. Kamari и др. В данной работе исследованы адсорбционные свойства нативных и модифицированных отходов от переработки

биомассы акации ушковидной (кора и листья) малоконцентрированными растворами минеральных кислот по отношению к ионам Ni^{2+} и Zn^{2+} в статических условиях. Кроме того, была оценена практическая применимость модифицированной коры *Acacia auriculiformis* для извлечения ионов тяжелых металлов из гальваносток предприятия «Тхиен Ми» (г. Винь Фук, Социалистическая Республика Вьетнам).

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

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Проведение химической модификации малоконцентрированными растворами минеральных кислот коры и листьев *Acacia auriculiformis* и исследование адсорбционных свойств по отношению к ионам цинка и никеля в статических условиях.
2. Построение изотерм адсорбции ионов цинка и никеля и линеаризирование на основе уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радужкевича. Определение механизма процесса адсорбции. Исследование термодинамики и кинетики процессов адсорбции ионов цинка и никеля нативными и модифицированными образцами коры и листьев *Acacia auriculiformis*.
3. Определение влияния кислотной обработки на внутреннюю и поверхностную структуры коры и листьев акации ушковидной.
4. Проведение адсорбционной очистки сточных вод гальванического производства на заводе «Тхиен Ми», от ионов цинка и никеля с использованием модифицированной коры *Acacia auriculiformis*. Разработка технологической схемы производства и сорбционной очистки сточных вод на заводе «Тхиен Ми» от ионов цинка и никеля с использованием модифицированной коры *Acacia auriculiformis*.
5. Проведение комплексной оценки предотвращенного вреда для почвы и природного водоемистика – реки Фан при очистке гальваносток на заводе «Тхиен Ми» от ионов цинка и никеля разработанным сорбционным материалом – модифицированной корой *Acacia auriculiformis*.

Научная новизна.

1. Впервые проведена обработка компонентов биомассы акации ушковидной (кора и листья) слабоконцентрированными растворами серной, азотной и фосфорной кислот. Выявлено, что кислотная модификация коры и листьев приводит к изменению внутренней структуры за счет экстракции низкомолекулярных фрагментов биополимеров в модифицирующий раствор, снижению кристалличности и увеличению площади поверхности исследуемых сорбционных материалов.
2. Теоретически обосновано и экспериментально доказано, что кислотная обработка коры и листьев акации ушковидной повышает их сорбционные характеристики. Наиболее эффективной оказалась модификация коры акации 3 %-ным раствором H_2SO_4 , которая увеличила сорбционные характеристики по ионам никеля в 3,6 раза, по ионам цинка – в 4,6 раза.
3. Получены изотермы адсорбции по ионам цинка и никеля нативными и модифицированными образцами коры и листьев акации ушковидной и математически обработаны на основе адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радужкевича, определены уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации (R^2). Определено, что изотермы адсорбции ионов цинка и никеля нативной корой и листьями акации ушковидной наиболее точно описываются моделью Темкина, модифицированными образцами отходов – моделями Ленгмюра и Фрейндлиха. Вычисленные термодинамические показатели (E_a , ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) свидетельствуют о протекании во всех случаях спонтанной, самопроизвольной эндотермической физической

адсорбции. Определено, что лимитирующей стадией процесса адсорбции ионов цинка и никеля является смешанная диффузия.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- приведены теоретические и практические результаты по использованию нативной и модифицированной коры и листьев *Acacia auriculiformis* в качестве сорбционного материала для удаления ионов цинка и никеля из модельных и сточных вод;

- разработана технология производства сорбционного материала на основе коры *Acacia auriculiformis* путем обработки 3 %-ным раствором серной кислоты;

- обоснован способ утилизации отработанной коры акации ушковидной путем термической обработки при температурах выше 500 °С. Определено, что образуемая зола относится к III классу опасности;

- рассчитан экологический эффект от устранения вреда, нанесенного почвам при использовании коры акации в качестве сорбционного материала, который составил 2320 тыс. руб./год. Рассчитан предотвращенный экологический вред для природного водоемистика (река Фан) за счёт внедрения адсорбционной технологии очистки гальваносток, образующихся на заводе «Тхиен Ми», который составил 56,9 тыс. руб./год.

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

Положения, выносимые на защиту.

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

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

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

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

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

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

Публикации. По результатам диссертационного исследования опубликовано 13 научных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных

ВАК, 3 статьи в изданиях, входящих в международные базы данных Scopus и Chemical Abstracts, 7 публикаций в материалах конференций различного уровня.

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

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Основные результаты диссертационной работы соответствуют п. 4 «Технология и продукция в производствах: лесохозяйственном, лесозаготовительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих им производствах» (пункт 1 научной новизны) из паспорта специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины; п. 5 «Разработка экологически безопасных технологий и материалов, процессов подготовки и повышения качества продукции, утилизации промышленных отходов» (пункты 2 и 3 научной новизны) из паспорта специальности 1.5.15. Экология.

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

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

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрены актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, раскрыты научная новизна и практическая значимость.

В первой главе работы представлен обзор литературы об источниках загрязнения тяжелыми металлами, а также о влиянии соединений тяжелых металлов на окружающую среду и живые организмы. Кроме того, представлен обзор литературы по методам очистки сточных вод (СВ) от ионов тяжелых металлов (ИТМ). Установлено, что адсорбционный метод является наиболее эффективным, но его недостатком является высокая стоимость и сложность регенерации адсорбента.

Во второй главе описаны объекты исследования, включающие образцы биомассы акации ушковидной, которые были собраны в лесах Центрального региона Вьетнама осенью в период 2020 – 2022 гг. Кора и листья вымачивались в воде в течение 1 ч. Затем образцы сушились в сушильном шкафу при 80 °С до постоянной массы в течение 1 сут. Далее сорбционные материалы (СМ) измельчались и просеивались до размера менее 5 мм, образец хранился в герметичной пластиковой таре.

Для определения характеристик адсорбированных материалов, а также их состава и структуры, в работе были использованы различные методы анализа, включая элементный анализ, рентгеноструктурный анализ, определение краевого угла смачивания поверхности адсорбента, инфракрасную (ИК) спектроскопию, электронную микроскопию и энергодисперсионный анализ, термомограмметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК).

В третьей главе работы были исследованы основные характеристики нативной коры акации ушковидной. Основная масса коры (61,41 %) представлена фракцией с

размерами частиц от 0,5 до 2 мм. Элементный состав коры акации: С – 53,42 %, Н – 6,72 %, N – 0,33 %, О и другие элементы – 39,53 %.

Первоначально в статических условиях построены изотермы адсорбции ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} нативной корой *Acacia auriculiformis* (НКА) (рисунок 1).

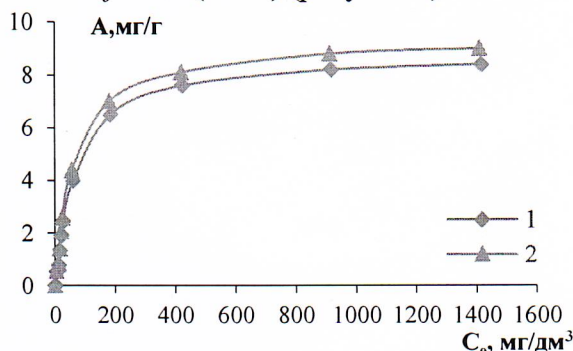


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции ионов: 1) Zn^{2+} и 2) Ni^{2+} НКА

Результаты расчетов показали, что процесс адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} НКА наилучшим образом описывается моделью Темкина. Согласно этой модели процесс адсорбции протекает на гетерогенной поверхности с равномерным распределением адсорбционных центров по энергиям адсорбции.

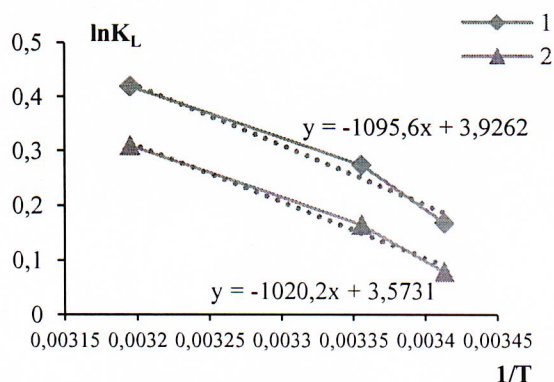


Рисунок 2 – График зависимости $\ln K_L$ и $1/T$ от адсорбции ионов 1) ионов Zn^{2+} и 2) ионов Ni^{2+} НКА

Константа уравнения Ленгмюра (K_L) использовалась для расчета термодинамических параметров, таких как изменение свободной энергии Гиббса (ΔG^0), энтальпии (ΔH^0) и энтропии (ΔS^0), которые связаны с процессом адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} НКА на основе следующих уравнений:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (1)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (2)$$

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

График зависимости $\ln K_L$ от $1/T$ (рисунок 2) представляет собой прямую линию, по которой значения ΔH^0 и ΔS^0 рассчитывались по углу наклона. Результаты расчета термодинамических параметров представлены в таблице 1. Выявлено, что процесс адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} НКА является саморазвивающимся процессом ($\Delta G^0 < 0$) в исследованном интервале температур. Значения $\Delta H^0 > 0$ и $\Delta S^0 > 0$ свидетельствуют, что процесс адсорбции является эндотермическим и спонтанным.

Таблица 1 – Термодинамические параметры адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} НКА, рассчитанные по изотермам Ленгмюра (K_L)

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

Вычислены значения константы K_L из уравнения Ленгмюра K_F и n из уравнения Фрейндлиха, описывающие механизм процессов сорбции, представленные в таблице 2.

Таблица 2 – Константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха процессов адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} НКА при 393 К

Адсорбат	Параметры модели Ленгмюра			Параметры модели Фрейндлиха		
	A_{max} , (мг/г)	K_L , (дм ³ /мг)	R^2	K_F	n	R^2
Ионы Zn^{2+}	6,867	1,077	0,9393	0,042	0,487	0,8966
Ионы Ni^{2+}	7,044	1,083	0,9313	0,048	0,483	0,8914

Кинетические исследования адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} на НКА (рисунок 3) проводилось при начальной концентрации ионов 100 мг/дм³ и времени сорбции 180 мин.

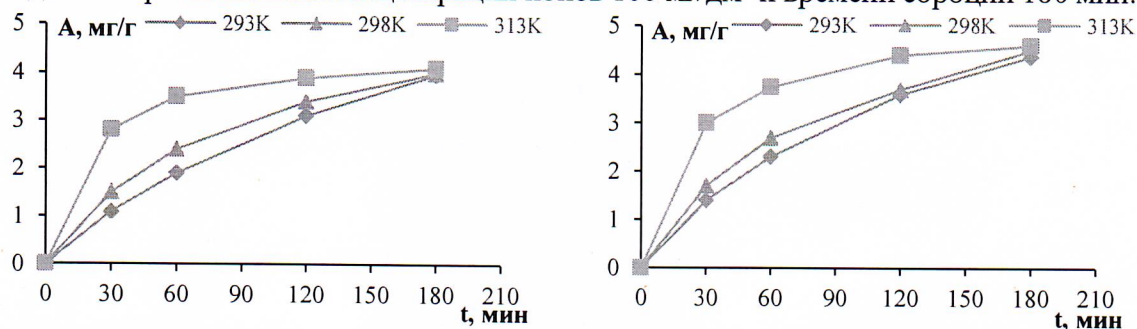


Рисунок 3 – Кинетические зависимости процессов адсорбции ионов: а) Zn^{2+} и б) Ni^{2+} при температурах 293, 298, 313 К при концентрации НКА 100 мг/дм³

Из рисунка 3 видно, что с увеличением температуры раствора происходит увеличение сорбционной емкости нативной коры по ионам Zn^{2+} и Ni^{2+} , что закономерно.

На последующем этапе исследований определялся механизм процесса. Для этого построены зависимости: $-\lg(1-F) = f(t)$, $A = f(t^{1/2})$, $F_0 = f(t)$, приведенные на рисунке 4а-в, соответственно.

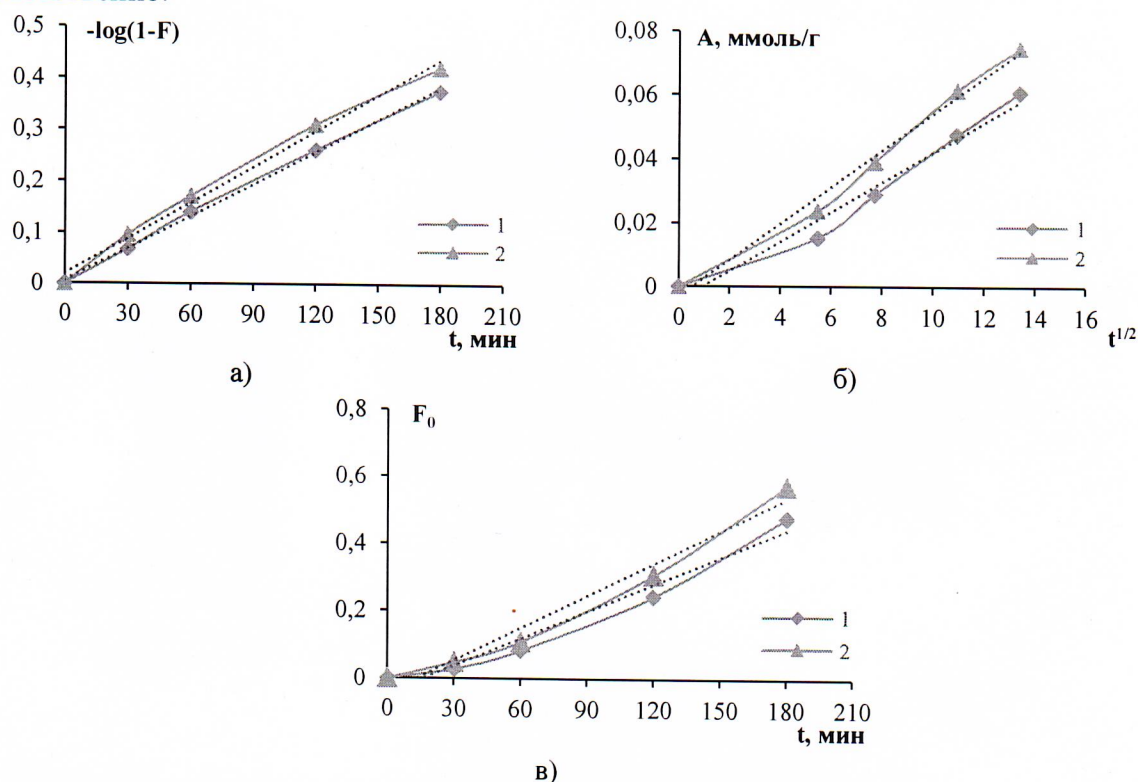


Рисунок 4 – Зависимости: а) $-\lg(1-F)$ от времени t ; б) A от $t^{1/2}$; в) F_0 от времени t для процессов адсорбции ионов Zn^{2+} (1) и ионов Ni^{2+} (2) НКА

Результаты обработки кинетических зависимостей приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты обработки кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов цинка и никеля НКА на основе диффузионной модели

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

Для определения кинетического уравнения, описывающего процесс адсорбции ионов Zn²⁺ и Ni²⁺ на адсорбенте, чаще всего используют два уравнения:

- модель псевдо-первого порядка, которая рассматривает роль сорбат-сорбентных взаимодействий в общей скорости процесса сорбции. Для этого применяют уравнение Лагергрена:

$$\ln(A_{\infty} - A) = \ln A_{\infty} - k_1 t; \quad (3)$$

- модель псевдо-второго порядка:

$$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_{\infty}^2} + \frac{t}{A_{\infty}}, \quad (4)$$

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

На рисунке 5 представлены графики кинетических уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка адсорбции ионов Zn²⁺ и Ni²⁺ НКА при различных температурах. Параметры уравнений, характеризующие кинетику процесса при различных температурах (293, 298 и 313 К), приведены в таблице 4.

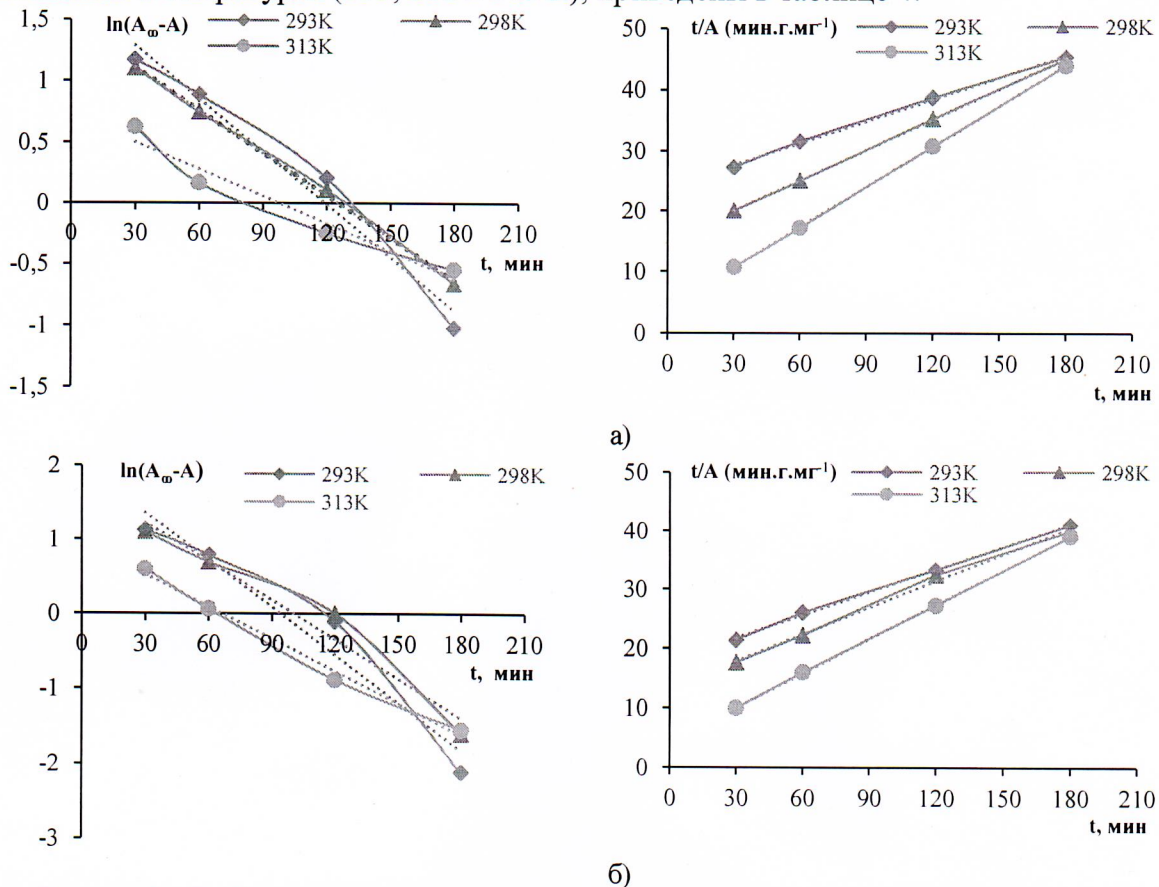


Рисунок 5 – Графики кинетических уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка адсорбции ионов: а) Zn²⁺ и б) Ni²⁺ НКА при различных температурах

Таблица 4 – Кинетические параметры уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка процессов адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} НКА

Ионы	Т, (К)	A _∞ (экс), (мг/г)	Модель псевдо 1-го порядка		
			k ₁ , (мин ⁻¹)	A _∞ (рас), (мг/г)	R ²
Zn ²⁺	293	4,332	0,0144	5,591	0,9712
	298	4,516	0,0117	4,314	0,9983
	313	4,679	0,0075	2,075	0,948
	Т, (К)	A _∞ (экс), (мг/г)	Модель псевдо 2-го порядка		
			k ₂ , (г.мг ⁻¹ .мин ⁻¹)	A _∞ (рас), (мг/г)	R ²
	293	4,332	0,593.10 ⁻³	8,368	0,9979
	298	4,516	1,861.10 ⁻³	5,980	0,9998
	313	4,679	12,398.10 ⁻³	4,502	0,9999
Ni ²⁺	Т, (К)	A _∞ (экс), (мг/г)	Модель псевдо 1-го порядка		
			k ₁ , (мин ⁻¹)	A _∞ (рас), (мг/г)	R ²
	293	4,502	0,0212	7,381	0,9471
	298	4,703	0,0175	5,770	0,9579
	313	4,814	0,0143	2,588	0,9903
	Т, (К)	A _∞ (экс), (мг/г)	Модель псевдо 2-го порядка		
			k ₂ , (г.мг ⁻¹ .мин ⁻¹)	A _∞ (рас), (мг/г)	R ²
	293	4,502	0,933.10 ⁻³	7,740	0,9986
	298	4,703	1,71.10 ⁻³	6,618	0,9957
	313	4,814	8,805.10 ⁻³	5,170	0,9999

Согласно представленным данным, адсорбционная ёмкость (А) НКА по ионам Zn^{2+} и Ni^{2+} невысока. В этой связи, в дальнейшем проводилась обработка коры акации малоconцентрированными (1 – 3 %) растворами HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 при температуре 293 К в течение 5 ч.

На рисунке 6 представлены изотермы адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} корой акации нативной и после химической обработки растворами H_2SO_4 .

Результаты показали, что наибольшая адсорбционная ёмкость по ионам Zn^{2+} и Ni^{2+} достигается при обработке коры *Acacia auriculiformis* 3 %-ными растворами H_2SO_4 .

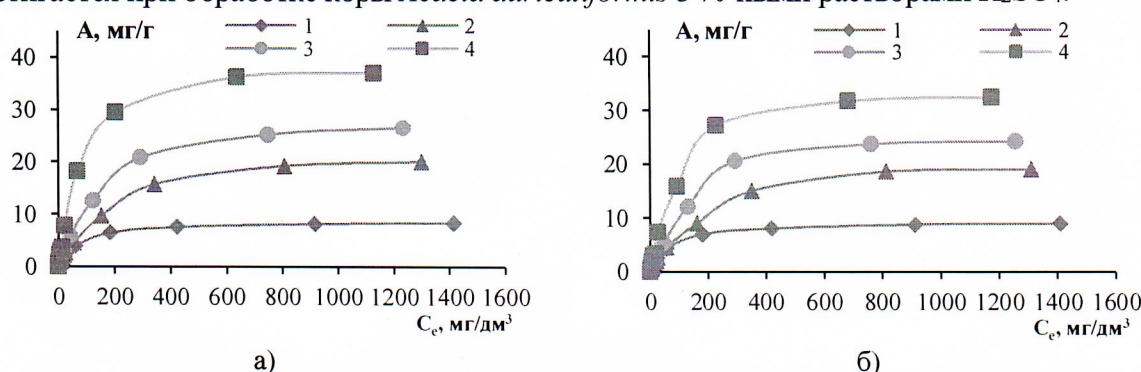


Рисунок 6 – Изотермы адсорбции ионов: а) Zn^{2+} и б) Ni^{2+} : 1) нативная кора и после химической обработки растворами H_2SO_4 с концентрацией: 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 3 % (% масс)

Определены термодинамические параметры (E_a , ΔG^0) и константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха процессов адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} НКА и модифицированной корой акации (МКА) (таблица 5). Как видно из представленных в таблице 5 данных, значения энергии адсорбции (E_a) во всех случаях находятся в интервале от 1,19 до 2,32 кДж/моль, значения энергии Гиббса $\Delta G^0 < -8$ кДж/моль, что свидетельствует о протекании физической адсорбции. Как видно из представленных в таблице 5 данных, значения энергии адсорбции (E_a) во всех случаях находятся в интервале от 1,19 до 2,54 кДж/моль, значения энергии Гиббса

(ΔG^0) имеют отрицательные значения в интервале от -2,78 до -0,18 кДж/моль, что свидетельствует о протекании физической адсорбции.

Таблица 5 – Термодинамические параметры и константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха процессов адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} корой акации, обработанной 3%-ным раствором H_2SO_4

Адсорбент	Параметры модели Ленгмюра		Параметры модели Фрейндлиха		E _a , кДж/моль	ΔG ⁰ , кДж/моль
	A _{max} , мг/г	K _L , (дм ³ /мг)	K _F	n		
Zn ²⁺						
НКА	6,867	1,077	0,042	0,487	1,191	-0,180
3 % p-p H ₂ SO ₄	14,911	2,516	0,163	0,600	2,319	-2,248
Ni ²⁺						
НКА	7,044	1,083	0,048	0,483	1,315	-0,195
3 % p-p H ₂ SO ₄	12,797	2,277	0,144	0,592	2,199	-2,005

Путём построения зависимостей: $-\lg(1-F) = f(t)$, $A = f(t^{1/2})$, $F_0 = f(t)$ для нативной и модифицированной 3 %-ным раствором H_2SO_4 получены значения, приведенные в таблице 6.

Очевидно, что как и в ранее рассмотренных случаях, значения коэффициента Био (B_i) лежат в интервале $2,36 < B_i < 3,29$, что свидетельствует о протекании смешанно-диффузионного процесса.

Таблица 6 – Результаты обработки кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} нативной и модифицированной 3 %-ным раствором H_2SO_4 корой на основе диффузионной модели

нативной и модифицированной 5 %-ным раствором H ₂ SO ₄ корри на основе диффузионной модели						
Адсорбент	D _{эф} ·10 ⁹ , см ² /мин	L·10 ³ , см	K _d ·10 ³ , ммоль·г ⁻¹ ·мин ^{-1/2}	D _r ·10 ⁶ , см ² /мин	B _i	Комментарий
Zn ²⁺						
НКА	3 - 23	4,3	4,6	2,73	2,556	1 < B _i < 20 – смешанная диффузия
3 % p-p H ₂ SO ₄	8 - 100	6,8	8,9	1,72	3,286	
Ni ²⁺						
НКА	6 - 30	3,0	5,7	3,24	2,362	1 < B _i < 20 – смешанная диффузия
3 % p-p H ₂ SO ₄	10 - 95	5,1	9,6	2,73	2,434	

Полученные ИК-спектры (рисунок 7) в целом схожи, однако наблюдается изменение интенсивности полос поглощения, соответствующих различным функциональным группам. Данное обстоятельство связано с экстракцией низкомолекулярных фрагментов биополимеров в модифицирующий раствор. Последние образуются в результате гидролиза биополимеров, входящих в состав коры акации ушковидной, под действием малоconцентрированного (3 %) раствора серной кислоты.

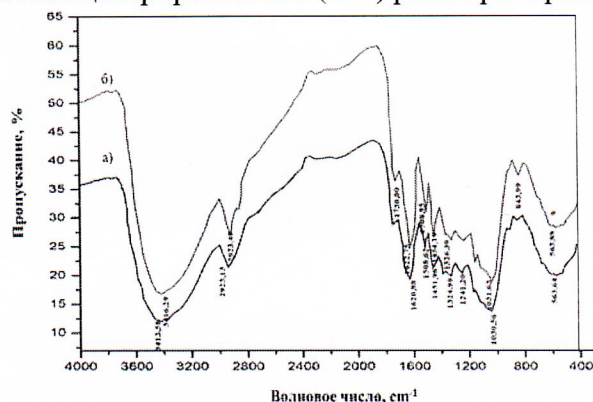


Рисунок 7 – ИК-спектры коры акации:
а) нативный материал; б) после обработки
3%-ным раствором H_2SO_4

Извлечение аморфных низкомолекулярных фрагментов биополимеров из состава коры *Acacia auriculiformis* под воздействием малоconцентрированного раствора H_2SO_4 способствует упорядочиванию структуры. Данное обстоятельство подтверждается дифрактограммами НКА и МКА. Последние имеют характерный вид дифрактограмм целлюлозы; хорошо выделенные галообразные отражения свидетельствуют об аморфной структуре образцов.

Вымывание биополимеров способствует увеличению порового пространства. Подтверждением этому служат значения степени кристалличности: у НКА этот показатель составляет $\gamma = 0,13$, а у коры, обработанной 3 %-ным раствором H_2SO_4 , значение $\gamma = 0,09$.

В результате экстракции низкомолекулярных фрагментов биополимеров, образующихся в процессе гидролиза, из состава коры *Acacia auriculiformis* образуется более пористая поверхность, что приводит к увеличению площади поверхности (рисунок 8).

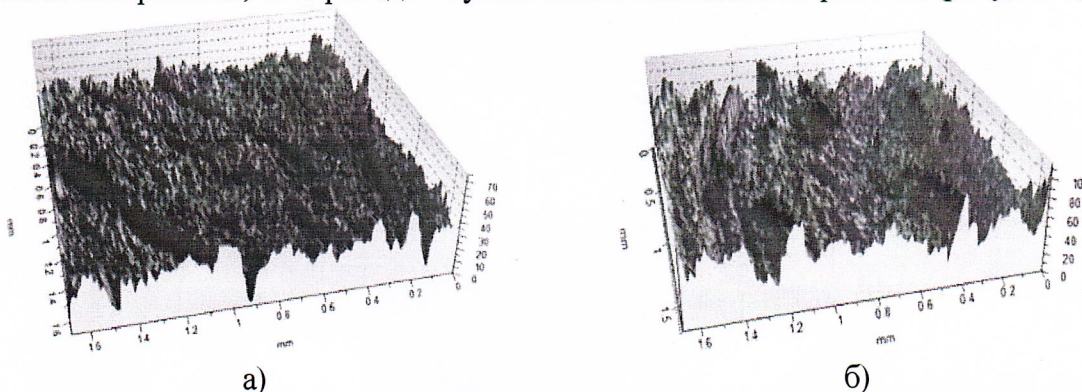


Рисунок 8 – Изображения поверхности коры: а) нативной; б) модифицированной 3 %-ным раствором H_2SO_4

Данное обстоятельство также подтверждается путем измерения суммарной площади поверхности образцов НКА и МКА. С использованием метода адсорбции азота при низкой температуре было определено, что площадь поверхности НКА с размерами частиц менее 0,5 мм составляет $0,436 \text{ м}^2/\text{г}$, а после обработки 3 %-ным раствором H_2SO_4 – $0,770 \text{ м}^2/\text{г}$. То есть, кислотная модификация увеличивает площадь поверхности в 1,77 раза.

В четвертой главе определена сравнительная эффективность удаления ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} нативными (НЛА) и модифицированными (МЛА) 3 %-ным раствором H_2SO_4 при температуре 293 К листьями *Acacia auriculiformis*.

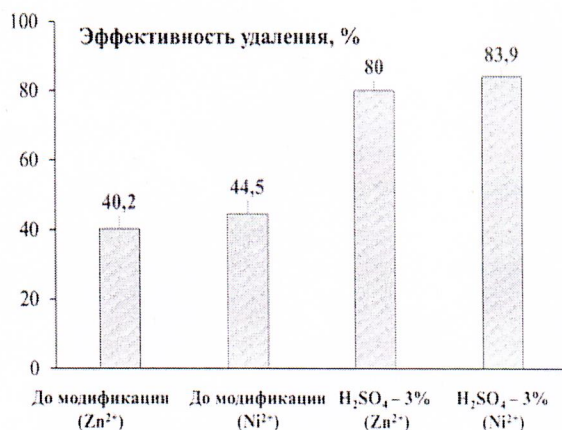


Рисунок 9 – Эффективность извлечения ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} нативными и кислотообработанными образцами листьев акации (начальная концентрация ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} – $10 \text{ мг}/\text{дм}^3$, $pH = 7$, времени контакта – 180 мин при температуре – 293 К

Из данных рисунка 9 очевидно, что модификация способствует увеличению эффективности удаления ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} из модельных растворов. Определено, что НЛА имеют степень кристалличности $\gamma = 0,25$, после химической обработки 3 %-ным раствором H_2SO_4 значение данного параметра составило $\gamma = 0,28$. По данным элементного анализа выявлено, что сернокислотная обработка способствует некоторому снижению содержания С, Н и N и повышению содержания О в МЛА. На рисунке 10 приведены изотермы адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} НЛА и МЛА. Все изотермы классифицируются как изотермы типа I согласно классификации IUPAC и описывают мономолекулярную адсорбцию ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} на поверхности СМ.

Из графика изотерм адсорбции, представленного на рисунке 10, можно заметить, что НЛА обладают немного большей максимальной сорбционной ёмкостью по Zn^{2+} ($\sim 9,5 \text{ мг}/\text{г}$) по сравнению с ней по Ni^{2+} ($\sim 8,0 \text{ мг}/\text{г}$). Максимальная адсорбционная ёмкость по ионам цинка и никеля листьев акации, модифицированных 3 %-ным раствором H_2SO_4 , составила $30,5 \text{ мг}/\text{г}$ и $26,5 \text{ мг}/\text{г}$, соответственно.

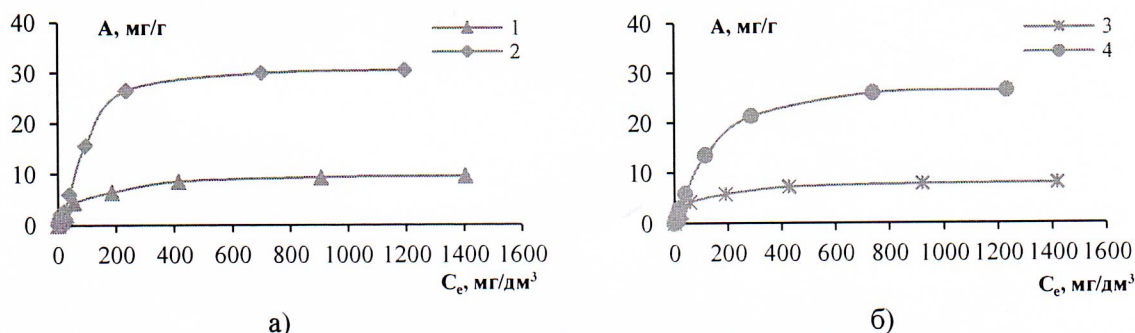


Рисунок 10 – Изотермы адсорбции ионов: а) Zn^{2+} и б) Ni^{2+} листьями акации:
1,3) нативный материал; 2,4) после химической обработки 3%-ным раствором H_2SO_4

Результаты обработки кинетических зависимостей на основе диффузионной модели Бойда представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты обработки кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} НЛА и МЛА на основе диффузионной модели

Адсорбент	$D_{\text{вн}} \cdot 10^9$, см ² /мин	$L \cdot 10^3$, см	$K_d \cdot 10^3$, ммоль·г ⁻¹ ·мин ^{-1/2}	$D_p \cdot 10^6$, см ² /мин	B_i	Комментарий
Zn²⁺						
НЛА	5 - 45	6,4	5,2	4,7	2,307	1 < B_i < 20 – смешанная диффузия
3 % p-p H ₂ SO ₄	8 - 50	3,9	6,9	2,3	2,715	
Ni²⁺						
НЛА	8 - 40	2,0	5,4	4,6	2,214	1 < B_i < 20 – смешанная диффузия
3 % p-p H ₂ SO ₄	10 - 53	2,8	7,7	3,8	2,582	

Результаты расчетов термодинамических параметров нативными и модифицированными листьями акации приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Термодинамические параметры, рассчитанные по изотермам Ленгмюра (K_L) адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} НЛА

Ионы	T, К	K_L , дм ³ ·моль ⁻¹	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/моль·К	E_a , кДж/моль
Нативные листья акации						
Zn ²⁺	293	1,184	-0,412	9,108	32,94	1,089
	298	1,345	-0,734			1,276
	313	1,521	-1,091			1,468
Ni ²⁺	293	1,264	-0,572	16,93	59,7	1,196
	298	1,405	-0,842			1,506
	313	1,965	-1,758			1,968
Листья акации, обработанные 3%-ным р-ром H ₂ SO ₄						
Zn ²⁺	293	1,595	-1,137	10,458	39,66	1,704
	298	1,755	-1,362			2,124
	313	2,112	-1,881			2,553
Ni ²⁺	293	1,389	-0,801	18,118	64,45	1,426
	298	1,525	-1,526			1,850
	313	2,215	-2,013			2,262

Из таблицы 8 видно, что процесс адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} НЛА является саморазвивающимся процессом ($\Delta G^0 < 0$) в исследованном интервале температур. Значение $\Delta H^0 > 0$ показывает, что процесс адсорбции является эндотермическим и $\Delta S^0 > 0$ свидетельствует, что беспорядок увеличивается при адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} на СМ.

Определено, что кинетика адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} более точно описывается моделью псевдо-второго порядка.

Определенную проблему представляет сбор листьев *Acacia auriculiformis*. Использование коры дерева более предпочтительней ввиду локальности образования отхода на предприятиях

деревопереработки. В этой связи, последующие испытания проводились с модифицированной корой *Acacia auriculiformis*.

В пятой главе представлены результаты применения модифицированных 3 %-ным раствором H_2SO_4 образцов коры акации для очистки производственных СВ, содержащих ИТМ и образующихся на предприятии ООО «Тхиен Ми». На действующем производстве осуществляется химическая очистка с применением суспензии $Ca(OH)_2$. Недостатком метода является образование большого количества шлама, извлечение из которого целевых ИТМ весьма затруднительно. Для преодоления указанных недостатков существующего метода очистки гальваностокос предприятия, разработан технологический вариант очистки СВ с использованием МКА. Начальные концентрации ИТМ составили: ионов цинка – $39,02 \text{ мг/дм}^3$, никеля – $3,7 \text{ мг/дм}^3$. Время контактирования коры акации с сорбатами составило 180 мин. После I этапа сорбционной очистки, остаточные концентрации ИТМ составили: по ионам Zn^{2+} – $6,9 \text{ мг/дм}^3$, Ni^{2+} – $0,35 \text{ мг/дм}^3$. Остаточные концентрации ионов Zn^{2+} превысили нормативные значения – в 2,3 раза, ионов Ni^{2+} – в 1,75 раза.

Для доведения значений до требуемых параметров, в технологию очистки СВ предприятия добавлена вторая стадия сорбционной очистки с использованием в качестве СМ МКА. Проведенные анализы показали, что остаточные концентрации ионов Zn^{2+} , Ni^{2+} после прохождения через второй адсорбер составили $0,35$ и $0,1 \text{ мг/дм}^3$, соответственно, что удовлетворяет нормативным показателям. Эффективность удаления ИТМ после второй стадии адсорбции составила $99,1 \%$ и $97,3 \%$, соответственно. На основании вышеизложенного, предложена принципиальная технологическая схема очистки СВ гальванического производства на заводе «Тхиен Ми» (рисунок 11).

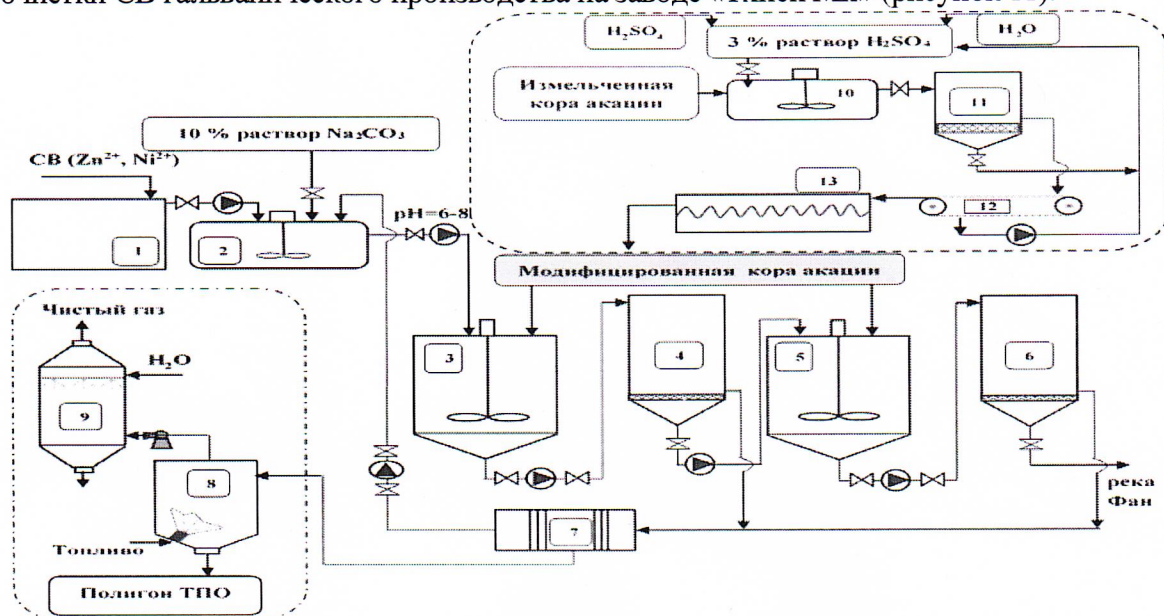


Рисунок 11 – Принципиальная схема предлагаемой технологии очистки сточных вод на заводе «Тхиен Ми»: 1 – сборник СВ; 2 – нейтрализатор; 3 – реактор с мешалкой (первичный адсорбер); 5 – реактор с мешалкой (вторичный адсорбер); 4, 6, 11 – фильтр; 7 – пресс-фильтр; 8 – печь для сжигания; 9 – скруббер; 10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

Методом термогравиметрического анализа (ТГА) определено, что разложение органической составляющей отработанной коры акации начинается при 98°C и полностью завершается при 453°C . В процессе разложения происходит потеря массы образца, превышающая $99,0 \%$, в то время как содержание золы не превышает $1,0 \%$. Исходя из полученного графика ТГА, отработанная кора акации, насыщенная ИТМ, была сожжена в печи при температуре 500°C . Из 400 г коры акации, которые дозировались в ходе проведения адсорбционной очистки гальваностокос на заводе «Тхиен Ми», получилось $3,65 \text{ г}$ золы ($0,91 \%$).

Расчетным методом определено, что зола относится к III классу опасности. Расчетами найдено, что годовой объем образующейся золы составит менее 5,3 т/год. На основании представленного расчета, предотвращенный эколого-экономический ущерб, наносимый ионами никеля и цинка водному объекту – реке Фан, куда осуществляется сброс завод «Тхиен Ми» составил более 56 тыс. руб в год. Рассчитан экологический эффект от устранения вреда, наносимого почвам от складирования коры акации ушковидной, при использовании последней в качестве сорбционного материала, который составил 2320 тыс. руб./год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. Проведена обработка коры и листьев 1 – 3 %-ными растворами серной, азотной и фосфорной кислот. Найдено, что кислотная обработка коры и листьев акации ушковидной повышает их сорбционные характеристики по ионам Zn^{2+} и Ni^{2+} . Наиболее эффективной оказалась модификация коры акации 3 %-ным раствором H_2SO_4 , которая увеличила сорбционные характеристики по ионам Ni^{2+} в 3,6 раза, по ионам Zn^{2+} – в 4,6 раза.
2. Получены изотермы адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} нативными и модифицированными образцами коры и листьев акации и математически обработаны на основе адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радускевича, определены уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации (R^2). Определено, что изотермы адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} нативной корой и листьями акации ушковидной наиболее точно описываются моделью Темкина, модифицированными образцами отходов – моделями Ленгмюра и Фрейндлиха. Вычисленные термодинамические показатели (E_a , ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) свидетельствуют о протекании во всех случаях спонтанной, самопроизвольной эндотермической физической адсорбции. Определено, что лимитирующей стадией процесса адсорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} является смешанная диффузия.
3. Выявлено, что кислотная модификация коры и листьев приводит к изменению внутренней структуры за счет экстракции низкомолекулярных фрагментов биополимеров в модифицирующий раствор, снижению кристалличности и увеличению площади поверхности исследуемых сорбционных материалов.
4. На основании полупромышленных испытаний эффективность очистки гальванических сточных вод, образующихся в результате производственной деятельности предприятия «Тхиен Ми», составила 99,1 % и 97,3 %, соответственно, для ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} при апробации сорбента – модифицированной 3 %-ным раствором серной кислоты коры акации ушковидной.
5. Сформировано технологическое предложение по очистке СВ предприятия «Тхиен Ми», содержащих ионы тяжелых металлов, с последующей утилизацией отработанных биосорбентов сжиганием при температуре 500 °C, в результате которого образуется зола III класса опасности. Рассчитан предотвращенный экологический вред для природного водоемисточника (река Фан) за счёт внедрения адсорбционной технологии очистки гальваносточков, образующихся на заводе «Тхиен Ми», который составил 56,9 тыс. руб./год. Рассчитан экологический эффект от устранения вреда, наносимого почвам от складирования коры акации ушковидной при использовании последней в качестве сорбционного материала, который составил 2320 тыс. руб./год.

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

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендуемых ВАК:

1. Галимова, Р.З. Исследование адсорбции ионов Ni^{2+} из водных растворов сернокислотомодифицированной коры акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) / Р.З. Галимова, Д.А. Нгуен, И.Г. Шайхиев, Т.К.Т. Нгуен // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2023. – № 1(87). – С. 9-19.
2. Нгуен, Д.А. Влияние кислотной обработки на сорбционные характеристики по ионам цинка и никеля на внутреннюю и внешнюю структуру коры акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) / И.Г. Шайхиев, Е.И. Байгильдеева // Деревообрабатывающая промышленность. – 2023. – № 3. – С. 111-118.

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

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в Scopus и Chemical Abstracts:

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

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

6. **Nguyen Duc Anh**. A study of Zinc ions adsorption by native and chemically modified leaves of earleaf acacia (*Acacia auriculiformis*) / Duc Anh Nguyen, Ildar Shaikhiev, Natalia Kraysman // International Scientific Conference Ecological and Biological Well-Being of Flora and Fauna (Part 1) (EBWFF 2023). – 2023. – Vol. 420. – P. 1-9.

Труды в прочих изданиях:

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

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

9. **Нгуен, Д.А.** Новые литературные сведения об использовании биомассы деревьев рода *Acacia* в качестве сорбционных материалов загрязняющих веществ из водных сред / Д.А. Нгуен, И.Г. Шайхиев, Т.К.Т. Нгуен // Материалы Всероссийской научно-образовательной конференции с международным участием «Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности», Казань, КНИТУ. – 2023. – С. 237-244.

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

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

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

13. **Нгуен, Д.А.** Удаление ионов Zn^{2+} из водных растворов корой акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) / Д.А. Нгуен, Р.З. Галимова, И.Г. Шайхиев, Т.К.Т. Нгуен // Сборник докладов Международной научной конференции «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология». Белгород. – 2023. – С. 121-127.