На правах рукописи



Худойбердиев Максуджон Саиджон-Угли

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ ПИРОЛИЗА ШИН ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ МЕДИ И НИКЕЛЯ

Специальность 1.5.15. Экология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Самара – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Пензенский государственный технологический университет»

Научный руководитель: **Таранцева Клара Рустемовна**
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Биотехнологии
и техносферная безопасность»
ФГБОУ ВО «Пензенский государственный
технологический университет»

Официальные оппоненты: **Ольшанская Любовь Николаевна**
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры «Экология
и техносферная безопасность»
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный
технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Свергузова Светлана Васильевна
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры «Промышленная экология»
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный
технологический университет имени В.Г. Шухова»

Ведущая организация: федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «___» декабря 2026 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.377.05, созданного на базе ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, ауд. 200.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» и на сайте: https://24237705.samgtu.ru/spisok-dissertatsii

Автореферат разослан «_____» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета **Тупицына Ольга Владимировна**

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Разработка экологически безопасных технологий утилизации промышленных отходов и повышение эффективности очистки сточных вод являются актуальными проблемами современности, решение которых позволит сохранить природные экосистемы.

Ежегодно в мире образуется до 30 млн тонн, в России – до 1,3 млн тонн отработанных автомобильных шин. При этом утилизируется менее 50 %, оставшаяся часть попадает на полигоны и несанкционированные свалки. Накопление шин на полигонах приводит к появлению в почве цинка, кадмия, свинца и других металлов со значительным превышением предельно допустимых концентраций. Деструкция каучуков изношенных шин приводит к появлению в атмосфере бензола, ксилола, стирола, толуола, сероуглерода, формальдегида и фенолов. Срок разложения шин на полигонах составляет не менее 100 лет, и в этот период они выделяют в окружающую среду до 100 различных вредных химических веществ, поэтому изношенные автошины представляют из себя серьезную угрозу природным экосистемам.

Вместе с тем они являются ценным вторичным сырьем, содержащим большое количество каучука и технического углерода. При переработке изношенных шин методом пиролиза образуется твердый углеродный остаток, который имеет пористую структуру и после очистки и активации может быть использован в качестве сорбента для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Поскольку стоимость промышленных сорбентов, полученных из природных материалов, всё еще остается высокой, актуальна разработка доступных сорбентов, в том числе полученных из отходов производства. Снижение количества неутилизированных отходов и уменьшение содержания тяжелых металлов в сточных водах позволят снизить нагрузку на окружающую среду.

Степень разработанности темы. Исследованиями в данной области занимались: Г.В. Минхайдарова, предложившая использовать твердый углеродный остаток для очистки сточных вод от органических кислот и нефти; Е.А. Макаревич, использовавшая различные методы облагораживания твердого остатка пиролиза шин с целью получения сорбента для очистки сточных вод от фенолов, Л.В. Рыбак и др., предложившие использовать его для очистки карьерных вод.

Однако исследованию возможности использования твердого отхода пиролиза шин для извлечения из промышленных сточных вод ионов тяжелых металлов, в частности, меди, никеля и др., уделено недостаточно внимания. Между тем эти ионы наиболее часто встречаются в составе сточных вод предприятий различного профиля в каждом регионе. В связи с этим исследования по разработке сорбентов на основе твердых отходов пиролиза шин для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов являются актуальными. Это позволит улучшить обращение с отходами и повысить качество сточных вод, поступающих от промышленных предприятий.

Цель диссертационной работы – разработка сорбционных материалов на основе твердых отходов пиролиза шин для очистки сточных вод от ионов меди и никеля.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать способы очистки и активации поверхности твердого остатка пиролиза шин от примесей для получения сорбентов, позволяющих извлекать ионы меди и никеля из сточных вод.

2. Исследовать кинетику и механизм сорбции ионов меди и никеля на предложенных сорбентах.

3. Разработать технологию и технологическую схему очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с применением разработанных сорбентов, оценить экономическую целесообразность предложенных решений.

4. Исследовать эффективность разработанных технических и технологических решений на примере очистки промышленных сточных вод предприятий различного профиля.

Соответствие паспорту специальности. Работа соответствует паспорту специальности 1.5.15. Экология, в части направления исследований по пункту 5 «Разработка экологически безопасных технологий и материалов, процессов подготовки и повышения качества продукции, утилизации промышленных отходов».

Научная новизна диссертационной работы:

1. Разработаны два способа кислотно-щелочной обработки твердых отходов пиролиза изношенных шин с получением сорбентов АУ-1 и АУ-2. Комплексным исследованием методами СЭМ, EDX, CHNS-анализа и ИК-Фурье спектроскопии установлено, что различия в условиях обработки определяют различия физико-химических свойств: АУ-1 характеризуется большим количеством и разнообразием кислородсодержащих функциональных групп (–COO^-, C=O, –NO_2, лактонных, фенольных) при повышенном содержании кислорода (8,35 %) и удельной поверхности 50 $м^2$/г; АУ-2 – преобладанием термически стабильных групп при удельной поверхности 110 $м^2$/г и развитой системе мезо- и микропор.

2. Впервые исследована динамика сорбции ионов Cu^{2+} сорбентами АУ-1 и АУ-2 в статических и динамических условиях и установлен механизм сорбции: для АУ-1 – хемосорбция, включающая ионный обмен и координационное связывание на кислородсодержащих функциональных группах; для АУ-2 – хемосорбция с преобладанием ионного обмена на термически стабильных группах. Установлено, что сорбционная емкость сорбентов по ионам меди определяется не удельной площадью поверхности, а количеством кислородсодержащих функциональных групп.

3. Установлено, что сорбция ионов Ni^{2+} на сорбенте АУ-1 протекает по хемосорбционному (ионообменному) механизму (средняя свободная энергия сорбции E = 8,8 кДж/моль по модели Дубинина – Радушкевича) при смешанно-диффузионном контроле скорости и возможном вкладе полислойной сорбции.

4. Впервые получены прогнозные модели динамической сорбции Cu^{2+} в безразмерном виде и установлены критерии подобия для масштабирования лабораторных данных на промышленные колонки: для АУ-1 – безразмерное время полупрорыва $\theta_{0,5}$ и показатель формы кривой a_Y; для АУ-2 – $\theta_{0,5}$ и безразмерная константа скорости K.

Практическая значимость работы. На основании исследований, проведенных в химических лабораториях ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет», Пензенском филиале ФГБУ «ЦЛАТИ по ПФО», и промышленных испытаний доказана возможность получения сорбентов АУ-1 и АУ-2 из отходов пиролиза шин и их эффективность для очистки и доочистки городских и промышленных стоков от ионов меди и других тяжелых металлов. Сорбенты сохраняют высокую работоспособность в условиях сложного многокомпонентного

состава. Наибольший интерес представляет очистка стоков, содержащих медно-аммиачные комплексы, позволяющая извлекать ионы Cu, Fe, Zn и Mn при высокой минерализации и в сильнощелочных условиях.

Предложена усовершенствованная двухступенчатая технологическая схема очистки сточных вод, содержащих медно-аммиачные комплексы: на первой ступени – сорбционный фильтр с сорбентом АУ-1 для очистки концентрированных стоков, на второй ступени – сорбционный фильтр с сорбентом АУ-2 для доочистки. Такие стоки образуются не только при производстве медно-аммиачного волокна, но и на машиностроительных и приборостроительных предприятиях, использующих медно-аммиачные растворы для травления печатных плат.

На основе установленных критериев подобия и безразмерных прогнозных моделей разработана методика расчета параметров промышленных сорбционных колонок по результатам лабораторных экспериментов.

При производительности установки 5 м³/ч величина предотвращенного экологического ущерба водным объектам составляет 6,56 млн руб./год. Ориентировочная себестоимость сорбентов при промышленном производстве составляет около 125 руб./кг, что сопоставимо со стоимостью сульфоугля СК-1 (80–103 руб./кг) и значительно ниже стоимости хелатных смол (1500–5000 руб./кг).

Разработанные в результате диссертационной работы сорбенты АУ-1 и АУ-2 внедрены в филиале «Мордовский» ПАО «Т Плюс» (ОП Пенза) и в ООО «МедПром», показали высокую эффективность по удалению ионов меди и железа из сточных вод предприятий и рекомендованы к использованию на предприятиях для доочистки сточных вод от ионов меди и никеля до показателей на уровне нормативных перед сбросом в водоем.

Результаты исследований по теме диссертации используются в учебном процессе на кафедре «Биотехнологии и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет» по курсу дисциплин «Инженерные методы защиты гидросферы», «Техника и технологии переработки и утилизации отходов», «Экологическая безопасность» и др., а также при подготовке выпускных квалификационных работ бакалавров и магистров по направлениям «Техносферная безопасность» и «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химии, нефтехимии и биотехнологии».

Объекты исследования: сорбенты АУ-1 и АУ-2, полученные из твердого остатка пиролиза изношенных шин, и сточные воды теплоэнергетического предприятия, производства медно-аммиачных волокон, приборостроительных предприятий, городские сточные воды, а также модельные растворы, содержащие ионы Cu^{2+}, Ni^{2+}.

Предмет исследования: адсорбция сорбентами АУ-1 и АУ-2 ионов Cu^{2+} и Ni^{2+}.

Методология и методы исследования. Комплекс методов, включающий: анализ и обобщение научной и технической литературы по исследуемой теме; экспериментальные исследования, современные физико-химические методы анализа: атомно-абсорбционная спектрометрия; сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) для исследования морфологии поверхности сорбентов; энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDX) для определения элементного состава поверхности; CHNS-анализ для определения содержания углерода, водорода, азота и серы; ИК-Фурье спектроскопия для идентификации функциональных групп поверхности; стандартные

методики анализа вод и сорбционных материалов; математическая обработка данных с использованием моделей динамической сорбции (Адамса – Бохарта, Томаса, Юна – Нельсона, Вольборска, Яна), диффузионных моделей (Бойда, Бойда – Адамса – Майерса, Вебера – Морриса), моделей химической кинетики (псевдопервого и псевдовторого порядков, Еловича) и изотерм сорбции (Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина – Радушкевича); критериальное масштабирование сорбционных колонок с использованием безразмерных переменных и обобщающих прогнозных моделей.

Достоверность результатов подтверждается применением аттестованных методик измерения основных определяемых параметров, государственных стандартных образцов. Эксперименты выполнены с применением современного оборудования, прошедшего поверку и удовлетворяющего основным российским метрологическим характеристикам. Применены стандартные методики качественного и количественного химического анализа вод, результаты получены в ходе многократных измерений с последующей статистической обработкой результатов. Характеристики сорбентов подтверждены комплексом независимых инструментальных методов: морфология поверхности исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), элементный состав поверхности – энергодисперсионным рентгеновским анализом (EDX), объемный элементный состав – CHNS-анализом, функциональные группы – ИК-Фурье спектроскопией. Согласованность результатов, полученных различными методами, подтверждает достоверность выводов о механизмах сорбции.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Способы кислотно-щелочной активации поверхности твердого отхода пиролиза шин от примесей для получения сорбентов АУ-1 и АУ-2.

2. Механизмы сорбции ионов Cu^{2+}, Ni^{2+} на сорбентах АУ-1 и АУ-2. Прогнозные модели выходных кривых сорбции ионов Cu^{2+} на сорбентах АУ-1 и АУ-2 для исходных концентраций ионов меди в растворе 50–125 мг/л.

3. Технологическая схема очистки и методические рекомендации по применению сорбентов АУ-1 и АУ-2 для очистки сточных вод промышленных предприятий различного профиля от ионов меди и других металлов. Методика расчета промышленных установок на основе критериев подобия и обобщающих прогнозных моделей. Экономическая оценка целесообразности предложенных решений.

4. Результаты оценки эффективности разработанных сорбентов для очистки промышленных сточных вод предприятий различного профиля.

Личный вклад автора заключается в выборе объектов исследования, формулировании целей и задач, а также методов их решения, выводов основных научных положений, обработке полученных экспериментальных данных, проведении экспериментов на базе аттестованных химических лабораторий, апробации материалов диссертационной работы, подготовке публикаций.

Апробация работы. Основные материалы и результаты диссертационной работы докладывались на: VII Всероссийской студенческой научно-практической конференции «Интенсификация тепломассообменных процессов, промышленная безопасность и экология» (Казань, 2024); LXI Международной научно-практической конференции «Российская наука в современном мире» (Москва, 2024); LX Международной научно-практической конференции “Eurasia Science” (Москва, 2024); Международной научной конференции «Рациональное использование природных ресурсов и переработка

техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология» (Белгород, 2025); Международном научно-техническом симпозиуме «Повышение энергоресурсоэффективности, экологической и технологической безопасности процессов, аппаратов и производств химической и смежных отраслей промышленности» (Москва, 2025); XXIII Международной научно-практической конференции «Наука, образование, производство для противодействия техногенным угрозам и решения экологических проблем» (Техносферная безопасность – 2026) (Уфа, 2026); V Всероссийской научно-технической конференции «Современные проблемы экологии и промышленной безопасности» (Новочеркасск, 2026); Международной научной конференции «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология» (Белгород, 2026); XVII Национальной научно-практической конференции (с международным участием) «Экологические чтения – 2026 Омск» (Омск, 2026) и др.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 научных работ, из них 4 статьи – в журналах, индексируемых международной базой данных, и в журналах, рекомендованных ВАК РФ. По результатам научных исследований получено три свидетельства о государственной регистрации баз данных в Федеральном реестре баз данных РФ.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация изложена на 238 страницах, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, который включает в себя 191 наименование, и 7 приложений. В работе содержится 76 рисунков и 62 таблицы.

Работа выполнена в рамках НИР ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет» «Комплексные меры безопасности и защита окружающей среды» (2023–2025 гг.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы научных исследований, определены цели и задачи, представлена научная новизна, практическая значимость и апробация диссертационной работы и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** проведен анализ по теме диссертационного исследования. Выявлена проблема влияния изношенных шин на окружающую среду, представлен аналитический обзор литературы, посвященной способам переработки отработанных шин в сорбенты. Проанализированы характеристики сточных вод, влияющие на эффективность сорбционной очистки, методы исследования сорбции ионов металлов из растворов в статических и динамических условиях. Установлена перспективность разработки сорбента на основе твердого отхода пиролиза шин для очистки промышленных сточных вод от ионов меди, никеля и других металлов.

Во **второй главе** описаны предложенные способы переработки твердого отхода пиролиза шин в сорбенты АУ-1 и АУ-2, описаны методики исследования кинетики сорбции ионов тяжелых металлов в статических и динамических условиях.

Способ получения сорбента АУ-1 состоит из четырех стадий:

1) обработка фракций размером 1–2 мм твердого остатка пиролиза шин 35 %-й HCl с последующей промывкой дистиллированной водой до достижения 5 pH;

2) обработка 35 %-й HNO_3 при температуре 200 °С в течение 30 мин с последующей промывкой дистиллированной водой до 5 pH;

3) обработка 10 %-й NaOH при воздействии ультразвука (мощность 60 Вт, частота 40 кГц) в течение 2 мин с последующей промывкой дистиллированной водой до 5 pH;

4) сушка при температуре 105 °С до достижения постоянной массы для удаления физически связанной воды.

Способ получения сорбента АУ-2 состоит из трех стадий:

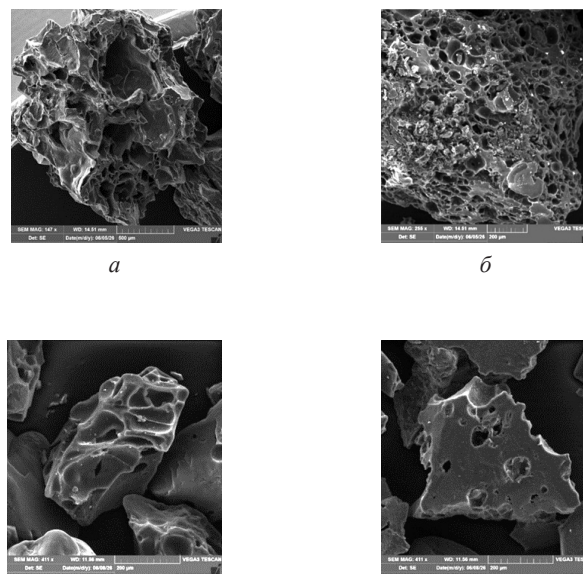
1) обработка в смеси 20 % HCl и 20 % HNO3 при нагревании до 100 °С в течение 90 мин с последующей промывкой дистиллированной водой при 80 °С до достижения 5–6 pH;

2) обработка 8 %-й NaOH при нагревании до 100 °С в течение 90 мин. Затем обработка 0,1М HCl до 6–8 pH и промывка дистиллированной водой до 6,5–7 pH при температуре 80 °С;

3) ступенчатая сушка: 120 °С (30 мин), 160 °С (60 мин) и 220 °С (30 мин) для удаления физически связанной воды (120 °С), химически связанной воды и частичного разложения наименее стабильных кислородсодержащих групп (160 °С).

В **третьей главе** представлены результаты исследований морфологии и физико-химических свойств разработанных сорбентов.

Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), кислотно-щелочная обработка приводит к раскрытию пористой структуры углеродного каркаса и частичному удалению минеральных включений (рис. 1).



а *б*

в *г*

Рисунок 1. СЭМ-изображения сорбента АУ-1 *(а, б)* и АУ-2 *(в, г)*

Для АУ-1 характерна развитая макропористая структура с раскрытыми порами и остаточными минеральными включениями субмикронного размера, для АУ-2 – более полное удаление неорганических включений и формирование развитой системы мезо- и микропор.

Энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDX) показал, что поверхность АУ-1 характеризуется повышенным содержанием кислорода (8,35 %) и присутствием натрия (1,04 %), свидетельствующим о солевой форме карбоксильных групп (–COONa). На поверхности АУ-2 содержание кислорода существенно ниже, что отражает менее интенсивное окисление и термическое разложение части функциональных групп при ступенчатой сушке (табл. 1).

Таблица 1

Элементный состав поверхности сорбентов по данным EDX (усреднение), масс. %

Сорбент	C	O	Na	Si	S	Cl
АУ-1	87,51	8,35	1,04	0,35	0,96	0,18
АУ-2	94,18	3,73	0,37	–	0,56	1,00

Элементный CHNS-анализ выявил повышенное содержание водорода и азота в сорбенте АУ-1, что подтверждает большее количество кислород- и азотсодержащих функциональных групп (табл. 2).

Таблица 2

Результаты элементного анализа и физико-химические характеристики сорбентов

Наименование показателя	АУ-1	АУ-2
C, %	85,3	86,9
H, %	1,10	0,58
N, %	1,09	0,70
S, %	1,13	0,86
Зольность (на сухое состояние), %	9,19	10,32
Удельная площадь поверхности, $м^2/г$	50	110

Примечание. *C, H, S – ИК-спектроскопия; N – метод сравнения теплопроводностей газов (анализатор CHNS LECO); зольность – термогравиметрия (TGA-701 LECO); удельная площадь поверхности – метод БЭТ (установка Клячко-Гурвича).*

Методом ИК-Фурье спектроскопии на поверхности АУ-1 обнаружены карбоксилатные $–COO^-$, карбонильные C=O, лактонные, фенольные группы и предположительно нитрогруппы $–NO_2$. На сорбенте АУ-2 карбоксилатные группы отсутствуют, набор групп ограничен термически стабильными карбонильными, лактонными и фенольными. Биотестирование показало отсутствие острого токсического действия обоих сорбентов на *Daphnia magna Straus* и *Scenedesmus quadricauda* и их соответствие V классу опасности.

Таким образом, комплексное исследование методами СЭМ, EDX-, CHNS-анализа и ИК-Фурье спектроскопии позволило установить различия физико-химических свойств сорбентов, обусловленные разными способами их получения.

В **четвертой главе** изложены результаты исследований сорбции ионов меди и никеля на разработанных сорбентах.

Сорбция ионов меди Cu^{2+}

Выявлено, что в зависимости от исходной концентрации ионов меди в растворе существует два различных режима работы сорбции на сорбентах АУ-1 и АУ-2 в динамических условиях (рис. 2).

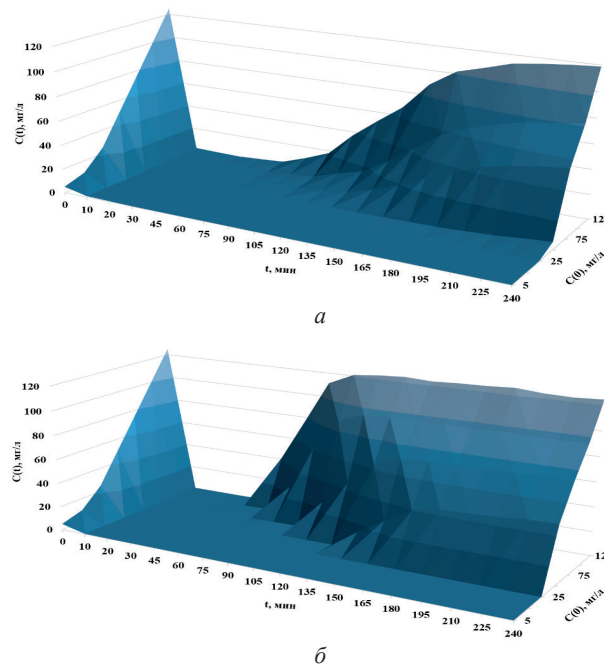


Рисунок 2. Концентрация ионов Cu^{2+} на выходе из колонки (C(t)) после сорбции на АУ-1 *(а)* и АУ-2 *(б)* в зависимости от времени (t) и их исходной концентрации (C(0))

1. *Режим полного поглощения:* 5–50 мг/л (АУ-1) и 5–25 мг/л (АУ-2); S-образная кривая прорыва за 240 мин не формируется.

2. *Режим прорыва:* 75–125 мг/л (АУ-1) и 50–125 мг/л (АУ-2); формируются классические S-образные кривые, причем начало прорыва ($C(t)/C_0$ = 0,05) наступает тем раньше, чем выше исходная концентрация C_0.

В режиме полного поглощения эффективность извлечения Cu^{2+} на АУ-1 составляет 98,5–99,7 % (60–180 мин) при остаточной концентрации ниже ПДК 1,0 мг/л; на АУ-2 она составляет 99,8–100,0 % при 5–25 мг/л и не менее 99 % в течение 45–150 мин при 50–100 мг/л.

Для АУ-2 характерен более резкий переход от полного поглощения к насыщению: кривые прорыва более крутые, что свидетельствует об узкой зоне массопередачи (ЗМП) и высокой скорости сорбции.

Экспериментальные кривые обработаны моделями Адамса – Бохарта, Томаса, Юна – Нельсона, Вольборска и Яна. Для АУ-1 наилучшее описание обеспечила модель Яна (R^2 = 0,978–0,995), преимуществом которой является дополнительный параметр a_Y, учитывающий асимметрию фронта прорыва; для АУ-2 – модели Томаса/Юна – Нельсона, что соответствует симметричной S-образной форме кривых при 75–125 мг/л. Для разработки прогнозных моделей параметры τ, a_Y и K_{YN}, определенные для концентраций 50–125 мг/л, выражены как непрерывные функции C_0 и аппроксимированы степенной, логарифмической и линейной зависимостями. По наиболее высокому значению R^2 приняты зависимости (табл. 3).

Таблица 3

Аппроксимация параметров прогнозных моделей зависимостями от C_0

Сорбент	Параметр	Принятая зависимость	R^2	Тип зависимости
АУ-1	τ	$\tau = 12\,344 \cdot C_0^{-0,953}$	0,978	Степенная
АУ-1	a_Y	$a_Y = 25,13 \cdot C_0^{-0354}$	0,861	Степенная
АУ-2	τ	$\tau = -81,09 \cdot \ln(C_0) + 459,48$	0,990	Логарифмическая
АУ-2	K_{YN}	$K_{YN} = 0,0026 \cdot C_0^{0,7764}$	0,769	Степенная

С учетом зависимостей табл. 3 получены обобщающие прогнозные модели сорбции ионов Cu^{2+}, получившие экспериментальное подтверждение (рис. 3).

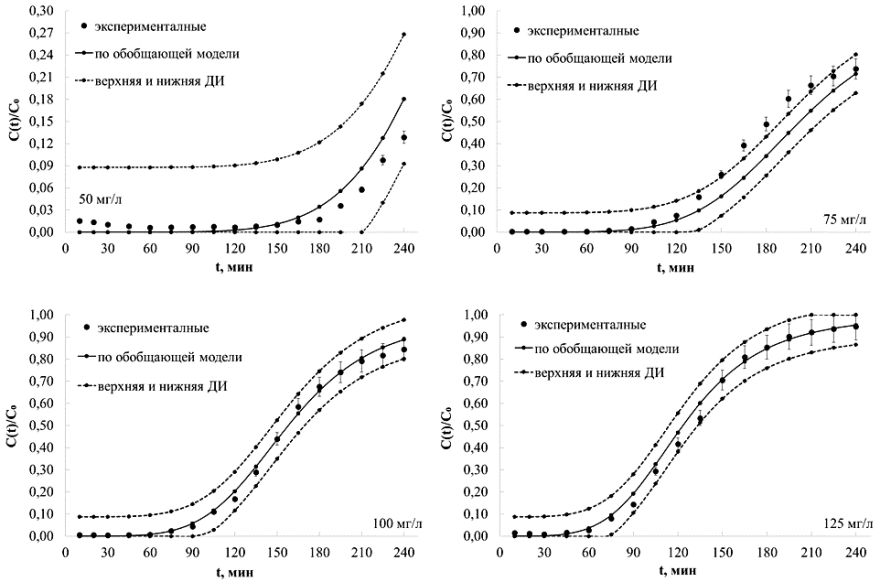
Для АУ-1:
$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1+\left(\frac{12344 \cdot C_0^{-0.953}}{t}\right)^{25.13 \cdot C_0^{-0.354}}}. \quad (1)$$

Для АУ-2:
$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1+\exp\left(0,0026 \cdot C_0^{0,7764} \cdot (-81,09 \cdot \ln(C_0) + 459,48 - t)\right)}. \quad (2)$$

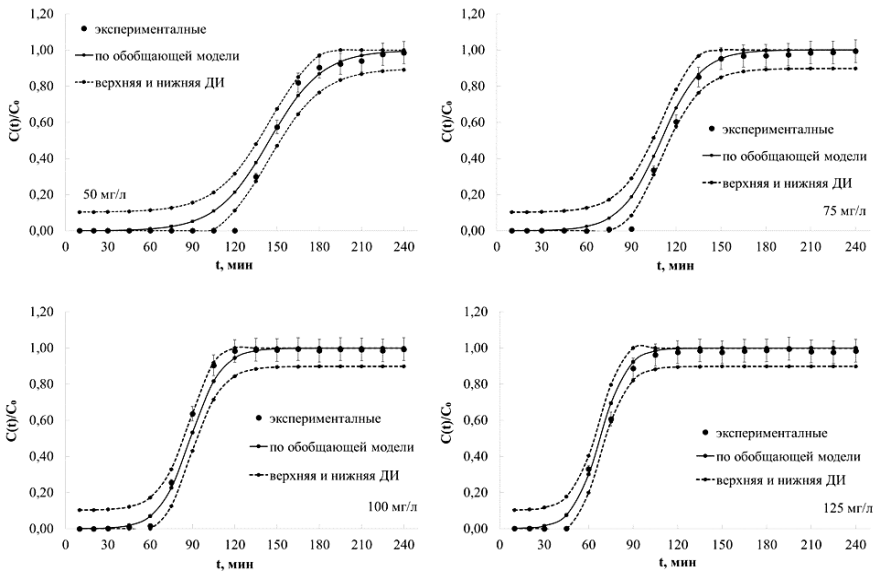
Модели корректно воспроизводят общий вид кривых. Для АУ-1 среднее значение MAE по всем исследованным концентрациям составило 0,025, для АУ-2 – 0,030.

Для определения механизма сорбции сняты кинетические кривые при различных исходных концентрациях Cu^{2+} (рис. 4) и обработаны диффузионными моделями и моделями химической кинетики.

Наилучшее описание данных обеспечили модель Бойда для внешней (пленочной) диффузии при низкой концентрации (R^2 = 0,991 при 1,005 мг/л) и модель псевдовторого порядка при повышенных концентрациях (R^2 = 0,997 и 0,990 при 3,015 и 5,255 мг/л); модель Бойда – Адамса – Майерса дает близкие значения (R^2 = 0,951–0,971), тогда как модель Вебера – Морриса неприменима (R^2 = 0,632–0,800). Рост R^2 (0,804–0,964) модели Еловича с увеличением концентрации указывает на усиление роли хемосорбции.



а



б

Рисунок 3. Экспериментальные и расчетные (по обобщающим моделям) выходные кривые сорбции ионов меди на АУ-1 *(а)* и АУ-2 *(б)*

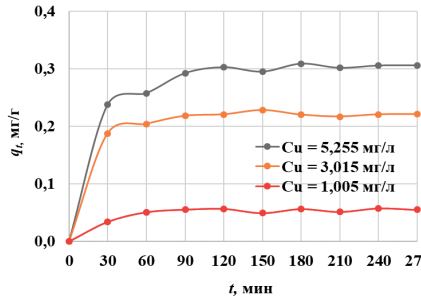


Рисунок 4. Кинетические кривые сорбции сорбентом АУ-1 при различных исходных концентрациях Cu^{2+} в растворе

Характер взаимодействия ионов Cu^{2+} с поверхностью оценен по изотермам Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина – Радушкевича с использованием значений q_0, полученных по моделям Томаса и Яна. Модель Фрейндлиха оказалась неприменимой (R^2 = 0,639 и 0,098). Изотерма Ленгмюра описывает данные с R^2 = 0,977–0,978 при емкости монослоя q_∞ = 7,673 и 6,704 мг/г, а модель Дубинина – Радушкевича дает энергию сорбции E = 16,3 и 30,3 кДж/моль соответственно.

Емкость АУ-1 (q_0 = 5,6–6,8 мг/г) примерно вдвое превышает емкость АУ-2 (q_0 = 2,8–3,4 мг/г) при вдвое меньшей удельной площади поверхности. Это показывает, что сорбционная емкость определяется не площадью поверхности, а количеством кислородсодержащих функциональных групп.

Механизм сорбции ионов меди на сорбенте АУ-2 исследован аналогичным образом. Результаты, полученные независимыми методами для обоих сорбентов, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Механизм сорбции Cu^{2+} на сорбентах АУ-1 и АУ-2

Метод	АУ-1 (результат/вывод)	АУ-2 (результат/вывод)
Диффузионные модели	R^2 = 0,991 при 1 мг/л / внешняя диффузия лимитирует при низких C_0	Нелинейность зависимостей / диффузия не лимитирует процесс
Псевдовторой порядок	R^2 до 0,997 / химическая реакция лимитирует при $C_0 \geq 3$ мг/л	Выраженная линейность / химическая реакция – лимитирующая стадия
Модель Еловича	$\alpha_t/\beta = 10^2$–10^3 / хемосорбция	–
Модель Юна – Нельсона	K_{YN} = const (0,029 – 0,033 мин$^{-1}$) / неизменность механизма	K_{YN} растет с C_0 / ускорение массопереноса, хемосорбция
Модель Яна	a_Y = 4,80–6,65 / широкая ЗМП, пологий асимметричный фронт прорыва	a_Y = 6,79–9,82 / узкая ЗМП, резкий фронт прорыва
Модель Ленгмюра	R^2 = 0,977; q_∞ = 7,673 мг/г / мономолекулярная сорбция	R^2 = 0,987; q_∞ = 3,924 мг/г / мономолекулярная сорбция
Модель Дубинина – Радушкевича	E = 16,3 кДж/моль (Томас); 30,3 кДж/моль (Ян) / хемосорбция	E = 14,0 кДж/моль (Томас); 14,7 кДж/моль (Ян) / ионообменный механизм (8 ≤ E ≤ 16 кДж/моль)

Основным механизмом извлечения Cu^{2+} на АУ-1 является хемосорбция на кислородсодержащих группах, введенных при окислении азотной кислотой: ионный обмен с протонами карбоксильных и гидроксильных групп и координационное связывание с кислородом карбонильных и лактонных групп. Энергия сорбции 16,3 кДж/моль лежит на границе диапазонов ионного обмена и хемосорбции, что указывает на смешанный механизм с преобладанием химического взаимодействия. Емкость монослоя q_∞ = 7,673 мг/г ограничена числом функциональных групп, а вклад физической сорбции гидратированных форм меди в порах углеродного каркаса второстепенен, о чем свидетельствуют E ≥ 16,3 кДж/моль (против порога 8 кДж/моль для физической адсорбции), высокие значения α_t/β и преобладание кинетики псевдовторого порядка.

Механизм сорбции Cu^{2+} на АУ-2 аналогичен, но с преобладанием ионного обмена и реализуется на меньшем числе активных центров, что определяет более низкую сорбционную емкость; при этом более развитая пористая структура обеспечивает дополнительный вклад физической адсорбции и более глубокую очистку при низких концентрациях меди.

Сорбция ионов никеля Ni^{2+}

Кинетические кривые сорбции никеля (рис. 5) обработаны диффузионными моделями, моделями химической кинетики и изотермами Холси и Дубинина – Радушкевича.

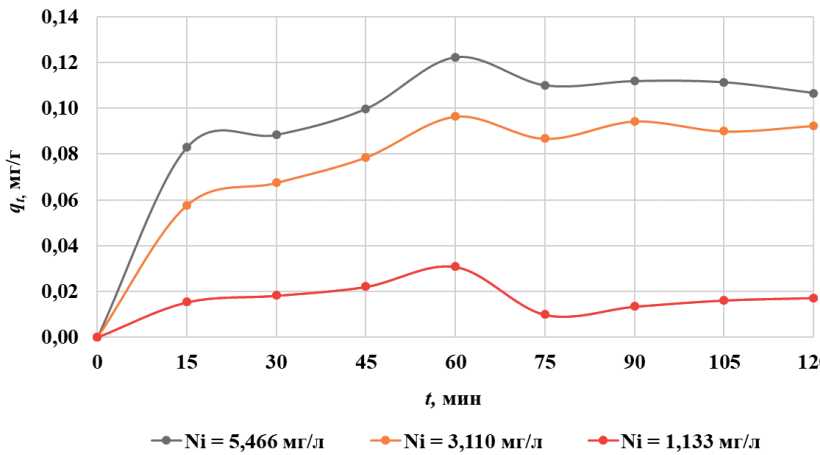
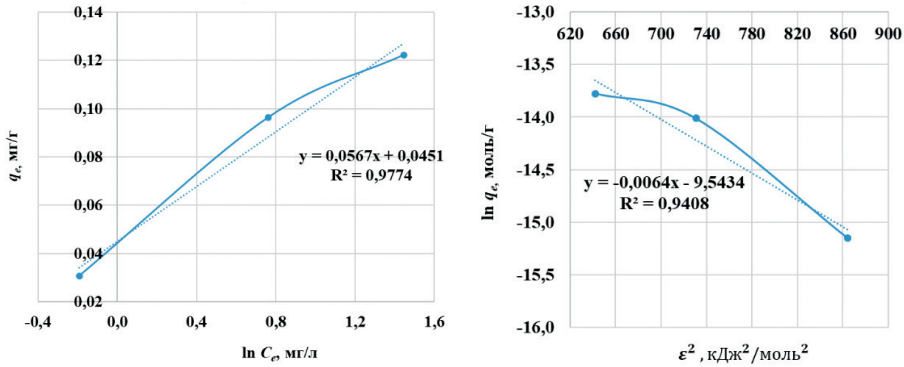


Рисунок 5. Кинетические кривые сорбции ионов Ni^{+2}

Коэффициенты детерминации для модели внутренней диффузии Бойда – Адамса – Майерса (R^2 = 0,934–0,988) выше, чем для модели внешней диффузии Бойда (R^2 = 0,868–0,948), что указывает на лимитирующую роль внутридиффузионной стадии: ионы быстро доставляются к поверхности за счет внешней диффузии, но дальнейшая сорбция ограничивается внутренней. Зависимости в координатах Вебера – Морриса нелинейны и состоят из нескольких прямолинейных участков, что свидетельствует

о влиянии двух и более процессов: при высоких концентрациях внутренняя диффузия протекает быстро, а при низких замедляется вследствие меньшего градиента концентраций. Таким образом, сорбция Ni^{2+} протекает по смешанно-диффузионному механизму, что согласуется с морфологией сорбента.

Рост R^2 модели псевдовторого порядка с увеличением концентрации (0,854–0,951) косвенно указывает на протекание химических реакций на поверхности: при низких концентрациях преобладают реакции первого порядка; при C_0 > 3 мг/л – первого и второго порядков. Согласно модели Еловича (R^2 = 0,919–0,979), рост концентрации Ni^{2+} снижает константу десорбции β, поскольку большее заполнение поверхности препятствует десорбции. Уменьшение скорости сорбции в интервале 15–30 мин с последующим ростом к 45 мин может свидетельствовать о переходе от монослойной к полислойной сорбции, когда верхние слои сорбированных ионов облегчают доступ к подлежащим активным центрам. Вероятность полислойной сорбции подтверждается соответствием данных моделям Холси и Дубинина – Радушкевича (рис. 6).



а *б*

Рисунок 6. Изотермы сорбции никеля в координатах уравнений Холси *(а)* и Дубинина – Радушкевича *(б)*

Рассчитанное по модели Дубинина – Радушкевича значение средней свободной энергии сорбции E = 8,8 кДж/моль находится на нижней границе диапазона хемосорбции (8–16 кДж/моль) и указывает на преимущественно ионообменный механизм взаимодействия Ni^{2+} с кислородсодержащими группами поверхности АУ-1, менее прочный по сравнению с Cu^{2+}, что согласуется с рядом устойчивости Ирвинга – Уильямса ($Cu^{2+} > Ni^{2+}$).

В **пятой главе** представлены результаты исследований эффективности применения разработанных сорбентов для очистки городских, ливневых и сточных вод теплоэнергетического предприятия, гальванических стоков и сточных вод производства медно-аммиачных волокон. Установлено, что оба сорбента обеспечивают высокую степень очистки городских стоков от ионов тяжелых металлов в условиях сложного многокомпонентного состава. Очистка стоков производства

медно-аммиачного волокна с помощью разработанных сорбентов представляет наибольший практический интерес, поскольку позволяет одновременно извлекать ионы Cu, Fe, Zn и Mn при высокой степени минерализации и в сильнощелочных условиях.

Предложена усовершенствованная двухступенчатая технологическая схема очистки сточных вод, содержащих медно-аммиачные комплексы. На I ступени обеспечивается основное извлечение ионов меди, на II ступени – доочистка. В результате модернизации промышленный сорбент заменяется на сорбенты АУ-1/АУ-2. Величина предотвращенного экологического ущерба водным объектам составляет 6,56 млн руб./год при производительности 5 $м^3$/ч. Ориентировочная себестоимость сорбентов АУ-1 и АУ-2 при промышленном масштабе производства составляет около 125 руб./кг, что сопоставимо со стоимостью сульфоугля СК-1 (80–103 руб./кг) и значительно ниже стоимости специализированных хелатных смол (1500–5000 руб./кг).

Для масштабирования процесса сорбции и переноса лабораторных данных на промышленные установки прогнозные модели приведены к безразмерному виду с использованием числа пропущенных объемов слоя (bed volumes) и времени контакта пустого слоя (EBCT).

Для модели Яна (АУ-1):
$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1+\left(\frac{\theta_{0,5}}{\theta}\right)^{a_Y}}. \quad (3)$$

Для модели Юна – Нельсона (АУ-2):
$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{(1+\exp\ (K\cdot(\theta_{0,5}-\theta)))}, \quad (4)$$

где $\theta = \frac{t}{EBCT}$ – безразмерное время, $\theta_{0,5} = \frac{\tau}{EBCT}$ – безразмерное время полупрорыва, a_Y – показатель формы кривой, $K = KY_N \cdot EBCT$ – безразмерная константа скорости (параметр, характеризующий крутизну кривой).

Установлены степенные зависимости параметра τ от скорости потока Q и высоты слоя H, что позволило получить обобщенные соотношения для расчета $\theta_{0,5}$ промышленных колонок.

В **приложениях** представлены спектры элементного состава по EDX-анализу, результаты измерений проб на атомно-абсорбционном спектрометре и на приборе «Капель-103Р», акты внедрения и свидетельство, протоколы лабораторных исследований на токсичность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении приведены основные результаты диссертационного исследования.

1. Предложены два способа кислотно-щелочной обработки твердых отходов пиролиза изношенных шин с получением сорбентов АУ-1 и АУ-2 с удельной площадью поверхности 50 $м^2$/г и 110 $м^2$/г соответственно. Комплексным исследованием, методами СЭМ, EDX-, CHNS-анализа и ИК-Фурье спектроскопии, установлено, что различия в условиях обработки определяют различие физико-химических свойств:

АУ-1 отличается большим количеством и разнообразием кислородсодержащих функциональных групп (карбоксилатных $–COO^-$, карбонильных C=O, лактонных, фенольных и нитрогрупп $–NO_2$) при повышенном содержании кислорода (8,35 %), тогда как АУ-2 характеризуется преобладанием термически стабильных групп и развитой системой мезо- и микропор. Биотестированием на *Daphnia magna Straus* и на водоросли *Scenedesmus quadricauda* подтверждено отсутствие острого токсического действия сорбентов и их соответствие V классу опасности.

2. Исследованы кинетика и механизм сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} на разработанных сорбентах. Для динамики сорбции Cu^{2+} установлены два режима работы колонки – полного поглощения и прорыва (граница перехода 50–75 мг/л для АУ-1 и 25–50 мг/л для АУ-2); наилучшее описание выходных кривых обеспечивают модель Яна для АУ-1 (R^2 = 0,978–0,995) и модель Юна – Нельсона для АУ-2. Равновесная емкость АУ-1 (q_0 = 5,6–6,8 мг/г) примерно вдвое превышает емкость АУ-2 (q_0 = 2,8–3,4 мг/г). Установлено, что для АУ-1 основным механизмом сорбции меди является хемосорбция, включающая ионный обмен и координационное связывание (E = 16,3–30,3 кДж/моль), а для АУ-2 – хемосорбция с преобладанием ионного обмена (E = 14,0–14,7 кДж/моль). Сорбция ионов Ni^{2+} на АУ-1 протекает по хемосорбционному (ионообменному) механизму (E = 8,8 кДж/моль) при смешанно-диффузионном контроле скорости, что согласуется с рядом устойчивости Ирвинга – Уильямса ($Cu^{2+} > Ni^{2+}$).

3. Разработана усовершенствованная двухступенчатая технологическая схема очистки сточных вод от медно-аммиачных комплексов: первая ступень с сорбентом АУ-1 обеспечивает основное снижение концентрации меди за счет высокой сорбционной емкости, вторая ступень с сорбентом АУ-2 – глубокую доочистку за счет узкой зоны массопередачи. Прогнозные модели сорбции приведены к безразмерному виду с использованием числа пропущенных объемов слоя и времени контакта пустого слоя (ЕВСТ); установлены критерии подобия и на их основе разработана методика расчета параметров промышленных сорбционных колонок. Ориентировочная себестоимость сорбентов при промышленном производстве составляет около 125 руб./кг, что сопоставимо со стоимостью сульфоугля СК-1 (80–103 руб./кг) и значительно ниже стоимости хелатных смол (1500–5000 руб./кг); величина предотвращенного экологического ущерба водным объектам при производительности установки 5 $м^3$/ч составляет 6,56 млн руб./год.

4. Установлена эффективность разработанных сорбентов при очистке городских, ливневых стоков, стоков теплоэнергетического предприятия, гальванических стоков и стоков производства медно-аммиачного волокна; сорбенты сохраняют высокую работоспособность в условиях сложного многокомпонентного состава. Показано, что наибольший практический интерес представляет очистка стоков производства медно-аммиачного волокна, позволяющая одновременно извлекать ионы Cu, Fe, Zn и Mn при высокой минерализации и в сильнощелочных условиях. Сорбенты внедрены в филиале «Мордовский» ПАО «Т Плюс» (ОП Пенза) и в ООО «МедПром».

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, а также в журналах, индексируемых в международных реферативных базах

1. *Таранцева, К.Р.* Исследование кинетики сорбции ионов меди активированным углем, полученным из твердого остатка пиролиза изношенных шин / К.Р. Таранцева, М.С. Худойбердиев, А.М. Гонопольский // Экология и промышленность России. – 2025. – Т. 29, № 10. – С. 36–41.

2. *Таранцева, К.Р.* Очистка стоков производства медно-аммиачных волокон сорбентом, полученным из пиролизного остатка утилизированных шин / К.Р. Таранцева, М.С. Худойбердиев // Химические волокна. – 2026. – № 1. – С. 31–38.

3. *Таранцева, К.Р.* Динамика сорбции ионов меди на активированном угле из пиролизного остатка изношенных шин / К.Р. Таранцева, М.С. Худойбердиев, А.М. Гонопольский // Экология и промышленность России. – 2026 – Т. 30, № 3. – С. 28–34.

4. *Таранцева, К.Р.* Сорбент из твердого остатка пиролиза изношенных шин для комплексной очистки городских сточных вод / К.Р. Таранцева, М.С. Худойбердиев // Промышленные процессы и технологии. – 2026. – Т. 6, № 1 (19). – С. 60–70.

Свидетельства о государственной регистрации баз данных

1. База данных результатов сорбции ионов меди в модельных растворах с разной исходной концентрацией, скоростью потока и высотой слоя сорбента АУ-2 в динамических условиях / К.Р. Таранцева, М.С. Худойбердиев // Федеральный реестр баз данных. – Номер регистрации: 2026621880. – Дата регистрации: 24.04.2026.

2. База данных результатов сорбции ионов меди в модельных растворах с разной исходной концентрацией сорбентов АУ-1 и АУ-2, полученных из твердого остатка пиролиза изношенных шин в статических условиях / К.Р. Таранцева, М.С. Худойбердиев // Федеральный реестр баз данных. – Номер регистрации: 2026621904. – Дата регистрации: 27.04.2026.

3. База данных результатов сорбции ионов меди в модельных растворах с разной исходной концентрацией, скоростью потока и высотой слоя сорбента АУ-1 в динамических условиях / К.Р. Таранцева, М.С. Худойбердиев // Федеральный реестр баз данных. – Номер регистрации: 2026622142. – Дата регистрации: 13.05.2026.

Публикации в других научных журналах и в сборниках трудов конференций

1. *Таранцева, К.Р.* Механизм сорбции никеля на активированном угле из твердого остатка пиролиза изношенных шин / К.Р. Таранцева, М.С. Худойбердиев // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. – 2025. – Т. 14, № 3 (71). – С. 258–266.

2. *Таранцева, К.Р.* Повышение экологической безопасности сточных вод путем очистки их от ионов меди сорбентом на основе твердого остатка пиролиза шин / К.Р. Таранцева, М.С. Худойбердиев // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. – 2026. – Т. 15, № 2 (74). – С. 277–286.

3. *Таранцева, К.Р.* Активация твердого остатка пиролиза отработанных шин для использования его в качестве сорбента / К.Р. Таранцева, М.С. Худойбердиев //

Актуальные проблемы технических и естественных наук в России и за рубежом : сб. науч. ст. – Москва : Наука и социум, 2024. – С. 219–221.

4. *Таранцева, К.Р.* Получение сорбента из твердого остатка пиролиза отработанных автомобильных шин / К.Р. Таранцева, М.С. Худойбердиев // Интенсификация тепломассообменных процессов, промышленная безопасность и экология : материалы VII Всерос. студ. науч.-практ. конф., Казань, 28–30 мая 2024 г. – Казань : ООО «Конверс», 2024. – С. 490–494.

5. *Таранцева, К.Р.* Сорбент из твердого остатка пиролиза отработанных шин для извлечения ионов железа и меди из растворов / К.Р. Таранцева, М.С. Худойбердиев // EurasiaScience : сб. ст. LX Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 31 марта 2024 г. – Москва : ООО «Актуальность.РФ», 2024. – С. 81–83.

6. *Худойбердиев, М.С.* Очистка городской сточной воды сорбентом из твердого остатка пиролиза шин / М.С. Худойбердиев // Актуальные вопросы современной науки: теория и практика научных исследований : сб. науч. тр. IX Междунар. науч.-практ. конф. – Пенза : ПензГТУ, 2025. – С. 100–103.

7. *Таранцева, К.Р.* Исследование сорбции меди и цинка активированным углем, полученным из твердого остатка пиролиза изношенных шин / К.Р. Таранцева, М.С. Худойбердиев // Повышение энергоресурсоэффективности, экологической и технологической безопасности процессов, аппаратов и производств химической и смежных отраслей промышленности : сб. науч. тр. Междунар. науч.-техн. симпозиума, посвящ. 110-летию со дня рождения Л.А. Костандова. – Москва : РГУ им. А.Н. Косыгина, 2025. – С. 29–33.

8. *Таранцева, К.Р.* Исследование сорбции меди сорбентом из твердого остатка пиролиза изношенных шин / К.Р. Таранцева, М.С. Худойбердиев // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология : сб. докл. Междунар. науч. конф., Белгород, 2–6 июня 2025 г. – Белгород : Белгород. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова, 2025. – С. 354–360.

9. *Худойбердиев, М.С.* Влияние параметров колоночного процесса на эффективность извлечения ионов меди сорбентом из твердого остатка пиролиза шин / М.С. Худойбердиев // Естественные и технические науки: теория, эксперименты, технологии : сб. науч. ст. – Москва : ООО «Сфера», 2026. – С. 184–187.

10. *Таранцева, К.Р.* Применение сорбента из твердого остатка пиролиза изношенных шин в очистке сточных вод от тяжелых металлов / К.Р. Таранцева, М.С. Худойбердиев // Технологии, дизайн, искусство – традиции и инновации : сб. науч. тр. Междунар. науч.-практ. конф., приуроченной к 105-летию РГУ им. А.Н. Косыгина, Москва, 13 мая 2026 г. – Москва : Рос. гос. ун-т им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), 2026. – Ч. 3. – С. 111–114.

11. *Таранцева, К.Р.* Выбор математической модели для описания динамики колоночной сорбции ионов меди сорбентом из твердого остатка пиролиза изношенных шин / К.Р. Таранцева, М.С. Худойбердиев // Технологии, дизайн, искусство – традиции и инновации : сб. науч. тр. Междунар. науч.-практ. конф., приуроченной к 105-летию РГУ им. А.Н. Косыгина, Москва, 13 мая 2026 г. – Москва : Рос. гос. ун-т им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), 2026. – Ч. 3. – С. 114–118.

12. *Худойбердиев, М.С.* Применение сорбента из твердого остатка пиролиза изношенных шин в очистке стоков, содержащих медно-аммиачные комплексы / М.С. Худойбердиев, К.Р. Таранцева // Экономические, экологические и социальные проблемы промышленных регионов : сб. науч. тр. XVII Всерос. науч.-практ. конф. – Краснодон : Изд-во КФИиМ, 2026. – С. 320–323.

13. *Таранцева, К.Р.* Прогнозная модель выходных кривых сорбции ионов меди на сорбенте из твердого остатка пиролиза изношенных шин / К.Р. Таранцева, М.С. Худойбердиев // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология : сб. докл. Междунар. науч. конф., Белгород, 1–3 июня 2026 г. – Белгород : Белгород. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова, 2026. – С. 238–243.

14. *Худойбердиев, М.С.* Получение сорбентов из твердого остатка пиролиза изношенных шин и оценка их эффективности при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов / М.С. Худойбердиев // Естественнонаучные и технические основы инновационного развития : сб. науч. ст. – Москва : ООО «Издат. дом «Академик», 2026. – С. 203–208.

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать __.__.2026.
Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная.
Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100. Заказ _____.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет»
Отдел типографии и оперативной печати
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244