

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Пензенский государственный технологический университет»

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор
Таранцева Клара Рустемовна

Пенза – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ	14
1.1. Характеристика отходов изношенных шин, их влияние на окружающую среду и пути утилизации	14
1.2. Способы очистки и переработки твердого отхода пиролиза шин	23
1.3. Сорбция ионов металлов активированными углями	27
1.4. Методы исследования адсорбции из растворов.....	32
1.5. Модели для определения механизма сорбции	35
1.5.1. Модели для статических условий.....	36
1.5.2. Модели для динамических условий	40
1.6. Модели для описания адсорбционного равновесия	44
1.7. Качественный и количественный состав сточных вод	49
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	53
2.1. Объекты исследования	53
2.2. Способы кислотно-щелочной активации твердого отхода пиролиза шин.....	55
2.3. Методика исследования кинетики сорбции в статических условиях.....	60
2.4. Методика исследования кинетики сорбции в динамических условиях	61
2.5. Методика исследования сорбции сточных вод.....	62
2.6. Методика и прибор измерения концентрации ионов металлов, катионов и анионов	63
2.7. Обработка результатов	63
2.8. Методы исследования морфологии, элементного состава и функциональных групп	64
2.9. Методика исследования токсичности исходного материала и сорбентов.....	64

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ МОРФОЛОГИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ АУ-1 И АУ-2	66
3.1. Исследование морфологии поверхности исходного материала и сорбентов методом сканирующей электронной микроскопии	66
3.2. Элементный состав поверхности сорбентов (EDX-анализ)	70
3.3. Элементный анализ (CHNS-анализ) и физико-химические характеристики сорбентов АУ-1 и АУ-2	78
3.4. Функциональные группы на поверхности сорбентов	80
ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	86
4.1. Сорбция ионов меди сорбентом АУ-1 в динамических условиях.....	86
4.1.1. Влияние исходной концентрации, скорости потока, диаметра колонки и высоты слоя сорбента АУ-1 на эффективность сорбции меди	88
4.1.2. Моделирование выходных кривых сорбции ионов меди на АУ-1	94
4.1.3. Прогнозная модель сорбции ионов меди на сорбенте АУ-1	102
4.2. Сорбция ионов меди сорбентом АУ-2 в динамических условиях.....	105
4.2.1. Влияние исходной концентрации, скорости потока, диаметра колонки и высоты слоя сорбента АУ-2 на эффективность сорбции меди	109
4.2.2. Моделирование выходных кривых сорбции ионов меди на АУ-2	115
4.2.3. Прогнозная модель сорбции ионов меди сорбентом АУ-2	119
4.3. Эффективность и кинетика сорбции меди на сорбентах АУ-1 и АУ-2 в динамических условиях.....	122
4.4. Механизм сорбции ионов меди на сорбенте АУ-1	126
4.5. Механизм сорбции ионов меди на сорбенте АУ-2	137
4.6. Сорбция Ni^{2+} в статических условиях.....	145
ГЛАВА 5. ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОРБЕНТОВ АУ-1 И АУ-2 ДЛЯ ОЧИСТКИ ГОРОДСКИХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД.....	151
5.1. Эффективность очистки городских сточных вод	151
5.2. Эффективность очистки ливневых стоков машиностроительного предприятия	153
5.3. Эффективность очистки стоков теплоэнергетического предприятия	155

5.4. Эффективность очистки стоков гальванических участков.....	156
5.5. Эффективность очистки стоков производства медно-аммиачных волокон	158
5.6. Методические рекомендации по применению сорбентов АУ-1 и АУ-2.....	160
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	182
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	184
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 – СПЕКТРЫ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ИССЛЕДОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ	209
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 - РЕЗУЛЬТАТЫ СОРБЦИИ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ СОРБЕНТОМ АУ - 1	213
ПРИЛОЖЕНИЕ 3 - РЕЗУЛЬТАТЫ СОРБЦИИ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ СОРБЕНТОМ АУ - 2	218
ПРИЛОЖЕНИЕ 4 – РЕЗУЛЬТАТЫ СОРБЦИИ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.....	223
ПРИЛОЖЕНИЕ 5 – ХАРАКТЕРИСТИКА И СОСТАВ СТОЧНЫХ ВОД	224
ПРИЛОЖЕНИЕ 6 – ПРОТОКОЛЫ ИСПЫТАНИЙ.....	225
ПРИЛОЖЕНИЕ 7 – АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ И СВИДЕТЕЛЬСТВО	232

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. 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 [1]. При этом утилизируется менее 50%, оставшаяся часть попадает на полигоны и несанкционированные свалки [2].

Отработанные автомобильные шины представляют серьезную угрозу окружающей среде вследствие загрязнения почв, водных ресурсов и атмосферы тяжелыми металлами и токсичными органическими соединениями. Накопление шин на полигонах приводит к появлению в почвах таких металлов как цинк (Zn), кадмий (Cd) и свинец (Pb), с превышением предельно допустимых концентраций (ПДК): Cd в 10 раз, Pb в 8 раз и Zn в 2 раза [3, 4]. Обнаружено превышение содержания бензола и 1,2-дихлорэтана в пробах почв, отобранных на неконтролируемых местах хранения шин [3, 5]. Деструкция каучуков изношенных шин, ключевыми компонентами которых являются мономеры – высокореактивные и токсичные химические соединения, приводит к появлению в атмосфере ароматических углеводородов (включая бензол, ксилол, стирол, толуол), алифатических аминов, являющиеся прекурсорами канцерогенов, а также прямых канцерогенов, таких как сероуглерод, формальдегид и фенолы [6]. При некачественной термической утилизации и в результате пожаров на складах хранения из 1 тонны изношенных шин образуется до 200 кг жидких отходов по характеристикам схожим с нефтепродуктами; до 350 кг твердых отходов, включающих несгоревшие материалы и золу с металлическими элементами корда; до 450 кг газообразных веществ [7]. Срок их естественного разложения составляет не менее 100 лет, и даже в период, когда шины не эксплуатируются, они выделяют в окружающую среду до 100 различных химических веществ [8]. Таким образом, изношенные автошины представляют

из себя серьезный источник загрязнения окружающей среды, и их утилизация является актуальной экологической проблемой.

Вместе с тем, изношенные автомобильные шины являются ценным вторичным сырьем, содержащим до 65 – 70% резины (каучука), 15 – 25% технического углерода, 10 – 15 % металла [9, 10], утилизация которых может быть экономически целесообразной. Перспективным способом утилизации шин является пиролиз, позволяющий получить вещества с высокой энергетической ценностью [8]. Выход готовой продукции при переработки изношенных шин методом пиролиза составляет 4,8 – 7,9% по газу, 41,7 – 59,2% по жидкому продукту, 18,9 – 39,5% по твердому остатку (технический углерод) и 12% по металлокорду [11]. Технический углерод состоит из смеси углерода (более 83 %), кислорода (более 8 %) и других элементов (S, Si, Zn, Al, Ca, Mo и др., около 9 %) и имеет пористую структуру [12], и может быть использован в качестве сорбента для очистки сточных вод от металлов. Однако в исходном виде его поры загрязнены циклическими соединениями с размерами молекул до 0,6 нм [13], а также цинком (Zn), кремнием (Si), щелочными (K, Na), щелочноземельными (Ca, Mg) и переходными (Cu, Fe,) металлами [14]. Кроме того, гидрофобность поверхности [15] препятствуют процессу сорбции, поэтому необходима предварительная очистка и активация его поверхности.

Поскольку стоимость промышленных сорбентов, полученных из природных материалов, все еще остается высокой, необходим поиск доступных сорбентов, в том числе, полученных их отходов производства. Это позволит снизить количество неутилизованных отходов, сохранить природные ресурсы и снизить нагрузку на окружающую среду.

Применение очищенного твердого остатка пиролиза шин в качестве сорбента для очистки сточных вод активно исследуется в последние годы [16-21] Исследованиями в данной области занимались: Г.В. Минхайдарова [13], предложившая использовать твердый углеродный остаток для очистки сточных вод от органических кислот и нефти; Е.А. Макаревич [16, 17] 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 [21].

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 заключается в следующем:

1. Разработаны 2 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 $50 \text{ м}^2/\text{г}$; АУ-2 – преобладанием термически стабильных групп при удельной поверхности $110 \text{ м}^2/\text{г}$ 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 $E = 8,8 \text{ кДж/моль}$ по модели Дубинина – Радushкевича) 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 сульфогля 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» и 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» 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 (псевдо-первого и псевдо-второго порядков, Еловича) и изотерм сорбции (Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина–Радushкевича); 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 $50 \div 125$ 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 3 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.).

ГЛАВА 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

1.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ОТХОДОВ ИЗНОШЕННЫХ ШИН, ИХ ВЛИЯНИЕ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ И ПУТИ УТИЛИЗАЦИИ

Изношенные (отработанные) автомобильные шины относятся к числу наиболее трудно утилизируемым видам отходов, так как представляют собой многослойное изделие из резино-металло-тканевой оболочки.

В зависимости от производителя шины отличаются способом исполнения и составом элементов. Усредненный материальный состав легкой шины приведен в таблице 1.

Таблица 1

Усредненный материальный состав шины [1, 22]

Компонент	Содержание, % масс.	Функция
Каучук (натуральный + синтетический)	40–55	Матрица, эластичность
Технический углерод (сажа)	20–35	Усиливающий наполнитель
Металлокорд (сталь)	10–15	Армирование
Текстильный корд	3–6	Армирование
Оксид цинка (ZnO)	1–2	Активатор вулканизации
Сера	1–1,5	Вулканизирующий агент
Пластификаторы, ускорители, антиоксиданты	5–7	Технологические добавки

Ежегодно в мире образуется от 1,0 до 1,5 млрд единиц изношенных шин, что соответствует 17–29 млн т твердых отходов [1]. Количество их в мире увеличивается в среднем на 2–3 % в год [23]. Крупнейшие источники [24] изношенных шин: Китай (около 12–14 млн т/год), США (около 4,5 млн т/год), страны Евросоюза (около 3,5 млн т/год) и Индия (около 2,5 млн т/год) (рисунок 1).

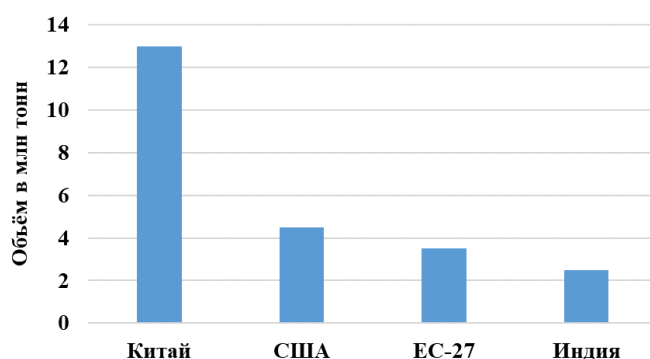


Рисунок 1. Объемы изношенных шин по странам (2025)

В Российской Федерации ежегодно из эксплуатации выводится 0,9–1,3 млн т шин (рисунок 2). Наибольшее количество из них накапливается в Центральном (28 %) и Приволжском (19 %) федеральных округах [2], что обусловлено плотностью автопарка и уровнем развития инфраструктуры обращения с отходами.

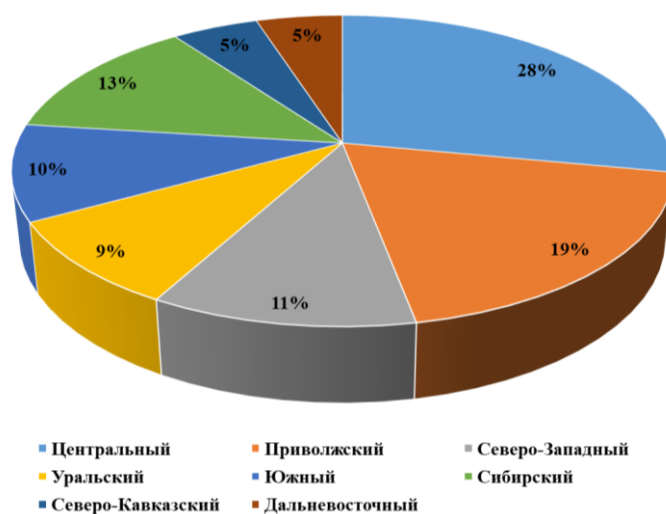


Рисунок 2. Количество изношенных шин по округам РФ (2025)

Количество и масштабы образования отходов напрямую определяют остроту экологической проблемы. Негативное воздействие на окружающую среду происходит на протяжении всего жизненного цикла шин: производства, эксплуатации, хранения и неправильной утилизации [7, 8].

Экологическая опасность отработанных шин обусловлена, с одной стороны, токсическими свойствами материалов, применяемых при их изготовлении, а с другой – свойствами химических веществ, выделяющихся

в окружающую среду во время их жизненного цикла. Доказано, что неконтролируемое накопление шин на свалках приводит к загрязнению почв цинком, кадмием, свинцом и другими металлами со значительным превышением ПДК [3, 5]. Выщелачивание тяжелых металлов на полигонах приводит к образованию стоков, содержащих ртуть, хром, свинец, барий, которые, просачиваясь через почву, загрязняют грунтовые воды и близлежащие наземные водоемы [4]. В наибольших количествах в окружающую среду поступают продукты деструкции каучуков: бензол, ксилол, стирол, толуол, сероуглерод, формальдегид, фенолы и др. [4].

В то же время отработавшие шины представляют собой ценное вторичное сырье, и их утилизация экономически целесообразна, так как добыча природных ресурсов становится все более дорогостоящей, а переработка изношенных шин позволяет сократить их потребление.

Нормативы утилизации отходов в РФ повышаются с 30 % в 2024 году, до 40 % в 2025-м. [25]. Нормативные требования к утилизации отходов напрямую влияют на экономику обращения с ними и создают стимулы для развития инфраструктуры рециклинга. По данным Российского экологического оператора, к концу 2025 года мощности предприятий-утилизаторов, включенных в государственный реестр, достигли 525 тыс. т в год [26]. При ежегодном образовании 0,9–1,3 млн т отработанных шин в РФ, текущие мощности покрывают лишь 40–60 % от нижней границы оценочного диапазона, что свидетельствует о дефиците перерабатывающих мощностей. Вместе с тем заявленные мощности реестра не тождественны фактической переработке: по имеющимся оценкам, реально утилизируется порядка 150 тыс. т/год [26], т. е. не более 15 % от объема образования. Оставшаяся часть отходов складывается на специализированных площадках либо попадает на несанкционированные свалки. Таким образом, несмотря на рост перерабатывающих мощностей, дефицит утилизации сохраняется.

В мировой практике реализуется несколько основных направлений обращения с изношенными шинами, представленных в таблице 2.

Методы утилизации изношенных шин [1, 27, 28]

Метод	Основные продукты	Преимущества	Недостатки
Захоронение	—	Низкие капитальные затраты	Пожароопасность, загрязнение, запрет в ЕС
Сжигание	Тепловая энергия	Утилизация больших объемов	Выбросы SO ₂ , NO _x , полициклические ароматические углеводороды; потеря материала
Механическая переработка	Резиновая крошка	Готовый рынок сбыта	Энергозатраты, потеря исходных свойств
Восстановление протектора	Восстановленная шина	Продление жизненного цикла	Ограниченная применимость
Девулканизация	Регенерат каучука	Возврат в производство резинотехнических изделий	Неполное восстановление свойств
Пиролиз	Масло, газ, твердый остаток, металлокорд	Топливо, вторичное сырье, замкнутый цикл	Капиталоемкость

В последние годы увеличивается доля энергетической утилизации и механической переработки при сокращении объемов захоронения [29] (рисунок 3).

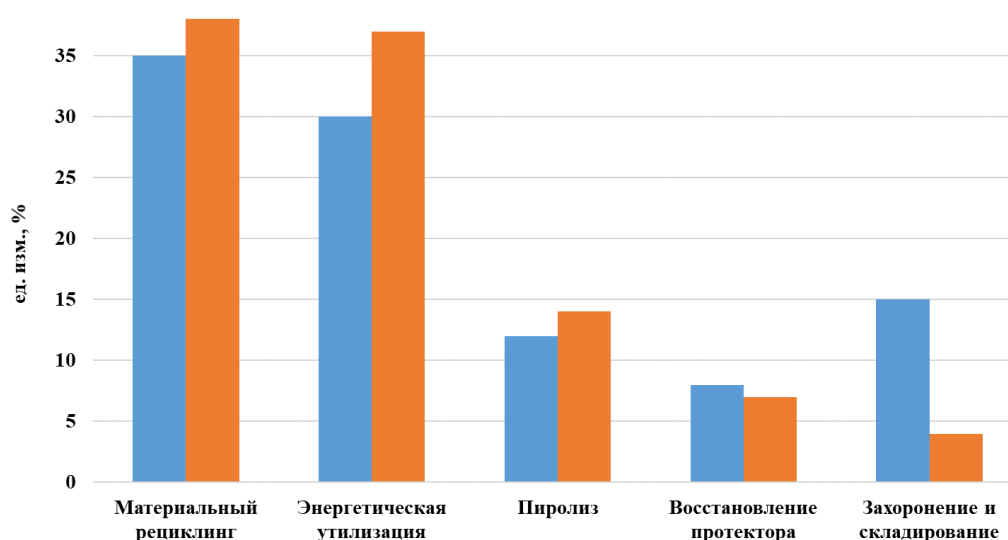


Рисунок 3. Методы утилизации изношенных шин в мире по годам:
2020 г. — синий; 2025 г. — коричневый

В ряде стран отработанные шины сжигают для производства энергии и тепла. Это не является экономически и экологически оправданным решением.

Сжигание усиливает парниковый эффект, а высокое содержание серы (до 2 %) затрудняет очистку продуктов горения. Кроме того, образуются опасные органические соединения: пирен, фенантрен, антрацен, флуорантен, многие из которых канцерогенны и относятся к 1-му и 2-му классам опасности [30]. При сжигании 1 т изношенных шин в атмосферу выбрасывается 270 кг сажи и 450 кг токсичных веществ [30]. При этом энергетическая ценность шины не компенсирует затраты на ее производство: для изготовления одной шины требуется около 35 л нефти, а при сжигании выделяется энергия, сопоставимая с 6–8 л нефти [31]. Поэтому альтернативой сжиганию является пиролиз изношенных шин – наиболее перспективный способ, поскольку его продукты обладают высокой энергетической ценностью.

В РФ проблема обращения с изношенными шинами остается одной из наиболее острых в сегменте переработки полимерных отходов, так как перерабатывается лишь 40–60 % от общего объема, что соответствует 500–525 тыс. т в год [32, 33, 34]. Оставшаяся часть либо складировается, либо попадает на несанкционированные свалки.

Основным методом утилизации изношенных шин в России является механическое дробление, на его долю приходится наибольшая часть переработки. Технология предполагает измельчение шин до резиновой крошки различных фракций, которая находит затем применение в производстве покрытий для детских и спортивных площадок, в дорожном строительстве (как модификатор асфальтобетонных смесей), а также при изготовлении резинотехнических изделий [30, 35]. Измельчение проводят способами взрыва, истирания, сжатия, резания [31, 36, 37]. Преимуществом метода является относительно низкая капиталоемкость и развитый рынок сбыта, недостаток – невозможность полного улавливания тонкоизмельченных отходов текстильного корда, что приводит к образованию пыли с вредными веществами [31].

Второе место занимает пиролиз – термическое разложение резины в реакторе без доступа кислорода (15–20 % от общего объема) [38]. Отсутствие кислорода значительно снижает образование токсичных соединений (диоксида

серы, оксидов азота, оксида углерода) [8, 39]. Пиролиз проводится при температурах 400–600 °С; ключевыми параметрами, определяющими распределение продуктов, являются температура, скорость нагрева, время пребывания и размер частиц сырья [40, 41]. Выход продукции при пиролизе составляет (рисунок 4): 4,8–7,9 % газа, 41,7–59,2 % жидкого продукта, 18,9–39,5 % технического углерода (твердый отход) и 12 % металлокорда [31].



Рисунок 4. Массовый баланс продуктов пиролиза шин

Жидкие продукты пиролиза (сложная смесь органических компонентов) могут применяться как топливо непосредственно в процессе пиролиза, как сырье для нефтеперерабатывающих предприятий или как источник химических веществ. Газовая фракция состоит из неконденсируемых соединений (H_2 , H_2S , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6) и может использоваться как топливо в производственных установках [42]. Твердый отход пиролиза содержит углерод и минеральные вещества шин. Он может применяться в резиновой промышленности как армирующий материал, как активированный уголь и как бездымное топливо.

Продуктами пиролиза являются пиролизный газ (топливо для собственных нужд предприятия), пиролизная жидкость (близкая по свойствам к синтетической тяжелой нефти) и технический углерод (потенциальное сырье для новых резинотехнических изделий). Доля пиролиза возрастает в удаленных

регионах, где сбыт резиновой крошки экономически невыгоден: например, в Кузбассе доля пиролиза достигает 35–40 % [38].

Перспективным направлением является получение регенерата, то есть продукта, способного к повторной вулканизации. Регенерацию проводят при термическом, химическом и механическом воздействии в присутствии активаторов и мягчителей для разрушения вулканизационной сетки [43, 44]. Экологические проблемы: образование пыли крошки, выбросы химреагентов, шумовые и вибрационные загрязнения.

Другие методы утилизации шин применяются ограниченно: восстановление протектора (в основном для грузовых и специализированных шин) и использование шин как альтернативного топлива в цементных печах. Криогенная переработка из-за высокой себестоимости и энергоемкости массового распространения не получила.

Наибольший интерес из вторичных продуктов пиролиза для использования в качестве сорбента вызывает твердый отход [15, 45, 46]. Твердый отход является второй по массе фракцией пиролиза (30–45 % массы резины) и, при мировом масштабе переработки, оценивается в миллионы тонн ежегодно. Однако, вследствие высокой зольности, содержания серы и цинка значительная его часть (до 40–50 %) в настоящее время направляется на сжигание, либо складировается (рисунок 5) [45, 47].

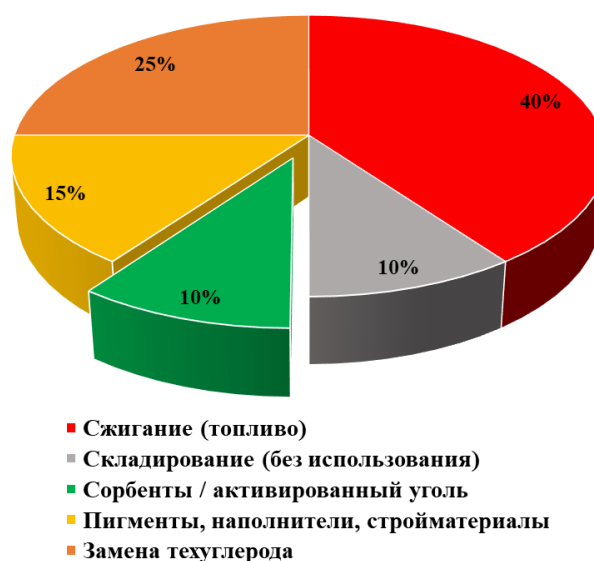


Рисунок 5. Использование твердого отхода пиролиза шин

Особый интерес представляет применение твердого отхода шин в качестве сорбционных материалов (активированных углей, углеродных сорбентов), поскольку это обеспечивает двойной экологический эффект: с одной стороны, в оборот вовлекается многотоннажный углеродсодержащий отход, позволяющий получить продукт с добавленной стоимостью; с другой – решается задача очистки сточных вод и газовых выбросов.

В то время как, производство промышленного активированного угля, напротив, является ресурсо- и энергоемким процессом, поскольку оно основано на использовании первичного сырья (древесины, каменного угля, органического сырья) и характеризуется относительно невысоким выходом целевого продукта, что обуславливает значительный удельный расход сырья и энергии [48, 49, 50] (таблица 3).

Таблица 3

Характеристики промышленных марок активных углей

Марка / материал	Исходное сырье	Способ активации	$S_{уд}$, м ² /г	Выход, %
БАУ-А (ГОСТ 6217)	Древесина (береза)	Паровая	600–800	20–30
ДАК	Древесный уголь	Паровая	400–600	25–35
АГ-З (ГОСТ 20464)	Каменный уголь + связующее	Паровая	600–900	30–40
АР	Каменный уголь	Паровая	550–750	30–40
КАУ (кокосовый)	Кокосовая скорлупа	Паровая	1000–1300	25–35

Согласно Федеральному классификационному каталогу отходов отработанные автомобильные покрышки относятся преимущественно к IV классу опасности [51]. Класс опасности продуктов пиролиза (пиролизного масла и твердого остатка) в каталоге не указан и подлежит установлению для каждого конкретного отхода расчетным методом либо по результатам биотестирования в соответствии с критериями отнесения отходов к классам опасности [52, 53].

Согласно результатам исследований, элементный состав твердого отхода пиролиза зависит от температурных условий процесса пиролиза и типа исходных

шин [54, 55]. Помимо углерода (70–97 %), в нем присутствуют водород (1,5–7 %), азот (до 0,5 %), кислород (более 8 %) и сера, содержание которой варьируется в пределах 1–5 % в зависимости от степени вулканизации исходной резины [21, 54, 56, 57, 58, 59]. Зольность составляет 8–15 % [54, 60], что объясняется наличием минеральных наполнителей: оксида цинка, технического углерода, каолина и др.

Удельная поверхность твердого отхода без дополнительной активации обычно составляет 49,0 м²/г [61], что значительно ниже показателей промышленных активированных углей. Общий объем пор неактивированного твердого отхода, полученного низкотемпературным пиролизом, равен 0,28 см³/г [17]. Распределение пор по размерам неоднородно: наблюдается значительная доля крупных пор, образовавшихся на месте летучих компонентов, и более мелких пор в углеродной матрице [62]. Такая структура во многом определяет сорбционные свойства твердого отхода.

К ключевым особенностям твердого отхода относится наличие значительного количества неорганических примесей: цинка (Zn, 267 096,80 мг/кг), кремния (Si, 201 659,00 мг/кг), щелочных (K – 5 903,23 мг/кг; Na – 6 802,76 мг/кг), щелочноземельных (Ca – 12 184,33 мг/кг; Mg – 10 119,82 мг/кг) и переходных (Cu – 2 985,25 мг/кг; Fe – 4 642,40 мг/кг) металлов [14]. Серосодержащие соединения присутствуют в виде сульфидов металлов и органических серосодержащих структур, что ограничивает применение материала без предварительной очистки. Органические примеси включают остатки непрореагировавших компонентов резины: фрагменты полимерных цепей, остатки пластификаторов, антиоксидантов и других технологических добавок [13]. Содержание летучих веществ обычно составляет 5–12 % [21, 58, 59], что указывает на неполноту термической деструкции органической матрицы.

Термодеструкция шинной резины начинается с образования линейных алифатических фрагментов макромолекул каучука; при более высоких температурах образуются газообразные продукты, содержащие ароматические

кольца. Добавки (антиоксиданты, стабилизаторы, ускорители) могут содержать ароматические и бензотиазольные группы с размерами молекул 0,1540–0,5248 нм, свободно проникающих в структуру твердого отхода и закрывающих микропоры. На пористую структуру влияют дисперсность и первичная структура технического углерода. При пиролизе наряду с раскрытием микро- и макропор происходит образование межчастичной пористости: в отличие от пор внутри частиц, межчастичная пористость характеризуется сквозными порами размерами 40, 70 и 100 нм. Их появление обусловлено карбонизацией первичных структур технического углерода. В процессе пиролиза формируются атомы углерода разной валентной модификации в виде гексагональных углеродных слоев, которые замыкают и углубляют первичную структуру твердого остатка, приводя к образованию межчастичной пористости [19, 55].

Таким образом, твердый отход пиролиза изношенных шин является перспективным материалом для производства сорбентов, поэтому актуальна разработка способов его очистки и активации для повышения сорбционной емкости.

1.2. СПОСОБЫ ОЧИСТКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДОГО ОТХОДА ПИРОЛИЗА ШИН

Известно много способов очистки и переработки твердого остатка пиролиза шин. Минхайдаровой Г. В. [13] предложено после окончания процесса пиролиза шин подвергать полученный твердый остаток дополнительному нагреву в течение 20–30 минут при температуре 500 °С для удаления газообразных примесей. Предложен также радиационно-химический способ модификации. Изучено влияние доз излучения 10, 30, 50 Мрад при толщине модифицируемых образцов 30 мм. Переход от дозы излучения 10 Мрад к 50 Мрад позволил увеличить объем пор с 0,58 до 0,64 см³/г, при этом насыпная плотность уменьшалась, а физико-химические свойства полученного угля были близки к промышленным сорбентам на основе активированного углерода БАУ-

А. Показана возможность применения полученного сорбента для адсорбционной очистки сточных вод от растворенных низкомолекулярных органических кислот и сорбции разлитой на поверхности воды нефти.

Авторами [20] предложено перед пиролизом проводить процесс газификации, в этом случае при температуре газификации 980 °С и в последующем пиролизе при температуре 600 °С получается сорбент с наиболее высоким значением удельной поверхности и адсорбционной активностью.

Новичков Ю.А. [63] активировал твердый остаток пиролиза шин, нагретый до 500–600 °С водяным паром. Величина удельной поверхности угля из твердого остатка пиролиза шин по бензолу составила 300–700 м²/г, что сопоставимо с промышленными активированными углями марок БАУ и ДАУ.

Активация пиролизованных шин водяным паром также предложена в работе [64]. Выявлено, что в результате такой обработки образцы имели низкую насыпную плотность и высокий суммарный объем пор. По содержанию золы образцы, полученные из бутадиенстирольной резиновой крошки, соответствовали древесным углям марок ОУ-В, ОУ-Г и УАФ.

Авторы [17] активировали твердый остаток пиролиза шин методами тяжелосредного обогащения и масляной агломерации. Установлено, что термическая переработка является наиболее предпочтительным методом облагораживания твердого остатка пиролиза шин. Метод тяжелосредного обогащения позволил снизить зольность, однако в результате масляной агломерации получался омасленный концентрат, затруднявший его использование в качестве адсорбента.

В работе [18] рассмотрена возможность получения из отработанных шин БелАЗов и КамАЗов сорбентов с высокими сорбционными показателями. Изучали способы обеззоливания исходных и карбонизованных, при 600 °С углеродных материалов, аммиаком, гидроксидом натрия, гидроксидом натрия при воздействии ультразвука. Установлено, что воздействие ультразвука снижает зольность пиролизованной шины в 2 раза. Была изучена также возможность увеличения сорбционной активности материалов обработкой

углекислым газом при 900 °С. Сорбционная активность активированных углеродных материалов из шин КамАЗов по бензолу достигла 1000 мг/г, сорбция йода ~ 1 г/г. Для пиролизированных шин БелАЗов сорбция бензола составила 700 мг/г, йода 0,9 г/г.

Авторами [14] предложен способ деминерализации твердого остатка пиролиза шин методами магнитного и химического воздействия. На первом этапе очистки проводилась электромагнитная обработка, позволившая снизить зольность на 5,8 %. Далее твердый остаток пиролиза шин смачивался 10%-ным раствором этилового спирта в воде и подвергался последовательной обработке 35%-ным раствором соляной кислоты (HCl), 10%-ным раствором гидроксида натрия (NaOH) и 40%-ным раствором фтороводородной кислоты (HF). Каждая ступень реагентной очистки проводилась при температуре 85 °С в течение 10 ч. Перед каждой ступенью проводилась промывка углеродного остатка. В конце обработки углеродный остаток высушивался при температуре 105 °С до постоянной массы. Предлагаемый способ деминерализации твердого остатка обеспечил удаление металлов и снижение зольности менее 1 масс. %.

В работе [65] твердый остаток пиролиза шин обрабатывался толуолом, а затем кислотами: соляной (HCl), азотной (HNO₃), смесью кислот (HCl и HNO₃). Обработка одним только толуолом оказалась недостаточной для очистки и увеличения площади поверхности сорбента. Последующая обработка в азотной кислоте позволила удалить примеси, увеличить площадь поверхности и сформировать поверхностные функциональные группы. Адсорбционная емкость материала увеличилась при этом с 6,04 мг/г до 46,51 мг/г, а при обработке смесью кислот до 54,8 мг/г.

В работе [66] исследовано снижение содержания золы в твердом остатке пиролиза шин после его кислотнo-щелoчной обработки. Использoваны следующие кислоты и их смеси: (50 % HNO₃, царская водка, царская водка + серная (H₂SO₄) (2:1), 50 % HCl + H₂SO₄). В качестве щелочи использован NaOH. Установлено, что кислотнo-щелoчная обработка эффективно снижает зольность.

Максимальный эффект был достигнут при использовании HNO_3 и NaOH в соотношении 1:1.

Авторы [67] использовали H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , NaOH для кислотно-щелочной активации твердого остатка. Наиболее эффективной оказалась активация в 1 М HNO_3 при температуре 80 °С в течение 1 часа, позволившей снизить содержание золы до 1,7 %. Удельная площадь поверхности деминерализованного материала составила 74 м² на 1 г, йодное число – 57 мг на 1 г, дисперсность частиц – до 140 нм.

Схема деминерализации твердого остатка, предложенная в работе [68], включала обработку технического углерода реагентами HCl и NaOH . Кислотная обработка угля в растворе 4М HCl при температуре 60 °С в течение 1 часа позволила удалить большую часть минеральных примесей и достичь зольности (4,9 масс. %).

Авторы [69] получили активированный уголь путем химической активации отходов пиролиза шин с использованием KOH при температуре 600 °С в трубчатой печи.

В работе [70] пиролиз проводили при температуре 900 °С в инертной атмосфере (без доступа воздуха) в специализированной печи на протяжении 3 часов. Полученный продукт пиролиза охлаждали, измельчали и фракционировали. Далее полученный материал смешивали с 50%-ным водным раствором перекиси водорода до формирования гомогенной пасты и подвергали обжигу при 500 °С в течение 2 часов для увеличения удельной поверхности.

Авторы [71] изношенную автомобильную резину механически измельчали и химически активировали в растворе гидроксида калия с этанолом в колбе Эрленмейера в течение 3 часов. После этого смесь выдерживали в печи при 110 °С в течение суток, а затем подвергали пиролизу при 700 °С. Полученный продукт промывали 0,5%-ной хлорной кислотой при 85 °С и дистиллированной водой для полной нейтрализации, затем сушили при 110 °С в течение 24 часов, измельчали и просеивали.

Таким образом, известные в настоящее время способы переработки твердого остатка пиролиза шин включают воздействие высоких температур, давлений и реагентную обработку. Реагентная обработка позволяет вводить на поверхность углеродного материала функциональные группы, способствующие сорбции ионов тяжелых металлов [72, 73]. Активация угля парами воды [74] позволила сформировать на его поверхности кислородные функциональные группы: карбоксильные, гидроксильные, фенольные. Эти же функциональные группы на поверхности углеродного материала получали путем обработки фосфорной кислотой, раствором фосфорной кислоты и пентаэритрита, выдерживая смесь при 90 °С и активируя при 450 °С [75]. Реагентная обработка пиролизного остатка шин уксусной кислотой [76] позволила удалять ионы Cu^{2+} из сточных вод. Химическая активация применялась также в работе [77], ИК-анализ обработанных активированных углей из пиролизного остатка шин показал, что на их поверхности присутствуют кислородсодержащие функциональные группы.

1.3. СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами остается одной из наиболее актуальных проблем, поскольку они не подвержены биологическому разложению и представляют серьезную угрозу экологической безопасности окружающей среды [40, 78]. Источниками поступления тяжелых металлов в окружающую среду являются городские и промышленные сточные воды, а также ливневые стоки, что делает очистку их от соединений тяжелых металлов важной практической задачей.

Сорбция является одним из наиболее эффективных способов очистки сточных вод от тяжелых металлов [79, 80, 81]. В качестве сорбента широко применяются активированные угли [78].

Существуют различные механизмы сорбции на активированных углях: физическая адсорбция, электростатическое взаимодействие, ионный обмен,

образование поверхностных комплексов и осаждение на поверхности сорбента [41, 82]. В конкретной среде могут действовать несколько механизмов и роль каждого из них может варьироваться в зависимости от природы сорбируемого иона металла, pH раствора и структуры сорбента [78]. Тип и количество функциональных групп на поверхности активированного угля также могут существенно влиять на процесс сорбции [78].

На сорбцию металлов, в отличие от сорбции органических веществ, особое влияние оказывает количество и природа функциональных групп на поверхности сорбента. Без функциональных групп сорбционная способность углеродных материалов ограничена [83].

Окислительная обработка углеродных материалов приводит к образованию на их поверхности как кислотных типов кислородсодержащих групп (фенольные, карбоксильные, лактонные и ангидридные), так и основных типов (эфирные, карбонильные, хинонные и пиронные), представленных на рисунке 6 [84].

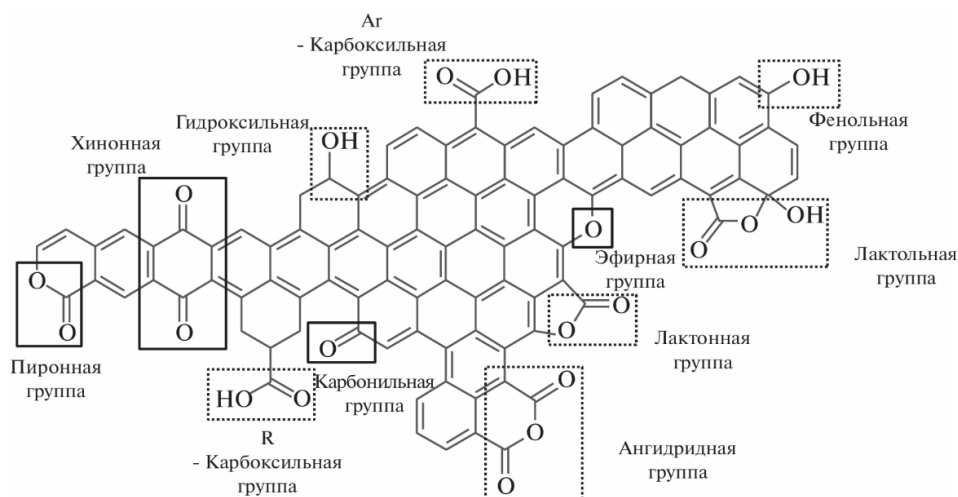


Рисунок 6. Кислородсодержащие группы на поверхности углеродного материала после окисления
пунктирная линия – кислотные кислородсодержащие группы,
сплошная – основные кислородсодержащие группы) [84]

Наиболее распространенным способом окисления углеродных материалов является жидкофазная функционализация с использованием кислот (HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, HClO_4) и перманганата калия (KMnO_4) [84].

К функциональным группам, способствующим сорбции ионов металлов, относятся кислородсодержащие группы: карбоксильные ($-\text{COOH}$), гидроксильные ($-\text{OH}$), фенольные ($\text{R}-\text{OH}$), карбонильные ($\text{C}=\text{O}$) и лактонные ($-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$) группы [78]. Также в сорбции могут участвовать азотсодержащие (нитро ($-\text{NO}_2$), amino ($-\text{NH}_2$)) [78, 85], серосодержащие [78] и фосфорсодержащие группы [78, 86].

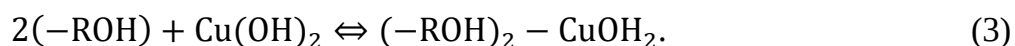
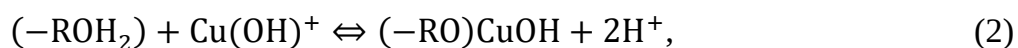
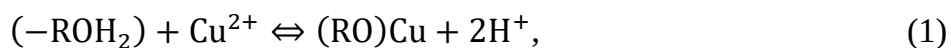
Изменение pH водной фазы влияет на состояние ионов металлов (Me), так как образование гидроксидов может влиять на механизм их сорбции. Согласно литературным данным, многие двухвалентные металлы образуют устойчивые гидросокомплексы типа: $[\text{Me}(\text{OH})]^+$, $[\text{Me}(\text{OH})_2]$, $[\text{Me}_2(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Me}(\text{OH})_3]^-$ при 5–11 pH. Лигандами в комплексах могут быть не только анионы гидроксила, но и молекулы $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Согласно диаграммам Пурбе [87], термодинамически устойчивой ионной формой металлов в области значения водородного показателя от 2 pH до 7,5 pH могут быть только Me^{2+} или $[\text{Me}(\text{OH})]^+$. Преобладающей формой в интервале значений от 1 pH до 5 pH является Me^{2+} . Образование $\text{Me}(\text{OH})_2$ в зависимости от природы металла возможно при значениях водородного показателя больше 8 pH [88, 89].

При низких значениях водородного показателя (≤ 2 pH) поверхностные функциональные группы активированных углей находятся в протонированном состоянии, и ионы Me^{2+} практически не сорбируются. Так, при низких значениях 2–3 pH сорбция ионов Cu^{2+} снижалась [90, 91], а в диапазоне 3–5,5 pH сорбция возрастала благодаря ионообменному механизму и комплексообразованию между Cu^{2+} и группами ($-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$) на поверхности сорбента, так как функциональные группы переходили в диссоциированную форму.

В работе [92] в качестве сорбента для извлечения меди из водной среды использовали отработанный коммерческий образец активированного угля фирмы Classic Pure. Сорбция показала, что эффективность извлечения меди во многом зависела от функциональных групп на поверхности сорбента и от pH раствора. Сорбция меди (Cu^{2+}) увеличивалась в интервале значений от 2 pH до 5,5 pH. При меньших значениях водородного показателя сорбция была менее

эффективна, вследствие того, что в этом диапазоне pH поверхность угля протонируется, что приводит к ослаблению взаимодействия с Cu^{2+} . В интервале значений от 2 pH до 5,5 pH поверхность угля была отрицательно заряженной, это способствовало сорбции, вследствие действия сил притяжения между отрицательно заряженной поверхностью сорбента и Cu^{2+} .

Исследования авторов [78] также подтвердили, что сорбция Cu^{2+} увеличивается с ростом значений pH. Медь находится в растворе в трех состояниях и образует комплексы с поверхностью активированного угля путем ионного обмена (1) и (2) или в результате взаимодействия с группами $-\text{OH}$ поверхности через водородные связи (3):



Выводы, сделанные в работе [92], согласуются с результатами работы [78], где сорбции ионов Cu^{2+} при 5,8 pH способствовала депротонизация кислородсодержащих функциональных групп $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$ на угле.

Вследствие конкуренции за активные центры на сорбцию металлов влияет исходное количество ионов металлов в растворе.

Так, в растворе 1 000 ммоль/л NaCl сорбционная емкость угля АУ-Ф к ионам никеля уменьшалась с 0,55 до 0,30 ммоль/г, а для АУ-П с 0,85 до 0,40 ммоль/г – как вследствие конкуренции ионов Na^+ за сорбционные участки на поверхности сорбента, так и уменьшения электростатического взаимодействия сорбента с ионами никеля, поскольку сорбированный Na^+ нейтрализовал отрицательные заряды поверхностных функциональных групп углеродного материала [75].

Исследование влияния начальной концентрации ионов железа в водном растворе на сорбционную активность активированных углей [93] показало, что наиболее эффективно процесс сорбции протекает при начальных концентрациях ионов железа до 10 мг/л Fe^{3+} (90–94 %). При повышении начальной

концентрации железа до 500 мг/л Fe^{3+} степень его извлечения из раствора уменьшалась до 50–60 %.

С увеличением начальной концентрации ионов металлов в растворе возрастает сорбционная емкость (мг/г), однако доля извлечения (%) уменьшается из-за насыщения активных центров. Так, оптимальные начальные концентрации, при которых и степень извлечения ионов металла из раствора, и сорбционная емкость оставались высокими, составили до 30 мг/л для ионов Zn, Cu, Ni для активированного угля [94].

Концентрация активированного угля в растворе также может влиять на степень извлечения ионов металлов из раствора. В экспериментах [95] с техническим активированным углем БАУ-А при 5 pH установлено, что с увеличением содержания сорбента в растворе от 5 до 30 г/дм³ количество ионов меди уменьшалось. К таким же результатам пришли авторы [94] при исследовании сорбции ионов меди, цинка и никеля активированным углем.

Вышеописанные закономерности характерны и для активированных углей, полученных из твердого остатка пиролиза шин.

Авторы [69] исследовали сорбцию ионов Pb^{2+} на сорбенте, полученном из твердого остатка пиролиза шин. Высокая эффективность удаления ионов свинца была достигнута при дозировке сорбента 0,25 г/100 мл и 7 pH.

В работе [77] твердый пиролизный остаток подвергали химической активации с получением сорбента С-АС и воздействию микроволн с химической активацией, сорбент МС-АС. Высокую сорбционную способность показал сорбент МС-АС при 5,0 pH, времени контакта 30 мин, дозе сорбента 0,4 г/л и начальной концентрации ионов Cd^{2+} 50 мг/л.

Авторы [70] показали возможность применения активированного угля из отходов шин в качестве недорогого сорбента для удаления ионов меди, свинца и цинка. Оптимальные значения водородного показателя составили 5 pH для Pb^{2+} и Cu^{2+} и 6 pH для Zn^{2+} . Степень удаления тяжелых металлов увеличивалась с увеличением дозы адсорбента и времени контакта и уменьшалась с увеличением начальной концентрации ионов металлов.

В работе [71] исследовали влияние pH, температуры, времени контакта и дозировки адсорбента на эффективность сорбции меди, никеля и кобальта из растворов сорбентом, полученным из отработанных шин. Выявлено, что эффективность сорбции увеличивалась с ростом значения водородного показателя с 2 pH до 6 pH, времени контакта и дозировки адсорбента. С повышением температуры эффективность сорбции снижалась.

Таким образом, сорбенты, полученные из твердого остатка пиролиза шин, показали высокую эффективность удаления ионов тяжелых металлов и перспективны для промышленной очистки сточных вод. Эффективность сорбции во многом определяется наличием кислородсодержащих функциональных групп на поверхности сорбентов. Наиболее эффективно сорбция ионов металлов происходит в диапазоне от 3 pH до 7 pH, при более низких значениях водородного показателя эффективность резко снижается, а при более высоких значениях процесс осложняется осаждением гидроксидов металлов. Сорбционная способность зависит также от начальной концентрации металлов, ионной силы раствора и дозировки сорбента.

1.4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АДсорбЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

Исследование процесса адсорбции из растворов сводится к получению двух видов адсорбционных зависимостей: кинетических кривых и изотерм адсорбции [96]. Величину адсорбции определяют как:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m}, \quad (4)$$

где q_e – равновесная адсорбция; c_0 – начальная концентрация адсорбтива в растворе; c_e – концентрация адсорбтива в растворе после наступления равновесия; V – объем раствора; m – масса навески адсорбента.

Кинетическая кривая представляет собой зависимость величины адсорбции q_e от времени τ . Получение этой зависимости дает возможность определить время наступления адсорбционного равновесия τ_e , поэтому

исследования процесса адсорбции начинают с построения интегральной кинетической кривой в координатах $q_e = f(\tau)$.

Изотерма адсорбции характеризует зависимость величины адсорбции q_e от концентрации адсорбтива c_e при постоянной температуре T . Изотермы адсорбции строятся в координатах $q_e = f(c_e)$.

Первичную оценку характеру взаимодействия между адсорбтивом и поверхностью адсорбента можно дать на основе формы изотермы адсорбции, основные типы которых представлены на рисунке 7 [97–100].

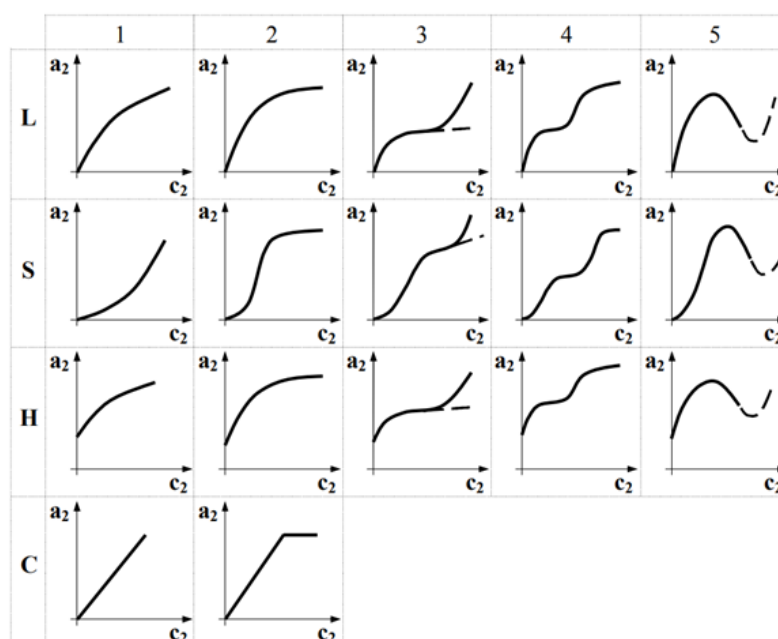


Рисунок 7. Типы изотерм [100]

Как видно из рисунка 7, изотермы адсорбции могут быть видов *L*, *S*, *H* и *C*, типов 1, 2, 3, 4 и 5. Изотермы адсорбции *L*-типа являются наиболее общими и часто встречающимися в адсорбции различных ионов из растворов [101–103]. Изотермам адсорбции *S*-типа встречаются при адсорбции полифункциональных соединений. Изотермы данного типа могут свидетельствовать о сильной конкуренции между молекулами адсорбтива с молекулами растворителя за поверхность адсорбента [99, 103, 104]. Изотермы *H*-типа отличаются от изотерм *L*-типа почти параллельным оси ординат начальным участком изотермы, свидетельствующим о сильном сродстве молекул адсорбата с поверхностью

адсорбента. Такие типы изотерм возможны при хемосорбционном механизме протекания процесса адсорбции, а также при ионном обмене [102, 103, 104]. Изотермы С-типа имеют линейный начальный участок и характерны для постоянного распределения адсорбируемого компонента между поверхностью адсорбента и раствором. Этот тип изотерм указывает, что адсорбция протекает в микропорах сорбента [102].

Существует еще одна классификация изотерм адсорбции [105], согласно которой изотермы классифицируются на шесть типов: I, II, III, IV, V и VI. Первые пять изотерм предложены Бруннауэром, Демингом и Теллером, а шестая Сингом (рис. 8) [106].

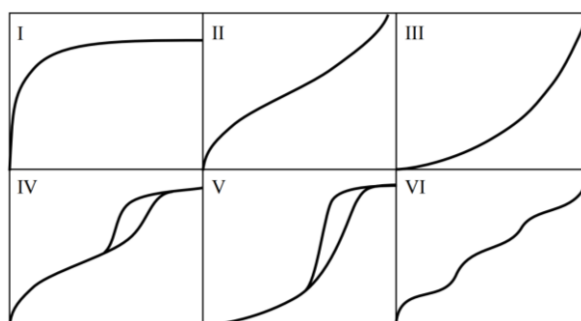


Рисунок 8. Типы изотерм [106]

Изотерма I типа характерна для протекания мономолекулярной адсорбции на микро- и макропористых сорбентах. Изотерма II типа («S-образная») свидетельствует о полимолекулярной адсорбции. Такая форма изотермы характерна для дисперсных макропористых и непористых материалов. III тип изотермы характерен для случая слабых взаимодействий между адсорбатом и адсорбентом на непористых материалах, когда вначале наблюдается незначительная адсорбция, а по мере заполнения поверхности молекулами адсорбция возрастает, вследствие того, что молекулы адсорбата взаимодействуют друг с другом сильнее, чем с поверхностью адсорбента. Начальный участок изотермы IV типа аналогичен изотерме II, что свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции. Далее на изотерме IV появляется участок, свидетельствующий о наличии капиллярной

конденсации в мезопорах. Изотерма V типа также имеет два характерных участка: сначала изотерма является вогнутой, затем появляется участок, характерный для протекания капиллярной конденсации на мезопористых материалах. Изотерма VI типа характерна при протекании полимолекулярной адсорбции адсорбата со слабым межмолекулярным взаимодействием на однородной поверхности непористых материалов, что встречается крайне редко [107, 108].

Приведенные выше классификации изотерм адсорбции позволяют сделать лишь предположительные выводы о протекающих адсорбционных процессах. На практике, для того чтобы подтвердить или опровергнуть предполагаемый механизм процесса сорбции, используют теоретические модели для описания полученных экспериментальных данных.

1.5. МОДЕЛИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЗМА СОРБЦИИ

Адсорбция в большинстве случаев описывается как трехступенчатый процесс [109–112]. Вначале происходит перемещение вытесняющего иона через пленку, окружающую адсорбент, к его поверхности – пленочная или внешняя диффузия; затем перемещение вытесняющего иона внутри адсорбента к точке обмена – внутренняя диффузия; и, наконец, непосредственно химическая реакция – химическая стадия [113]. Любая из этих стадий, а также их комбинаций может быть лимитирующей [111]. Лимитирующая стадия процесса определяет скорость (время) наступления равновесия, а также указывает на возможный механизм адсорбционного процесса [114, 115].

Один из способов выявления лимитирующей стадии процесса основан на математическом анализе полученных кинетических кривых. В настоящее время предложено несколько моделей адсорбции в зависимости от вклада той или иной стадии.

Эксперименты по исследованию кинетики сорбции могут быть проведены как в статическом, так и в динамическом режиме. Изучение сорбции в

статических условиях позволяет получить информацию о кинетике процесса, результатом исследований в динамических исследованиях является выходная кривая сорбции.

1.5.1. Модели для статических условий

К моделям, позволяющим выявить вклад химической стадии в процесс адсорбции, относятся модели псевдопервого порядка, псевдовторого порядка и Еловича [111, 116], представленные в таблице 4. Во многих случаях лимитирующей является скорость диффузии адсорбата из объема раствора к поверхности раздела фаз [103], после прохождения которой адсорбат концентрируется на внешней поверхности адсорбента. При этом часть адсорбата диффундирует в полость адсорбента. Однако поскольку этот процесс протекает значительно медленнее, чем внешняя диффузионная стадия, им, как правило, пренебрегают [122].

Таблица 4

Модели кинетики химической стадии

Модель	Интегральная форма уравнения	Линейная форма уравнения	Ссылка
Псевдопервого порядка	$q(t) = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1 t}{2,303}$	[117, 118, 119]
Псевдовторого порядка	$q(t) = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	[117, 120]
Еловича	$q(t) = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	[112, 121]
Примечание: q_e – величина адсорбции в состоянии равновесия, мг/г; q_t – величина адсорбции в момент времени t (мин), мг/г; k_1 – константа скорости адсорбции модели псевдопервого порядка, мин ⁻¹ ; k_2 – константа скорости адсорбции модели псевдовторого порядка г (ммоль мин) ⁻¹ ; α – начальная скорость сорбционного процесса, г (ммоль мин) ⁻¹ ; β – константа уравнения Еловича, г ммоль ⁻¹ .			

Для описания внешней диффузионной стадии Бойд и др. [123] предложили уравнение:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - Rt, \quad (5)$$

где q_e – равновесная адсорбция, ммоль/г; q_t – адсорбируемость в момент времени t , ммоль/г; R – параметр, определяемый соотношением:

$$R = \frac{3D^{film}}{r_0\Delta r_0k}, \quad (6)$$

где D^{film} – коэффициент диффузии; r_0 – радиус сферической частицы, см; Δr_0 – толщина пленки, см; k – коэффициент распределения, не зависящий от концентрации.

В случае, если адсорбция лимитируется внешней диффузией, уравнение (5) в координатах $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ является линейным, и регрессионный анализ дает возможность рассчитать из угла наклона прямой значение коэффициента диффузии D^{film} [111].

В случае если диффузия протекает внутри адсорбента, для описания процесса используют уравнение Бойда, Адамса и Майерса [124]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bt n^2), \quad (7)$$

где F – степень приближения адсорбции к равновесию, $F = \frac{q_t}{q_e}$; q_t – величина адсорбции в момент времени t , мг/г; q_e – величина адсорбции при достижении равновесия, мг/г; B – кинетический коэффициент, $B = \frac{D\pi^2}{r_0^2}$, мин⁻¹; D – коэффициент внутренней диффузии, г/(см² · с); r_0 – средний радиус зерна адсорбента, см; t – время контакта адсорбента с раствором адсорбата, мин; n – число гранул.

Райхенберг, применив преобразование Фурье и интегрировав уравнение (7), получил следующие уравнения [103]:

$$Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \text{ для } F(t) > 0,85, \quad (8)$$

$$Bt = \left(1,7725 - \sqrt{3,1416 - 3,2899F}\right)^2 \text{ для } F(t) \leq 0,85. \quad (9)$$

Согласно его предположению, если зависимость $Bt = f(t)$ линейна, то скорость процесса лимитирует внутренняя диффузия адсорбируемого вещества в порах адсорбента. В противном случае лимитирующей стадией является внешняя диффузия – пленочная [103].

Позже Вебер и Моррис, изучая адсорбцию алкилбензолсульфонатов активированным углем, описали модель внутридиффузионного процесса, согласно которой скорость адсорбции пропорциональна квадратному корню от времени [125]:

$$q_t = k_{id}\sqrt{t} + C, \quad (10)$$

где k_{id} – константа скорости внутренней диффузии; C – константа, связанная с толщиной пограничного слоя.

Нулевое значение C на графике зависимости q от $t^{\frac{1}{2}}$ указывает на то, что общая скорость адсорбции определяется только диффузией внутри частиц адсорбента. В противном случае, кроме внутренней диффузии в процессе адсорбции в разной степени, могут действовать и другие механизмы, такие как электростатическое взаимодействие или ионный обмен [119].

Вышеперечисленные модели широко применяются при исследованиях кинетики сорбции ионов металлов из водных растворов углеродными сорбентами и сорбентами, полученными из твердого остатка пиролиза шин. Коэффициенты корреляции моделей приведены в таблице 5.

Таблица 5

Коэффициенты детерминации кинетических моделей

Сорбент	Ион металла	Модель	R ²	Ссылка
Активный уголь марки АГ-3	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Псевдопервого порядка	0,9856	[126]
		Псевдовторого порядка	0,9976	
АУМ – активированный уголь из мискантуса	Cu ²⁺	Псевдопервого порядка	0,97	[127]
		Псевдовторого порядка	1	
		Модель внутри диффузионного процесса	0,83	
	Zn ²⁺	Псевдопервого порядка	0,82	
		Псевдовторого порядка	0,99	
		Модель внутри диффузионного процесса	0,99	
МС-НА5	Cu ²⁺	Псевдопервого порядка	1	[128]
МС-НА15		Псевдовторого порядка	1	
		Псевдопервого порядка	0,9996	
		Псевдовторого порядка	0,9999	
МС-НА5	Zn ²⁺	Псевдопервого порядка	0,9987	
МС-НА15		Псевдовторого порядка	0,9994	
		Псевдопервого порядка	0,9985	
		Псевдовторого порядка	0,9996	

Активированный уголь из отходов ореха анакард – АУ700	$Fe_{\text{общ.}}$	Псевдопервого порядка	0,962	[129]
		Псевдовторого порядка	0,999	
		Модель Еловича	0,78	
Активированный уголь, полученный из стебля бамбука – ВАС	Fe^{3+}	Псевдопервого порядка	0,875	[130]
		Псевдовторого порядка	1	
Активированный уголь из шин С-АС	Cd^{2+}	Псевдопервого порядка	0,82	[77]
		Псевдовторого порядка	0,99	
Активированный уголь из шин МС-АС	Cd^{2+}	Псевдопервого порядка	0,79	
		Псевдовторого порядка	0,99	
Активированный уголь из шин	Cu^{2+}	Псевдопервого порядка	0,869	[70]
		Псевдовторого порядка	0,999	
		Модель внутри диффузионного процесса	0,8189	
	Zn^{2+}	Псевдопервого порядка	0,637	
		Псевдовторого порядка	0,997	
		Модель внутри диффузионного процесса	0,5164	
	Pb^{2+}	Псевдопервого порядка	0,988	
		Псевдовторого порядка	1,00	
		Модель внутри диффузионного процесса	0,7654	
Активированный уголь из изношенных шин	Cu^{2+}	Псевдопервого порядка	0,8481	[71]
		Псевдовторого порядка	0,9999	
	Ni^{2+}	Псевдопервого порядка	0,7686	
		Псевдовторого порядка	0,9998	
	Co^{2+}	Псевдопервого порядка	0,8364	
		Псевдовторого порядка	0,9999	

Установлено, что для описания химической стадии адсорбции наиболее часто используются модели псевдопервого порядка, псевдовторого порядка и Еловича. Для описания диффузионных процессов применяются модели Бойда, Адамса, Майерса, Райхенберга и Вебера-Морриса [70, 71, 77, 126 – 130].

Сорбция ионов металлов на различных сорбентах, включая активированные угли из твердого остатка пиролиза шин, наилучшим образом описывается моделью псевдовторого порядка с коэффициентами детерминации $R^2 = 0,99-1$, что свидетельствует о преобладании химического механизма взаимодействия. Модель внутريدиффузионного процесса также показывает

хорошую корреляцию ($R^2 = 0,52-0,99$), что указывает на вклад диффузионных стадий в общий механизм адсорбции.

Таким образом, процесс сорбции ионов металлов является сложным, многостадийным процессом, включающим как химическое взаимодействие с функциональными группами сорбента, так и диффузионные ограничения массопереноса.

1.5.2. Модели для динамических условий

В процессе динамической сорбции при подаче на вход колонки раствора с постоянной концентрацией C_0 целевого вещества сорбция протекает неравномерно по высоте слоя сорбента. В начальный момент времени сорбция происходит преимущественно в верхних слоях, которые первыми контактируют с раствором. По мере их насыщения область активной сорбции перемещается вниз по колонке, формируя зону массопередачи (ЗМП) [131]. ЗМП представляет собой участок слоя, в котором концентрация сорбата изменяется от значения, близкого к C_0 , до значения, близкого к нулю. По мере работы колонки ЗМП продвигается к выходу: ее верхняя граница смещается по мере насыщения очередных слоев, а нижняя вовлекает в сорбцию свежий сорбент. Когда нижняя граница ЗМП достигает выхода колонки, концентрация сорбата на выходе начинает возрастать и наступает проскок, означающий исчерпание рабочей емкости сорбента и необходимость его регенерации. Ширина ЗМП является критическим параметром, определяющим эффективность работы колонки: чем она уже, тем полнее используется сорбционная емкость слоя.

Количественно процесс динамической сорбции характеризуется выходными кривыми (кривыми прорыва) – зависимостями отношения $C(t)/C_0$ от времени, где $C(t)$ – концентрация сорбата на выходе из колонки в момент времени t [132]. Выходная кривая имеет S-образную (сигмоидальную) форму и включает три характерных участка [133] (рисунок 9).

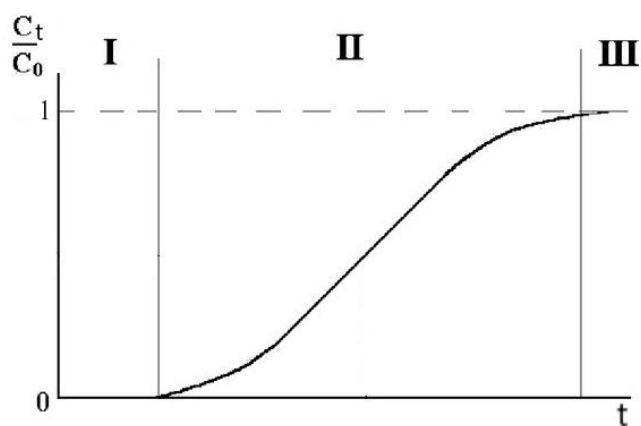


Рисунок 9. Типичная выходная кривая сорбции

Участок I – зона полной сорбции ($C(t)/C_0 \approx 0$). Сорбент обладает достаточным запасом емкости, и практически все ионы сорбата извлекаются из раствора.

Участок II – зона проскока ($0 < C(t)/C_0 < 1$). Фронт ЗМП достигает выхода из колонки, и концентрация на выходе возрастает. Момент достижения $C(t)/C_0 = 0,05$ называется временем проскока и определяет длительность рабочего цикла колонки.

Участок III – зона насыщения ($C(t)/C_0 \rightarrow 1$). Сорбент полностью насыщен, концентрация на выходе приближается к входной. Момент достижения $C(t)/C_0 = 0,95$ называется временем исчерпания.

Для математического описания выходных кривых сорбции используют различные модели.

Одной из таких является модель Адамса-Бохарта [134, 135], применимая при условиях: 1) концентрация в растворе после выхода из сорбционной колонки существенно меньше начальной; 2) значение сорбции стремится к максимальной сорбционной емкости, когда время стремится к бесконечно большой величине; 3) скорость сорбции ограничена стадией внешней диффузии. [136, 137] Уравнение модели имеет вид [136, 138, 139]:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = K_{AB} C_0 t - K_{AB} N_0 \frac{Z}{U}, \quad (11)$$

где C_t – концентрация металла в порции выходящего раствора, мг/дм³; C_0 – концентрация металла в исходном растворе, мг/дм³; K_{AB} – константа скорости

адсорбции Адамса – Бохарта, описывающая массоперенос из жидкой в твердую фазу, $\text{дм}^3/(\text{ммоль} \cdot \text{ч})$; t – время, ч; N_0 – динамическая емкость колонки, мг/дм^3 ; Z – высота колонки, см; U – линейная скорость потока, см/ч , определяемая как отношение объемной скорости потока в $\text{см}^3/\text{мин}$ к площади сечения колонки, см^2 [140].

Расчет параметров модели Адамса – Бохарта проводится путем построения зависимости $\ln \frac{C_t}{C_0}$ от t методом линейной регрессии [138, 139]. Уравнение Бохарта – Адамса справедливо только на начальном участке выходной кривой [141].

Модель BDST основана на уравнении Адамса – Бохарта [141, 142] и базируется на предположении, что скорость адсорбции лимитируется реакцией, возникающей между адсорбатом и свободным участком непрореагировавшего адсорбента [141]. Модель BDST используется для установления зависимости между высотой слоя (Z), временем работы (t) и параметрами адсорбции [142]:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \ln \left(e^{K_{AB} N_0 \frac{Z}{U}} - 1 \right) - K_{AB} C_0 t. \quad (12)$$

Хатчинс [142] предложил уравнение, которое устанавливает линейную зависимость между высотой слоя и временем эксплуатации [138, 141, 142]:

$$t = \frac{N_0 Z}{C_0 U} - \frac{1}{K_{AB} C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right). \quad (13)$$

В данном случае параметры определяют графоаналитическим способом по зависимости t от Z [138]. Модель BDST не учитывает массоперенос внутри частицы и перенос во внешней пленке [138].

Модель Томаса [143] основана на уравнении кинетики псевдо-второго порядка и предположении о том, что сорбция лимитируется не только химической реакцией, но и скоростью массопереноса на границе раздела фаз с учетом влияния реакции десорбции:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \frac{K_{Th} \cdot Q_0 \cdot g}{v} - K_{Th} \cdot C_0 \cdot t, \quad (14)$$

где C_0 – концентрация исследуемого металла в исходном растворе, мг/дм³; C – концентрация исследуемого металла в порции выходящего раствора, мг/дм³; K_{Th} – константа скорости Томаса, дм³/(ммоль · ч); Q_0 – максимальное извлечение иона металла граммом сорбента, мг/г; v – скорость потока, см³/ч; g – масса сорбента в колонке, г; t – время, ч.

Уравнение Томаса может быть записано в виде, схожем с моделью Адамса-Бохарта [144].

Модель Яна является результатом модификации модели Томаса [145], предложенная для улучшения описания динамических выходных кривых сорбции в области малых и больших промежутков времени с момента начала пропускания раствора [146]:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 Q t}{a_e m}\right)^{a_y}}, \quad (15)$$

где C_0 – концентрация иона металла в исходном растворе, мг/дм³; C – концентрация иона металла в порции выходящего раствора, мг/дм³; a_y – константа скорости Яна, дм³/(ммоль · ч); m – масса сорбента, г; t – время, ч.

Аналогично уравнению Томаса уравнение Яна содержит параметр a_e (мг/г), позволяющий оценить динамическую объемную емкость сорбента.

Модель Юна – Нельсона основана на предположении о том, что скорость уменьшения сорбции ионов сорбата пропорциональна вероятности сорбции и вероятности прохода ионов сорбата через колонку с сорбентом [136, 147]:

$$\ln \frac{C}{C_0 - C} = K_{YN} \cdot t - K_{YN} \cdot \tau, \quad (16)$$

где C_0 – концентрация исследуемого металла в исходном растворе, мг/дм³; C – концентрация исследуемого металла в порции выходящего раствора, мг/дм³; K_{YN} – константа скорости Юна – Нельсона, 1/ч; τ – время, требуемое для выхода из колонки 50 % сорбата, ч; t – время, ч.

Модель, разработанная Кларком [148], основана на интеграции массопереноса и модели Фрейндлиха:

$$\left(\frac{C_0}{C}\right)^{n-1} - 1 = Ae^{-rt}, \quad (17)$$

где C_0 – концентрация иона металла в исходном растворе, мг/дм³; C – концентрация иона металла в порции выходящего раствора, мг/дм³; n – параметр из уравнения Фрейндлиха, t – время, ч; A, r – константы Кларка:

$$A = \exp\left(\frac{k_c N_0 Z}{u}\right), \quad (18)$$

$$r = k_c C_0. \quad (19)$$

где k_c – константа скорости сорбции, дм³/моль.

Вольборска [149] вывела уравнение для случая диффузионного механизма при низких концентрациях сорбата:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{\beta_a C_0}{N_0} t - \frac{\beta_a Z}{u}, \quad (20)$$

$$\beta_a = \frac{u^2}{2D} \sqrt{1 + \frac{4\beta_0 D}{u^2}} - 1. \quad (21)$$

где β_0 – коэффициент внешнего массопереноса, D – пренебрежимо малый аксиальный коэффициент дисперсии. Как и в случае с моделью Адамса – Бохарта, модель описывает только начальный участок выходной кривой.

Таким образом, для описания процесса сорбции в динамических условиях используют модели Адамса – Бохарта, BDST, Хатчинса, Томаса, Яна, Юна – Нельсона, Кларка и Вольборски. Каждая из этих моделей имеет свои особенности и область применимости. Выбор оптимальной модели зависит от конкретных условий эксперимента и механизма сорбции. Применение моделей позволяет определить динамическую емкость сорбента, константы скорости процесса и прогнозировать поведение сорбционного слоя.

1.6. МОДЕЛИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ АДсорбЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ

Для описания сорбционного равновесия используют модели Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Дубинина – Радущкевича.

Модель Ленгмюра описывает мономолекулярную адсорбцию, когда сорбция происходит не на всей поверхности сорбента, а на отдельных активных

центрах, способных взаимодействовать только с одной молекулой или ионом адсорбата. Модель предполагает равномерную энергию адсорбции на поверхности и отсутствие переноса адсорбата в плоскости поверхности [103, 150–153]. Уравнение Ленгмюра имеет следующий вид [103, 153]:

$$q = q_{\infty} \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e}, \quad (22)$$

где q – величина адсорбции, мг/г; q_{∞} – максимальная емкость адсорбированного моно слоя сорбента, мг/г; k_L – константа адсорбционного равновесия, которая описывает свободную энергию адсорбции, л/мг, C_e – равновесная концентрация, мг/л.

Уравнение Ленгмюра можно представить в линейной форме [103, 154]:

$$\frac{1}{q_{\infty} k_L C_e} + \frac{1}{q_{\infty}} = \frac{1}{q_e}. \quad (23)$$

Если процесс сорбции протекает в соответствии с допущениями модели Ленгмюра, наблюдается линейная форма изотермы адсорбции в координатах $\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$. Емкость q_{∞} вычисляется из отрезка, отсекаемого изотермой на оси ординат. Константу равновесия Ленгмюра k_L рассчитывают по тангенсу угла наклона изотермы [103].

Модель Фрейндлиха описывает сорбцию на гетерогенной поверхности. Согласно модели Фрейндлиха, поглощение ионов металлов на поверхности сорбента происходит с образованием нескольких слоев. Модель допускает, что поверхность неоднородна и что распределение активных центров и их энергии экспоненциально [154, 155]. Линейная форма уравнения Фрейндлиха имеет вид [103]:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e, \quad (24)$$

где k_F – константа равновесия в модели Фрейндлиха; n_F – константа, показывающая интенсивность взаимодействия адсорбат – адсорбент ($0 < n_F < 1$).

Физический смысл константы k_F состоит в том, что она равна величине адсорбции при равновесной концентрации, равной единице (если $C = 1$ моль/л, то $k_F = q_e$). Постоянная k_F зависит от природы адсорбента и адсорбата. Значение

адсорбционного показателя $\frac{1}{n_F}$ лежит в пределах 0,1–1 и зависит от температуры и природы адсорбата [156]:

— Если $n_F = 1$, то все сорбционные центры в сорбенте будут эквивалентны.

— Если $n_F > 1$, то энергия связи между сорбентом и сорбируемым ионом уменьшается по мере заполнения поверхности.

— Если $n_F < 1$, то энергия связей возрастает. В этом случае в первую очередь происходит заполнение активных центров с наименьшей энергией, что сопровождается непрерывным изменением энергии сорбции.

Значение n_F вычисляется по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\ln q_e = f(\ln C_e)$, константа k_F – по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат [103].

Согласно модели Темкина, теплота адсорбции всех молекул в адсорбированном слое линейно уменьшается по мере увеличения степени покрытия. Это снижение обусловлено как взаимодействием между молекулами адсорбата, так и взаимодействием между адсорбатом и адсорбентом. Адсорбция в рамках данной модели описывается как процесс с равномерным распределением энергий связи адсорбированных частиц, от минимальных до максимальных значений [103, 157]:

$$q = \frac{1}{f_T} \ln(k_{L0}) + \frac{1}{f_T} \ln(C_e), \quad (25)$$

где k_{L0} – константа в уравнении Ленгмюра, отвечающая максимальной теплоте адсорбции; f_T – фактор неоднородности поверхности:

$$f_T = \frac{(Q_{max} - Q_{min})}{RT}, \quad (26)$$

где Q_{max}, Q_{min} – максимальная и минимальная теплота адсорбции на данной поверхности.

Если процесс сорбции протекает в соответствии с допущениями модели Темкина, наблюдается линейная форма изотермы адсорбции в координатах $q_e = f(\ln(C_e))$. Фактор f_T вычисляется по тангенсу угла наклона прямой в

координатах $q_e = f(\ln(C_e))$; k_{L0} – по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат [103].

Модель Дубинина – Радушкевича основана на теории полимолекулярной адсорбции Поляни, предполагающей возможное образование нескольких слоев адсорбата [103]. Данная модель используют для определения вида адсорбции. Линейная форма модели содержит параметр k_D , позволяющий установить природу силы взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом. Параметр k_D связан с энергией адсорбции: если значение E лежит в диапазоне от 8 до 16 кДж/моль, то процесс адсорбции протекает по механизму хемосорбции [103, 158]. Параметры модели Дубинина – Радушкевича могут быть вычислены из линейной формы уравнения [103]:

$$\ln q_e = \ln q_\infty - k_D \varepsilon^2, \quad (27)$$

где ε – потенциал Поляни (кДж/моль), характеризующий изотермическую работу переноса одного моля адсорбтива из объема равновесного раствора к поверхности сорбента и определяемый по выражению:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}), \quad (28)$$

где R – универсальная газовая постоянная ($8,314 \cdot 10^{-3}$ кДж/(моль · К)) и T – абсолютная температура (К).

k_D – константа, связанная с характеристической энергией сорбции E :

$$E = (-2k_D)^{-0,5}. \quad (29)$$

Константу k_D находят по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$. Константу q_∞ определяют по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат [103].

Перечисленные выше модели широко применяются при исследовании процессов сорбции ионов металлов из водных растворов углеродными сорбентами и сорбентами из твердого остатка пиролиза шин [69, 70, 77, 128, 159, 160]. Коэффициенты корреляции для моделей приведены в таблице 6.

**Коэффициенты детерминации моделей изотерм сорбции, описывающих сорбцию
ионов металлов на углеродных сорбентах**

Сорбент	Ион металла	Модель	R ²	Ссылка
Активный уголь из рисовой шелухи	Cu ²⁺	Фрейндлиха	0,9958	[159]
		Ленгмюра	0,8341	
		Темкина	0,9508	
		Дубинина – Радушкевича	0,8882	
	Fe ³⁺	Фрейндлиха	0,9012	
		Ленгмюра	0,7457	
		Темкина	0,7806	
		Дубинина – Радушкевича	0,8553	
	Zn ²⁺	Фрейндлиха	0,1404	
		Ленгмюра	0,9867	
		Темкина	0,1151	
		Дубинина – Радушкевича	0,4907	
Активированный уголь из семян пальмы Дум	Cu ²⁺	Фрейндлиха	0,99	[160]
		Ленгмюра	0,99	
		Темкина	0,88	
	Fe ²⁺	Фрейндлиха	0,80	
		Ленгмюра	0,93	
		Темкина	0,54	
	Zn ²⁺	Фрейндлиха	0,86	
		Ленгмюра	0,96	
		Темкина	0,63	
МС-НА5	Cu ²⁺	Ленгмюра	0,994	[128]
МС-НА15			0,998	
МС-НА5		Фрейндлиха	0,973	
МС-НА15			0,979	
МС-НА5	Zn ²⁺	Ленгмюра	0,997	
МС-НА15			0,992	
МС-НА5		Фрейндлиха	0,984	
МС-НА15			0,992	
Активированный уголь из изношенных шин	Cu ²⁺	Ленгмюра	0,976	[71]
		Фрейндлиха	0,9983	
	Ni ²⁺	Ленгмюра	0,9605	
		Фрейндлиха	0,9998	
	Co ²⁺	Ленгмюра	0,9632	
		Фрейндлиха	0,998	
Активированный уголь из отходов шин	Pb ²⁺	Ленгмюра	0,908	[69]
		Фрейндлиха	0,9561	
Пиролизный шлак отходов шин	Pb ²⁺	Ленгмюра	0,915	[69]
		Фрейндлиха	0,9410	
Активированный уголь из шин С-АС	Cd ²⁺	Фрейндлиха	0,98	[77]
		Ленгмюра	0,99	
		Темкина	0,97	
Активированный уголь из шин МС-АС	Cd ²⁺	Фрейндлиха	0,97	
		Ленгмюра	0,98	
		Темкина	0,95	
Активированный уголь из шин	Cu ²⁺	Фрейндлиха	0,9834	[70]
		Ленгмюра	0,9992	
	Zn ²⁺	Фрейндлиха	0,9851	
		Ленгмюра	0,9953	
	Pb ²⁺	Фрейндлиха	0,9433	
		Ленгмюра	0,9831	

Таким образом, анализ литературных данных по адсорбции ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} на активированных углях различного происхождения, включая угли из твердого остатка пиролиза шин, показал, что экспериментальные данные наилучшим образом описываются моделями Ленгмюра и Фрейндлиха. Это свидетельствует о том, что процесс адсорбции может протекать как на относительно однородной поверхности с образованием монослоя, так и на гетерогенной поверхности с различными энергиями связывания. Выбор оптимальной модели зависит от природы сорбента, типа иона металла и условий проведения процесса. Совместное применение нескольких моделей позволяет получить наиболее полную информацию о механизме адсорбции и сорбционной емкости материала.

1.7. КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ СТОЧНЫХ ВОД

Для определения возможности использования и области применения сорбентов на основе твердого пиролизного остатка шин для очистки сточных вод необходимо представление об их качественном и количественном составе.

Сточные воды делятся на три основные группы: хозяйственно-бытовые, промышленные и ливневые. Очистка промышленных стоков осуществляется на локальных очистных сооружениях (ЛОС) предприятий. После обработки стоки либо сбрасываются в поверхностные водные объекты, либо направляются в городскую канализационную систему.

В хозяйственно-бытовых сточных водах загрязняющие вещества находятся в виде взвесей, коллоидов, а также растворов [161 – 163] (таблица 7).

Минеральные вещества включают: частички грунта, пыли, минеральные соли, такие как фосфаты, азот аммонийный, хлориды, сульфаты и др. [161]. В состав органических веществ входят жиры, белки, углеводы, спирты, клетчатка, органические кислоты и т. д.

Загрязняющие вещества в хозяйственно-бытовых сточных водах

Происхождение	Органические вещества				Минеральные вещества
	Биоразлагаемые			Небиоразлагаемые	
	Растворенные	Взвешенные	Плавающие		
Поступают на очистку	Углеводы, белки, органические кислоты, ионогенные СПАВ	Мицеллы белков, СПАВ, органоминеральных веществ, клетчатка, растительные и животные ткани	Пены, жиры (масла), легкие фракции растительных и животных тканей	Неионогенные СПАВ, лигнин, гуминовые вещества	NO_3^- , Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Cl^- и другие неорганические компоненты
Вторичные загрязнения	Вещества, образуемые микроорганизмами и экстрагируемые из фильтров	Отмершие дрожжи, микроорганизмы, отработавшая биопленка, активный ил		Экстрагируемые из фильтров гуминовые и другие органические вещества	Вещества, образуемые микроорганизмами и экстрагируемые из фильтров (NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} и др.)

На рисунке 10 представлен процентный состав органических веществ в хозяйственно-бытовых стоках [162, 163].

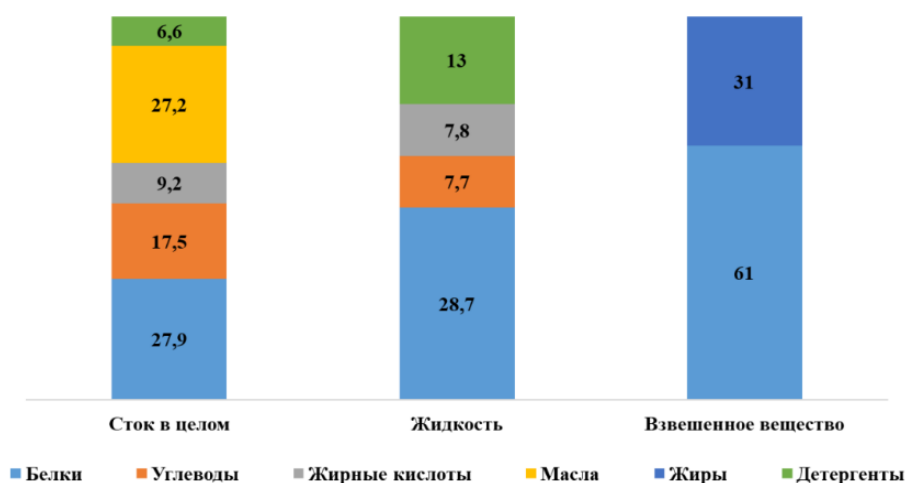


Рисунок 10. Процентный состав органических веществ в хозяйственно-бытовых стоках, % [162, 163]

Особенностью хозяйственно-бытовых стоков является относительное постоянство их состава. Количество загрязнителей в бытовых сточных водах от 1 человека в сутки представлен в таблице 8 [164].

Количество загрязнителей в бытовых сточных водах [164]

Показатель	Количество загрязнений на 1 человека, г/сут
БПК _{полн} неосветленной жидкости	75
БПК _{полн} осветленной жидкости	40
Взвешенные вещества	65
Азот аммонийный	8
Фосфаты P ₂ O ₅	3,3
Фосфаты P ₂ O ₅ (за счет моющих веществ)	1,6
Поверхностно-активные вещества (ПАВ)	2,5
Хлориды	9

Качественный и количественный состав производственных сточных вод зависит от характера производственного процесса. Минеральными примесями преимущественно загрязнены стоки металлургических, машиностроительных, рудо- и угледобывающих предприятий, заводов, производящих минеральные удобрения, кислоты, строительные изделия и материалы. Минеральными и органическими примесями загрязнены стоки предприятия нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, фармацевтической, текстильной и легкой промышленности [164]. Сточные воды предприятий пищевой промышленности относятся к категории высококонцентрированных и имеют нестабильные по качеству и количеству показатели. Эти воды характеризуются высокими показателями БПК, ХПК, взвешенных веществ, жиров [165].

На нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах со стоками в поверхностные водные объекты поступают нефтепродукты, соли, взвешенные вещества, органические соединения, фенолы, аммонийный азот и другие [166].

Городские сточные воды близки к нейтральным или слабощелочным средам (рН 7,2–8,3) [167], в них присутствует множество химических соединений, причем значительная их часть представлена в виде взвешенных частиц. Анализ состава таких стоков показывает, что грубодисперсные взвеси составляют 35,4 % от общей массы, коллоидные частицы – 14,3 %, а растворенные вещества – 50,3 % [162, 163]. Типичная концентрация взвешенных веществ в городских сточных водах обычно составляет 100–500 мг/л [166]. На входах очистных сооружений значения БПК – 100–300 мг/л; ХПК – 250–800 мг/л.

В урбанизированных районах БПК достигает 13,6–206 мг/л и ХПК 40–629 мг/л в течение суток [165, 166, 168].

Неорганические соединения представлены в виде восстановленного аммиака (NH_3), ионов аммония (NH_4^+) и окисленных форм нитритов (NO_2^-), нитратов (NO_3^-) [169]. В городских сточных водах общий азот обычно находится в пределах 50–60 мг/дм³ [170]. Концентрация общего фосфора в городских стоках составляет около 3–10 мг/л, доля ортофосфатов – до 60–70 %.

Концентрация тяжелых металлов (кадмия, хрома, меди, ртути, никеля, свинца, цинка и железа) в городских сточных водах не является постоянной и зависит от сбросов промышленных предприятий [171]. Наиболее значительным источником поступления ионов тяжелых металлов служат стоки гальванических производств, которые относятся к одним из наиболее экологически опасных, поскольку содержат токсичные ионы металлов, не подвергающиеся биологическому разложению и относящиеся к 1-му и 2-му классам опасности. Такие стоки содержат широкий спектр ионов тяжелых металлов: хром и медь в концентрации до 400–500 мг/дм³, никель – несколько десятков мг/дм³, цинк – до 40–45 мг/дм³ [171, 172]. Накопление в активном иле ионов тяжелых металлов до концентраций более 3 000–5 000 мг/кг негативно влияет на биоценоз и дестабилизирует его [173, 174, 175].

Таким образом, ионы тяжелых металлов являются одними из наиболее опасных загрязнителей сточных вод, что обуславливает необходимость локальной предварительной очистки промышленных стоков на самих предприятиях до поступления их в городскую канализационную сеть.

Применение углеродных сорбентов, полученных методами кислотно-щелочной активации твердого остатка пиролиза изношенных шин, является альтернативой использования углеродных сорбентов на основе природных материалов и позволяет не только снизить стоимость очистки и сохранить невозобновляемые ресурсы, но и существенно повысить экологическую безопасность территорий за счет улучшения обращения с отходами и повышения качества сточных вод, поступающих от промышленных предприятий.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования: сорбенты АУ-1 и АУ-2, полученные из твердых отходов пиролиза изношенных шин; сточные воды производства медно-аммиачных волокон, приборостроительных предприятий, ТЭЦ, городские сточные воды, модельные растворы, содержащие ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} .

Основой для получения сорбентов АУ-1 и АУ-2 служил твердый отход пиролиза изношенных шин, полученный на пиролизной установке «Фортан 2,8 м³» на предприятии ООО «МедПром».

Промышленный пиролиз отработанных автомобильных шин на данной установке осуществляется путем контролируемого термического разложения исходного сырья при температуре 350–400 °С и недостатке кислорода, что исключает попадание вредных веществ в атмосферу. Установки пиролиза «Фортан» вошли в разработанный Минприроды РФ справочник наилучших доступных технологий «Обезвреживание отходов термическим способом» от 17.12.2015, что подтверждает их соответствие природоохранным требованиям.

Модуль пиролиза футерован высокотемпературной теплоизоляцией на основе керамического волокна и огнеупорного бетона, поэтому во время работы установки температура наружной стенки модуля безопасна для обслуживающего персонала, а крышка реторты изготавливается с затвором специальной конструкции, обеспечивающим полную герметизацию пространства внутри реторты и исключая вероятность дымления. Технологический процесс организован по циклической схеме (рис. 11): сырье загружается в сосуд из жаропрочной нержавеющей стали – реторту 13, которая закрывается крышкой 14 и при помощи погрузочно-разгрузочного устройства опускается внутрь корпуса печи 1. Реторта может устанавливаться как в горячую печь, так и в холодную (при запуске); сырье нагревается за счет теплопередачи через стенки реторты и термически разлагается, образуя смесь пара, газа и углеродистого остатка.

Далее парогазовая смесь поступает из реторты в конденсатор-холодильник 5 по трубопроводу через быстроразъемное соединение и сильфонный компенсатор деформаций 3; конденсат и неконденсирующиеся газы отводятся в сборник-сепаратор 6 – цилиндрическую емкость, предназначенную для сбора жидких продуктов пиролиза и частичного улавливания брызг из газового потока, а окончательная очистка газа от капель жидкости осуществляется в газожидкостном сепараторе 7. Выделенный пиролизный газ после осушки и очистки поступает на газовую горелку 9, поддерживая процесс, а его излишки дожигаются, что делает процесс замкнутым.

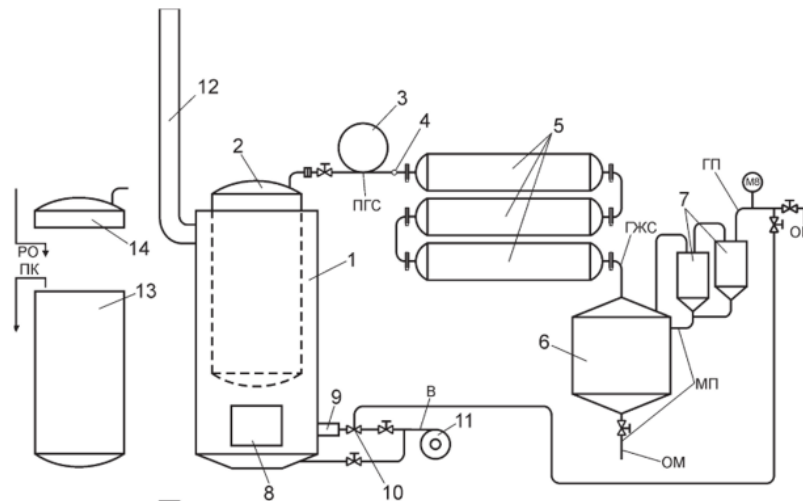


Рисунок 11. Схема установки «Фортан»

1 – батарея ретортных печей; 2 – реторта из нержавеющей стали; 3 – сильфон; 4 – магистраль парогаса пиролиза; 5 – конденсаторы-холодильники; 6 – сборник-сепаратор; 7 – газожидкостные сепараторы; 8 – топка; 9 – горелка; 10 – инжектор; 11 – воздуходувка; 12 – дымовая труба; 13 – реторта на загрузке-выгрузке; 14 – крышка реторты. ПГС – парогазовая смесь; ГЖС – газожидкостная смесь; ГП – газ пиролиза; МП – масло пиролиза; В – воздух; ОГ – отбор газа; ОМ – отбор масла; РО – загрузка отходов (сырья); ПК – выгрузка полукокса [176]

По данным производителя, продуктами пиролиза является: жидкая фракция – до 40 %, пиролизные газы – до 12 %, высокоуглеродистый твердый остаток

до 40 %, металлолом – до 8 %. Получаемый на предприятии твердый остаток не используется и вывозится на полигон.

Именно этот высокоуглеродистый твердый отход, выгружаемый из реторты после завершения процесса, стал исходным материалом для получения сорбентов АУ-1 и АУ-2.

Перед получением сорбентов полученный после выгрузки отход подвергался дроблению и рассеву с выделением рабочих фракций 1–2 мм и 0,1–0,5 мм. Биотестирование водных вытяжек данных отходов с помощью тест-объектов *Daphnia magna* Straus и *Scenedesmus quadricauda* острого токсического действия не выявило. Установлено, что твердый отход пиролиза шин относится к V классу опасности для окружающей среды (Приложение 6).

2.2. СПОСОБЫ КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ ТВЕРДОГО ОТХОДА ПИРОЛИЗА ШИН

Данные сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа (см. раздел 3.1 и раздел 3.2) показали, что поры и поверхность исходного твердого отхода пиролиза шин загрязнены преимущественно соединениями цинка (ZnO , ZnS) и серы, а также минеральными наполнителями (SiO_2 , CaCO_3) и примесями металлов (Fe , Al , Cu). Эти вещества блокируют доступ к внутреннему объему пор и снижают потенциальную сорбционную активность материала. Это обуславливает необходимость кислотно-щелочной обработки, решающей две задачи: удаление кислоторастворимых минеральных примесей (деминерализацию) и окислительную функционализацию углеродной поверхности с формированием кислородсодержащих групп – центров связывания ионов тяжелых металлов [72, 73]. Для получения сорбента из твердого отхода пиролиза шин предложено два способа кислотно-щелочной обработки – с получением сорбентов АУ-1 и АУ-2.

Способ получения сорбента АУ-1

Схема кислотно-щелочной активации пиролизного отхода шин, с получением сорбента АУ-1 представлена на рисунке 12.

Первый этап (кислотная деминерализация). 10 г твердого отхода пиролиза шин фракции 1–2 мм обрабатывали в 100 мл 35%-ной соляной кислоты, после чего промывали дистиллированной водой до достижения 5 рН. В результате удалялись минеральные примеси и освобождалась поверхность углеродного каркаса для последующей функционализации.

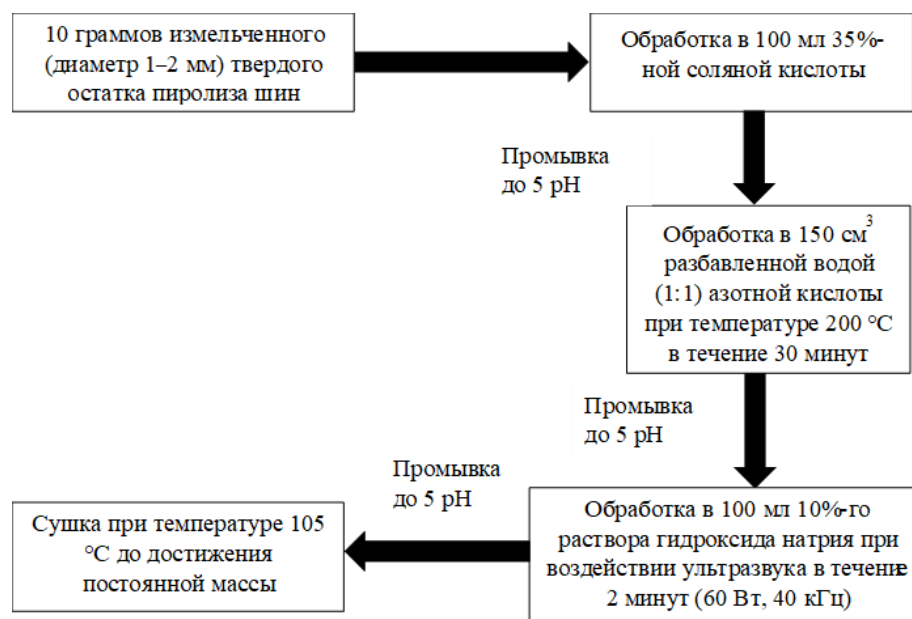


Рисунок 12. Схема кислотно-щелочной активации (способ 1)

Растворение соединений цинка и серы соляной кислотой протекает с образованием хорошо растворимых в воде хлоридов (ZnCl_2 , CaCl_2 , FeCl_3), удаляемых промывкой. Оксид и сульфид цинка, а также кальцийсодержащие примеси избирательно растворяются в соляной кислоте, тогда как силикаты в HCl нерастворимы, что определяет необходимость дальнейшей щелочной стадии [68, 72]. Среди переменных деминерализации пиролизного техуглерода именно концентрация кислоты является основным управляющим фактором [68], поэтому выбрана высокая концентрация HCl (35 %), обеспечивающая быстрое и полное растворение примесей; данное значение согласуется с режимом деминерализации пиролизного остатка, примененным в патенте [14]. Соотношение раствор/уголь 10 мл/г (100 мл на 10 г) соответствует режимам, обеспечившим эффективную деминерализацию в работах [67, 68]. Выделение H_2S при разложении ZnS обуславливает необходимость газоотвода и тщательной промывки.

Второй этап (окислительная функционализация). Твердый отход обрабатывали в 150 мл 35%-ной азотной кислоты при интенсивном нагреве на лабораторной электроплитке в течение 30 минут, после чего промывали дистиллированной водой до 5 pH. Данная стадия является основной, определяющей сорбционные свойства сорбента АУ-1: азотная кислота создает

на поверхности угля кислородсодержащие функциональные группы (карбоксильные $-\text{COOH}$, гидроксильные $-\text{OH}$, карбонильные $\text{C}=\text{O}$, лактонные), способствует частичному раскрытию и расширению пор за счет окисления их стенок и увеличивает гидрофильность поверхности. Формируемые группы служат центрами связывания ионов тяжелых металлов [65, 71, 72, 73, 76, 77]. В работе [65] обработка пиролизного отхода шин азотной кислотой позволила удалить примеси, увеличить площадь поверхности и сформировать поверхностные функциональные группы, повысив адсорбционную емкость с 6,04 до 46,51 мг/г. Значение 200 °C характеризует интенсивность нагрева, а не температуру среды; фактическая температура раствора соответствовала кипению (110–120 °C) и повышалась по мере концентрирования кислоты за счет испарения воды. Литературные режимы азотнокислой активации пиролизного отхода шин также лежат в области нагрева 80 °C и выше [67]. Короткое время (30 минут) выбрано для предотвращения деградации пористой текстуры при жестком окислении.

Третий этап (щелочная обработка). Проводили обработку в 100 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия при воздействии ультразвука (мощность – 60 Вт, частота – 40 кГц) в течение 2 минут, после чего промывали дистиллированной водой до pH 5. Щелочь удаляет то, что не растворяется в соленой кислоте, прежде всего силикатные наполнители (SiO_2 , CaCO_3) [72, 73]. Целесообразность щелочной стадии в кислотно-щелочной схеме подтверждена работами [66, 67, 68], а механизм взаимодействия углерода с NaOH описан в [73]. Применение ультразвука обосновано данными работы [18], где ультразвуковое воздействие снижало зольность пиролизованной шины в 2 раза; кратковременность (2 минуты) достаточна ввиду физического (кавитационного) механизма раскрытия пор.

Заключительный этап (сушка). Сорбент сушили при 105 °C до достижения постоянной массы. Температура 105 °C удаляет лишь физически связанную воду, не затрагивая функциональный покров; аналогичный режим сушки применен при деминерализации пиролизного остатка в работе [14].

Способ получения сорбента АУ-2

Схема кислотно-щелочной активации пиролизного отхода шин, с получением сорбента АУ-2 представлена на рисунке 13.

Первый этап (кислотная обработка смесью кислот). 10 г твердого остатка пиролиза шин фракции 0,1–0,5 мм обрабатывали в смеси кислот (125 мл 20%-ной HCl и 125 мл 20%-ной HNO_3 в 100 мл дистиллированной воды) при нагревании до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 90 минут. Соляная кислота удаляла минеральные примеси и освобождала поверхность углеродного каркаса, а азотная кислота окисляла поверхность с образованием кислородсодержащих функциональных групп (карбоксильных, гидроксильных, карбонильных, лактонных), способствовала раскрытию пор и увеличению гидрофильности. После кислотной обработки уголь промывали теплой ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$) дистиллированной водой до 5–6 рН.

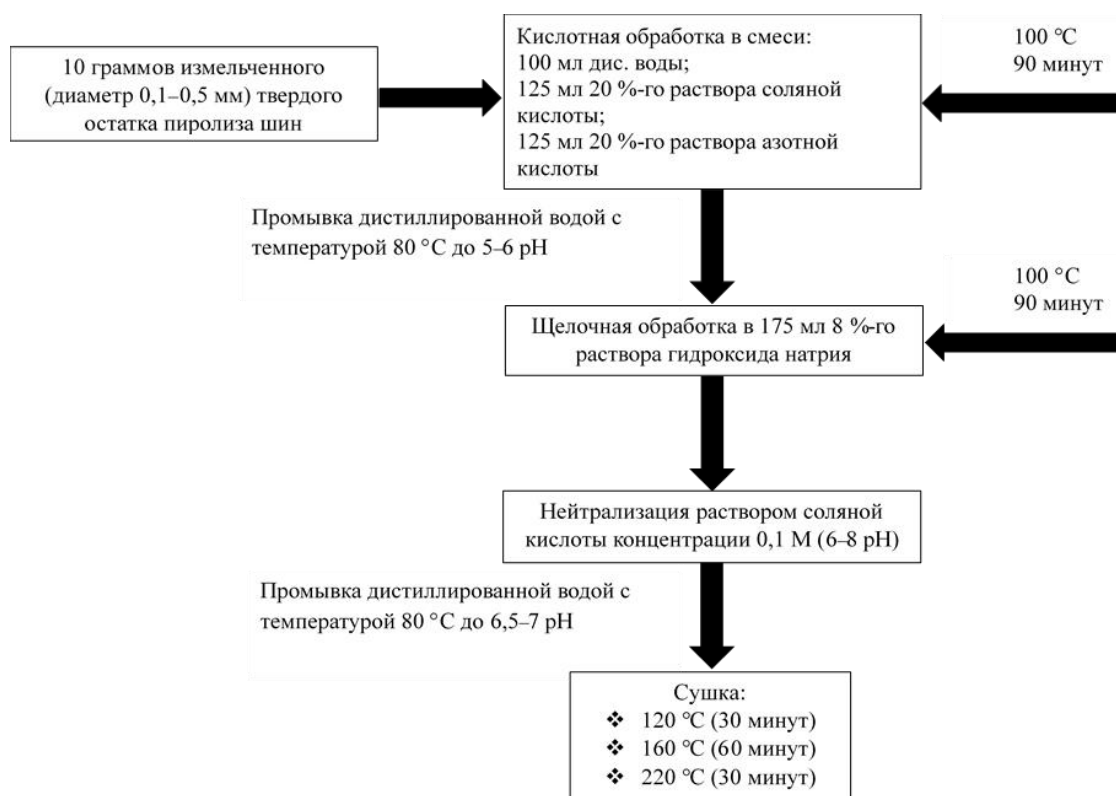


Рисунок 13. Схема кислотно-щелочной активации (способ 2)

Совместная обработка смесью кислот обоснована ее большей эффективностью: в работе [65] переход от одиночной HNO_3 к смеси HCl и HNO_3 повысил адсорбционную емкость с 46,51 до 54,8 мг/г. В отличие от АУ-1,

применяются пониженные концентрации (20 %) и контролируемая температура 100 °С (ниже кипения раствора), при которой раствор не выкипает, а концентрация остается стабильной – это обеспечивает мягкое, равномерное окисление. Пониженная концентрация компенсируется большей продолжительностью (90 минут) и повышенным соотношением раствор/уголь (около 35 мл/г), что согласуется с рабочими диапазонами деминерализации пиролизного техуглерода [67, 68].

Второй этап (щелочная обработка). Проводили обработку в 175 мл 8%-ного раствора гидроксида натрия при нагревании до 100 °С в течение 90 минут (нейтрализация избыточной кислотности, удаление низкомолекулярных продуктов окисления, дополнительное раскрытие пор), с последующей нейтрализацией 0,1 М HCl до 6–8 pH и промывкой теплой (80 °С) дистиллированной водой до 6,5–7 pH.

Как и в случае АУ-1, щелочь растворяет силикаты и трансформирует поверхностную химию [72, 73]. Целесообразность щелочной стадии подтверждена работами [66, 67, 68]. В отличие от АУ-1, здесь применен менее концентрированный раствор (8 %), но более длительная термическая обработка (90 минут при 100 °С), способствующая более глубокому удалению продуктов окисления из пористой структуры.

На заключительном этапе сорбент подвергался ступенчатой термической сушке: 30 минут при 120 °С, 60 минут при 160 °С и 30 минут при 220 °С. Ступенчатый нагрев обеспечивал последовательное удаление физически связанной воды (при 120 °С), удаление химически связанной воды и частичное разложение наименее стабильных кислородсодержащих групп (при 160 °С). Термическая обработка при 220 °С способствовала частичному разложению карбоксильных групп, которые термически менее стабильны, с сохранением более устойчивых групп: гидроксильных, карбонильных и лактонных.

Оба способа реализуют единую схему: деминерализация → окислительная функционализация → щелочная доочистка → термофиксация, но различаются интенсивностью воздействия. Способ получения АУ-1 построен на интенсивном

коротком воздействии. Способ АУ-2 основан на мягком длительном воздействии, дающем иное соотношение кислородсодержащих групп и более щадящее развитие пористости. Таким образом, различия в количестве, типе функциональных групп и пористости сорбентов АУ-1 и АУ-2 объясняются химическим составом и условиями их обработки. Управлять этими свойствами можно, изменяя параметры обработки, что подтверждается совокупностью литературных данных [65, 66, 67, 68, 73, 77].

2.3. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Для исследования кинетики сорбции в модельные растворы меди (II) объемом V (100 мл), с известной начальной концентрацией c_0 вносился сорбент равной массы m (1 грамм), подготовленный по 1-му или 2-му способу. Эксперимент проводился при постоянной температуре (± 25 °С), при перемешивании и постоянном значении водородного показателя 4 рН.

Процесс сорбции меди длился 270 минут. Через каждые 30 минут отбирались пробы. В пробирки объемом 25 см³ дозатором помещалась проба объемом 0,2 см³ и далее доводился объем до 25 см³ раствором азотной кислоты концентрации 0,1 М. Полученный раствор пропускался через бумажный фильтр «синяя лента» в колбу объемом 25 см³. В каждом фильтрате определялось содержание металла атомно-абсорбционным спектрометром «Квант – 2 мт» в режиме пламенной атомизации, с получением концентрации c_{t1} , c_{t2} ... c_{te} , в моменты времени t_1 , t_2 ... t_e . По результатам измерений вычислялось значение адсорбции q_t по формуле (4). На основании расчетных данных строился график кинетической кривой в координатах $q_t = f(t)$.

Модельные растворы меди готовились из государственных стандартных образцов. Путем разбавления основного раствора (100 мг/см³) деионизированной водой получали модельный раствор; значение рН модельного раствора корректировалось азотной кислотой (0,1М) и раствором гидроксида натрия (10 %).

2.4. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Кинетика сорбции в динамических условиях исследовалась в колонке с неподвижным слоем. В качестве колонки использовалась стеклянная пипетка объемом 10 см^3 и диаметром $0,8 \text{ см}$. Колонка набивалась сорбентом. В нижнюю часть колонки, помещался слой ваты, поверх него загружался слой сорбента и сверху уплотнялся слоем ваты. Для удаления пузырьков воздуха через колонку пропускалось 20 см^3 дистиллированной воды со скоростью потока воды $0,35\text{--}0,45 \text{ мл/мин}$. Скорость потока воды регулировалась зажимом из медицинской инфузионной системы для переливания растворов.

Фильтрат из колонки собирался в пробирки объемом 25 см^3 , затем переносился в мерные колбы на 50 см^3 и доводился до метки азотной кислотой с концентрацией $0,1 \text{ М}$.

Проводилась серия экспериментов с вариацией: концентрации исходного раствора меди (C_0 , мг/л), скорости потока (Q мл/мин), высоты слоя сорбента (H , см). Объем пропускаемого раствора составлял 100 мл .

В каждой пробе определялось содержание ионов металла атомно-абсорбционным спектрометром «Квант – 2 мт» в режиме пламенной атомизации, с получением концентрации $C_{t1}, C_{t2} \dots C_{te}$, в моменты времени $t_1, t_2 \dots t_e$. По результатам измерений вычислялось значение $C(t)/C_0$. На основании расчетных данных строились графики выходных кривых в координатах $C(t)/C_0 = f(t)$.

Модельные растворы ионов меди готовились из сульфата меди. Путем разбавления основного раствора (500 мг/см^3) дистиллированной водой получали раствор нужной концентрации. Значение рН раствора корректировалось азотной кислотой ($0,1 \text{ М}$) и раствором гидроксида натрия (10%). Контроль рН велся прибором «Эксперт – рН».

Исследование кинетики сорбции меди в статических и динамических условиях на разработанных сорбентах проводилось при 4 рН и температуре

раствора ± 25 °С. Для построения изотерм сорбции использовались значения максимальной сорбционной емкости q_0 , полученные при обработке экспериментальных кривых сорбции моделями Томаса и Яна. При насыщении колонки концентрация на выходе стремится к входной ($C \rightarrow C_0$), поэтому в качестве равновесной концентрации принято $C_e = C_0$.

Параметры уравнений изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина – Радущкевича определены методом наименьших квадратов с использованием функций НАКЛОН и ОТРЕЗОК в программе Microsoft Excel. Коэффициент детерминации R^2 рассчитан с помощью функции КВПИРСОН.

Полученные параметры изотерм использовались для качественной характеристики механизма процесса сорбции и сопоставления с результатами кинетических исследований.

2.5. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЦИИ СТОЧНЫХ ВОД

В статических условиях

Исследование сорбции ионов металлов из сточных вод в статических условиях проводили следующим образом: 100 мл сточной воды перед сорбцией пропускали через фильтр «белая лента». Сорбцию проводили с использованием 1 г сорбента при постоянном перемешивании и температуре воды ± 25 °С. Процесс сорбции длился в течении 60 и 120 минут. После сорбции полученный раствор пропускали через фильтр «белая лента».

При измерениях с помощью прибора «Квант – 2 мт»: 0,5 мл пробы помещали в мерную колбу объемом 50 мл и доводили объем до метки раствором азотной кислоты (0,1 М). Пробоподготовку и определение концентрации металлов в полученной смеси проводили согласно ПНДФ 14.1:2:4.214-06.

При измерениях с помощью прибора «Капель-103Р»: 0,5 мл пробы помещали в мерную колбу объемом 25 мл и доводили объем раствора до метки деионизированной водой. Перед анализом пробы фильтровали через бумажный фильтр «синяя-лента».

В динамических условиях

Исследование сорбции ионов металлов из сточных вод в динамических условиях проводилось следующим образом: 100 мл сточной воды перед сорбцией пропусклось через фильтр «белая лента». В колонку помещался 1 г сорбента. Скорость потока сточной воды через колонку составляла 0,40 мл/мин. Процесс сорбции длился 240 минут, первый отбор проб проводился через 10 минут после начала сорбции, далее – каждые 30 минут. Фильтрат собирался в пробирки объемом 25 см³.

При измерениях с помощью прибора «Капель-103Р»: 1,0 мл пробы помещали в мерную колбу объемом 25 мл, и доводился объем раствора деионизированной водой. Перед анализом пробы фильтровались через бумажный фильтр «синяя-лента».

Остальную часть пробы помещали в мерную колбу объемом 50 мл и доводили объем до метки раствором азотной кислоты (0,1 М). Полученную смесь пропускали через фильтр «белая лента». Определение металлов в полученной смеси проводили согласно методике ПНДФ 14.1:2:4.214-06.

2.6. МЕТОДИКА И ПРИБОР ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ, КАТИОНОВ И АНИОНОВ

Количественное определение ионов металла в модельных растворах и сточных вод проводилось методом атомно-абсорбционной спектроскопии с помощью атомно-абсорбционного спектрометра «Квант – 2 мт».

Для определения концентраций анионов (хлорид (Cl^-); нитрит (NO_2^-); сульфат (SO_4^{2-}); нитрат (NO_3^-); фторид (F^-); фосфат (PO_4^{3-})) и катионов (аммоний (NH_4^+); калий (K^+); натрий (Na^+); магний (Mg^{2+}); кальций (Ca^{2+})) применялся метод капиллярного электрофореза на приборе «Капель-103Р».

2.7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Суммарная относительная погрешность единичного измерения концентрации меди рассчитывалась как корень из суммы квадратов случайной и систематической

составляющих на основании паспортных метрологических характеристик спектрометра. Погрешность величины $C(t)/C_0$ определялась по закону распространения погрешностей для отношения двух независимых измерений и отображена на графиках в виде вертикальных планок ошибок.

Параметры моделей динамической сорбции определялись методом наименьших квадратов в линеаризованных координатах. Доверительные интервалы (95 %) модельных кривых рассчитывались на основе стандартной ошибки предсказанного среднего значения регрессии с последующим обратным преобразованием границ в исходные $C(t)/C_0$.

Для оценки точности обобщающей модели рассчитанные прогнозные значения $C(t)/C_0$ сопоставлялись с экспериментальными данными. Доверительные интервалы (ДИ) (95 %) обобщающей модели определялись на основе среднеквадратичной ошибки (RMSE) отклонений модельных значений от экспериментальных в исходных координатах $C(t)/C_0$.

2.8. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ, ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Для установления влияния условий кислотно-щелочной активации на физико-химические свойства полученных сорбентов было проведено комплексное исследование морфологии, элементного состава и функциональных групп поверхности исходного пиролизного остатка изношенных шин и сорбентов АУ-1, АУ-2.

Исследования проводились методами сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом (СЭМ/EDX), элементного CHNS-анализа и ИК-Фурье спектроскопии.

2.9. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ТОКСИЧНОСТИ ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА И СОРБЕНТОВ

Оценка токсичности исходного твердого остатка пиролиза шин, а также сорбентов АУ-1 и АУ-2 проводилась методом биотестирования по острому токсическому действию по методике ФР.1.39.2007.03222 и ФР.1.39.2007.03223.

Методика ФР.1.39.2007.03222

В качестве тест-объекта использовались дафнии (*Daphnia magna* Straus). Острое токсическое действие водных вытяжек из исходного пиролизного остатка и сорбентов АУ-1, АУ-2 оценивалось по показателю смертности (летальности) тест-организмов за фиксированный период экспозиции. Критерием острой токсичности являлась гибель 50 % и более особей дафний в течение 96 часов в исследуемой среде при условии, что смертность в контрольном опыте не превышала 10 %.

Методика ФР.1.39.2007.03223

В качестве тест-объекта использовались водоросли *Scenedesmus quadricauda*. Методика основана на регистрации снижения уровня флуоресценции хлорофилла и темпа роста (численности) клеток водорослей под воздействием токсических веществ в тестируемой пробе (опыт) по сравнению с контрольной культурой без токсических веществ (контроль). Уровень флуоресценции измеряли прибором «Флюорат 02-3М», численность водорослей определяли под микроскопом методом прямого счета в камере Горяева. Результаты биотестирования представлены в виде протоколов испытаний (Приложение 6).

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ МОРФОЛОГИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ АУ-1 И АУ-2

3.1. ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА И СОРБЕНТОВ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Исследование морфологии поверхности исходного пиролизного остатка и сорбентов АУ-1, АУ-2 проводилось на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 SBH.

На рисунке 14 представлен общий вид частиц исходного твердого отхода пиролиза шин, для фракций с размерами: 1–2 мм (рисунок 14а,б) и 0,1– 0,5 мм (рисунок 14в,г).

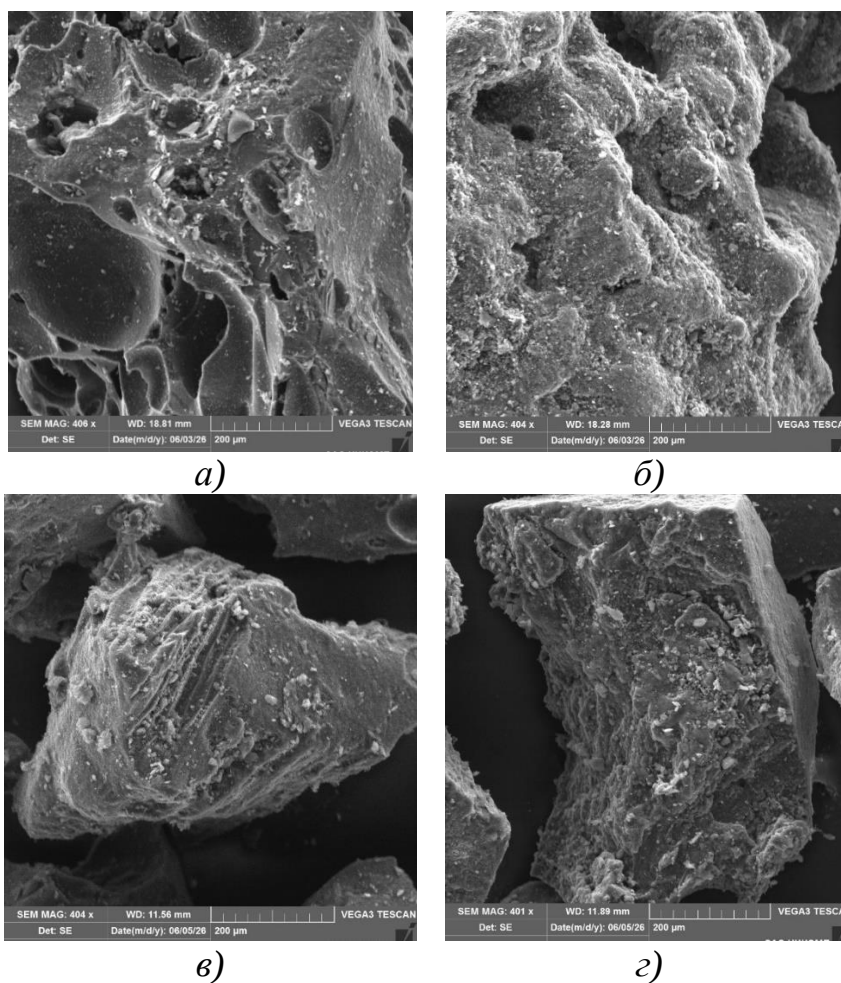


Рисунок 14. СЭМ-изображения отдельных частиц исходного пиролизного остатка шин фракции 1–2 мм (а и б) и 0,1–0,5 мм (в и г)

Морфология частиц с размерами от 1 до 2 мм характеризуется значительной неоднородностью формы и текстуры поверхности, наличием макропор, трещин и каверн. При увеличении $\times 400$ различимы макропоры и углубления различного размера, а также сеть трещин на поверхности частиц. В порах, углублениях и на открытых участках поверхности наблюдаются дисперсные пылевидные загрязнения микронного и субмикронного размера. Данные загрязнения могут представлять собой остатки минеральных наполнителей шинной резины (ZnO , SiO_2 , CaCO_3 и т. д.), примеси металлов и их соединений (Fe , Cu , Ti и т. д.), из армирующих элементов шин и технологических добавок, или фрагменты технического углерода (сажи), не удаленные с поверхности остатка (рисунок 14 а, б).

Характерной особенностью фракции с размерами частиц от 0,1 мм до 0,5 мм является закупоренность пористой структуры. Впадины, ямы, канавки и поры на поверхности частиц заполнены дисперсными загрязнениями минерального и металлического происхождения, блокирующими доступ к внутреннему объему пор, что ограничивает доступную площадь поверхности исходного материала и снижает его потенциальную сорбционную активность. Это обосновывает необходимость кислотно-щелочной обработки для раскрытия и очистки пористой структуры (рисунок 14 в, г).

На рисунке 15 представлены СЭМ-изображения сорбента АУ-1 при последовательном увеличении. Видно, что, в отличие от исходного материала, поры на поверхности раскрыты и свободны от дисперсных загрязнений, которые в исходном твердом отходе пиролиза закупоривали пористую структуру. Кислотно-щелочная обработка обеспечила эффективное удаление минеральных наполнителей и неорганических примесей шинной резины, что привело к раскрытию макропор и увеличению доступной площади поверхности.

На рисунке 15 а, б видно, что сорбент АУ-1 имеет выраженную шероховатость с многочисленными ямами и впадинами. Пылевидные загрязнения, характерные для исходного твердого остатка пиролиза шин, практически полностью удалены.

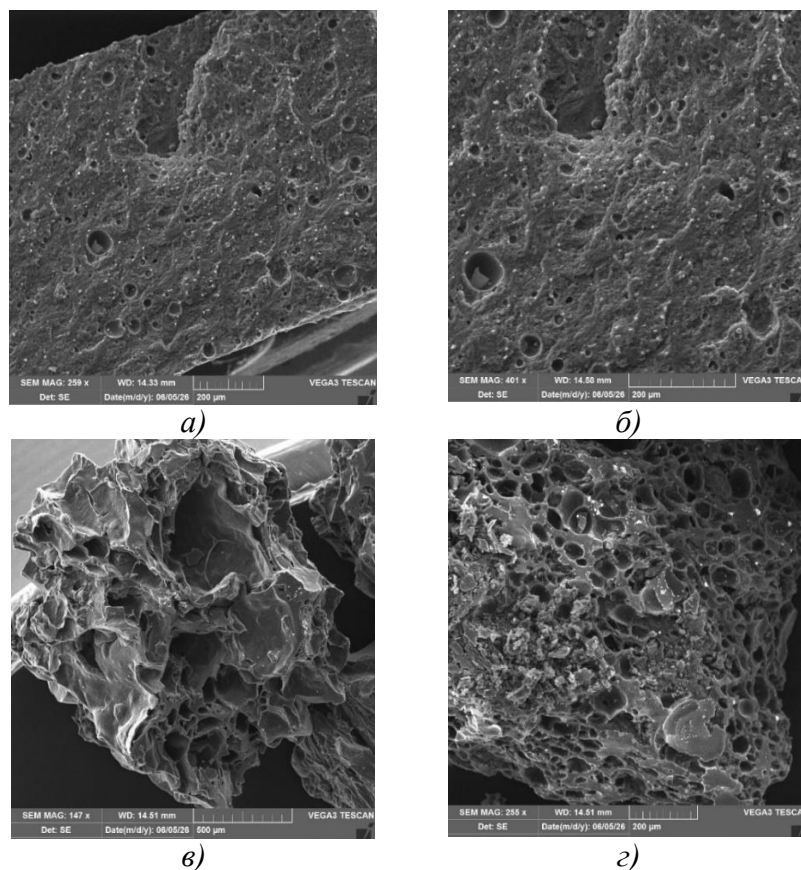


Рисунок 15. СЭМ-изображения сорбента АУ-1

Видны многочисленные мелкие светлые точечные включения субмикронного размера, контрастирующие с темной углеродной матрицей, которые могут быть отнесены к остаточным минеральным фазам (оксидам, сульфидам или солям металлов, а также примесям металлов), не полностью удаленным при кислотнo-щелочной обработке, что согласуется с данными EDX-анализа, показавшего присутствие остаточных элементов (Zn, Si, Ca, S) в составе поверхности АУ-1.

Неравномерное распределение остаточных минеральных включений (рисунок 15 в, г) свидетельствует о гетерогенности исходного состава пиролизного остатка и различной доступности отдельных участков поверхности для реагентов при кислотнo-щелочной обработке.

Таким образом, кислотнo-щелочная обработка исходного пиролизного остатка при получении сорбента АУ-1 обеспечила раскрытие пористой структуры и практически полное удаление дисперсных пылевидных загрязнений

минерального и металлического происхождения при сохранении общей морфологии углеродного каркаса.

На рисунке 16 представлены СЭМ-изображения сорбента АУ-2 при последовательном увеличении.

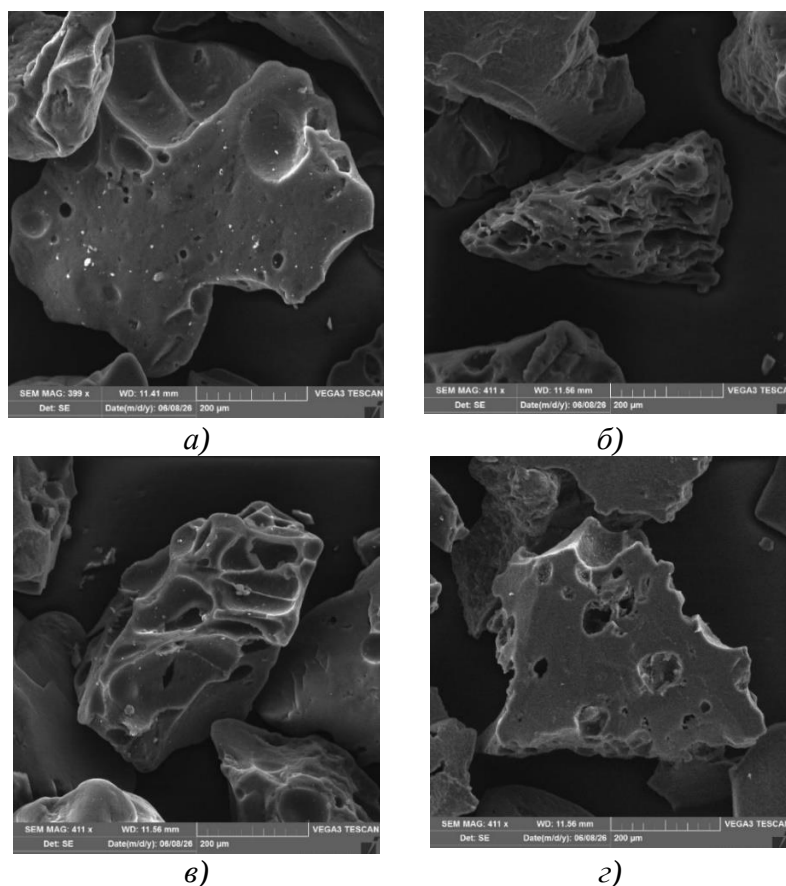


Рисунок 16. СЭМ-изображения сорбента АУ-2

Видно, что частицы сорбента АУ-2 сохраняют неправильную угловатую форму, характерную для исходного пиролизного остатка фракции 0,1–0,5 мм. Характерной особенностью сорбента АУ-2 является менее выраженная макропористость поверхности по сравнению с сорбентом АУ-1. Частицы фракции 0,1–0,5 мм как до, так и после кислотно-щелочной обработки характеризуются меньшим количеством и менее развитой системой макропор по сравнению с частицами фракции 1–2 мм. Это может быть обусловлено тем, что при измельчении до мелкой фракции происходит преимущественное разрушение частиц по границам крупных пор и трещин, в результате чего

пористые области частично утрачиваются, а сохранившиеся частицы представляют собой более монолитные фрагменты углеродного каркаса.

Аналогично сорбенту АУ-1, в сорбенте АУ-2 имеющиеся поры, впадины и канавки после кислотно-щелочной обработки раскрыты и свободны от дисперсных пылевидных загрязнений, которые в исходном пиролизном остатке закупоривали пористую структуру. Это подтверждает эффективность примененной схемы химической обработки в отношении удаления минеральных наполнителей и неорганических примесей шинной резины (ZnO , SiO_2 , CaCO_3 , ZnS , соединений Fe , Cu , Ti и др.) вне зависимости от исходного размера фракций.

На поверхности отдельных частиц сорбента АУ-2 видны светлые точечные включения субмикронного размера, аналогичные обнаруженным на поверхности АУ-1. Однако, в отличие от АУ-1, их меньше и распределены они локально. Это свидетельствует о более полном удалении минеральных фаз и примесей металлов при обработке частиц фракции 0,1–0,5 мм, что объясняется большим отношением площади поверхности к объему мелких частиц, обеспечивающим лучшую доступность неорганических включений для растворяющих реагентов. Данный вывод согласуется с результатами EDX-анализа, показавшего полное отсутствие цинка и минимальное содержание прочих минеральных примесей в составе поверхности АУ-2.

Таким образом, сорбент АУ-2 по сравнению с АУ-1 характеризуется менее развитой макропористостью поверхности и более полным удалением дисперсных загрязнений и минеральных включений при сохранении общей морфологии углеродного каркаса.

3.2. ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ СОРБЕНТОВ (EDX-АНАЛИЗ)

Элементный состав поверхности образцов определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), совмещенной со сканирующим электронным микроскопом VEGA 3 SBH. Для каждого образца регистрировалось по пять спектров в различных точках поверхности, что

позволило оценить как средний состав, так и локальную неоднородность распределения элементов. Спектры элементного состава исследованных образцов представлены в Приложении 1.

Результаты EDX-анализа исходного пиролизного остатка фракции 1–2 мм представлены на рисунке 17 и в таблице 9.

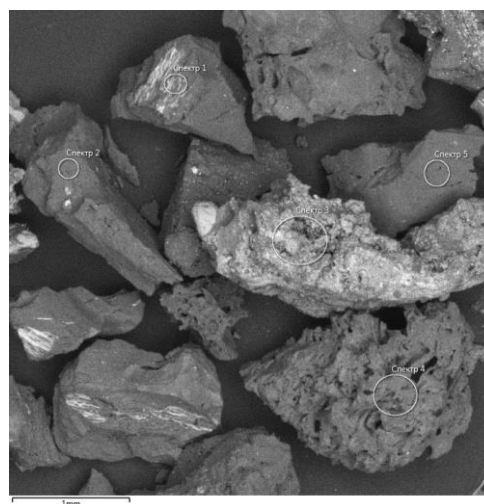


Рисунок 17. Область исследования исходного пиролизного отхода шин фракции 1–2 мм

Таблица 9

Элементный состав исходной фракции 1–2 мм, %

Статистика	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Zn
Макс	92,67	17,42	0,37	0,40	1,64	5,89	0,05	2,54	0,86	0,56	3,17	0,23	2,01	1,01	5,63
Мин	64,38	0,93	0,15	0,06	0,04	0,08	0,04	1,04	0,11	0,06	0,06	0,23	0,08	1,01	1,18
Усреднение	85,04	5,17	0,29	-	-	1,55	-	1,79	-	-	-	-	-	-	3,89
Стан. откл.	12,00	6,97	0,09	-	-	2,51	-	0,57	-	-	-	-	-	-	1,78

Видно, что основу исходного пиролизного остатка составляет углерод. Это является закономерным результатом термической деструкции каучуковой матрицы шин в процессе пиролиза [56]. Помимо углерода, на поверхности обнаружены: сера (1,79 %), цинк (3,89 %), кремний (1,55 %), кислород (5,17 %), а также в меньших количествах: натрий, кальций, хлор и др.

Присутствие серы обусловлено остаточными продуктами вулканизации каучука – сульфидными мостиками ($-C-S-C-$) и сульфидом цинка ZnS [55]. Цинк (3,89 %) является следствием использования оксида цинка ZnO в качестве активатора вулканизации в шинной промышленности [55]. Кремний (1,55 %)

связан с присутствием кремнезема SiO_2 , применяемого в качестве наполнителя шинных резин [55]. Обнаруженные кальций, натрий и др. являются компонентами минеральных наполнителей, технологических добавок и армирующих элементов шин [55]. Таким образом, неорганическая составляющая исходного пиролизного остатка представлена как минеральными наполнителями (ZnO , SiO_2 , CaCO_3), так и примесями металлов и их соединений, привнесенными из различных компонентов шинной резины.

Результаты EDX-анализа исходного пиролизного остатка фракции 0,1–0,5 мм представлены на рисунке 18 и в таблице 10.

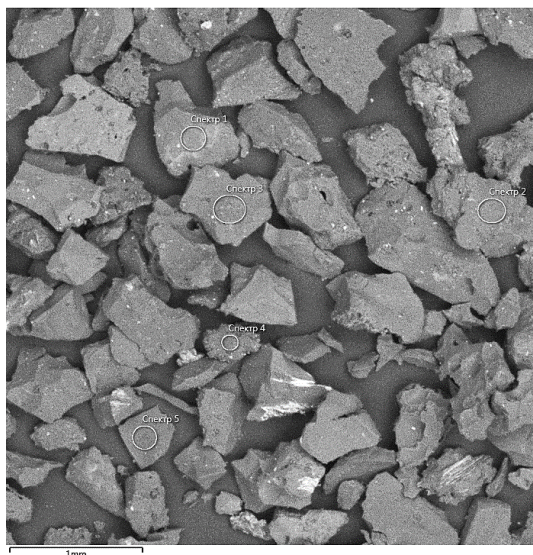


Рисунок 18. Область исследования исходного пиролизного остатка фракции 0,1–0,5 мм с указанием спектров

Таблица 10

Элементный состав исходной фракции 0,1–0,5 мм, %

Статистика	C	Na	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Zn
Макс	97,07	0,49	0,26	1,63	3,21	0,17	0,12	0,12	6,75
Мин	88,98	0,19	0,06	0,05	1,02	0,05	0,08	0,07	1,62
Усреднение	91,92	0,30	-	0,45	2,36	0,12	-	-	4,63
Стан. откл.	3,40	0,11	-	0,67	0,86	0,05	-	-	2,13

Содержание цинка в данном образце несколько выше (4,63 %). Более однородный элементный состав частиц фракции 0,1–0,5 мм (стандартное отклонение по углероду 3,40 % против 12,00 % для фракции 1–2 мм) согласуется с данными СЭМ, показавшими закупоренность пор дисперсными загрязнениями.

Поскольку углеродная матрица доминирует в общем составе и «маскирует» распределение минеральных и металлических примесей, для более детальной оценки неорганической составляющей был выполнен пересчет спектров без учета углерода (по пяти точкам для каждой фракции) с последующей статистической обработкой (таблицы 11 и 12).

Таблица 11

Элементный состав исходной фракции 1–2 мм без углерода, %

Статистика	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Zn
Макс	39,12	8,29	1,48	5,88	21,08	0,69	36,42	3,00	1,83	10,06	0,71	5,91	2,94	56,73
Мин	3,92	0,57	0,79	1,02	1,70	0,19	3,81	1,74	0,61	0,75	0,71	0,51	2,94	3,42
Усреднение	14,67	5,35			8,65		24,03							37,28
Стан. откл.	14,32	3,13			9,19		12,22							20,31

Таблица 12

Элементный состав исходной фракции 0,1–0,5 мм без углерода, %

Статистика	Na	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Zn
Макс	10,13	3,80	20,26	40,44	2,62	1,26	1,02	55,19
Мин	4,29	1,26	1,71	32,11	1,76	0,80	0,78	36,11
Усреднение	6,50		6,23	35,90	2,11			46,27
Стан. откл.	2,31		7,90	3,42	0,32			6,95

В неорганической составляющей обеих фракций доминируют цинк и сера, что указывает на преобладание соединений цинка (ZnO , ZnS) и остаточных продуктов вулканизации: среднее содержание цинка составляет 37,28 % (фракция 1–2 мм) и 46,27 % (фракция 0,1–0,5 мм), серы – 24,03 % и 35,90 % соответственно.

Крупная фракция (таблица 11) отличается резкой неоднородностью: стандартные отклонения по цинку ($\pm 20,31$ %), сере ($\pm 12,22$ %), кремнию ($\pm 9,19$ %) и кислороду ($\pm 14,32$ %) сопоставимы со средними значениями. Это подтверждает выявленную по СЭМ мозаичность поверхности, где сульфидно-цинковые участки соседствуют с зонами минеральных наполнителей (SiO_2 , CaCO_3) и металлических примесей (Fe, Al, Cu).

Мелкая фракция (таблица 12), напротив, более однородна: малые стандартные отклонения по цинку ($\pm 6,95$ %) и сере ($\pm 3,42$ %) свидетельствуют о равномерном сульфидно-цинковом «покрытии» поверхности, закупоривающем

поры. Заметная неоднородность сохраняется лишь по кремнию ($\pm 7,90$ %) из-за отдельных силикатных включений.

Таким образом, данные СЭМ и EDX-анализа согласованно показывают, что поверхность и поры исходного материала загрязнены преимущественно соединениями цинка и серы, а также примесью минеральных наполнителей и металлов, что блокирует доступ к внутреннему объему пор и обосновывает необходимость кислотно-щелочной обработки для повышения сорбционной активности материала.

Результаты EDX-анализа сорбента АУ-1, представлены на рисунке 19 и в таблице 13.

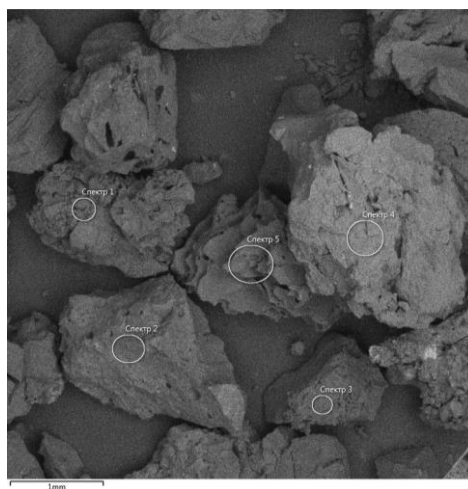


Рисунок 19. Область исследования сорбента АУ-1 с указанием спектров

Таблица 13

Элементный состав поверхности сорбента АУ-1, масс. %

Статистика	C	O	Na	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Zn
Макс	91,18	14,40	1,72	0,08	1,24	1,64	0,31	0,13	0,07	2,88
Мин	81,99	4,31	0,37	0,06	0,07	0,31	0,08	0,05	0,06	2,27
Усреднение	87,51	8,35	1,04	-	0,35	0,96	0,18	-	-	-
Стан. откл.	4,55	4,29	0,62	-	0,49	0,59	0,11	-	-	-

Анализ данных таблицы 13 показал изменения элементного состава поверхности сорбента АУ-1 по сравнению с исходным твердым пиролизным остатком материала. Увеличение содержания кислорода до 8,35 %, по-видимому, обусловлено обработкой азотной кислотой, которая является сильным окислителем и формирует на поверхности углеродного каркаса

кислородсодержащие функциональные группы: карбоксильные ($-\text{COOH}$), гидроксильные ($-\text{OH}$), карбонильные ($\text{C}=\text{O}$) и лактонные [177, 178].

Снижение содержания цинка до следовых количеств обусловлено растворением оксида и сульфида цинка в соляной кислоте на первом этапе обработки. Неполное удаление цинка свидетельствует о том, что часть цинксодержащих фаз находится внутри углеродной матрицы и была недоступна для растворения при поверхностной кислотной обработке. Наличие остаточного цинка согласуется с данными СЭМ-исследования, при котором на поверхности АУ-1 были обнаружены субмикронные светлые точечные включения, распределенные по всей поверхности отдельных частиц или локализованные в порах и углублениях, идентифицированные как остаточные неорганические фазы (минеральные включения и примеси металлов).

Содержание серы снизилось до 0,96 %, что связано с частичным удалением сульфидных соединений при кислотной обработке. Содержание кремния снизилось до 0,35 % благодаря растворению кремнезема в щелочи. Такие элементы, как Fe, Cu, Ti, Ca, Mg, K, P, практически полностью удалены с поверхности, что подтверждает эффективность кислотной обработки в отношении минеральных примесей.

Повышенное содержание натрия (1,04 %), по-видимому, является следствием щелочной обработки 10%-ным раствором NaOH. Натрий может присутствовать в виде карбоната натрия или в связанном виде с карбоксильными группами поверхности ($-\text{COONa}$), образовавшимися при нейтрализации.

Значительный разброс значений между спектрами указывает на локальную неоднородность поверхности АУ-1, что характерно для углеродных сорбентов, полученных из отходов. Это коррелирует с результатами СЭМ-исследования, показавшими неравномерное распределение остаточных минеральных включений на частицах АУ-1: на одних частицах светлые точечные включения покрывают практически всю поверхность, тогда как на других обнаруживаются лишь локально.

Для более детальной оценки неорганической составляющей поверхности сорбента АУ-1, как и в случае исходного материала, был выполнен пересчет спектров без учета углерода. Результаты приведены в таблице 14.

Таблица 14

Элементный состав поверхности АУ-1 без углерода, %

Статистика	O	Na	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Zn
Макс	57,21	29,08	1,92	12,90	22,70	4,89	2,14	0,85	35,75
Мин	24,96	8,85	0,71	1,52	5,47	1,50	0,80	0,58	17,23
Усреднение	39,60	18,90		5,20	15,35	2,92			
Стан. откл.	14,78	9,35		4,45	7,22	1,26			

Пересчет без учета углерода (таблица 14) показывает, что в неорганической составляющей поверхности АУ-1 преобладают кислород, натрий, сера и цинк. Резко возросшая относительно исходного материала доля кислорода и натрия отражает результат кислотно-щелочной обработки. Сохранение заметной доли цинка и серы в неорганической части подтверждает, что часть цинк- и серосодержащих фаз (ZnO , ZnS) осталась недоступной для растворения – вероятно, вследствие их локализации внутри углеродной матрицы и в закрытых порах.

Результаты EDX-анализа сорбента АУ-2 представлены в таблице 15 и на рисунке 20. Согласно полученным результатам, сорбент АУ-2 характеризуется более высоким содержанием углерода, что свидетельствует о глубокой очистке углеродного каркаса от минеральных примесей в результате совместного действия соляной и азотной кислот.

Таблица 15

Элементный состав поверхности сорбента АУ-2, масс. %

Статистика	C	O	Na	Si	S	Cl	K	Br
Макс	95,50	4,35	0,40	0,48	0,76	1,29	0,07	0,13
Мин	93,30	2,88	0,32	0,10	0,37	0,56	0,07	0,13
Усреднение	94,18	3,73	0,37	-	0,56	1,00	-	-
Стан. откл.	1,05	0,71	0,03	-	0,14	0,28	-	-

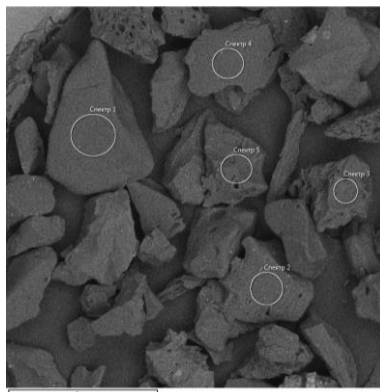


Рисунок 20. Область исследования сорбента АУ-2 с указанием спектров

Цинк в сорбенте АУ-2 отсутствует, в отличие от АУ-1. Полное отсутствие цинка, по данным EDX-анализа, согласуется с результатами СЭМ-исследования. Содержание серы снизилось до 0,56 %. Содержание кислорода составляет 3,73 %, что ниже, чем у исходного материала (5,17 %) и значительно ниже, чем у АУ-1 (8,35 %). Пониженное содержание кислорода объясняется ступенчатой термической сушкой, примененной при получении АУ-2, в частности, при 220 °С, в результате которой происходит термическое разложение наименее стабильных карбоксильных групп [84].

Характерной особенностью АУ-2 является повышенное содержание хлора (1,00 %) по сравнению с АУ-1 и исходным материалом. Это может быть связано с обработкой соляной кислотой. Наблюдается меньший разброс значений между спектрами АУ-2, что свидетельствует о более однородном составе поверхности сорбента, полученного вторым способом. Более однородный элементный состав поверхности АУ-2 коррелирует с данными СЭМ-исследования, показавшими более полное удаление минеральных включений с поверхности частиц мелкой фракции благодаря большему отношению площади поверхности к объему.

Пересчет спектров АУ-2 без учета углерода приведен в таблице 16.

Таблица 16

Элементный состав поверхности АУ-2 без углерода, %

Статистика	O	Na	Si	S	Cl	K	Br
Макс	46,76	15,76	11,57	17,56	32,22	1,73	3,23
Мин	41,13	8,66	2,32	8,72	21,71	1,73	3,23
Усреднение	43,75	10,96		14,25	27,26		
Стан. откл.	2,16	2,85		3,53	4,52		

Пересчет без учета углерода (таблица 16) подтверждает глубокую очистку поверхности АУ-2. В неорганической составляющей преобладают кислород, хлор, сера и натрий, тогда как цинк полностью отсутствует – в отличие от АУ-1, где его содержание в неорганической части оставалось заметным. Высокая относительная доля хлора обусловлена обработкой соляной кислотой. Малые стандартные отклонения говорят о равномерном распределении остаточных элементов и однородности поверхности, что коррелирует с данными СЭМ о более полном удалении минеральных включений с частиц мелкой фракции.

Сопоставление «безуглеродных» составов двух сорбентов (таблица 14 и 16) наглядно демонстрирует различие двух способов активации. Способ получения АУ-2 обеспечивает полное удаление цинка и формирование однородной поверхности (малые стандартные отклонения), тогда как в АУ-1 сохраняется остаточный цинк и высокая неоднородность распределения элементов. Это подтверждает более высокую эффективность совместного действия соляной и азотной кислот с последующей ступенчатой термической сушкой, примененного при получении АУ-2.

Таким образом, согласно данным EDX-анализа, оба предложенных способа кислотно-щелочной активации обеспечивают удаление неорганических примесей и их соединений с поверхности твердого пиролизного отхода шин.

3.3. ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ (CHNS-АНАЛИЗ) И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЕНТОВ АУ-1 и АУ-2

Для определения элементного состава сорбентов АУ-1 и АУ-2 был проведен их анализ на элементном анализаторе CHNS LECO. Параллельно определялась зольность образцов методом термогравиметрии на анализаторе TGA-701 LECO и удельная площадь поверхности сорбентов – методом БЭТ на лабораторной установке Клячко-Гурвича (таблица 17).

Согласно полученным данным, содержание водорода в АУ-1 (1,10 %) почти вдвое превышает его содержание в АУ-2 (0,58 %). Водород в углеродных сорбентах входит в состав протонсодержащих функциональных групп –

гидроксильных ($-\text{OH}$) и карбоксильных ($-\text{COOH}$), а также остаточных алифатических фрагментов ($\text{C}-\text{H}$) [84]. Пониженное содержание водорода в АУ-2 обусловлено термическим разложением протонсодержащих групп при ступенчатой сушке, в особенности при 160–220 °С [84].

Таблица 17

**Результаты элементного анализа
и физико-химические характеристики сорбентов**

Наименование показателя	Ед. измерения	АУ-1	АУ-2	Метод	Оборудование
С	%	85,3	86,9	ИК-спектроскопия	Элементный анализатор CHNS LECO
Н	%	1,10	0,58	ИК-спектроскопия	Элементный анализатор CHNS LECO
N	%	1,09	0,70	Метод сравнения теплопроводностей газов	Элементный анализатор CHNS LECO
S	%	1,13	0,86	ИК-спектроскопия	Элементный анализатор CHNS LECO
Зольность (на сухое состояние)	%	9,19	10,32	Термогравиметрия	Термогравиметрический анализатор TGA-701 LECO
Удельная площадь поверхности	м ² /г	50	110	Метод БЭТ	Лабораторная установка Клячко-Гурвича

Содержание азота в АУ-1 (1,09 %) выше, чем в АУ-2 (0,70 %). Это объясняется более жесткими условиями обработки в первом способе, при которых, помимо окисления поверхности, протекает реакция нитрования углеродного каркаса.

Содержание серы в АУ-2 (0,86 %) ниже, чем в АУ-1 (1,13 %), что подтверждает данные EDX-анализа и свидетельствует о более глубоком удалении серосодержащих соединений во втором способе. Зольность сорбентов составила 9,19 % (АУ-1) и 10,32 % (АУ-2). Более высокая зольность АУ-2 может быть обусловлена присутствием термостойких минеральных включений и примесей металлов в объеме частиц, а также остаточными хлоридными солями.

Удельная площадь поверхности сорбента АУ-2 составляет 110 м²/г, что более чем в 2 раза превышает значение для АУ-1 (50 м²/г). Большая удельная площадь поверхности АУ-2 обусловлена развитой системой мезо- и микропор, формирующихся при более полном удалении минеральных включений из объема мелких частиц (фракция 0,1–0,5 мм). Большее отношение площади

внешней поверхности к объему частиц мелкой фракции обеспечивает более глубокое проникновение реагентов, что подтверждается как данными EDX-анализа (полное отсутствие цинка, минимальное содержание прочих примесей), так и данными СЭМ (значительно меньшее количество остаточных минеральных включений). Каждое удаленное неорганическое включение оставляет после себя полость, что способствует формированию развитой системы мезо- и микропор, вносящих основной вклад в удельную площадь поверхности, регистрируемую методом БЭТ. Кроме того, длительная термощелочная обработка при получении АУ-2 способствовала более глубокому удалению продуктов окисления из пор, а ступенчатая сушка обеспечила последовательное высвобождение адсорбированных веществ, блокирующих поры.

По совокупности элементного состава (кислород, водород, азот) и удельной площади поверхности можно сделать вывод, что АУ-1 обладает большим количеством и разнообразием поверхностных функциональных групп, тогда как АУ-2 – более развитой пористой структурой.

3.4. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ НА ПОВЕРХНОСТИ СОРБЕНТОВ

Идентификация функциональных групп на поверхности АУ-1 и АУ-2 проводилась методом инфракрасной Фурье-спектроскопии на спектрометре IRAffinity Shimadzu в диапазоне $400\text{--}4\ 000\text{ см}^{-1}$. Полученные спектры представлены на рисунках 21 и 22.

ИК-Фурье спектр сорбента АУ-1 характеризуется двумя выраженными пиками в области $2\ 500\text{--}2\ 000\text{ см}^{-1}$ и небольшим пиком вблизи $2\ 000\text{ см}^{-1}$. Поглощение при около $2\ 350\text{ см}^{-1}$ может быть отнесено к адсорбированному диоксиду углерода CO_2 в пористой структуре сорбента, а также к неполной компенсации атмосферного CO_2 при записи спектра [179]. Пик в области около $2\ 100\text{--}2\ 200\text{ см}^{-1}$ может быть обусловлен валентными колебаниями нитрильных групп ($\text{C}\equiv\text{N}$), образующихся при взаимодействии азотной кислоты с углеродной поверхностью при высокой температуре ($200\text{ }^\circ\text{C}$) [179]. Данное отнесение

согласуется с повышенным содержанием азота в АУ-1 (1,09 %, по CHNS-анализу).

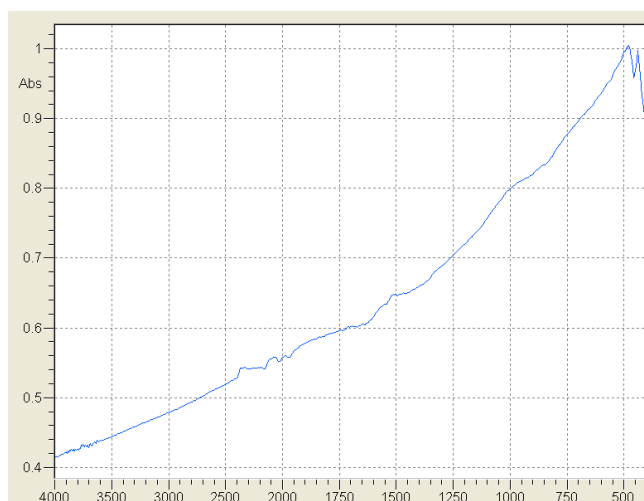


Рисунок 21. ИК-Фурье спектр сорбента АУ-1

Наиболее информативной является широкая интенсивная полоса в области $1\ 650\text{--}1\ 400\text{ см}^{-1}$, представляющая собой наложение нескольких полос поглощения [179]:

- валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ сопряженных карбонильных и хиноновых структур ($1\ 620\text{--}1\ 650\text{ см}^{-1}$), сформированных при обработке HNO_3 ;
- валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ ароматического каркаса ($1\ 580\text{--}1\ 600\text{ см}^{-1}$);
- асимметричные валентные колебания нитрогрупп $-\text{NO}_2$ ($1\ 540\text{ см}^{-1}$), образовавшихся при нитровании ароматических колец концентрированной азотной кислотой при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- асимметричные валентные колебания карбоксилат-ионов $-\text{COO}^-$ ($1\ 650\text{--}1\ 550\text{ см}^{-1}$) и симметричные валентные колебания $-\text{COO}^-$ (около $1\ 400\text{ см}^{-1}$);
- деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ алифатических фрагментов ($1\ 450\text{--}1\ 470\text{ см}^{-1}$).

Широкий характер данной полосы свидетельствует о значительном разнообразии функциональных групп на поверхности АУ-1, что является типичным для углеродных материалов, после интенсивного окисления [84].

Отсутствие выраженного отдельного пика в области $1\,720\text{--}1\,740\text{ см}^{-1}$, характерного для валентных колебаний C=O карбоксильных групп ($-\text{COOH}$) в протонированной форме [180] в сочетании с повышенным содержанием натрия на поверхности АУ-1 (1,04 %, по данным EDX-анализа), может свидетельствовать о том, что значительная часть карбоксильных групп находится в солевой форме ($-\text{COONa}$), образовавшейся при щелочной обработке раствором NaOH . Для карбоксилат-иона ($-\text{COO}^-$) характерны полосы при $1\,650\text{--}1\,550\text{ см}^{-1}$ (асимметричные валентные колебания) и около $1\,400\text{ см}^{-1}$ (симметричные валентные колебания) [179], что согласуется с широкой полосой $1\,650\text{--}1\,400\text{ см}^{-1}$. В области $1\,150\text{--}850\text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса малой интенсивности, которая может быть отнесена к валентным колебаниям C-O в лактонных и фенольных группах ($1\,100\text{--}1\,150\text{ см}^{-1}$), колебаниям C-O-C эфирных связей ($1\,000\text{--}1\,050\text{ см}^{-1}$), а также колебаниям Si-O-Si остаточного кремнезема ($1\,050\text{ см}^{-1}$) [179]. Присутствие кремния (0,35 % по EDX-анализу) подтверждает вклад колебаний Si-O в данную область. Остаточный кремний, вероятно, соответствует части светлых точечных включений, обнаруженных на СЭМ-изображениях поверхности АУ-1 (рис. 15).

Отсутствие выраженной широкой полосы в области $3\,600\text{--}3\,200\text{ см}^{-1}$, характерной для валентных колебаний O-H -связей, может указывать на то, что свободные гидроксильные группы на поверхности АУ-1 присутствуют в ограниченном количестве либо вовлечены в водородные связи, приводящие к размытию и ослаблению полосы поглощения [179].

ИК-Фурье спектр сорбента АУ-2 (рисунок 22) отличается от спектра АУ-1, что отражает различия в составе функциональных групп.

Общий уровень поглощения спектра АУ-2 (0,54–1,6 Abs) заметно выше, чем у АУ-1 (0,46–1,0 Abs). Повышенное фоновое поглощение связано с более развитой пористой структурой АУ-2 ($110\text{ м}^2/\text{г}$, по данным БЭТ, против $50\text{ м}^2/\text{г}$ для АУ-1), приводящей к усиленному рассеянию ИК-излучения, а также может указывать на более упорядоченную структуру углеродного каркаса.

В области $2\,500\text{--}2\,000\text{ см}^{-1}$ наблюдаются два пика и небольшой пик вблизи $2\,000\text{ см}^{-1}$, аналогичные спектру АУ-1. Данные полосы могут быть отнесены к адсорбированному CO_2 ($2\,350\text{ см}^{-1}$) и возможным нитрильным группам $\text{C}\equiv\text{N}$ ($2\,100\text{--}2\,200\text{ см}^{-1}$). С учетом пониженного содержания азота в АУ-2 (0,70 %, по CHNS-анализу) вклад нитрильных групп менее значителен, чем для АУ-1. Поглощение в данной области, по-видимому, обусловлено CO_2 , адсорбированным в более развитой пористой структуре сорбента.

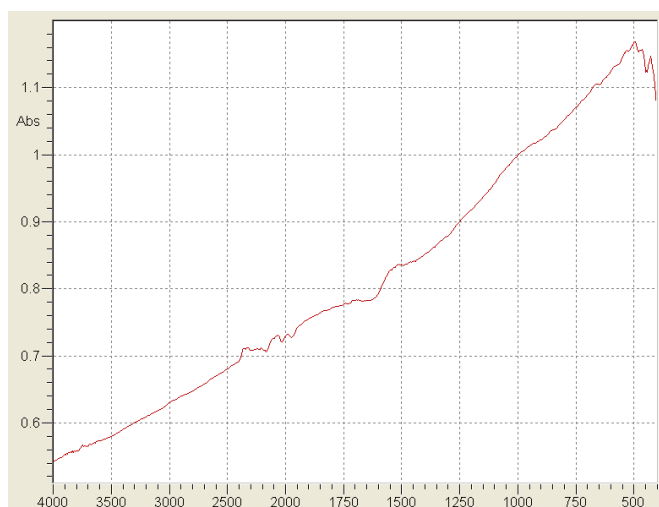


Рисунок 22. ИК-Фурье спектр сорбента АУ-2

Ключевым отличием ИК-спектра АУ-2 является характер полосы поглощения в области валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$. В отличие от широкой полосы $1\,650\text{--}1\,400\text{ см}^{-1}$ в спектре АУ-1, в спектре АУ-2 наблюдается более узкий пик в области $1\,600\text{--}1\,500\text{ см}^{-1}$. Данный пик может быть отнесен к [179]: валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ ароматического каркаса ($1\,580\text{--}1\,600\text{ см}^{-1}$); валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ сопряженных хиноновых и карбонильных структур ($1\,560\text{--}1\,580\text{ см}^{-1}$). Сужение данной полосы по сравнению с АУ-1 свидетельствует о меньшем разнообразии функциональных групп в этой спектральной области.

Отсутствие компонент в областях $1\,650\text{--}1\,700\text{ см}^{-1}$ и $1\,420\text{--}1\,450\text{ см}^{-1}$ указывает на: отсутствие или минимальное количество карбоксильных групп ($-\text{COOH}$), разложившихся при ступенчатой сушке ($220\text{ }^{\circ}\text{C}$); отсутствие карбоксилатов ($-\text{COO}^-/-\text{COONa}$), что согласуется с низким содержанием натрия

(0,37 %, по EDX-анализу); минимальное содержание алифатических фрагментов (деформационные колебания C–H), что подтверждается пониженным содержанием водорода (0,58 %, по CHNS-анализу).

В области $1\ 100\text{--}900\ \text{см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса малой интенсивности, которая отнесена к валентным колебаниям C–O в лактонных и фенольных группах ($1\ 100\text{--}1\ 050\ \text{см}^{-1}$) и колебаниям C–O–C эфирных связей ($1\ 000\text{--}1\ 050\ \text{см}^{-1}$) [181]. По сравнению с АУ-1, данная полоса смещена к большим волновым числам ($1\ 100\text{--}900\ \text{см}^{-1}$ против $1\ 150\text{--}850\ \text{см}^{-1}$), что может указывать на преобладание лактонных групп в АУ-2. Лактонные группы являются термически более стабильными по сравнению с карбоксильными и разлагаются при температурах выше $350\ ^\circ\text{C}$, что объясняет их сохранение после ступенчатой сушки при $220\ ^\circ\text{C}$.

Обобщение результатов комплексного исследования данных СЭМ/EDX, элементного CHNS-анализа и ИК-Фурье спектроскопии позволяют сформулировать следующие основные выводы:

1. Оба способа кислотно-щелочной активации обеспечивают очистку углеродного каркаса твердого пиролизного остатка от минеральных наполнителей, примесей металлов и их соединений.

2. Первый способ активации приводит к формированию на поверхности сорбента АУ-1 кислородсодержащих и азотсодержащих функциональных групп (карбоксилатных, карбонильных, нитрогрупп, лактонных), что подтверждается повышенным содержанием кислорода (8,35 %), водорода (1,10 %) и азота (1,09 %) по EDX-анализу и данными ИК-спектроскопии. При этом АУ-1 обладает более развитой макропористостью поверхности, но меньшей удельной площадью поверхности ($50\ \text{м}^2/\text{г}$).

3. Второй способ активации обеспечивает формирование сорбента АУ-2 с преобладанием термически стабильных функциональных групп (карбонильных, лактонных, фенольных) и более развитой пористой структурой ($110\ \text{м}^2/\text{г}$), обусловленной преимущественно мезо- и микропорами, сформированными в результате более полного удаления минеральных

включений из объема мелких частиц. При менее выраженной макропористости поверхности именно мезо- и микропоры вносят основной вклад в удельную площадь поверхности АУ-2, регистрируемую методом БЭТ.

С учетом различия в составе функциональных групп и пористости ожидается различные механизмы сорбции: для АУ-1 – преобладание химической сорбции (ионный обмен на $-\text{COO}^-$ -группах, комплексообразование с $\text{C}=\text{O}$), для АУ-2 – большой вклад физической адсорбции за счет развитой пористой структуры при сохранении способности к комплексообразованию на карбонильных и лактонных группах.

ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ СОРБЕНТОМ АУ-1 В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Концентрация ионов Cu^{2+} на выходе из колонки с высотой сорбционного слоя $H = 4,5$ см и скорости пропускания раствора $Q = 0,40$ мл/мин представлена на рисунке 23 (таблица 1 приложения 2). Выходные кривые сорбции ионов меди, полученные на сорбенте АУ-1, для всех исследованных начальных концентраций представлены на рисунках 24 и 25 (таблица 2 приложения 2).

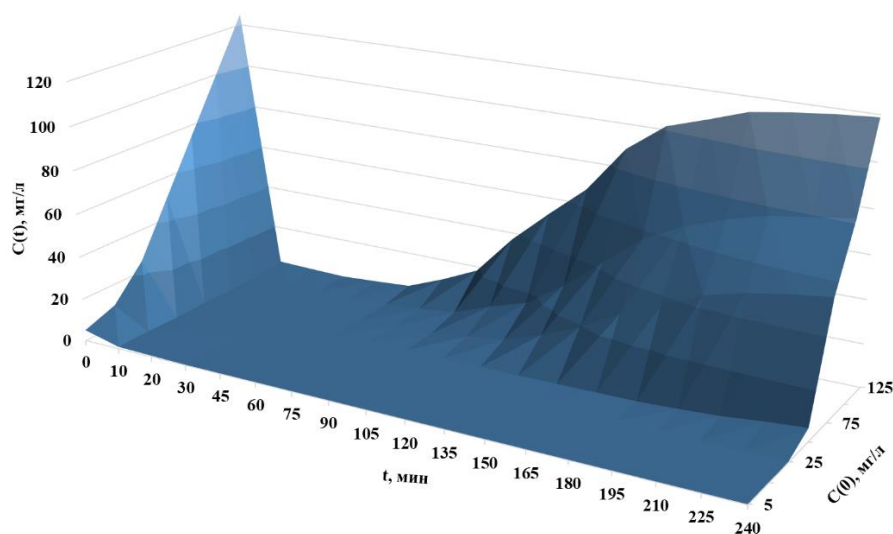


Рисунок 23. Концентрация ионов Cu^{2+} на выходе из колонки ($C(t)$) после сорбции на АУ-1.

Выявлено два различных режима работы сорбционной колонки:

1. *Режим полного поглощения*, наблюдающийся в растворах с исходной концентрацией ионов меди от 5 мг/л до 50 мг/л. В этом случае S-образная кривая прорыва (выходная кривая) за 240 мин эксперимента не формировалась.

2. *Режим прорыва* наблюдался в растворах с исходной концентрацией ионов меди от 75 мг/л до 125 мг/л. В этом случае при начальных концентрациях 75, 100 и 125 мг/л формировались классические S-образные кривые прорыва.

Для режима полного поглощения эффективность очистки в интервале 60–180 мин составляла 98,5–99,7 % и позволяла достичь остаточной концентрации Cu^{2+} ниже уровня ПДК для хозяйственно-питьевого водоснабжения (1,0 мг/л).

Достижение столь низких остаточных концентраций обусловлено преобладанием механизма химической сорбции на функциональных группах поверхности АУ-1 (ионный обмен на $-\text{COO}^-$ -группах, комплексообразование с C=O), что было установлено по результатам комплексного исследования сорбента.

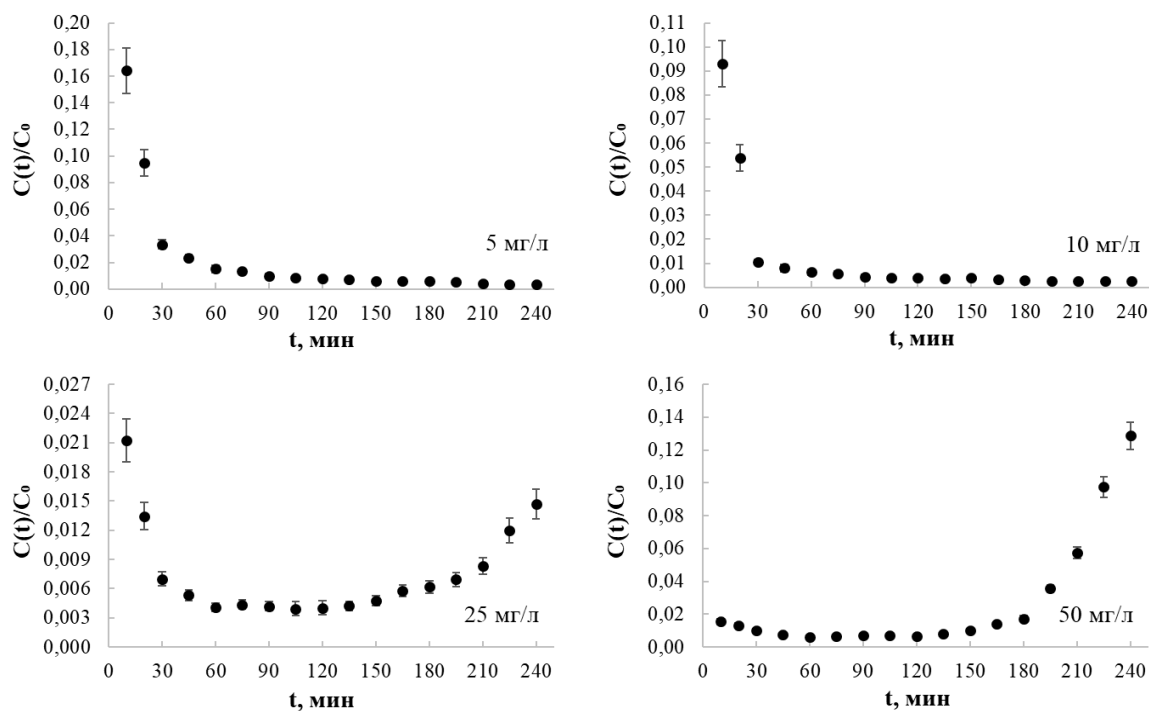


Рисунок 24. Выходная кривая сорбции ионов меди на сорбенте АУ-1 при исходных концентрациях в растворе: 5; 10; 25 и 50 мг/л

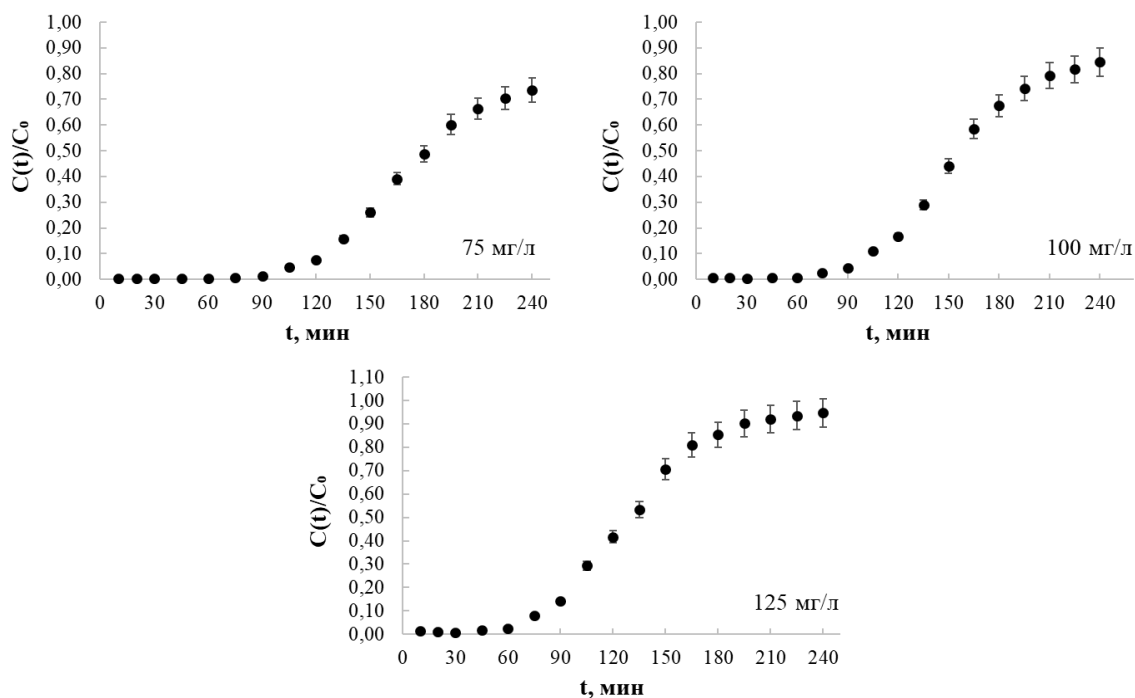


Рисунок 25. Выходные кривые сорбции ионов меди на сорбенте АУ-1 при исходных концентрациях 75; 100 и 125 мг/л

Эффективность извлечения ионов Cu^{2+} представлена на рисунке 26.

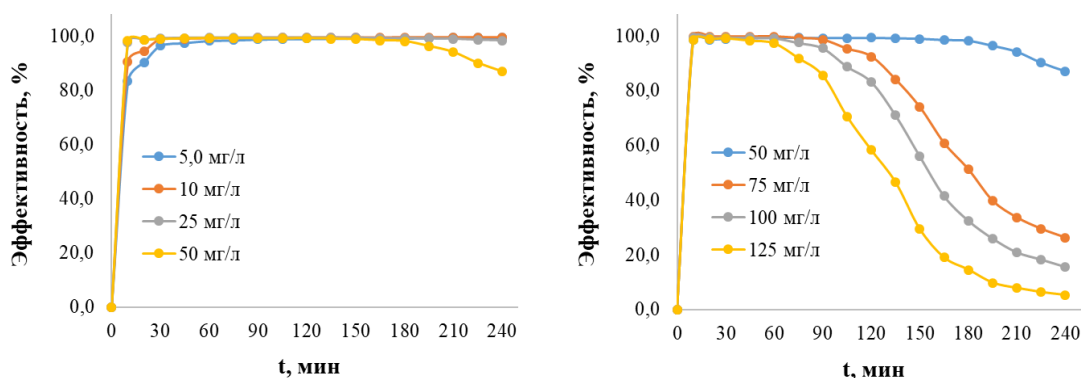


Рисунок 26. Эффективность извлечения ионов меди сорбентом АУ-1 в режиме полного поглощения и режиме прорыва

В режиме прорыва эффективность очистки превышала 97 % в первые 60 мин. После наступления прорыва эффективность очистки снижалась и составляла менее 50 % после 175 мин для раствора с исходной концентрацией 75 мг/л, 150 мин для концентрации 100 мг/л и 130 мин для концентрации 125 мг/л, что свидетельствовало об исчерпании сорбционной емкости колонки.

Таким образом, использование сорбента АУ-1 для очистки сточных вод от ионов меди перспективно для растворов с исходной концентрацией ионов меди до 50 мг/л. Эффективность сорбции АУ-1 в данном диапазоне концентраций достигается за счет химического взаимодействия ионов Cu^{2+} с кислородсодержащими функциональными группами поверхности ($-\text{COO}^-$, $\text{C}=\text{O}$, лактонные).

4.1.1. Влияние исходной концентрации, скорости потока, диаметра колонки и высоты слоя сорбента АУ-1 на эффективность сорбции меди

Для оценки влияния основных параметров процесса на динамику сорбции ионов Cu^{2+} сорбентом АУ-1 проводились эксперименты с варьированием: начальной концентрации раствора меди C_0 (при постоянных Q и H), скорости потока Q (при постоянных C_0 и H) и высоты слоя сорбента H (при постоянных C_0 и Q).

Влияние начальной концентрации. Эксперименты проводились при начальных концентрациях ионов Cu^{2+} в растворе 5, 10, 25, 50, 75, 100 и 125 мг/л

при постоянной скорости потока 0,40 мл/мин и высоте слоя сорбента АУ-1, равного 4,5 см. Результаты определения относительной концентрации $C(t)/C_0$ и эффективности извлечения меди сорбентом АУ-1 в данных условиях представлены на рисунках 24, 25 и 26 (таблицы 2 и 3 в приложении 2).

Анализ полученных данных показал, что исходная концентрация ионов меди в растворе оказывает существенное влияние на характер кинетических кривых. При концентрациях от 5 мг/л до 50 мг/л S-образная кривая прорыва за 240 мин не формировалась: значение $C(t)/C_0$ составляло 0,003–0,013 для концентраций 5–25 мг/л, и 0,129 при концентрации 50 мг/л к 240 мин. Эффективность очистки в этом диапазоне концентраций составляла 98,5–99,7 % во время всей выдержки.

Для растворов с исходной концентрацией ионов меди в растворе от 75 мг/л до 125 мг/л наблюдались классические S-образные кривые прорыва. Прорыв наступал в интервале: 60–90 мин для растворов с концентрацией 100–125 мг/л; 90–120 мин для раствора с концентрацией 75 мг/л. К 240 мин значение $C(t)/C_0$ достигало 0,737–0,947.

Ускорение прорыва при увеличении концентрации объясняется поступлением в колонку большого количества ионов меди в единицу времени, что приводит к быстрому насыщению сорбционных центров и ускоренному продвижению зоны массопередачи к выходу. Таким образом, граница между режимом полного поглощения и режимом прорыва находится в области исходных концентраций ионов меди в растворе 50–75 мг/л.

Влияние скорости потока. Эксперименты проводились при трех объемных скоростях потока: 0,40 мл/мин, 0,75 мл/мин и 1,35 мл/мин при постоянной высоте слоя сорбента АУ-1, равного 4,5 см, и начальной концентрации меди $C_0 = 50$ мг/л. Результаты определения концентрации ионов Cu^{2+} на выходе из колонки и рассчитанные относительные концентрации $C(t)/C_0$ представлены в таблицах 4 и 5 приложения 2. На рисунке 27 представлены кривые изменения $C(t)/C_0$ для трех скоростей потока.

Выявлено, что с увеличением скорости потока время эффективной работы сорбента уменьшалось. Уменьшение времени прорыва при увеличении скорости потока можно объяснить сокращением времени контакта раствора с сорбентом. При более высокой скорости потока ионы Cu^{2+} не успевают полностью перейти из раствора на поверхность сорбента и в поры, что приводит к ускоренному продвижению зоны массопередачи через колонку и неполному использованию сорбционных центров.

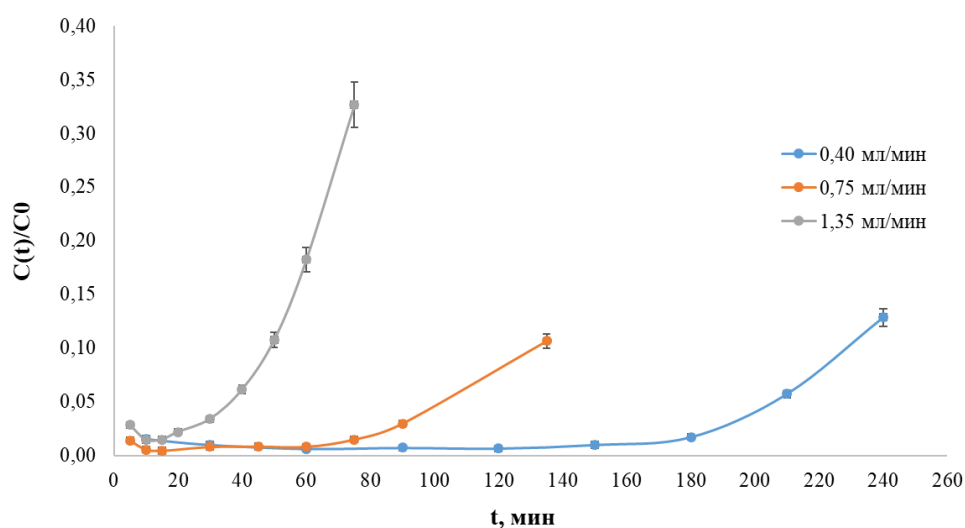


Рисунок 27. Кривые изменения $C(t)/C_0$ на выходе из колонки с сорбентом АУ-1 при различных скоростях потока

На рисунке 28 и в таблице 6 приложения 2 представлены результаты определения эффективности очистки растворов от ионов меди при различных скоростях потока.

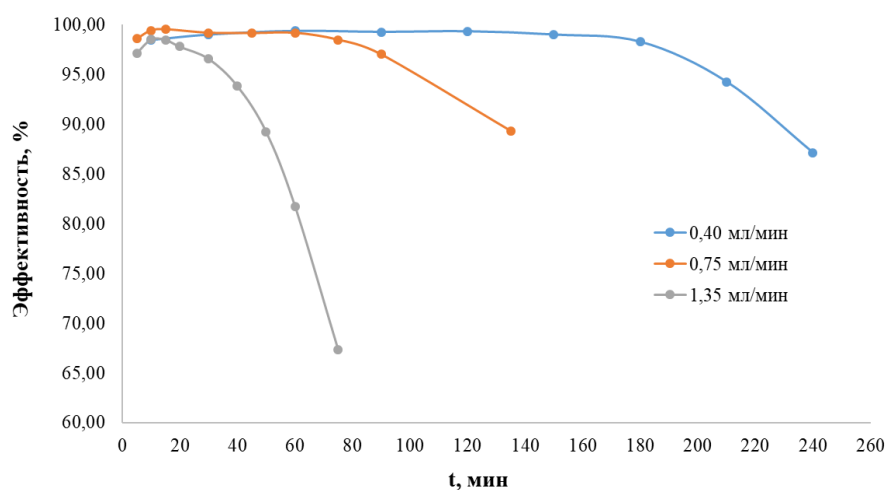


Рисунок 28. Эффективность очистки от ионов меди сорбентом АУ-1 при различных скоростях потока

Видно, что эффективность очистки выше 98 % сохраняется в течение 180 мин при скорости потока 0,40 мл/мин; 75 минут при скорости потока 0,75 мл/мин; 20 минут при скорости 1,35 мл/мин. По-видимому, несмотря на развитую макропористость поверхности АУ-1, при высоких скоростях потока доминирующим фактором является не столько доступность пор, сколько время контакта раствора с активными сорбционными центрами – кислородсодержащими функциональными группами ($-\text{COO}^-$, $\text{C}=\text{O}$), посредством которых осуществляется химическая сорбция ионов Cu^{2+} . Поэтому высокая эффективность очистки сохраняется в течение длительного времени лишь при небольших скоростях подачи раствора.

Влияние высоты слоя сорбента. Эксперименты проводились в колонках с высотой слоя сорбента АУ-1: 4,5 см, 3,5 см и 2,5 см при постоянной скорости потока 0,40 мл/мин и начальной концентрации 50 мг/л. Результаты исследований представлены в таблицах 7 и 8 (приложение 2).

На рисунке 29 представлены кривые изменения $C(t)/C_0$ при трех разных высотах слоя сорбента АУ-1.

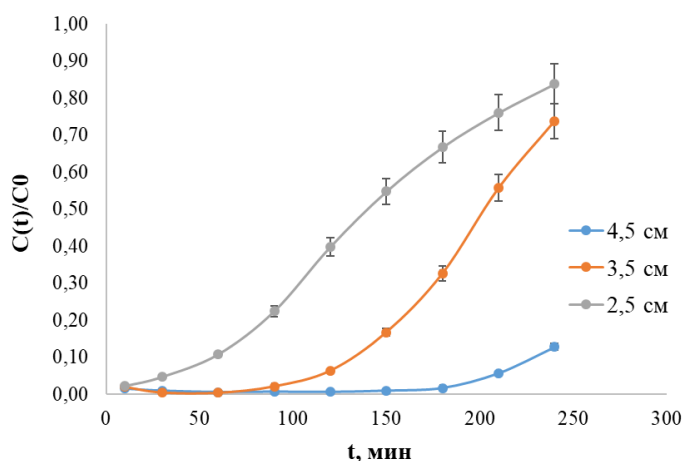


Рисунок 29. Кривые изменения $C(t)/C_0$ на выходе из колонки с сорбентом АУ-1 при различных высотах слоя сорбента АУ-1 Н: 2,5; 3,5; 4,5 см

Выявлено, что при высоте слоя сорбента 4,5 см значение $C(t)/C_0$ остается ниже 0,02 в течение 180 мин, с уменьшением высоты до 3,5 см участок полного поглощения сокращается до 60 мин, при высоте слоя сорбента 2,5 см прорыв происходит уже на 30-й минуте. Ускорение прорыва с уменьшением высоты сорбционного слоя АУ-1 обусловлено тем, что сокращается общее количество

сорбента и, следовательно, суммарная сорбционная емкость колонки. Кроме того, при малой высоте сорбента зона массопередачи занимает значительную долю общей высоты колонки, и часть сорбата проходит через колонку без полного поглощения еще до исчерпания сорбционной емкости. При этом вне зависимости от высоты слоя сорбента в первые минуты контакта наблюдалась высокая эффективность извлечения ионов Cu^{2+} , что обусловлено доступностью раскрытых макропор и активных функциональных групп на поверхности АУ-1, установленной по СЭМ и ИК-Фурье спектроскопии.

Эффективность очистки раствора от ионов меди при различных высотах слоя сорбента представлена на рисунке 30 и в таблице 9 приложения 2. В таблице 18 приведены значения $C(t)/C_0$ при 60 мин для всех исследованных условий.

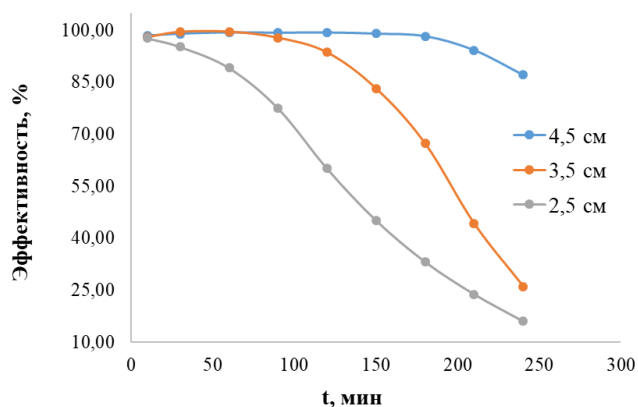


Рисунок 30. Эффективность очистки от ионов меди сорбентом АУ-1 при разных высотах слоя сорбента АУ-1

Таблица 18

Значения $C(t)/C_0$ при 60 мин при варьировании различных параметров (сорбент АУ-1)

Варьируемый параметр	Значение	$C(t)/C_0$
C_0 , мг/л ($Q = 0,40$; $H = 4,5$)	5	0,0152
	10	0,0064
	25	0,0041
	50	0,0063
	75	0,0021
	100	0,0072
	125	0,0263
Q , мл/мин ($C_0 = 50$; $H = 4,5$)	0,40	0,0063
	0,75	0,0081
	1,35	0,1823
H , см ($C_0 = 50$; $Q = 0,40$)	4,5	0,0063
	3,5	0,0042
	2,5	0,1081

Таким образом, сорбент АУ-1 показал высокую начальную эффективность извлечения ионов Cu^{2+} , что объясняется развитой макропористостью поверхности, обеспечивающей транспорт ионов к активным центрам, и разнообразием кислородсодержащих функциональных групп, связывающих ионы Cu^{2+} посредством ионного обмена и комплексообразования.

Влияние диаметра колонки. Поскольку в основных экспериментах использовалась колонка малого внутреннего диаметра (8 мм), было проверено отсутствие пристеночных эффектов, способных исказить динамику сорбции. Для проверки была проведена серия экспериментов в колонках с внутренними диаметрами 8, 15 и 30 мм. Во всех колонках сохранялась постоянная высота слоя сорбента $H = 4,5$ см, для чего масса загружаемого сорбента увеличивалась пропорционально площади поперечного сечения колонки и составляла 1,0 г (8 мм), 3,61 г (15 мм) и 13,08 г (30 мм). Остальные условия оставались неизменными ($C_0 = 50$ мг/л; 4 рН; ± 25 °С). Такая постановка эксперимента исключала влияние высоты слоя и массы сорбента на результат, оставляя единственным изменяемым геометрическим фактором внутренний диаметр.

При сопоставлении колонок разного диаметра различали объемную скорость потока Q и линейную скорость U , рассчитываемую как $U = Q/S = 4Q/(\pi D^2)$, где S – площадь поперечного сечения колонки, D – внутренний диаметр колонки. Сопоставление проводилось по двум принципам:

1. При постоянной объемной скорости ($Q = 0,40$ мл/мин для диаметров 8, 15 и 30 мм), когда линейная скорость снижается с 0,796 см/мин (8 мм) до 0,226 см/мин (15 мм) и 0,057 см/мин (30 мм).
2. При постоянной линейной скорости, для чего в колонке 15 мм объемная скорость была увеличена до 1,40 мл/мин, что обеспечило линейную скорость 0,792 см/мин.

Выходные кривые сорбции ионов меди на сорбенте АУ-1 в колонках различного диаметра представлены на рисунке 31.

Анализ рисунка 31а показал, что при постоянной объемной скорости с увеличением диаметра колонки прорыв исчезал. Этот эффект обусловлен не

влиянием стенки, а снижением линейной скорости и соответствующим увеличением времени контакта раствора с большим количеством сорбента, что согласуется с установленными выше закономерностями влияния скорости потока и высоты слоя.

Напротив, при равной линейной скорости выходные кривые в колонках 8 мм (0,40 мл/мин) и 15 мм (1,40 мл/мин) практически совпали на всем протяжении эксперимента. Близкое совпадение выходных кривых при почти четырехкратном различии площади сечения колонки свидетельствует о том, что при сохранении высоты слоя и линейной скорости потока динамика сорбции не зависит от диаметра колонки, а вклад пристеночных эффектов мал.

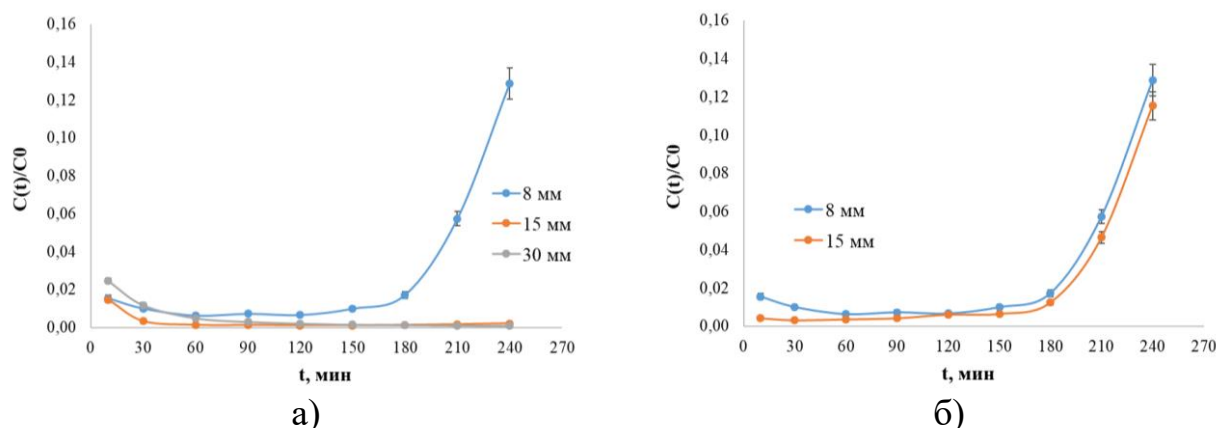


Рисунок 31. Выходные кривые сорбции ионов меди

на сорбенте АУ-1 в колонках различного внутреннего диаметра:

а) 8 мм, $Q = 0,40$ мл/мин ($U = 0,796$ см/мин); 15 мм, $Q = 0,40$ мл/мин ($U = 0,226$ см/мин); 30 мм, $Q = 0,40$ мл/мин ($U = 0,057$ см/мин); б) 8 мм, $Q = 0,40$ мл/мин ($U = 0,796$ см/мин); 15 мм, $Q = 1,40$ мл/мин ($U = 0,792$ см/мин)

4.1.2. Моделирование выходных кривых сорбции ионов меди на АУ-1

Для количественного описания динамики сорбции ионов Cu^{2+} сорбентом АУ-1 и выбора математической модели, наилучшим образом описывающей экспериментальные данные, полученные выходные кривые обрабатывались с применением моделей: Адамса – Бохарта, Томаса, Юна – Нельсона, Вольборска и Яна.

Выявлено, что модели Томаса, Юна – Нельсона и Яна описывают преимущественно S-образную выходную кривую прорыва от 0 до 1, поэтому для

серий экспериментов с начальной концентрацией ионов меди в растворе 5, 10 и 25 мг/л, в которых прорыв за время эксперимента не наступал и значения $C(t)/C_0$ не превышали 0,015, эти модели оказались неприменимы. Модели Адамса – Бохарта и Вольборска ограниченно применялись лишь к начальному участку кривой прорыва.

Для серии экспериментов с исходной концентрацией ионов меди 50 мг/л в конце выдержки наблюдается устойчивый рост относительных значений $C(t)/C_0$, что позволяет провести ограниченную линеаризацию по малому числу точек ($n = 3$) моделями Томаса/Юна – Нельсона и Яна.

В связи с этим в дальнейшем для количественного описания динамики сорбции ионов Cu^{2+} сорбентом АУ-1 и разработки прогнозной модели анализ проводился для серий экспериментов с исходной концентрацией в растворах 75, 100 и 125 мг/л, для которых были получены полноценные S-образные выходные кривые. Выходные кривые прорыва в экспериментах с концентрацией ионов меди 50 мг/л рассматривались дополнительно для оценки границ применимости моделей.

Параметры всех моделей определены методом наименьших квадратов с использованием функций *НАКЛОН* и *ОТРЕЗОК* в программе Microsoft Excel. Коэффициент детерминации R^2 рассчитан с помощью функции *КВПИРСОН*.

Поскольку каждая модель имеет определенную область применимости, потребовался обоснованный отбор экспериментальных точек для построения линейной регрессии.

Модель Адамса – Бохарта/Вольборска описывает начальный участок кривой прорыва и справедлива при условии $C(t)/C_0 \ll 1$. В литературе общепринятым критерием является ограничение $C(t)/C_0 \leq 0,15$ (не более 15 % от исходной концентрации). Линеаризованная модель предполагает линейную зависимость $\ln(C(t)/C_0)$ от t . В соответствии с этим для получения уравнения регрессии отбирались точки, удовлетворяющие условию $0,001 \leq C(t)/C_0 \leq 0,15$ при $t > 0$. Это условие выполнялось для 17 точек при $C_0 = 50$ мг/л, 9 точек при $C_0 = 75$ мг/л, 8 точек при $C_0 = 100$ мг/л и 7 точек при $C_0 = 125$ мг/л.

Модель Томаса/Юна – Нельсона описывает полную S-образную кривую от 0 до 1. Линеаризованное уравнение модели предполагает линейную зависимость $\ln(C_0/C(t) - 1)$ от t . Функция $\ln(C_0/C(t) - 1)$ определена при $0 < C(t)/C_0 < 1$. Для обеспечения устойчивости регрессии исключались значения с экстремально малыми значениями $C(t)/C_0$, а также точки, в которых $C(t)/C_0 \geq 0,95$. Критерием отбора были значения, удовлетворяющие условию: $0,05 \leq C(t)/C_0 \leq 0,95$. Этому условию удовлетворяли 3 точки при $C_0 = 50$ мг/л, 9 точек при $C_0 = 75$ мг/л, 10 точек при $C_0 = 100$ мг/л и 12 точек при $C_0 = 125$ мг/л.

Модель Яна предназначена для описания участка активного прорыва и предполагает линейную зависимость $\ln(C(t)/(C_0 - C(t)))$ от $\ln(t)$. Функция $\ln(t)$ определена при $t > 0$, а $\ln(C(t)/(C_0 - C(t)))$ определена при $0 < C(t)/C_0 < 1$. Для получения уравнения регрессии отбирались значения, удовлетворяющие условию $0,05 \leq C(t)/C_0 \leq 0,95$, что соответствовало зоне быстрого изменения концентрации на выходе из колонки и обеспечивало максимальную чувствительность a_Y к асимметрии кривой. Этому условию удовлетворяли 3 точки при $C_0 = 50$ мг/л, 9 точек при $C_0 = 75$ мг/л, 10 точек при $C_0 = 100$ мг/л и 12 точек при $C_0 = 125$ мг/л.

Ниже представлены результаты моделирования по вышеперечисленным моделям.

Параметры модели Адамса – Бохарта/Вольборска определялись по линейной регрессии зависимости $\ln(C(t)/C_0)$ от t для начального участка выходной кривой. Результаты расчета представлены в таблице 19.

Таблица 19

Параметры модели Адамса – Бохарта / Вольборска для сорбции ионов Cu^{2+} на АУ-1 ($Q = 0,40$ мл/мин, $H = 4,5$ см)

Параметр	50 мг/л	75 мг/л	100 мг/л	125 мг/л
$K_{AB} \cdot C_0$ (наклон)	0,00949	0,03318	0,03265	0,03204
$-K_{AB}N_0 \frac{Z}{U}$ (отрезок)	-5,337	-7,049	-6,149	-5,167
K_{AB} , мл/(мин·мг)	$1,95 \cdot 10^{-4}$	$4,45 \cdot 10^{-4}$	$3,37 \cdot 10^{-4}$	$2,55 \cdot 10^{-4}$
N_0 , мг/мл	12385	7177	8270	9172
β_a , мин ⁻¹	2,417	3,193	2,785	2,340
R^2	0,531	0,839	0,849	0,807
n точек	17	9	8	7

Как видно из представленных данных, кинетическая константа K_{AB} для кривых сорбции ионов меди с исходной концентрацией 50 мг/л имеет наименьшее значение ($1,95 \cdot 10^{-4}$), что указывает на медленный массоперенос при относительно низкой концентрации, когда движущая сила сорбции невелика. С увеличением исходной концентрации меди в растворе с 75 мг/л до 125 мг/л кинетическая константа K_{AB} и коэффициент внешнего массопереноса уменьшались, что свидетельствует о замедлении относительной скорости массопереноса при высоких концентрациях.

На рисунке 32 приведены выходные кривые сорбции меди на сорбенте АУ-1, полученные в результате обработки с применением моделей Адамса – Бохарта и Вольборкса.

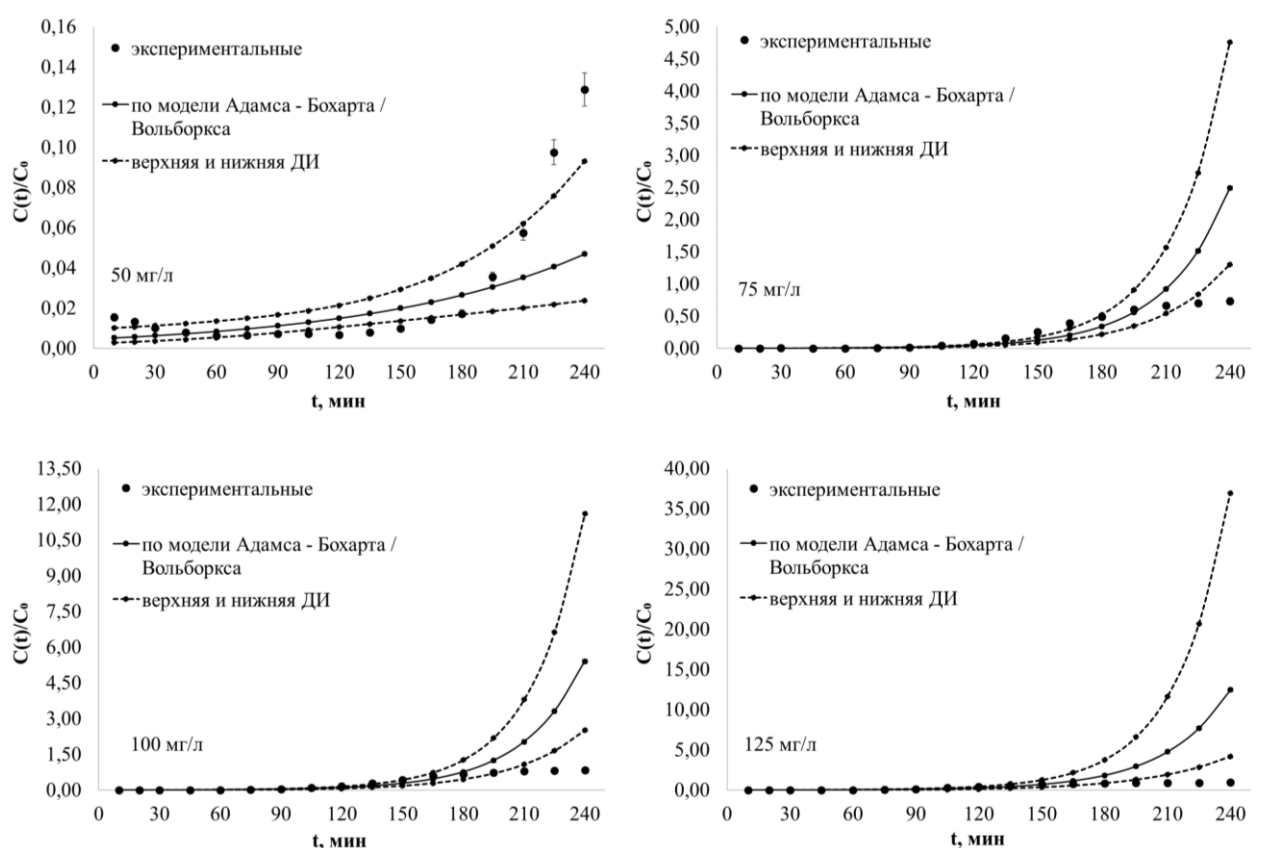


Рисунок 32. Экспериментальные и расчетные выходные кривые сорбции ионов меди на сорбенте АУ-1, полученные на основе моделей Адамса – Бохарта и Вольборкса

Коэффициент детерминации R^2 составил 0,531–0,849. Наиболее низкое значение $R^2 = 0,531$ было получено при описании кривых сорбции ионов меди с исходной концентрацией $C_0 = 50$ мг/л. Для растворов с концентрацией от 75 мг/л

до 125 мг/л значения коэффициента детерминации R^2 составили 0,807–0,849, что свидетельствует об удовлетворительном описании начального участка выходной кривой сорбции меди. Сделан вывод, что модели Адамса – Бохарта и Вольборска удовлетворительно описывают лишь начальный участок кривых при концентрациях 75–125 мг/л и неприменимы для описания всей кривой.

Параметры моделей Томаса и Юна – Нельсона определены по линейной регрессии зависимости $\ln(C_0/C(t) - 1)$ от t (модель Томаса) и $\ln(C(t)/(C_0 - C(t)))$ от t (модель Юна – Нельсона) (таблица 20).

Таблица 20

**Параметры модели Томаса / Юна – Нельсона
для сорбции ионов Cu^{2+} на АУ-1 ($Q = 0,40$ мл/мин, $H = 4,5$ см)**

Параметр	50 мг/л	75 мг/л	100 мг/л	125 мг/л
$-K_{Th} \cdot C_0$ (наклон)	-0,02951	-0,02898	-0,02873	-0,03268
$\frac{K_{Th} \cdot q_0 \cdot m}{Q}$ (отрезок)	8,952	5,519	4,773	4,394
K_{Th} , л/(мг · мин)	$6,07 \cdot 10^{-4}$	$3,89 \cdot 10^{-4}$	$2,96 \cdot 10^{-4}$	$2,60 \cdot 10^{-4}$
K_{YN} , мин ⁻¹	0,0295	0,0290	0,0287	0,0327
τ , мин	303,3	190,4	166,1	134,5
q_0 , мг/г	5,902	5,681	6,443	6,756
R^2	0,972	0,945	0,953	0,965
n точек	3	9	10	12

Установлено, что с увеличением исходной концентрации ионов меди в растворе константа скорости Томаса K_{Th} уменьшается. Константа Юна – Нельсона K_{YN} , характеризующая скорость массопереноса, остается практически постоянной (0,0287–0,0327 мин⁻¹), что косвенно демонстрирует неизменность механизма сорбции в исследованном диапазоне концентраций. Постоянство K_{YN} согласуется с данными комплексного исследования сорбента АУ-1, согласно которым механизм сорбции определяется преимущественно химическим взаимодействием ионов Cu^{2+} с функциональными группами поверхности ($-\text{COO}^-$, C=O), природа которых не зависит от концентрации сорбата в растворе.

Равновесная емкость q_0 увеличивается с увеличением исходной концентрации ионов меди от 5,681 мг/г до 6,756 мг/г, с увеличением исходной

концентрации от 75 мг/л до 125 мг/л, что согласуется с изотермой Ленгмюра, лежащей в основе модели Томаса. С увеличением исходной концентрации меди увеличивается движущая сила массопереноса и обеспечивается не только более полное заполнение активных центров на поверхности сорбента АУ-1, но и проникновение ионов меди в глубь пор, с вовлечением менее доступных сорбционных центров. Данный вывод согласуется с морфологическими данными СЭМ-исследования: раскрытая макропористая структура АУ-1, освобожденная от дисперсных загрязнений минерального и металлического происхождения в ходе кислотно-щелочной обработки, обеспечивает систему транспортных каналов для диффузии ионов Cu^{2+} к внутренним сорбционным центрам. Вместе с тем относительно невысокая удельная площадь поверхности АУ-1 ($50 \text{ м}^2/\text{г}$) ограничивает общее количество доступных активных центров, что объясняет умеренные значения равновесной емкости q_0 .

Значения коэффициента регрессии R^2 составили 0,945–0,972, что свидетельствует об удовлетворительном согласовании полученных экспериментальных данных с расчетными по моделям Томаса / Юна – Нельсона (рис. 33).

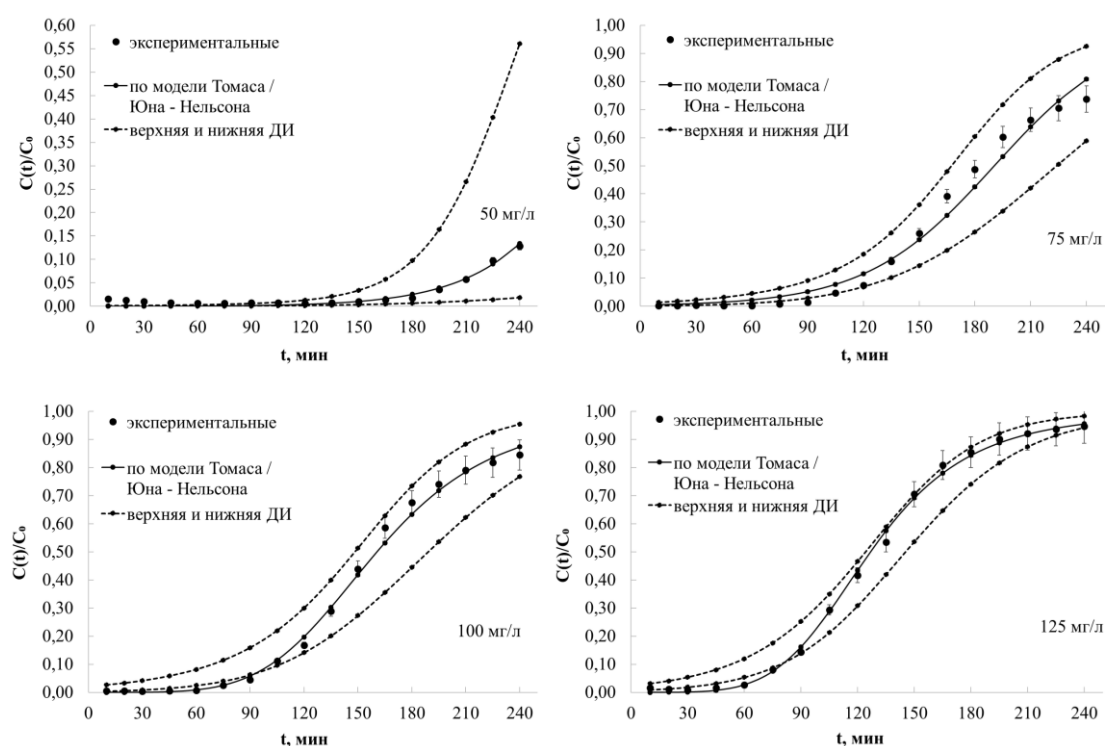


Рисунок 33. Выходные кривые сорбции ионов меди на сорбенте АУ -1, экспериментальные и расчетные (по моделям Томаса / Юна – Нельсона)

Анализ кривых показал, что расчетные кривые, обработанные с применением вышеуказанных моделей, отклоняются от экспериментальных точек на начальном и конечном участках кривых, что обусловлено предположением о симметричности S-образной кривой, заложенным в основу моделей. Поскольку экспериментальные кривые прорыва могут быть асимметричными, это приводит к отклонениям в области малых и больших $C(t)/C_0$. Данное ограничение может быть преодолено применением модели Яна, допускающей асимметрию кривой.

Обозначив $u = \left(\frac{C_0 Q t}{q_0 m}\right)^{a_Y}$ представим модель Яна в виде:

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{(1+u)} = \frac{u}{(1+u)} = \frac{1}{\left(1+\frac{1}{u}\right)} = \frac{1}{1+\left(\frac{q_0 m}{C_0 Q t}\right)^{a_Y}}, \quad (30)$$

где $\frac{q_0 m}{C_0 Q}$ не что иное, как τ – время, требуемое для 50%-ного выхода сорбата из колонки, определенное в модели Юна – Нельсона.

После подстановки τ получаем следующий вид модели Яна:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1+\left(\frac{\tau}{t}\right)^{a_Y}}. \quad (31)$$

После преобразования (31) вид модели:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = a_Y \cdot \ln(t) - a_Y \cdot \ln(\tau). \quad (32)$$

Параметры модели Яна определялись по линейной регрессии зависимости $\ln(C(t)/(C_0 - C(t)))$ от $\ln(t)$ по 3–12 точкам. Результаты представлены в таблице 21.

Таблица 21

Параметры модели Яна для описания кривой сорбции ионов Cu^{2+} на АУ-1 ($Q = 0,40$ мл/мин, $H = 4,5$ см)

Параметр	50 мг/л	75 мг/л	100 мг/л	125 мг/л
a_Y (наклон)	6,649	5,140	4,815	4,801
$a_Y \cdot \ln(\tau)$ (отрезок)	-38,315	-26,870	-24,457	-23,250
τ , мин	318,1	186,3	160,7	126,8
q_0 , мг/г	6,189	5,559	6,231	6,370
R^2	0,978	0,980	0,986	0,995
n точек	3	9	10	12

Параметр a_Y характеризует крутизну и асимметрию S-образной кривой прорыва. При 50 мг/л a_Y имеет наибольшее значение, что указывает на резкий прорыв в конце эксперимента. С увеличением исходной концентрации ионов меди параметр a_Y уменьшался, что свидетельствует о формировании более пологих кривых прорыва при высоких концентрациях. Снижение a_Y с ростом исходной концентрации ионов меди может быть обусловлено увеличением массовой нагрузки на сорбент и расширением зоны массопередачи. Расширение зоны массопередачи при высоких концентрациях может быть связано с тем, что при увеличении массовой нагрузки ионы Cu^{2+} вынуждены проникать в более глубокие и менее доступные поры, что замедляет внутридиффузионный массоперенос. Данное поведение согласуется с пористой структурой АУ-1: развитые макропоры обеспечивают быстрый начальный массоперенос, тогда как дальнейшее заполнение ограниченного количества мезо- и микропор (удельная площадь поверхности 50 м²/г) определяет постепенное замедление процесса.

Во всем исследованном интервале концентраций значения a_Y больше 1, это подтверждает, что полученные экспериментальные кривые асимметричны относительно точки полупрорыва. Это показывает преимущества модели Яна при описании экспериментальных данных.

Время полупрорыва τ закономерно уменьшалось с ростом концентрации: от 318,1 мин при 50 мг/л до 126,8 мин при 125 мг/л. Значения τ , полученные с помощью модели Яна, согласуются с оценками модели Томаса/Юна – Нельсона (303,3 и 134,5 мин соответственно), что подтверждает физическую согласованность результатов.

Величина равновесной емкости q_0 увеличивалась с ростом исходной концентрации ионов меди в растворе и составила от 5,559 мг/г до 6,370 мг/г, что согласуется с результатами расчетов по модели Томаса/Юна – Нельсона.

На рисунке 34 приведены экспериментальные и расчетные выходные кривые сорбции меди, полученные с применением модели Яна.

Таким образом, аппроксимация полученных экспериментальных кривых с помощью модели Яна показала наилучшие значения коэффициента

детерминации R^2 (0,978–0,995) по сравнению со всеми исследованными моделями (таблица 22). Преимуществом модели Яна является использование дополнительного параметра a_Y , позволяющего учесть асимметрию кривой прорыва. На основании проведенного анализа модель Яна выбрана в качестве модели-основы для построения обобщающей прогнозной модели сорбции ионов Cu^{2+} на сорбенте АУ-1 в диапазоне концентраций 50–125 мг/л.

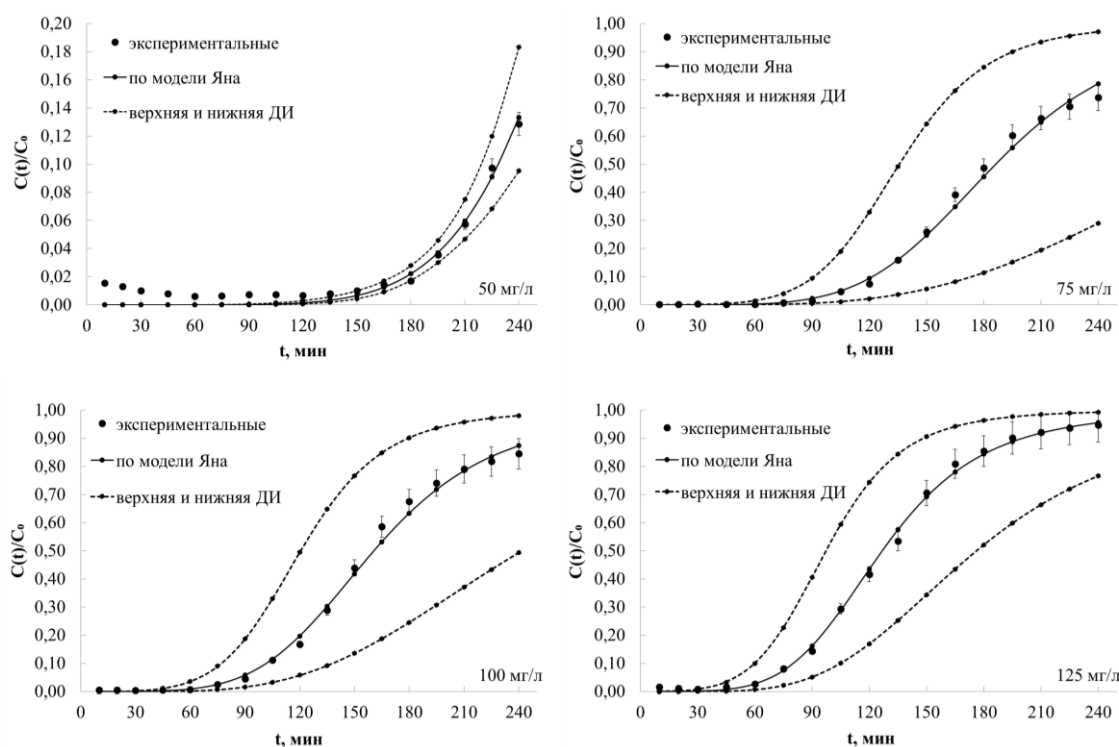


Рисунок 34. Экспериментальные и расчетные (по модели Яна) выходные кривые сорбции меди на сорбенте АУ-1

Таблица 22

Коэффициенты детерминации R^2 , полученные при расчетах по различным моделям

Модель	50 мг/л	75 мг/л	100 мг/л	125 мг/л
Адамса – Бохарта/Вольборска	0,531	0,839	0,849	0,807
Томаса/Юна – Нельсона	0,972*	0,945	0,953	0,965
Яна	0,978*	0,980	0,986	0,995

* – регрессия по 3 точкам; высокое R^2 обусловлено малой выборкой.

4.1.3. Прогнозная модель сорбции ионов меди на сорбенте АУ-1

Для практического применения модели Яна необходимо выразить параметры τ и a_Y в виде непрерывных функций от начальной концентрации C_0 .

Это позволит прогнозировать выходные кривые при любой концентрации в диапазоне 50–125 мг/л без проведения дополнительных экспериментов.

Значения параметра τ , определенные моделью Яна для концентраций 50–125 мг/л, аппроксимировались степенной, логарифмической и линейной функциями. Аппроксимация проводилась в программе Microsoft Excel с использованием функции «линия тренда». Коэффициент R^2 рассчитывался в Excel автоматически. В таблице 23 представлены результаты аппроксимации.

Таблица 23

Аппроксимация зависимости τ от C_0 (АУ-1)

Тип зависимости	Уравнение	R^2
Степенная	$\tau = 12344 \cdot C_0^{-0,953}$	0,978
Логарифмическая	$\tau = -199,9 \cdot \ln(C_0) + 1077,6$	0,934
Линейная	$\tau = -2,3593 \cdot C_0 + 401,94$	0,851

Расчеты показали, что степенная зависимость обеспечивает наилучшее описание экспериментальных данных, поэтому была принята в качестве основной для описания зависимости времени прорыва τ от исходной C_0 .

$$\tau = 12344 \cdot C_0^{-0,953}. \quad (33)$$

Показатель степени близок к -1 , что указывает на обратно пропорциональную зависимость τ от C_0 , что физически обосновано, так как с увеличением входной концентрации ионов меди ускоряется заполнение сорбционных центров и наступает более ранний прорыв.

Сравнение экспериментальных и расчетных значений параметра τ показало, что среднее абсолютное отклонение составляет 4,4 %, максимальное – 8,8 % при 75 мг/л (таблица 24).

Таблица 24

Сравнение экспериментальных и модельных τ (АУ-1)

C_0 , мг/л	τ эксп, мин	τ модельн, мин	Отклонение, %
50	318,1	304,6	-4,3
75	186,3	202,7	+8,8
100	160,7	157,8	-1,8
125	126,8	123,3	-2,7

Результаты аппроксимации значений параметра a_Y с помощью различных функций представлены в таблице 25.

Таблица 25

Аппроксимация зависимости a_Y от C_0 (АУ-1)

Тип зависимости	Уравнение	R^2
Степенная	$a_Y = 25,13 \cdot C_0^{-0,354}$	0,861
Логарифмическая	$a_Y = -1,999 \cdot \ln(C_0) + 14,147$	0,846
Линейная	$a_Y = -0,0229 \cdot C_0 + 7,335$	0,730

Степенная зависимость также обеспечивала наилучшее описание зависимости a_Y от исходной концентрации ионов в растворе C_0 , с коэффициентом $R^2 = 0,861$ и была принята в качестве основной:

$$a_Y = 25,13 \cdot C_0^{-0,354}. \quad (34)$$

Из сравнения экспериментальных и расчетных значений a_Y видно, что среднее абсолютное отклонение составило 4,9 % (таблица 26).

Таблица 26

Сравнение экспериментальных и расчетных a_Y (АУ-1)

C_0 , мг/л	a_Y эксп	a_Y модельн	Отклонение, %
50	6,649	6,353	-4,5
75	5,14	5,461	+6,2
100	4,815	4,977	+3,4
125	4,801	4,541	-5,4

С учетом зависимостей (33) и (34) была получена обобщающая прогнозная модель сорбции ионов Cu^{2+} на сорбенте АУ-1:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{12344 \cdot C_0^{-0,953}}{t} \right)^{25,13 \cdot C_0^{-0,354}}}. \quad (35)$$

В показателе степени величина $a_Y = 25,13 \cdot C_0^{-0,354}$ убывает с ростом C_0 , что отражает установленную закономерность: при низких концентрациях кривая прорыва круче (больше a_Y), при высоких – положе.

Для оценки точности уравнения 35 рассчитанные значения $C(t)/C_0$ сравнивались с экспериментальными данными (таблица 10, приложение 2).

На рисунке 35 представлены выходные кривые, полученные по результатам применения обобщающей модели.

Анализ полученных данных показал, что в целом модель корректно воспроизводит общий вид кривой, медленный начальный рост с последующим ускорением.

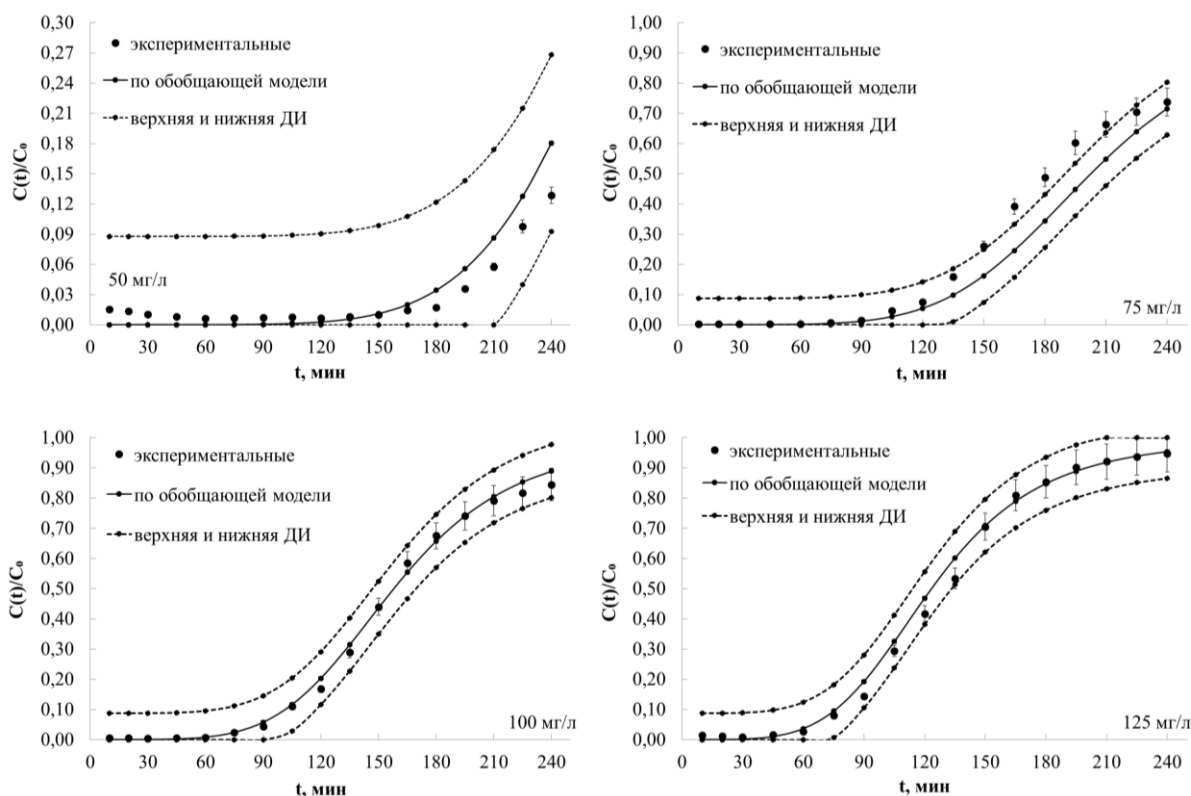


Рисунок 35. Экспериментальные и расчетные (по обобщающей модели) выходные кривые сорбции ионов меди на сорбенте АУ-1

4.2. СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ СОРБЕНТОМ АУ-2 В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Результаты определения концентрации ионов Cu^{2+} на выходе из колонки с сорбентом АУ-2 при начальных концентрациях 5,0; 10; 25; 50; 75; 100 и 125 мг/л представлены на рисунке 36 и в таблице 1 приложения 3. Анализ полученных данных показал, что для сорбента АУ-2 также характерны два различных режима работы сорбционной колонки.

1. *Режим полного поглощения* в растворах с исходной концентрацией ионов меди в растворе от 5 мг/л до 25 мг/л, когда S – образная выходная кривая сорбции за 240 мин эксперимента не формируется.

2. *Режим прорыва* в растворах с исходной концентрацией ионов меди в растворе от 50 мг/л до 125 мг/л, когда формируются классические S – образные кривые прорыва.

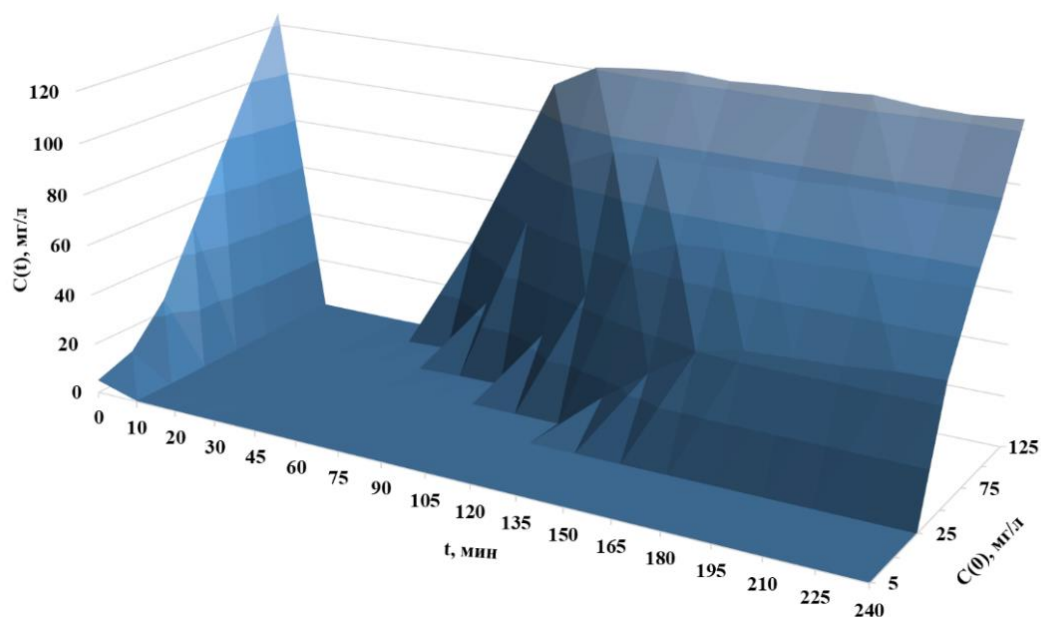


Рисунок 36. Концентрация ионов Cu^{2+} на выходе из колонки ($C(t)$) после сорбции на АУ-2

Для сравнительного анализа кинетики сорбции меди при различных исходных концентрациях данные пересчитаны в относительные концентрации $C(t)/C_0$ (таблица 2, приложение 3). На рисунке 37 и 38 представлены выходные кривые сорбции для всех исследованных начальных концентраций.

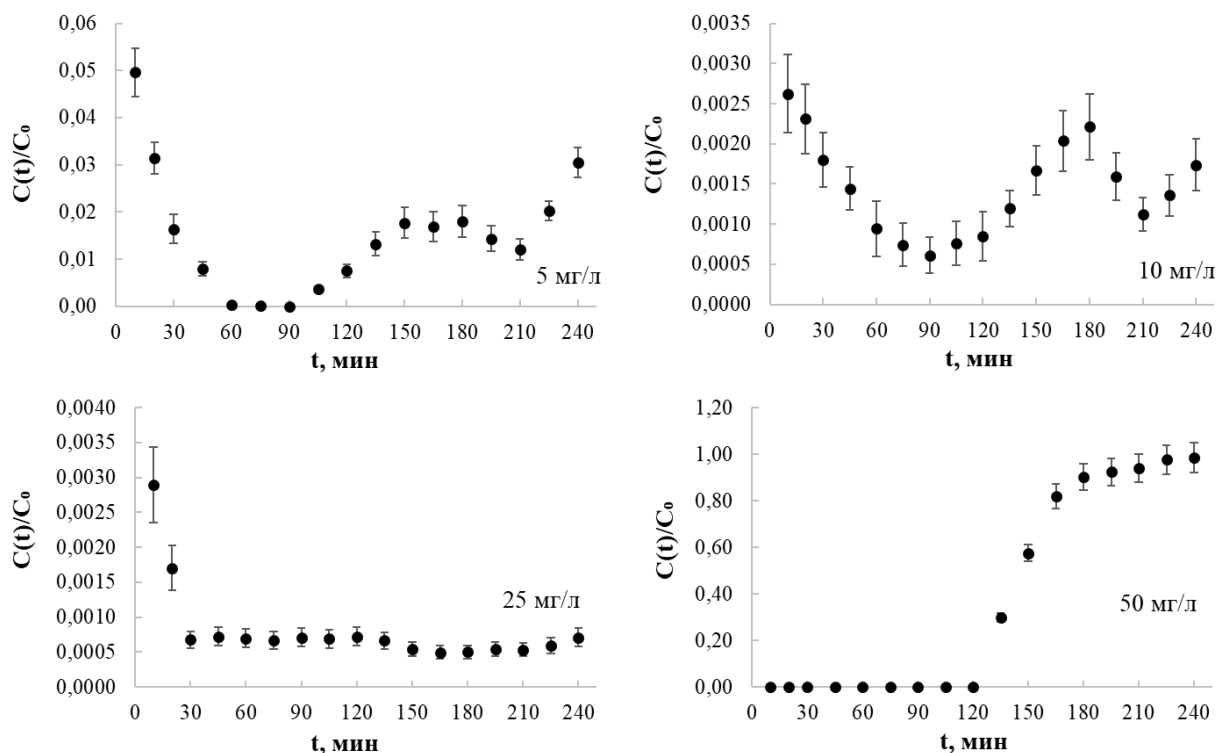


Рисунок 37. Выходная кривая сорбции ионов меди на сорбенте АУ-2 при исходных концентрациях в растворе 5; 10; 25 и 50 мг/л

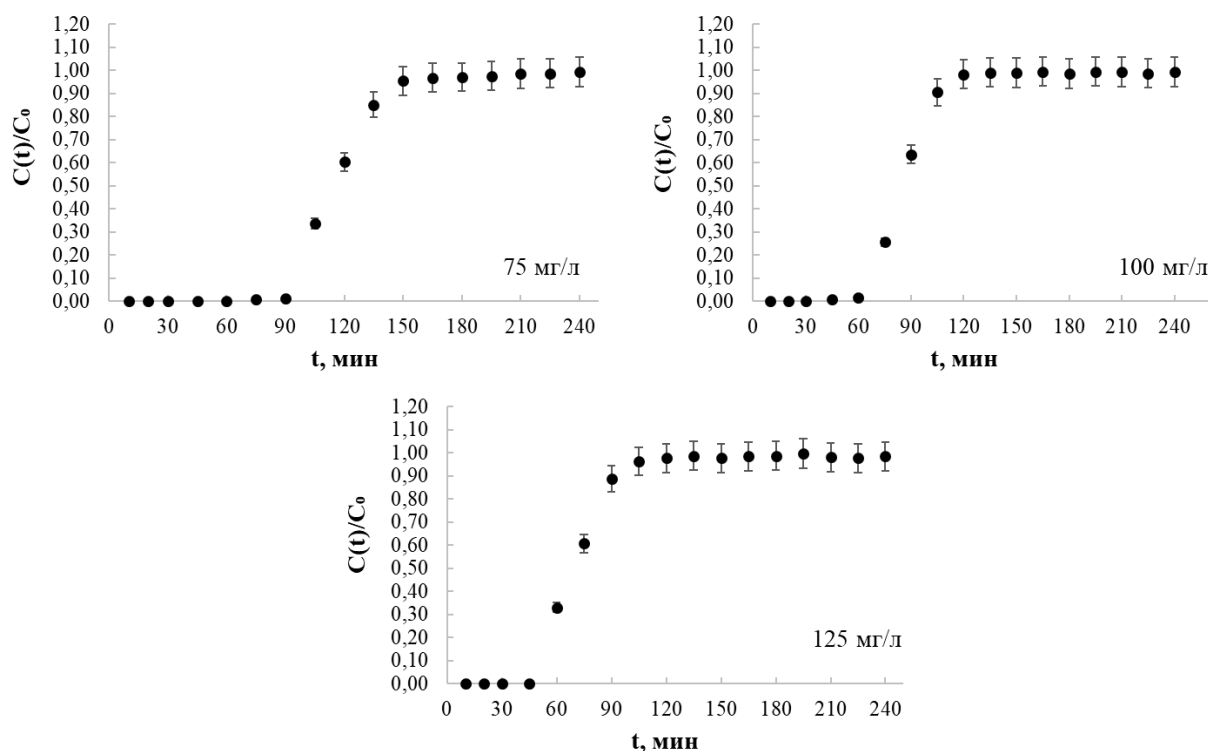


Рисунок 38. Выходная кривая сорбции ионов меди на сорбенте АУ-2 при исходных концентрациях в растворе: 75; 100 и 125 мг/л

Характерной особенностью сорбента АУ-2 является более резкий переход от режима полного поглощения к насыщению по сравнению с сорбентом АУ-1. Кривые прорыва в области исходных концентраций ионов меди в растворе от 50 мг/л до 125 мг/л имеют более крутой S-образный профиль, свидетельствующий об узкой зоне массопередачи и высокой скорости сорбции. Формирование узкой ЗМП и крутого фронта прорыва на АУ-2 обусловлено совокупностью факторов: меньшим размером частиц фракции 0,1–0,5 мм, обеспечивающим короткий диффузионный путь внутри частицы, а также более развитой системой мезо- и микропор, способствующей эффективному транспорту ионов Cu^{2+} к активным центрам.

Эффективность сорбции меди на сорбенте АУ-2 в режимах полного поглощения и прорыва приведена в таблице 3 (приложение 3) и на рисунке 39.

Установлено, что в растворах с исходной концентрацией ионов меди 5–25 мг/л эффективность очистки достигает 99,8–100,0 %, обеспечивая остаточную концентрацию Cu^{2+} в растворе ниже ПДК для хозяйственно-питьевого водоснабжения (1,0 мг/л). Эффективность очистки сохраняется на

протяжении всего эксперимента, что свидетельствует о значительном запасе сорбционной емкости. Достижение практически 100%-ной эффективности извлечения ионов Cu^{2+} при низких концентрациях обусловлено сочетанием развитой пористой структуры, обеспечивающей физическую адсорбцию, и термически стабильных функциональных групп (карбонильных, лактонных, фенольных), обеспечивающих комплексообразование с ионами меди.

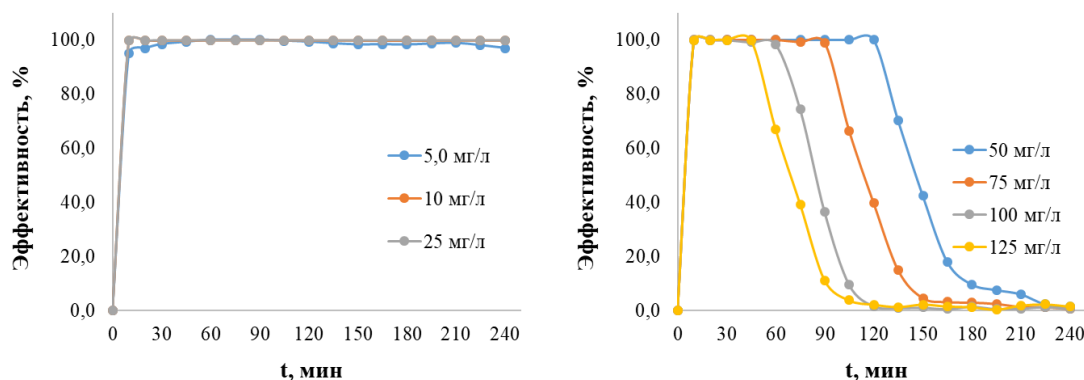


Рисунок 39. Эффективность сорбции ионов меди на сорбенте АУ-2 в режимах полного поглощения и прорыва

В растворах с исходной концентрацией ионов меди 50–100 мг/л начальная эффективность около 99 % сохраняется в течении 45–150 минут, в зависимости от концентрации. После наступления прорыва эффективность резко снижается, что свидетельствует о практически полном исчерпании сорбционной емкости колонки. Полученные результаты свидетельствуют, что использование сорбента АУ-2 перспективно в растворах с исходной концентрацией ионов меди до 25 мг/л. В этом случае в течение продолжительного времени обеспечивается эффективная очистка с остаточной концентрацией меди ниже нормативных требований.

Более глубокая очистка при низких концентрациях по сравнению с АУ-1 объясняется вдвое большей удельной площадью поверхности АУ-2 ($110 \text{ м}^2/\text{г}$), обеспечивающей значительный вклад физической адсорбции в дополнение к химическому взаимодействию на функциональных группах поверхности. Вместе с тем меньшее количество и разнообразие кислородсодержащих функциональных групп на поверхности АУ-2, по сравнению с АУ-1, ограничивает общую сорбционную емкость сорбента.

4.2.1. Влияние исходной концентрации, скорости потока, диаметра колонки и высоты слоя сорбента АУ-2 на эффективность сорбции меди

Для оценки влияния параметров колоночного процесса на динамику сорбции ионов меди сорбентом АУ-2 были проведены эксперименты: с варьированием начальной концентрации раствора меди (при постоянных Q и H); скорости потока (при постоянных C_0 и H) и высоты слоя сорбента (при постоянных C_0 и Q).

Влияние начальной концентрации. Эксперименты проводились при начальных концентрациях ионов Cu^{2+} в растворе 5, 10, 25, 50, 75, 100 и 125 мг/л при постоянной скорости потока $Q = 0,40$ мл/мин и высоте слоя сорбента $H = 4,5$ см. Результаты определения относительной концентрации $C(t)/C_0$ и эффективности извлечения меди сорбентом АУ-2 в данных условиях представлены на рисунках 36, 37 и 38 (таблицы 2 и 3 в приложении 3).

Установлено, что с увеличением начальной концентрации ионов меди в растворе с 5 мг/л до 125 мг/л сокращается время начала прорыва. При сорбции растворов с исходными концентрациями 5–25 мг/л прорыв за время эксперимента не наступал. При сорбции растворов Cu^{2+} с концентрациями 50–125 мг/л формировались классические S-образные выходные кривые сорбции с полным насыщением.

Характерной особенностью сорбента АУ-2 является малый промежуток времени до прорыва: переход от $C(t)/C_0 \approx 0$ к $C(t)/C_0 > 0,90$ при сорбции растворов с концентрацией ионов меди от 50 мг/л до 125 мг/л проходил за 30–60 мин. Это обусловлено меньшим размером частиц сорбента АУ-2, по сравнению с сорбентом АУ-1, и узкой ЗМП. Кроме того, несмотря на вдвое большую удельную площадь поверхности АУ-2, меньшее количество кислородсодержащих функциональных групп и отсутствие карбоксилатных групп $-\text{COO}^-$ обуславливают меньшую общую сорбционную емкость, что приводит к более быстрому исчерпанию активных центров.

Влияние скорости потока. Эксперименты проводились при скоростях потока: 0,40 мл/мин, 0,75 мл/мин и 1,35 мл/мин, постоянной высоте слоя

сорбента АУ-2, равной 4,5 см, начальной концентрации меди 50 мг/л. Результаты определения концентрации ионов Cu^{2+} на выходе из колонки и рассчитанные относительные концентрации $C(t)/C_0$ представлены в таблицах 4 и 5 (приложение 3). На рисунке 40 представлены кривые изменения $C(t)/C_0$ на выходе из колонки при различных скоростях потока.

Характерной особенностью сорбента АУ-2 является крутизна фронта прорыва при всех скоростях потока. Переход от $C(t)/C_0 < 0,01$ до $C(t)/C_0 > 0,90$ происходит за 30–45 мин при скорости 0,40 мл/мин и за 20–25 мин при скорости 1,35 мл/мин.

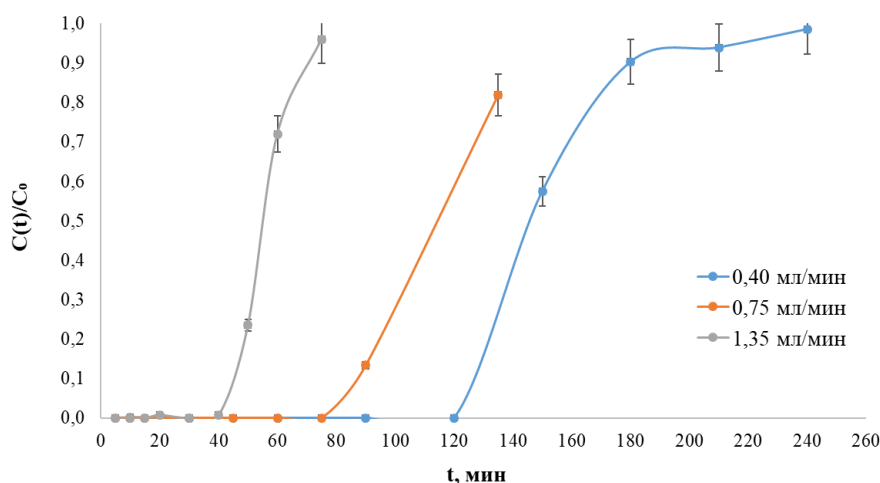


Рисунок 40. Кривые изменения $C(t)/C_0$ на выходе из колонки с сорбентом АУ-2 при различных скоростях потока

Увеличение скорости потока преимущественно сдвигает момент прорыва во времени, но незначительно влияет на крутизну S-образной кривой. Это свидетельствует о формировании узкой ЗМП с резким фронтом в мелкозернистом слое АУ-2. Сохранение крутизны фронта прорыва при изменении скорости потока указывает на то, что лимитирующим фактором является не внешний массоперенос, а химическое взаимодействие ионов Cu^{2+} с функциональными группами поверхности АУ-2 (карбонильными $\text{C}=\text{O}$, лактонными), количество которых ограничено по сравнению с АУ-1.

Результаты исследований эффективности извлечения меди сорбентом АУ-2 при разных скоростях потока представлены в таблице 6 (приложение 3) и на рисунке 41.

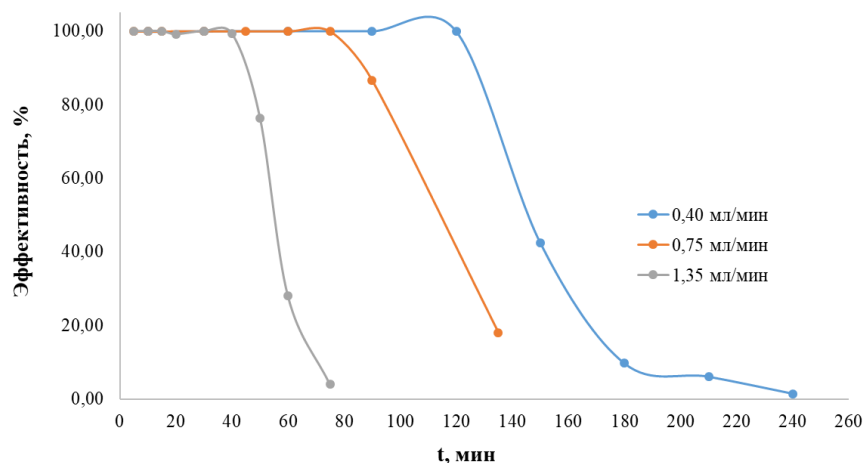


Рисунок 41. Эффективность очистки от ионов меди сорбентом АУ-2 при различных скоростях потока

Таким образом, увеличение скорости потока приводит к сокращению времени до начала прорыва. Это обусловлено двумя факторами: во-первых, при более высокой скорости увеличивается масса ионов Cu^{2+} , поступающих в единицу времени, что ускоряет истощение сорбционной емкости; во-вторых, сокращается время контакта раствора с сорбентом АУ-2, что снижает полноту использования сорбционной емкости.

Влияние высоты слоя сорбента на эффективность очистки от ионов меди исследовалось при высоте слоя АУ-2: 4,5 см, 3,5 см и 2,5 см, постоянной скорости потока $Q = 0,40$ мл/мин и начальной концентрации 50 мг/л. Результаты исследований представлены в таблицах 7 и 8 (приложение 3). На рисунке 42 представлены кривые $C(t)/C_0$ при различной высоте слоя сорбента АУ-2.

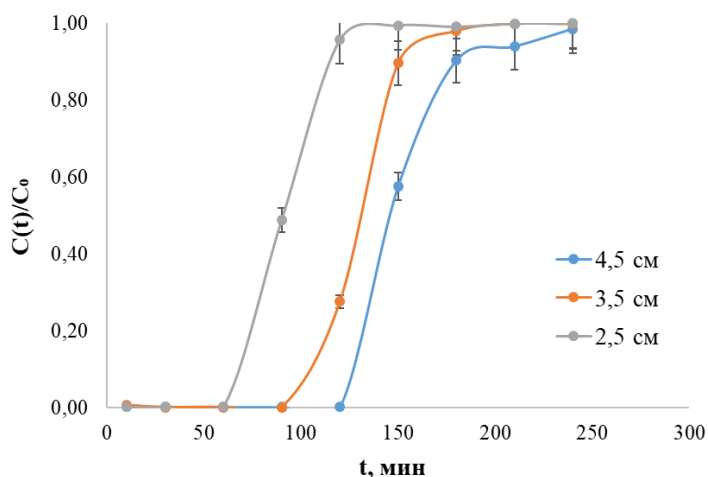


Рисунок 42. Кривые изменения $C(t)/C_0$ на выходе из колонки с сорбентом АУ-2 при различной высоте слоя

Анализ полученных данных показал: во всех трех сериях формируются S-образные кривые прорыва, смещенные во времени пропорционально высоте слоя сорбента в колонке. Переход от $C(t)/C_0 < 0,01$ до $C(t)/C_0 > 0,90$ происходит за 60–90 мин и не зависит от высоты загрузки. Постоянство крутизны фронта прорыва подтверждает, что высота ЗМП в мелкозернистом слое АУ-2 значительно меньше исследованных высот слоя загрузки сорбента, и уменьшение высоты слоя влияет лишь на время до прорыва, но не на характер массопереноса.

Эффективность извлечения меди при различной высоте слоя сорбента АУ-2 представлена в таблице 9 приложения 3 и на рисунке 43.

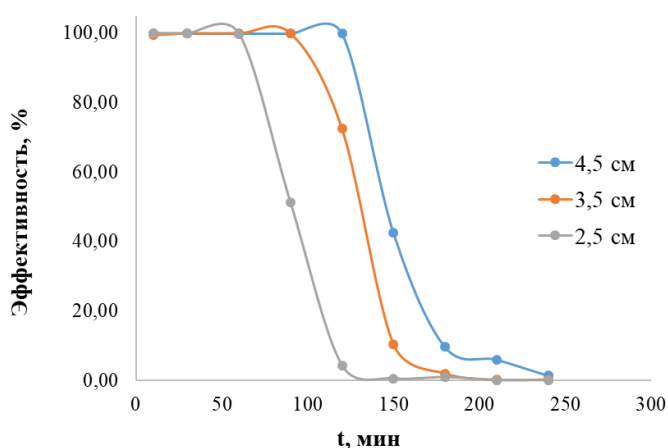


Рисунок 43. Эффективность очистки от ионов меди сорбентом АУ-2 при разной высоте слоя сорбента

Таким образом, начальная концентрация ионов меди в растворе, скорость потока и высота слоя сорбента АУ-2 оказывают существенное, но различное по механизму влияние на кинетику сорбции и эффективность очистки. Во всех исследованных условиях сорбционное поведение АУ-2 определяется сочетанием двух факторов: развитой пористой структурой ($110 \text{ м}^2/\text{г}$), обеспечивающей эффективный транспорт ионов Cu^{2+} к активным центрам и вклад физической адсорбции, и ограниченным количеством термически стабильных функциональных групп (карбонильных, лактонных, фенольных), обеспечивающих химическое связывание ионов. Первый фактор определяет высокую кинетику массопереноса и узкую ЗМП, второй – ограничивает общую сорбционную емкость.

Начальная концентрация определяет массовую нагрузку на сорбент в единицу времени ($Q \cdot C_0$). При увеличении концентрации от 5 до 125 мг/л при постоянных Q и H система переходит от режима полного поглощения к режиму быстрого прорыва. Граница этого перехода лежит в области 25–50 мг/л. Этот параметр внешний – задается составом поступающей среды.

Скорость потока определяет время контакта раствора с сорбентом. С увеличением скорости потока от 0,40 мл/мин до 1,35 мл/мин при постоянных C_0 и H время работы колонки с эффективностью более 99 % сокращается приблизительно со 120 мин до 30 мин. Увеличение скорости потока преимущественно сдвигает момент прорыва во времени, но незначительно влияет на крутизну фронта S-кривой, что свидетельствует о формировании узкой ЗМП в мелкозернистом слое.

Высота слоя сорбента определяет общую сорбционную емкость колонки. При уменьшении высоты от 4,5 см до 2,5 см время работы колонки с эффективностью более 99 % сокращается от 120 до 60 мин, т. е. пропорционально уменьшению массы сорбента. Это подтверждает, что ЗМП занимает малую долю общей высоты слоя сорбента.

Влияние всех трех исследованных параметров на значения $C(t)/C_0$ при сорбции меди на АУ-2 приведены в таблице 27.

Таблица 27

Значения $C(t)/C_0$ на сорбенте АУ-2, $t = 60$ мин

Варьируемый параметр	Значение	$C(t)/C_0$
C_0 , мг/л ($Q = 0,40$; $H = 4,5$)	5	0,00026
	10	0,00095
	25	0,00070
	50	0,00033
	75	0,00012
	100	0,01676
	125	0,33063
Q , мл/мин ($C_0 = 50$; $H = 4,5$)	0,40	0,00033
	0,75	0,00028
	1,35	0,72016
H , см ($C_0 = 50$; $Q = 0,40$)	4,5	0,00033
	3,5	0,00020
	2,5	0,00210

Влияние диаметра колонки. Как и в случае сорбента АУ-1, для сорбента АУ-2 было проверено отсутствие пристеночных эффектов в колонке диаметром 8 мм. Выходные кривые сорбции ионов меди на сорбенте АУ-2 в колонках различного диаметра представлены на рисунке 44.

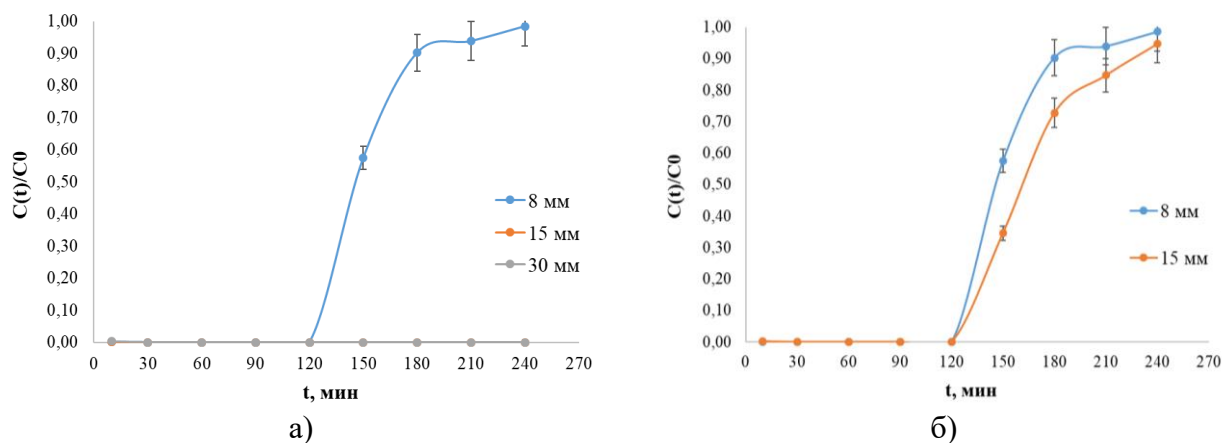


Рисунок 44. Выходные кривые сорбции ионов меди на сорбенте АУ-2 в колонках различного внутреннего диаметра:

а) 8 мм, $Q = 0,40$ мл/мин ($U = 0,796$ см/мин); 15 мм, $Q = 0,40$ мл/мин ($U = 0,226$ см/мин); 30 мм, $Q = 0,40$ мл/мин ($U = 0,057$ см/мин); б) 8 мм, $Q = 0,40$ мл/мин ($U = 0,796$ см/мин); 15 мм, $Q = 1,40$ мл/мин ($U = 0,792$ см/мин)

При постоянной объемной скорости 0,40 мл/мин в колонке диаметром 8 мм (рисунок 44а) наблюдался резкий прорыв, тогда как в колонках диаметром 15 и 30 мм (рисунок 44а) прорыв за 240 мин полностью отсутствовал ($C(t)/C_0 \leq 0,0004$).

При постоянной же линейной скорости (рисунок 44б) выходные кривые в колонках диаметром 8 мм (0,40 мл/мин) и диаметром 15 мм (1,40 мл/мин) совпадали как момент наступления прорыва, так и крутой S-образный характер выходной кривой. Незначительное расхождение в интервале 150–210 мин не носит систематического характера и объясняется погрешностями упаковки слоя и отбора проб.

Таким образом, при сохранении высоты слоя и линейной скорости потока динамика сорбции ионов меди на сорбенте АУ-2 не зависит от диаметра колонки, что подтверждает отсутствие пристеночных эффектов.

4.2.2. Моделирование выходных кривых сорбции ионов меди на АУ-2

Полученные экспериментальные выходные кривые обрабатывались моделями: Адамса – Бохарта, Томаса, Юна – Нельсона, Вольборска и Яна. Установлено, что модели Томаса, Юна – Нельсона и Яна неприменимы для описания выходных кривых сорбции ионов меди с начальной концентрацией от 5 мг/л до 25 мг/л на сорбенте АУ-2. Модель Адамса – Бохарта/Вольборска применима лишь к начальному участку кривой сорбции.

В связи с этим основной анализ проводится для исходных концентраций ионов меди 50–125 мг/л, где формируются S-образные кривые, с учетом ограничений, обусловленных малым числом точек.

Результаты моделирования выходных кривых сорбции ионов меди на АУ-2 по модели Адамса – Бохарта/Вольборска представлены в таблице 28.

Таблица 28

Параметры модели Адамса – Бохарта / Вольборска для выходной кривой сорбции ионов Cu^{2+} на АУ-2 ($Q = 0,40$ мл/мин, $H = 4,5$ см)

Параметр	50 мг/л	75 мг/л	100 мг/л
$K_{AB} \cdot C_0$ (наклон)	–0,04388	0,01766	0,03981
$-K_{AB}N_0 \frac{Z}{U}$ (отрезок)	–6,019	–6,144	–6,478
K_{AB} , мл/(мин·мг)	$-9,02 \cdot 10^{-4}$	$2,37 \cdot 10^{-4}$	$4,11 \cdot 10^{-4}$
N_0 , мг/мл	–3 022	11 754	7 145
β_a , мин ^{–1}	2,726	2,783	2,934
R^2	1,000*	1,000*	1,000*
n точек	2	2	2

На рисунке 45 приведены экспериментальные и расчетные (по модели Адамса – Бохарта/Вольборска) выходные кривые сорбции ионов меди.

Как видно из представленных на рисунке 45 зависимостей, модели Адамса – Бохарта/Вольборска неприменимы к описанию экспериментальных выходных кривых сорбции ионов меди на сорбенте АУ-2.

Параметры моделей Томаса и Юна – Нельсона для выходных кривых сорбции ионов Cu^{2+} на АУ-2 представлены в таблице 29. Значения коэффициента регрессии R^2 составили 0,913–1,000.

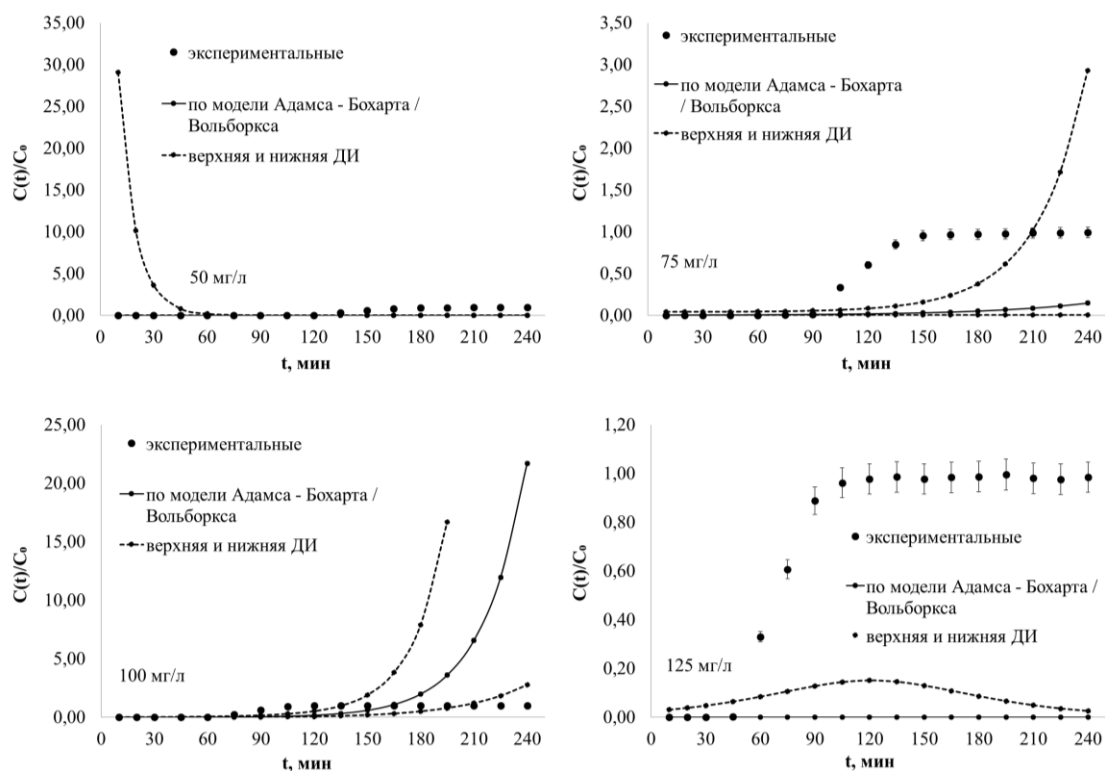


Рисунок 45. Экспериментальные и расчетные (по модели Адамса – Бохарта/Вольборкса) кривые сорбции ионов меди на сорбенте АУ- 2

Таблица 29

**Параметры модели Томаса / Юна – Нельсона
для сорбции ионов Cu^{2+} на АУ-2 ($Q = 0,40$ мл/мин, $H = 4,5$ см)**

Параметр	50 мг/л	75 мг/л	100 мг/л	125 мг/л
$-K_{Th} \cdot C_0$ (наклон)	-0,04804	-0,08074	-0,11042	-0,09258
$\frac{K_{Th} \cdot q_0 \cdot m}{Q}$ (отрезок)	6,884	9,198	9,359	6,343
K_{Th} , л/(мг · мин)	$9,88 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$7,37 \cdot 10^{-4}$
K_{YN} , мин ⁻¹	0,04804	0,08074	0,11042	0,09258
τ , мин	143,3	113,9	84,8	68,5
q_0 , мг/г	2,788	3,399	3,287	3,442
R^2	0,913	0,997	1,000	0,989
n точек	6	3	3	3

На рисунке 46 приведены экспериментальные и расчетные выходные кривые сорбции ионов меди на сорбенте АУ-2, полученные на основе модели Томаса/Юна – Нельсона.

Все они имеют характерную S-образную форму. Анализ зависимостей на рисунке 46 показывает: модель Томаса/Юна – Нельсона наиболее адекватно описывает процесс сорбции ионов меди на сорбенте АУ-2 при исходных концентрациях от 75 мг/л до 125 мг/л, где экспериментальные кривые прорыва имеют симметричную S-образную форму.

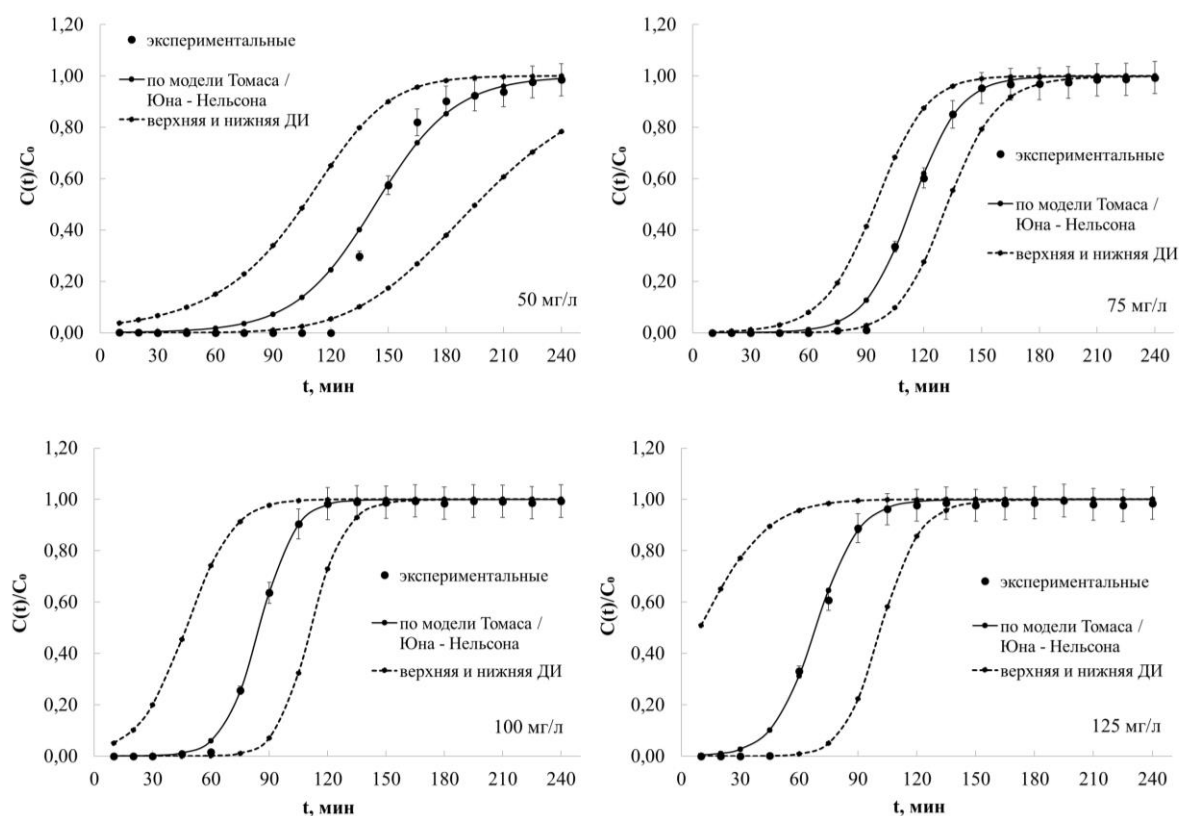


Рисунок 46. Экспериментальные и расчетные (по модели Томаса / Юна – Нельсона) выходные кривые сорбции ионов меди на сорбенте АУ-2

Результаты расчетов параметров модели Яна для выходных кривых сорбции ионов меди на сорбенте АУ-2 представлены в таблице 30.

Таблица 30

Параметры модели Яна для сорбции ионов Cu^{2+} на АУ-2
($Q = 0,40$ мл/мин, $H = 4,5$ см)

Параметр	50 мг/л	75 мг/л	100 мг/л	125 мг/л
a_Y (наклон)	8,304	9,607	9,817	6,786
$a_Y \cdot \ln(\tau)$ (отрезок)	-41,274	-45,453	-43,505	-28,604
τ , мин	144,1	113,4	84,1	67,7
q_0 , мг/г	2,803	3,384	3,260	3,402
R^2	0,945	0,992	0,997	0,974
n точек	6	3	3	3

На рисунке 47 приведены экспериментальные и расчетные выходные кривые сорбции ионов меди на сорбенте АУ-2, полученные на основе модели Яна.

Значения коэффициента детерминации R^2 составили 0,945–0,997, что является лучшим показателем среди всех рассмотренных моделей при наибольшем числе точек ($C_0 = 50$ мг/л, $n = 6$) (таблица 31).

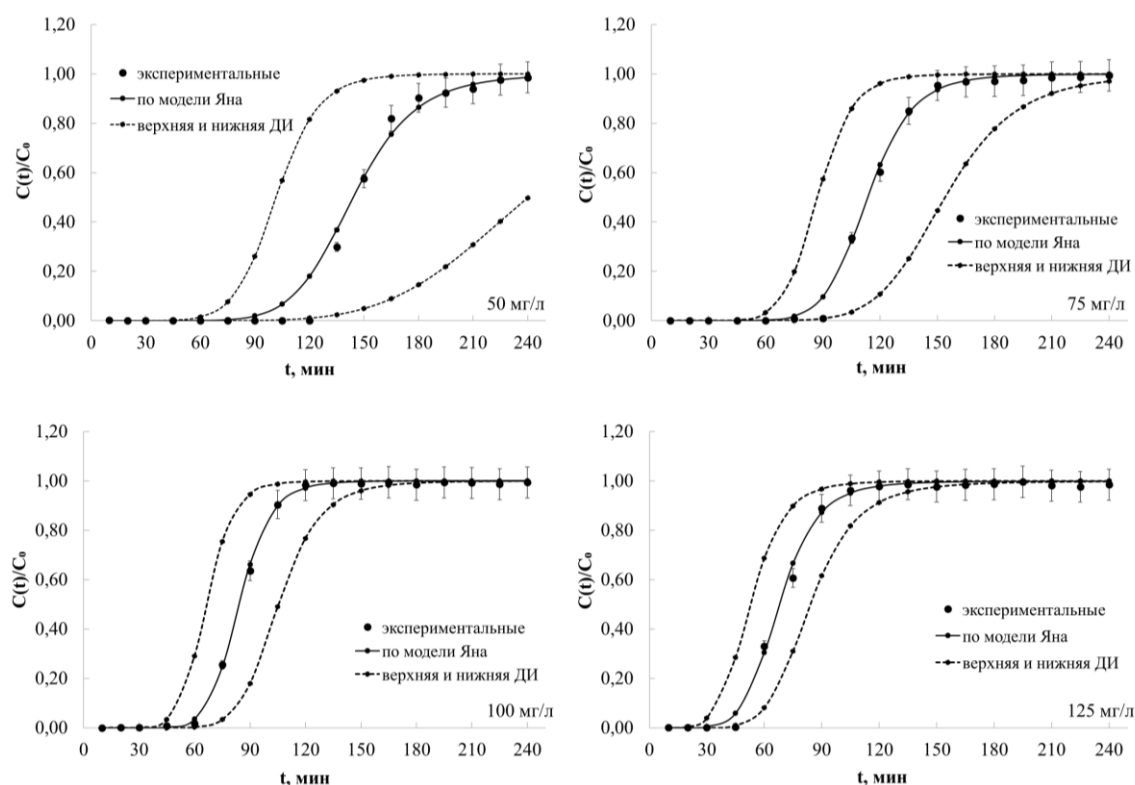


Рисунок 47. Экспериментальные и расчетные (по модели Яна) выходные кривые сорбции ионов меди на сорбенте АУ-2

Таблица 31

Коэффициентов детерминации R^2 для различных моделей

Модель	50 мг/л	75 мг/л	100 мг/л	125 мг/л
Адамса–Бохарта / Вольборска	1,000**	1,000**	1,000**	—
Томаса / Юна – Нельсона	0,913	0,997*	1,000*	0,989*
Яна	0,945	0,992*	0,997*	0,974*

* – регрессия по 3 точкам; высокое R^2 обусловлено малой выборкой. ** – $R^2 = 1,000$ при $n = 2$ является тривиальным (прямая всегда точно проходит через 2 точки).

Модели Томаса и Юна – Нельсона математически эквивалентны – они дают одну и ту же S-образную кривую и одинаковые значения R^2 . Различие моделей состоит в параметризации: модель Томаса оперирует константой K_{Th} и сорбционной емкостью q_0 , тогда как модель Юна – Нельсона – константой K_{YN} и временем 50%-го прорыва τ . Для построения обобщающей модели предпочтительна параметризация Юна – Нельсона, так как:

1) параметр τ имеет физический смысл (время полупрорыва), который может быть непосредственно определен с экспериментальной кривой и использован для независимой проверки адекватности модели;

2) параметр K_{YN} имеет размерность мин^{-1} и характеризует скорость прорыва, тогда как K_{Th} [$\text{л}/(\text{мг} \cdot \text{мин})$] содержит в размерности концентрацию, что создает неявную корреляцию при аппроксимации $K_{Th} = f(C_0)$;

3) при подстановке зависимостей $\tau(C_0)$ и $K_{YN}(C_0)$ в уравнение Юна – Нельсона получается формула, в которой τ определяет положение кривой прорыва на оси времени, а K_{YN} – крутизну фронта;

4) значения τ и q_0 , полученные из моделей Юна – Нельсона и Томаса, хорошо согласуются между собой, подтверждая физическую достоверность результатов.

Значения равновесной емкости q_0 для АУ-2 примерно вдвое ниже аналогичных значений для АУ-1, что согласуется с меньшим содержанием кислородсодержащих функциональных групп на поверхности АУ-2 и отсутствием карбоксилатных групп $-\text{COO}^-$, участвующих в ионном обмене. Вместе с тем более высокие значения K_{YN} для АУ-2, по сравнению с АУ-1, свидетельствуют о более быстрой кинетике массопереноса, что обусловлено развитой системой мезо- и микропор и меньшим размером частиц, обеспечивающими короткий диффузионный путь.

Таким образом, на основании проведенной оценки в качестве основы для создания обобщающей прогнозной модели сорбции Cu^{2+} на сорбенте АУ-2 в диапазоне концентраций 50–125 мг/л выбрана модель Юна – Нельсона.

4.2.3. Прогнозная модель сорбции ионов меди сорбентом АУ-2

Модель Юна – Нельсона для фиксированной начальной концентрации описывается уравнением:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(K_{YN} \cdot (\tau - t))}. \quad (36)$$

Для создания обобщающей прогнозной модели необходимо выразить K_{YN} и τ как непрерывные функции начальной концентрации C_0 . Это позволит прогнозировать выходные кривые сорбции при любой концентрации в диапазоне 50–125 мг/л.

Значения τ , определенные моделью Юна – Нельсона для концентраций 50–125 мг/л, аппроксимировались степенной, логарифмической и линейной функциями. Аппроксимация выполнялась в программе Microsoft Excel с использованием функции «линия тренда». Коэффициент детерминации R^2 рассчитан автоматически средствами Excel. В таблице 32 представлены результаты аппроксимации.

Таблица 32

Аппроксимация зависимости τ от C_0 (АУ-2)

Тип зависимости	Уравнение	R^2
Степенная	$\tau = 3228,6 \cdot C_0^{-0,793}$	0,9768
Логарифмическая	$\tau = -81,09 \cdot \ln(C_0) + 459,48$	0,9899
Линейная	$\tau = -0,9943 \cdot C_0 + 188,58$	0,9733

Логарифмическая зависимость обеспечивала наилучшее описание данных и принята в качестве основной:

$$\tau = -81,09 \cdot \ln(C_0) + 459,48. \quad (37)$$

Сравнение экспериментальных и модельных значений τ представлено в таблице 33.

Таблица 33

Сравнение экспериментальных и модельных τ (АУ-2)

C_0 , мг/л	τ эксп, мин	τ модельн, мин	Отклонение, %
50	143,3	144,5	+0,8
75	113,9	109,8	-3,6
100	84,8	88,5	+4,4
125	68,5	67,6	-1,4

Среднее абсолютное отклонение составило 2,6 %, максимальное – 4,4 % при 100 мг/л.

Значения K_{YN} аппроксимировались аналогичным образом. Результаты представлены в таблице 34.

Таблица 34

Зависимости K_{YN} от C_0 (АУ-2)

Тип зависимости	Уравнение	R^2
Степенная	$K_{YN} = 0,0026 \cdot C_0^{0,7764}$	0,7692
Логарифмическая	$K_{YN} = 0,0552 \cdot \ln(C_0) - 0,1602$	0,7242
Линейная	$K_{YN} = 0,0006 \cdot C_0 + 0,0288$	0,6082

Лучшая аппроксимация для K_{YN} получена степенной зависимостью:

$$K_{YN} = 0,0026 \cdot C_0^{0,7764}. \quad (38)$$

Сравнение экспериментальных и модельных значений K_{YN} представлено в таблице 35.

Таблица 35

Сравнение экспериментальных и модельных K_{YN} (АУ-2)

C_0 , мг/л	K_{YN} эксп	K_{YN} модель	Отклонение, %
50	0,04804	0,05306	+10,5
75	0,08074	0,07395	-8,4
100	0,11042	0,09065	-17,9
125	0,09258	0,11083	+19,7

На основе логарифмической (37), степенной (38) и зависимости (36) была получена прогнозная модель сорбции ионов меди на АУ-2:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(0,0026 \cdot C_0^{0,7764} \cdot (-81,09 \cdot \ln(C_0) + 459,48 - t))}. \quad (39)$$

Для оценки точности прогнозной модели (39) прогнозные значения $C(t)/C_0$ сравнивались с экспериментальными (таблица 10, приложение 3). На рисунке 48 представлены кривые прорыва, по обобщающей модели.

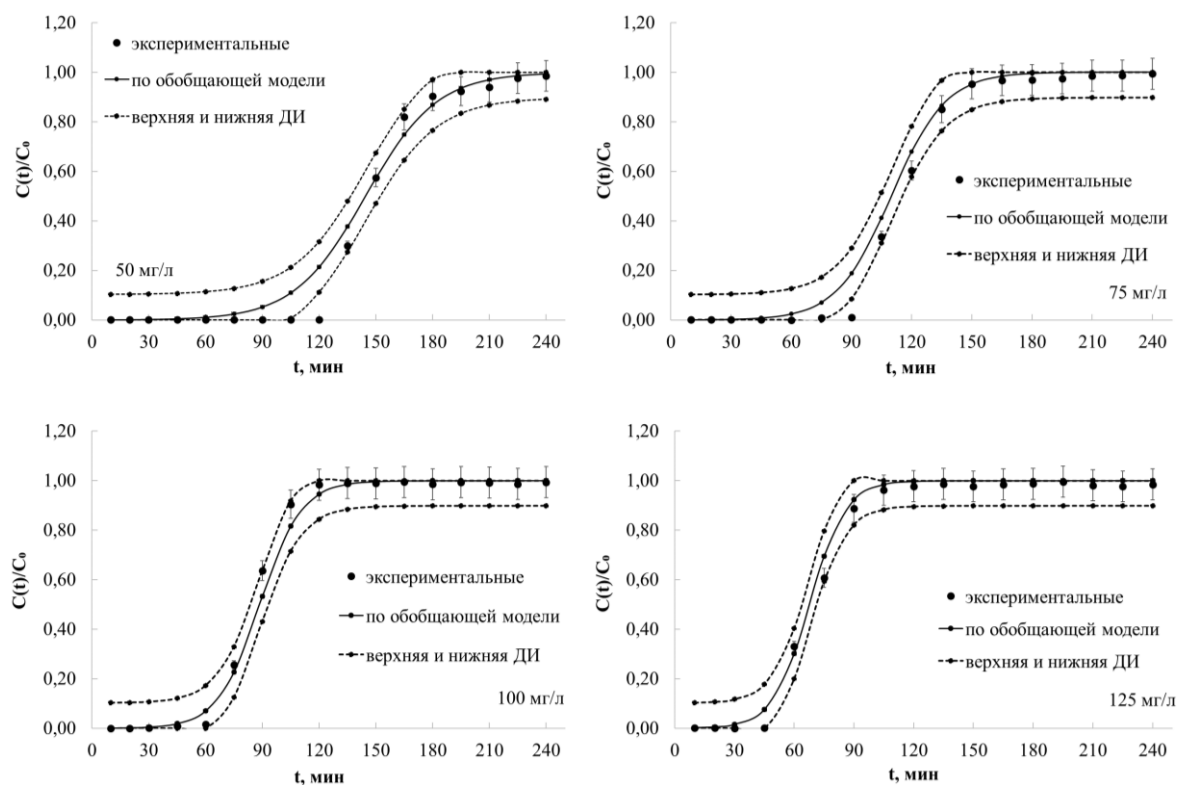


Рисунок 48. Экспериментальные и расчетные (по обобщающей модели) выходные кривые сорбции ионов меди на сорбенте АУ-2

Установлено высокое качество прогноза на основе обобщающей модели.

Среднее МАЕ по всем концентрациям составляет 0,030. Наилучшее согласие наблюдается при 100 мг/л и 125 мг/л ($MAE = 0,023$ и $0,024$), наибольшие отклонения – при 50 мг/л ($MAE = 0,039$).

4.3. ЭФФЕКТИВНОСТЬ И КИНЕТИКА СОРБЦИИ МЕДИ НА СОРБЕНТАХ АУ-1 И АУ-2 В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Сорбционные свойства сорбентов АУ-1 и АУ-2 сравнивались по: характеру выходных кривых сорбции, эффективности извлечения меди, параметрам математических моделей и качеству прогнозных моделей. Эксперименты проводились при скорости потока $Q = 0,40$ мл/мин, высоте сорбционного слоя $H = 4,5$ см, массе загруженного сорбента $m = 1,0$ г, объеме пропускаемого раствора 100 мл, водородном показателе 4 рН, температуре раствора ± 25 °С.

Сравнение выходных кривых сорбции и режимов работы колонки показало, что для обоих сорбентов характерны режим полного поглощения и режим прорыва, однако граница перехода между ними разная.

Для сорбента АУ-1 режим полного поглощения наблюдается при исходных концентрациях ионов меди в растворе 5–50 мг/л, а режим прорыва – при 75–125 мг/л. Для сорбента АУ-2 режим полного поглощения реализуется при исходных концентрациях 5–25 мг/л, а режим прорыва – при 50–125 мг/л. Таким образом, граница перехода между режимами для сорбента АУ-1 лежит в области исходных концентраций ионов меди 50–75 мг/л, а для сорбента АУ-2 – в области концентраций 25–50 мг/л.

Отличается и характер прорыва. Для сорбента АУ-1 кривые сорбции меди при исходной концентрации 75–125 мг/л имеют пологий S-образный профиль и переход от $C(t)/C_0 < 0,05$ до $C(t)/C_0 > 0,90$ занимает 90–120 мин. Для сорбента АУ-2 кривые сорбции меди при исходной концентрации 50–125 мг/л имеют значительно более крутой профиль и переход происходит за 30–60 мин. Это различие количественно подтверждается параметром a_Y модели Яна: для АУ-1

значения a_{γ} равны 4,801–6,649, тогда как для АУ-2 – 6,786–9,817. Более высокие значения a_{γ} для АУ-2 свидетельствуют о формировании более узкой зоны массопередачи (ЗМП) в мелкозернистом слое.

На сорбенте АУ-1 при исходных концентрациях ионов меди в растворе 75–125 мг/л значения $C(t)/C_0$ достигают 0,737–0,947 к 240-й минуте, т. е. полное насыщение не наступает. В тех же условиях на сорбенте АУ-2 эти значения достигают 0,985–0,994, что свидетельствует о полном исчерпании сорбционной емкости в исследованных условиях.

Сравнение эффективности извлечения ионов меди из раствора показало, что в режиме полного поглощения оба сорбента обеспечивают высокую эффективность очистки. При исходных концентрациях 5–25 мг/л эффективность АУ-1 в интервале 60–240 мин составляет 98,5–99,7 %, АУ-2 – до 100,0 %. При этом сорбент АУ-2 обеспечивает более глубокую очистку от ионов меди: остаточные значения $C(t)/C_0$ при 10 мг/л и 25 мг/л не превышают 0,002 и 0,001 соответственно, тогда как для АУ-1 при тех же концентрациях $C(t)/C_0$ достигает 0,004–0,015. В режиме прорыва различия проявляются в продолжительности работы колонки с высокой эффективностью. При концентрации 50 мг/л сорбент АУ-1 сохраняет эффективность очистки 98 % в течение 180 мин, тогда как сорбент АУ-2 – 99,8 % в течение 120 мин. При исходных концентрациях 75–125 мг/л снижение эффективности очистки до 50 % на сорбенте АУ-1 составляет 130–175 мин, на АУ-2 – 65–140 мин. Таким образом, сорбент АУ-1 обеспечивает более продолжительную работу, тогда как АУ-2 демонстрирует более высокую эффективность, но в течение меньшего времени.

Сравнение сорбционной емкости сорбентов АУ-1 и АУ-2 показало следующее. Равновесная емкость q_0 , определенная по модели Томаса, для АУ-1 составляет 5,681–6,756 мг/г, а для АУ-2 – 2,788–3,442 мг/г. Таким образом, сорбционная емкость АУ-1 примерно в 2 раза превышает емкость сорбента АУ-2. Значения q_0 , определенные по модели Яна, подтверждают эту закономерность: 5,559–6,370 мг/г для АУ-1 и 2,803–3,402 мг/г для АУ-2. Более высокая емкость сорбента АУ-1 обуславливает более позднее наступление прорыва и

обеспечивает более продолжительную работу колонки при одинаковых условиях.

Также важно подчеркнуть, что сорбент АУ-2, демонстрируя примерно вдвое меньшую сорбционную емкость, обладает вдвое большей удельной площадью поверхности ($110 \text{ м}^2/\text{г}$), чем АУ-1 ($50 \text{ м}^2/\text{г}$). Это указывает на то, что сорбционная емкость исследованных сорбентов по отношению к ионам меди определяется не удельной площадью поверхности (физической адсорбцией), а количеством и разнообразием кислородсодержащих функциональных групп, участвующих в сорбции. Данный вывод является определяющим при выборе способа активации: окислительная обработка, максимизирующая число функциональных групп (АУ-1), эффективнее для повышения сорбционной емкости, чем обработка, развивающая пористую структуру (АУ-2).

Сравнение влияния скорости потока и высоты слоя показало, что при начальной концентрации $C_0 = 50 \text{ мг/л}$ и высоте слоя сорбента $H = 4,5 \text{ см}$ с увеличением скорости потока до $1,35 \text{ мл/мин}$ время работы колонки с эффективностью более 98 % для сорбента АУ-1 сокращается со 180 мин до 20 мин, а время работы с эффективностью более 99 % для АУ-2 – со 120 мин до 30 мин. Увеличение скорости потока сдвигает время прорыва на сорбенте АУ-2, но незначительно влияет на крутизну кривой, что свидетельствует о сохранении узкой ЗМП при всех скоростях. Для сорбента АУ-1 увеличение скорости приводит не только к смещению прорыва, но и к ухудшению кинетики массопереноса из-за сокращения времени контакта. С уменьшением высоты слоя сорбента до $2,5 \text{ см}$ время работы колонки с эффективностью более 95 % для АУ-1 сокращается до 30 мин. Для АУ-2 время работы с эффективностью более 99 % сокращается до 60 мин, что косвенно подтверждает на нем малую долю ЗМП от общей высоты колонки при всех исследованных высотах.

Выбор модели-основы для построения обобщающей прогнозной модели также различается для двух сорбентов. Модель Яна, выбранная в качестве основы для сорбента АУ-1, показала лучшие значения R^2 при всех концентрациях (0,978–0,995), превосходя модели Томаса/Юна – Нельсона

(0,945–0,972). Преимущество использования модели Яна в качестве основы обусловлено выраженной асимметрией кривых прорыва АУ-1.

Модель Юна – Нельсона, выбранная в качестве основы для сорбента АУ-2, при сорбции растворов с исходной концентрацией ионов меди 75–125 мг/л превосходит модель Яна, поскольку асимметрия кривых прорыва АУ-2 в данном интервале концентраций выражена незначительно.

Сравнение качества обобщающих прогнозных моделей для сорбентов АУ-1 и АУ-2 показало следующее. Прогнозная модель АУ-1, основанная на модели Яна с двумя степенными зависимостями параметров τ и a_Y от C_0 , имеет среднее значение МАЕ по всем исследованным концентрациям 0,025.

Прогнозная модель АУ-2, основанная на модели Юна – Нельсона с логарифмической зависимостью для τ и степенной зависимостью для K_{YN} от C_0 , имеет среднее МАЕ по всем исследованным концентрациям 0,030.

Аппроксимация параметра τ для сорбентов АУ-1 и АУ-2 характеризуется высокими значениями R^2 . Аппроксимация второго параметра a_Y для АУ-1 и K_{YN} для АУ-2 в обоих случаях имеет умеренное качество R^2 , что является основным фактором, ограничивающим точность прогноза.

Таким образом, сравнение сорбционных свойств обоих сорбентов в идентичных условиях динамической сорбции выявило следующие принципиальные различия в их сорбционном поведении.

Сорбент АУ-1 имеет выраженное преимущество по сорбционной емкости, его равновесная емкость примерно вдвое превышает емкость сорбента АУ-2. Это обуславливает более позднее наступление прорыва, более высокую границу перехода между режимами полного поглощения и прорыва и больший объем раствора, который может быть очищен одной загрузкой сорбента.

Сорбент АУ-2 имеет преимущество по кинетике массопереноса: более узкая ЗМП, крутой фронт прорыва и практически полное насыщение к концу эксперимента свидетельствуют об эффективном использовании сорбционной емкости в пределах фиксированного слоя. Узкая ЗМП АУ-2 сохраняется при

изменении скорости потока раствора и высоты слоя, что подтверждает лучшие диффузионные характеристики мелкозернистого сорбента.

Лучшие диффузионные характеристики АУ-2 обусловлены не только меньшим размером частиц, но и вдвое большей удельной площадью поверхности, представленной развитой системой мезо- и микропор, сформированных при более полном удалении неорганических включений из объема мелких частиц. Данная пористая структура обеспечивает эффективный транспорт ионов Cu^{2+} к активным центрам и значительный вклад физической адсорбции.

По глубине очистки в режиме полного поглощения АУ-2 обеспечивает более низкие остаточные концентрации по сравнению с АУ-1. Однако в режиме прорыва АУ-1 обеспечивает более продолжительную работу с умеренной эффективностью, тогда как АУ-2 демонстрирует более высокую начальную эффективность с последующим резким исчерпанием.

Обобщающие прогнозные модели обоих сорбентов имеют сопоставимую точность, при этом основным фактором, ограничивающим точность прогноза в обоих случаях, является аппроксимация второго параметра модели.

Таким образом, сорбент АУ-1 превосходит АУ-2 по сорбционной емкости и продолжительности работы колонки, тогда как АУ-2 превосходит АУ-1 по кинетике массопереноса, глубине очистки в режиме полного поглощения и эффективности использования сорбционного слоя.

4.4. МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ НА СОРБЕНТЕ АУ-1

Для определения лимитирующей стадии процесса сорбции Cu^{2+} на сорбенте АУ-1 кинетические кривые сорбции меди (рисунок 49) были обработаны диффузионными моделями и моделями химической кинетики.

Результаты исследований сорбции на сорбенте АУ-1 в статических условиях в растворах с исходной концентрацией ионов меди 1,0 мг/л, 3,0 мг/л и 5,0 мг/л представлены в таблицах 1 и 2 приложения 4.

Равновесные значения величины сорбции q_t составили 0,057 мг/г, 0,221 мг/г и 0,303 мг/г в модельных растворах с исходной концентрацией Cu^{2+} 1,005, 3,015 и 5,255 мг/л соответственно. Кинетические кривые сорбции демонстрировали устойчивый выход на плато без признаков десорбции.

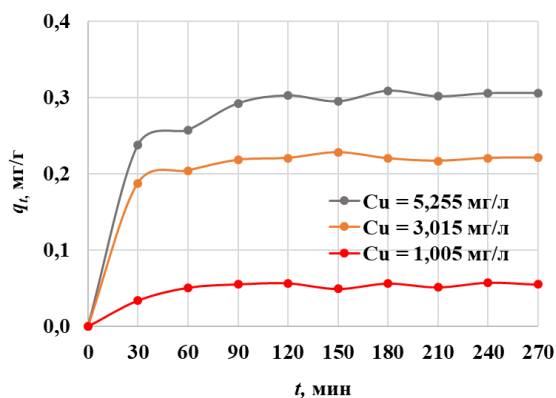


Рисунок 49. Кинетическая кривая сорбции сорбентом АУ-1 при различных исходных концентрациях Cu^{2+} в растворе

В таблице 36 приведены результаты расчета параметров сорбции на основе диффузионных моделей.

Таблица 36

**Параметры сорбции ионов меди сорбентом АУ-1
на основе диффузионных моделей**

Уравнение Бойда					
$\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH = 4					
Cu	τ , мин	0	30	60	90
$c_o = 5,255\text{ мг/л}$	$\lg(q_e - q_t)$	-1,2	-2,7	-3,1	-4,6
$c_o = 3,015\text{ мг/л}$	$\lg(q_e - q_t)$	-1,5	-3,4	-4,1	-6,0
$c_o = 1,005\text{ мг/л}$	$\lg(q_e - q_t)$	-2,9	-3,8	-5,1	-6,6
Уравнение Бойда-Адамса- Майерса					
$\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH = 4					
Cu	τ , мин	0	30	60	90
$c_o = 5,255\text{ мг/л}$	t/q_t	2E^{-9}	1,0515	1,4054	2,8717
$c_o = 3,015\text{ мг/л}$	t/q_t	2E^{-9}	1,4048	2,0989	3,9969
$c_o = 1,005\text{ мг/л}$	t/q_t	2E^{-9}	0,4812	1,7786	3,2187
Уравнение Вебера – Морриса					
$\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH = 4					
Cu	$\frac{1}{t^{1/2}}$	5,5	7,7	9,5	11,0
$c_o = 5,255\text{ мг/л}$	q_t	0,24	0,26	0,29	0,30
$c_o = 3,015\text{ мг/л}$	q_t	0,19	0,20	0,22	0,22
$c_o = 1,005\text{ мг/л}$	q_t	0,03	0,05	0,06	0,06

На рисунке 50а и 50б представлены кинетические кривые сорбции в координатах уравнения Бойда (а) и уравнения Бойда – Адамса – Майерса (б).

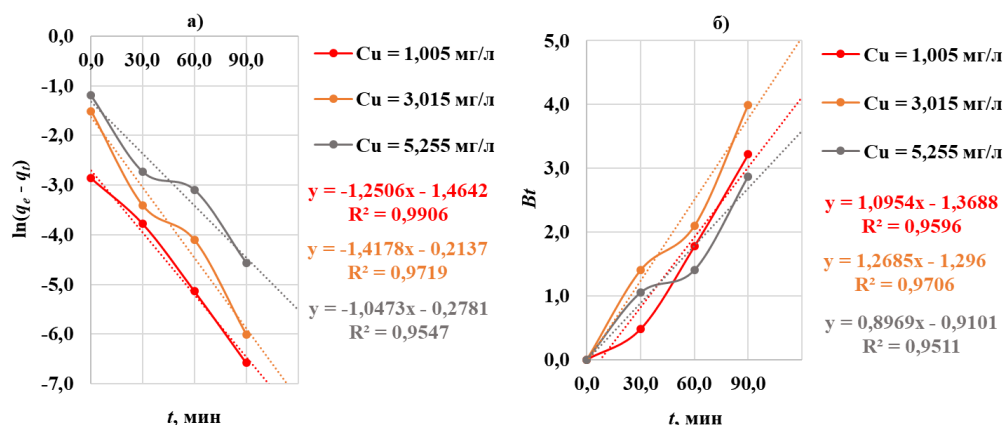


Рисунок 50. Кинетические кривые сорбции меди в координатах уравнения Бойда для внешней (пленочной) диффузии (а) и уравнения Бойда-Адамса-Майерса для диффузии внутри адсорбента (б)

Установлено, что при исходной концентрации ионов меди 1,005 мг/л скорость сорбции лимитируется пленочной диффузией, на это указывают вид кривой и высокое значение коэффициента аппроксимации (0,9906). С повышением исходной концентрации до 3,015 мг/л и 5,255 мг/л массоперенос на поверхности АУ-1 затрудняется, о чем свидетельствует резкое отклонение кинетических кривых сорбции от аппроксимирующих линейных зависимостей.

На рисунке 51 приведены кинетические кривые сорбции ионов меди в координатах уравнения Вебера – Морриса.

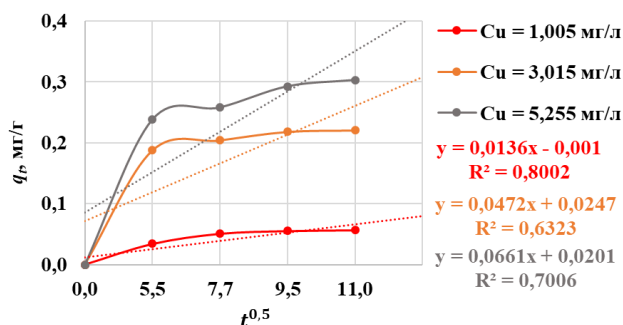


Рисунок 51. Кинетические кривые сорбции меди в координатах уравнения Вебера – Морриса

Видно, что кинетические кривые сорбции в координатах уравнения Вебера – Морриса не линейны, коэффициенты их корреляции R^2 недостаточно

высоки, это свидетельствует о том, что внутренняя диффузия не является лимитирующей стадией. Скорость сорбции ограничивается либо внешней диффузией, либо химической реакцией на поверхности сорбента АУ-1.

В таблице 37 приведены результаты расчета параметров сорбции на основе уравнений химической кинетики: моделей псевдопервого, псевдовторого порядков и на модели Еловича.

Таблица 37

**Параметры сорбции ионов меди сорбентом АУ-1
в координатах уравнений химической кинетики**

Уравнение псевдопервого порядка						
± 25 °C; pH = 4						
Cu	τ, мин	0	30	60	90	
c _o = 5,255мг/л	lg(q _e – q _t)	-1,2	-2,7	-3,1	-4,6	
c _o = 3,015 мг/л	lg(q _e – q _t)	-1,5	-3,4	-4,1	-6,0	
c _o = 1,005 мг/л	lg(q _e – q _t)	-2,9	-3,8	-5,1	-6,6	
Уравнение псевдовторого порядка						
± 25 °C; pH = 4						
Cu	τ, мин	0	30	60	90	120
c _o = 5,255мг/л	t/q _t	0	126,03	232,62	307,49	395,88
c _o = 3,015 мг/л	t/q _t	0	159,57	293,39	411,89	543,06
c _o = 1,005 мг/л	t/q _t	0	873,82	1170,8	1615,19	2101,21
Уравнение Еловича						
± 25 °C; pH = 4						
Cu	ln t	3,4	4,1	4,5	4,8	
c _o = 5,255мг/л	q _t	0,238	0,258	0,293	0,303	
c _o = 3,015 мг/л	q _t	0,188	0,205	0,219	0,221	
c _o = 1,005 мг/л	q _t	0,034	0,051	0,056	0,057	

На рисунке 52а и 52б представлены кинетические кривые сорбции меди в координатах уравнения: псевдопервого и псевдовторого порядков.

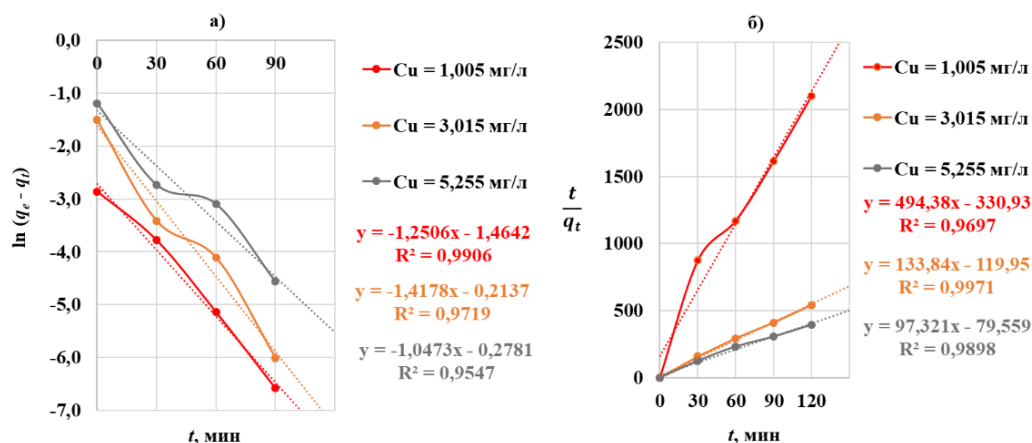


Рисунок 52. Кинетические кривые сорбции меди в координатах уравнения: псевдопервого порядка (а), псевдовторого порядка (б)

При исходной концентрации Cu^{2+} в растворе 1,005 мг/л скорость сорбции лимитируется пленочной диффузией (рисунок 52а). При концентрациях 3,015 мг/л и 5,255 мг/л скорость сорбции лимитируется химической реакцией, о чем свидетельствует выраженная линейность зависимости $t/q_t = f(t)$ в координатах псевдоторгового порядка.

На рисунке 53 представлены кинетические кривые сорбции меди в координатах уравнения Еловича.

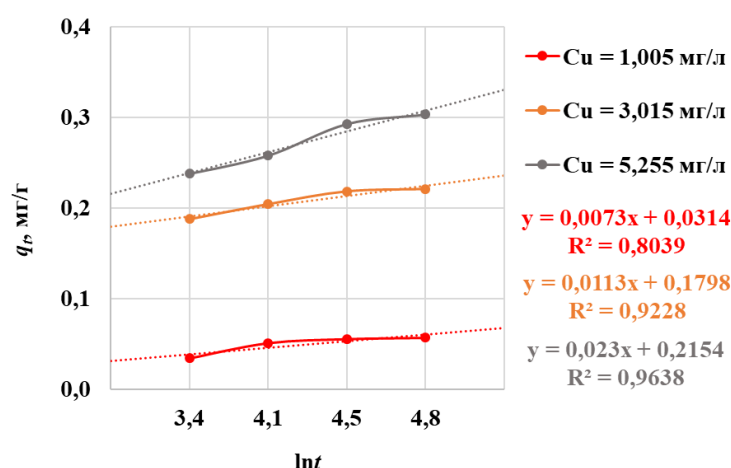


Рисунок 53. Кинетические кривые сорбции меди в координатах уравнения Еловича ($t = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4$, сорбент АУ-1)

Параметры сорбции, рассчитанные по уравнению Еловича, приведены в таблице 38.

Таблица 38

Параметры сорбции по уравнению Еловича

t, мин	Ce = 1,005 мг/л			Ce = 3,015 мг/л			Ce = 5,255 мг/л		
	скорость сорбции a_t , мг/(г×мин)	константа десорбции β , г/мг	a_t / β	скорость сорбции a_t , мг/(г×мин)	константа десорбции β , г/мг	a_t / β	скорость сорбции a_t , мг/(г×мин)	константа десорбции β , г/мг	a_t / β
0	0,539	136,986	0,0039	91915	88,496	1038,6	268,53	43,478	6,1762
30	0,026		0,0002	6330		71,529	23,91		0,5499
60	0,132		0,001	14248		161	28,52		0,656
90	0,174		0,0013	32789		370,52	87,09		2,0031
120	0,150		0,0011	29353		331,69	100,9		2,3207

Константа десорбции β из уравнения Еловича уменьшается по мере увеличения концентрации меди в растворе, что объясняется конкуренцией сорбируемых ионов за активные центры. По литературным данным [103],

высокое значение соотношения α_t/β (> 100) является косвенным признаком хемосорбционного механизма сорбции. При концентрации 3,015 мг/л значения α_t/β составляют 10^2 – 10^3 , что может указывать на механизм хемосорбции.

Скорость сорбции α_t от времени контакта t с сорбентом рассчитана на основе константы десорбции β в уравнении Еловича и величины сорбции q_t . (рисунок 54).

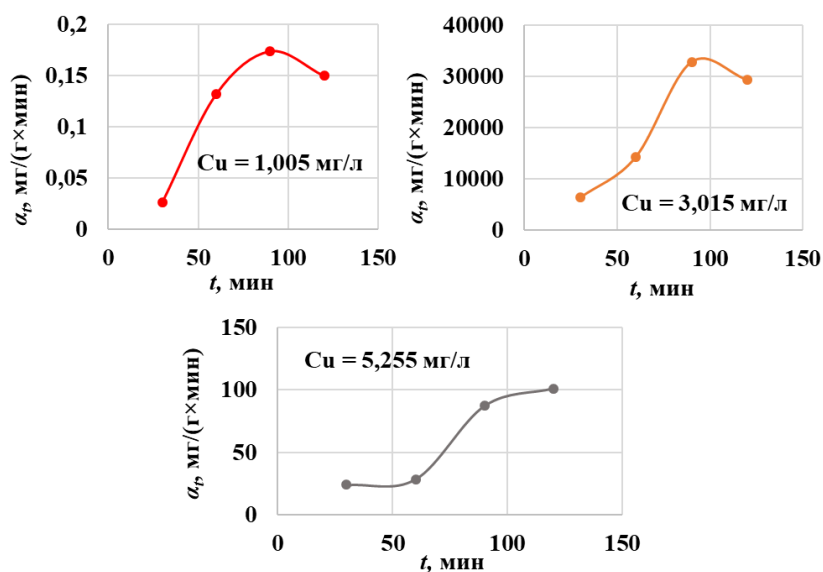


Рисунок 54. Скорость сорбции ионов меди в зависимости от времени контакта с сорбентом

Видно, что при низких концентрациях скорость сорбции резко увеличивается в первые 100 минут, а затем снижается, что объясняется уменьшением количества ионов в растворе при ненасыщенных активных центрах. С увеличением концентрации ионов в растворе повышение скорости происходит более плавно, что может быть связано с конкуренцией между ионами за ограниченное число активных центров.

Результаты, полученные в ходе динамических исследований, позволяют получить информацию о механизме сорбции, дополняющую данные статических исследований.

Так, сорбционная емкость АУ-1 в динамических условиях ($q_0 = 5,559$ – $6,756$ мг/г по моделям Томаса и Яна при исходной концентрации ионов меди в растворе $C_0 = 75$ – 125 мг/л) значительно превышает емкость в статических

условиях ($q_0 = 0,057\text{--}0,303$ мг/г при исходной концентрации $C_0 = 1\text{--}5$ мг/л). Это можно объяснить не только существенно более высокими исходными концентрациями Cu^{2+} при проведении динамических испытаний, обеспечивающими большую движущую силу массопереноса, но и постоянным обновлением раствора у поверхности сорбента в колоночном режиме, что устраняет диффузионные ограничения в объеме раствора и позволяет более полно использовать активные центры.

Постоянство константы K_{YN} ($0,0287\text{--}0,0327$ мин⁻¹) в диапазоне концентраций 50–125 мг/л свидетельствует о неизменности механизма массопереноса при варьировании концентрации. Это согласуется с выводом статических испытаний о том, что при повышенных концентрациях лимитирующей стадией является химическая реакция на поверхности, а не диффузия: константа скорости химической реакции не зависит от концентрации сорбата, в отличие от скорости диффузии.

Значения параметра $a_Y = 4,801\text{--}6,649$ соответствуют формированию широкой ЗМП и относительно пологим асимметричным кривым прорыва. Асимметрия кривых ($a_Y > 1$) означает, что прорыв развивается медленнее, чем предсказывает симметричная модель Томаса, что обосновывает выбор модели Яна. Форма кривых прорыва определяется совокупностью факторов: размером частиц сорбента, скоростью химической реакции на поверхности сорбента, гидродинамикой потока и высокой общей сорбционной емкостью АУ-1, требующей значительного времени для насыщения слоя.

Увеличение q_0 с ростом концентрации от 5,559 мг/г при 75 мг/л до 6,370–6,756 мг/г в интервале концентраций 100–125 мг/л согласуется с изотермой Ленгмюра и указывает на то, что при умеренных концентрациях (до 75 мг/л) часть сорбционных центров АУ-1 остается незадействованной, тогда как с повышением концентрации ионов меди и, соответственно, движущей силы массопереноса емкость сорбента используется более полно.

Для определения характера взаимодействия ионов Cu^{2+} с поверхностью АУ-1 экспериментальные данные были обработаны тремя моделями изотерм:

Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина – Радушкевича. Для построения изотерм сорбции использованы значения максимальной сорбционной емкости q_0 , полученные при обработке кривых моделями Томаса и Яна (таблица 20 и 21). Исходные данные для построения изотерм приведены в таблице 39.

Таблица 39

Данные для построения изотерм

№	C_e , мг/л	По Томасу	По Яну
		q_e , мг/г	q_e , мг/г
1	48,64671	5,902	6,189
2	74,58725	5,681	5,559
3	96,96343	6,443	6,231
4	125,604	6,756	6,37

На рисунке 55 приводятся полученные кривые изотерм в координатах уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина – Радушкевича.

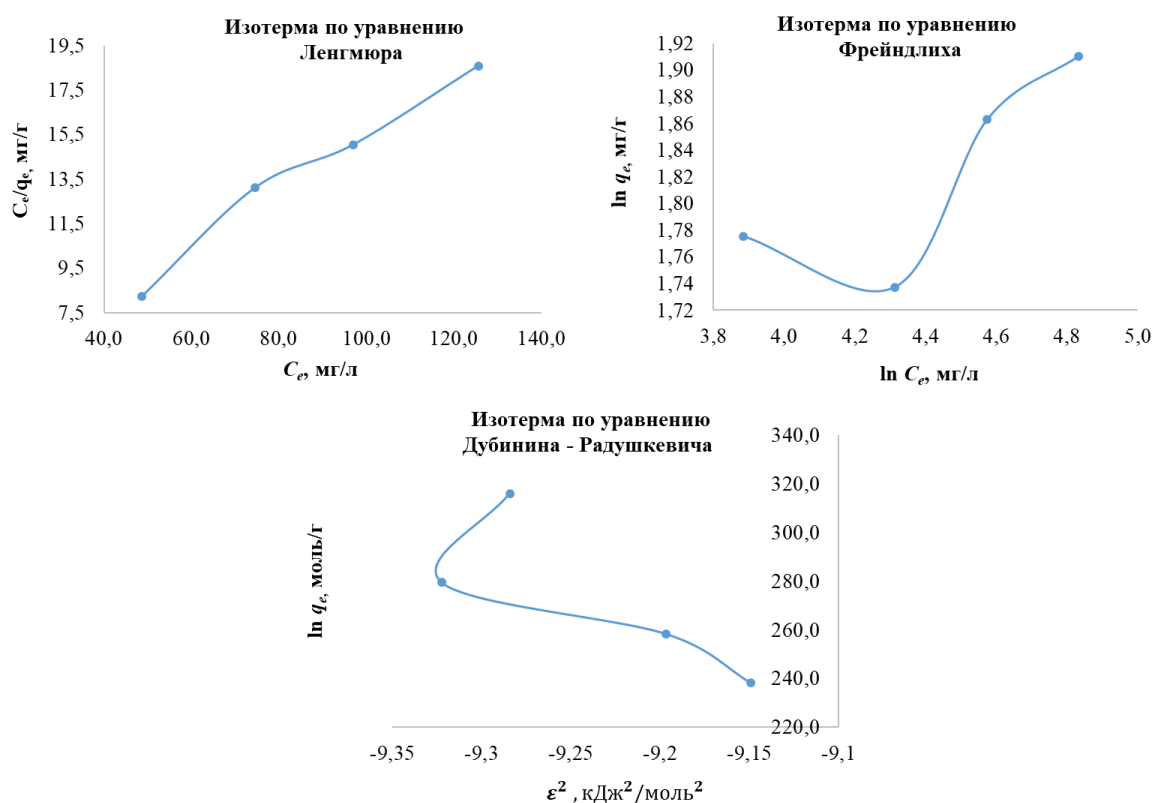


Рисунок 55. Изотермы сорбции Cu^{2+} в координатах уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина – Радушкевича (q_e рассчитана по модели Томаса)

В таблице 40 приведены параметры изотерм по данным равновесных концентраций, полученных по моделям Томаса и Яна.

Параметры изотерм по данным моделей Томаса и Яна

Модель изотермы	Параметр	Томас	Ян
Ленгмюра	q_{∞} , мг/г	7,673	6,704
	k_L , л/мг	0,052	0,120
	R^2	0,977	0,978
Фрейндлиха	k_F	3,101	4,939
	n_F	6,382	21,193
	$1/n_F$	0,157	0,047
	R^2	0,639	0,098
Дубинина – Радущкевича	q_{∞} , мг/г	10,322	7,051
	k_D , (моль/кДж) ²	0,00188	0,00054
	E , кДж/моль	16,3	30,3
	R^2	0,622	0,088

Экспериментальные данные наилучшим образом описывается моделью Ленгмюра, свидетельствующем о мономолекулярном характере сорбции на ограниченном числе активных центров (рисунок 55). Максимальная емкость монослоя $q_{\infty} = 7,673$ мг/г хорошо согласуется со значениями q_0 , полученными по модели Томаса и Яна, что подтверждает внутреннюю согласованность результатов. Константа Ленгмюра $k_L = 0,052$ л/мг характеризует сродство поверхности АУ-1 к ионам Cu^{2+} .

Модели Фрейндлиха и Дубинина – Радущкевича описывают экспериментальные данные хуже, чем модель Ленгмюра. Средняя свободная энергия сорбции E , позволяющая судить о природе взаимодействия «сорбат – сорбент», в обоих случаях больше 16 кДж/моль, что указывает на преимущественно химическую природу взаимодействия меди с АУ-1.

Результаты исследования механизма сорбции Cu^{2+} на АУ-1 различными независимыми методами представлены в таблице 41.

Согласно полученным данным, основным механизмом извлечения ионов Cu^{2+} является хемосорбция на кислородсодержащих функциональных группах поверхности АУ-1, введенных при окислительной обработке азотной кислотой. Средняя свободная энергия сорбции $E = 16,3$ кДж/моль находится на границе диапазонов ионного обмена (8–16 кДж/моль) и хемосорбции (> 16 кДж/моль), что указывает на смешанный механизм с преобладанием химического взаимодействия. Данный вывод подтверждается результатами комплексного

исследования сорбента АУ-1: повышенное содержание кислорода на поверхности (8,35 % по EDX-анализу), наличие разнообразных кислородсодержащих функциональных групп (карбоксилатных $-\text{COO}^-$, карбонильных $\text{C}=\text{O}$, лактонных, фенольных), идентифицированных методом ИК-Фурье спектроскопии, а также присутствие натрия (1,04 %), свидетельствующее о солевой форме карбоксильных групп ($-\text{COONa}$), – все это обеспечивает набор активных центров, способных участвовать в ионном обмене и комплексообразовании с ионами Cu^{2+} . Значение $E = 30,3$ кДж/моль существенно превышает порог хемосорбции и дополнительно подтверждает химическую природу связывания.

Таблица 41

Механизм сорбции Cu^{2+} на АУ-1

Сорбция	Метод	Результат	Вывод о механизме
Статическая	Модель Бойда	$R^2 = 0,991$ при 1 мг/л	Внешняя диффузия лимитирует при низких C_0
Статическая	Псевдо-второй порядок	R^2 до 0,997	Химическая реакция – лимитирующая стадия при $C_0 \geq 3$ мг/л
Статическая	Модель Еловича	$\alpha_t / \beta = 10^2 - 10^3$	Хемосорбция
Динамическая	Модель Юна – Нельсона	$K_{YN} = \text{const}$ (0,029 – 0,033 мин ⁻¹)	Неизменность механизма
Динамическая	Модель Яна	$a_Y = 4,80 - 6,65$	Формирование широкой ЗМП, пологий асимметричный фронт прорыва
Изотерма	Модель Ленгмюра	$R^2 = 0,977$; $q_\infty = 7,673$ мг/г	Мономолекулярная сорбция
Изотерма	Модель Дубинина – Радushкевича	$E = 16,3$ кДж/моль (Томас); $30,3$ кДж/моль (Ян)	Хемосорбция ($E \geq 16$ кДж/моль)

Механизм хемосорбции включает:

— ионный обмен Cu^{2+} с протонами карбоксильных и гидроксильных групп, что согласуется с наличием карбоксилатных групп на поверхности АУ-1, подтвержденным данными ИК-Фурье спектроскопии (полоса 1 650–1 550 см⁻¹ (асимметричные валентные колебания) и около 1 400 см⁻¹ (симметричные валентные колебания)) и повышенным кислородом (8,35 %);

— координационное связывание ионов Cu^{2+} с электронодонорными атомами кислорода карбонильных и лактонных групп с образованием поверхностных комплексов, что подтверждается наличием полосы поглощения в области $1\,620\text{--}1\,650\text{ см}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$) и $1\,100\text{--}1\,150\text{ см}^{-1}$ (лактонные $\text{C}-\text{O}$) в ИК-спектре АУ-1.

Лимитирующая стадия процесса зависит от концентрации: при низких исходных концентрациях ионов меди, меньше 1 мг/л, скорость определяется внешней (пленочной) диффузией ионов к поверхности сорбента; при концентрациях выше 3 мг/л – химической реакцией на поверхности. Постоянство константы K_{YN} в динамических экспериментах подтверждает, что при повышенных концентрациях механизм массопереноса не изменяется и определяется скоростью химической реакции. Высокие значения α_t / β по модели Еловича при концентрации 3,015 мг/л однозначно указывают на хемосорбционную природу взаимодействия.

Мономолекулярный характер сорбции ($R^2 = 0,977$ по модели Ленгмюра) и конечная емкость монослоя $q_\infty = 7,673$ мг/г определяются ограниченным числом кислородсодержащих функциональных групп, количество которых определяется условиями окислительной обработки (HNO_3 , разбавление 1:1, 200°C) и подтверждено повышенным содержанием кислорода (8,35 %) и водорода (1,10 %), по данным EDX- и CHNS-анализов. Дополнительный вклад в сорбцию может вносить физическая сорбция ионов меди и их гидратированных форм в микро- и мезопорах углеродного каркаса, однако при удельной площади поверхности АУ-1 всего $50\text{ м}^2/\text{г}$ этот вклад является второстепенным, о чем говорят: значение $E \geq 16,3$ кДж/моль (значительно выше порога физической адсорбции 8 кДж/моль), высокие значения α_t / β по модели Еловича и преобладание кинетики псевдовторого порядка.

Предложенный механизм сорбции меди на АУ-1 основан на кинетических и равновесных данных и подтвержден результатами комплексного инструментального исследования сорбента.

4.5. МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ НА СОРБЕНТЕ АУ-2

Результаты сорбции ионов меди в модельном растворе с концентрацией 1 мг/л, 3 мг/л и 5 мг/л в статических условиях представлены в таблицах 3 и 4 приложения 4. Кинетические кривые сорбции на АУ-2 при различных исходных концентрациях ионов меди в растворе представлены на рисунке 56.

Установлено, что эффективность извлечения меди сорбентом АУ-2 существенно ниже, чем АУ-1. Снижение эффективности и величины сорбции после 120–150 мин для исследованных концентраций Cu^{2+} свидетельствует о значительном вкладе десорбции и неустойчивости сорбционного взаимодействия. Неустойчивость сорбционного взаимодействия на АУ-2 может быть обусловлена отсутствием карбоксилатных групп $-\text{COO}^-$ и $-\text{COONa}$, установленным по данным ИК-Фурье спектроскопии, которые на АУ-1 обеспечивают прочное ионообменное связывание ионов Cu^{2+} . Сорбция на АУ-2 осуществляется преимущественно за счет координационного взаимодействия ионов Cu^{2+} с электронодонорными атомами кислорода карбонильных и лактонных групп, энергия которого, по-видимому, недостаточна для необратимого удержания сорбата.

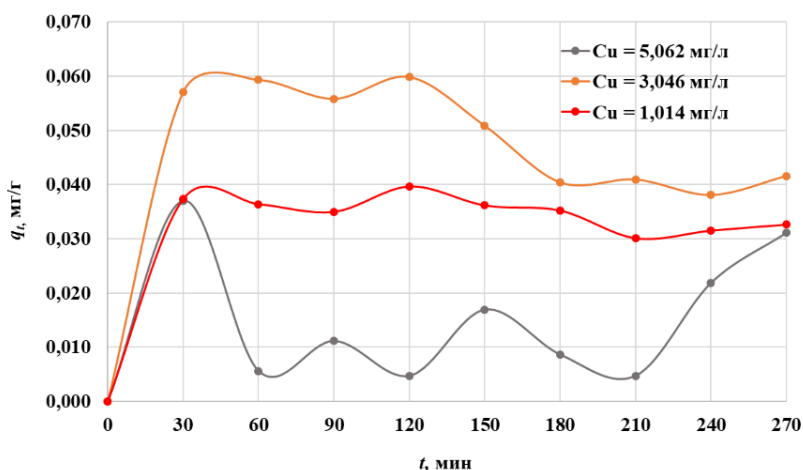


Рисунок 56. Кинетические кривые сорбции ионов меди сорбентом АУ-2

Для определения лимитирующей стадии процесса сорбции полученные данные обработаны с применением диффузионных моделей и моделей

химической кинетики. В таблице 42 приведены результаты расчета координат диффузионных моделей для концентраций 1 мг/л и 3 мг/л.

Таблица 42

**Результаты сорбции меди сорбентом АУ-2
в координатах диффузионных уравнений**

Уравнение Бойда					
$\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH = 4					
Cu	τ , мин	0	30	60	90
$c_o = 1,014\text{ мг/л}$	$\lg(q_e - q_t)$	-3,2	-6,1	-5,7	-5,4
$c_o = 3,046\text{ мг/л}$	$\lg(q_e - q_t)$	-2,8	-5,9	-7,5	-5,5
Уравнение Бойда-Адамса-Майерса					
$\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH = 4					
Cu	τ , мин	0	30	60	90
$c_o = 1,014\text{ мг/л}$	t/q_t	1,9E-09	2,3502	1,99523	1,6411
$c_o = 3,046\text{ мг/л}$	t/q_t	1,9E-09	2,5909	4,2234	2,2066
Уравнение Вебера – Морриса					
$\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH = 4					
Cu	$\frac{1}{t^2}$	5,5	7,7	9,5	11,0
$c_o = 1,014\text{ мг/л}$	q_t	0,037	0,036	0,035	0,040
$c_o = 3,046\text{ мг/л}$	q_t	0,057	0,059	0,056	0,060

На рисунке 57а и 57б представлены кинетические кривые сорбции меди в координатах уравнения Бойда (а) и Бойда – Адамса – Майерса (б).

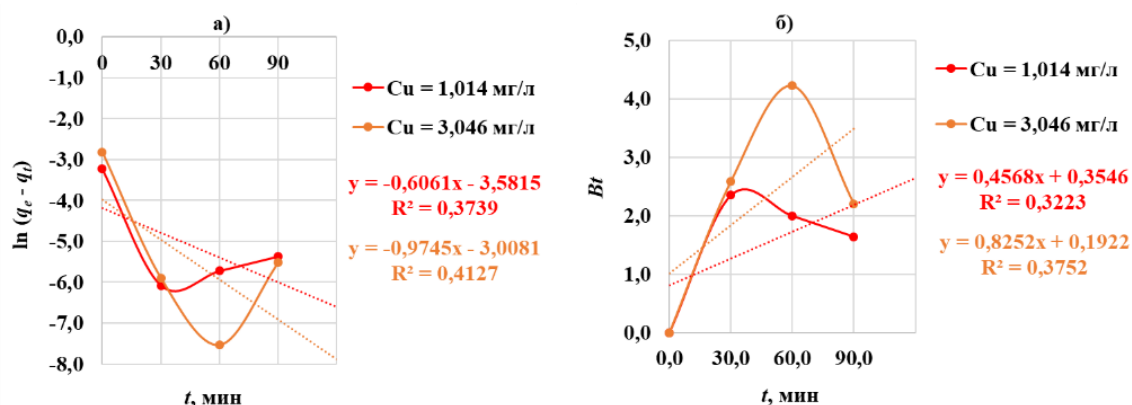


Рисунок 57. Кинетические кривые сорбции меди в координатах уравнения Бойда (а) для внешней (пленочной) диффузии и уравнения Бойда – Адамса – Майерса (б) для диффузии внутри адсорбента

Нелинейность полученных зависимостей и их отклонение от начала координат свидетельствуют о том, что диффузия в порах не является лимитирующей стадией процесса (рисунок 57).

На рисунке 58 приведены кинетические кривые сорбции в координатах уравнения Вебера – Морриса.

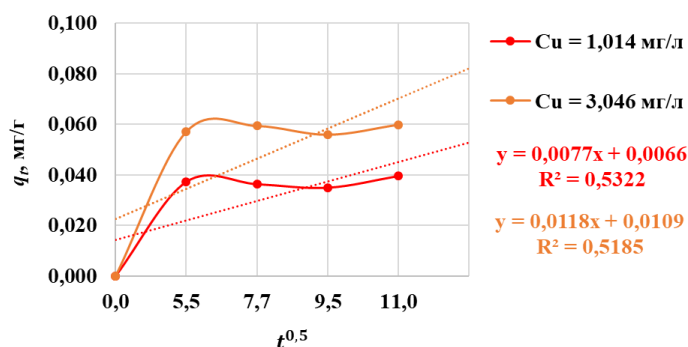


Рисунок 58. Кинетические кривые сорбции меди в координатах уравнения Вебера – Морриса

Полученные кинетические кривые сорбции в координатах уравнения Вебера – Морриса не линейны, что свидетельствует о том, что внутренняя диффузия не является лимитирующей скоростью стадией. Следовательно, скорость сорбции на поверхности сорбента АУ-2 ограничивается либо внешней диффузией, либо химической реакцией.

В таблице 43 приведены результаты расчета координат, основанные на моделях псевдопервого, псевдовторого порядков и на модели Еловича.

Таблица 43

**Результаты сорбции ионов меди сорбентом АУ-2
в координатах уравнений химической кинетики**

Уравнение псевдопервого порядка						
± 25 °C; pH = 4						
Сu	τ, мин	0	30	60	90	
c ₀ = 1,014 мг/л	lg(q _e – q _t)	-3,2	-6,1	-5,7	-5,4	
c ₀ = 3,046 мг/л	lg(q _e – q _t)	-2,8	-5,9	-7,5	-5,5	
Уравнение псевдовторого порядка						
± 25 °C; pH = 4						
Сu	τ, мин	0	30	60	90	120
c ₀ = 1,014 мг/л	t/q _t	0	802,63	1648,49	2571,21	3024,42
c ₀ = 3,046 мг/л	t/q _t	0	525,19	1011,53	1611,63	2005,05
Уравнение Еловича						
± 25 °C; pH = 4						
Сu	ln t	3,4	4,1	4,5	4,8	
c ₀ = 1,014 мг/л	q _t	0,037	0,036	0,035	0,040	
c ₀ = 3,046 мг/л	q _t	0,057	0,059	0,056	0,060	

На рисунке 59а и 59б представлены кинетические кривые сорбции ионов меди в координатах уравнения псевдопервого и псевдовторого порядков.

Видно, что в координатах уравнения псевдовторого порядка зависимость $t/q_t = f(t)$ наиболее близка к линейной зависимости. Это указывает на то, что

скорость сорбции ионов меди лимитируется химической реакцией на поверхности сорбента.

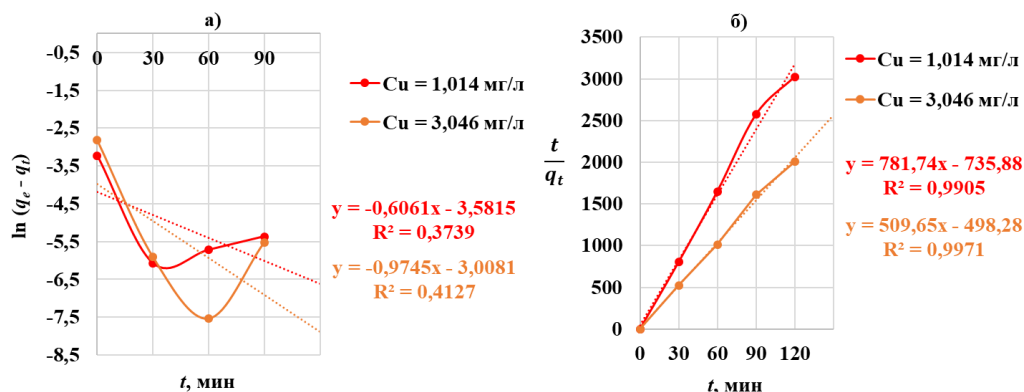


Рисунок 59. Кинетические кривые сорбции меди в координатах уравнения: псевдопервого порядка (а), псевдовторого порядка (б)

Из представленных на рисунке 60 кинетических кривых сорбции ионов меди в координатах уравнения Еловича видно, что данная модель неприемлема. Это может быть обусловлено низкой общей величиной сорбции и значительным вкладом десорбции, который приводит к колебаниям значений q_t .

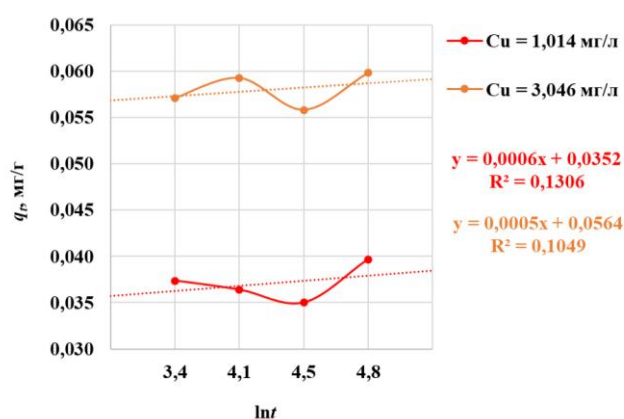


Рисунок 60. Кинетические кривые сорбции меди в координатах уравнения Еловича

Дополнительная информация о механизме сорбции ионов меди сорбентом АУ-2 была получена на основе динамических испытаний. Выявлено, что сорбционная емкость АУ-2 в динамических условиях (2,788–3,442 мг/г по модели Томаса и 2,803–3,402 мг/г по модели Яна) значительно превышает емкость в статических условиях. Это обусловлено не только более высокими исходными концентрациями Cu^{2+} при проведении динамических исследований,

но и постоянным обновлением раствора у поверхности сорбента, что устраняет диффузионные ограничения в объеме раствора и позволяет более полно использовать активные центры. Кроме того, в статических исследованиях на АУ-2 наблюдалась выраженная десорбция после 120–150 мин контакта, снижающая эффективную емкость, тогда как в динамическом режиме сорбированные ионы непрерывно выводятся из зоны контакта с потоком свежего раствора, что препятствует обратному процессу.

Рост константы K_{YN} от 0,048 до 0,110 мин⁻¹ с увеличением исходной концентрации ионов меди в растворе с 50 мг/л до 100 мг/л свидетельствует об ускорении кинетики массопереноса. Это согласуется с результатами статических исследований, подтверждая, что скорость сорбции на АУ-2 лимитируется химической реакцией. С повышением концентрации увеличивается частота столкновений ионов Cu^{2+} с активными центрами и ускоряется химическое взаимодействие.

Характерной особенностью сорбента АУ-2 в динамических условиях является резкий фронт прорыва. Значения a_Y модели Яна составляют 6,786–9,817, что существенно выше, чем для АУ-1 (4,801–6,649). Более высокие значения a_Y отражают формирование более узкой ЗМП и более крутого фронта прорыва по сравнению с АУ-1. Переход от полного поглощения к насыщению на АУ-2 происходит за 30–60 мин. Различие в крутизне фронта прорыва может быть обусловлено меньшим размером частиц АУ-2, обеспечивающим более короткий диффузионный путь внутри частицы, меньшей общей сорбционной емкостью, приводящей к более быстрому насыщению слоя, а также особенностями гидродинамики потока в мелкозернистом слое.

Увеличение q_0 с ростом концентрации (от 2,788 мг/г при 50 мг/л до 3,384–3,442 мг/г при исходных концентрациях ионов меди 75–125 мг/л) согласуется с изотермой Ленгмюра и указывает на то, что при концентрациях (до 50 мг/л) часть сорбционных центров остается незадействованной, а с повышением концентрации и, соответственно, движущей силы массопереноса в процесс сорбции вовлекаются все больше центров. Стабилизация q_0 на уровне 3,3–3,4

мг/г в диапазоне концентраций 75–125 мг/л свидетельствует о приближении к предельной емкости сорбента АУ-2, которая существенно ниже, чем у АУ-1 (5,559–6,756 мг/г). Это подтверждает вывод статических экспериментов о меньшем количестве активных центров на АУ-2.

Для определения характера взаимодействия ионов Cu^{2+} с поверхностью АУ-2 и оценки энергетических параметров сорбции экспериментальные данные были обработаны моделями изотерм: Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина – Радужкевича. Для построения изотерм сорбции использованы значения максимальной сорбционной емкости q_0 , полученные при обработке кривых моделями Томаса и Яна (таблица 29 и 30). Исходные данные для построения изотерм приведены в таблице 44. В таблице 45 приведены параметры изотерм по данным равновесных концентраций, полученных по моделям Томаса и Яна.

Таблица 44

Данные для построения изотерм

№	C_e , мг/л	по Томасу	по Яну
		q_e , мг/г	q_e , мг/г
1	48,64671	2,788	2,803
2	74,58725	3,399	3,384
3	96,96343	3,287	3,260
4	125,604	3,442	3,402

Таблица 45

Параметры изотерм по данным моделей Томаса и Яна

Модель изотермы	Параметр	Томас	Ян
Ленгмюра	q_{∞} , мг/г	3,924	3,822
	k_L , л/мг	0,059	0,067
	R^2	0,987	0,988
Фрейндлиха	k_F	1,291	1,391
	n_F	4,820	5,278
	$1/n_F$	0,207	0,189
	R^2	0,741	0,712
Дубинина – Радужкевича	q_{∞} , мг/г	6,446	6,042
	k_D , (моль/кДж) ²	0,00255	0,00233
	E , кДж/моль	14,0	14,7
	R^2	0,756	0,727

На рисунке 61 представлены кривые изотерм в координатах уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина – Радужкевича. Экспериментальные данные хорошо описываются моделью Ленгмюра, что свидетельствует о

мономолекулярном характере сорбции на ограниченном числе активных центров. Максимальная емкость монослоя $q_{\infty} = 3,924$ мг/г при расчете по модели Томаса и 3,822 мг/г по модели Яна согласуется со значениями q_0 , полученными по этим моделям, подтверждая внутреннюю согласованность результатов. Константа Ленгмюра $k_L = 0,059\text{--}0,067$ л/мг характеризует сродство поверхности АУ-2 к ионам Cu^{2+} .

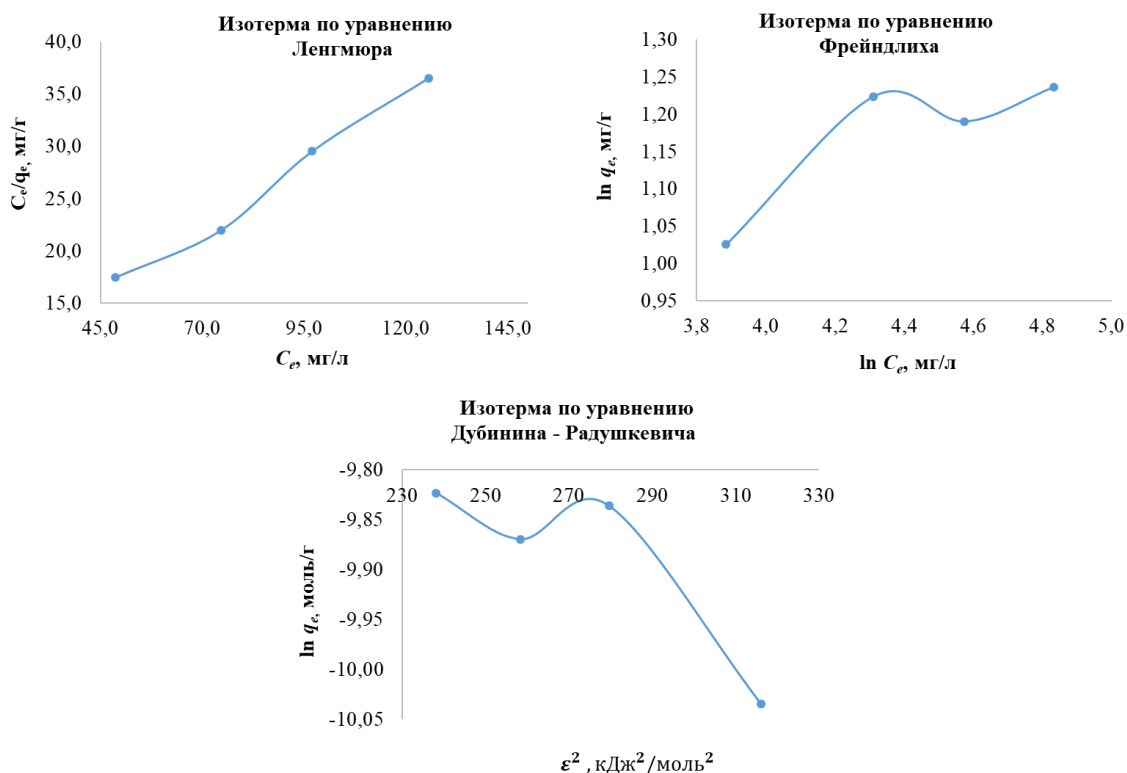


Рисунок 61. Изотермы сорбции Cu^{2+} в координатах уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина – Радужкевича (q_e по модели Томаса)

Модели Фрейндлиха и Дубинина – Радужкевича описывают данные несколько хуже, чем модель Ленгмюра. Энергия E составляет 14,0 кДж/моль и 14,7 кДж/моль, согласно расчету по модели Томаса и Яна, соответственно. Поскольку величина энергии E в интервале 8–16 кДж/моль характерна для ионообменного механизма сорбции, можно предположить, что на сорбенте АУ-2 протекает ионный обмен между ионами Cu^{2+} и протонами функциональных групп поверхности.

Выводы о механизме сорбции Cu^{2+} на АУ-2, полученные различными независимыми методами, представлены в таблице 46.

Механизм сорбции Cu^{2+} на АУ-2 согласно различным методам исследования

Сорбция	Метод	Результат	Вывод о механизме
Статическая	Диффузионные модели	Нелинейная зависимость в координатах моделей	Диффузионные ограничения не являются лимитирующими процесс сорбции
Статическая	Псевдо-второй порядок	Выраженная линейность	Химическая реакция – лимитирующая стадия
Динамическая	Модель Юна – Нельсона	K_{YN} возрастает с ростом C_0	Ускорение кинетики массопереноса с ростом C_0 , согласуется с хемосорбцией
Динамическая	Модель Яна	$a_Y = 6,79-9,82$	Резкий фронт прорыва, формирование узкой ЗМП
Изотерма	Модель Ленгмюра	Высокий R^2	Мономолекулярная сорбция на ограниченном числе активных центров
Изотерма	Модель Дубинина–Радushкевича	$E = 14,0$ кДж/моль (Томас); $14,7$ кДж/моль (Ян)	Ионообменный механизм ($8 \leq E \leq 16$ кДж/моль)

Лимитирующей стадией процесса сорбции является химическая реакция на поверхности сорбента АУ-2, о чем косвенно свидетельствует удовлетворительное описание кинетических данных моделью псевдовторого порядка. Мономолекулярный характер сорбции подтверждается высокими значениями R^2 модели Ленгмюра (0,987–0,988), а энергия сорбции $E = 14,0-14,7$ кДж/моль, полученная по модели Дубинина – Радushкевича, свидетельствует об ионообменном механизме. Данный вывод согласуется с результатами комплексного исследования поверхности АУ-2. Несмотря на отсутствие карбоксилатных групп $-\text{COO}^-$, на поверхности АУ-2 присутствуют термически стабильные функциональные группы (карбонильные $\text{C}=\text{O}$, лактонные, фенольные), способные к ионному обмену с протонами и координационному связыванию ионов Cu^{2+} .

Таким образом, вероятный механизм сорбции ионов меди на сорбенте АУ-2 является хемосорбционным с участием ионного обмена, аналогичным механизму на сорбенте АУ-1, однако реализуется на меньшем количестве

активных центров, что определяет более низкую сорбционную емкость. Вместе с тем развитая пористая структура АУ-2 обеспечивает дополнительный вклад физической адсорбции, что проявляется в более глубокой очистке при низких концентрациях ионов меди и более высокой кинетике массопереноса в динамических условиях.

4.6. СОРБЦИЯ Ni^{2+} В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Для оценки вклада внешней и внутренней диффузии на скорость сорбции применены модели Бойда, Бойда – Адамса – Майерса и Вебера – Морриса. Из кинетической кривой сорбции ионов никеля (рисунки 62–64) видно, что коэффициенты детерминации (R^2) для модели внутренней диффузии близки к единице, а для модели внешней диффузии R^2 ниже, это может указывать на то, что стадия внутренней диффузии является более значимым фактором и ограничивает скорость сорбции. На это же указывает и то, что в начале сорбции (рисунок 62) наблюдается быстрая скорость сорбции Ni^{2+} , а затем ее замедление, т. е. Ni^{2+} быстро доставляются к поверхности сорбента за счет процесса внешней диффузии, но дальнейшая их сорбция ограничивается скоростью процесса внутренней диффузии.

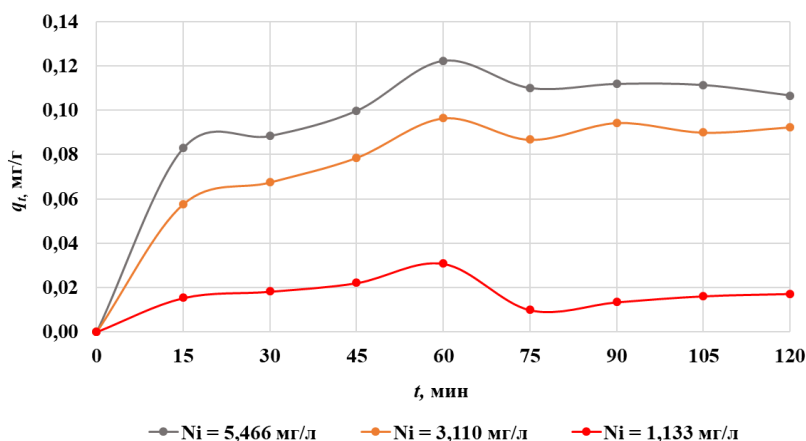


Рисунок 62. Кинетическая кривая сорбции ионов Ni^{2+}

Видно, что при низких концентрациях Ni^{2+} экспериментальные данные хорошо описываются моделью внешней диффузии. Кинетическая модель Вебера – Морриса позволяет определить механизмы, контролирующие скорость сорбции путем анализа зависимости количества сорбированного вещества q_t от квадратного корня времени сорбции $t^{0,5}$.

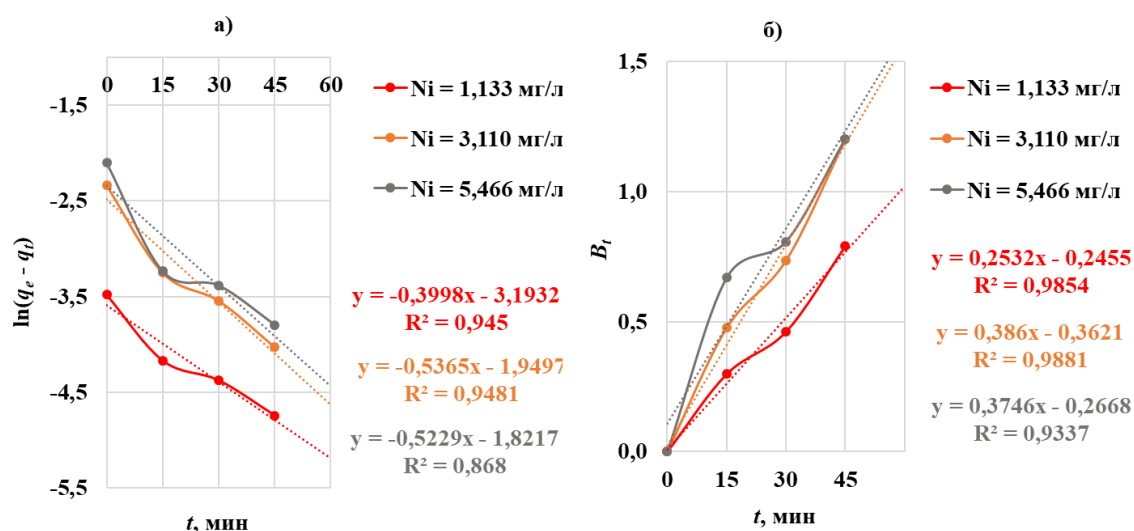


Рисунок 63. Кинетические кривые сорбции в координатах уравнения: Бойда (а) для внешней (пленочной) диффузии; Бойда-Адамса-Майерса (б) для диффузии внутри адсорбента

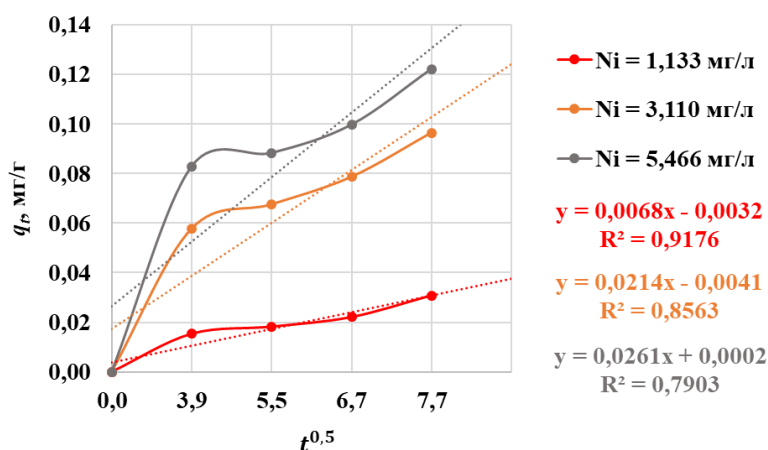


Рисунок 64. Кинетические кривые сорбции никеля в координатах уравнения Вебера-Морриса

Из представленных на рисунке 63 данных видно, что полученные зависимости не линейны и состоят из нескольких прямолинейных участков, что свидетельствует о влиянии на скорость сорбции двух или нескольких процессов. При высоких концентрациях Ni^{2+} внутренняя диффузия протекает относительно быстро, на это указывают константы скорости k_{id} . При низких концентрациях Ni^{2+} медленная скорость внутренней диффузии, очевидно, является следствием меньшего градиента концентраций, уменьшающего движущую силу диффузии. Исходя из этого можно предположить, что сорбция ионов Ni^{2+} протекает по смешанно-диффузионному механизму, когда скорость сорбции однозначно не может ограничиваться внешней или внутренней диффузией. Смешанно-

диффузионный механизм сорбции Ni^{2+} на АУ-1 согласуется с морфологическими характеристиками сорбента: развитая макропористая структура с раскрытыми порами обеспечивает транспорт ионов к внутренним поверхностям, однако при удельной площади поверхности $50 \text{ м}^2/\text{г}$ доля мезо- и микропор ограничена, что создает условия для конкуренции между внешним и внутренним диффузионными процессами в зависимости от концентрации сорбата.

Для анализа кинетических кривых сорбции никеля использовались модели псевдопервого и псевдовторого порядка, первая из которых описывала процесс, лимитируемый диффузией, а вторая – процесс, лимитируемый химической реакцией обмена (рисунок 65).

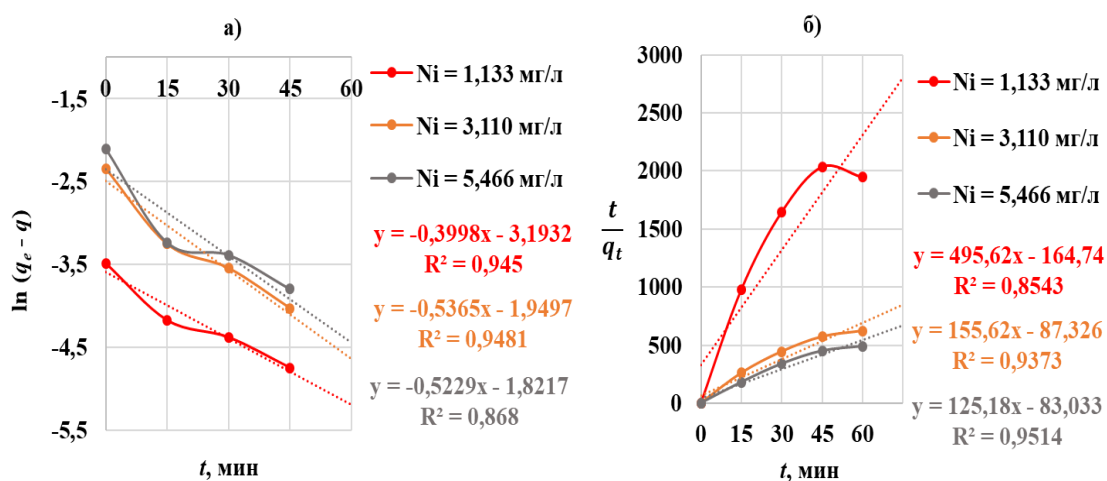


Рисунок 65. Кинетические кривые в координатах уравнения: псевдо-первого порядка (а), псевдо-второго порядка (б)

Для оценки вклада десорбции в кинетику извлечения никеля, увеличивающегося при приближении к равновесному состоянию, использовалась модель Еловича, позволяющая учитывать изменение количества сорбированного вещества на поверхности с течением времени (рисунок 66). Модель псевдопервого порядка (рисунок 65а) удовлетворительно описывала данные при низких концентрациях ионов никеля, достигая коэффициента корреляции R^2 , близкого к 0,95. Модель псевдовторого порядка удовлетворительно описывала кривые сорбции при средних и высоких концентрациях ионов никеля, достигая значений коэффициента корреляции (R^2) 0,94 и 0,95 соответственно. Модель Еловича показала высокий уровень соответствия экспериментальным данным для всех исследованных концентраций.

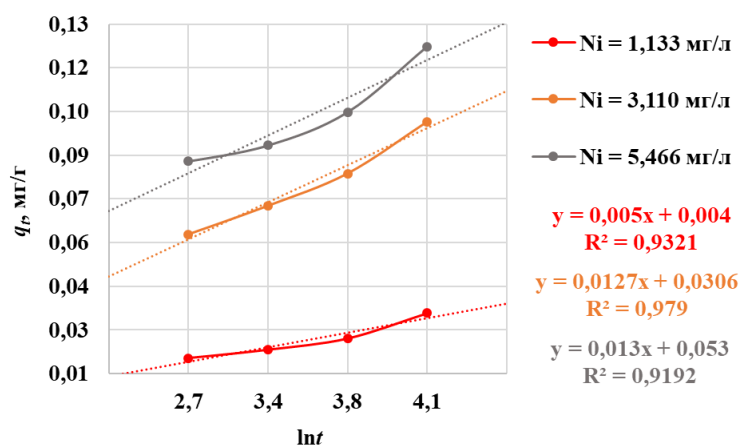


Рисунок 66. Кинетические кривые в координатах уравнения Еловича

Анализ данных, представленных на рисунке 65б, показал, что с увеличением концентрации Ni^{2+} наблюдается увеличение коэффициента корреляции R^2 , что может косвенно указывать на возможное протекание химических реакций на поверхности сорбента. Модель псевдопервого порядка применима на начальном этапе сорбционного процесса, когда концентрация ионов сорбата, достигающих функциональных групп сорбента, мала по сравнению с количеством привитых групп. В связи с этим можно предположить, что при низких концентрациях протекают в основном химические реакции первого порядка, тогда как для концентрации больше 3 мг/л возможны реакции первого и второго порядка. Параметры уравнений псевдопервого, псевдовторого порядка и Еловича, а также скорости сорбции, рассчитанные в рамках этих моделей, представлены в таблице 47.

Модель псевдопервого порядка предполагает, что скорость сорбции пропорциональна числу свободных активных центров. Исходя из этого, одной из возможных причин изменений скорости сорбции при высоких концентрациях является насыщение сорбента, после которого скорость сорбции остается низкой, так как количество доступных активных центров ограничено. Ограниченное число активных центров на поверхности АУ-1 определяется количеством кислородсодержащих функциональных групп (карбоксилатных – COO^- , карбонильных C=O , лактонных, фенольных), сформированных при окислительной обработке азотной кислотой и идентифицированных методом ИК-Фурье спектроскопии.

Параметры сорбции ионов никеля, рассчитанные по уравнениям псевдопервого порядка, псевдвторого порядка и Еловича

Модель псевдопервого порядка									
t, мин	Cе = 1,133 мг/л		Cе = 3,110 мг/л		Cе = 5,466 мг/л				
	скорость сорбции a_t , мг/(г×мин)	константа скорости сорбции k_1 , мин ⁻¹	скорость сорбции a_t , мг/(г×мин)	константа скорости сорбции k_1 , мин ⁻¹	скорость сорбции a_t , мг/(г×мин)	константа скорости сорбции k_1 , мин ⁻¹			
15	0,00162	0,10582	0,00810	0,14018	0,01442	0,17397			
30	0,00125	0,06876	0,00625	0,09254	0,00870	0,09847			
45	0,00143	0,06469	0,00681	0,08653	0,00864	0,08665			
	R ² = 0,945		R ² = 0,9481		R ² = 0,868				
Модель псевдвторого порядка									
t, мин	Cе = 1,133 мг/л		Cе = 3,110 мг/л		Cе = 5,466 мг/л				
	скорость сорбции a_t , мг/(г×мин)	константа скорости сорбции k_2 , г · (мг · мин) ⁻¹	скорость сорбции a_t , мг/(г×мин)	константа скорости сорбции k_2 , г · (мг · мин) ⁻¹	скорость сорбции a_t , мг/(г×мин)	константа скорости сорбции k_2 , г · (мг · мин) ⁻¹			
15	0,0329	2,1484	0,0595	1,0310	0,0952	1,1482			
30	0,0286	1,5686	0,0546	0,8080	0,0628	0,7107			
45	0,0405	1,8328	0,0802	1,0191	0,0805	0,8066			
	R ² = 0,8543		R ² = 0,9373		R ² = 0,9514				
Модель Еловича									
t, мин	Cе = 1,133 мг/л			Cе = 3,110 мг/л			Cе = 5,466 мг/л		
	скорость сорбции a_t , мг/(г×мин)	константа десорбции β , г/мг	a_t / β	скорость сорбции a_t , мг/(г×мин)	константа десорбции β , г/мг	a_t / β	скорость сорбции a_t , мг/(г×мин)	константа десорбции β , г/мг	a_t / β
0	0,011	200,000	0,0000550	0,141	78,740	0,0018	0,767	76,923	0,00997
15	0,0067		0,0000335	0,081		0,0010	0,514		0,00668
30	0,0061		0,0000305	0,090		0,0011	0,377		0,00490
45	0,0091		0,0000455	0,142		0,0018	0,633		0,00823
60	0,0411		0,0002055	0,406		0,0052	2,579		0,03353
	R ² = 0,9321			R ² = 0,979			R ² = 0,9192		

В рамках модели Еловича увеличение концентрации Ni^{2+} в растворе снижает значение константы десорбции β , поскольку большее количество частиц на поверхности сорбента создает препятствия для десорбции. Вероятность полислойной сорбции подтверждает и соответствие экспериментальных данных моделям Холси (рисунок 67а) и Дубинина – Радушкевича (рисунок 67б).

Возможность полислойной сорбции ионов Ni^{2+} на АУ-1 может быть связана с наличием на поверхности сорбента остаточных минеральных включений субмикронного размера, которые могут создавать дополнительные центры нуклеации для формирования вторичных сорбционных слоев. Результаты расчета параметров уравнения Дубинина – Радушкевича представлены в таблице 48.

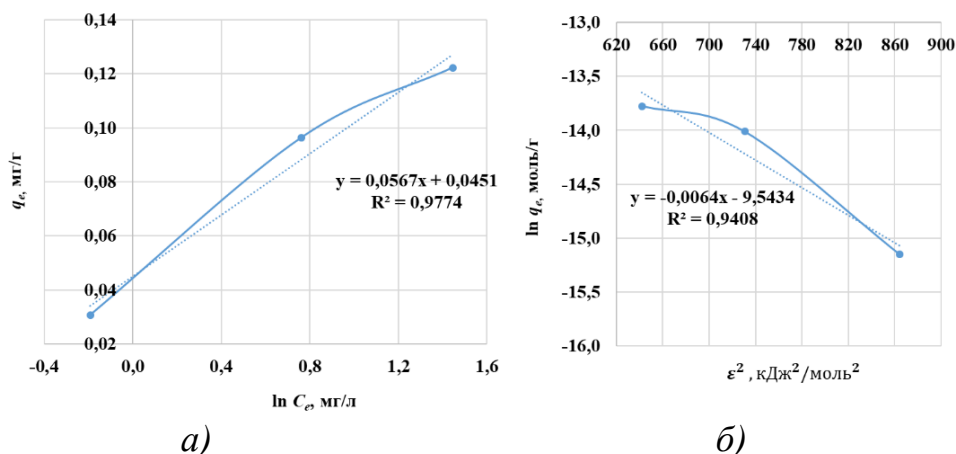


Рисунок 67. Изотерма сорбции никеля в координатах уравнений: Холси (а) и Дубинина – Радужкевича (б)

Таблица 48

Параметры уравнения Дубинина – Радужкевича

ϵ , кДж/моль	$\ln q_e$, моль/г	ϵ^2 , кДж ² /моль ²	E , кДж/моль
29,397	-15,15	864,185	8,8
27,031	-14,01	730,652	
25,340	-13,78	642,140	

Полученное значение средней свободной энергии сорбции (8,8 кДж/моль), рассчитанное по модели Дубинина – Радужкевича, находится на нижней границе диапазона хемосорбции (8–16 кДж/моль) и указывает на преимущественно ионообменный механизм взаимодействия ионов Ni^{2+} с кислородсодержащими функциональными группами поверхности АУ-1. При этом соответствие экспериментальных данных моделям Холси и Дубинина – Радужкевича свидетельствует о возможном дополнительном вкладе полислойной сорбции. По сравнению с ионами Cu^{2+} ($E = 16,3\text{--}30,3$ кДж/моль) более низкая энергия сорбции Ni^{2+} свидетельствует о менее прочном связывании ионов никеля с кислородсодержащими функциональными группами поверхности ($-\text{COO}^-$, $\text{C}=\text{O}$, лактонные), что согласуется с известным рядом устойчивости комплексов переходных металлов (ряд Ирвинга – Уильямса): $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

Таким образом, результаты комплексного исследования физико-химических характеристик АУ-1 в сочетании с кинетическими и равновесными данными подтверждают хемосорбционный (ионообменный) механизм извлечения ионов Ni^{2+} , реализующийся на тех же кислородсодержащих функциональных группах поверхности, что и сорбция ионов Cu^{2+} , но с меньшей энергией связывания.

ГЛАВА 5. ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОРБЕНТОВ АУ-1 И АУ-2 ДЛЯ ОЧИСТКИ ГОРОДСКИХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Практическая значимость любого сорбента определяется его способностью эффективно работать в системах очистки сточных вод, представляющих собой сложные многокомпонентные системы, в которых ионы тяжелых металлов присутствуют совместно с органическими веществами, взвешенными частицами, поверхностно-активными веществами и анионами различной природы.

Исследовались различные типы сточных вод: городские, ливневые, сточные воды теплоэнергетического предприятия, гальваностоки, а также воды, образующиеся при производстве медно-аммиачного волокна. Состав сточных вод представлен в приложении 5.

5.1. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД

В очистке городских стоков № 1 был применен сорбент АУ-1. В таблице 49 приведены исходные и остаточные концентрации загрязнителей в городском стоке № 1 до и после контакта с АУ-1.

Таблица 49

**Концентрация загрязнителей в городском стоке № 1
до и после контакта с АУ-1**

Загрязнитель	Исходное, мг/л	После 60 мин, мг/л	После 120 мин, мг/л
Хлорид (Cl^-)	387,75	389,45	384,55
Нитрит (NO_2^-)	-	-	-
Сульфат (SO_4^{2-})	146,5	145,9	144,55
Нитрат (NO_3^-)	88,23	37,965	37,115
Фторид (F^-)	1,0013	1,089	1,12
Фосфат (PO_4^{3-})	-	-	-
Аммоний (NH_4^+)	60,79	47,72	28,04
Калий (K^+)	21,005	19,275	18,085
Натрий (Na^+)	288,95	305	282,75
Магний (Mg^{2+})	13,88	12,08	11,225
Кальций (Ca^{2+})	42,35	30,12	26,6
Железо (Fe)	0,27157	0,21077	0,15940
Марганец (Mn)	0,10977	0,04542	0,02807
Медь (Cu)	0,00747	0,00865	0,00810
Цинк (Zn)	0,01369	0,03573	0,01678

На рисунке 68 приведена эффективность очистки городской сточной воды № 1 сорбентом АУ-1 в статических условиях. Концентрация NO_3^- на 57 % уже в первые 60 мин контакта, а эффективность очистки по NH_4^+ и Mn достигла 53,9 % и 74,4 % к 120 мин.

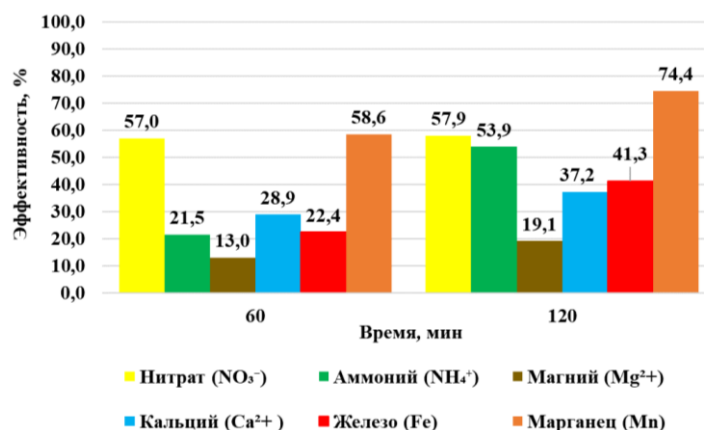


Рисунок 68. Эффективность очистки городских стоков № 1 сорбентом АУ-1 в статических условиях

Высокая эффективность извлечения ионов Mn из городских стоков №1 сорбентом АУ-1 обусловлена наличием на его поверхности кислородсодержащих функциональных групп, способных к ионному обмену и комплексообразованию с ионами переходных металлов. Извлечение нитрат-ионов (NO_3^-) может быть связано с электростатическим взаимодействием с протонированными азотсодержащими группами поверхности, присутствие которых подтверждено повышенным содержанием азота по CHNS-анализу.

В динамических условиях сорбенты АУ-1 и АУ-2 испытали при очистке городских стоков № 2, которые представляли собой более загрязненную многокомпонентную систему по сравнению со стоками № 1 (приложение 5). На рисунке 69 показана эффективность извлечения ионов металлов из городских стоков № 2 сорбентами АУ-1 и АУ-2. Видно, что эффективность сорбента АУ-1 по железу составила 95,2–96,1 %, по меди 94,4–96,9 %; по цинку 85,8–90,9 %; по марганцу 93,3 %. Характерной особенностью работы сорбента АУ-1 является отсутствие признаков прорыва по всем металлам за 240 мин, что свидетельствует о значительном запасе ресурса колонки при данном составе стока.

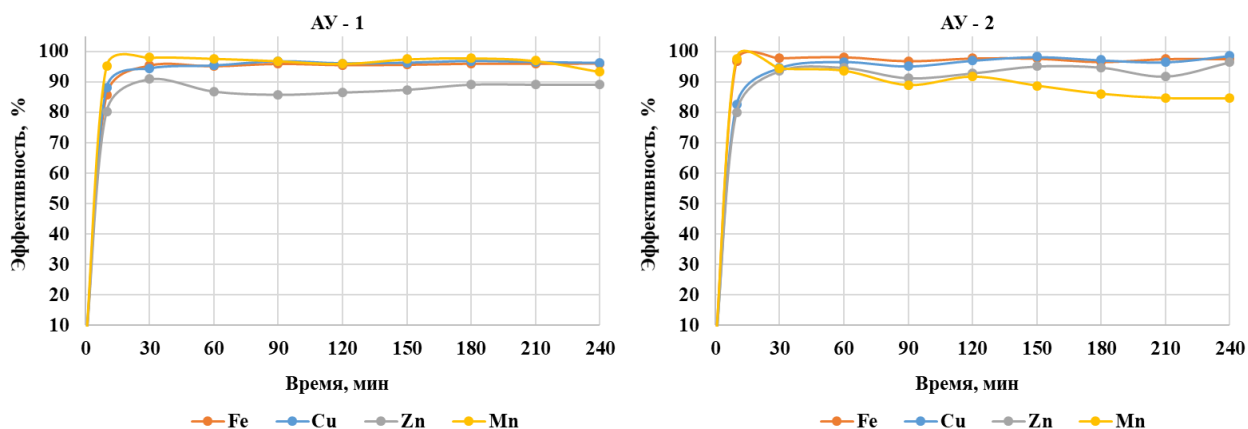


Рисунок 69. Эффективность очистки городских стоков № 2 от ионов металлов сорбентом АУ-1 и АУ-2

Эффективность очистки по железу и цинку на сорбенте АУ-2 составила 96,6–98,2 % и 91,3–96,5 % соответственно. По меди оба сорбента показали сопоставимую эффективность (94,4–98,6 %).

Эффективность сорбции марганца на сорбенте АУ-2 была ниже. После высокой начальной эффективности (97,7 %) наблюдалась тенденция к снижению до 84,6 % к 240-й минуте. Такая динамика свидетельствует о начале формирования кривой прорыва по марганцу, что согласуется с меньшей сорбционной емкостью АУ-2. По остальным металлам признаков прорыва не наблюдалось.

Таким образом, оба сорбента показали эффективность в условиях сложного многокомпонентного состава городских сточных вод и обеспечили высокую степень очистки городских стоков № 2 от ионов тяжелых металлов в колоночном режиме. Присутствие сопутствующих загрязнителей в городских стоках № 2 не привело к существенному подавлению сорбции целевых ионов.

5.2. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ ЛИВНЕВЫХ СТОКОВ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ

Ливневые стоки машиностроительного предприятия отличаются по составу от городских стоков № 2 (приложение 5). Содержание органических загрязнителей в них значительно ниже, а концентрации ионов металлов

сопоставимы или выше. На рисунке 70 приведена эффективность очистки ливневых стоков от ионов металлов сорбентом АУ-1 и АУ-2.

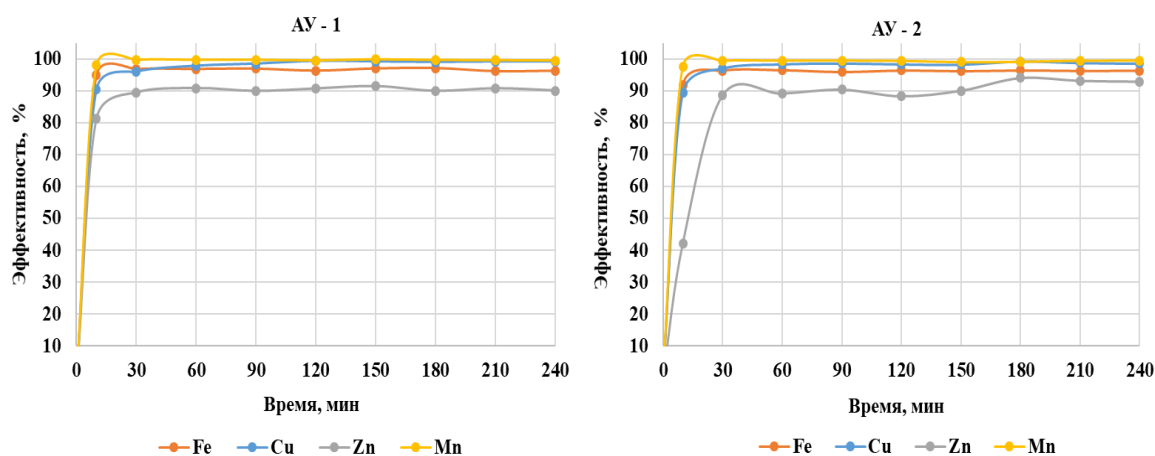


Рисунок 70. Эффективность очистки ливневых стоков машиностроительного предприятия сорбентом АУ-1 и АУ-2

Эффективность очистки на сорбенте АУ-1: железо (96,1–97,1), медь (95,9–99,3 %), цинк (89,4–91,4 %), марганец (99,4–99,8 %). Признаки прорыва по всем металлам отсутствовали.

Эффективность очистки на сорбенте АУ-2: железо (95,9–96,5 %), медь (97,0–99,2 %), марганец (99,0–99,5 %). Эффективность очистки от ионов цинка к 180-й минуте достигла 92,9–94,0 %. Замедленный выход на рабочий режим по цинку может быть обусловлен конкурентным заполнением активных центров ионами Fe и Cu в первые минуты контакта.

В отличие от городских стоков № 2, на ливневых стоках АУ-2 не проявляет признаков снижения эффективности по марганцу, что свидетельствует о достаточном запасе сорбционной емкости при данном составе стока.

Низкое содержание органических загрязнителей в ливневых стоках машиностроительного предприятия создает благоприятные условия для сорбции на сорбентах АУ-1 и АУ-2, так как конкуренция органических молекул за активные центры не велика, поэтому по сравнению с городскими стоками № 2 эффективность извлечения металлов оказалась выше.

5.3. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ СТОКОВ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ

Содержание органических загрязнителей в стоке теплоэнергетического предприятия минимально (приложение 5). Принципиальной особенностью стока является то, что исходные концентрации меди и цинка низкие, до 0,01 мг/л и 0,062 мг/л соответственно, что затрудняет процесс очистки. Марганец в данном стоке не обнаружен. Эффективность извлечения ионов железа сорбентами АУ-1 и АУ-2 представлена на рисунке 71.

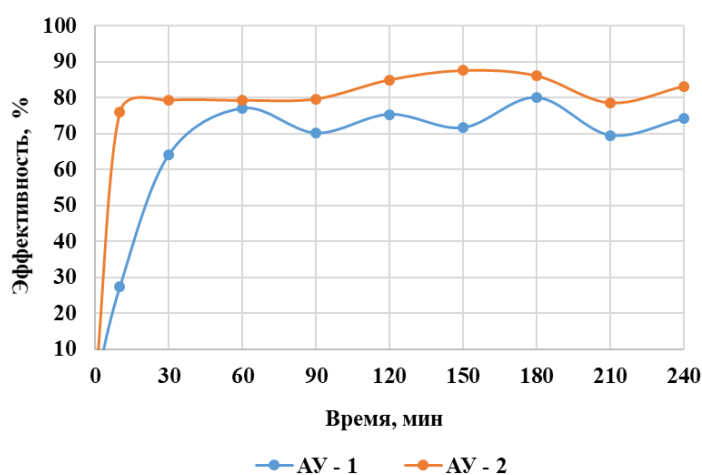


Рисунок 71. Эффективность очистки стоков теплоэнергетического предприятия от ионов железа сорбентом АУ-1 и АУ-2

Сорбент АУ-1 извлекает ионы железа с эффективностью 64,2–80,0 %, сорбент АУ-2 – с эффективностью 76,1–87,6 %. Превосходство АУ-2 по железу согласуется с результатами на городских стоках № 2, где сорбент АУ-2 также показывал несколько более высокую эффективность по данному иону. Более высокая эффективность АУ-2 по железу может быть обусловлена развитой системой мезо- и микропор, обеспечивающей эффективное задержание гидроксокомплексов и микроколлоидных частиц гидроксидов железа, образующихся при $\text{pH} \geq 8,25$.

5.4. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ СТОКОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ УЧАСТКОВ

Гальванические стоки предприятия участка № 1 характеризуются высокими концентрациями ионов металлов при высокой минерализации, тогда как гальваностоки предприятия участка № 2, напротив, содержат низкие концентрации ионов металлов и характеризуются значительно низкой минерализацией. Кроме того, стоки отличаются по степени кислотности, 3,2 рН и 7,1 рН соответственно. В обоих стоках отсутствуют органические загрязнители и взвешенные вещества (приложение 5).

На рисунке 72 представлены эффективность извлечения ионов металлов из стоков участка № 1 сорбентами АУ-1 и АУ-2.

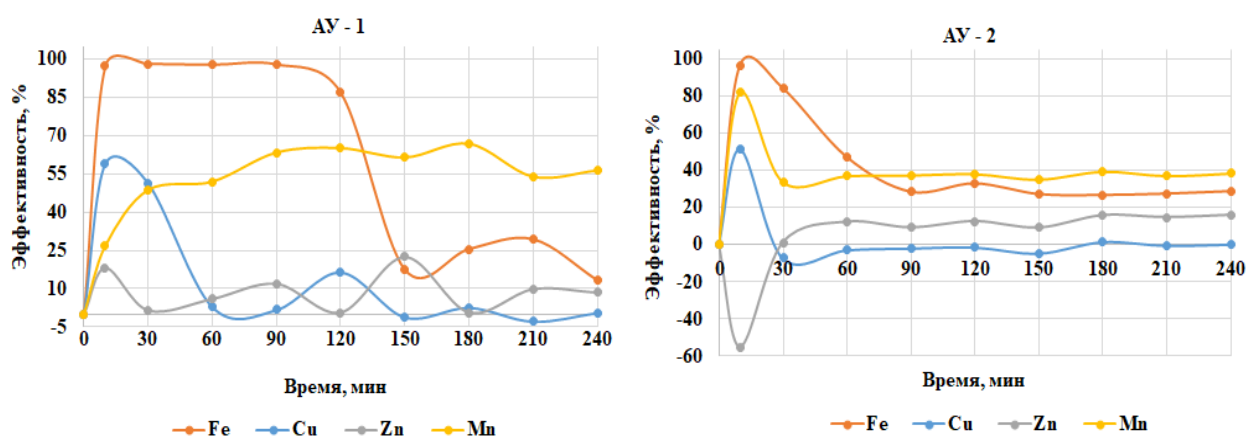


Рисунок 72. Эффективность очистки гальванических стоков участка № 1 от ионов металлов сорбентом АУ-1 и АУ-2

При высокой исходной концентрации меди в стоке (1012,88 мг/л) сорбционная емкость обоих сорбентов быстро исчерпывается, и после 60 мин эффективность не превышает 2–3 %. По цинку эффективность также низка вследствие конкурентного вытеснения ионами меди и железа. По железу на сорбенте АУ-1 обеспечивается эффективность очистки 97,3–98,0 % в течение 100 мин, после чего наступает резкий прорыв; на сорбенте АУ-2 прорыв наступает к 60 мин и эффективность снижается до 47,2 %. Поэтому для стоков с таким составом сорбенты АУ-1 и АУ-2 могут быть рекомендованы лишь в качестве стадии доочистки после предварительного снижения меди.

На рисунке 73 приводится эффективность извлечения ионов металлов из гальванических стоков участка № 2.

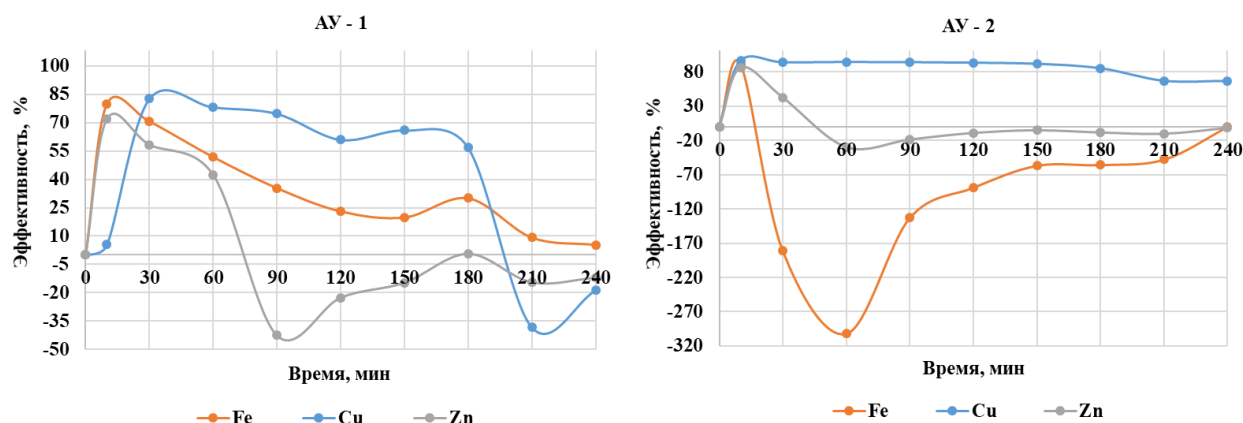


Рисунок 73. Эффективность очистки гальванических стоков участка № 2 от ионов металлов сорбентом АУ-1 и АУ-2

При низких концентрациях металлов в гальваническом стоке участка № 2 на сорбенте АУ-1 формируется классическая кривая прорыва по железу, тогда как на сорбенте АУ-2 происходит вымывание остаточного железа. По меди обеспечивается высокая эффективность очистки на сорбенте АУ-2 (66,7–96,2 %), тогда как сорбент АУ-1 работает нестабильно. Более высокая эффективность АУ-2 по меди при низких концентрациях согласуется с результатами модельных экспериментов в режиме полного поглощения: развитая пористая структура АУ-2 обеспечивает более глубокую очистку при низких концентрациях за счет значительного вклада физической адсорбции в дополнение к химическому взаимодействию.

По цинку оба сорбента обеспечивают его извлечение лишь в первые 10–30 мин.

Исследования на стоках гальванических участков № 1 и № 2 позволили выявить границы применимости сорбентов при очистке промышленных сточных вод – диапазон умеренных концентраций, характерных для предварительно разбавленных или частично очищенных стоков. При высоких концентрациях тяжелых металлов в стоке сорбционная емкость несоразмерна нагрузке, и прямое извлечение нецелесообразно. При низких концентрациях лимитирующим фактором становится вымывание остаточных металлов из сорбентов.

Вымывание остаточных металлов обусловлено присутствием в объеме частиц сорбентов термостойких неорганических фаз, не полностью удаленных при кислотно-щелочной обработке.

5.5. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ СТОКОВ ПРОИЗВОДСТВА МЕДНО-АММИАЧНЫХ ВОЛОКОН

Принципиальной особенностью данных стоков является высокая концентрация меди, значение водородного показателя 10 рН и выше и избыток аммония (приложение 5). При 10 рН медь преимущественно находится в форме аммиачных комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, что существенно влияет на механизм и эффективность сорбции. Железо при данных значениях рН находится преимущественно в виде гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_3$, марганец – частично в виде $\text{MnO}(\text{OH})$ или $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Из рисунка 74 видно, что сорбент АУ-2 обеспечивает практически полное извлечение меди (99,7–99,9 %) в течение первых 120 мин, на 150-й минуте происходит резкий прорыв и эффективность извлечения уменьшается до 59,0 %, а к 240-й минуте – до 21,2 %. На сорбенте АУ-1 эффективность очистки вначале составляет 99,7 %, а затем монотонно снижается до 95,2 % (30 мин), 83,0 % (90 мин), 49,4 % (150 мин) и 31,7 % (240 мин).

Различный характер динамики сорбции меди на сорбентах согласуется с закономерностями, установленными в модельных экспериментах: крутой фронт прорыва АУ-2 и пологий асимметричный прорыв АУ-1. Более продолжительная работа АУ-2 до прорыва в данных условиях может быть обусловлена тем, что при щелочном рН объемные медно-аммиачные комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ эффективно задерживаются в развитой системе мезо- и микропор АУ-2, тогда как менее развитая пористая структура АУ-1 ограничивает физическую адсорбцию данных комплексов. На рисунке 75 представлены результаты эффективности очистки медно-аммиачного стока на сорбентах АУ-1 и АУ-2 от железа, цинка и марганца.

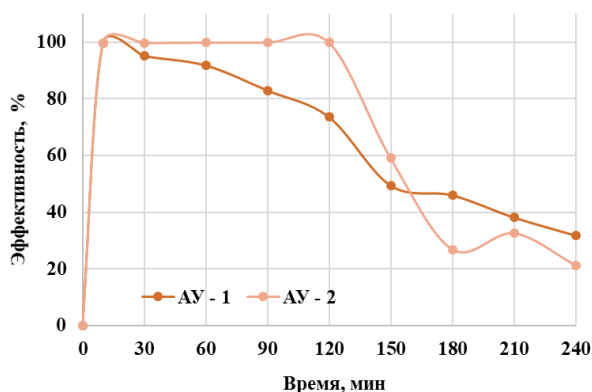


Рисунок 74. Эффективность очистки стоков производства медно-аммиачных волокон от ионов меди сорбентом АУ-1 и АУ-2

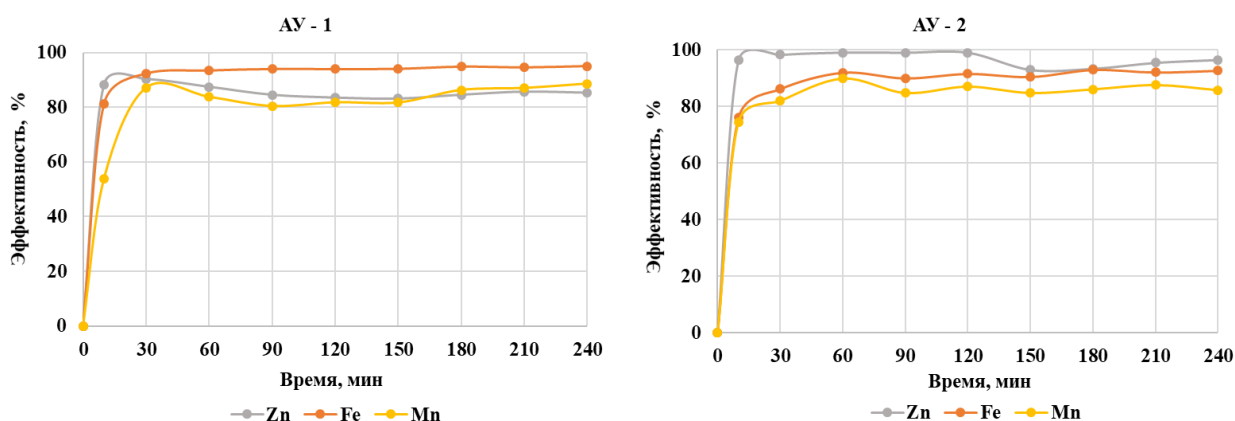


Рисунок 75. Эффективность очистки стоков производства медно-аммиачных волокон от ионов металлов сорбентом АУ-1 и АУ-2

По железу оба сорбента показали высокую эффективность на протяжении всего эксперимента. Это обусловлено тем, что железо при 10 рН практически полностью находится в форме нерастворимых гидроксидов, извлекаемых как за счет сорбции, так и за счет механической фильтрации в слое сорбента. Раскрытая макропористая структура обоих сорбентов обеспечивает эффективную механическую фильтрацию коллоидных частиц гидроксидов железа, что дополняет химический механизм извлечения.

Эффективность очистки по цинку составила 83,1–90,2 % и 92,9–99,0 % на сорбентах АУ-1 и АУ-2 соответственно. Эффективность очистки от марганца на сорбенте АУ-1 составляет 80,4–88,6 %, на АУ-2 она равна 81,9–89,8 %. Признаки прорыва по марганцу отсутствуют.

Таким образом, по железу, цинку и марганцу оба сорбента обеспечивают стабильную очистку на протяжении 240 мин, при этом АУ-1 несколько

превосходит АУ-2 по железу, а АУ-2 – по цинку и марганцу. По меди оба сорбента эффективны лишь ограниченное время, поэтому для практического применения сорбентов в очистке сточных вод данного производства необходимо предусматривать либо периодическую регенерацию сорбента, либо предварительное снижение концентрации меди, либо последовательное использование нескольких колонок.

Стоки производства медно-аммиачного волокна представляют наибольший практический интерес среди исследованных промышленных стоков, поскольку демонстрируют возможность одновременного эффективного извлечения Fe, Zn и Mn даже при экстремально щелочном pH и высокой минерализации, а также высокоэффективного извлечения меди в режиме ограниченного ресурса колонки.

5.6. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ СОРБЕНТОВ АУ-1 и АУ-2

Сравнение сорбентов АУ-1 и АУ-2 в динамических условиях показало, что они обладают взаимодополняющими характеристиками, что определяет различные области их предпочтительного применения. Для наглядного сопоставления основных характеристик двух сорбентов результаты сведены в таблицу 50.

Таблица 50

Сравнение сорбционных характеристик АУ-1 и АУ-2

Характеристика	АУ-1	АУ-2
Граница перехода между режимами	50–75 мг/л	25–50 мг/л
q_0 (модель Томаса), мг/г	5,681–6,756	2,788–3,442
q_0 (модель Яна), мг/г	5,559–6,370	2,803–3,402
K_{YN} (модель Юна – Нельсона), мин ⁻¹	0,0287–0,0327	0,0480–0,1104
τ (50 – 125 мг/л), мин	134,5–303,3	68,5–143,3
a_Y (модель Яна)	4,801–6,649	6,786–9,817
Характер прорыва	Пологий	Крутой (ступенчатый)
Время перехода $C(t)/C_0$ от 0,05 до 0,90	90–120 мин	30–60 мин
Модель-основа обобщающей модели	Яна	Юна – Нельсона
R^2 аппроксимации τ	0,978	0,990
R^2 аппроксимации второго параметра	0,861 (a_Y)	0,769 (K_{YN})
Среднее МАЕ обобщающей модели	0,025	0,030
Время работы с эффективностью > 98 % при 50 мг/л	180 мин	120 мин
Эффективность при 240 мин, 75–125 мг/л	5,3–26,3 %	0,6–1,5 %

Сорбент АУ-1 характеризуется более высокой сорбционной емкостью, что обеспечивает позднее наступление прорыва и продолжительную работу колонки. Кривые прорыва АУ-1 имеют пологий асимметричный профиль с широкой ЗМП, что обуславливает выбор модели Яна в качестве основы. Более высокая сорбционная емкость АУ-1 непосредственно определяется большим количеством и разнообразием кислородсодержащих функциональных групп на его поверхности. Широкая ЗМП обусловлена сочетанием большего размера частиц (фракция 1–2 мм) и высокой общей сорбционной емкости, требующей значительного времени для насыщения слоя.

Сорбент АУ-2 характеризуется высокой скоростью массопереноса, узкой ЗМП и крутым фронтом прорыва, что обеспечивает более глубокую очистку до прорыва. После наступления прорыва эффективность АУ-2 снижается значительно быстрее, чем у АУ-1. Практически симметричный профиль кривых при 75–125 мг/л обуславливает выбор модели Юна – Нельсона. Узкая ЗМП и крутой фронт прорыва АУ-2 определяются сочетанием меньшего размера частиц (фракция 0,1–0,5 мм), обеспечивающего короткий диффузионный путь, и развитой системы мезо- и микропор. Меньшая сорбционная емкость АУ-2 обусловлена ограниченным количеством активных центров вследствие термического разложения карбоксильных групп при ступенчатой сушке и менее интенсивного окисления поверхности.

С практической точки зрения выбор между сорбентами для колоночных установок определяется требованиями к процессу очистки вод. В таблице 51 приведены рекомендации по выбору сорбента в зависимости от задачи.

Помимо отдельного использования сорбентов, их взаимодополняющие характеристики позволяют рассмотреть возможность их последовательного применения в двухступенчатой схеме колоночной очистки: первая ступень – колонка с АУ-1, обеспечивающая основное снижение концентрации меди за счет высокой сорбционной емкости; вторая ступень – колонка с АУ-2, обеспечивающая глубокую доочистку вод за счет более полного извлечения

остаточных ионов Cu^{2+} . Данная схема требует экспериментальной проверки, однако результаты настоящей работы свидетельствуют о ее перспективности.

Таблица 51

Рекомендации по выбору сорбента в зависимости от задачи

Задача	Рекомендуемый сорбент	Обоснование
Доочистка сточных вод ($C_0 \leq 10\text{--}25$ мг/л)	АУ-2	Быстрое установление рабочего режима; емкости достаточно; высокая степень извлечения (99,8–100,0 %) за счет развитой пористой структуры (110 м ² /г) и вклада физической адсорбции
Очистка концентрированных стоков ($C_0 \geq 50$ мг/л)	АУ-1	Сорбционная емкость в 2,0 раза выше, чем АУ-2, обусловленная большим количеством кислородсодержащих функциональных групп, что обеспечивает длительную работу до прорыва
Компактные установки (минимальный объем колонки)	АУ-2	Узкая ЗМП обеспечивает эффективное использование сорбционного слоя; переход от $C(t)/C_0 < 0,05$ до $C(t)/C_0 > 0,90$ происходит за 30–60 мин
Крупнотоннажные установки (большой объем, невысокие требования к кинетике)	АУ-1	Большая емкость компенсирует широкую ЗМП; меньшее гидравлическое сопротивление крупнозернистого слоя
Многоцикловое использование (сорбция – десорбция)	Требуется отдельное исследование	АУ-2 может быть предпочтительнее из-за быстрого насыщения и потенциально более быстрой регенерации

Установленные механизмы сорбции ионов Cu^{2+} на сорбентах АУ-1 и АУ-2 позволяют учитывать их при проектировании колоночных установок. Сравнение механизмов сорбции и рекомендации по их учету в проектировании колоночных установок представлены в таблице 52.

Согласно установленному механизму сорбции, оба сорбента извлекают ионы Cu^{2+} преимущественно по хемосорбционному механизму. Хемосорбция, в отличие от физической адсорбции, является процессом, скорость которого, как правило, возрастает с повышением температуры. Данное обстоятельство расширяет область применения колоночных установок с данными сорбентами: они могут быть использованы для очистки теплых промышленных стоков без предварительного охлаждения.

**Учет механизма сорбции при проектировании
колоночных установок**

Характеристика механизма	АУ-1	АУ-2	Рекомендации для колоночной установки
Основной механизм	Хемосорбция (ионный обмен + координационное связывание)	Хемосорбция с преобладанием ионного обмена	Оба сорбента пригодны для очистки теплых стоков без предварительного охлаждения; необходим узел корректировки рН не ниже 4
Е (модель ДР), кДж/моль	16,3 (Томас); 30,3 (Ян)	14,0 (Томас); 14,7 (Ян)	Регенерация АУ-1 требует более концентрированных растворов кислот или комплексообразователей; для АУ-2 достаточны более мягкие условия элюирования
Устойчивость сорбции в динамическом режиме	При 50 мг/л эффективность > 98 % в течение 180 мин; при 75–125 мг/л остаточная эффективность 5,3–26,3 % при 240 мин	Глубокая очистка до прорыва (99,8–100,0 %); резкое падение эффективности после прорыва	Пологий прорыв АУ-1 допускает гибкий выбор момента регенерации; крутой прорыв АУ-2 обеспечивает четкую индикацию истощения емкости и упрощает автоматизацию переключения на регенерацию

Установленный ионообменный компонент механизма означает, что при снижении рН раствора конкуренция ионов H^+ за активные центры возрастает, что снижает эффективность сорбции меди. Для сорбента АУ-1, где энергия сорбции (16,3 кДж/моль, по данным Томаса) находится на границе диапазонов ионного обмена и хемосорбции, влияние рН может быть значительным при значениях ниже рН 3–4. Для сорбента АУ-2, где $E = 14,0–14,7$ кДж/моль попадает в диапазон ионообменного механизма, чувствительность к рН может быть еще выше. При проектировании установок следует предусматривать узел предварительной корректировки рН очищаемых вод до значений не ниже 4.

Хемосорбционная природа связывания меди определяет выбор способа регенерации сорбентного слоя в колонке. Промывка водой или продувка газом неэффективна для извлечения хемосорбированных ионов. Для регенерации колонки необходимо применять химические реагенты: растворы минеральных кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4), обеспечивающие обратный ионный обмен за счет высокой концентрации H^+ , или растворы комплексообразователей (ЭДТА), способных конкурировать с поверхностными группами за координацию ионов

меди. Для АУ-1, где вклад координационного связывания может быть выше, могут потребоваться более жесткие условия регенерации по сравнению с АУ-2, на котором преобладает ионный обмен. При проектировании колоночных установок следует предусмотреть узел корректировки pH очищаемого раствора до значений не ниже 4, поскольку при более низких значениях pH конкуренция ионов H^+ за активные центры может существенно снижать эффективность извлечения Cu^{2+} , особенно для АУ-2, где преобладает ионообменный механизм.

Наиболее перспективно использование сорбентов АУ-1 и АУ-2 для очистки сточных вод от медно-аммиачных комплексов, которые образуются не только при производстве медно-аммиачного волокна. Сточные воды машиностроительных и приборостроительных предприятий, особенно связанных с производством печатных плат, где используются медно-аммиачные растворы для травления, также содержат данные соединения [182]. Медно-аммиачные комплексы могут попадать в сточные воды и при производстве аммиака, в частности на стадиях очистки и регенерации газов [183]. Выносимые с водой соединения меди представляют угрозу для экосистем, и сброс таких стоков без предварительной очистки недопустим. Устойчивость комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в щелочной среде делает традиционный метод осаждения меди в форме нерастворимых гидроксидов в диапазоне 8,0–10,0 pH неприменимым, поскольку комплекс препятствует образованию осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [184]. Это делает сорбционный метод с применением разработанных сорбентов АУ-1 и АУ-2 особенно актуальным для очистки данного типа стоков.

На рисунке 76 представлена усовершенствованная схема очистки сточных вод от медно-аммиачных комплексов, за основу которой взята типовая схема очистки, включающая стадии усреднения, отстаивания, фильтрации через песчаный фильтр и двухступенчатую сорбционную очистку на катионитовых фильтрах [185].

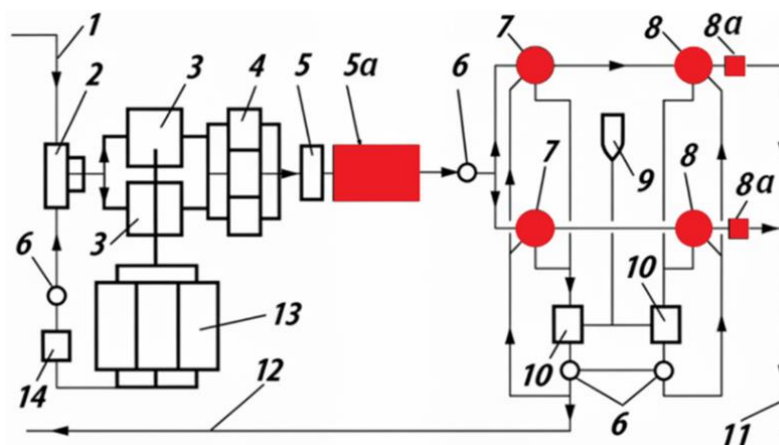


Рисунок 76. Технологическая схема очистки сточных вод от медно-аммиачных комплексов с применением сорбентов АУ-1 и АУ-2:

1 – щелочные стоки; 2 – усреднитель; 3 – отстойники; 4 – песчаные фильтры; 5 – приемный резервуар; 5а – узел корректировки pH; 6 – насосы; 7 – сорбционный фильтр 1-й ступени (загрузка – сорбент АУ-1); 8 – сорбционный фильтр 2-й ступени (загрузка – сорбент АУ-2); 8а – датчик контроля концентрации Cu^{2+} ; 9 – дозатор регенерирующего раствора (растворы минеральных кислот или ЭДТА); 10 – баки рециркуляции регенерирующего раствора; 11 – возврат раствора регенерированной меди; 12 – очищенные стоки на биологическую доочистку; 13 – шламовые площадки; 14 – приемник дренажного стока

На I ступени в качестве загрузки фильтра используется сорбент АУ-1, обеспечивающий основное снижение концентрации ионов меди за счет высокой сорбционной емкости, определяемой большим количеством кислородсодержащих функциональных групп на поверхности и продолжительной работы до прорыва. На II ступени используется сорбент АУ-2, обеспечивающий глубокую доочистку за счет узкой зоны массопередачи, развитой пористой структуры и высокой начальной эффективности.

Для увеличения рабочего ресурса колонки в технологической схеме предусмотрен узел корректировки pH до 4. При данном значении pH медно-аммиачные комплексы разрушаются вследствие протонирования аммиака ($\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$), а высвободившиеся свободные ионы Cu^{2+} извлекаются на сорбентах по хемосорбционному механизму. Ионный обмен свободных ионов Cu^{2+} с протонами карбоксильных и гидроксильных групп и координационное связывание с электронодонорными атомами кислорода карбонильных и лактонных групп обеспечивают эффективное извлечение меди при 4 pH.

Узел корректировки pH размещен после стадий предварительной подготовки стока (усреднения, отстаивания и фильтрации через песчаный

фильтр). Это обусловлено тем, что при исходном щелочном рН железо и марганец находятся в форме нерастворимых гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$, которые эффективно удаляются в отстойниках и на песчаных фильтрах. Если снизить рН до этих стадий, указанные гидроксиды перешли бы обратно в растворенную форму и отстойники с песчаными фильтрами утратили бы значительную часть своей эффективности по этим загрязнителям. Кроме того, растворенные ионы Fe^{3+} и Mn^{2+} создали бы дополнительную конкурентную нагрузку на сорбенты АУ-1 и АУ-2, снижая их рабочую емкость по целевому загрязнителю – ионам Cu^{2+} .

С учетом изложенного, а также установленных механизмов сорбции и результатов динамических экспериментов, в типовую схему внесены следующие дополнения (рисунок 76):

- *Узел корректировки рН.* Между приемным резервуаром (позиция 5) и сорбционным фильтром 1-й ступени предусмотрен узел корректировки до 4 рН. При данном значении, 4 рН, происходит разрушение медно-аммиачных комплексов при минимальной конкуренции ионов H^+ за активные центры сорбентов. При значениях ниже 3 рН конкуренция ионов H^+ возрастает и снижается эффективность извлечения меди, особенно для сорбента АУ-2.

- *Узел регенерации* (позиции 9, 10, 11) предусмотрен для работы с сорбентами АУ-1 и АУ-2. Для регенерации применяются растворы минеральных кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4), обеспечивающие обратный ионный обмен, или растворы комплексообразователей (ЭДТА).

- *Датчик контроля концентрации Cu^{2+}* (позиция 8а). Крутой прорыв АУ-2 обеспечивает четкую индикацию исчерпания сорбционной емкости, что позволяет автоматизировать переключение фильтра на регенерацию по показаниям датчика на выходе из фильтра 2-й ступени. Пологий характер прорыва АУ-1 допускает гибкий выбор момента переключения в зависимости от допустимой концентрации меди в частично очищенной воде.

Предложенная технологическая схема может быть адаптирована для очистки сточных вод различных производств, в которых образуются медно-

аммиачные комплексы. Принципиальная структура схемы – предварительная подготовка стока при щелочном pH, последующая корректировка до 4 pH, двухступенчатая сорбция, химическая регенерация и контроль качества очищенной воды – является универсальной. При адаптации схемы к конкретному типу стоков необходимо учитывать, что: концентрация ионов меди в очищаемом стоке должна попадать в диапазон калибровки прогнозных моделей (50–125 мг/л). При более высоких концентрациях необходимо предусмотреть ступень предварительного разбавления или провести дополнительную калибровку моделей.

Переход от лабораторной колонки к промышленному аппарату требует использования теории подобия и уравнений в безразмерном виде [186, 187]. Для этого прогнозные модели сорбции были приведены к безразмерному виду с использованием критериев подобия.

Прогнозная модель сорбции на АУ-1 в безразмерном виде

Для перехода к безразмерным переменным вводилось число пропущенных объемов слоя (bed volumes) [188]:

$$\theta = \frac{(Q \cdot t)}{(S \cdot H)}, \quad (40)$$

где Q – объемный расход раствора, мл/мин; t – время от начала эксперимента, мин; S – площадь поперечного сечения колонки, см²; H – высота слоя сорбента, см; произведение $S \cdot H = V$ – объем слоя сорбента, мл.

Физический смысл величины θ заключается в том, что она показывает, сколько объемов слоя сорбента прошло через колонку к моменту времени t .

Соответствующее безразмерное время полупрорыва:

$$\theta_{0,5} = \frac{(Q \cdot \tau)}{(S \cdot H)}. \quad (41)$$

Величина $\theta_{0,5}$ показывает, сколько объемов слоя сорбента пропущено через колонку к моменту, когда концентрация на выходе достигает половины входной.

Отношение $S \cdot H/Q$, входящее в формулы (40) и (41), имеет размерность времени и представляет собой время контакта пустого слоя – EBCT (Empty Bed Contact Time), применяемого при масштабировании колонок [189, 190]:

$$EBCT = (S \cdot H)/Q = V/Q \quad (42)$$

С учетом обозначения (42) формулы (40) и (41) принимают вид:

$$\theta = \frac{t}{EBCT}, \quad (43)$$

$$\theta_{0,5} = \frac{\tau}{EBCT}. \quad (44)$$

Таким образом, безразмерное время θ есть отношение реального времени к времени контакта пустого слоя, а $\theta_{0,5}$ – безразмерный аналог времени полупроскока. Для лабораторной колонки $EBCT = 5,655$ мин.

В сериях экспериментов (таблицы 5 и 8 в приложении 2) исследования были остановлены до того, как концентрация на выходе достигла уровня $C/C_0 = 0,5$. Это не позволяет определить время полупроскока τ непосредственно из экспериментальных данных. Для нахождения параметров τ и a_Y модели Яна (35) использовался следующий подход.

Из уравнения (31) для произвольной экспериментальной точки $(t_i, C_i/C_0)$ следует:

$$\left(\frac{\tau}{t_i}\right)^{a_Y} = \frac{(1 - \frac{C_i}{C_0})}{(\frac{C_i}{C_0})}. \quad (45)$$

Правая часть уравнения (45) представляет собой отношение «непроскочившей» и «проскочившей» долей сорбата. Обозначим эту величину:

$$R_i = \frac{(1 - \frac{C_i}{C_0})}{(\frac{C_i}{C_0})}, \quad (46)$$

где $R_i > 1$ означает, что сорбент еще удерживает основную часть загрязнителя, а $R_i < 1$ – что проскок преобладает.

С учетом обозначения (46) уравнение (45) записывается в виде:

$$\left(\frac{\tau}{t_i}\right)^{a_Y} = R_i. \quad (47)$$

Поскольку модель содержит два неизвестных параметра (τ и a_Y), для их определения достаточно составить систему из двух уравнений, выбрав две экспериментальные точки ($t_1, C_1/C_0$) и ($t_2, C_2/C_0$):

$$\left(\frac{\tau}{t_1}\right)^{a_Y} = R_1, \quad (48)$$

$$\left(\frac{\tau}{t_2}\right)^{a_Y} = R_2. \quad (49)$$

Деление уравнения (48) на уравнение (49) позволяет исключить τ и получить уравнение, содержащее только a_Y :

$$\left(\frac{t_2}{t_1}\right)^{a_Y} = \frac{R_1}{R_2}. \quad (50)$$

Логарифмирование обеих частей дает аналитическое выражение для a_Y :

$$a_Y = \frac{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)}{\ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}. \quad (51)$$

После определения a_Y параметр τ находится подстановкой в любое из уравнений (48) или (49):

$$\tau = t_1 \cdot R_1^{\left(\frac{1}{a_Y}\right)}. \quad (52)$$

Для повышения надежности точки выбирались в области наибольшей чувствительности кривой проскока (диапазон C/C_0 – от 0,02 до 0,55), где относительная погрешность измерения концентрации минимальна.

Зависимости τ от Q и H аппроксимировались степенными функциями. Показатели степени определялись путем построения точечных диаграмм в программе Microsoft Excel с наложением степенной линии тренда.

Полученные экспериментальные данные (таблицы 2, 5 и 8 в приложении 2) показывают, что время до проскока существенно зависит от всех трех исследуемых факторов: входной концентрации, скорости потока и высоты слоя. Для количественного описания этих зависимостей и последующего масштабирования необходимо перейти от размерных координат к безразмерным.

Экспериментальные кривые проскока построены в размерных координатах $C(t)/C_0$ от t . Однако для масштабирования необходимо исключить зависимость от абсолютных размеров колонки и расхода, сохранив лишь существенные

безразмерные характеристики процесса. Введение безразмерного времени (40) и безразмерного времени полупроскока (41) в модель Яна (31) приводит к сокращению размерного множителя SH/Q в отношении τ/t :

$$\frac{\tau}{t} = \frac{\theta_{0,5}}{\theta}. \quad (53)$$

В результате модель приобретает безразмерный вид:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\theta_{0,5}}{\theta}\right)^{a_Y}}. \quad (54)$$

Таким образом, модель (54) определяется двумя параметрами: $\theta_{0,5}$ и a_Y . Модель (54) удовлетворяет граничным условиям: при $\theta = \theta_{0,5}$ дает $C/C_0 = 0,5$; при $\theta \rightarrow 0$ дает $C/C_0 \rightarrow 0$; при $\theta \rightarrow \infty$ дает $C/C_0 \rightarrow 1$.

Получив безразмерную форму модели, необходимо определить численные значения ее параметров $\theta_{0,5}$ и a_Y для конкретных экспериментальных условий.

Для лабораторной колонки ($d = 0,8$ см, $S = 0,5027$ см², $H = 4,5$ см) объем слоя составляет $V = 2,262$ мл. Время контакта пустого слоя $EBCT = V/Q = 5,655$ мин. При расходе $Q = 0,40$ мл/мин линейная скорость потока $U = Q/S = 0,796$ см/мин.

Безразмерные параметры модели при изменении входных концентраций рассчитаны по формулам (33), (34) и (41), результаты приведены в таблице 53.

Таблица 53

**Безразмерные параметры модели Яна для сорбента АУ-1
при различных C_0 ($Q = 0,40$ мл/мин, $H = 4,5$ см)**

C_0 , мг/л	τ , мин	a_Y	$\theta_{0,5}$
5	2663	14,22	470,9
10	1375	11,12	243,1
25	574	8,04	101,5
50	297	6,29	52,5
75	202	5,45	35,7
100	153	4,92	27,1
125	124	4,55	21,9

Значения τ , a_Y и $\theta_{0,5}$ при $C_0 = 5, 10$ и 25 мг/л получены экстраполяцией зависимостей (33) и (34) за пределы диапазона калибровки прогнозной модели (50–125 мг/л) и носят оценочный характер. При проектировании установок для

стоков с $C_0 < 50$ мг/л рекомендуется дополнительная калибровка моделей по экспериментальным данным в соответствующем диапазоне концентраций.

При $C_0 = 50$ мг/л значение $\theta_{0,5} = 52,5$ означает, что до момента 50%-го проскока через колонку проходит 52 объема слоя сорбента. С ростом C_0 значение $\theta_{0,5}$ снижается вследствие более быстрого насыщения сорбционных центров. Также уменьшается показатель a_Y : при низких концентрациях кривая проскока более крутая, при высоких – более пологая.

Данные таблицы 53 получены при фиксированных Q и H . Для масштабирования необходимо установить, как параметры модели изменяются при варьировании скорости потока и высоты слоя.

Параметры τ и a_Y определены путем решения системы уравнений (48) и (49) для двух экспериментальных точек с аналитическим нахождением a_Y по формуле (51) и τ по формуле (52). Результаты для всех скоростей потока приведены в таблице 54.

Таблица 54

Параметры модели Яна при различных скоростях потока
($C_0 = 50$ мг/л, $H = 4,5$ см)

Q , мл/мин	U , см/мин	τ , мин	a_Y	$\theta_{0,5}$
0,40	0,796	297	6,29	52,5
0,75	1,492	256	3,35	84,9
1,35	2,686	93,2	3,46	55,6

Аппроксимация степенной функцией дает зависимость:

$$\tau = \tau_0 \cdot \left(\frac{Q}{Q_0}\right)^{-0,95}, \quad (55)$$

где $\tau_0 = 297$ мин – время полупроскока при условиях: $Q_0 = 0,40$ мл/мин, $C_0 = 50$ мг/л, $H_0 = 4,5$ см.

Наряду с влиянием скорости потока на динамику сорбции существенно влияет количество сорбента в колонке, характеризуемое высотой слоя.

Параметры модели при варьировании высоты слоя определены аналогично. Результаты приведены в таблице 55.

**Параметры модели Яна при различных высотах слоя
($C_0 = 50$ мг/л, $Q = 0,40$ мл/мин)**

H , см	τ , мин	a_Y	$\theta_{0,5}$
4,5	297	6,29	52,5
3,5	205	6,02	46,6
2,5	144	2,63	45,8

Аппроксимация степенной функцией дает зависимость:

$$\tau = \tau_0 \cdot \left(\frac{H}{H_0}\right)^{1,22}. \quad (56)$$

Установив зависимость τ от Q и от H , можно объединить их в обобщенное соотношение и сформулировать критерии подобия для масштабирования.

Объединение степенных зависимостей из формул (33), (55) и (56) дает обобщенное выражение для времени полупроскока:

$$\tau = 12344 \cdot C_0^{-0,953} \cdot \left(\frac{Q}{Q_0}\right)^{-0,95} \cdot \left(\frac{H}{H_0}\right)^{1,22}, \quad (57)$$

где $Q_0 = 0,40$ мл/мин и $H_0 = 4,5$ см – значения, при которых получена исходная прогнозная модель (35).

Подстановка (57) в выражение для $\theta_{0,5}$ (41) дает:

$$\theta_{0,5} = \left(\frac{12344 \cdot Q_0^{0,95} \cdot H_0^{-1,22}}{S}\right) \cdot C_0^{-0,953} \cdot Q^{0,05} \cdot H^{0,22}. \quad (58)$$

Показатель степени при Q в формуле (62) очень близко к нулю (0,05). Слабая зависимость $\theta_{0,5}$ от Q означает, что при масштабировании увеличение диаметра колонки (и, соответственно, расхода при сохранении линейной скорости) практически не влияет на $\theta_{0,5}$. Напротив, зависимость $\theta_{0,5}$ от H означает, что при увеличении высоты слоя $\theta_{0,5}$ возрастает: в высоком слое сорбент используется более полно, и до момента полупроскока через колонку проходит большее число объемов слоя. Эта зависимость используется при расчете промышленной колонки для пересчета $\theta_{0,5}$ с лабораторной высоты на проектную.

Безразмерная модель (54) содержит единственную переменную θ и два параметра: $\theta_{0,5}$ и a_Y . Геометрические и гидродинамические характеристики колонки (диаметр, расход, высота слоя) в явном виде в модель не входят,

поскольку они уже учтены при переходе от размерного времени t к безразмерному θ . Следовательно, кривая проскока в координатах $C/C_0 - \theta$ полностью определяется двумя критериями подобия: $\theta_{0,5}$ и a_Y

Основной вклад в вариацию a_Y вносит входная концентрация C_0 . Диапазон вариации a_Y при изменении Q и H существенно уже, чем при изменении C_0 . Это позволяет для целей инженерного масштабирования рассматривать a_Y как параметр, определяемый преимущественно входной концентрацией.

Отсюда следует принцип подобия: колонки произвольного масштаба воспроизводят близкие кривые проскока в безразмерных координатах при совпадении $\theta_{0,5}$ и a_Y . При фиксированной C_0 и сохранении линейной скорости потока (что обеспечивает подобие диффузионных условий в зернах сорбента) основным условием подобия является обеспечение равенства $\theta_{0,5}$.

Прогнозная модель сорбции на АУ-2 в безразмерном виде

Приведение прогнозной модели для сорбента АУ-2 к безразмерному виду проводилось аналогично, как для АУ-1. Прогнозная модель сорбции ионов Cu^{2+} на сорбенте АУ-2, полученная на основе модели Юна – Нельсона, имеет вид (36), с параметрами (37) и (38). После подстановки (40) и (41) в аргумент экспоненты (36):

$$K_{YN} \cdot (\tau - t) = K_{YN} \cdot \left(\frac{S \cdot H}{Q} \right) \cdot (\theta_{0,5} - \theta). \quad (59)$$

Произведение $K_{YN} \cdot \left(\frac{S \cdot H}{Q} \right)$ представляет собой безразмерную константу скорости:

$$K = K_{YN} \cdot \left(\frac{S \cdot H}{Q} \right). \quad (60)$$

С учетом обозначения ЕВСТ (42), формула (60) записывается в виде:

$$K = K_{YN} \cdot \text{ЕВСТ}. \quad (61)$$

Безразмерная константа скорости K представляет собой произведение размерной константы скорости K_{YN} (мин^{-1}) на время контакта пустого слоя ЕВСТ (мин), что дает безразмерную величину. Физически K характеризует

крутизну фронта проскока: чем больше K , тем круче кривая проскока в безразмерных координатах.

В результате модель приобретает безразмерный вид:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{(1 + \exp(K \cdot (\theta_{0,5} - \theta)))}. \quad (62)$$

Модель удовлетворяет граничным условиям: при $\theta = \theta_{0,5}$ дает $C/C_0 = 0,5$; при $\theta \rightarrow 0$ дает $C/C_0 \rightarrow 0$; при $\theta \rightarrow \infty$ дает $C/C_0 \rightarrow 1$. Безразмерная модель содержит единственную переменную θ и два параметра: – $\theta_{0,5}$ и K .

Получив безразмерную форму модели, необходимо определить численные значения ее параметров $\theta_{0,5}$ и K для конкретных экспериментальных условий. Параметры колонки идентичны АУ-1.

Безразмерные параметры модели при изменении входных концентраций приведены в таблице 56.

Таблица 56

**Безразмерные параметры модели Юна – Нельсона для сорбента АУ-2
при различных C_0 ($Q = 0,40$ мл/мин, $H = 4,5$ см)**

C_0 , мг/л	τ , мин	K_{YN} , мин ⁻¹	$\theta_{0,5}$	K
5	329,0	0,0101	58,2	0,0571
10	272,8	0,0155	48,2	0,0876
25	198,5	0,0327	35,1	0,1849
50	143,3	0,0553	25,3	0,3127
75	109,4	0,0751	19,3	0,4247
100	86,1	0,0927	15,2	0,5242
125	68,0	0,1086	12,0	0,6142

При $C_0 = 50$ мг/л значение $\theta_{0,5} = 25,3$ означает, что до момента 50%-го проскока через колонку проходит 25 объема слоя сорбента. С ростом C_0 значение $\theta_{0,5}$ снижается. Безразмерная константа скорости K увеличивается с ростом C_0 : при высоких концентрациях кривая проскока становится более крутой.

Параметры τ и K_{YN} при различных скоростях потока определены из экспериментальных данных (таблица 5, приложение 3) по точкам кривой проскока. Из уравнения модели:

$$K_{YN} = \frac{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)}{(t_2 - t_1)}, \quad (63)$$

$$\tau = t_1 + \ln(R_1) / K_{YN}. \quad (64)$$

Результаты приведены в таблице 57.

Таблица 57

**Параметры модели Юна – Нельсона при различных скоростях потока
(сорбент АУ-2, $C_0 = 50$ мг/л, $H = 4,5$ см)**

Q, мл/мин	U, см/мин	τ , мин	K_{YN} , мин ⁻¹	$\theta_{0,5}$	K
0,40	0,796	143,3	0,0553	25,3	0,3127
0,75	1,492	114,9	0,0751	38,1	0,2265
1,35	2,686	55,5	0,2120	33,1	0,3553

Аппроксимация степенной функцией:

$$\tau = \tau_0 \cdot \left(\frac{Q}{Q_0}\right)^{-0,77}, \quad (65)$$

где $\tau_0 = 143,3$ мин – время полупроскока при базовых условиях.

Параметры модели при варьировании высоты слоя определены аналогично. Результаты приведены в таблице 58.

Таблица 58

**Параметры модели Юна – Нельсона при различных высотах слоя
(сорбент АУ-2, $C_0 = 50$ мг/л, $Q = 0,40$ мл/мин)**

H, см	τ , мин	K_{YN} , мин ⁻¹	$\theta_{0,5}$	K
4,5	143,3	0,0553	25,3	0,3127
3,5	129,3	0,1041	29,4	0,4578
2,5	90,5	0,1047	28,8	0,3290

Аппроксимация степенной функцией:

$$\tau = \tau_0 \cdot \left(\frac{H}{H_0}\right)^{0,79}. \quad (66)$$

Объединение зависимостей дает:

$$\tau = (-81,09 \cdot \ln(C_0) + 459,48) \cdot \left(\frac{Q}{Q_0}\right)^{-0,77} \cdot \left(\frac{H}{H_0}\right)^{0,79}. \quad (67)$$

Подстановка в выражение для $\theta_{0,5}$:

$$\theta_{0,5} = \left(\frac{(-81,09 \cdot \ln C_0 + 459,48) \cdot Q_0^{0,77} \cdot H_0^{-0,79}}{S} \right) \cdot Q^{0,23} \cdot H^{-0,21}. \quad (68)$$

Малое значение показателей степени при Q и H свидетельствует о слабой зависимости $\theta_{0,5}$ от гидродинамических и геометрических факторов, что подтверждает: для сорбента АУ-2 безразмерное время полупроскока определяется преимущественно входной концентрацией.

Из данных таблиц 57 и 58 следует, что безразмерная константа скорости K колеблется в диапазоне 0,3127–0,4578 при варьировании Q и H , тогда как при изменении C_0 от 5 до 125 мг/л K изменяется более чем на порядок (от 0,0571 до 0,6142). Это позволяет рассматривать K как параметр, определяемый преимущественно входной концентрацией.

Принцип подобия для АУ-2: кривая проскока в безразмерных координатах $C/C_0 - \theta$ определяется двумя критериями подобия: $\theta_{0,5}$ и K . При фиксированной C_0 (что фиксирует K) и сохранении линейной скорости потока основным условием подобия является обеспечение равенства $\theta_{0,5}$.

Методика расчета параметров промышленной сорбционной колонки

Полученные безразмерные прогнозные модели (54) для сорбента АУ-1 и (62) для сорбента АУ-2, а также установленные критерии подобия позволяют рассчитывать параметры работы промышленной сорбционной колонки по результатам лабораторных экспериментов. Основой методики служит переход к безразмерному времени θ (43), при котором кривая проскока не зависит от абсолютных размеров аппарата и определяется только критериями подобия: для АУ-1 – $\theta_{0,5}$ и α_Y , для АУ-2 – $\theta_{0,5}$ и K .

Исходные данные: производительность установки Q , концентрация ионов металла в стоке C_0 , требуемая степень очистки (допустимый проскок C_t/C_0), тип сорбента (АУ-1 или АУ-2), проектная высота слоя загрузки H и площадь поперечного сечения колонки S .

Шаг 1. Время контакта пустого слоя. По принятым геометрическим параметрам колонки и производительности рассчитывают время контакта пустого слоя по формуле (42): $EBCT = S \cdot H/Q$.

Шаг 2. Параметр формы кривой проскока. Для сорбента АУ-1 по концентрации стока C_0 рассчитывают показатель a_Y по зависимости (34); для сорбента АУ-2 по концентрации стока C_0 рассчитывают размерную константу скорости K_{YN} по зависимости (38), после чего определяют безразмерную константу скорости K для условий промышленной колонки по формуле (61).

Шаг 3. Безразмерное время полупрорыва $\theta_{0,5}$. Рассчитывают по обобщенным зависимостям, полученным для соответствующего сорбента, с подстановкой проектных значений Q , H и площади сечения S промышленной колонки: для АУ-1 – по формуле (58); для АУ-2 – по формуле (68). В формулах $Q_0 = 0,40$ мл/мин, $H_0 = 4,5$ см – базовые условия лабораторного эксперимента.

Слабая зависимость $\theta_{0,5}$ от Q и от гидродинамических и геометрических факторов подтверждает возможность переноса результатов на аппараты промышленного масштаба при сохранении линейной скорости потока.

Шаг 4. Определение времени работы колонки. Задав допустимый проскок C_t/C_0 , из безразмерной модели определяют соответствующее значение θ : для АУ-1 – из модели (54); для АУ-2 – из модели (62).

Шаг 5. Продолжительность фильтроцикла. По найденному θ определяют время работы колонки до достижения допустимого проскока по формуле, следующей из (43). Полученное значение используется для определения продолжительности фильтроцикла, периодичности регенерации сорбента и объема очищенной воды за цикл.

Оценка величины предотвращенного экологического ущерба

Расчет величины предотвращенного экологического ущерба водным объектам выполнен в соответствии с Методикой исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства (Приказ Минприроды России от 13.04.2009 № 87).

Размер вреда от сброса загрязняющих веществ в водные объекты определен по формуле:

$$Y = K_{\text{ВГ}} \cdot K_{\text{В}} \cdot K_{\text{ИН}} \cdot \sum_{i=1}^n H_i \cdot M_i \cdot K_{\text{из}}, \quad (69)$$

где Y – размер вреда (предотвращенного ущерба), тыс. руб.; $K_{\text{ВГ}}$ – коэффициент, учитывающий природно-климатические условия в зависимости от времени года, 1,25; $K_{\text{В}}$ – коэффициент, учитывающий экологические факторы, 1,31; $K_{\text{ИН}}$ – коэффициент, позволяющий учесть составляющую экономического развития [191], 3,62; H_i – такса для исчисления размера вреда от сброса i -го загрязняющего вещества, для меди 12 100 тыс. руб./т; M_i – масса предотвращенного сброса i -го загрязняющего вещества, т; $K_{\text{из}}$ – коэффициент, учитывающий интенсивность негативного воздействия загрязняющих веществ на водный объект, для меди 5.

Расчет выполнен для стоков производства медно-аммиачного волокна при следующих условиях: производительность установки: $Q = 1 \text{ м}^3/\text{ч}$ (24 $\text{м}^3/\text{сут.}$); начальная концентрация Cu^{2+} : $C_0 = 91,32 \text{ мг/л}$; допустимая концентрация на сброс: $C_{\text{доп}} = 0,001 \text{ мг/л}$; режим работы: двухсменный (16 ч/сут.), 250 рабочих дней в году.

Продолжительность образования медьсодержащего стока принята $T = 4\,000 \text{ ч/год}$, что соответствует суммарному времени работы технологических линий производства медно-аммиачного волокна в двухсменном режиме с учетом плановых остановок на ремонт и профилактику оборудования.

Масса предотвращенного сброса меди за год:

$$M_i = Q \cdot (C_{\text{фи}} - C_{\text{ди}}) \cdot T \cdot 10^{-6}, \quad (70)$$

где Q – расход сточных вод, $\text{м}^3/\text{ч}$; $C_{\text{фи}}$ – средняя фактическая концентрация загрязняющего вещества в сточных водах, поступающих в водоем, мг/дм^3 ; $C_{\text{ди}}$ – допустимая концентрация загрязняющего вещества, мг/дм^3 ; T – продолжительность сброса сточных вод с повышенным содержанием вредных веществ, час; 10^{-6} – коэффициент перевода массы вредного вещества в т.

Масса предотвращенного сброса меди за год:

$$M_i = 1 \cdot (91,32 - 0,001) \cdot 4000 \cdot 10^{-6} = 0,37 \text{ т.}$$

Размер предотвращенного вреда, наносимого водному объекту сбросом ионов Cu^{2+} составит:

$$Y = 1,25 \cdot 1,31 \cdot 3,62 \cdot (12100 \cdot 0,37 \cdot 5) = 1,33 \text{ млн руб./год.}$$

Таким образом, величина предотвращенного экологического ущерба составляет порядка 1,33 млн.руб./год. В таблице 59 приведены расчеты предотвращенного ущерба для различных производительностей установки.

Таблица 59

Размер предотвращенного экологического ущерба

Производительность установки, м ³ /ч (м ³ /сут.)	Масса предотвращенного сброса меди за год, т	Размер предотвращенного вреда, млн руб./год
1 (24)	0,37	1,33
5 (120)	1,83	6,56
10 (240)	3,65	13,1
50 (1200)	18,26	65,49

Значительная величина ущерба обусловлена высокой токсичностью ионов меди для водных экосистем ($\text{ПДК}_{\text{рыбхоз}} = 0,001 \text{ мг/л}$), большим объемом стоков и высокой концентрацией загрязнителя.

Оценка стоимости разрабатываемых сорбентов

Исходным сырьем для получения сорбентов АУ-1 и АУ-2 является твердый остаток пиролиза изношенных автомобильных шин, образующийся на установках пиролизной переработки шин. В ряде случаев твердый остаток является отходом производства и имеет нулевую или отрицательную стоимость, поскольку предприятие несет затраты на его утилизацию или размещение. Для расчета стоимость сырья принимается равной 0 руб./кг, что является одним из ключевых экономических преимуществ предлагаемых сорбентов.

Предприятия пиролизной переработки шин заинтересованы в сбыте твердого остатка и в ряде случаев готовы передавать его переработчикам по договорам утилизации с доплатой. Таким образом, стоимость сырья может быть не просто нулевой, а отрицательной, что дополнительно снижает себестоимость получения сорбентов.

Выход сорбента при кислотно-щелочной обработке принят равным 70 % от массы исходного твердого остатка (потери обусловлены растворением минеральных примесей и окислением части углерода). Таким образом, для получения 1 кг сорбента требуется 1,43 кг исходного твердого остатка. В таблицах 60 и 61 приводятся ориентировочные расчеты себестоимости получения 1 кг сорбентов АУ-1 и АУ-2.

Таблица 60

Себестоимость 1 кг АУ-1

Затраты	Расход на 10 г ТО (по рецептуре)	Расход на 1 кг сорбента	Цена, руб.	Стоимость, руб.
Сырье (ТО пиролиза шин)	10 г	1,43 кг	0 руб./кг	0
HCl (35 %), техн.	100 мл (~118 г)	1,69 кг	21 руб./кг	35
HNO ₃ (разб. 1:1, ~35 %), техн.	150 мл (~180 г)	2,57 кг	30 руб./кг	77
NaOH (сухой), техн. чешуир.	11 г (в составе 100 мл 10 % р-ра)	0,157 кг	72 руб./кг	11
Вода деминерализованная	~2 л (промывки)	~30 л	1 руб./л	30
Электроэнергия (нагрев до 200 °С, УЗ-обработка, сушка 105 °С)	–	~5 кВт·ч	8 руб./кВт·ч	40
Итого				193

Таблица 61

Себестоимость 1 кг АУ-2

Затраты	Расход на 10 г ТО (по рецептуре)	Расход на 1 кг сорбента	Цена, руб.	Стоимость, руб.
Сырье (ТО пиролиза шин)	10 г	1,43 кг	0 руб./кг	0
HCl (20 %), техн.	125 мл (~125 г)	1,79 кг	21 руб./кг	38
HNO ₃ (20 %), техн.	125 мл (~137 г)	1,96 кг	30 руб./кг	59
NaOH (сухой), техн. чешуир.	14,8 г (в составе 175 мл 8 % р-ра)	0,211 кг	72 руб./кг	15
HCl (0,1 М, нейтрализация)	~50 мл	0,71 кг	21 руб./кг	15
Вода деминерализованная	~3 л (промывки при 80 °С)	~40 л	1 руб./л	40
Электроэнергия (нагрев до 100 °С, ступен. сушка 120 – 220 °С)	–	~8 кВт·ч	8 руб./кВт·ч	64
Итого				231

Себестоимость АУ-2 выше, чем АУ-1, что обусловлено различиями в рецептурах получения. Однако данное различие в себестоимости не оказывает существенного влияния на общие эксплуатационные расходы, поскольку АУ-2 используется на II ступени в роли барьерного фильтра доочистки. В штатном последовательном режиме на II ступень поступает частично очищенный сток с

концентрацией Cu^{2+} значительно ниже входной, вследствие чего ресурс загрузки АУ-2 многократно превышает ресурс АУ-1, а частота регенераций и замен загрузки II ступени существенно ниже, чем I ступени.

Приведенная себестоимость соответствует лабораторному масштабу производства. При переходе к промышленному масштабу себестоимость может быть существенно снижена за счет: рекуперации тепла при термической обработке; оборотного использования промывных вод и кислотных растворов; закупки реагентов крупными промышленными партиями (снижение цены на 20–40 %); оптимизации рецептуры с целью снижения расхода реагентов; использования отрицательной стоимости сырья (доплата за утилизацию отхода). Ориентировочная себестоимость сорбентов при промышленном производстве оценивается в 100–150 руб./кг. Для дальнейших расчетов принято среднее значение 125 руб./кг.

Сравнительная стоимость сорбентов по состоянию на 2025 г. приведена в таблице 62.

Таблица 62

Сравнительная стоимость сорбентов

Сорбент	Ориентировочная стоимость, руб./кг	Примечание
АУ-1 (лаб. масштаб)	193	Лабораторный масштаб
АУ-2 (лаб. масштаб)	231	Лабораторный масштаб
АУ-1, АУ-2 (пром. масштаб, оценка)	125	При масштабировании производства
Катионит КУ-1 (ТУ 2227-344-00203447-99)	75–318	Производство из нефтехимического сырья
Сульфоуголь СК-1 (ГОСТ 5696-74)	80–103	Производство из каменного угля
Активированный уголь БАУ-А (ГОСТ 6217-74)	104–577	Березовый, дробленый
Активированный уголь ДАК (ГОСТ 6217-74)	129–167	Каменноугольный
Специализированные хелатные смолы	1 500–5 000	Высокая стоимость

Таким образом, при промышленном масштабе производства сорбенты АУ-1 и АУ-2 становятся сопоставимыми по стоимости с СК-1 и конкурентоспособными по отношению к промышленным активированным углям, полученным на основе природных ресурсов. Стоимость обоих сорбентов значительно ниже стоимости специализированных хелатных смол.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 м²/г и 110 м²/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 –NO₂) 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 Cu²⁺ и Ni²⁺ на разработанных сорбентах. Для динамики сорбции Cu²⁺ 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 Ni²⁺ 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 (Cu²⁺ > Ni²⁺).

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 для глубокой доочистки 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 сульфогугля 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 м³/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».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Williams, P. T. Pyrolysis of waste tyres: A review / P. T. Williams // Waste Management. – 2013. – Vol. 33, № 8. – P. 1714–1728.
2. Цветов, П. С. Анализ рынка сбора и переработки изношенных шин / П. С. Цветов. – 2020. – URL: <https://prcs.ru/> (дата обращения: 07.07.2026).
3. Березюк, А. П. Проблема отработанных автомобильных шин и их переработка / А. П. Березюк // V-й Всеукраинский съезд экологов с международным участием (Экология / Ecology-2015) : сборник научных трудов, Винница, 23–26 сентября 2015 г. – Винница : Нилан-ЛТД, 2015. – С. 184
4. Волынкина, Е. П. Использование отработанных автомобильных покрышек / Е. П. Волынкина, С. А. Кудашкина, А. В. Незамаев, Н. В. Журавлева // Экология и промышленность России. – 2001. – № 1. – С. 40–44.
5. Березюк, А. П. Анализ способов утилизации отработанных автомобильных шин / А. П. Березюк, В. А. Ищенко // От завещания к сбалансированного природопользования: материалы Международной научной конференции, Донецк, 20–22 марта 2013 г. – Донецк, 2013. – С. 105–106.
6. Третьяков, О. Б. Воздействие шин на окружающую среду и человека / О. Б. Третьяков, В. А. Корнев, Л. В. Кривошеева. – Москва: Нефтехимпром, 2006. – 154 с.
7. Иванов, К. С. Современные экологические проблемы утилизации отработавших автомобильных шин / К. С. Иванов, Т. Б. Сурикова // Автомобиле- и тракторостроение в России : материалы Международной научно-технической конференции ААИ, Москва, 17 ноября 2010 г. – Москва : МГТУ «МАМИ», 2010. – С. 54–58.
8. Папин, А. В. Пути утилизации отработанных автошин и анализ возможности использования технического углерода пиролиза отработанных автошин / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, Е. А. Макаревич // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2015. – № 2. – С. 22.

9. Тарасова, Т. Ф. Экологическое значение и решение проблемы переработки изношенных автошин / Т. Ф. Тарасова, Д. И. Чапалда // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2006. – № 22. – С. 130–135.

10. Упоров, Д. А. Экологические аспекты переработки автомобильных шин / Д. А. Упоров, А. В. Румянцева // Система управления экологической безопасностью : сборник трудов XII заочной международной научно-практической конференции, Екатеринбург, 30–31 мая 2018 г. – Екатеринбург : УрФУ, 2018. – С. 195–201

11. Макаров, А. В. Некоторые аспекты рециклинга изношенных автомобильных покрышек методом пиролиза / А. В. Макаров // Вестник Тихоокеанского государственного университета. – 2008. – С. 247–258.

12. Дудникова, Ю. Н. Исследования элементного состава и морфологии поверхности углеродистого твердого остатка пиролиза вышедших из употребления резинотехнических изделий / Ю. Н. Дудникова, О. В. Касьянова // Химия и химическая технология: достижения и перспективы : IV Всероссийская конференция, Кемерово, 27–28 ноября 2018г. Кемерово : КузГТУ, 2018. С. 305.1–305.5.

13. Минхайдарова, Г. В. Экологические аспекты утилизации твердого углеродного остатка пиролиза изношенных шин : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Минхайдарова Гузель Вануровна. – Казань: КХТИ, 2004. – 155 с.

14. Патент RU № 2799204 С1, МПК C08J 11/00, B29B 17/00. Способ деминерализации углеродного остатка пиролиза отработанных шин / Айнуллов Т. С., Якупов Р. Р., Ларионов К. Б. 2022.

15. Сивакова, Л. Г. Смачивание твердого остатка пиролиза вышедших из употребления резинотехнических изделий растворами ПАВ / Л. Г. Сивакова, О. В. Касьянова // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2018. – № 6 (130). – С. 70–75.

16. Макаревич, Е. А. Исследование применения твердого углеродного остатка пиролиза автошин в качестве адсорбента / Е. А. Макаревич, А. В. Папин,

Т. Г. Черкасова // Химическая технология и техника : материалы докладов 83-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 4–15 февраля 2019 г. – Минск : БГТУ, 2019. – С. 138–139.

17. Макаревич, Е. А. Разработка научных основ процессов переработки твердого углеродсодержащего остатка пиролиза резинотехнических изделий: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Макаревич Евгения Анатольевна. – Кемерово, 2024. – 152 с.

18. Барнаков, Ч. Н. Углеродные сорбенты из крупногабаритных шин / Ч. Н. Барнаков, Г. П. Хохлова, С. Н. Вершинин, А. В. Самаров // Кокс и химия. – 2015. – № 4. – С. 47–50. – EDN: TTZYRP

19. Мухутдинов, А. А. Адсорбент из твердого остатка пиролиза изношенных шин / А. А. Мухутдинов, Г. В. Минхайдарова, Э. А. Мухутдинов, А. А. Акмаева // Экология и промышленность России. – 2006. – № 2. – С. 37–39.

20. Петраков, В. Д. Твердый остаток процесса термообработки крупногабаритных шин как сорбент для очистки сточных вод предприятий / В. Д. Петраков, А. В. Тыра, К. Ю. Ушаков // Экологический вестник Донбасса. – 2022. – №7. – С. 11–17. – EDN: JRPHEFK

21. Рыбак, Л. В. Углеродсодержащие сорбенты из отработанных шин для очистки карьерных вод / Л. В. Рыбак, Г. Ф. Алексеев, С. В. Бурцев [и др.] // Уголь. – 2018. – № 7 (1108). – С. 62–67.

22. Sienkiewicz, M. Progress in used tyres management in the European Union: A review / M. Sienkiewicz, J. Kucińska-Lipka, H. Janik, A. Balas // Waste Management. – 2012. – Vol. 32, № 10. – P. 1742–1751.

23. Худякова, Т. А. Анализ динамики и перспектив утилизации автомобильных шин в рамках концепции развития умных городов / Т. А. Худякова, А. В. Шмидт, С. А. Шмидт // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Экономика и менеджмент. – 2019. – Т. 13, № 4. – С. 42–54.

24. Worldmetrics. Tire Waste Statistics: Market Data Report 2026. – 2026. – URL: <https://worldmetrics.org/> (дата обращения: 07.07.2026).
25. Постановление Правительства РФ от 29.12.2023 № 2414 «Об утверждении перечней товаров, упаковки, отходы от использования которых подлежат утилизации, и нормативов утилизации отходов от использования товаров, упаковки». – URL: <https://www.consultant.ru/> (дата обращения: 07.07.2026).
26. Российский экологический оператор (РЭО). (2025, 4 декабря). Мощности по утилизации шин в реестре утилизаторов достигли 525 тысяч тонн. – URL: <https://reo.ru/> (дата обращения: 07.07.2026).
27. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council on waste // Official Journal of the European Union. – 2008. – L 312. – P. 3–30.
28. Martínez, J. D. Waste tyre pyrolysis – A review / Martínez J. D., Puy N., Murillo R. [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2013. – Vol. 23. – P. 179–213.
29. Astute Analytica. Tire Recycling Market: Growth, Trends, and Forecast (2025–2030). – 2025. – URL: <https://www.astuteanalytica.com/report/tire-recycling-market> (дата обращения: 07.07.2026).
30. Папин, А. В. Пути утилизации отработанных автошин и анализ возможности использования технического углерода пиролиза отработанных автошин / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, Е. А. Макаревич // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2015. – № 2 (108). – С. 22.
31. Стец, А. А. Экологические и экономические аспекты переработки и использования изношенных автомобильных шин / А. А. Стец, А. М. Чайкун // Известия Московского государственного технического университета МАМИ. – 2013. – № 1. – С. 34–39.
32. Деловой Петербург (dp.ru). Проблема с колес: как утилизируют автомобильные покрышки. – 2023. – URL: <https://www.dp.ru> (дата обращения: 07.07.2026).

33. ТАСС. В РЭО заявили, что доля переработки шин в России составляет 40–50 %. – 2023. – URL: <https://tass.ru> (дата обращения: 07.07.2026).
34. Российский экологический оператор (РЭО). РЭО: в России утилизируется около полумиллиона тонн шин ежегодно. – 2023. – URL: <https://reo.ru/> (дата обращения: 07.07.2026).
35. Вольфсон, С. И. Методы утилизации шин и резинотехнических изделий / С. И. Вольфсон, Е. А. Фафурина, А. В. Фафурин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 1. – С. 74–79.
36. Нихаева А. В. К вопросу об утилизации отработанных автомобильных шин / А. В. Нихаева, Ж. С. Оганисян // Международный студенческий научный вестник. – 2017. – № 6. – С. 24.
37. Пермяков, М. Б. Процессы получения резиновой крошки и ее применение в системе дорожного ограждения / М. Б. Пермяков, К. А. Пивоварова, В. Ю. Домнин // Вестник науки и образования. – 2016. – № 9 (21). – С. 21–25.
38. Будущее пиролизных технологий зависит от РОП. – 2023. – URL: <https://www.profiz.ru/> (дата обращения: 07.07.2026).
39. Упоров, Д. А. Экологические аспекты переработки автомобильных шин / Д. А. Упоров, А. В. Румянцева // Система управления экологической безопасностью : сборник трудов XII заочной международной научно-практической конференции, Екатеринбург, 30–31 мая 2018 г. – Екатеринбург : УрФУ, 2018. – С. 195–201.
40. Okereafor, U. Toxic Metal Implications on Agricultural Soils, Plants, Animals, Aquatic life and Human Health / U. Okereafor, M. Makhatha, L. Mekuto, N. Uche-Okereafor, T. Sebola, V. Mavumengwana // International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2020. – Vol. 17 (7). – P. 2204.
41. Yang, X. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review / X. Yang, Y. Wan, Y. Zheng, F. He, Z. Yu, J. Huang, H. Wang, Y. S. Ok, Y. Jiang, B.

Gao // Chemical Engineering Journal. – 2019. – Vol. 366. – P. 608–621. – doi: 10.1016/j.cej.2019.02.119 – PMID: 34522159 – PMCID: PMC8437042.

42. Виноградов, Р. А. Оценка экологической безопасности при осуществлении пиролиза автомобильных шин / Р. А. Виноградов, В. И. Комков // Материалы МСНК «Студенческий научный форум 2025». – 2022. – № 12. – С. 60–62.

43. Свидерская, Т. Д. Использование вторичных эластомерных материалов для изготовления изделий / Т. Д. Свидерская, Р. М. Долинская, Е. И. Щербина // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии : материалы X Международной научно-технической конференции, Гродно, 15–16 октября 2013 г. – Гродно : Издательский дом «Беларуская навука», 2014. – С. 344–347. – EDN: BNIMEE

44. Долинская, Р. М. Использование отходов резиновой промышленности для создания новых резинотехнических изделий / Р. М. Долинская, Т. Д. Свидерская., Е. И. Щербина, Н. Р. Прокопчук, Е. И. Цыбульская // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2008. – №4. – С. 100–102.

45. Папин, А. В. Технология переработки твердого остатка пиролиза автошин в формованное топливо / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, А. В. Неведров, К. А. Шиканова // Ползуновский вестник. – 2015. – № 2. – С. 106–110.

46. Папин, А. В. Получение композиционного топлива на основе технического углерода пиролиза автошин / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, Е. А. Макаревич, А. В. Неведров // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2015. – №3 (109). – С. 107–113.

47. Макаревич, Е. А. Применение твердого углеродного остатка пиролиза автошин в качестве адсорбента для очистки вод от органических веществ / Е. А. Макаревич, А. В. Папин, Е. В. Черкасова, А. Ю. Игнатова // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2019. – № 2 (132). – С. 96–100.

48. Мухин, В. М. Активные угли России / В. М. Мухин, А. В. Тарасов, В. Н. Клушин. – Москва: Металлургия, 2000. – 352 с.
49. ГОСТ 6217–74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия: дата введения 1976–01–01. – Москва: Стандартинформ, 2003. – 8 с.
50. ГОСТ 20464–75. Уголь активный рекуперационный. Технические условия: дата введения 1976–07–01. – Москва: Издательство стандартов, 1975. – 12 с.
51. Приказ Росприроднадзора от 22.05.2017 № 242. «Об утверждении Федерального классификационного каталога отходов» (с изменениями, в ред. Приказа Росприроднадзора от 08.06.2026 № 341).
52. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации от 04.12.2014 № 536. «Об утверждении критериев отнесения отходов к I–V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду». (Зарегистрирован в Минюсте России 29 декабря 2015 г.).
53. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания : утв. постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 № 2. – Москва, 2021.
54. Бухаркина, Т. В. Переработка твердого остатка пиролиза автомобильных шин / Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, И. Г. Тарханова, А. В. Коновалов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – № 8. – С. 79–90.
55. Захарян, Е. М. Пиролиз шин. Особенности процесса и состав продуктов реакции (обзор) / Е. М. Захарян, А. Л. Максимов // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94, № 10-11. – С. 1226–1264. – doi: 10.31857/S00444461821100017 – EDN: DWTEIP
56. Осипов, А. А. Термодинамика процессов, протекающих при жидкометаллическом пиролизе отработавших автомобильных шин / А. А. Осипов, В. В. Ульянов, В. А. Гулевский [и др.] // Теоретические основы

химической технологии. – 2019. – Т. 53, № 6. – С. 689–702. – doi: 10.1134/S0040357119050087 – EDN: YEIFWC

57. Зябрев, А. С. Анализ поверхности твердого углеродного остатка процесса углекислотной активации резинотехнических отходов / А. С. Зябрев, К. Ю. Ушаков, Н. Д. Вилисов, С. С. Азиханов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2023. – № 2 (156). – С. 48–55. – doi: 10.26730/1999-4125-2023-2-48-55 – EDN: HFMRBE

58. Касьянова, О. В. Исследование физико-химических характеристик твердого остатка пиролиза резинотехнических изделий / О. В. Касьянова, Д. С. Шапранко, Ю. Н. Дудникова, З. Р. Исмагилов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2019. – № 2 (132). – С. 101–111. – doi: 10.26730/1999-4125-2019-2-101-110 – EDN: LGQRRX

59. Макаревич Е. А. Исследование состава продуктов пиролиза резинотехнических отходов методом икспектроскопии / Е. А. Макаревич, А. В. Папин, Е. В. Черкасова // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2020. – №6 (142). – С. 66–73.

60. Семендяев, В. В. Очистка твердого остатка пиролиза автомобильных шин при помощи перегретого пара / В. В. Семендяев // Молодой ученый. – 2018. – № 23 (209). – С. 226–227.

61. Новичков, Ю. А. Исследование процесса бескислородного пиролиза изношенных автомобильных шин / Ю. А. Новичков, Т. В. Петренко, В. И. Братчун // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2005. – № 29. – С. 68–70.

62. Ушаков, К. Ю. Анализ твердых продуктов пиролиза резиновой крошки / К. Ю. Ушаков, И. Я. Петров, С. С. Азиханов, В. З. Горина, А. Р. Богомоллов // Энергетика и энергосбережение: теория и практика : сборник материалов VII Международной научно-практической конференции, Кемерово, 7–9 декабря 2022 г. – Кемерово : Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева, 2023. – С. 172-1–172-7

63. Новичков, Ю. А. Повышение экологической безопасности рециклинга автотракторных шин: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Новичков Юрий Александрович. – Макеевка: Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, 2018. – 172 с.
64. Сазонов, В. А. Технология производства активного угля из резиновой крошки изношенных автомобильных шин / В. А. Сазонов, В. Ф. Олонцев, Е. А. Сазонова // Экология и промышленность России. – 2011. – № 6. – С. 4–5. – EDN: NWCDXL
65. Azmi, N. A. S. Study on Effect of Toluene-Acid Treatments of Recycled Carbon Black from Waste Tyres: Physico-Chemical Analyses and Adsorption Performance / N. A. S. Azmi, K. S. Lau, S. X. Chin, S. Zakaria, S. Chowdhury, C. H. Chia // Sains Malaysiana. – 2023. – Vol. 52, No. 9. – P. 2689–2697.
66. Aslam, N. Acid Base Demineralization of Pyrolytic Carbon Black Obtained From Waste Rubber / N. Aslam, A. Khawaja, Y. Shahid, J. A. Awan // Austin Chemical Engineering. – 2018. – Vol. 5, Iss. 1. – Art. 1059.
67. Ferrer, V. Demineralization strategies of carbon black derived from pyrolysis of waste tires / V. Ferrer, H. Grandón, C. Segura, M. Flores // Journal of Material Cycles and Waste Management. – 2025. – Vol. 27, No. 1. – P. 408–419.
68. Martínez, J. D. Carbon black recovery from waste tire pyrolysis by demineralization: Production and application in rubber compounding / J. D. Martínez, N. Cardona-Uribe, R. Murillo, T. García, J. M. López // Waste Management. – 2019. – Vol. 85. – P. 574–584.
69. Malise, L. Adsorption of Lead Ions onto Chemical Activated Carbon Derived from Waste Tire Pyrolysis Char: Equilibrium and Kinetics Studies / L. Malise, H. Rutto, T. Seodigeng, L. Sibali, P. Ndibewu // Chemical Engineering Transactions. – 2020. – Vol. 82. – P. 421–426.
70. Cherono, F. Adsorption of lead, copper and zinc in a multi-metal aqueous solution by waste rubber tires for the design of single batch adsorber / F. Cherono, N. Mburu, B. Kakoi // Heliyon. – 2021. – Vol. 7, Iss. 11. – Art. e08254.

71. Abbasi, S. Preparation of activated carbon from worn tires for removal of Cu(II), Ni(II) and Co(II) ions from synthetic wastewater / S. Abbasi, R. Foroutan, H. Esmaeili, F. Esmaeilzadeh // *Desalination and Water Treatment*. – 2019. – Vol. 141. – P. 269–278.
72. Vural, U. S. Improved demineralization of the carbon black obtained from the pyrolysis of the sidewall and tread of scrap Tires: Extraction of some micro-/macro-nutrient elements of plants / U. S. Vural, A. Yinanç // *Environmental Research and Technology*. – 2024. – Vol. 7, № 3. – P. 347–355.
73. Lillo-Ródenas, M. A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism / M. A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano // *Carbon*. – 2003. – Vol. 41, № 2. – P. 267–275.
74. Hu, C. Effect of chemical activation of an activated carbon using zinc chloride on elemental mercury adsorption / C. Hu, J. Zhou, S. He [et al.] // *Fuel Processing Technology*. – 2009. – Vol. 90. – P. 812–817.
75. Liu, H. Preparation of activated carbon from lotus stalks with the mixture of phosphoric acid and pentaerythritol impregnation and its application for Ni(II) sorption / H. Liu, X. Wang, G. Zhai [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – Vol. 209. – P. 155–162. – doi: 10.1016/j.cej.2012.07.132
76. Choi, J. Enhancing Uptake Capability of Green Carbon Black Recycled from Scrap Tires for Water Purification / J. Choi, J. Kang, H. Yang, S. Yoon, J.-H. Kim, H.-H. Park // *Coatings*. – 2024. – Vol. 14, № 4. – Art. 389.
77. El-Maadawy, M. M. Conversion of carbon black recovered from waste tires into activated carbon via chemical/microwave methods for efficient removal of heavy metal ions from wastewater / M. M. El-Maadawy, A. A. Elzoghby, A. M. Masoud, A. M. Eldeeb, A. M. A. El Naggar, M. H. Taha // *RSC Advances*. – 2024. – Vol. 14, № 9. – P. 6324–6338.
78. Веденяпина, М. Д. Адсорбция некоторых тяжелых металлов на активированных углях (обзор) / М. Д. Веденяпина, А. Ю. Курмышева,

С. А. Кулайшин, Ю. Г. Кряжев // Химия твердого топлива. – 2021. – № 2. – С. 18–41.

79. Таранцева, К. Р. Оценка эффективности очистки сточных вод от ионов железа, меди и никеля сорбентом из отходов водоподготовки / К. Р. Таранцева, Ю. А. Фаюстова // Экология и промышленность России. – 2022. – Т. 26, № 10. – С. 36–39.

80. Таранцева, К. Р. Эффективность очистки сточных вод от ионов железа, меди и никеля сорбентом из шлама водоочистки / К. Р. Таранцева, Ю. А. Фаюстова // Экология и промышленность России. – 2023. – Т. 27, № 2. – С. 22–25.

81. Таранцева, К. Р. Эффективность применения шлама водоподготовки в процессах очистки сточных вод от ионов меди и железа / К. Р. Таранцева, Ю. А. Фаюстова, К. В. Таранцев // Химические волокна. – 2021. – № 6. – С. 39–41.

82. Валинурова, Э. Р. Сорбционная активность и селективность углеродных материалов к ионам тяжелых металлов / Э. Р. Валинурова, А. Р. Гимаева, Р. Р. Миниахметова, Ф. Х. Кудашева, Г. Ф. Фазылова // Вестник Башкирского университета. – 2010. – Т. 15, № 2. – С. 307–309.

83. Царева, А. А. Физико-химические особенности пористых углеродных материалов, получаемых из остатков нефтепереработки: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Царева Анна Андреевна. – Санкт-Петербург, 2024. – 20 с.

84. Княжева, О. А. Каталитическое дегидрирование на углеводе / О. А. Княжева, О. Н. Бакланова, А. В. Лавренов // Химия твердого топлива. – 2020. – № 6. – С. 5–14.

85. Шаров, А. В. Групповой состав поверхности активированных углей, модифицированных азотсодержащими и карбоксильными группами / А. В. Шаров // Вестник Курганского государственного университета. – 2015. – Т. 4 (38), № 8. – С. 88–90.

86. Свешникова, Д. А. Текстура и химия поверхности модифицированного активированного угля КМ-2 / Д. А. Свешникова, М. М. Гафуров, К. Ш. Рабаданов [и др.] // Вестник Дагестанского научного центра РАН. – 2012. – № 45. – С. 32-37. – EDN: PUTYBF

87. Takeno, N. Atlas of Eh-pH diagrams – Intercomparison of thermodynamic databases / Naoto Takeno. – Open File Report of GSJ, № 419. – Geological Survey of Japan, AIST, 2005. – 287 p.

88. Рябина, Е. И. Влияние кислотности среды на сорбционные свойства яблочного жома в отношении ионов некоторых тяжелых металлов / Е. И. Рябина, Т. Н. Никитина, Н. А. Андреева [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2016. – № 3. – С. 35–38. – EDN: WRIWPZ

89. Рябина, Е. И. Сравнительная оценка детоксикационной эффективности природных органических энтеросорбентов / Е. И. Рябина, Е. Е. Зотова // Прикладные информационные аспекты медицины. – 2021. – Т. 24, № 2. – С. 46–50.

90. Linnikov, O. D. Sorption of copper ions with activated carbon of the BAU-A brand / O. D. Linnikov, I. V. Rodina, I. V. Baklanova, A. Yu. Suntsov // Sorption and Chromatographic Processes. – 2018. – Vol. 18. – P. 554–562.

91. Lozinskaya, E. F. Study of sorption properties of natural sorbents with respect to copper (II) ions / E. F. Lozinskaya, T. N. Mirakova, N. A. Zhilyaeva // Scientific Notes: Electronic Scientific Journal Of Kursk State University. – 2013. – Vol. 2. – P. 329–333.

92. Da'na, E. Regeneration of spent activated carbon obtained from home filtration system and applying it for heavy metals adsorption / E. Da'na, A. Awad // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2017. – Vol. 5, Iss. 4. – P. 3091–3099.

93. Кошелева, А. В. Влияние фракционного состава активированных углей на сорбционное извлечение ионов железа (III) / А. В. Кошелева, А. М.

Гайдукова, А. Д. Стоянова // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, № 4 (253). – С. 43–45. – EDN: FMNFTI

94. Al-Ma'abreh, A. M. Cypress fruit: A sustainable source of activated carbon for removal of Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Ni^{2+} / A. M. Al-Ma'abreh, D. A. Hmedat, G. Edris, A. Ibrahim, M. A. Hamed // Science Progress. – 2025. – Vol. 108, № 2. – Art. 368504251338646.

95. Линников, О. Д. Сорбция ионов меди активированным углем марки БАУ-А / О. Д. Линников, И. В. Родина, И. В. Бакланова, А. Ю. Сунцов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2018. – Т. 18, № 4. – С. 554–562. – doi: 10.17308/sorpchrom.2018.18/563 – EDN: YAFKVN

96. Муханова, И. М./ Поверхностные явления: практикум / И. М. Муханова, Е. А. Новикова, Р. А. Минахметов. – Самара: Изд-во Самарского университета, 2022. – 96 с.

97. Giles, C. H. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurement of specific surface areas of solids / C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa [et al.] // Journal of Chemical Society. – 1960. – № 786. – P. 3973–3994.

98. Giles, C. H. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical / C. H. Giles, D. Smith // Journal of colloid and interface science. – 1974. – Vol. 47, № 3. – P. 755–765.

99. Giles, C. H. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. II. Experimental interpretation / C. H. Giles, A. P. D'Silva, I. A. Easton // Journal of colloid and interface science. – 1974. – Vol. 47, № 3. – P. 766–778.

100. Парфит, Г. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Г. Парфит, К. Рочестер. – Москва: Мир, 1986. – 488 с.

101. Улитин, М. В. Поверхностные явления. Адсорбция: учебное пособие / М. В. Улитин, Д. В. Филиппов, А. А. Федорова; Министерство образования и науки Российской Федерации, Ивановский государственный химико-технологический университет. – Иваново: ИГХТУ, 2014. – 206 с.

102. Волков, В. А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник / В. А. Волков. – 2-е изд., испр. – Санкт-Петербург : Лань, 2015. – 672 с. – ISBN 978-5-8114-1819-0.

103. Конькова, Т. В. Теория и практика жидкофазной адсорбции в технологии неорганических веществ / Т. В. Конькова, А. П. Рысев. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – 120 с.

104. Рычкова, С. А. Физико-химические закономерности сорбции полярных органических соединений различных классов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.04 / Рычкова Светлана Александровна. – Москва, 2016. – 256 с.

105. Abebe, B. Summary on Adsorption and Photocatalysis for Pollutant Remediation: Mini Review / B. Abebe, H. C. A. Murthy, E. A. Zereffa // Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences. – 2018. – Vol. 8, № 4. – P. 225–255.

106. Дейнека, В. И. Моделирование сорбционных процессов на гетерогенных поверхностях / В. И. Дейнека, А. Н. Чулков, Л. А. Дейнека // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. – 2010. – № 3 (74), вып. 10. – С. 97–106.

107. Гаврилова, Н. Н. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 132 с.

108. Николаева, Л. А. Адсорбционная очистка промышленных сточных вод модифицированным карбонатным шламом: монография / Л. А. Николаева. – Казань: КГЭУ, 2019. – 196 с.

109. Douven, S. The range of validity of sorption kinetic models / S. Douven, C. A. Paez, C. J. Gommers // Journal of colloid and interface science. – 2015. – Vol. 448, № 1. – P. 437–450.

110. Tan, K. L. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions / K. L. Tan, B. H. Hameed // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2017. – Vol. 74. – P. 25–48.

111. Неудачина, Л. К. Физико-химические и адсорбционные свойства модифицированных полисилоксанов, синтезированных "золь-гель" методом. Часть 1. Кинетика сорбционного извлечения платины(IV) полисилоксанами / Л. К. Неудачина, А. Я. Голуб, Ю. Г. Ятлук // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 27, № 14. – С. 55–68. – EDN: OWHRXV
112. Халил, А. С. Математическое описание сорбции на модифицированной рисовой соломе / А. С. Халил, Н. С. Серпокрылов, А. С. Смоляниченко, С. В. Старовойтов // Инженерный вестник Дона. – 2018. – № 1 (48). – URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4650
113. Сютова, Е. А. Особенности массопереноса ионов кальция при твердофазном концентрировании природными материалами / Е. А. Сютова, Л. А. Джигола // Естественные науки. – 2017. – № 2(59). – С. 103–109.
114. Кирсанов, М. П. Сорбционная доочистка питьевой воды для производства продуктов питания / М. П. Кирсанов // Техника и технология пищевых производств. – 2010. – № 3 (18). – С. 89–92.
115. Дацко, Т. Я. Кинетика и механизм адсорбции метиленового голубого наноккомпозитом TiO_2 /диатомит и его компонентами / Т. Я. Дацко, В. И. Зеленцов // Электронная обработка материалов. – 2023. – Т. 59, № 3. – С. 46–54.
116. Кузнецова, Т. С. Кинетика сорбции свинца из водных растворов на наноструктурированном криогеле, модифицированном органическими полимерами / Т. С. Кузнецова, А. Е. Бураков, О. А. Ананьева [и др.] // Коллоидный журнал. – 2024. – Т. 86, № 3. – С. 357–367.
117. Ho, Y. S. Pseudo-second order model for sorption processes / Y. S. Ho, G. McKay // Process Biochemistry. – 1999. – Vol. 34, № 5. – P. 451–465.
118. Skugoreva, S. G. Comparative analysis of the effectiveness of the use of sorbents of different nature with respect to copper(II) ions / S. G. Skugoreva, G. Ya. Kantor, L. I. Domracheva, T. I. Kutyavina // Theoretical and Applied Ecology. – 2018. – № 3. – P. 12–18.
119. Скугорева, С. Г. Биосорбция тяжелых металлов микромицетами: особенности процесса, механизмы, кинетика / С. Г. Скугорева, Г. Я. Кантор,

Л. И. Домрачева // Теоретическая и прикладная экология. – 2019. – № 2. – С. 14–31.

120. Ho, Y. S. Pseudo-second order model for sorption processes / Y. S. Ho, G. McKay // *Process Biochemistry*. – 1999. – Vol. 34, № 5. – P. 451–465.

121. Elovich, S. Y. Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions / S. Y. Elovich, O. G. Larinov // *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Otdelenie Khimicheskikh Nauk*. – 1962. – Vol. 2, № 2. – P. 209–216.

122. Гумницький, Я. М. Внешнедиффузионная кинетика адсорбции ионов аммония в присутствии других ионов / Я. М. Гумницький, В. В. Сабадаш, О. В. Мацуська // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2013. – Т. 4, № 6 (64). – С. 19–23.

123. Boyd, G. E. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics / G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Myers, Jr. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1947. – Vol. 69, № 11. – P. 2836–2848.

124. Korzh, E. A. Kinetic Adsorption Modeling of Pharmaceuticals on Activated Carbons / E. A. Korzh, N. A. Klymenko // *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*. – 2018. – Vol. 22, № 1. – P. 29–38.

125. Weber, Jr. W. J. Kinetics of adsorption on carbon from solution / Jr. W. J. Weber, J. C. Morris // *Journal of the Sanitary Engineering Division*. – 1963. – Vol. 89, № 2. – P. 31–60.

126. Горелкина, А. К. Способы снижения воздействия горнодобывающей отрасли на водные экосистемы / А. К. Горелкина, И. В. Тимощук, Н. С. Голубева, О. В. Беляева, Е. С. Михайлова // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2023. – № 7. – С. 64–75.

127. Обіт, К. Е. Разработка сорбционных методов ремедиации водоемов Казахстана от тяжелых металлов: диссертация на соискание ученой степени доктора философии / Обіт Камиля Ермековна. – Алматы, 2023. – 125 с.

128. Сагидуллин, А. К. Гибридный сорбент на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот для сорбции ионов кадмия (II) из водных растворов: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук: 05.17.02 / Сагидуллин Алексей Каусарович. – Томск, 2018. – 23 с.
129. Куасси, Б. Г. Обоснование технологии и технических средств получения активированных углей из отходов ореха анакард для очистки вод: на примере Республики Кот-д'Ивуар: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Куасси Бру Гийом. – Ростов-на-Дону, 2019. – 164 с.
130. Khan, M. A. Removal of Iron from Aqueous Solution by Using South Ethiopian Semen Ari Bamboo Activated Carbon / M. A. Khan, A. Mengasa, R. Duraisamy // International Journal of Scientific & Technology Research. – 2020. – Vol. 9, № 1. — P. 2106–2115.
131. Naja, G. Behavior of the Mass Transfer Zone in a Biosorption Column / G. Naja, B. Volesky // Environmental Science & Technology. – 2006. – Vol. 40, № 12. – P. 3996–4003.
132. Кумпаненко, И. В. Анализ выходных кривых динамического адсорбционного удаления загрязняющих веществ из воды / И. В. Кумпаненко, Н. А. Иванова, М. В. Дюбанов, О. В. Шаповалова, А. А. Соловьянов, А. В. Рошин // Химическая физика. – 2019. – Т. 38, № 3. – С. 52–63.
133. Штриплинг, Л. О. Основы очистки сточных вод и переработки твердых отходов: Учебное пособие / Л. О. Штриплинг, Ф. П. Туренко. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. – 191 с.
134. Bohart, G. S. Adams, E. Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine / G. S. Bohart, E. Q. Adams // Journal of the American Chemical Society. – 1920. – Vol. 42, № 3. – P. 523–544.
135. Капитанова, Е. И. Разделение и концентрирование ионов металлов на сульфозтилированных аминополимерах: диссертация на соискание ученой

степени кандидата химических наук / Капитанова Елена Ивановна. – Екатеринбург, 2021. – 169 с.

136. Ghribi, A. Modeling of fixed bed adsorption: application to the adsorption of an organic dye / A. Ghribi, M. Chlendi // Asian journal of textile. – 2011. – Vol. 1, № 4. – P. 161–171.

137. Алифханова, Л. М. к. Физико-химические закономерности сорбции ионов благородных металлов на сульфоэтилированных полиаминостиролах и полиаллиламинах: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Алифханова Латифа Махир кызы. – Екатеринбург, 2022. – 130 с.

138. Белова, Т. П. Исследование сорбции меди, никеля и кобальта из модельных сульфатных растворов в динамическом режиме / Т. П. Белова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2021. – № 6. – С. 91-96. – EDN: LENA ZJ

139. Белова, Т. П. Динамика сорбции серебра природными цеолитами / Т. П. Белова, З. И. Хижко // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2024. – №. 3. – С. 306–314.

140. Петрова, Ю. С. Динамика сорбции меди(II) и серебра(I) материалами на основе N-2-сульфоэтилхитозана с различной степенью сшивки / Ю. С. Петрова, А. В. Пестов, Л. М. к. Алифханова, Л. К. Неудачина // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91, № 4. – С. 720–724.

141. Кумпаненко, И. В. Анализ выходных кривых динамического адсорбционного удаления загрязняющих веществ из воды / И. В. Кумпаненко, Н. А. Иванова, М. В. Дюбанов, О. В. Шаповалова, А. А. Соловьянов, А. В. Рощин // Химическая физика. – 2019. – Т. 38, № 3. – С. 52–63.

142. Ouazani, F. Estimating the percentage effects of Bemacid red dye adsorption dynamic parameters using a full factorial design approach / F. Ouazani, S. Guella, Y. Khalfi, K. Benouis // Water Practice & Technology. – 2024. – Vol. 19, № 3. – P. 646–656.

143. Thomas, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system / H. C. Thomas // Journal of the American chemical society. – 1944. – Vol. 66, № 10. – P. 1664–1666.
144. Chu, K. H. Fixed bed sorption: setting the record straight on the Bohart-Adams and Thomas models / K. H. Chu // Journal of hazardous materials. – 2010. – Vol. 177, № 1-3. – P. 1006–1012.
145. Yan, G. A new model for heavy metal removal in a biosorption column / G. Yan, T. Viraraghavan, M. Chen // Adsorption Science and Technology. – 2001. – Vol. 19, № 1. – P. 25–43.
146. Espina de Franco, M. A. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modeling / M. A. Espina de Franco, C. Bonfante de Carvalho, M. M. Bonetto // Journal of Cleaner Production. – 2017. – Vol. 161. – P. 947–956.
147. Yoon, Y. H. Application of gas adsorption kinetics – II. A theoretical model for respirator cartridge service life and its practical applications / Y. H. Yoon, J. H. Nelson // American industrial hygiene association journal. – 1984. – Vol. 45, № 8. – P. 517–524.
148. Clark, R. M. Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems / R. M. Clark // Environmental Science and Technology. – 1987. – Vol. 21, № 6. – P. 573–580.
149. Wolborska, A. Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution / A. Wolborska // Water Research. – 1989. – Vol. 21, № 1. – P. 85–91.
150. Стоянова, А. Д. Сорбция ионов двухвалентных металлов из водных растворов на активированном угле с его последующим электрофлотационным выделением / А. Д. Стоянова, А. Ю. Чечерина, А. В. Иванова, А. М. Гайдукова, Т. В. Конькова, В. М. Мухин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2024. – Т. 24, № 1. – С. 101–110.

151. Черемисина, О. В. Термодинамическая модель ионообменных процессов на примере сорбции церия из сложносолевых растворов / О. В. Черемисина, Й. Шенк, Е. А. Черемисина, М. А. Пономарева // Записки Горного института. – 2019. – Т. 237. – С. 307–316. doi: 10.31897/PMI.2019.3.307

152. Cheremisina, O. V. Thermodynamic model of ion-exchange process as exemplified by cerium sorption from multisalt solutions / O. V. Cheremisina, J. Schenk, E. A. Cheremisina, M. A. Ponomareva // Journal of Mining Institute. – 2019. – Vol. 237. – P. 307–316.

153. Юрк, В. М. Механизм сорбции ионов двухвалентной меди на поверхности частиц бетонной крошки / В. М. Юрк, Е. С. Коковина, Ж. В. Шалыгина // Журнал физической химии. – 2022. – Т. 96, № 6. – С. 888–894. – doi: 10.31857/S0044453722060334 – EDN: ZQCRUV

154. Линников, О. Д. Сорбционные свойства активированного угля БАУ-А по отношению к ионам никеля / О. Д. Линников, И. В. Родина, А. Ю. Сунцов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2022. – Т. 58, № 5. – С. 473–479.

155. Дремичева, Е. С. Изучение механизмов сорбции ионов тяжелых металлов при их индивидуальном и совместном присутствии в модельных растворах / Е. С. Дремичева // Химическая безопасность. – 2022. – Т. 6, № 1. – С. 47–62.

156. Фаюстова, Ю. А. Технология очистки сточных вод от ионов железа, меди и никеля сорбентом, полученным из отходов с участка химической подготовки воды ТЭЦ: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Фаюстова Юлия Анатольевна. – Пенза, 2024. – 24 с.

157. Ali, I. H. Kinetic, isotherm and thermodynamic studies on biosorption of chromium(VI) by using activated carbon from leaves of *Ficus nitida* / I. H. Ali, H. A. Alrafai // Chemistry Central Journal. – 2016. – Vol. 10, № 1. – Art. 36.

158. Алмазова, Г. А. Исследование кинетики процессов адсорбции фенола отходами валяльно-войлочного производства / Г. А. Алмазова,

И. Г. Шайхиев, Р. З. Галимова, С. В. Свергузова // Вестник Белгородского государственного технологического университета имени В. Г. Шухова. – 2016. – №. 10. – С. 179–184.

159. Thajeel, A. S. Isotherm, Kinetic and Thermodynamic of Adsorption of Heavy Metal Ions onto Local Activated Carbon / A. S. Thajeel // Aquatic Science and Technology. – 2013. – Vol. 1, № 2. – P. 53–77.

160. Mohammed, Y. Kinetics and Thermodynamics of Heavy Metal Adsorption using Activated Carbon Developed from Doum Palm Seeds / Y. Mohammed, M. D. Faruruwa, A. Muhammad, A. S. Haruna // Journal of Basics and Applied Sciences Research. – 2024. – Vol. 2, № 1. – P. 177–194.

161. Потапова, М. О. Гигиенические аспекты охраны водных объектов: учебное пособие / М. О. Потапова; Иркутский государственный медицинский университет, Кафедра профильных гигиенических дисциплин. – Иркутск: ИГМУ, 2023 – 96 с.

162. Воробьева, В. С. Анализ систем ливневой и бытовой канализации: технические, организационные и экономические аспекты / В. С. Воробьева, Г. В. Астратова // Отходы и ресурсы. – 2018. – Т. 5, № 3. – С. 2.

163. Жуков, Б. Д. Экологическое домостроение. Устройства и технологии децентрализованной очистки бытовых сточных вод / Б. Д. Жуков // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. – 1999. – № 54. – С. 1–106. – EDN: AKHBAV

164. Павлинова, И.И. Водоснабжение и водоотведение : учебник и практикум для вузов / И. И. Павлинова, В. И. Баженов. – 6-е изд., перераб. и доп. – Москва: Издательство Юрайт, 2025. – 462 с.

165. Roman, M.-D. Considerations regarding the control of biochemical oxygen demand and chemical oxygen demand from Dej wastewater treatment plant / M.-D. Roman, R. Mare, A. Hadarean // International Symposium "The Environment and the Industry" (SIMI 2018): Proceedings Book. – Bucharest: National Research and Development Institute for Industrial Ecology ECOIND, 2018. – P. 354–361.

166. Рамазанов, А. Ш. Оценка качества сточных вод в пределах Махачкалы по химическим показателям / А. Ш. Рамазанов, М. А. Каспарова, И. В. Сараева // Юг России: экология, развитие. – 2014. – № 2. – С. 139–146.

167. Бушуев, Н. Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами в результате орошения городскими сточными водами / Н. Н. Бушуев, А. В. Шуравилин // Плодородие. – 2015. – № 2 (83). – С. 49–52.

168. Hur, J. Estimation of Biological Oxygen Demand and Chemical Oxygen Demand for Combined Sewer Systems Using Synchronous Fluorescence Spectra / J. Hur, B.-M. Lee, T.-H. Lee, D.-H. Park // Sensors. – 2010. – Vol. 10, № 4. – P. 2460–2471.

169. Ягов, Г. В. Контроль содержания соединений азота при очистке сточных вод / Г. В. Ягов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2008. – № 7. – С. 45–52. – EDN: JTEXXV

170. Дружакина, О. П. Условия сброса сточных вод и проектирование сооружений механической очистки сточных вод / О. П. Дружакина. – Ижевск: Изд-во «Удмуртский университет», 2020. – 72 с.

171. Панфилова, О. Н. Доочистка сточных вод от ионов тяжелых металлов сорбентами на основе природных материалов: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Панфилова Ольга Николаевна. – Самара, 2023. – 144 с.

172. ИТС 8-2022. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях: утв. Приказом Росстандарта от 23.12.2022 № 3248. – Москва: Бюро НДТ, 2022. – Дата введения 01.09.2023. – Взамен ИТС 8-2015.

173. Смирнов, В. Б. Влияние тяжелых металлов, поступающих со стоками на очистные сооружения, на процесс биологической очистки в аэротенках / В. Б. Смирнов, Д. А. Гуськов // Журнал СОК. – 2024. – № 10. – С. 8–12.

174. Тяжелые металлы в биологических очистных сооружениях: пределы токсичности и эффективность удаления // Водочистка. – 2025. – № 6. – С. 16–21.
175. Багаева, Т. В. Микробиологическая ремедиация природных систем от тяжелых металлов: учеб. -метод. пособие / Т. В. Багаева, Н. Э. ИONOва, Г. В. Надеева. – Казань: Казанский университет, 2013. – 56 с.
176. Федоренко, В. Ф. Инновационные технологии получения энергии из отходов сельского и лесного хозяйств / В. Ф. Федоренко, Д. С. Буклагин, Н. П. Мишуров, В. С. Тихонравов. – Москва: Росинформагротех, 2012. – 136 с.
177. Figueiredo, J. L. Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons / J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão // Carbon. – 1999. – Vol. 37, № 9. – P. 1379–1389.
178. Moreno-Castilla, C. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation / C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín // Carbon. – 2000. – Vol. 38, № 14. – P. 1995–2001.
179. Ситникова, В. Е., Практикум по колебательной спектроскопии: Учебное пособие / Т. Н. Носенко, В. Е. Ситникова, И. Е. Стрельникова, М. И. Фокина. – Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2021. – 173 с.
180. Гриненко, Е. В. Химия. ФХМА. Физико-химические методы анализа органических соединений (ультрафиолетовая спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, масс-спектрометрия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса / Е. В. Гриненко, Т. Г. Федулина, А. В. Васильев. – Санкт-Петербург: СПбГЛТУ, 2018. – 102 с.
181. Дворянкин, Д. Ю. Исследование возможности оценки функциональных групп методом ИК-Фурье-спектроскопии в модифицированных древесных отходах / Д. Ю. Дворянкин, Т. И. Маслакова, И. Г. Первова // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России : материалы XVIII Всероссийской (национальной) научно-технической конференции студентов и аспирантов, Екатеринбург, 4–15 апреля 2022 г. – Екатеринбург, 2022. – С. 565–568.

182. Борбат, В. Ф. Очистка промывных вод аммиачного травления печатных плат от меди / В. Ф. Борбат, В. А. Мухин, Н. А. Белых, Т. В. Яцкевич, О. Н. Птагина // Вестник Омского университета. – 2004. – № 3. – С. 65–66.

183. ИТС 22-2016. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух при производстве продукции (товаров), а также при проведении работ и оказании услуг на крупных предприятиях: утв. Приказом Росстандарта от 15.12.2016 № 1880. – Москва: Бюро НДТ, 2016. – Дата введения 01.07.2017.

184. Фадеев, А. Б. Оценка эффективности методов очистки сточных вод гальванического производства от аммиачно-тарtratных комплексов меди (II) / А. Б. Фадеев, Е. Н. Кузин, Н. Е. Кручинина, Т. И. Носова, Е. В. Костылева // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Серия: Естественные науки. – 2020. – № 5 (92). – С. 97–108.

185. Тимонин, А. С. Инженерно-экологический справочник: учебное пособие для вузов: в 3 т. Т. 2 / А. С. Тимонин; Московский государственный университет инженерной экологии. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – 881 с.

186. Crittenden, J. C. Design of rapid small-scale adsorption tests for a constant diffusivity / J. C. Crittenden, J. K. Berrigan, D. W. Hand // Journal of the Water Pollution Control Federation. – 1986. – Vol. 58, № 4. – P. 312–319.

187. Crittenden, J. C. Predicting GAC performance with rapid small-scale column tests / J. C. Crittenden, P. S. Reddy, H. Arora [et al.] // Journal AWWA. – 1991. – Vol. 83, № 1. – P. 77–87.

188. Worch, E. Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling / E. Worch. – 2nd rev. ed. – Berlin: De Gruyter, 2021. – 363 p.

189. Nikić, J. From Batch to Pilot: Scaling Up Arsenic Removal with an Fe-Mn-Based Nanocomposite / J. Nikić, J. Jokić Govedarica, M. Watson, Đ. Pejin, A. Tubić, J. Agbaba // Nanomaterials. – 2025. – Vol. 15, № 14. – Art. 1104.

190. Croll, H. C. Fundamental kinetic constants for breakthrough of per- and polyfluoroalkyl substances at varying empty bed contact times: Theoretical analysis and pilot scale demonstration / H. C. Croll, M. J. Adelman, S. J. Chow, K. J. Schwab, R. Capelle, J. Oppenheimer, J. G. Jacangelo // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 464. – Art. 142587.

191. Абрамова, А. С. Повышение экологической безопасности текстильных предприятий путем очистки сточных вод сорбционными материалами на основе модифицированных бентонитов: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Абрамова Александра Сергеевна. – Саратов, 2025. – 174 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 – СПЕКТРЫ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ИССЛЕДОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ

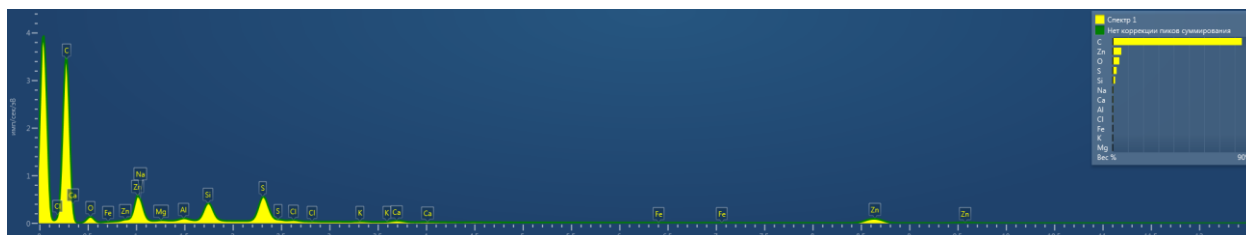


Рисунок 1. Спектр 1 (исходный пиролизный остаток шин фракции 1 – 2 мм)

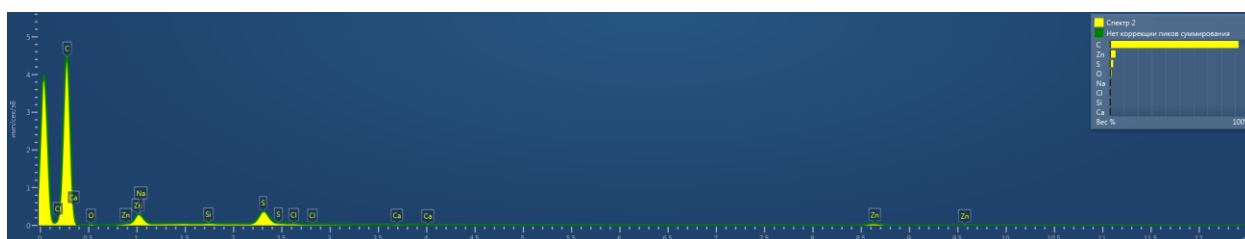


Рисунок 2. Спектр 2 (исходный пиролизный остаток шин фракции 1 – 2 мм)

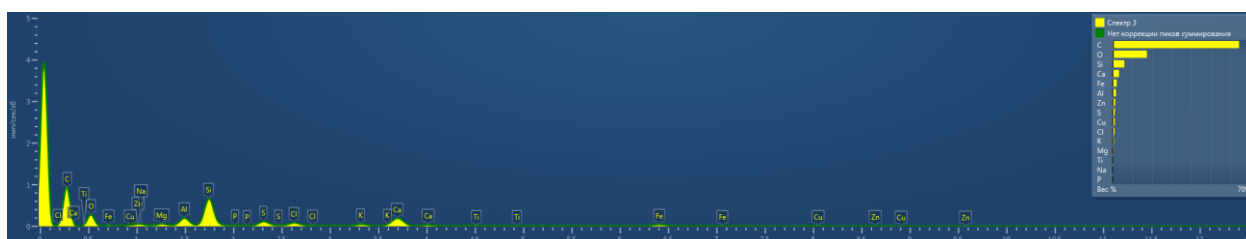


Рисунок 3. Спектр 3 (исходный пиролизный остаток шин фракции 1 – 2 мм)

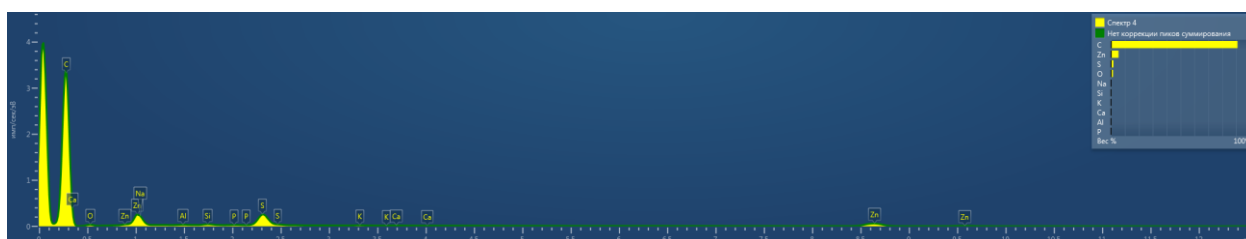


Рисунок 4. Спектр 4 (исходный пиролизный остаток шин фракции 1 – 2 мм)

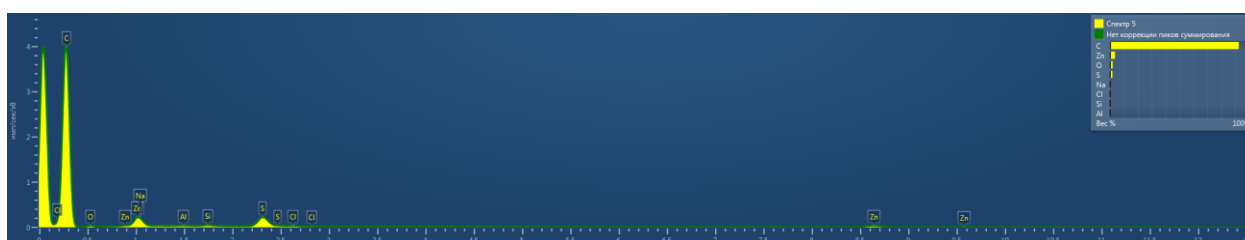


Рисунок 5. Спектр 5 (исходный пиролизный остаток шин фракции 1 – 2 мм)

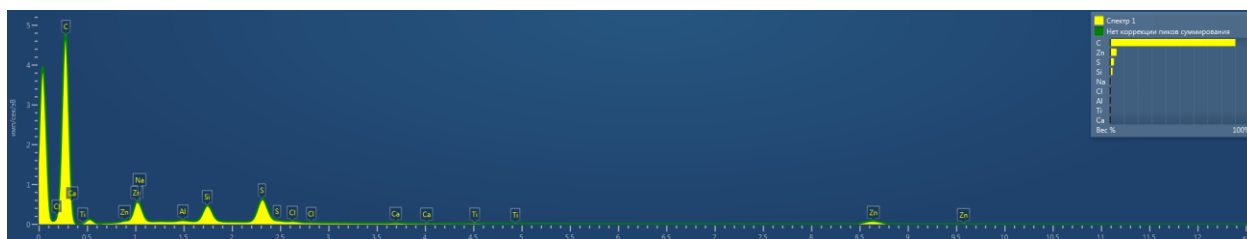


Рисунок 6. Спектр 1 (исходный пиролизный остаток шин фракции 0,1 - 0,5 мм)

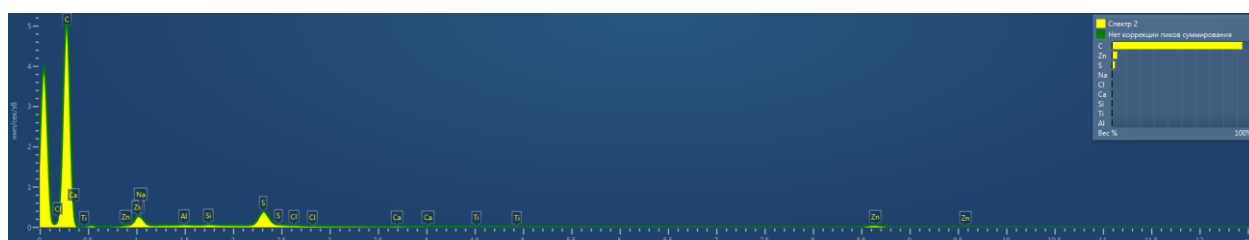


Рисунок 7. Спектр 2 (исходный пиролизный остаток шин фракции 0,1 - 0,5 мм)



Рисунок 8. Спектр 3 (исходный пиролизный остаток шин фракции 0,1 - 0,5 мм)

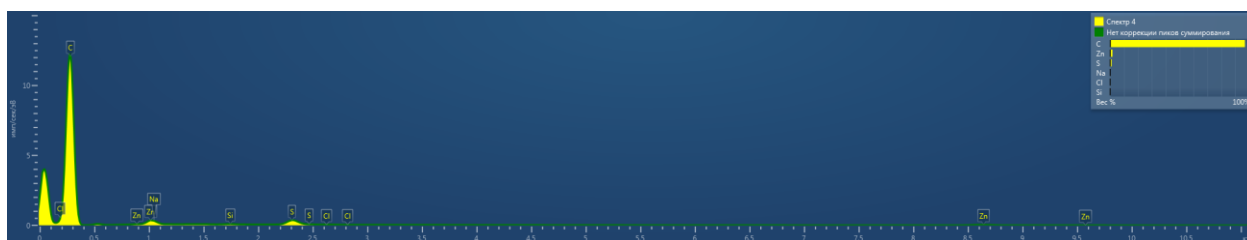


Рисунок 9. Спектр 4 (исходный пиролизный остаток шин фракции 0,1 - 0,5 мм)

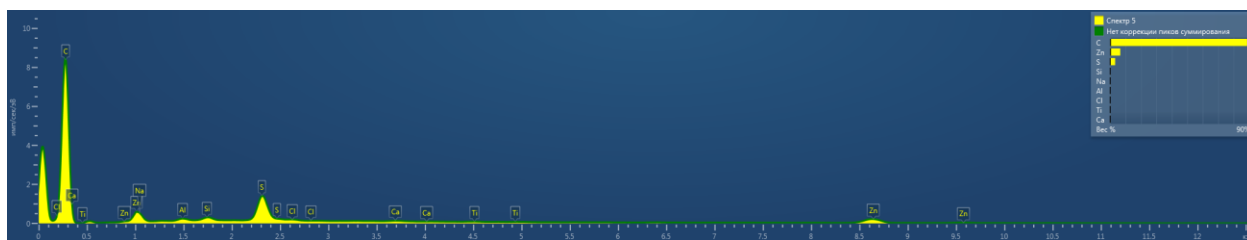


Рисунок 10. Спектр 5 (исходный пиролизный остаток шин фракции 0,1 - 0,5 мм)

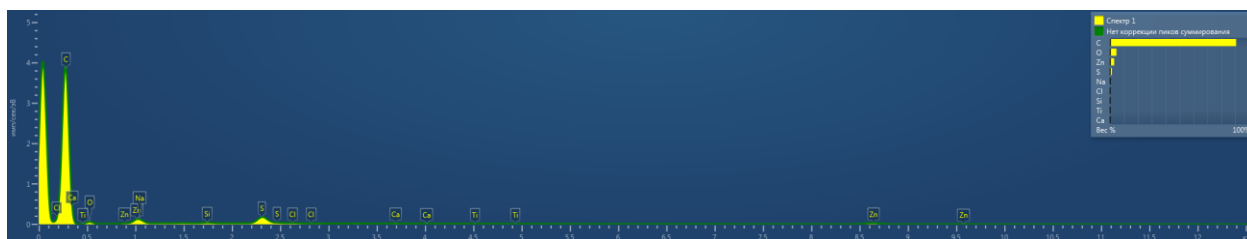


Рисунок 11. Спектр 1 (AY-1)

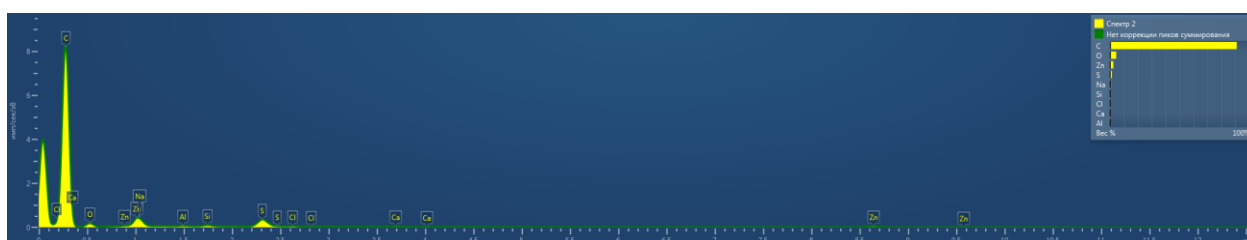


Рисунок 12. Спектр 2 (AY-1)



Рисунок 13. Спектр 3 (AY-1)

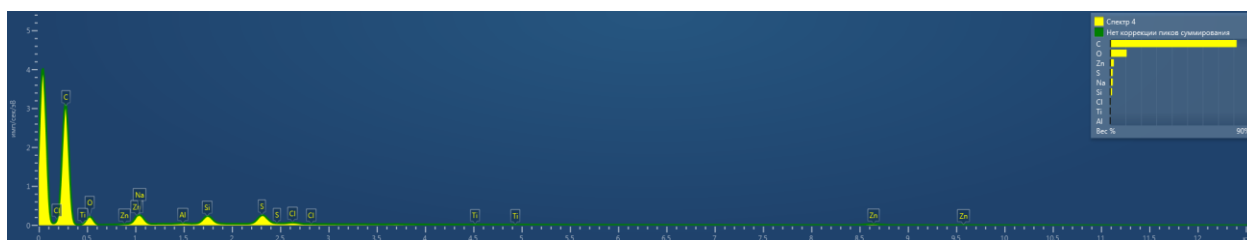


Рисунок 14. Спектр 4 (AY-1)



Рисунок 15. Спектр 5 (AY-1)



Рисунок 16. Спектр 1 (АУ-2)



Рисунок 17. Спектр 2 (АУ-2)

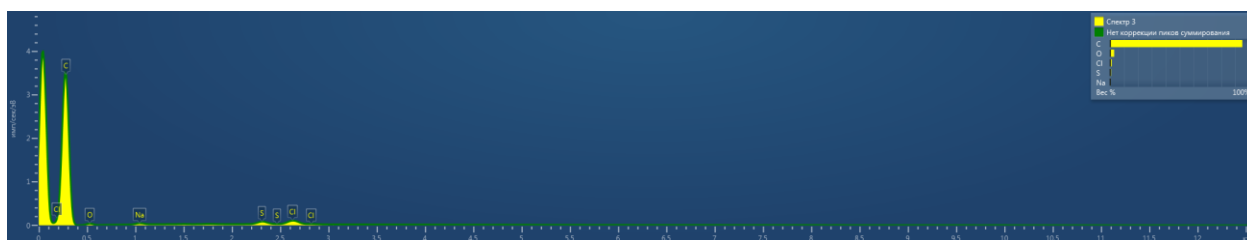


Рисунок 18. Спектр 3 (АУ-2)

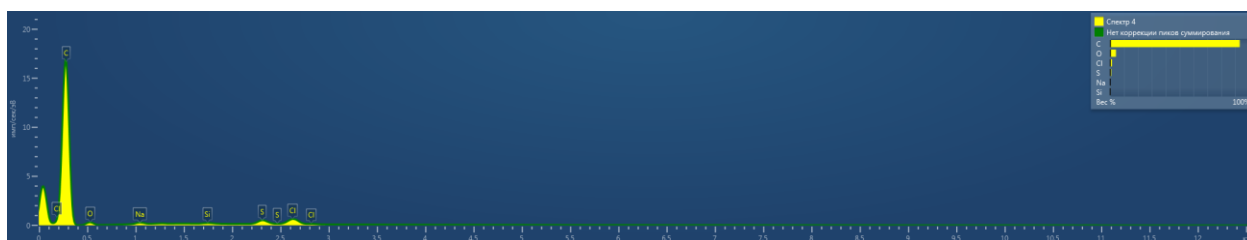


Рисунок 19. Спектр 4 (АУ-2)



Рисунок 20. Спектр 5 (АУ-2)

ПРИЛОЖЕНИЕ 2 - РЕЗУЛЬТАТЫ СОРБЦИИ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ СОРБЕНТОМ АУ - 1

Таблица 1 – Концентрация ионов Cu^{2+} на выходе из колонки ($C(t)$) после сорбции на АУ-1 в зависимости от времени (t) и ее исходных концентраций ($C(0)$). Скорость подачи раствора 0,40 мл/мин, высота слоя сорбента 4,5 см

t, мин	C(t), мг/л	C(t), мг/л	C(t), мг/л	C(t), мг/л	C(t), мг/л	C(t), мг/л	C(t), мг/л
0	4,9887	10,12363	24,55479	48,64671	74,58725	96,96343	125,604
10	0,81869	0,94065	0,52197	0,75323	0,15873	0,52382	1,95847
20	0,47246	0,54533	0,32965	0,64347	0,17729	0,50837	1,44729
30	0,16765	0,10604	0,17203	0,49018	0,21255	0,44636	1,05672
45	0,11591	0,08157	0,13071	0,38153	0,17837	0,54789	2,08941
60	0,07587	0,06443	0,10083	0,30711	0,15906	0,69986	3,30528
75	0,06592	0,05738	0,10716	0,31568	0,57308	2,36736	10,14702
90	0,05032	0,04487	0,10328	0,35469	1,04489	4,28405	18,05686
105	0,04311	0,04064	0,09639	0,35601	3,48872	10,77557	36,88963
120	0,03951	0,03914	0,09901	0,32343	5,60029	16,24084	52,34322
135	0,03626	0,03742	0,10348	0,38603	11,86446	28,06222	67,09449
150	0,03056	0,03902	0,11771	0,48501	19,37752	42,63055	88,61159
165	0,02909	0,03539	0,14134	0,69465	29,21063	56,76317	101,66306
180	0,03035	0,02861	0,15203	0,83813	36,38321	65,48978	107,27121
195	0,02603	0,02688	0,17032	1,73116	44,92135	71,83272	113,2462
210	0,01963	0,02786	0,20428	2,79451	49,49496	76,71718	115,70132
225	0,01817	0,02535	0,29435	4,74517	52,58437	79,27891	117,58059
240	0,01865	0,02551	0,36072	6,26117	54,97269	81,90931	118,90314

Таблица 2 – Относительная концентрация ($C(t)/C(0)$) ионов меди в растворе в зависимости от времени (t) и ее исходных концентраций ($C(0)$), после сорбции на сорбенте АУ-1. Скорость подачи раствора 0,40 мл/мин, высота слоя сорбента 4,5 см

t, мин	Исходная концентрация C(0)						
	5 мг/л	10 мг/л	25 мг/л	50 мг/л	75 мг/л	100 мг/л	125 мг/л
0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
10	0,16411	0,09292	0,02126	0,01548	0,00213	0,00540	0,01559
20	0,09471	0,05387	0,01343	0,01323	0,00238	0,00524	0,01152
30	0,03361	0,01047	0,00701	0,01008	0,00285	0,00460	0,00841
45	0,02323	0,00806	0,00532	0,00784	0,00239	0,00565	0,01663
60	0,01521	0,00636	0,00411	0,00631	0,00213	0,00722	0,02632
75	0,01321	0,00567	0,00436	0,00649	0,00768	0,02441	0,08079
90	0,01009	0,00443	0,00421	0,00729	0,01401	0,04418	0,14376
105	0,00864	0,00401	0,00393	0,00732	0,04677	0,11113	0,29370
120	0,00792	0,00387	0,00403	0,00665	0,07508	0,16749	0,41673
135	0,00727	0,00370	0,00421	0,00794	0,15907	0,28941	0,53417
150	0,00613	0,00385	0,00479	0,00997	0,25980	0,43966	0,70548
165	0,00583	0,00350	0,00576	0,01428	0,39163	0,58541	0,80939
180	0,00608	0,00283	0,00619	0,01723	0,48779	0,67541	0,85404
195	0,00522	0,00266	0,00694	0,03559	0,60227	0,74082	0,90161
210	0,00393	0,00275	0,00832	0,05744	0,66358	0,79120	0,92116
225	0,00364	0,00250	0,01199	0,09754	0,70500	0,81762	0,93612
240	0,00374	0,00252	0,01469	0,12871	0,73703	0,84474	0,94665

Таблица 3 – Эффективность извлечения ионов меди сорбентом АУ-1 в зависимости от времени (t) и ее исходных концентраций (C(0)). Скорость подачи раствора 0,40 мл/мин, высота слоя сорбента 4,5 см.

t, мин	Исходная концентрация ионов меди C(0)						
	5 мг/л	10 мг/л	25 мг/л	50 мг/л	75 мг/л	100 мг/л	125 мг/л
0	0	0	0	0	0	0	0
10	83,59	90,71	97,87	98,45	99,79	99,46	98,44
20	90,53	94,61	98,66	98,68	99,76	99,48	98,85
30	96,64	98,95	99,30	98,99	99,72	99,54	99,16
45	97,68	99,19	99,47	99,22	99,76	99,43	98,34
60	98,48	99,36	99,59	99,37	99,79	99,28	97,37
75	98,68	99,43	99,56	99,35	99,23	97,56	91,92
90	98,99	99,56	99,58	99,27	98,60	95,58	85,62
105	99,14	99,60	99,61	99,27	95,32	88,89	70,63
120	99,21	99,61	99,60	99,34	92,49	83,25	58,33
135	99,27	99,63	99,58	99,21	84,09	71,06	46,58
150	99,39	99,61	99,52	99,00	74,02	56,03	29,45
165	99,42	99,65	99,42	98,57	60,84	41,46	19,06
180	99,39	99,72	99,38	98,28	51,22	32,46	14,60
195	99,48	99,73	99,31	96,44	39,77	25,92	9,84
210	99,61	99,72	99,17	94,26	33,64	20,88	7,88
225	99,64	99,75	98,80	90,25	29,50	18,24	6,39
240	99,63	99,75	98,53	87,13	26,30	15,53	5,33

Таблица 4 – Концентрация ионов Cu^{2+} на выходе из колонки при различных скоростях потока (сорбент АУ-1, Н = 4,5 см, $C_0 = 50$ мг/л)

0,40 мл/мин		0,75 мл/мин		1,35 мл/мин	
t, мин	C(t), мг/л	t, мин	C(t), мг/л	t, мин	C(t), мг/л
0	48,64671	0	49,02255	0	49,02255
10	0,75323	5	0,69163	5	1,39122
30	0,49018	10	0,27277	10	0,71555
60	0,30711	15	0,21582	15	0,73431
90	0,35469	30	0,39191	20	1,07304
120	0,32343	45	0,40733	30	1,66792
150	0,48501	60	0,39526	40	3,01657
180	0,83813	75	0,73319	50	5,27696
210	2,79451	90	1,45746	60	8,93943
240	6,26117	135	5,22966	75	16,01046

Таблица 5 – Относительная концентрация $C(t)/C_0$ при различных скоростях потока (сорбент АУ-1, $H = 4,5$ см, $C_0 = 50$ мг/л)

0,40 мл/мин		0,75 мл/мин		1,35 мл/мин	
t, мин	$C(t)/C_0$	t, мин	$C(t)/C_0$	t, мин	$C(t)/C_0$
0	1,0	0	1,0	0	1,0
10	0,01548	5	0,01411	5	0,02838
30	0,01008	10	0,00556	10	0,01460
60	0,00631	15	0,00440	15	0,01498
90	0,00729	30	0,00799	20	0,02189
120	0,00665	45	0,00831	30	0,03402
150	0,00997	60	0,00806	40	0,06153
180	0,01723	75	0,01496	50	0,10764
210	0,05744	90	0,02973	60	0,18235
240	0,12871	135	0,10668	75	0,32659

Таблица 6 – Эффективность извлечения меди сорбентом АУ-1 при разных скоростях потока ($H = 4,5$ см, $C_0 = 50$ мг/л)

0,40 мл/мин		0,75 мл/мин		1,35 мл/мин	
t, мин	Э, %	t, мин	Э, %	t, мин	Э, %
0	0	0	0	0	0
10	98,45	5	98,59	5	97,16
30	98,99	10	99,44	10	98,54
60	99,37	15	99,56	15	98,50
90	99,27	30	99,20	20	97,81
120	99,34	45	99,17	30	96,60
150	99,00	60	99,19	40	93,85
180	98,28	75	98,50	50	89,24
210	94,26	90	97,03	60	81,76
240	87,13	135	89,33	75	67,34

Таблица 7 – Концентрация ионов меди на выходе из колонки со слоем сорбента АУ-1 при различной высоте загрузки. Скорость подачи раствора 0,40 мл/мин, исходная концентрация ионов меди в растворе $C_0 = 50$ мг/л.

H=4,5 см		H=3,5 см		H=2,5 см	
t, мин	$C(t)$, мг/л	t, мин	$C(t)$, мг/л	t, мин	$C(t)$, мг/л
0	48,64671	0	48,20535	0	48,20535
10	0,75323	10	0,96989	10	1,08878
30	0,49018	30	0,23546	30	2,28358
60	0,30711	60	0,20016	60	5,21105
90	0,35469	90	1,03577	90	10,82692
120	0,32343	120	3,08415	120	19,20748
150	0,48501	150	8,09231	150	26,42321
180	0,83813	180	15,75517	180	32,17905
210	2,79451	210	26,88342	210	36,68124
240	6,26117	240	35,60597	240	40,44533

Таблица 8 – Относительная концентрация $C(t)/C_0$ на выходе из колонки со слоем сорбента АУ-1 при различной высоте загрузки. Скорость подачи раствора 0,40 мл/мин, исходная концентрация ионов меди в растворе $C_0 = 50$ мг/л.

4,5 см		3,5 см		2,5 см	
t, мин	$C(t)/C_0$	t, мин	$C(t)/C_0$	t, мин	$C(t)/C_0$
0	1,0	0	1,0	0	1,0
10	0,01548	10	0,02012	10	0,02259
30	0,01008	30	0,00488	30	0,04737
60	0,00631	60	0,00415	60	0,10810
90	0,00729	90	0,02149	90	0,22460
120	0,00665	120	0,06398	120	0,39845
150	0,00997	150	0,16787	150	0,54814
180	0,01723	180	0,32683	180	0,66754
210	0,05744	210	0,55769	210	0,76094
240	0,12871	240	0,73863	240	0,83902

Таблица 9 – Эффективность извлечения меди сорбентом АУ-1 при разных высотах слоя Н (Q = 0,40 мл/мин, $C_0 = 50$ мг/л)

Н = 4,5 см		Н = 3,5 см		Н = 2,5 см	
t, мин	Э, %	t, мин	Э, %	t, мин	Э, %
0	0	0	0	0	0
10	98,45	10	97,99	10	97,74
30	98,99	30	99,51	30	95,26
60	99,37	60	99,58	60	89,19
90	99,27	90	97,85	90	77,54
120	99,34	120	93,60	120	60,15
150	99,00	150	83,21	150	45,19
180	98,28	180	67,32	180	33,25
210	94,26	210	44,23	210	23,91
240	87,13	240	26,14	240	16,10

Таблица 10 – Сравнение экспериментальных и прогнозных значений $C(t)/C_0$ (АУ-1)

t, мин	50 мг/л			75 мг/л			100 мг/л			125 мг/л		
	$C(t)/C_0$ эксп	$C(t)/C_0$ прогноз	Абс. откл.	$C(t)/C_0$ эксп	$C(t)/C_0$ прогноз	Абс. откл.	$C(t)/C_0$ эксп	$C(t)/C_0$ прогноз	Абс. откл.	$C(t)/C_0$ эксп	$C(t)/C_0$ прогноз	Абс. откл.
10	0,01548	3,75E-10	0,01548	0,00213	7,30E-08	0,00213	0,00540	1,09E-06	0,00540	0,01559	0,00001	0,01558
20	0,01323	3,07E-08	0,01323	0,00238	3,22E-06	0,00237	0,00524	0,00003	0,00521	0,01152	0,00026	0,01126
30	0,01008	4,03E-07	0,01008	0,00285	0,00003	0,00282	0,00460	0,00026	0,00435	0,00841	0,00163	0,00679
45	0,00784	0,00001	0,00784	0,00239	0,00027	0,00212	0,00565	0,00194	0,00371	0,01663	0,01017	0,00647
60	0,00631	0,00003	0,00628	0,00213	0,00130	0,00084	0,00722	0,00805	0,00084	0,02632	0,03654	0,01022
75	0,00649	0,00014	0,00635	0,00768	0,00437	0,00331	0,02441	0,02405	0,00036	0,08079	0,09458	0,01380
90	0,00729	0,00043	0,00686	0,01401	0,01174	0,00227	0,04418	0,05756	0,01337	0,14376	0,19294	0,04918
105	0,00732	0,00115	0,00617	0,04677	0,02682	0,01995	0,11113	0,11623	0,00510	0,29370	0,32497	0,03127
120	0,00665	0,00269	0,00396	0,07508	0,05405	0,02103	0,16749	0,20358	0,03609	0,41673	0,46887	0,05214
135	0,00794	0,00566	0,00228	0,15907	0,09805	0,06101	0,28941	0,31477	0,02536	0,53417	0,60113	0,06695
150	0,00997	0,01099	0,00102	0,25980	0,16197	0,09783	0,43966	0,43695	0,00271	0,70548	0,70860	0,00312
165	0,01428	0,01995	0,00567	0,39163	0,24542	0,14621	0,58541	0,55497	0,03044	0,80939	0,78941	0,01998
180	0,01723	0,03418	0,01695	0,48779	0,34344	0,14435	0,67541	0,65786	0,01754	0,85404	0,84768	0,00636
195	0,03559	0,05557	0,01999	0,60227	0,44747	0,15480	0,74082	0,74118	0,00036	0,90161	0,88894	0,01267
210	0,05744	0,08611	0,02866	0,66358	0,54830	0,11528	0,79120	0,80548	0,01429	0,92116	0,91808	0,00308
225	0,09754	0,12744	0,02990	0,70500	0,63890	0,06611	0,81762	0,85375	0,03613	0,93612	0,93876	0,00264
240	0,12871	0,18038	0,05167	0,73703	0,71566	0,02137	0,84474	0,88948	0,04474	0,94665	0,95360	0,00695
среднее абсолютное отклонение (MAE)			0,014	среднее абсолютное отклонение (MAE)		0,051	среднее абсолютное отклонение (MAE)		0,014	среднее абсолютное отклонение (MAE)		0,019

ПРИЛОЖЕНИЕ 3 - РЕЗУЛЬТАТЫ СОРБЦИИ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ СОРБЕНТОМ АУ - 2

Таблица 1 – Концентрация ионов Cu^{2+} на выходе из колонки ($C(t)$) после сорбции на АУ-2 в зависимости от времени (t) и ее исходных концентраций ($C(0)$). Скорость подачи раствора 0,40 мл/мин, высота слоя сорбента 4,5 см

t, мин	C(t), мг/л	C(t), мг/л	C(t), мг/л	C(t), мг/л	C(t), мг/л	C(t), мг/л	C(t), мг/л
0	4,9887	10,12363	24,55479	48,64671	74,58725	96,96343	125,604
10	0,24755	0,02655	0,07111	0,07633	0,02699	0,00446	0,10531
20	0,15684	0,0234	0,04187	0,04922	0,01959	0,04354	0,08022
30	0,08194	0,01823	0,01657	0,01851	0,01425	0,07848	0,06233
45	0,03953	0,0146	0,01771	0,01821	0,01099	0,89436	0,28084
60	0,00129	0,00957	0,01716	0,01618	0,00888	1,62506	41,52891
75	0,00081	0,00752	0,01645	0,01474	0,60169	24,82214	76,24415
90	0,00025	0,00621	0,01740	0,01485	0,78416	61,68463	111,55519
105	0,01796	0,0077	0,01688	0,01737	25,03963	87,68287	120,80465
120	0,03756	0,00857	0,01770	0,01921	44,95821	95,33023	122,78514
135	0,06606	0,01209	0,01625	14,54394	63,44854	95,99899	123,85848
150	0,08826	0,01688	0,01331	27,96803	71,09156	95,88613	122,71624
165	0,08468	0,02061	0,01217	39,87295	72,17823	96,39547	123,61668
180	0,09001	0,02238	0,01231	43,92119	72,32447	95,51821	123,97143
195	0,0716	0,01608	0,01337	44,92191	72,68325	96,35231	125,06497
210	0,05979	0,01137	0,01315	45,68612	73,51479	96,19762	123,19331
225	0,10096	0,01375	0,01455	47,50175	73,60714	95,64928	122,64233
240	0,15209	0,01757	0,01739	47,93314	74,10881	96,34287	123,69544

Таблица 2 – Относительная концентрация ($C(t)/C(0)$) ионов меди в растворе в зависимости от времени (t) и ее исходных концентраций ($C(0)$), после сорбции на сорбенте АУ-2. Скорость подачи раствора 0,40 мл/мин, высота слоя сорбента 4,5 см

t, мин	Исходная концентрация C(0)						
	5 мг/л	10 мг/л	25 мг/л	50 мг/л	75 мг/л	100 мг/л	125 мг/л
0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
10	0,04962	0,00262	0,00290	0,00157	0,00036	0,00005	0,00084
20	0,03144	0,00231	0,00171	0,00101	0,00026	0,00045	0,00064
30	0,01642	0,00180	0,00067	0,00038	0,00019	0,00081	0,00050
45	0,00793	0,00144	0,00072	0,00037	0,00015	0,00922	0,00224
60	0,00026	0,00095	0,00070	0,00033	0,00012	0,01676	0,33063
75	0,00016	0,00074	0,00067	0,00030	0,00807	0,25599	0,60702
90	0,00005	0,00061	0,00071	0,00031	0,01051	0,63616	0,88815
105	0,00360	0,00076	0,00069	0,00036	0,33571	0,90429	0,96179
120	0,00753	0,00085	0,00072	0,00039	0,60276	0,98316	0,97756
135	0,01324	0,00119	0,00066	0,29897	0,85066	0,99005	0,98610
150	0,01769	0,00167	0,00054	0,57492	0,95313	0,98889	0,97701
165	0,01697	0,00204	0,00050	0,81964	0,96770	0,99414	0,98418
180	0,01804	0,00221	0,00050	0,90286	0,96966	0,98510	0,98700
195	0,01435	0,00159	0,00054	0,92343	0,97447	0,99370	0,99571
210	0,01198	0,00112	0,00054	0,93914	0,98562	0,99210	0,98081
225	0,02024	0,00136	0,00059	0,97646	0,98686	0,98645	0,97642
240	0,03049	0,00174	0,00071	0,98533	0,99359	0,99360	0,98480

Таблица 3 – Эффективность извлечения ионов меди сорбентом АУ-2 в зависимости от времени (t) и ее исходных концентраций (C(0)). Скорость подачи раствора 0,40 мл/мин, высота слоя сорбента 4,5 см.

t, мин	Исходная концентрация ионов меди C(0)						
	5 мг/л	10 мг/л	25 мг/л	50 мг/л	75 мг/л	100 мг/л	125 мг/л
0	0	0	0	0	0	0	0
10	95,04	99,74	99,71	99,84	99,96	100,00	99,92
20	96,86	99,77	99,83	99,90	99,97	99,96	99,94
30	98,36	99,82	99,93	99,96	99,98	99,92	99,95
45	99,21	99,86	99,93	99,96	99,99	99,08	99,78
60	99,97	99,91	99,93	99,97	99,99	98,32	66,94
75	99,98	99,93	99,93	99,97	99,19	74,40	39,30
90	99,99	99,94	99,93	99,97	98,95	36,38	11,19
105	99,64	99,92	99,93	99,96	66,43	9,57	3,82
120	99,25	99,92	99,93	99,96	39,72	1,68	2,24
135	98,68	99,88	99,93	70,10	14,93	0,99	1,39
150	98,23	99,83	99,95	42,51	4,69	1,11	2,30
165	98,30	99,80	99,95	18,04	3,23	0,59	1,58
180	98,20	99,78	99,95	9,71	3,03	1,49	1,30
195	98,56	99,84	99,95	7,66	2,55	0,63	0,43
210	98,80	99,89	99,95	6,09	1,44	0,79	1,92
225	97,98	99,86	99,94	2,35	1,31	1,36	2,36
240	96,95	99,83	99,93	1,47	0,64	0,64	1,52

Таблица 4 – Концентрация ионов Cu^{2+} на выходе из колонки при различных скоростях потока (сорбент АУ-2, H = 4,5 см, $C_0 = 50$ мг/л)

0,40 мл/мин		0,75 мл/мин		1,35 мл/мин	
t, мин	C(t), мг/л	t, мин	C(t), мг/л	t, мин	C(t), мг/л
0	48,64671	0	49,02255	0	49,02255
10	0,07633	5	0,03131	5	0,01245
30	0,01851	10	0,02888	10	0,01115
60	0,01618	15	0,02636	15	0,00938
90	0,01485	30	0,01056	20	0,41985
120	0,01921	45	0,01063	30	0,00607
150	27,96803	60	0,01381	40	0,37423
180	43,92119	75	0,03414	50	11,57185
210	45,68612	90	6,56847	60	35,30412
240	47,9331	135	40,16316	75	47,04724

Таблица 5 – Относительная концентрация $C(t)/C_0$ при различных скоростях потока (сорбент АУ-2, $H = 4,5$ см, $C_0 = 50$ мг/л)

0,40 мл/мин		0,75 мл/мин		1,35 мл/мин	
t, мин	$C(t)/C_0$	t, мин	$C(t)/C_0$	t, мин	$C(t)/C_0$
0	1,0	0	1,0	0	1,0
10	0,00157	5	0,00064	5	0,00025
30	0,00038	10	0,00059	10	0,00023
60	0,00033	15	0,00054	15	0,00019
90	0,00031	30	0,00022	20	0,00856
120	0,00039	45	0,00022	30	0,00012
150	0,57492	60	0,00028	40	0,00763
180	0,90286	75	0,00070	50	0,23605
210	0,93914	90	0,13399	60	0,72016
240	0,98533	135	0,81928	75	0,95971

Таблица 6 – Эффективность извлечения меди сорбентом АУ-2 при разных скоростях потока ($H = 4,5$ см, $C_0 = 50$ мг/л)

0,40 мл/мин		0,75 мл/мин		1,35 мл/мин	
t, мин	Э, %	t, мин	Э, %	t, мин	Э, %
0	0	0	0	0	0
10	99,84	5	99,94	5	99,97
30	99,96	10	99,94	10	99,98
60	99,97	15	99,95	15	99,98
90	99,97	30	99,98	20	99,14
120	99,96	45	99,98	30	99,99
150	42,51	60	99,97	40	99,24
180	9,71	75	99,93	50	76,39
210	6,09	90	86,60	60	27,98
240	1,47	135	18,07	75	4,03

Таблица 7 – Концентрация ионов меди на выходе из колонки со слоем сорбента АУ-2 при различной высоте загрузки. Скорость подачи раствора 0,40 мл/мин, исходная концентрация ионов меди в растворе $C_0 = 50$ мг/л.

4,5 см		3,5 см		2,5 см	
t, мин	$C(t)$, мг/л	t, мин	$C(t)$, мг/л	t, мин	$C(t)$, мг/л
0	48,64671	0	48,20535	0	48,20535
10	0,07633	10	0,26408	10	0,0283
30	0,01851	30	0,01271	30	0,02717
60	0,01618	60	0,00943	60	0,10104
90	0,01485	90	0,0073	90	23,50242
120	0,01921	120	13,26555	120	46,11394
150	27,96803	150	43,19242	150	47,90405
180	43,92119	180	47,21926	180	47,74691
210	45,68612	210	48,09814	210	48,14217
240	47,9331	240	48,07209	240	48,17254

Таблица 8 – Относительная концентрация $C(t)/C_0$ на выходе из колонки со слоем сорбента АУ-2 при различной высоте загрузки. Скорость подачи раствора 0,40 мл/мин, исходная концентрация ионов меди в растворе $C_0 = 50$ мг/л.

4,5 см		3,5 см		2,5 см	
t, мин	$C(t)/C_0$	t, мин	$C(t)/C_0$	t, мин	$C(t)/C_0$
0	1,0	0	1,0	0	1,0
10	0,00157	10	0,00548	10	0,00059
30	0,00038	30	0,00026	30	0,00056
60	0,00033	60	0,00020	60	0,00210
90	0,00031	90	0,00015	90	0,48755
120	0,00039	120	0,27519	120	0,95661
150	0,57492	150	0,89601	150	0,99375
180	0,90286	180	0,97954	180	0,99049
210	0,93914	210	0,99778	210	0,99869
240	0,98533	240	0,99724	240	0,99932

Таблица 9 – Эффективность извлечения меди сорбентом АУ-2 при разных высотах слоя Н ($Q = 0,40$ мл/мин, $C_0 = 50$ мг/л)

4,5 см		3,5 см		2,5 см	
t, мин	Э, %	t, мин	Э, %	t, мин	Э, %
0	0	0	0	0	0
10	99,84	10	99,45	10	99,94
30	99,96	30	99,97	30	99,94
60	99,97	60	99,98	60	99,79
90	99,97	90	99,98	90	51,25
120	99,96	120	72,48	120	4,34
150	42,51	150	10,40	150	0,63
180	9,71	180	2,05	180	0,95
210	6,09	210	0,22	210	0,13
240	1,47	240	0,28	240	0,07

Таблица 10 – Сравнение экспериментальных и прогнозных значений $C(t)/C_0$ (АУ-2)

t, мин	50 мг/л			75 мг/л			100 мг/л			125 мг/л		
	$C(t)/C_0$ эксп	$C(t)/C_0$ прогноз	Абс. откл.	$C(t)/C_0$ эксп	$C(t)/C_0$ прогноз	Абс. откл.	$C(t)/C_0$ эксп	$C(t)/C_0$ прогноз	Абс. откл.	$C(t)/C_0$ эксп	$C(t)/C_0$ прогноз	Абс. откл.
10	0,00157	0,00080	0,00077	0,00036	0,00062	0,00026	0,00005	0,00081	0,00076	0,00084	0,00169	0,00086
20	0,00101	0,00135	0,00034	0,00026	0,00130	0,00104	0,00045	0,00200	0,00155	0,00064	0,00511	0,00447
30	0,00038	0,00229	0,00191	0,00019	0,00273	0,00253	0,00081	0,00493	0,00412	0,00050	0,01533	0,01483
45	0,00037	0,00507	0,00470	0,00015	0,00822	0,00807	0,00922	0,01893	0,00971	0,00224	0,07583	0,07360
60	0,00033	0,01118	0,01084	0,00012	0,02450	0,02438	0,01676	0,06992	0,05316	0,33063	0,30196	0,02867
75	0,00030	0,02444	0,02414	0,00807	0,07077	0,06270	0,25599	0,22652	0,02948	0,60702	0,69517	0,08815
90	0,00031	0,05261	0,05230	0,01051	0,18759	0,17707	0,63616	0,53288	0,10329	0,88815	0,92321	0,03506
105	0,00036	0,10959	0,10923	0,33571	0,41178	0,07608	0,90429	0,81630	0,08799	0,96179	0,98447	0,02268
120	0,00039	0,21434	0,21394	0,60276	0,67974	0,07698	0,98316	0,94538	0,03777	0,97756	0,99702	0,01946
135	0,29897	0,37684	0,07787	0,85066	0,86550	0,01484	0,99005	0,98539	0,00467	0,98610	0,99943	0,01333
150	0,57492	0,57272	0,00220	0,95313	0,95124	0,00189	0,98889	0,99621	0,00732	0,97701	0,99989	0,02288
165	0,81964	0,74818	0,07146	0,96770	0,98338	0,01567	0,99414	0,99902	0,00488	0,98418	0,99998	0,01580
180	0,90286	0,86817	0,03469	0,96966	0,99446	0,02479	0,98510	0,99975	0,01465	0,98700	1,00000	0,01299
195	0,92343	0,93589	0,01246	0,97447	0,99816	0,02369	0,99370	0,99994	0,00624	0,99571	1,00000	0,00429
210	0,93914	0,97002	0,03088	0,98562	0,99939	0,01377	0,99210	0,99998	0,00788	0,98081	1,00000	0,01919
225	0,97646	0,98625	0,00978	0,98686	0,99980	0,01294	0,98645	1,00000	0,01355	0,97642	1,00000	0,02358
240	0,98533	0,99375	0,00842	0,99359	0,99993	0,00635	0,99360	1,00000	0,00640	0,98480	1,00000	0,01520
среднее абсолютное отклонение (MAE)			0,039	среднее абсолютное отклонение (MAE)		0,032	среднее абсолютное отклонение (MAE)		0,023	среднее абсолютное отклонение (MAE)		0,024

ПРИЛОЖЕНИЕ 4 – РЕЗУЛЬТАТЫ СОРБЦИИ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Таблица 1 – Результаты сорбции меди сорбентом АУ-1 в статических условиях

Сu	τ , мин	30	60	90	120	150	180	210	240	270
$c_o = 5,255$ мг/л	c_τ , мг/л	2,874	2,675	2,328	2,223	2,301	2,162	2,235	2,193	2,191
Эффективность, %		48	52	59	61	59	62	60	61	61
$c_o = 3,015$ мг/л	c_τ , мг/л	1,135	0,970	0,830	0,805	0,731	0,810	0,843	0,805	0,801
Эффективность, %		63	68	73	74	76	74	72	74	74
$c_o = 1,005$ мг/л	c_τ , мг/л	0,661	0,492	0,447	0,433	0,508	0,437	0,487	0,426	0,452
Эффективность, %		34	51	56	57	50	57	52	58	55

Таблица 2 – Расчетные данные для построения кинетической кривой по меди для сорбента АУ-1

Сu	τ , мин	30	60	90	120	150	180	210	240	270
$c_o = 5,255$ мг/л	q_τ , мг/г	0,238	0,258	0,293	0,303	0,295	0,309	0,302	0,306	0,306
$c_o = 3,015$ мг/л	q_τ , мг/г	0,188	0,205	0,219	0,221	0,228	0,055	0,217	0,221	0,221
$c_o = 1,005$ мг/л	q_τ , мг/г	0,034	0,051	0,056	0,057	0,050	0,057	0,052	0,058	

Таблица 3 – Результаты сорбции ионом меди сорбентом АУ-2 в статических условиях

Сu	τ , мин	30	60	90	120	150	180	210	240	270
$c_o = 5,062$ мг/л	c_τ , мг/л	4,692	5,007	4,951	5,015	4,893	4,976	5,015	4,843	4,751
Эффективность, %		12,3	1,8	3,7	1,6	5,6	2,9	1,6	7,3	10,4
$c_o = 3,046$ мг/л	c_τ , мг/л	2,475	2,453	2,488	2,448	2,538	2,642	2,637	2,665	2,630
Эффективность, %		18,8	19,5	18,3	19,6	16,7	13,3	13,4	12,5	13,7
$c_o = 1,014$ мг/л	c_τ , мг/л	0,640	0,650	0,664	0,617	0,652	0,661	0,713	0,698	0,687
Эффективность, %		36,9	35,9	34,5	39,1	35,7	34,7	29,7	31,1	32,2

Таблица 4 – Расчетные данные для построения кинетической кривой по меди для сорбента АУ-2

Сu	τ , мин	30	60	90	120	150	180	210	240	270
$c_o = 5,062$ мг/л	q_τ , мг/г	0,037	0,006	0,011	0,005	0,017	0,009	0,005	0,022	0,031
$c_o = 3,046$ мг/л	q_τ , мг/г	0,057	0,059	0,056	0,060	0,051	0,040	0,041	0,038	0,042
$c_o = 1,014$ мг/л	q_τ , мг/г	0,037	0,036	0,035	0,040	0,036	0,035	0,030	0,032	0,033

ПРИЛОЖЕНИЕ 5 – ХАРАКТЕРИСТИКА И СОСТАВ СТОЧНЫХ ВОД

Состав	Городские стоки № 1	Городские стоки № 2	Ливневые стоки машиностроительного предприятия	Сток теплоэнергетического предприятия	Сток гальванического участка Предприятие № 1	Сток гальванического участка Предприятие № 2	Сток производства медно-аммиачного волокна
Нефтепродукты, мг/л	0,239	0,528	0,0145	0,091	-	-	-
АПАВ, мг/л	5,2	9,9	0,066	0,8	-	-	-
Фенол, мкг/л	Более 200	Более 200	0,54	0,001	-	-	-
Взвешенные вещества, мг/л	120	264	2,8	5,2	-	-	-
Сухой остаток, мг/л	1450	1975	-	236	-	-	-
БПК _{полное} , мг/л	193	335	2,84	2,16	-	-	-
Хлорид (Cl ⁻), мг/л	387,75	664	412,25	11,81	1380	260,7	1669,8
Нитрит (NO ₂ ⁻), мг/л	-	-	-	-	-	-	-
Сульфат (SO ₄ ²⁻), мг/л	146,5	204,25	73,75	36,55	11525	4,830	633,75
Нитрат (NO ₃ ⁻), мг/л	88,23	23,25	192,75	3,946	210	372,7	111,75
Фторид (F ⁻), мг/л	1,0013	-	-	0,1471	-	43,27	-
Фосфат (PO ₄ ³⁻), мг/л	-	151,75	196,5	-	-	2,392	-
Аммоний (NH ₄ ⁺), мг/л	60,79	73,75	51	-	75	1,104	723,75
Калий (K ⁺), мг/л	21,005	184,75	91,8	2,694	261	2,622	45,25
Натрий (Na ⁺), мг/л	288,95	508,75	262,25	18,13	2385	37,37	1054,5
Магний (Mg ²⁺), мг/л	13,88	84,25	35,75	7,312	141	1,329	45,75
Кальций (Ca ²⁺), мг/л	42,35	318,75	135,75	25,86	750	11,80	208,25
Железо (Fe), мг/л	0,27157	5,0245	4,7955	0,31220	42,2246	0,96852	5,8369
Марганец (Mn), мг/л	0,10977	0,5771	0,7087	-	2,04757	-	0,2153
Медь (Cu), мг/л	0,00747	0,7337	1,6263	0,01140	1012,88	0,06759	91,316
Цинк (Zn), мг/л	0,01369	2,2782	1,366	0,06222	16,58267	1,54570	2,7091
pH	7,610	7,070	7,810	8,245	3,187	7,148	10,030

ПРИЛОЖЕНИЕ 6 – ПРОТОКОЛЫ ИСПЫТАНИЙ

Федеральная служба по надзору
в сфере природопользования
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Центр лабораторного анализа и технических измерений
по Приволжскому федеральному округу»
(ФГБУ «ЦЛАТИ по ПФО»)

Юридический адрес (адрес места нахождения юридического лица):
603032, Россия, Нижегородская область, г. Нижний Новгород,
ул. Гончарова, д. 1А

Филиал «ЦЛАТИ по Пензенской области»

Адрес места нахождения филиала:

440008, Россия, Пензенская область, г. Пенза, ул. Пушкина, 167а

Испытательная лаборатория по Пензенской области

Адрес места осуществления деятельности:

440008, Россия, Пензенская область, г. Пенза, ул. Пушкина, 167а

тел.: +7 8412480412, e-mail: clati58@clatipfo.ru

УТВЕРЖДАЮ

Начальник испытательной
лаборатории

Юдина

Т.С. Юдина

26.06.2026



ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ № 145/26-О от 26.06.2026

1. Наименование, юридический/фактический адрес и контактные данные Заказчика:

Пензенский государственный технологический университет (ПензГТУ), г. Пенза, проезд Байдукова/
ул. Гагарина, д. 1А/11

2. Основание оказания услуг: выполнение научно-исследовательской (диссертационной)
работы

3. Наименование объекта: отход

4. Наименование проб:

Проба отхода № 1Т-О (исходный твердый пиролизированный остаток шин)

Проба отхода № 2Т-О (сорбент АУ-1)

Проба отхода № 3Т-О (сорбент АУ-2)

5. Дата и время доставки проб в лабораторию: 19.06.2026 в 08:47

6. Период проведения испытаний: с 19.06.2026 по 26.06.2026

7. Результаты:

Таблица 7.1. Результаты испытаний: (Проба отхода № 1Т-О)

№ п/п	Определяемая характеристика (показатель)	Документы, устанавливающие правила и методы исследований (испытаний и измерений), тест-объект	Результат испытаний	Единицы измерения
1.	Острое токсическое действие Daphnia magna Straus	ФР. 1.39.2007.03222 (2007) Daphnia magna Straus	отсутствие	-

Таблица 7.2. Результаты испытаний: (Проба отхода № 2Т-О)

№ п/п	Определяемая характеристика (показатель)	Документы, устанавливающие правила и методы исследований (испытаний и измерений), тест-объект	Результат испытаний	Единицы измерения
1.	Острое токсическое действие Daphnia magna Straus	ФР. 1.39.2007.03222 (2007) Daphnia magna Straus	отсутствие	-

Настоящий протокол составлен в 2-х идентичных экземплярах: один экземпляр – у Заказчика,
второй – в испытательной лаборатории по Пензенской области филиала «ЦЛАТИ по Пензенской области» ФГБУ «ЦЛАТИ по ПФО»

Таблица 7.3. Результаты испытаний: (Проба отхода № 3Г-О)

№ п/п	Определяемая характеристика (показатель)	Документы, устанавливающие правила и методы исследований (испытаний и измерений), тест-объект	Результат испытаний	Единицы измерения
1.	Острое токсическое действие Daphnia magna Straus	ФР. 1.39.2007.03222 (2007) Daphnia magna Straus	отсутствие	-

8. Информация об испытаниях:

8.1 За результат принято:

- среднее арифметическое значение трех параллельных определений Таблица 7.1; 7.2; 7.3 № п/п 1

8.2. Место осуществления лабораторной деятельности:

- Испытания проведены по основному месту осуществления деятельности лаборатории: Таблица 7.1; 7.2; 7.3

8.3. При проведении испытаний условия окружающей среды соответствовали требованиям, установленным в документах на методы испытаний

8.4. Дополнения, отклонения или исключения из метода: отсутствуют

8.5. Результаты, полученные от внешних поставщиков: отсутствуют

8.6. Мнения и интерпретации: испытательная лаборатория не предоставляет мнений и интерпретаций и не выдает заключений о соответствии требованиям или спецификациям

9. Дополнительная информация:

9.1 Пробы отобраны и предоставлены Заказчиком.

Испытательная лаборатория по Пензенской области филиала «ЦЛАТИ по Пензенской области» ФГБУ «ЦЛАТИ по ПФО» не несет ответственности за процедуру отбора проб, транспортировку и хранение проб до их поступления в лабораторию, а так же за информацию (дата и время отбора проб, наименование проб, место и метод отбора проб), предоставленную Заказчиком

10. Приложения:

Приложение № 1. Сведения о методах испытаний (измерений) и оборудовании – на 1 стр.

Методы исследований (испытаний) и измерений согласованы с Заказчиком. Испытательная лаборатория по Пензенской области филиала «ЦЛАТИ по Пензенской области» ФГБУ «ЦЛАТИ по ПФО» несет ответственность за всю информацию, представленную в протоколе, за исключением информации, предоставленной Заказчиком.

Представленные значения считать верными только для указанной в протоколе даты приема пробы и только для пробы, подвергнутой испытаниям

Общее количество проб: 3 (три)

Общее количество испытаний: 3 (три)

Ответственный за оформление протокола испытаний:

Начальник сектора контроля
почв, отходов и донных отложений

подпись

Е.А. Логачева
И.О. Фамилия

Настоящий протокол не может быть воспроизведен не в полном объеме без разрешения испытательной лаборатории по Пензенской области филиала «ЦЛАТИ по Пензенской области» ФГБУ «ЦЛАТИ по ПФО»

Окончание протокола испытаний

**СВЕДЕНИЯ О МЕТОДАХ
ИСПЫТАНИЙ (ИЗМЕРЕНИЙ) И ОБОРУДОВАНИИ**

Таблица 1. Методы испытаний и измерений:

№ п/п	Документы, устанавливающие правила и методы исследований (испытаний) и измерений	Определяемая характеристика (показатель)	Методы исследований (испытаний) и измерений
1.	ФР. 1.39.2007.03222 (2007)	Острое токсическое действие	Токсикологические испытания; определение острой токсичности с применением клеточного тест- объекта

Таблица 2. Средства измерений:

№ п/п	Наименование	Заводской номер	Номер свидетельства о поверке	Свидетельство о поверке действительно до	Информация о фактическом применении (указание шифра пробы)
1.	«Эксперт-рН»	2550	С-ВМ/01-08- 2025/452248217	31.07.2026	1Т-О; 2Т-О; 3Т-О
2.	Анализатор жидкости ЭКСПЕРТ-001 4(0.1)	7108	С-ВМ/16-04- 2026/519538966	15.04.2027	1Т-О; 2Т-О; 3Т-О
3.	Люксметр «ТКА-Люкс»	3310511	С-ВМ/23-04- 2026/520913124	22.04.2027	1Т-О; 2Т-О; 3Т-О

Таблица 3. Испытательное оборудование:

№ п/п	Наименование	Заводской номер	Документ об аттестации	Аттестация действительна до:	Информация о фактическом применении (указание шифра пробы)
1.	Климатостат В-2	302020023	692/3	12.04.2027	1Т-О; 2Т-О; 3Т-О

Ответственный за оформление приложения:

Начальник сектора контроля почв,
отходов и донных отложений

должность

подпись

Е.А. Логачева
И.О. Фамилия

Окончание приложения

Федеральная служба по надзору
в сфере природопользования
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Центр лабораторного анализа и технических измерений
по Приволжскому федеральному округу»
(ФГБУ «ЦЛАТИ по ПФО»)
Юридический адрес (адрес места нахождения юридического лица):
603032, Россия, Нижегородская область, г. Нижний Новгород,
ул. Гончарова, д. 1А
Филиал «ЦЛАТИ по Пензенской области»
Адрес места нахождения филиала:
440008, Россия, Пензенская область, г. Пенза, ул. Пушкина, 167а
Испытательная лаборатория по Пензенской области
Адрес места осуществления деятельности:
440008, Россия, Пензенская область, г. Пенза, ул. Пушкина, 167а
тел.: +7 8412480412, e-mail: clati58@clatipfo.ru

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ПРОТОКОЛУ ИСПЫТАНИЯ
№ 145/26-О от "26" июня 2026 г.

В результате биотестирования водных вытяжек отходов № 1, № 2, № 3 острого токсического действия не выявлено.

Пробы отходов № 1, № 2, № 3 соответствуют V классу опасности для окружающей среды (основание: приказ Минприроды России № 158 от 31.03.2025).

Начальник сектора контроля
почв, отходов и донных отложений



Е.А. Логачева

Федеральная служба по надзору
в сфере природопользования
(РОСПРИРОДНАДЗОР)

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Центр лабораторного анализа и технических измерений
по Приволжскому федеральному округу»

(ФГБУ «ЦЛАТИ по ПФО»)

Юридический адрес (адрес места нахождения юридического лица):
603032, Россия, Нижегородская область, г. Нижний Новгород,
ул. Гончарова, д. 1А

Филиал «ЦЛАТИ по Пензенской области»

Адрес места нахождения филиала:

440008, Россия, Пензенская область, г. Пенза, ул. Пушкина, 167а

Испытательная лаборатория по Пензенской области

Адрес места осуществления деятельности:

440008, Россия, Пензенская область, г. Пенза, ул. Пушкина, 167а

тел.: +7 8412480412, e-mail: clati58@clatipfo.ru

УТВЕРЖДАЮ

Начальник испытательной

лаборатории

Т.С. Юдина



ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ № 187/26-О от 04.08.2026

1. Наименование, юридический/фактический адрес и контактные данные Заказчика:

Пензенский государственный технологический университет (ПензГТУ), г. Пенза, проезд Байдукова/
ул. Гагарина, д. 1А/11

2. Основание оказания услуг: выполнение научно-исследовательской (диссертационной)
работы

3. Наименование объекта: отход

4. Наименование проб:

Проба отхода № 1Т-О (исходный твердый пиролизированный остаток шин)

Проба отхода № 2Т-О (сорбент АУ-1)

Проба отхода № 3Т-О (сорбент АУ-2)

5. Дата и время доставки проб в лабораторию: 20.07.2026 в 08:47

6. Период проведения испытаний: с 20.07.2026 по 03.08.2026

7. Результаты:

Таблица 7.1. Результаты испытаний: (Проба отхода № 1Т-О)

№ п/п	Определяемая характеристика (показатель)	Документы, устанавливающие правила и методы исследований (испытаний и измерений), тест-объект	Результат испытаний	Единицы измерения
1.	Острое токсическое действие Scenedesmus quadricauda	ФР. 1.39.2007.03223 (2007) Scenedesmus quadricauda	отсутствие	-

Таблица 7.2. Результаты испытаний: (Проба отхода № 2Т-О)

№ п/п	Определяемая характеристика (показатель)	Документы, устанавливающие правила и методы исследований (испытаний и измерений), тест-объект	Результат испытаний	Единицы измерения
1.	Острое токсическое действие Scenedesmus quadricauda	ФР. 1.39.2007.03223 (2007) Scenedesmus quadricauda	отсутствие	-

Настоящий протокол составлен в 2-х идентичных экземплярах: один экземпляр – у Заказчика,
второй – в испытательной лаборатории по Пензенской области филиала «ЦЛАТИ по Пензенской области» ФГБУ «ЦЛАТИ по ПФО»

Таблица 7.3. Результаты испытаний: (Проба отхода № 3Т-О)

№ п/п	Определяемая характеристика (показатель)	Документы, устанавливающие правила и методы исследований (испытаний и измерений), тест-объект	Результат испытаний	Единицы измерения
1.	Острое токсическое действие Scenedesmus quadricauda	ФР. 1.39.2007.03223 (2007) Scenedesmus quadricauda	отсутствие	-

8. Информация об испытаниях:

8.1 За результат принято:

- среднее арифметическое значение двух параллельных определений Таблица 7.1; 7.2; 7.3. № п/п 1

8.2. Место осуществления лабораторной деятельности:

- Испытания проведены по основному месту осуществления деятельности лаборатории: Таблица 7.1; 7.2; 7.3

8.3. При проведении испытаний условия окружающей среды соответствовали требованиям, установленным в документах на методы испытаний

8.4. Дополнения, отклонения или исключения из метода: отсутствуют

8.5. Результаты, полученные от внешних поставщиков: отсутствуют

8.6. Мнения и интерпретации: испытательная лаборатория не предоставляет мнений и интерпретаций и не выдает заключений о соответствии требованиям или спецификациям

9. Дополнительная информация:

9.1 Пробы отобраны и предоставлены Заказчиком.

Испытательная лаборатория по Пензенской области филиала «ЦЛАТИ по Пензенской области» ФГБУ «ЦЛАТИ по ПФО» не несет ответственности за процедуру отбора проб, транспортировку и хранение проб до их поступления в лабораторию, а так же за информацию (дата и время отбора проб, наименование проб, место и метод отбора проб), предоставленную Заказчиком

10. Приложения:

Приложение № 1. Сведения о методах испытаний (измерений) и оборудовании – на 1 стр.

Методы исследований (испытаний) и измерений согласованы с Заказчиком. Испытательная лаборатория по Пензенской области филиала «ЦЛАТИ по Пензенской области» ФГБУ «ЦЛАТИ по ПФО» несет ответственность за всю информацию, представленную в протоколе, за исключением информации, предоставленной Заказчиком.

Представленные значения считать верными только для указанной в протоколе даты приема пробы и только для пробы, подвергнутой испытаниям

Общее количество проб: 3 (три)

Общее количество испытаний: 3 (три)

Ответственный за оформление протокола испытаний:

Начальник сектора контроля

почв, отходов и донных отложений
должность


подпись

Е.А. Логачева
И.О. Фамилия

Настоящий протокол не может быть воспроизведен не в полном объеме без разрешения испытательной лаборатории по Пензенской области филиала «ЦЛАТИ по Пензенской области» ФГБУ «ЦЛАТИ по ПФО»

Окончание протокола испытаний

**СВЕДЕНИЯ О МЕТОДАХ
ИСПЫТАНИЙ (ИЗМЕРЕНИЙ) И ОБОРУДОВАНИИ**

Таблица 1. Методы испытаний и измерений:

№ п/п	Документы, устанавливающие правила и методы исследований (испытаний) и измерений	Определяемая характеристика (показатель)	Методы исследований (испытаний) и измерений
1.	ФР. 1.39.2007.03223 (2007)	Острое токсическое действие	Токсикологические испытания; определение острой токсичности с применением клеточного тест-объекта

Таблица 2. Средства измерений:

№ п/п	Наименование	Заводской номер	Номер свидетельства о поверке	Свидетельство о поверке действительно до	Информация о фактическом применении (указание шифра пробы)
1.	«Эксперт-pH»	2550	С-ВМ/29-07-2026/545164068	28.07.2027	1Т-О; 2Т-О; 3Т-О
2.	Анализатор жидкости ЭКСПЕРТ-001 4(0.1)	7108	С-ВМ/16-04-2026/519538966	15.04.2027	1Т-О; 2Т-О; 3Т-О
3.	Люксметр «ТКА-Люкс»	3310511	С-ВМ/23-04-2026/520913124	22.04.2027	1Т-О; 2Т-О; 3Т-О
4.	«Флюорат 02-3М»	4864	С-ВМ/07-11-2025/479161993	06.11.2026	1Т-О; 2Т-О; 3Т-О

Таблица 3. Испытательное оборудование:

№ п/п	Наименование	Заводской номер	Документ об аттестации	Аттестация действительна до:	Информация о фактическом применении (указание шифра пробы)
1.	Климатостат В-2	302020023	692/3	12.04.2027	1Т-О; 2Т-О; 3Т-О
2.	Климатостат В-2	302020024	693/3	12.04.2027	1Т-О; 2Т-О; 3Т-О

Ответственный за оформление приложения:

Начальник сектора контроля почв,
отходов и донных отложений

должность

подпись

Е.А. Логачева
И.О. Фамилия

Окончание приложения

ПРИЛОЖЕНИЕ 7 – АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ И СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

«МедПром»

Россия, 440056, г. Пенза, ул. Рябова, 30А, ИНН / КПП 5837036097/ 583701001, ОКПО 85873936
 ОКТМО 56701000 ОКВЭД 38.1 р/сч 40702810503000103753 к/сч 30101810700000000803,
 БИК 042202803, Приволжский филиал ПАО «Промсвязьбанк»
 Тел/факс: (8412) 36-01-20, E-mail: pvs-grup@mail.ru

«УТВЕРЖДАЮ»
 Управляющий ООО «МедПром»



Акт

об использовании результатов диссертационной работы Худойбердиева М.С.,
 посвященной разработке сорбента из твердого остатка пиролиза изношенных шин для
 очистки сточных вод

В рамках диссертационной работы из отходов пиролиза автомобильных шин на
 участке утилизации ООО «МедПром» Худойбердиевым М.С. были разработаны два
 способа химической очистки и активации твердого остатка пиролиза изношенных шин с
 получением сорбентов АУ - 1 и АУ - 2.

Исследование сорбционных свойств полученных сорбентов при извлечении ионов
 меди Cu^{2+} в динамических условиях из городских и сточных вод различных предприятий
 показало их высокую эффективность, которая составила:

- для городских и ливневых сточных вод – от 94,4 и до 99,3 %, гальванических
 сточных вод - от 66,7 и до 96,2 %, медно-аммиачных сточных вод текстильных
 предприятий – от 21,2 и до 99,9 %.

Полученные результаты практически значимые и могут быть рекомендованы к
 использованию при очистке сточных вод в производственной деятельности.

Кроме того, ООО «МедПром» на основании рекомендаций планирует рассмотреть
 возможность производства товарных сорбентов из твердого остатка пиролиза изношенных
 шин, который в настоящее время передается сторонним организациям для
 обезвреживания. Это позволит обеспечить снижение затрат ООО «МедПром» и снизить
 нагрузку на окружающую среду.

Директор производства

Технический директор

Ведущий инженер – эколог

Д.М. Ячменников

С.А. Попов

С.Г. Алтынбекова



Филиал «Пензенский»
ПАО «Т Плюс»
ул. Ново-Черкасская, соор. 1,
г. Пенза, 440061

Тел.: +7 (8412) 47-74-59
Тел/факс: +7 (8412) 94-39-42
pnz-priem@tplusgroup.ru
www.tplusgroup.ru

Акт

об использовании результатов диссертационной работы Худойбердиева М.С.,
посвященной очистке сточных вод сорбентом, на основе активированного углеродистого
остатка пиролиза изношенных шин

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационной работы Худойбердиева М.С., выполненной в ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет», имеют важное значение для научно - технических разработок Пензенской ТЭЦ-2 филиала «Пензенский» ПАО «Т Плюс».

Разработанные Худойбердиевым М.С. сорбенты АУ - 1 и АУ - 2, на основе активированного углеродистого остатка пиролиза изношенных шин показали высокую эффективность по удалению ионов железа из сточных вод предприятия.

Сорбент АУ - 1 после 180 минут непрерывной фильтрации обеспечил 80 %-ную степень очистки по ионам железа. Сорбент АУ - 2 показал его высокую эффективность в комплексном удалении ионов меди, цинка и железа в очистке промышленных стоков теплоэнергетического предприятия. Наиболее высокие показатели извлечения ионов меди (57,6%) и цинка (56,1%) были достигнуты при непрерывной фильтрации через слой сорбента в течение 90 минут. Максимальное извлечение (87,6%) ионов железа было достигнуто после 150 минут непрерывной сорбции.

Сорбенты АУ - 1 и АУ - 2 могут быть рекомендованы к использованию на Пензенской ТЭЦ-2 для доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, что позволит снизить нагрузку на окружающую среду.



Технический директор
Главный инженер Пензенской ТЭЦ-2

Главный специалист группы экологии

И.Г. Денисов
12.05.2026

В.Н. Коротина



«УТВЕРЖДАЮ»
И.о. ректора ФГБОУ ВО
«Пензенский государственный
технологический университет»
Д.В. Пашенко
24.03.2026 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы
Худойбердиева Максуджон Саиджон-Угли

Комиссия в составе:

Председатель комиссии – к.т.н., доцент Семочкина И.Ю. – начальник учебно-методическое управление ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет».

Члены комиссии:

К.пед.наук, доцент Пискова Д.М. – декан факультета биотехнологий ФГБОУ ВО Пензенский государственный технологический университет;

Д.т.н., профессор Таранцева К.Р. – заведующая кафедрой «Биотехнологии и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет».

К.т.н., доцент Коростелева А.В.- доцент кафедры «Биотехнологии и техносферная безопасность» - ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет».

Составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Худойбердиева М.С. на тему «Очистка сточных вод сорбционными материалами на основе твердых отходов пиролиза изношенных шин», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, внедрены в учебный процесс кафедры «Биотехнологии и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет».

Автором получены новые научные результаты:

1) Разработаны 2 способа кислотно-щелочной обработки твердых отходов пиролиза изношенных шин с получением сорбентов АУ-1 и АУ-2, позволяющих очищать сточные вод предприятий от ионов меди, никеля, железа и других металлов.

2) Исследована динамика сорбции ионов Cu^{2+} сорбентами АУ 1 и АУ 2 в статических и динамических условиях и установлен механизм сорбции ионов меди. Для АУ-1 основным механизмом является хемосорбция, которая включает в себя ионный обмен и координационное связывание ионов на кислородсодержащих функциональных группах поверхности. Для АУ-2 основной механизм - хемосорбция с преобладанием ионного обмена.

3) Установлено, что сорбция ионов Ni^{2+} на поверхности сорбента АУ-1 сорбция протекает по хемосорбционному механизму. На это указывают высокие значения R_2 полученные при использовании уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка и рассчитанный энергетический параметр E из уравнения Дубинина - Радускевича.

4) Предложены прогнозные модели, позволяющие предсказывать выходные кривые сорбции ионов Cu^{2+} на сорбентах АУ-1 и АУ-2 в диапазоне концентрации исходных концентраций ионов меди в растворе $50 \div 125$ мг/л.

5) Предложена усовершенствованная двухступенчатая схема очистки с применением на первой ступени сорбента АУ- 1 для очистки концентрированных стоков, вследствие его высокой сорбционной ёмкости; на второй ступени сорбента АУ - 2 для доочистки сточных вод вследствие более глубокой очистки и узкой зоне массопередачи.

6) Сформулированы методические рекомендации по проектированию сорбционных колонок с учётом механизмов сорбции на сорбентах АУ-1 и АУ-2.

Указанные результаты внедрены в учебный процесс кафедры «Биотехнологии и техносферная безопасность» ФГБОУ ПензГТУ по курсу дисциплин «Инженерные методы защиты гидросферы», «Техника и технологии переработки и утилизации отходов», «Экологическая безопасность» по направлениям подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность» и 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химии, нефтехимии и биотехнологии» при проведении лекционных и лабораторных занятий.

Внедрение полученных автором научных результатов позволило повысить качество учебного процесса.

Председатель комиссии



И.Ю. Семочкина

Члены комиссии



Д.М. Пискова



К.Р. Таранцева



А.В. Коростелева

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации базы данных

№ 2026621880

**«База данных результатов сорбции ионов меди в
модельных растворах с разной исходной концентрацией,
скоростью потока и высотой слоя сорбента АУ - 2 в
динамических условиях»**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Пензенский государственный технологический
университет» (RU)*

Авторы: *Таранцева Клара Рустемовна (RU), Худойбердиев
Максуджон Саиджон - угли (RU)*

Заявка № 2026621620

Дата поступления 15 апреля 2026 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре баз данных 24 апреля 2026 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 00a570e4f7a4d8d531b4b8818e75f29506
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 04.09.2025 по 28.11.2026

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации базы данных

№ 2026621904

**«Результаты сорбции ионов меди в модельных
растворах с разной исходной концентрацией сорбентом
АУ - 1 и АУ - 2 полученного из твердого остатка
пиролиза изношенных шин в статических условиях»**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Пензенский государственный технологический
университет» (RU)*

Авторы: *Таранцева Клара Рустемовна (RU), Худойбердиев
Максуджон Саиджон - угли (RU)*

Заявка № 2026621622

Дата поступления 15 апреля 2026 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре баз данных 27 апреля 2026 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 00a570e4f7a4d8d531b4b8818e75f29506
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 04.09.2025 по 28.11.2026

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации базы данных

№ 2026622142

**«База данных результатов сорбции ионов меди в
модельных растворах с разной исходной концентрацией,
скоростью потока и высотой слоя сорбента АУ - 1 в
динамических условиях»**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Пензенский государственный технологический
университет» (RU)*

Авторы: *Таранцева Клара Рустемовна (RU), Худойбердиев
Максуджон Саиджон - угли (RU)*

Заявка № 2026621631

Дата поступления 15 апреля 2026 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре баз данных 13 мая 2026 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 00a570e4f7a4d8d531b4b8818e75f29506
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 04.09.2025 по 28.11.2026

Ю.С. Зубов