

# **CHEMICAL BULLETIN**

**2018, Tom 1, № 4**

# CHEMICAL BULLETIN

*Главный редактор журнала:*  
*кандидат химических наук,*  
*доцент*

**Шачнева Евгения**  
**Юрьевна**

**Редакционная коллегия по основным направлениям работы журнала:**

Айзенштадт Аркадий Михайлович (РФ, г. Архангельск) – доктор химических наук, профессор

Алоев Владимир Закиевич (РФ, г. Нальчик) – доктор химических наук, профессор

Eleyan Issa Jamal Issa (Палестина, г. Вифлием) – доктор философии (Ph. D.), доцент

Лесовик Валерий Станиславович (РФ, г. Белгород) – доктор технических наук, профессор

Mahmoud Shakarnah (Палестина, г. Вифлеем) – доктор философии (Ph. D.)

Оробинская Валерия Николаевна (РФ, г. Пятигорск) – кандидат технических наук, доцент

Потапов Алексей Алексеевич (РФ, г. Иркутск) – доктор химических наук, кандидат физико-математических наук, профессор

Пухаренко Юрий Владимирович (РФ, Санкт-Петербург) – доктор технических наук, профессор

Строкова Валерия Валерьевна (РФ, г. Белгород) – доктор технических наук, профессор

Фишер Ханс-Бертрам (Германия, г. Веймар) – Dr.-Ing.

Хентов Владимир Яковлевич (РФ, г. Новочеркасск) – доктор химических наук, профессор

**Адрес редакции, издателя:**

308012,

г. Белгород, ул. Костюкова 46

**E-mail:** [alfimovan@mail.ru](mailto:alfimovan@mail.ru)

**Сайт:** <http://chemicalbulletin.bstu.ru>

Подписано к публикации

25 декабря 2018 года

© *Chemical Bulletin*, 2018

- Свергузова С.В., Бомба И.В., Воронина Ю.С.**  
ОЧИСТКА МАСЛОСОДЕРЖАЩИХ ЭМУЛЬСИЙ  
ЛИСТОВЫМ ОПАДОМ ВИШНИ И РЯБИНЫ 4
- Шестаков И.Я., Веретнова Т.А., Стрекалова Т.А., Шестаков В.И., Михнев С.Ю.**  
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОАКТИВАТОРА ВОДЫ  
С КООКСИАЛЬНЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ ЭЛЕКТРОДОВ 11
- Святченко А.В., Четвериков А.В., Сапронова Ж.А., Шайхиев И.Г.**  
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ МАСЛОСОДЕРЖАЩЕЙ  
ЭМУЛЬСИИ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА 19
- Шурдумов Г.К., Черкесов З.А.**  
О КОНЦЕПЦИИ РАЗРАБОТКИ ОПТИМИЗИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
ПОЛУЧЕНИЯ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ В ТВЕРДЫХ  
ФАЗАХ НА ОСНОВЕ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ ВО ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ  
 $\text{MeSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Mo(W)O}_3$  ПРИ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ  
(Me – d-ЭЛЕМЕНТ) 31
- Хунади Л., Шайхиев И.Г., Святченко А.В., Сапронова Ж.А., Бомба И.В.**  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ АРАХИСА  
В КАЧЕСТВЕ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА 40
- Свергузова С.В., Беловодский Е.А.**  
ПЫЛЕВЫЕ ОТХОДЫ ЗАВОДОВ ЖБИ КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ  
МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД 50

**ОЧИСТКА МАСЛОСОДЕРЖАЩИХ ЭМУЛЬСИЙ ЛИСТОВЫМ ОПАДОМ ВИШНИ И РЯБИНЫ**

*Свергузова С.В., доктор технических наук, профессор,*

*Бомба И.В., магистрант,*

*Воронина Ю.С., аспирант,*

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова*

**Аннотация:** в работе изложены результаты исследования возможности использования листового опада вишни и рябины, широко произрастающих на территории России, для извлечения из водных сред масла индустриального марки И-20А. Так-же были проведены исследования сорбционные свойства листового опада вишни и листового опада рябины. Определили насыпную плотность, гранулометрический состав, влажность, рН водной вытяжки и потери при прокаливании ЛОВ и ЛОР. Установлена высокая эффективность очистки водомасляных эмульсий.

**Ключевые слова:** листовой опад, вишня и рябина, индустриальное масло, эффективность очистки, водомасляные эмульсии

**PURIFICATION OF OILY EMULSIONS WITH LEAF LITTER OF CHERRY AND ROWAN**

*Sverguzova S.V., Doctor of Engineering Sciences (Advanced Doctor), Professor,*

*Bomba I.V., Master Student,*

*Voronina Yu.S., Postgraduate,*

*Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*

**Abstract:** the paper presents the results of a study of the possibility of using leaf litter of cherries and Rowan, widely grown in Russia, for the extraction of oil of industrial grade I-20A from aqueous media. The sorption properties of cherry leaf litter and Rowan leaf litter were also studied. The bulk density, granulometric composition, humidity, pH of the aqueous extract and losses during the calcination of CLL and RLL were determined. High efficiency of purification of water-oil emulsions is established.

**Keywords:** leaf litter, cherry and Rowan, industrial oil, purification efficiency, water-oil emulsions

Повсеместное загрязнение природных вод сточными усугубляет проблему дефицита качественных водных ресурсов. Сточные воды, поступающие с предприятий сельского, жилищно-коммунального хозяйства и промышленных предприятий содержат миллионы тонн загрязняющих веществ, которые представляют угрозу для водных экосистем и человека.

Сточные воды, содержащие в своем составе

масла, жиры, смазочные материалы, образуют на поверхности водоемов пленки препятствуя газообмену, что в свою очередь снижает насыщение водоема кислородом и оказывает отрицательное влияние на состояние фитопланктона и приводит к массовой гибели рыб и птиц.

В настоящее время к наиболее эффективным методам очистки сточных вод относят физико-

химические, в особенности процессы сорбции. В основе сорбционных процессов лежит химическое и физическое взаимодействие сорбата и сорбента. Сорбентом называют материал на поверхности или поровом пространстве которого концентрируется поглощаемое вещество, а само вещество – сорбатом [1].

Адсорбция из водных растворов – процесс сложный, и поэтому на данный момент отсутствуют универсальные расчетные зависимости, которые описывают процесс очистки от разного вида загрязнений [2]. Традиционно используемым сорбционным материалом для очистки сточных вод является активированный уголь. Однако он имеет высокую стоимость, кроме того отработанный материал требует регенерации, что значительно усложняет и удорожает процесс водоочистки. Поэтому в последнее время внимание ученых во всем мире обращается к возможности использования для очистки сточных вод различных природных материалов и технологических отходов. К одним из таких материалов можно отнести листовую опад деревьев [4-10]. Объектом исследований в данной работе является листовая опад вишни (далее ЛОВ) и листовая опад рябины (далее ЛОР).

Вишня – относится к подряду растений рода Слива (*Prunus*) семейства Розовые (*Rosaceae*), она имеет широкое распространение на всей территории Российской Федерации, за исключением районной Крайнего Севера, высокогорных и пустынных районов [11]. В листьях вишни содержится лимонная кислота, дубильные вещества, кверцетин, амигдалин, кумарин, камедин.

Другим сорбционным материалом в данной работе выступает листовая опад рябины. Рябина обыкновенная – дерево или кустарник, вид рода

Рябина семейства Розовые (*Rosaceae*). Рябина также имеет широкое распространение – это малочленное дерево, отличающееся яркими плодами, которые остаются на ветках растений до глубокой осени. Она встречается на всех районах Европейской России. Основными местами произрастания рябины являются второй ярус лиственных и смешанных лесов, опушки, поляны, лесные овраги, берега рек и других водоемов. Имеет широкое распространение в качестве декоративного растения в садах и парках [12].

Листья рябины очередные, непарноперистые, с 9-15 ланцетными, по краю пильчатыми листочками; листочки сверху имеют темно-зеленый окрас, снизу – более светлый, сизоватый, опушенные. Цветки рябины белые, в густых щитковидных соцветиях, имеют неприятный запах. Листья рябины содержат около 200 мг% витамина С и флавонолы: астрагалин, гиперозид, кемпферол-3 софорозид, кверцетин-3-софорозид, изокверцитрин. В цветках обнаружены кверцитрин испиреозид. В семенах содержится 22% жирного масла и немного гликозида амигдалина. В коре найдены дубильные вещества [13].

Насыпную плотность ( $\rho_{\text{нас.}}$ ) определили предварительно взвесив емкость высотой не менее 15 см засыпали измельченный листовая опад, сняли вершины и взвесили.

Насыпную плотность рассчитали как отношение массы опада  $m_{\text{сп}}$  к занимаемому объёму  $V$  и выразили в г/см<sup>3</sup>

$$m_{\text{сп}} = \frac{m_1 + m_2}{2};$$

$$\rho_{\text{нас.}} = \frac{m_{\text{сп}}}{V}.$$

Насыпная плотность,  $\rho_{\text{нас.}}$ , г/см<sup>3</sup> исследуемых материалов ЛОВ и ЛОР представлены в табл. 1.

Таблица 1

Насыпная плотность ЛОВ, ЛОР,  $\rho_{\text{нас.}}$ , г/см<sup>3</sup>

Фракционный состав, мм	Листовой опад	
	Вишни	Рябины
$\geq 5$	0,07	0,06
5 – 2,5	0,14	0,09
2,5 – 2	0,15	0,09
2 – 1,4	0,17	0,11
< 1,4	0,2	0,16

Гранулометрический состав материала определяли ситовым анализом.

Содержание каждой фракции нашли по формуле:

$$G = m_k / m_0 \times 100;$$

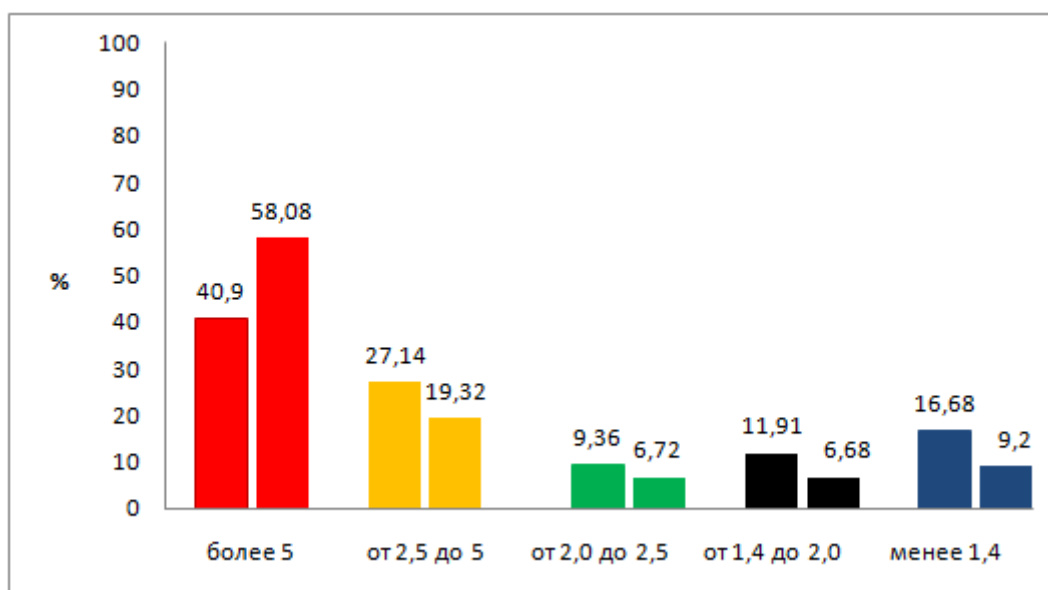


Рис. 1. Фракционный состав материала ЛОВ и ЛОР

Далее в исследуемых материалах определяли влажность. Для этого от средней пробы ЛОВ и ЛОР отвесили  $m_1=0.5$  г с точностью до 0,01 г на предварительно взвешенной фарфоровой чашке. Навеску на чаше поместили в сушильный шкаф и сушили при температуре 120°C до тех пор, пока холодное стекло, приближаемое к пробе, не запотеет. Это показывает, что высушивание закончилось ( $m_2$ ).

где  $m_k$  – остаток на сите, г;  $m_0$  – исходная навеска материала, г.

Фракционный состав первого исследуемого материала ЛОВ и ЛОР представлен на рис. 1.

Влажность определяется по формуле:

$$\omega = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100\%;$$

Для исследуемых материалов также определили водородный показатель (рН) водной вытяжки. Для этого листовой опад тонко измельчили, навеску исследуемого материала массой 10 г поместили в коническую колбу вместимостью 250 см и прибавили 90 см дистиллированной воды. Колбу за-

крыли пробкой и содержимое поместили в встряхивающем устройстве на 30 мин. Затем дали суспензии отстояться в течении 5 минут и профильтровали через двойной бумажный фильтр. Замери-

ли значение рН с помощью рН – метра. Полученные значения влажности исследуемых материалов и рН водной вытяжки, представлены в табл. 2.

Таблица 2

### Влажность, $\omega$ %, и рН водной вытяжки

Вид сорбционного материала	Масса исходного материала	Масса материала высушенного при 105°C	Влажность, $\omega$ %	рН водной вытяжки
ЛОВ	3,06	2,8	9,6	5,8
ЛОР	1,6	1,5	8,3	6,1

Потери при прокаливании определяли следующим способом: на аналитических весах отвесили определенную массу исследуемого материала, затем эту массу высушили в сушильном шкафу при

температуре 105°C. После этого высушенный материал поместили в муфельную печь и прокаливали в течении 10-15 минут при температуре 950°C. Результаты исследование представлены в табл. 3.

Таблица 3

### Потери при прокаливании (ппп)

Листовой опад	Масса пустой чашки (г)	Масса чашки с материалом (г)	Масса материала	Масса при 105°C с чашей	Масса материала при 105°C	Масса при 950°C (ппп) с чашей	Масса материала при 950°C
Вишня	32,9	35,9	3,1	35,7	2,8	33,1	0,2
Рябина	31	32,6	1,6	32,4	1,5	31,1	0,1

Водомасляные эмульсии представляют собой многокомпонентную систему, которая содержит минеральные и синтетические масла, эмульгаторы ингибиторы коррозии и другие вещества. Водомасляные эмульсии образуются, в основном, в результате работы нефтехимических и химических предприятий, мойки автотранспорта, с ливневыми сточными водами, а так же при применении смазочно-охлаждающих жидкостей в металлообработке. В связи с такой широкой распространенностью водомасляных эмульсий, разработка технологических процессов очистки эмульсий является актуальным направлением.

Мутность водомасляных эмульсий является

одним из основных показателей степени загрязненности воды. Для определения эффективности очистки маслосодержащих эмульсий листовым опадом, произвели измерение мутности растворов приготовленной водомасляной эмульсии и очищенной эмульсии. Мутность листового опада определили при разбавлении 0,2 г и 0,5 г исследуемых образцов на 100 мл дистиллированной воды, поместили во встряхивающее устройство на 3-4 часа, далее отфильтровали через бумажный фильтр и измеряли показатель мутности с помощью турбодиметра (мутметра). Результаты измерений представлены в табл. 4.

Таблица 4

## Мутность эмульсии после очистки, NTU

Листовой опад	Длительность перемешивания, мин.		Длительность перемешивания, мин.	
	4*	10*	4**	10**
ЛОВ	5,23	4,72	4,91	4,52
ЛОР	3,97	3,39	3,93	3,21

\* – добавка ЛОР и ЛОВ составила 0,2 г на 100 см<sup>3</sup> модельной эмульсии;

\*\* – добавка ЛОВ и ЛОР составила 0,5 г на 100 см<sup>3</sup>

Водомасляную эмульсию готовили с помощью добавления 0,5 г Индустриального масла марки И-20А к 1 литру дистиллированной воды. Далее к полученной эмульсии добавляли 0,5г исследуемого материала и ставили на встряхивающее устрой-

ство. По истечению 3-4 часов полученную смесь отфильтровывали бумажным фильтром и измеряли эффективность полученной очистки. Результаты исследований представлены в табл. 5.

Таблица 5

## Эффективность очистки маслосодержащих эмульсий с помощью ЛОР и ЛОВ

	Фракция, мм	Масса добавки, г. на 100см <sup>3</sup>	Эффективность, %
ЛОР	∅ <1,4	0,6	75,3
	∅ ≥ 5	1,47	74,7
ЛОВ	∅ <1,4	1,24	76,9
	∅ ≥ 5	2,11	71,9

Из полученных данных можно сделать вывод, что исследуемые листовые опады являются хорошим сорбентом для очистки маслосодержащих эмульсий. Эффективность очистки маслосодержащих эмульсий листовым опадом рябины составляет порядка 75%, от исходной концентрации. Эффективность очистки листовым опадом вишни

в среднем составила 74,4%. Так же из полученных данных можно сделать вывод, что фракционный состав так же влияет на эффективность очистки, ЛОР более эффективно очищает при размерах фракции ≥ 5 (75,3%), в свою очередь ЛОВ лучше очищает фракционным размером частиц <1,4 (76,9%).

## Литература

1. Воюцкий С.С., Фролов Ю.Г., Щукин Е.Д. Курс коллоидной химии. 2-е изд. М.: Химия. 1976. 512 с.
2. Хлынина Н.Г., Алексейко И.С. Изучение сорбционных свойств сорбентов в статистических условиях // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. 2008. №1. С. 92 – 99.
3. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия. 1982. 168 с.
4. Ермакова О.Д. Структура и динамика опада листопадных пород в древостоях северного макрослона хребта Хамар-Дабан (южное Прибайкалье) // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 11. №1 (3). С. 377 – 380.



5. Бухарина И.Л., Кузьмина А.М., Кузьмин П.А. Особенности содержания танинов в листьях древесных растений в техногенной среде // Химия растительного сырья. 2015. №4. С. 71 – 76.
6. Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В. Использование листового опада в качестве сорбционного материала по отношению к ионам железа // Природа, экология и народное хозяйство: Материалы научной конференции. Воронеж, 2015. С. 79 – 81.
7. Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В. Использование химических реагентов для увеличения сорбционной емкости листового опада по отношению к ионам железа (II) // Известия Уфимского научного центра РАН. 2015. №3. С. 31 – 35.
8. Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Исследование влияния плазменной обработки на сорбционные свойства березового опада по отношению к ионам железа // Вестник Казанского государственного технологического университета. 2015. Т. 18. №15. С. 253 – 256.
9. Куликова М.В., Романова А.Н. Разработка метода утилизации отработанных растительных сорбентов, использованных для очистки воды от нефтепродуктов // Ползуновский вестник. 2012. №3/1. С. 214 – 216.
10. Смоленская Л.М., Рыбина С.Ю., Рыбин В.Г., Литвин П.В. Исследование сорбции ионов никеля волокнистыми адсорбентами // Строительные материалы и изделия. 2018. Том 1. №1. С. 12 – 20.
11. Сапронова Ж.А., Свергузова С.В., Святченко А.В. Роль естественной гидрофобности растений в очистке нефтесодержащих эмульсий // Вода: химия и экология. 2018. №7-9. С. 85 – 91.
12. Свергузова С.В., Сапронова Ж.А., Святченко А.В., Том Отити. Адсорбция веретенного масла нативным и термомодифицированным листовым опадом каштанов // Строительные материалы и изделия. 2018. Том 1. №1. С. 4 – 11.
13. Свергузова С.В., Шайхиев И.Г., Том Отити, Сапронова Ж.А. Повышение прочности и морозостойкости керамических изделий при использовании меласной барды в качестве пластифицирующей добавки // Строительные материалы и изделия. 2018. Том 1. №2. С. 19 – 29.
14. Спирин М.Н., Свергузова С.В. Очистка маслосодержащих сточных вод отходами производства сахара // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. С. 187 – 191.

### References

1. Voyuckij S.S., Frolov YU.G., SHCHukin E.D. Kurs kolloidnoj himii. 2-e izd. M.: Himiya. 1976. 512 s.
2. Hlynina N.G., Aleksejko I.S. Izuchenie sorbcionnyh svojstv sorbentov v statisticheskikh usloviyah // Vestnik Krasnoyarskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta. 2008. №1. S. 92 – 99.
3. Smirnov A.D. Sorbcionnaya ochistka vody. L.: Himiya. 1982. 168 s.
4. Ermakova O.D. Struktura i dinamika opada listopadnyh porod v drevostoyah severnogo makrosлона hrebta Hamar-Daban (yuzhnoe Pribajkal'e) // Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk. 2009. Т. 11. №1 (3). S. 377 – 380.
5. Buharina I.L., Kuz'mina A.M., Kuz'min P.A. Osobennosti sodержaniya taninov v list'yah drevesnyh rastenij v tekhnogennoj srede // Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2015. №4. S. 71 – 76.

6. SHajmardanova A.SH., Stepanova S.V. Ispol'zovanie listovogo opada v kachestve sorbcionnogo materiala po otnosheniyu k ionam zheleza // Priroda, ehkologiya i narodnoe hozyajstvo: Materialy nauchnoj konferencii. Voronezh, 2015. S. 79 – 81.
7. SHajmardanova A.SH., Stepanova S.V. Ispol'zovanie himicheskikh reagentov dlya uvelicheniya sorbcionnoj emkosti listovogo opada po otnosheniyu k ionam zheleza (II) // Izvestiya Ufimskogo nauchnogo centra RAN. 2015. №3. S. 31 – 35.
8. SHajmardanova A.SH., Stepanova S.V., SHajhiev I.G. Issledovanie vliyaniya plazmennoj obrabotki na sorbcionnye svojstva berezovogo opada po otnosheniyu k ionam zheleza // Vestnik Kazanskogo gosudrastvennogo tekhnologicheskogo universiteta. 2015. T. 18. №15. S 253 – 256.
9. Kulikova M.V., Romanova A.N. Razrabotka metoda utilizacii otrabotannykh rastitel'nykh sorbentov, ispol'zovannykh dlya ochistki vody ot nefteproduktov // Polzunovkij vestnik. 2012. №3/1. S. 214 – 216.
10. Smolenskaya L.M., Rybina S.YU., Rybin V.G., Litvin P.V. Issledovanie sorbcii ionov nikelya voloknistymi adsorbentami // Stroitel'nye materialy i izdeliya. 2018. Tom 1. №1. S. 12 – 20.
11. Saprionova ZH.A., Sverguzova S.V., Svyatchenko A.V. Rol' estestvennoj gidrofobnosti rastenij v ochistke neftesoderzhashchih ehmul'sij // Voda: himiya i ehkologiya. 2018. №7-9. S. 85 – 91.
12. Sverguzova S.V., Saprionova ZH.A., Svyatchenko A.V., Tom Otiti. Adsorbciya veretennogo masla nativnym i termomodificirovannym listovym opadom kashtanov // Stroitel'nye materialy i izdeliya. 2018. Tom 1. №1. S. 4 – 11.
13. Sverguzova S.V., SHajhiev I.G., Tom Otiti, Saprionova ZH.A. Povyshenie prochnosti i morozostojkosti keramicheskikh izdelij pri ispol'zovanii melassnoj bardy v kachestve plastificiruyushchej dobavki // Stroitel'nye materialy i izdeliya. 2018. Tom 1. №2. S. 19 – 29.
14. Spirin M.N., Sverguzova S.V. Ochistka maslosoderzhashchih stochnykh vod othodami proizvodstva sahara // Vestnik BGTU im. V.G. SHuhova Belgorod: Izd-vo BGTU, 2014. S. 187 – 191.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОАКТИВАТОРА ВОДЫ  
С КООКСИАЛЬНЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ ЭЛЕКТРОДОВ**

*Шестаков И.Я., доктор технических наук, профессор,  
Сибирский государственный университет науки  
и технологий им. академика М.Ф. Решетнёва,  
Веретнова Т.А., кандидат технических наук, доцент,  
Стрекалова Т.А., кандидат технических наук, доцент,  
Сибирский федеральный университет,  
Шестаков В.И., студент,  
Сибирский государственный университет науки  
и технологий им. академика М.Ф. Решетнёва,  
Михнев С.Ю., студент,  
Сибирский федеральный университет*

***Аннотация:** по данным Всемирной организации здравоохранения 80% заболеваний обусловлены низким качеством питьевой воды. Поэтому от качества воды зависит жизнь человека, животных, рост и развитие растений. В настоящее время, когда идёт непрерывный рост стоимости лекарственных средств, удобрений, пестицидов, актуальной является проблема замены вышеперечисленных препаратов более дешёвыми веществами. Для решения этой проблемы предлагается использовать электроактивированную воду и водные растворы. На основе отечественного и зарубежного опыта ведущими специалистами разработаны методические инструкции по широкому применению и использованию электроактивированных воды и водных растворов в технике, сельском хозяйстве, медицине. Для получения электрохимически активированной воды и растворов разработаны непроточные и проточные модульные элементы, а также универсальные установки. В настоящее время предлагается большое разнообразие электроактиваторов. Анализ конструкций этих устройств показал, что в качестве электродов применяются плоские металлические пластины, поэтому имеются объёмы воды, которые подвергаются неравномерному электрохимическому воздействию. В результате этого, удельные энергозатраты на получение активированной воды значительны. Цель работы – снижение удельных энергозатрат при получении активированной воды и водных растворов. Коаксиальное расположение электродов приводит к снижению энергозатрат. Исследования электроактиватора воды с коаксиальным расположением электродов позволили установить оптимальное соотношение между объёмами анолита и католита и время электролиза воды и водного раствора хлорида натрия. Результаты исследования могут быть использованы в производстве электроактиваторов как для личного пользования, так и в промышленности и сельском хозяйстве.*

***Ключевые слова:** вода, электрохимический активатор, анолит, католит*

## INVESTIGATION OF WATER ELECTRICAL ACTIVATOR WITH COAXIAL ARRANGEMENT OF ELECTRODES

*Shestakov I.Ya., Doctor of Engineering Sciences (Advanced Doctor), Professor,  
Reshetnev Siberian State University of Science and Technology,  
Veretnova T.A., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,  
Strekalova T.A., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,  
Siberian Federal University,  
Shestakov V.I., Student,  
Reshetnev Siberian State University of Science and Technology,  
Mikhnev S.Yu., Student,  
Siberian Federal University*

**Abstract:** according to the World Health Organization, 80% of diseases are caused by poor quality of drinking water. Therefore, human life, animals, plant growth and development depend on the quality of water. Currently, when there is a continuous increase in the cost of medicines, fertilizers, pesticides, the problem of replacing the above drugs with cheaper substances is relevant. To solve this problem, it is proposed to use electro-activated water and aqueous solutions. On the basis of domestic and foreign experience, leading experts have developed methodological instructions for the widespread use and use of electro-activated water and aqueous solutions in engineering, agriculture, and medicine. For the production of electrochemically activated water and solutions, non-flowing and flow-through modular elements, as well as universal installations, were developed. Currently, a wide variety of electroactivators is offered. Analysis of the structures of these devices showed that flat metal plates are used as electrodes, therefore there are volumes of water that are exposed to uneven electrochemical effects. As a result, the specific energy consumption for obtaining activated water is significant. The purpose of the work is to reduce the specific energy consumption in the production of activated water and aqueous solutions. Coaxial arrangement of the electrodes leads to a reduction in energy consumption. Studies of the electroactivator of water with a coaxial arrangement of electrodes made it possible to establish the optimal ratio between the volumes of anolyte and catholyte and the time of electrolysis of water and an aqueous solution of sodium chloride. The results of the research can be used in the production of electroactivators for personal use as well as in industry and agriculture.

**Keywords:** water, electrochemical activator, anolyte, catholyte

### Введение

Отец греческой философии Гераклит сказал: “Вода – источник всего во Вселенной”. Академик В.И. Вернадский писал о воде так: “Вода стоит особняком в истории нашей планеты. Нет природного тела, которое могло бы сравниться с ней по влиянию на ход основных, самых грандиозных геологических процессов. Нет земного вещества –

минерала, горной породы, живого тела, которое её бы не заключало. Всё земное вещество ею проникнуто и охвачено”. Животные и растения большей частью состоят из воды, в том числе и человек- вода составляет более 70% массы нашего тела [1]. Поэтому от качества воды зависит жизнь человека, животных, рост и развитие растений. По данным Всемирной организации здравоохранения,

80% заболеваний, в том числе раковые, обусловлены низким качеством питьевой воды [1]. По словам известного французского учёного Луи Пастера, 90% болезней человек “выпивает”.

В настоящее время, когда идёт непрерывный рост стоимости лекарственных средств, удобрений, пестицидов, актуальной является проблема замены вышеперечисленных препаратов более дешёвыми веществами. Для решения этой проблемы предлагается использовать электроактивированные воду и водные растворы. Благодаря использованию электроактивированных водных растворов разработана новая технология длительного хранения овощей, фруктов, ягод и дезинфекции тары, оборудования и инвентаря на предприятиях плодоовощной продукции, фермах и приусадебных участках, ускоренного роста растений и повышения урожайности садово-огородных культур. Хорошо себя зарекомендовали электроактивированные водные растворы в технологии стимуляции прироста веса скота и птицы и, главное, в снижении их заболеваемости [2].

Первыми создателями электроактивированных водных растворов стали учёные из Ташкента, возглавляемые академиком С.А. Алёхиным. Медицинское использование электроактивированной воды проверили специалисты Ташкентского центра хирургии под руководством академика В. Вахидова [2, 3].

Изучение и использование электроактивированных водных растворов началось в 1978 году в организации “Среда-3 НИИГаз”, где работали С.А. Алёхин, В.М. Бахир, Н.А. Мариам-Польский, У.Д. Мамаджанов и др.

Было доказано, что щелочная или «живая» вода стимулирует регенеративную функцию клеток, благоприятно воздействует на метаболические

процессы, а кислая «мёртвая» вода представляет собой мягко действующий антисептик.

Активированную воду применяют в Японии, Австрии, Германии, Польше, Индии, Израиле, странах СНГ [4]. Эта вода совершенно безопасна как для внешнего, так и для внутреннего применения, что подтвердил фармакологический комитет СССР в 1988 году (Решение №211-252/791).

Было проведено три международных симпозиума по электрохимической активации воды и водных растворов [5, 6, 7]. Во вступительном докладе на первом симпозиуме президент Академии Медико-технических наук России, д.т.н., проф. Б.И. Леонов отметил, что «электрохимическая активация воды и водных растворов – это технология будущего, которая позволит создать экологически чистое будущее Земли и других планет». Дальнейшие работы подтверждают вывод учёного [8, 9, 10].

На основе отечественного и зарубежного опыта (Япония, Израиль, Индия, Франция) ведущими медицинскими институтами и клиниками бывшего Союза, а сейчас СНГ, вместе с медицинским центром фирмы «Эсперо» разработаны методические инструкции по широкому использованию электроактивированных водных растворов (ЭВР) в медицине, пищевой, молочной промышленности, сельском хозяйстве и других областях жизни.

Для получения электрохимически активированной воды и растворов известны такие установки как: СТЭЛ, Аквахлор, Изумруд; проточные модульные элементы – ПЭМ-3, ПЭМ-7, ПЭМ-9; универсальные МБ-11, МБ-26 и др. Для личного пользования предлагается большое разнообразие бытовых электроактиваторов: Ива-1, Мелеста, АП-1 и другие (рис. 1).



Рис. 1. Бытовые электроактиваторы воды: Ива-1, Мелеста, АП-1

Анализ конструкций этих устройств показал, что в качестве электродов применяются плоские металлические пластины, поэтому имеются объемы воды, которые подвергаются неравномерному электрохимическому воздействию. В результате этого удельные энергозатраты на получение активированной воды значительны и составляют  $15 \div 30$  Вт·час/л. Расчёт произведен по паспортным данным.

В бытовом электроактиваторе Эсперо-1, представленном на рис. 2, анод изготовлен в виде графитового стержня квадратного сечения, а катод выполнен из тонколистовой стали в форме

цилиндрической оболочки. Электроды установлены коаксиально относительно друг друга. В центре – анод, по периферии – катод. В результате этого вся вода, находящаяся в активаторе, подвергается электрохимическому воздействию, что приводит к значительному снижению энергозатрат до  $2 \div 3$  Вт·час/л (при растворении в воде 10 г/л поваренной соли). На боковой поверхности анода из-за прямого угла напряженность электрического поля и плотность тока увеличиваются, что неблагоприятно сказывается на эффективности работы электроактиватора.



Рис. 2. Электроактиватор “Эсперо-1”

### Методика и аппаратура исследований

Для исследования активатора с коаксиальным расположением электродов было изготовлено

устройство с графитовым стержнем круглого сечения [11]. На рис. 3 представлен экспериментальный электроактиватор.



Рис. 3. Экспериментальный электроактиватор

В качестве диафрагмы используется ткань-брезент. Анодом является графитовый стержень, катодом – полый цилиндр из нержавеющей стали.

На рис. 4 показан электроактиватор в собранном виде, блок питания и мультиметр.

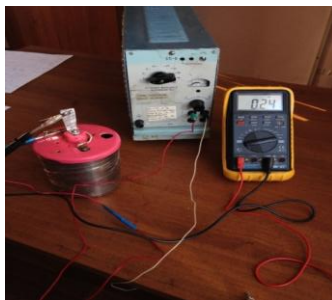


Рис. 4. Используемое оборудование

Для опытов использовался источник постоянного тока Б5-8, цифровой переносной мультиметр МУ67, для определения рН использовали универсальные индикаторные бумаги и иономер Анион-401.

Как показали опыты, значения рН анолита и католита зависят от соотношения объёмов анодного и катодного пространств ( $V_a/V_k$ ). На рис. 5 представлены результаты опытов, которые показывают, что максимальная разница рН между анолитом и католитом получается при соотношении  $V_a/V_k=0,6$ .

**Результаты и обсуждение**

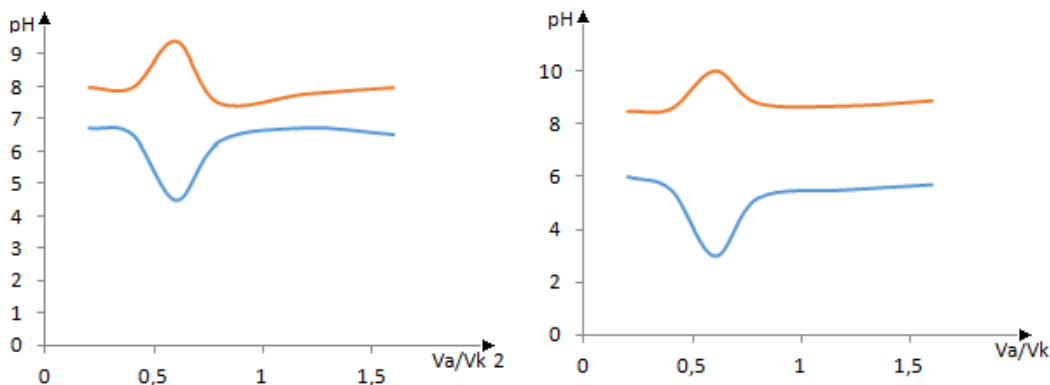


Рис. 5. Зависимость рН от отношения объёма анолита к объёму католита при времени электролиза 5 и 10 минут

Дальнейшие опыты проводились при указанном соотношении объёмов анолита и католита. Для расчёта удельных энергозатрат и рН анолита и католита применяли известные выражения:

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg (C_{H^+}^0 + \beta \cdot I \cdot \tau / F \cdot V), \quad (1)$$

где  $C_{H^+}^0$  – начальная концентрация ионов водорода,  $10^{-7}$  г-ион/л;  $\beta$  – выход по току, принимаем равным 1;  $I$  – сила тока, А;  $\tau$  – время активации воды, с;  $F$  – число Фарадея;  $V$  – объём анолита, л.

Удельные энергозатраты рассчитаны по формуле:

$$Q = I \cdot U \cdot t / 0,65, \quad (2)$$

где  $U$  – напряжение на электродах, В; 0,65- объём активированной воды, л.

Для исследования электроактиватора использовали водопроводную воду, которая находилась в стеклянной открытой ёмкости в течение 8-10 часов. Для приготовления раствора применяли поваренную соль (10 г/л). Результаты одной серии опытов представлены на рис. 6.

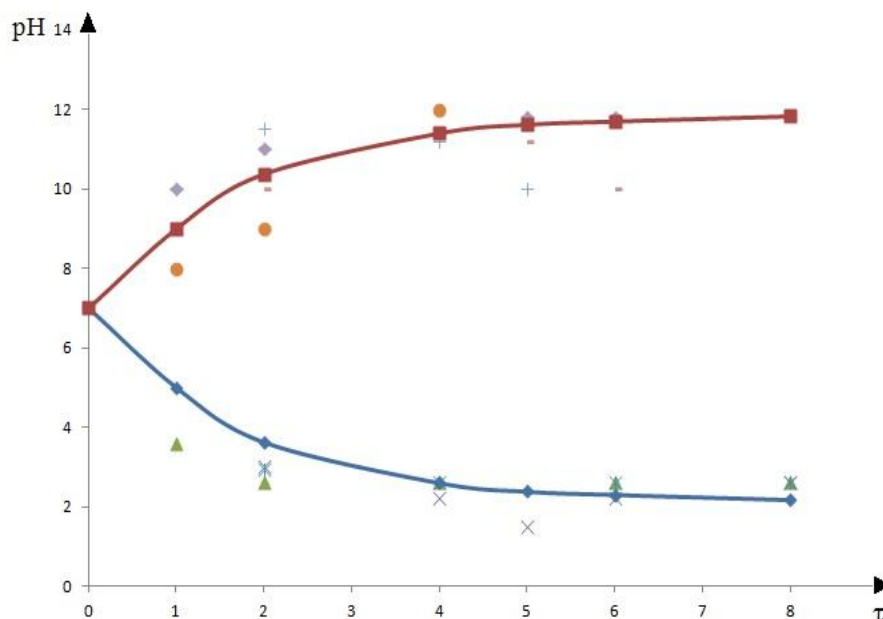


Рис. 6. Изменение рНанолита и католита от времени активирования водного раствора поваренной соли

Минимальное значение рН анолита равно 1,5, при этом рН католита равно 11,5. Удельные энергозатраты в серии опытов составили от 0,97 до 1,7 Вт·час/л.

Результаты исследований зависимости значений рН от времени электролиза водопроводной воды представлены на рис. 7.

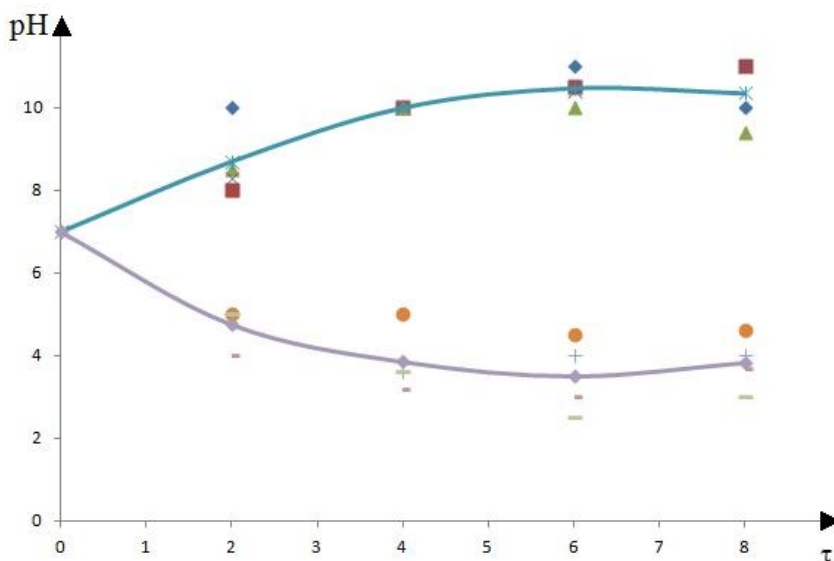


Рис. 7. Изменение рН анолита и католита от времени активирования водопроводной воды

Минимальное значение рН анолита равно 2,5, при этом рН католита равно 10. Удельные энергозатраты в серии опытов составляют 10-12 Вт·час/л. На графиках рис. 6 и 7 показано изменение значения рН анолита от времени, полученное расчётным путём по формулам, приведённым вы-

ше. Из графиков рис. 6 и 7 видно, что минимальное время электролиза воды равно 6-7 мин., а водного раствора поваренной соли – 5 мин. Увеличение времени электролиза по сравнению с указанным практически не приводит к изменению рН. Это можно объяснить увеличением диффузии ио-



нов  $H^+$  и  $OH^-$ , так как возрастает их градиент концентрации.

Таким образом, коаксиальное расположение электродов и использование круглого анода в активаторах более предпочтительно, так как удельные энергозатраты снижаются на 25-30% по сравнению с активатором Эсперо 1. Время электролиза воды не должно быть более 7 мин., а водного раствора поваренной соли более 5 мин. На выше рассмотренный активатор получен патент на полезную модель [12].

### Заключение

Существующие устройства электрохимической активации воды и водных растворов имеют конструктивные недостатки, поэтому имеют повышенные удельные энергозатраты. Разработанный электроактиватор имеет пониженные удельные энергозатраты, что очень актуально в настоящее время. Ведущие медицинские университеты и клиники РФ и стран СНГ доказали эффективность применения электроактивированной воды и водных растворов для лечения более пятидесяти заболеваний, для стерилизации оборудования как в медицине так и в сельском хозяйстве.

### Литература

1. Ахманов М. Вода, которую мы пьем. Качество питьевой воды и её очистка с помощью бытовых фильтров. М.: Эксмо, 2006. 192 с.
2. Гроссман Л. Живая вода: Сборник материалов об одном из бесценных даров природы. Минск.: Парадокс, 1999. 128 с.
3. “Живая” вода – мифы и реальность / С.А. Алёхин, И.М. Байбеков, Ф.Ю. Гариб и др. Ташкент, 1998, 355 с.
4. Ашбах Д.С. Живая и мёртвая вода-новейшее лекарство современности. Питер; Спб.; 2008. 160 с.
5. Электрохимическая активация в медицине, сельском хозяйстве, промышленности // Первый Международный симпозиум: Сб. докл. М.: ВНИИМТ АО НПО “Экран”, 1997. 248 с.
6. Алёхин С.А. Электрохимическая активация // Второй Международный симпозиум: Тезисы докладов и краткие сообщения. Ч. 1. М.: ВНИИМТ. МИС-РТ. 1999. 210 с.
7. Бахир В.М. Электрохимическая активация // Третий Международный симпозиум: Тезисы докладов и краткие сообщения. М.: ВНИИМТ, 2001. 293 с.
8. Соодаева С.К. Роль свободнорадикального окисления в патогенезе хронической обструктивной болезни лёгких // Пульмонология и аллергология. 2002. №1. С. 18 – 23.
9. Гарбузов Г.А. Исцеляющая тайна воды за семью замками. СПб.: Питер, 2008. 220 с.
10. Ашбах Д.С. Живая и мёртвая вода против свободных радикалов и старения. АСТ. 2011. 191 с.
11. Шестаков В.И. Электроактиватор воды // Актуальные проблемы авиации и космонавтики: тезисы IX Всерос. науч.-практ. конф. творческой молодёжи. СибГАУ. Красноярск, 2013. Т. 1. С. 504.
12. Шестаков И.Я., Шестаков В.И. Патент на полезную модель №147543; опубл. 10.11.2014, Бюл. №31.

### References

1. Ahmanov M. Voda, kotoruyu my p'yom. Kachestvo pit'evoy vody i eyo ochildka s pomoshch'yu bytovyh fil'trov. M.: EHksmo, 2006. 192 s.
2. Grossman L. ZHivaya voda: Sbornik materialov ob odnom iz bescennyh darov prirody. Minsk.: Paradoks, 1999. 128 c.
3. "ZHivaya" voda – mify i real'nost' / S.A. Alyohin, I.M. Bajbekov, F.YU. Garib i dr. Tashkent, 1998, 355 s.
4. Ashbah D.S. ZHivaya i myortvaya voda-novejshee lekarstvo sovremennosti. Piter; Spb.; 2008. 160 s.
5. EHlektrohimicheskaya aktivaciya v medicine, sel'skom hozyajstve, promyshlennosti // Pervyj Mezhdunarodnyj simpozium: Sb. dokl. M.: VNIIMT AO NPO "EHkran", 1997. 248 s.
6. Alyohin S.A. EHlektrohimicheskaya aktivaciya // Vtoroj Mezhdunarodnyj simpozium: Tezisy dokladov i kratkie soobshcheniya. CH. 1. M.: VNIIMT. MIS-RT. 1999. 210 s.
7. Bahir V.M. EHlektrohimicheskaya aktivaciya // Tretij Mezhdunarodnyj simpozium: Tezisy dokladov i kratkie soobshcheniya. M.: VNIIMT, 2001. 293 s.
8. Soodaeva S.K. Rol' svobodnoradikal'nogo okisleniya v patogeneze hronicheskoy obstruktivnoj bolezni lyogkih // Pul'monologiya i allergologiya. 2002. №1. S. 18 – 23.
9. Garbuzov G.A. Ischelyayushchaya tajna vody za sem'yu zamkami. SPb.: Piter, 2008. 220 s.
10. Ashbah D.S. ZHivaya i myortvaya voda protiv svobodnyh radikalov i stareniya. AST. 2011. 191 s.
11. SHestakov V.I. EHlektroaktivator vody // Aktual'nye problemy aviacii i kosmonavtiki: tezisy IXVseros. nauch.-prakt. konf. tvorcheskoj molodyozhi. SibGAU. Krasnoyarsk, 2013. T. 1. S. 504.
12. SHestakov I.YA., SHestakov V.I. Patent na poleznuyu model' №147543; opubl. 10.11.2014, Byul. №31.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ МАСЛОСОДЕРЖАЩЕЙ ЭМУЛЬСИИ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

*Работа выполнена в рамках реализации Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова с использованием оборудования на базе Центра Высочких Технологий БГТУ им. В.Г. Шухова*

---

*Святченко А.В., аспирант, ассистент,  
Четвериков А.В., ассистент,  
Сапронова Ж.А., доктор технических наук, профессор,  
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,  
Шайхиев И.Г., доктор технических наук, заведующий кафедрой,  
Казанский национальный исследовательский технологический университет*

---

**Аннотация:** *рассмотрен процесс очистки маслосодержащей эмульсии листовым каштановым опадом (ЛКО). Установлены факторы, влияющие на процесс очистки с приложением полного факторного эксперимента. Математическая модель, полученная при выполнении полного факторного эксперимента, имеет вид линейного уравнения. Итоги расчета сопоставимы с результатами эксперимента. Полученные данные позволяют вести процесс водоочистки при оптимальных значениях технологических параметров.*

**Ключевые слова:** *индустриальное масло, нефтепродукты, водоочистка, математическое планирование эксперимента*

## STUDYING THE PROCESS OF OIL-CONTAINING EMULSION PURIFICATION BY MEANS OF EXPERIMENT PLANNING METHOD

---

*Svyatchenko A.V., Postgraduate, Assistant Professor,  
Chetverikov A.V., Assistant Professor,  
Sapronova Zh.A., Doctor of Engineering Sciences (Advanced Doctor), Professor,  
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov,  
Shaykhiev I.G., Doctor of Engineering Sciences (Advanced Doctor), Head of the Department,  
Kazan National Research Technological University*

---

**Abstract:** *the process of oil-containing emulsion purification with chestnut tree waste (CTW) is considered. The factors influencing the process of purification with the application of a full factorial experiment are established. The mathematical model obtained under carrying out a full factorial experiment has the form of a linear equation. The results of the calculation are comparable with the results of the experiment. The data obtained allow conducting a process of water purification at optimal values of technological parameters.*

**Keywords:** *industrial oil, oil products, water purification, mathematical planning of the experiment*

### Введение

Индустриальное масло марки И-20А (ГОСТ 20799-88) [1] является одним из широко распространенных нефтепродуктов, часто используемых в гидравлических системах промышленного оборудования, для строительных, дорожных и других машин, работающих на открытом воздухе. Также индустриальное масло И-20А общего назначения предназначено для снижения трения, замедления изнашивания в таких устройствах: металлорежущие станки, прокатные станки, кузнечно-прессовое оборудование, вентиляторы, насосы, текстильное оборудование и др. [2, 3].

Индустриальное масло содержит парафиновые и нафтеновые углеводороды с длиной цепи в диапазоне от 20 до 60 атомов [4-7], имеет плотность при 20°C, равную величине менее 890 кг/м<sup>3</sup>, температура его застывания выше – 15°C [1].

В процессе использования масло частично попадает в промывные воды, охлаждающие жидкости. Поэтому сточные воды многих производств содержат индустриальное масло в тонкодисперсном состоянии, то есть представляют собой водомасляные эмульсии прямого типа «масло в воде».

Такие сточные воды являются агрегативно устойчивыми системами, трудно поддаются очистке, процесс извлечения из них масел является сложной технологической задачей. Между тем, содержание в сбрасываемых в водные объекты даже незначительных количеств масел наносит объектам гидросферы ощутимый экологический ущерб. По данным [8-10] уменьшение загрязнения объектов окружающей среды – актуальная задача современности. Эффективным способом снижения негативного воздействия на водные объекты, соответствующим современным экологическим тре-

бованиям, является поиск новых сорбционных материалов, обладающих малой растворимостью и способных извлекать компоненты эмульсионной системы и полностью удаляться из очищаемых сточных вод.

Перспективным материалом в этом плане может стать листовая опад различных деревьев. Ранее была показана возможность использования в качестве сорбционных материалов для извлечения из природных и сточных вод нефти и продуктов ее переработки, как листового опада [11-13], так и хвои [14, 15] различных пород деревьев. На основании вышеизложенного, в данной работе в качестве сорбционного материала для извлечения масла индустриального марки И-20А из водных сред исследовался листовая опад конского каштана (*Aésculus hippocastanum L.*).

Эффективность очистки модельных и сточных вод зависит от влияния различных факторов: температуры, pH среды, интенсивности перемешивания, концентрации активного агента, длительности пребывания взаимодействующих веществ в реакционной среде и многих других [16, 17]. Зачастую все перечисленные факторы могут претерпевать изменения одновременно, что затрудняет в этом случае возможность оценки зависимости эффективности процесса от каждого из них. Между тем в условиях производства при непрерывно и неоднозначно меняющихся условиях необходимо оперативное руководство протеканием технологического процесса.

С целью изучения комплексного влияния на эффективность того или иного процесса многих переменных факторов можно использовать методы математической статистики [18,19]. При этом достигается цель минимизации затрат на получе-

ние необходимых данных об исследуемом объекте. Выбор рациональных параметров ведения процесса водоочистки осуществлялся на основе четырехфакторного трехуровневого эксперимента [20, 21].

### Методика

При изучении процесса извлечения масла И-20А из водомасляной эмульсии использовали масло индустриальное И-20А, обладающее показателями, представленными в табл. 1 [1].

Таблица 1

#### Физико-химические нормативные показатели индустриального масла И-20А

№ п/п	Наименование показателя	Ед. изм.	Норма для марки	Метод испытания, № ГОСТ
1	Кинематическая вязкость при 40°C	мм <sup>2</sup> /с	29-35	33
2	Кислотное число	мгКОН/г масла	≤ 0,03	5985 или 11362
3	Зольность	%	≤ 0,005	1461
4	Масс. доля S в маслах из сернистых нефтей	%	≤ 1,0	1437
5	Содержание механ. примесей	-	0	6370
6	Содержание Н <sub>2</sub> О	-	Следы	2477
7	Плотность при 20 <sup>0</sup> С,	кг/м <sup>3</sup>	≤ 890	3900
8	Температура застывания	°С	≤ -15	20287

Модельная эмульсия индустриального масла И-20А в дистиллированной воде имела исходную концентрацию масла 1000 мг/дм<sup>3</sup>. Эмульсию готовили путем добавления индустриального масла в сосуда с дистиллированной водой с последующим перемешиванием на автоматической мешалке в течение 24 часов. Эмульсию стабилизировали лаурилсульфатом натрия в количестве 0,005 г/дм<sup>3</sup>. Температура среды составляла 20±0,5°C, pH – около 7.

Очистку маслосодержащей модельной эмульсии проводили статическим методом путем добавления навесок сорбционного материала в модельные эмульсии.

Сорбционный материал перед подачей в реакционную емкость измельчался до размеров частиц менее 4 мм и высушивался до постоянного веса в сушильном шкафу типа ШС-80-01СПУ при температуре 105°C. Модификация образцов листового

каштанового опада (ЛКО) проводилась в муфельной печи Lior LF-7/13-G2 путем обжига порций исследуемого материала в жаропрочных керамических тиглях.

В емкость, содержащую 100 см<sup>3</sup> модельной маслосодержащей эмульсии вводили определенную массу сухого ЛКО. Перемешивали в течение заданного времени, затем адсорбент и адсорбат разделяли фильтрованием и после определения остаточного количества масла в фильтрате с использованием концентратометра марки «КН-3» рассчитывали эффективность очистки по стандартной формуле (1):

$$Y = \frac{C_{нач} - C_{кон}}{C_{нач}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где  $Y$  – степень очистки раствора, %;  $C_{нач}$  и  $C_{кон}$  – концентрации загрязняющих веществ в растворе, мг/дм<sup>3</sup>, до и после очистки, соответственно.

### Результаты и обсуждение

Анализ имеющихся литературных данных [22-

24] показывает, что основными параметрами, влияющими на эффективность очистки модельной эмульсии, являются температура среды, масса сорбционного материала, длительность обработки, температура обработки сорбционного материала.

Из перечисленных факторов для исследования были выбраны наиболее важные:

X1 – Температура обработки ЛКО, °C

X2 – Масса добавляемого сорбционного мате-

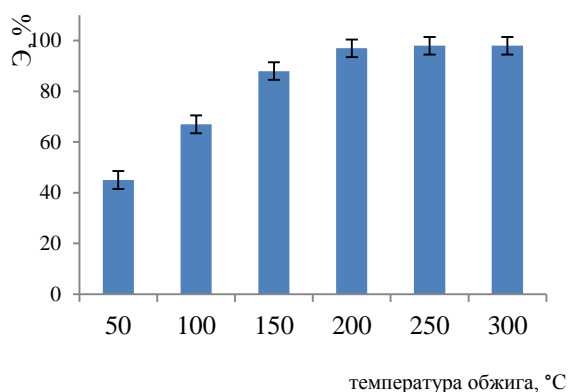
риала, г

X3 – Длительность обработки модельных стоков сорбционным материалом, мин

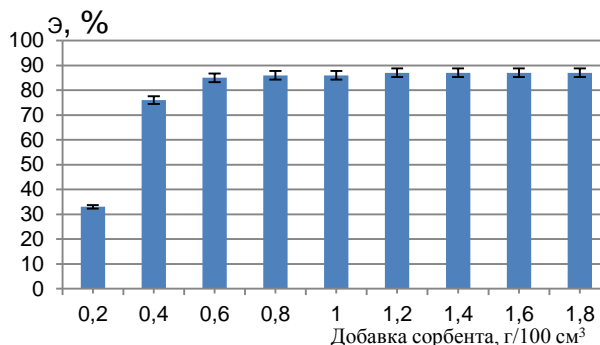
X4 – Температура водной среды, °C

В качестве функции отклика выбрана эффективность очистки эмульсии, Y, %.

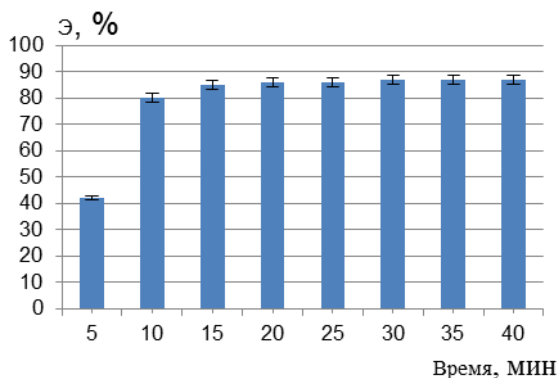
Правильность выбора данных факторов была подтверждена результатами предварительных исследований (рис. 1).



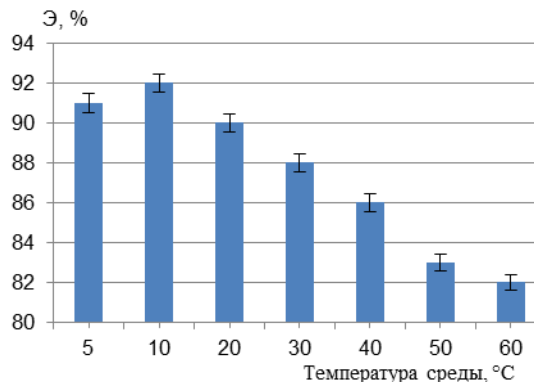
а)



б)



в)



г)

Рис. 1. Влияние выбранных факторов на эффективность извлечения масла И-20А из модельной эмульсии:

а) температуры термообработки ЛКО; б) массы добавляемого сорбента;

в) длительности обработки; г) температуры среды

Исследование комплексного влияния выбранных факторов на эффективность извлечения масла И-20А из модельной эмульсии осуществляли методом полного факторного

эксперимента [25].

План эксперимента в кодированных координатах представлен в табл. 2, в натуральных координатах – в табл. 3.

Таблица 2

**Уровни варьирования переменных в кодированных координатах**

Уровень	Факторы (в кодовых обозначениях)			
	X1	X2	X3	X4
Нижний	-1	-1	-1	-1
Нулевой	0	0	0	0
Верхний	+1	+1	+1	+1

Таблица 3

**Интервалы варьирования переменных в натуральных координатах**

№ п/п	Параметр	Условные обозначения	Уровень		
			Нижний	Нулевой	Верхний
X1	Температура обработки ЛКО, °С	$t_{\text{обр}}^{\circ}$	50	100	150
X2	Масса добавляемого сорбционного материала, г	m	0,2	0,4	0,6
X3	Длительность обработки модельных стоков сорбционным материалом, мин	$\tau$	5	10	15
X4	Температура водной среды, °С	$T_{\text{ср}}$	10	20	30

Интервалы варьирования факторов выбирались по следующим соображениям:

- нижний уровень фактора X1 не может быть меньше, так как в противном случае будет ощущаться дефицит термического воздействия на ЛКО;

- нижний уровень фактора X2 принят из расчета минимально допустимой эффективности очистки маслосодержащих эмульсий;

- нижний уровень фактора X3 принят из соображений возможности достижения минимальной эффективности очистки 20%;

- нижний уровень фактора X4 установлен в связи с тем, что на графике, отражающем результаты предварительных исследований ощутимая зависимость эффективности очистки от температуры водной среды начинается от температуры 10°C.

- верхние уровни каждого из факторов X1-X4 приняты на основании выбора наиболее значимых влияний изменения каждого из них на величину отклика (Y).

В соответствии с планом эксперимента было проведено 8 основных опытов ( $N=2^3$ ) (табл. 4).

Таблица 4

**Матрица планирования экспериментов по очистке маслосодержащих модельных эмульсий термомодифицированным ЛКО (в кодированных координатах)**

№ п/п	X1	X 2	X 3	X 4
1	+1	+1	+1	+1
2	-1	+1	+1	-1
3	+1	-1	+1	-1
4	-1	-1	+1	+1
5	+1	+1	-1	-1
6	-1	+1	-1	+1
7	+1	-1	-1	+1
8	-1	-1	-1	-1
9	0	0	0	0
10	0	0	0	0
11	0	0	0	0
12	0	0	0	0
13	0	0	0	0
14	0	0	0	0
15	0	0	0	0
16	0	0	0	0
17	0	0	0	0

Каждый опыт проводился в течение расчетного времени, после чего реакцию смесь фильтровали, в фильтрате определяли остаточную концентрацию масла, мг/дм<sup>3</sup>.

Дополнительно к 8 основным опытам проведено 9 опытов в центре плана, в результате чего получены векторы эффективности очистки (Y) (2):

$$Y = (41,9; 41,5; 41,7; 41,8; 41,5; 41,8; 41,7; 41,9; 41,5), \% \quad (2)$$

Обработка результатов экспериментов выполнялась методом математической статистики. В качестве статистики критерия использовали уровень значимости.

Методом регрессионного анализа [26] получили следующее уравнение регрессии (3):

$$Y = 4,812 + 0,471X_1 + 6,563X_2 + (-0,208)X_3 + (-0,331)X_4 \quad (3)$$

После уравнения приведены векторы  $\hat{\alpha}_t$  уровня значимости соответствующих коэффициентов регрессии, определенные с помощью номограммы: величина  $< 10^{-5}$  означает, что уровень значимости

меньше минимального уровня, который можно определить с помощью номограммы [27].

Ошибки измерений  $S_{y_i}$  определяли следующим образом. Для каждой искомой



величины  $S_u$  проводили по три параллельных опыта и вычисляли среднеквадратичную ошибку (4):

$$S_{uy} = \sqrt{\frac{\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2}{N-1}}, \quad (4)$$

где  $y_i$  – значение величины измерения в  $i$ -том опыте;

$N$  – число опытов.

Сравнение результатов экспериментов с результатами, полученными на основе регрессионной модели и проверка адекватности модели, показано в табл. 5, на рис. 2.

Таблица 5

#### Сравнение результатов экспериментов и проверка адекватности модели

Количество экспериментов	17
среднее по Y исх	45,81176471
среднее по Y регресс	45,81176471
отклонение Y исх	17,47351147
отклонение Y регресс	16,84911904
t-критерий Стьюдента	3,13798E-14
Коэффициент детерминации $R^2$	0,932451531
F-критерий Фишера	13,8041846

Для степени значимости 0,05 и степеней свободы  $(17+17)-2 = 32$  по таблице критических значений Стьюдента получаем величину  $= 2,037$

Полученное значение t-критерия Стьюдента намного меньше критического (близко к 0), поэтому можно говорить о статистической неразличимости полученных выходных значений.

Коэффициент детерминации  $R$  оценивает долю дисперсии (изменчивости)  $Y$ , которая объясняется с помощью  $X$  в линейной регрессионной модели. Данный критерий измеряется в интервале  $[0,1]$  и отражает меру качества (точности) регрессионной модели. Полученное значение  $R = 93\%$  показывает, что использованные в регрессионной модели

параметры ( $x_1, x_2, x_3, x_4$ ) достаточно высоко позволяют спрогнозировать выходной параметр ( $Y$ )

Табличное значение критерия Фишера (F-критерия) = 6,39 для уровня значимости  $p = 0.05$  и степеней свободы  $f_1 = 4$  (4 параметра в эксперименте) и  $f_2 = 4$  (4 параметра в регрессионной модели). Полученное значение  $F$  значительно выше табличного, следовательно, объясненная дисперсия существенно больше, чем необъясненная.

Результаты проверки построенной модели позволяют сделать вывод о её значимости и адекватности.

Погрешность составляет не более 4,4%.



Рис. 2. Сравнение результатов эксперимента и полученных с использованием регрессионной модели значений

Как следует из полученных уравнений, эффективность очистки повышается с увеличением температуры обработки сорбционного материала (ЛКО) и масла добавляемого ЛКО, и понижается с увеличением температуры реакционной среды; длительность обработки модельного раствора влияет на эффективность незначительно.

Коэффициент при факторе X2 наиболее зна-

чим, из чего следует, что в исследуемом диапазоне изменения выбранных параметров даже небольшие изменения добавляемого ЛКО будут заметно влиять на эффективность очистки.

План и результаты опытов по комплексному исследованию влияния взаимодействия факторов на процесс извлечения масла из эмульсии представлены в табл. 6.

Таблица 6

**Результаты экспериментов по очистке маслосодержащих модельных эмульсий термомодифицированным ЛКО (в натуральных координатах)**

Факторы (в натуральных обозначениях)					Отклик
№ п/п	X1 ( $t_{\text{обр}}$ )	X2 (м, г/дм <sup>3</sup> )	X3 (τ, мин)	X4 ( $T_{\text{ср}}$ , °C)	Y (эф-ть, %)
1	150	0,6	15	30	70,1
2	50	0,6	15	10	30,3
3	150	0,2	15	10	77,5
4	50	0,2	15	30	19,7
5	150	0,6	5	10	78,1
6	50	0,6	5	30	28,5
7	150	0,2	5	30	70,2
8	50	0,2	5	10	29,1
9	100	0,4	10	20	41,9
10	100	0,4	10	20	41,5
11	100	0,4	10	20	41,7
12	100	0,4	10	20	41,8
13	100	0,4	10	20	41,5

Продолжение таблицы 6

14	100	0,4	10	20	41,8
15	100	0,4	10	20	41,7
16	100	0,4	10	20	41,9
17	100	0,4	10	20	41,5

На рис. 3 представлена поверхность отклика  $Y$  от  $X_3$  и  $X_4$  при заданном  $X_1=150$ , полученная на

основании построенной регрессионной модели. Параметр  $X_2$  отброшен как незначительный.

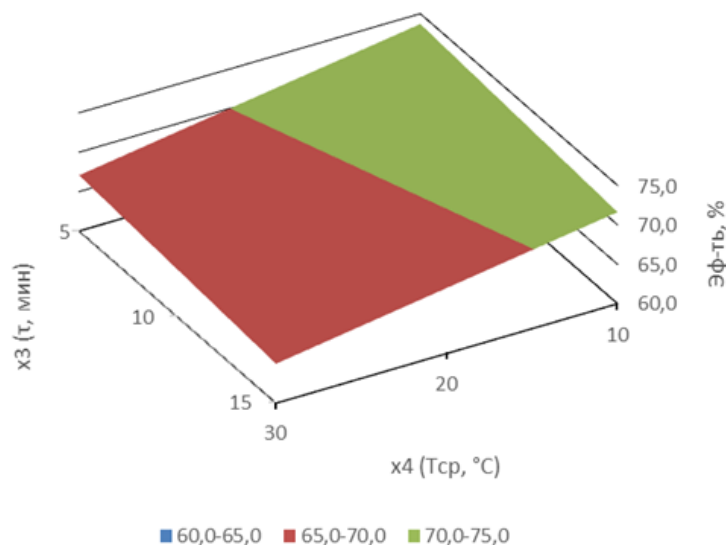


Рис. 3. Поверхность отклика  $Y$  при заданном  $X_1=150$

Из рис. 3 следует, что графическое выражение поверхности отклика дает возможность сделать вывод, что разработанные рекомендации по оптимальным параметрам технологических факторов  $X_1$ - $X_4$  обоснованы и могут быть использованы при проведении процесса очистки в производственных условиях.

### Вывод

Полученные результаты исследований показывают, что при проведении процесса извлечения индустриального масла марки И-20А из водомасляных эмульсий с помощью термообработанного листового каштанового опада (ЛКО) процесс следует проводить при температуре 10-15°C в течение 15 минут.

### Литература

- ГОСТ 20799-88. Масла индустриальные. Технические условия (с Изменениями N1-5). М.: Стандартинформ, 2005. 10 с.
- Индустриальное масло И-20А: общее описание [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://necston-sea.ru/catalog/Masla/Industrialnye/I-20A/> (дата обращения: 09.08.2018)
- Масло И-20А: эксплуатационные характеристики и сферы применения [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://motoroilclub.ru/harakteristiki/maslo-i-20a-harakteristiki-primeneniye.html> (дата обращения: 20.08.2018)

4. Трусова В.В. Очистка оборотных и сточных вод предприятий от нефтепродуктов сорбентом на основе бурых углей: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.04. Иркутск, 2014. 132 с.
5. Chemical composition of used motor oils / V.A. Litvishkova, A.I. Bukhter, A.V. Nepogod'ev and ets. // Chemistry and technology of fuels and oils. 1974. V. 10. Is. 12. P. 962 – 965.
6. Eldeen S., Hegazi F. Conversion of used oil into Lubricating Grease and characteristics Evaluation // International journal of science and research. 2015. V. 4. Is. 4. P. 1894 – 1898.
7. Module 4: LUBRICATION. Types & Properties of Lubricants [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://nptel.ac.in/courses/112102015/22> (дата обращения: 27.09.2018)
8. Human Development Report 2006. Beyond scarcity: Power, poverty and the global water crisis / the United Nations Development Programme, New York. 2006. 410 p.
9. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году». М.: Минприроды России; НИА-Природа, 2016. 639 с.
10. Svergzova S.V., Sapronova Zh.A., Svyatchenko A.V. Extraction of spindle oil from aqueous media by chestnut tree waste // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. 327 (042096). 6 p.
11. Алексеева А.А., Степанова С.В. Изучение физико-химических основ процесса сорбции пленки нефти с поверхности воды смешанным листовым опадом // Вода: химия и экология. 2015. №4. С. 87 – 90.
12. Алексеева А.А., Степанова С.В. Применение листового опада для удаления пленки нефти с поверхности воды // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. №22. С. 304 – 306.
13. Алексеева А.А., Степанова С.В. Применение листового опада в качестве сорбционного материала для ликвидации аварийных нефтяных разливов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2015. №7. С. 9 – 13.
14. Шайхиев И.Г., Степанова С.В., Шайхиева К.И. Исследование хвои сосновых деревьев в качестве сорбционных материалов для удаления нефти и масел с водной поверхности // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. №3. С. 183 – 186.
15. Смоленская Л.М., Рыбина С.Ю., Рыбин В.Г., Литвин П.В. Исследование сорбции ионов никеля волокнистыми адсорбентами // Строительные материалы и изделия. 2018. Т. 1. №1. С. 12 – 20.
16. Осокин В.М., Сомин В.А. Исследования по получению новых сорбентов из растительного сырья для очистки воды // Ползуновский вестник. 2013. №1. С. 280 – 282.
17. Способ модификации нефтеулавливающих сорбентов на основе натуральных органических материалов / М.Ф. Сотиров, А.В. Басов, В.В. Горелов и др. // Вестник Пермского государственного технического университета. Химическая технология и биотехнология. 2011. №12. С. 198 – 201.
18. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. М.: Вильямс, 2016. 912 с.
19. Соколов Г.А., Сагитов Р.В. Введение в регрессионный анализ и планирование регрессионных экспериментов в экономике: учебное пособие. М.: ИНФРА-М, 2012. 202 с.
20. Соколов Г.А., Сагитов Р.В. Введение в регрессионный анализ и планирование регрессионных экспериментов в экономике: учебное пособие. М.: ИНФРА-М, 2010. 200 с.
21. ЩигOLEV Б.М. Математическая обработка наблюдений. М.: Физматгиз, 1960. 344 с

22. Исследование влияния технологических факторов на маслосъемность пигментов-наполнителей на основе ХОЖК с использованием методов математической статистики / С.В. Свергузова, И.В. Старостина, Ж.А. Сапронова и др. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. №6. С. 197 – 201.
23. Свергузова С.В., Шайхиев И.Г., Том Отити, Сапронова Ж.А. Повышение прочности и морозостойкости керамических изделий при использовании меласной барды в качестве пластифицирующей добавки // Строительные материалы и изделия. 2018. Том 1. №2. С. 19 – 29.
24. Свергузова С.В., Сапронова Ж.А., Святченко А.В., Том Отити. Адсорбция веретенного масла нативным и термомодифицированным листовым опадом каштанов // Строительные материалы и изделия. 2018. Том 1. №1. С. 4 – 11.
25. Фёрст Э., Рёнци Б. Методы корреляционного и регрессионного анализа: пер. с нем. и предисловие В. М. Ивановой. М.: Финансы и статистика, 1983. 302 с.
26. Зарубина В.С. Крищенко А.П. Математическая статистика XVII. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. 424 с.
27. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Высшая школа, 1999. 479 с.

### References

1. GOST 20799-88. Masla industrial'nye. Tekhnicheskie usloviya (s Izmeneniyami N1-5). М.: Standartinform, 2005. 10 s.
2. Industrial'noe maslo I-20A: obshchee opisanie [ehlektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: <http://necton-sea.ru/catalog/Masla/Industrialnye/I-20A/> (data obrashcheniya: 09.08.2018)
3. Maslo I-20A: ehkspluatacionnye harakteristiki i sfery primeneniya [ehlektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: <http://motoroilclub.ru/harakteristiki/maslo-i-20a-harakteristiki-primeneniye.html> (data obrashcheniya: 20.08.2018)
4. Trusova V.V. Ochistka oborotnyh i stochnyh vod predpriyatij ot nefteproduktov sorbentom na osnove buryh uglej: dis. ... kand. tekhn. nauk: 05.23.04. Irkutsk, 2014. 132 s.
5. Chemical composition of used motor oils / V.A. Litvishkova, A.I. Bukhter, A.V. Nepogod'ev and ets. // Chemistry and technology of fuels and oils. 1974. V. 10. Is. 12. P. 962 – 965.
6. Eldeen S., Hegazi F. Conversion of used oil into Lubricating Grease and characteristics Evaluation // International journal of science and research. 2015. V. 4. Is. 4. P. 1894 – 1898.
7. Module 4: LUBRICATION. Types & Properties of Lubricants [ehlektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: <http://nptel.ac.in/courses/112102015/22> (data obrashcheniya: 27.09.2018)
8. Human Development Report 2006. Beyond scarcity: Power, poverty and the global water crisis / the United Nations Development Programme, New York. 2006. 410 p.
9. Gosudarstvennyj doklad «O sostoyanii i ob ohrane okruzhayushchej sredy Rossijskoj Federacii v 2015 godu». М.: Minprirody Rossii; NIA-Priroda, 2016. 639 s.
10. Sverguzova S.V., Sapronova Zh.A., Svyatchenko A.V. Extraction of spindle oil from aqueous media by chestnut tree waste // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. 327 (042096). 6 p.
11. Alekseeva A.A., Stepanova S.V. Izuchenie fiziko-himicheskikh osnov processa sorbcii plenki nefti s poverhnosti vody smeshannym listovym opadom // Voda: himiya i ehkologiya. 2015. №4. S. 87 – 90.

12. Alekseeva A.A., Stepanova S.V. Primenenie listovogo opada dlya udaleniya plenki nefti s poverhnosti vody // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2014. T. 17. №22. S. 304 – 306.
13. Alekseeva A.A., Stepanova S.V. Primenenie listovogo opada v kachestve sorbcionnogo materiala dlya likvidacii avarijnyh neftyanyh razlivov // Zashchita okruzhayushchej sredy v neftegazovom komplekse. 2015. №7. S. 9 – 13.
14. SHajhiev I.G., Stepanova S.V., SHajhieva K.I. Issledovanie hvoi sosnovykh derev'ev v kachestve sorbcionnykh materialov dlya udaleniya nefti i masel s vodnoj poverhnosti // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta. 2017. T. 20. №3. S. 183 – 186.
15. Smolenskaya L.M., Rybina S.YU., Rybin V.G., Litvin P.V. Issledovanie sorbcii ionov nikelya vo-loknistymi adsorbentami // Stroitel'nye materialy i izdeliya. 2018. T. 1. №1. S. 12 – 20.
16. Osokin V.M., Somin V.A. Issledovaniya po polucheniyu novykh sorbentov iz rastitel'nogo syr'ya dlya ochistki vody // Polzunovskij vestnik. 2013. №1. S. 280 – 282.
17. Sposob modifikacii nefteulavliyayushchih sorbentov na osnove natural'nykh organicheskikh materialov / M.F. Sotirov, A.V. Basov, V.V. Gorelov i dr. // Vestnik Permskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Himicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya. 2011. №12. S. 198 – 201.
18. Drejper N., Smit G. Prikladnoj regressionnyj analiz. M.: Vil'yams, 2016. 912 c.
19. Sokolov G.A., Sagitov R.V. Vvedenie v regressionnyj analiz i planirovanie regressionnykh ehksperimentov v ehkonomike: uchebnoe posobie. M.: INFRA-M, 2012. 202 c.
20. Sokolov G.A., Sagitov R.V. Vvedenie v regressionnyj analiz i planirovanie regressionnykh ehksperimentov v ehkonomike: uchebnoe posobie. M.: INFRA-M, 2010. 200 c.
21. SHCHigolev B.M. Matematicheskaya obrabotka nablyudenij. M.: Fizmatgiz, 1960. 344 s
22. Issledovanie vliyaniya tekhnologicheskikh faktorov na masloemkost' pigmentov-napolnitelej na osnove HOZHK s ispol'zovaniem metodov matematicheskoy statistiki / S.V. Sverguzova, I.V. Starostina, ZH.A. Sapronova i dr. // Vestnik BGTU im. V.G. SHuhova. 2016. №6. S. 197 – 201.
23. Sverguzova S.V., SHajhiev I.G., Tom Otiti, Sapronova ZH.A. Povyshenie prochnosti i morozostojkosti keramicheskikh izdelij pri ispol'zovanii melassnoj bardy v kachestve plastificiruyushchej dobavki // Stroitel'nye materialy i izdeliya. 2018. Tom 1. №2. S. 19 – 29.
24. Sverguzova S.V., Sapronova ZH.A., Svyatchenko A.V., Tom Otiti. Adsorbciya veretennogo masla nativnym i termomodificirovannym listovym opadom kashtanov // Stroitel'nye materialy i izdeliya. 2018. Tom. 1. №1. S. 4 – 11.
25. Fyorst E.H., Ryonc B. Metody korrelyacionnogo i regressionnogo analiza: per. s nem. i predislovie V. M. Ivanovoj. M.: Finansy i statistika, 1983. 302 s.
26. Zarubina V.S. Krishchenko A.P. Matematicheskaya statistika XVII. M.: MGTU im. N.EH. Baumana, 2001. 424 s.
27. Gmurman V.E. Teoriya veroyatnostej i matematicheskaya statistika. M.: Vysshaya shkola, 1999. 479 s.

**О КОНЦЕПЦИИ РАЗРАБОТКИ ОПТИМИЗИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ  
МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ В ТВЕРДЫХ ФАЗАХ НА ОСНОВЕ  
ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ ВО ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ  $\text{MeSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Mo(W)O}_3$   
ПРИ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ (Me – d-ЭЛЕМЕНТ)**

---

*Шурдумов Г.К., доктор химических наук, профессор,  
Черкесов З.А., кандидат химических наук, доцент,  
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

---

**Аннотация:** в работе приводится материал, посвященный разработке концепции оптимизированной технологии получения молибдатов (вольфраматов) элементов d-семейства (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd и Ag) при относительно низкой температуре, основанной на модели физико-химической системы, в которой возможно формирование термически нестабильной промежуточной фазы – донора высокодефектного оксида d-элемента, вступающего в момент его формирования в химическое взаимодействие с термически активированным  $\text{Mo(W)O}_3$  с образованием  $\text{Me Mo(W)O}_4$ .

В процессе решения проблемы поиска необходимых для достижения цели работы реальных прототипов выбранной модели физико-химической системы, с учетом свойств реагентов и продуктов их взаимодействия, и, в частности, термическая нестабильность карбонатов d-элементов (их средняя температура разложения  $300^\circ\text{C}$ ), был сделан вывод о том, что ими могут быть системы типа  $\text{MeSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Mo(W)O}_3$ , что нашло обоснование в законах физико-химического анализа, термодинамики, химической кинетики, теориях поляризации ионов Некрасова, кислот и оснований Льюиса и подтверждение в эксперименте.

**Ключевые слова:** синтез, концепция, оптимизированная технология получения

**ON THE CONCEPT OF DEVELOPING OPTIMIZED TECHNOLOGY OF OBTAINING  
MOLYBDATES AND TUNGSTATES OF d-ELEMENTS IN THE SOLID PHASES  
ON THE BASIS OF METABOLIC REACTIONS IN THE MUTUAL SYSTEMS  
 $\text{MeSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Mo(W)O}_3$  WITH THEIR HEAT TREATMENT ((Me – d-ELEMENT)**

---

*Shurdumov G.K., Doctor of Chemical Sciences (Advanced Doctor), Professor,  
Cherkesov Z.A., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor,  
Kabardino-Balkar State University named after Kh.M. Berbekov*

---

**Abstract:** the paper presents the material devoted to the development of the concept of optimized technology for the production of molybdenum (tungstates) elements of the d-family (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Ag) at a relatively low temperature, based on the model of a physico-chemical system, in which it is possible to form a thermally unstable intermediate phase – donor of high-defect oxide d-element, entering at the time of its formation into chemical interaction with thermally activated  $\text{Mo(W)O}_3$  with the formation of  $\text{MeMo(W)O}_4$ .

*In the process of solving the problem of finding the necessary to achieve the goal of the real prototypes of the chosen model of the physico-chemical system, taking into account the properties of reagents and products of their interaction, and in particular, the thermal instability of carbonates d-elements (their average decomposition temperature 300°C), it was concluded that they can be a system such as  $MeSO_4-Na_2CO_3-Mo(W)O_3$ , which was justified and confirmed in the laws of physico-chemical analysis, thermodynamics, chemical kinetics, theories of polarization of Nekrasov ions, acids and Lewis's grounds and confirmation in the experiment.*

**Keywords:** synthesis, concept, optimized production technology

### Введение

Молибдаты и вольфраматы элементов d-семейства обладают широким комплексом важных физико-химических свойств и являются перспективными материалами современной науки и техники.

Так, например, молибдат хрома (III) обладает особыми магнитными, электрическими и каталитическими свойствами [1]. Катализатором окислительного дегидрирования изобутана является молибдат марганца [2]. Вольфрамат марганца – фотокатализатор (разложение метилоранжа) [3]. Молибдат железа (III) обладает интересными магнитными свойствами [4] и эффективный катализатор окисления метанола и метана [5].

Широкое применение находит и вольфрамат кобальта. Он применяется в качестве пигмента для фарфора, стекла, эмалей, катализаторов гидрогенизации, окисления и десульфирования в органическом синтезе, в производстве двойных вольфраматов щелочных металлов, полупроводников [6]. Используется он также для получения порошковых материалов, в том числе гомогенных и твердых сплавов, интерметаллидов, карбидов и металлокарбидных композиций [7]. Аналогичными свойствами обладает и вольфрамат никеля, который применяется в качестве компонента комплексного катализатора получения моноолефиновых углеводородов из ацетиленовых или диеновых углеводородов, в производстве полупроводников,

жаропрочных композиции и интерметаллидов [7, 8].

Один из значимых представителей молибдатов элементов d-семейства – молибдат кобальта – катализатор широкого спектра действия: получение акрилонитрила [9], разложение уксусной кислоты [10] окислительного дегидрирования изобутана [11]. Молибдат кобальта находит применение также в электронике и биотехнологии, магнетик, обладает антибактериальными свойствами [12]. Аналогичные молибдату кобальта каталитические свойства проявляет и молибдат никеля. Другое важное соединение среди молибдатов элементов d-семейства – молибдат меди (II), который находит применение для приготовления реактива Швейцера, в качестве пигмента в красках, ингибитора коррозии, катализатора реакции разложения пероксида водорода. Имеет смысл подчеркнуть, что каталитическими свойствами обладают также промежуточные соединения восстановления молибдата меди (II) типа  $Cu_6Mo_5O_4$ ,  $Cu_2Mo_3O_{10}$  и  $Cu_2Mo_3O_8$  [13]. Значительный интерес представляет и вольфрамат меди (II), – низкоразмерный антиферромагнетик, полупроводник, материал для получения оксидных вольфрамовых бронз меди, катализатор в неорганической и органической химии [14]. Важным представителем вольфраматов d-переходных элементов является вольфрамат цинка



– фотопроводник [20], люминофор [15, 16], сцинтиллятор [17], фотокатализатор [18]. Подробный обзор его применения нашло отражение в [19]. Не меньший интерес представляет молибдат цинка и, в частности,  $Zn^{100}MoO_4$  – один из самых перспективных материалов для сцинтилляционных детекторов двойного безнитринного  $\beta$ -распада, поскольку цинк не имеет радиоактивных изотопов и, следовательно, не создает помех при регистрации сигнала [20].

Заметное место среди молибдатов и вольфраматов элементов d-семейства занимают молибдат и вольфрамат кадмия, которые обладают люминесцентными свойствами и привлекают внимание физиков и химиков как перспективных материалов в физике высоких энергий [21, 22].

Как следует из приведенного краткого обзора областей применения молибдатов и вольфраматов элементов d-семейства, они образуют большой класс востребованных современной наукой и техникой веществ – материалов, но методы получения, которых страдают рядом недостатков, связанных с высокой температурой и длительностью твердофазных реакций, а также с величинами pH растворов реагентов и гидролитическими процессами в них [6, 8, 14, 19].

Таким образом, одной из важнейших проблем химии молибдатов и вольфраматов элементов d-семейства и, следовательно, настоящей работы, является поиск путей оптимизации технологии их получения, для решения которой с учетом современных представлений о роли дефектов в химии твердого тела и методах активации твердофазных реагентов [23], необходимым и достаточным условием является подбор такой

физико-химической системы, в которой возможно формирование термически нестабильной промежуточной фазы-донора высокодефектного оксида d-элемента, вступающего в момент его формирования в химическое взаимодействие с термически активированным  $Mo(W)O_3$  с образованием  $MeMo(W)O_4$ .

#### **Физико-химический анализ, термодинамика и кинетика в системах $MeSO_4-Na_2CO_3-Mo(W)O_3$**

Реальными объектами подобных систем с учетом свойств реагентов и продуктов их взаимодействия и, в частности, термической нестабильности  $MeCO_3$  (их средняя температура разложения  $360^\circ C$ ), могут быть системы типа  $MeSO_4-Na_2CO_3-Mo(W)O_3$ , что и подтверждает эксперимент. В соответствии с этим при их термической обработке, в них прежде всего протекают обменные реакции  $MeSO_4$  с  $Na_2CO_3$  в результате чего исходные смеси реагентов преобразовываются в комплекс – переходное состояние тройных взаимных систем обмена  $Na, Me//CO_3, SO_4$  и вытеснения  $Na(Me)CO_3(SO_4)-Mo(W)O_3$ , геометрический образ которого правильная четырехгранная пирамида (основание –  $Na, Me//CO_3, SO_4$ , ребра – одна из диагоналей взаимных систем вытеснения  $Na(Me)CO_3(SO_4) - Mo(W)O_3$ ).

Как нетрудно заметить, возможные преобразования переходного состояния при продолжении изотермического нагревания систем будет определяться термодинамикой и кинетикой указанных реакций в образующих его системах. Ниже в таблице для иллюстрации сказанного приводятся данные по системе  $CuSO_4 - Na_2CO_3 - WO_3$  при температуре  $873K$  – одна из оптимальных температур синтеза  $CuWO_4$ .

Таблица 1

**Изобарно-изотермические потенциалы  $\Delta_r G^\circ_T$  и константы равновесия  $K_P^\circ$  реакций в системе  $\text{CuSO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{WO}_3$  при 873К**

Реакция	$\Delta_r G^\circ_T$ , кДж/моль	$K_P^\circ$	Реакция	$\Delta_r G^\circ_T$ , кДж/моль	$K_P^\circ$	Реакция	$\Delta_r G^\circ_T$ , кДж/моль	$K_P^\circ$
1. $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CuCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	-73,05	$2,35 \cdot 10^4$	4. $\text{CuO} + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4$	-30,12	63,38	7. $\text{CuSO}_4 + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{SO}_3$	17,05	$9,55 \cdot 10^{-2}$
2. $\text{CuCO}_3 = \text{CuO} + \text{CO}_2$	-106,33	$2,30 \cdot 10^6$	5. $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	-209,50	$3,41 \cdot 10^{12}$	8. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{WO}_3 = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SO}_3$	120,97	$5,70 \cdot 10^{-8}$
3. $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CuO} + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	-179,38	$5,39 \cdot 10^{10}$	6. $\text{CuCO}_3 + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{CO}_2$	-136,45	$1,56 \cdot 10^8$	9. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3 = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CO}_2$	-103,79	$1,62 \cdot 10^6$

Как видно, реакции (7), (8) в условиях синтеза и стабильности  $\text{CuWO}_4$ , термодинамически запрещены. Реакция (9), хотя термодинамически разрешена, ее скорость из-за кинетических затруднений при температуре синтеза  $\text{CuWO}_4$  (873К) весьма низкая [24, 25]. Таким образом, из термодинамических критериев реакционной способности химических систем переходного состояния, ведущая роль принадлежит реакциям (1), (5) и связанным с ними реакциям (2)-(4) и (6).

При этом за счет реакции (1) в переходном состоянии накапливается термически нестабильный  $\text{CuCO}_3$  – донор высокодефектного  $\text{CuO}$ , который в момент формирования вступает в химическое взаимодействие с термически активированным  $\text{WO}_3$  с образованием  $\text{CuWO}_4$ . В

результате переходное состояние преобразовывается в конечное стабильное состояние – смесь из плохо растворимого  $\text{CuWO}_4$  ( $\text{PP} = 1 \cdot 10^{-3}$ ) и высокорстворимого  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $S = 27,90^{25}$ ), т.е. возможно их количественное разделение. С этими результатами согласовываются также данные изучения скоростей реакций (3), (5), (7) табл. 2, которые показывают существенные различия: она максимальна для (5), а далее убывает в последовательности процессов (3), (7), хорошо коррелируя с закономерностями изменения  $\Delta_r G^\circ_T$ , указанных процессов.

Таблица 2

**Основные кинетические параметры реакции взаимодействия реагентов в системах  
CuSO<sub>4</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1), CuSO<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – WO<sub>3</sub> (5), CuSO<sub>4</sub> – WO<sub>3</sub> (7)**

Реакции	t, °C	K	t, °C	K	t, °C	K	Энергия активации E, кДж/моль 500÷700°C
CuSO <sub>4</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = CuO+Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +CO <sub>2</sub> (3)	500	0,067	600	0,145	700	0,296	23,25
CuSO <sub>4</sub> +WO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = CuWO <sub>4</sub> +Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +CO <sub>2</sub> (6)	500	0,067	600	0,160	700	0,310	15,14
CuSO <sub>4</sub> +WO <sub>3</sub> = Cu- WO <sub>4</sub> +SO <sub>3</sub> (7)	500	0,067	600	0,024	700	0,042	55,92

В связи с изложенным отметим, что приведенные выше представления о путях образования MeMo(W)O<sub>4</sub>, в том числе и CuWO<sub>4</sub>, на основе систем MeSO<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Mo(W)O<sub>4</sub> в рамках физико-химического анализа, термодинамики и кинетики, несомненно, находят объяснение и развитие также в основных положениях теорий поляризации ионов Некрасова [26] и кислот и оснований Льюиса [27]. Действительно, ионы Э<sup>2+</sup> элементов d-блока, обладающие (с максимумом на Cu<sup>2+</sup>) значительным поляризующим потенциалом подвергают мощному контраполяризующему действию плоский карбонат-ион, которое в конечном итоге приводит к полному разрыву связей между углеродом CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> – иона и одним из его O<sup>2-</sup> – ионом с акцептированием последнего сильной кислотой Э<sup>2+</sup>, а в конкретном случае катионом меди (II) с образованием высокодефектного CuO, мгновенно реагирующего с термически активированным WO<sub>3</sub> с образованием CuWO<sub>4</sub>.

Очевидно, этим можно объяснить резкое уменьшение изобарного потенциала реакции (1) в системе Na,Cu//CO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub> при введении в нее оксида

вольфрама (VI). Существенное значение имеет также и анионный фактор, поскольку CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> – ион сильнейшее основание в процессе контраполяризации иона O<sup>2-</sup> в карбонат – ионе катионом Э<sup>2+</sup> (Cu<sup>2+</sup>), переходит в антиоснование – кислоту CO<sub>2</sub>, которое удаляется из системы в виде газа. Важно подчеркнуть, что концепция разработки оптимизированной технологии получения молибдатов (вольфраматов) d- элементов в твердых фазах на основе обменных реакций во взаимных системах MeSO<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Mo(W)O<sub>3</sub> при их термической обработке, основные идеи которой изложены в настоящей работе, прошла экспериментальную проверку и подтверждение для всех элементов d-семейства, способных к образованию нормальных молибдатов и вольфраматов: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ag.

#### Заключение

Как видно, в настоящей работе предложена нашедшая экспериментальное подтверждение концепция оптимизации технологии получения молибдатов (вольфраматов) d – элементов, основанная на новых принципах активации твердофаз-

ных реагентов в системах типа  $\text{MeSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Mo(W)O}_3$ . Отметим, что она в отличие от известных многочасовых, а в ряде случаев и многодневных синтезов, проводимых в усложненных экспериментальных условиях, дает возможность получения искомым веществ в любых количествах на

предельно упрощенной установке от десятков минут до 2 часов при температуре не выше 650-700°C. Единственный побочный продукт процесса – сульфат натрия, широко используемый во многих отраслях производства, например, стекла.

### Литература

1. Synthesis of  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  from mechanically Activated precursors / D. Klissurski, M. Mancheva, R. Iordanova, B. Kunev // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 229 – 232.
2. Кинетика и механизм окислительного дегидрирования изобутана на молибдатах Co, Ni, Mn. / Ю.А. Агафонов, Н.В. Некрасов, Н.А. Гайдай и др. // Кинет. и катал. 2007. Т. 48. №2. С. 271 – 280.
3. Фоторазложение метилоранжа на порошкообразном вольфрамате марганца в качестве катализатора при использовании различных источников света при разных значениях pH / Н.У. Не, J.F. Huang, L.Y. Cao, J.P. Wu // Desalination. 2010. Т. 252. №1-3. С. 66 – 70.
4. Pancake-like  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  microstructures: microwave-assisted hydrothermal synthesis, magnetic and photocatalytic properties / Lei Zhang, Xiao-Feng Gao, Jing-Li Ma, Xue-Tu Chen and Zi-Ling Xue // New J. Chem. 2010. V. 34. P. 2027 – 2033.
5. Разработка рационального способа синтеза нанокристаллического молибдата Fe (3+) на основе системы  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{MoO}_3$  / Г.К. Шурдумов, З.А. Абазова, Ю.Л. Карданова, Б.К. Шурдумов // 21 век: фундаментальная наука и технологии: Материалы международной научно-практической конференции. 10-11 ноября 2014 г. North Charleston USA. С. 172 – 176.
6. Шурдумов Г.К., Глимахова Е.Х., Шурдумов Б.К. Синтез вольфрамата кобальта в расплавах системы  $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KCl})_{\text{эвт.}}\text{-CoSO}_4$  Журн. неорганической химии. 2010. Т.55.№9. С. 1568-1572.
7. Моделирование кинетики процессов восстановления углеродом вольфраматов никеля и кобальта / Н.В. Лабухова, А.Д. Верхотуров, И.Е. Аблесимов, И.Ф. Карпович // Электронный журнал. «Исследовано в России». С. 2283 – 2292.
8. Шурдумов Г.К., Глимахова Е.Х. Синтез в расплавах системы  $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KCl})_{\text{эвт.}}\text{-NiSO}_4$   $(\text{K,Ni//Cl,SO}_4,\text{WO}_4)$  вольфрамат никеля в высокодисперсном состоянии // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. №11. С. 11 – 15.
9. Дюмаева И.В., Мамедьяева К.Б. Первые катализаторы для получения нитрилов // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: Материалы 3 Международной научной конференции. Уфа. 2002. Т. 1. Уфа: Реактив. 2002. С. 33 – 42.
10. Halawy Samich A. Непромотированный и промотированный с помощью  $\text{K}_2\text{O}$  кобальта как катализаторы для разложения уксусной кислоты // Monatsh Chem. 2003. Т. 134. №3. С. 371 – 380.

11. Физико-химическое исследование катализаторов окислительного дегидрирования изобутана – молибдатов кобальта, никеля и марганца / Ю.А. Агафонов, Н.В. Некрасов, Н.А. Гайдай, М.А. Ботавина и др. // Кинет. И катализ. 2009. Т. 50. №4. С. 599 – 604.
12. Photoluminescent properties of CoMoO<sub>4</sub> nanorods quickly synthesized and annealed in a domestic microwave oven / Ana P. de Moura, Larissa H. de Oliveira, Paula F.S. Pereira, Ieda L.V. Rosa and ets. // Advances in Chemical engineering and Science. 2012. №2. P. 465 – 473.
13. Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф. Углетермическое восстановление оксидов и молибдатов меди, никеля и кобальта // Неорган. матер. 2008. Т. 44. №8 С. 1003 – 1006.
14. Твердофазный синтез вольфрамата меди на основе системы CuSO<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – WO<sub>3</sub>. / Г.К. Шурдумов, Ю.Л. Карданова, К.А. Буздов, Б.К. Шурдумов // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 3. №3. С. 291 – 298.
15. Овечкин А.Е., Шолкин А.Р., Минков Б.И. Фотопроводимость и люминесценция кристаллов вольфрамата кадмия и вольфрамата цинка // Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения: Матер. 6 Всес. Симп. Львов. 26-28 авг. 1988. Львов. 1989. С. 151.
16. Lou Zhidong, Nao Jianhua, Cocivera Michael. Luminescence of ZnWO<sub>4</sub> and CdWO<sub>4</sub> thin perared by spray pyrolysis // J. Luminescence. 2002. V. 99. №4. P. 349 – 354.
17. Growing of <sup>106</sup>CdWO<sub>4</sub>, ZnWO<sub>4</sub>, ZnMoO<sub>4</sub>. / E.N. Galahov, T.M. Denisov, I.M. Ivanov, E.P. Makarov and ets. // Scintillation crystals for rare events search by low thermal gradient Crochralskitechigue. Funct.: Mater. 2010. V. 17. №4. P. 504 – 508.
18. Guangli Huang, Chuan Zhang, Yangfa Zhu. ZnWO<sub>4</sub> Photocatalyst with High Activity for Degradation Organic Contaminants. // J. Alloys and Compounds. 2007. V. 432. №1-2. P. 269 – 276.
19. Шурдумов Г.К., Унежева З.Х., Карданова Ю.Л. Разработка рационального способа синтеза вольфрамата цинка в расплавах системы (K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-KCl)<sub>эвт</sub> – ZnSO<sub>4</sub> [K, Zn//Cl, SO<sub>4</sub>, WO<sub>4</sub>] // Расплавы. 2015. №2. С. 101 – 112.
20. Poda D.V. Scintillating bolometers based on ZnMoO<sub>4</sub> and Zn<sup>100</sup>MoO<sub>4</sub> crystals to search for 0 ν 2β decay of <sup>100</sup>Mo (LUMINEU project): first tests at the Modane Underground Laboratory. 37 th International Conferential Conference of high Energyphysics. 2-7 July 2014. Valencia. P. 1 – 14.
21. Реут Е.П. Спектральная зависимость собственной люминесценции молибдата кадмия // Оптика и спектроскопия. 1996. №3. С. 426 – 429.
22. Оптические и люминесцентные свойства сцинтилляторов на основе вольфрамов кадмия и цинка / В.Н. Колобанов, В.Н. Махов, В.В. Михайлин, Д.А. Спасский и др. // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. №1. С. 30 – 34.
23. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции М: Химия, 1978. 360 с.
24. Шурдумов Г.К., Черкесов З.А., Керэфов З.О. Синтез вольфрамата натрия на основе системы Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NaNO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. №5. С. 739 – 742.
25. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.

26. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 2 М.: Химия, 1973. 688 с.
27. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы-расплавы. М.: Изд-во МГУ, 1991. 221 с.

### References

1. Synthesis of  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  from mechanically Activated precursors / D. Klissurski, M. Mancheva, R. Iordanova, B. Kunev // *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya*. 2005. Т. 13. S. 229 – 232.
2. Kinetika i mekhanizm okislitel'nogo degidrirovaniya izobutana na molibdatah Co, Ni, Mn. / YU.A. Agafonov, N.V. Nekrasov, N.A. Gajdaj i dr. // *Kinet. i katal.* 2007. Т. 48. №2. S. 271 – 280.
3. Fotorazlozhenie metiloranzha na poroshkoobraznom vol'framate marganca v kachestve katalizatora pri ispol'zovanii razlichnyh istochnikov sveta pri raznyh znacheniyah pH / H.Y. He, J.F. Huang, L.Y. Cao, J.P. Wu // *Desalination*. 2010.Т. 252. №1-3. S. 66 – 70.
4. Pancake-like  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  microstructures: microwave-assisted hydrothermal synthesis, magnetic and photocatalytic properties / Lei Zhang, Xiao-Feng Gao, Jing-Li Ma, Xue-Tu Chen and Zi-Ling Xue // *New J. Chem.* 2010. V. 34. P. 2027 – 2033.
5. Razrabotka racional'nogo sposoba sinteza nanokristallicheskogo molibdata Fe (3+) na osnove sistemy  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{MoO}_3$  / G.K. SHurdumov, Z.A. Abazova, YU.L. Kardanova, B.K. SHurdumov // *21 vek: fundamental'naya nauka i tekhnologii: Materialy mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii*. 10-11 noyabrya 2014 g. North Charleston USA. S. 172 – 176.
6. SHurdumov G.K., Tlimahova E.H., SHurdumov B.K. Sintez vol'framata kobal'ta v rasplavah sistemy  $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KCl})\text{ehvt-CoSO}_4$  ZHurn. neorgan. himii. 2010. Т.55.№9. S. 1568-1572.
7. Modelirovanie kinetiki processov vosstanovleniya uglerodom vol'framatov nikelya i kobal'ta / N.V. Labuhova, A.D. Verhoturov, I.E. Ablesimov, I.F. Karpovich // *EHlektronnyj zhurnal. «Issledovano v Rossii»*. S. 2283 – 2292.
8. SHurdumov G.K., Tlimahova E.H. Sintez v rasplavah sistemy  $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KCl})\text{ehvt-NiSO}_4$   $(\text{K,Ni//Cl,SO}_4,\text{WO}_4)$  vol'framat nikelya v vysokodispersnom sostoyanii // *Izvestiya VUZov. Himiya i himicheskaya tekhnologiya*. 2009. Т. 52. №11. S. 11 – 15.
9. Dyumaeva I.V., Mamed'yaeva K.B. Pervye katalizatory dlya polucheniya nitrilov // *Sovremennye problemy istorii estestvoznaniya v oblasti himii, himicheskoy tekhnologii i neftyanogo dela: Materialy 3 Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii*. Ufa. 2002. Т. 1. Ufa: Reaktiv. 2002. S. 33 – 42.
10. Halawy Samich A. Nepromotirovannyj i promotirovannyj s pomoshch'yu  $\text{K}_2\text{O}$  kobal'ta kak katalizatory dlya razlozheniya uksusnoj kisloty // *Monatsh Chem.* 2003. Т. 134. №3. S. 371 – 380.
11. Fiziko-himicheskoe issledovanie katalizatorov okislitel'nogo degidrirovaniya izobutana – molibdatov kobal'ta, nikelya i marganca / YU.A. Agafonov, N.V. Nekrasov, N.A. Gajdaj, M.A. Botavina i dr. // *Kinet. I kataliz.* 2009. Т. 50. №4. S. 599 – 604.
12. Photoluminescent rroperties of  $\text{CoMoO}_4$  nanorods quickly synthesized and annealed in a domestic microwave oven / Ana P. de Moura, Larissa H. de Oliveira, Paula F.S. Pereira, Ieda L.V. Rosa and ets. // *Advances in Chemical engineering and Science*. 2012. №2. R. 465 – 473.

13. Lebuхова N.V., Karpovich N.F. Ugletermicheskoe vosstanovlenie oksidov i molibdatov medi, nikelya i kobal'ta // Neorgan. mater. 2008. T. 44. №8 S. 1003 – 1006.
14. Tverdogfaznyj sintez vol'framata medi na osnove sistemy  $\text{CuSO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{WO}_3$ . / G.K. SHurdumov, YU.L. Kardanova, K.A. Buzdov, B.K. SHurdumov // Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya. 2015. T. 3. №3. S. 291 – 298.
15. Ovechkin A.E., SHolkin A.R., Minkov B.I. Fotoprovodimost' i lyuminescenciya kristallov vol'framata kadmiya i vol'framata cinka // Lyuminescentnye priemniki i preobrazovateli ioniziruyushchego izlucheniya: Mater. 6 Vses. Simp. L'vov. 26-28 avg. 1988. L'vov. 1989. S. 151.
16. Lou Zhidong, Hao Jianhua, Cocivera Michael. Luminescence of  $\text{ZnWO}_4$  and  $\text{CdWO}_4$  thin perared by spay pyrolysis // J. Luminescence. 2002. V. 99. №4. P. 349 – 354.
17. Growing of  $106\text{CdWO}_4$ ,  $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{ZnMoO}_4$ . / E.N. Galahov, T.M. Denisov, I.M. Ivanov, E.P. Makarov and ets. // Scintillation crystals forrare events search by low thermal gradient Crochralskitechigue. Funct.: Mater. 2010. V. 17. №4. R. 504 – 508.
18. Guangli Huang, Chuan Zhang, Yangfa Zhu.  $\text{ZnWO}_4$  Photocatalyst with High Activity for Degradation Organic Contaminants. // J. Alloys and Compounds. 2007. V. 432. №1-2. P. 269 – 276.
19. SHurdumov G.K., Unezheva Z.H., Kardanova YU.L. Razrabotka racional'nogo sposoba sinteza vol'framata cinka v rasplavah sistemy  $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KCl})\text{ehvt} - \text{ZnSO}_4$  [K, Zn//Cl,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$ ] // Rasplavy. 2015. №2. S. 101 – 112.
20. Poda D.V. Scintillating bolometers based on  $\text{ZnMoO}_4$  and  $\text{Zn}_{100}\text{MoO}_4$  crystals to search for  $0 \nu 2\beta$  decay of  $100\text{Mo}$  (LUMINEU project): first tests at the Modane Underground Laboratory. 37 th International Conferentional Conference of high Energyphysics. 2-7 July 2014. Valencia. P. 1 – 14.
21. Reut E.P. Spektral'naya zavisimost' sobstvennoj lyuminescencii molibdata kadmiya // Optika i spektroskopiya. 1996. №3. S. 426 – 429.
22. Opticheskie i lyuminescentnye svojstva scintillyatorov na osnove vol'framatov kadmiya i cinka / V.N. Kolo-banov, V.N. Mahov, V.V. Mihajlin, D.A. Spasskij i dr. // Neorganicheskie materialy. 2001. T. 37. №1. S. 30 – 34.
23. Tret'yakov YU.D. Tverdogfaznye reakcii M: Himiya, 1978. 360 s.
24. SHurdumov G.K., CHERkesov Z.A., Kerefov Z.O. Sintez vol'framata natriya na osnove sistemy  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-NaNO}_3\text{-WO}_3$  // ZHurn. neorgan. himii. 2007. T. 52. №5. S. 739 – 742.
25. Bokij G.B. Kristallohimiya. M.: Nauka, 1971. 400 s.
26. Nekrasov B.V. Osnovy obshej himii. T. 2 M.: Himiya, 1973. 688 s.
27. Viting L.M. Vysokotemperaturnye rastvory-rasplavy. M.: Izd-vo MGU, 1991. 221 s.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ АРАХИСА В КАЧЕСТВЕ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

*Работа подготовлена при поддержке центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова*

---

*Хунади Л., аспирант,  
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,  
Шайхиев И.Г., доктор технических наук, профессор,  
Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Святченко А.В., аспирант, ассистент,  
Сапронова Ж.А., доктор технических наук, профессор,  
Бомба И.В., магистрант,  
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова*

---

**Аннотация:** в работе изложены результаты исследования возможности использования отходов переработки арахиса в качестве сорбционного материала. Приведены литературные сведения об использовании многочисленных материалов в качестве сорбентов. Исследованы физико-химические и структурно-морфологические особенности скорлупы арахиса. В качестве объекта исследования был выбран краситель метиленовый голубой как широко известное и используемое вещество, а сорбционная емкость по метиленовому голубому является важной характеристикой промышленных сорбентов. Рассчитана адсорбционная емкость исследуемого материала, и построена изотерма адсорбции. Сорбционная емкость исходной скорлупы арахиса по метиленовому голубому составила 0,22 ммоль/г.

**Ключевые слова:** адсорбция, метиленовый голубой, скорлупа арахиса, эффективность очистки

## THE USE OF PEANUT PROCESSING WASTE AS A SORPTION MATERIAL

---

*Hunadi L., Postgraduate,  
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov,  
Shaykhiev I.G., Doctor of Engineering Sciences (Advanced Doctor), Professor,  
Kazan National Research Technological University,  
Svyatchenko A.V., Postgraduate, Assistant Professor,  
Sapronova Zh.A., Doctor of Engineering Sciences (Advanced Doctor), Professor,  
Bomba I.V., Master Student,  
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*

---

**Abstract:** the paper presents the results of the study of the possibility of using peanuts waste processing as a sorption material. The literature data on the use of numerous materials as sorbents are given. Physico-chemical and structural-morphological features of peanut shells were investigated. The object of the study was methylene



blue dye as a widely known and used substance, and the sorption capacity for methylene blue is an important characteristic of industrial sorbents. The adsorption capacity of the material is calculated and the adsorption isotherm is constructed. The sorption capacity of the original peanut shell by methylene blue was 0.22 mmol/g.

**Keywords:** adsorption, methylene blue, husk of the peanut, the efficiency of cleaning

Адсорбция широко применяется для очистки сточных вод, содержащих различные загрязнители [1, 2].

Следует заметить, что сорбционные процессы

повсеместно распространены в природных водных системах, обеспечивая самоочищение водоемов. В табл. 1 отображены типичные сорбционные взаимодействия в гидросфере [3].

Таблица 1

**Примеры природных сорбционных систем**

Природные твердые материалы, действующие как сорбент	Жидкая фаза
Озерные и речные осадки	Поверхностные воды
Взвешенные вещества в подземных и поверхностных водах	Подземные или поверхностные воды
Почва	Инфильтрат
Водоносный горизонт (зона насыщения)	Подземные воды, инфильтрат

Процесс адсорбции заключается в концентрировании поллютантов на поверхности сорбционного материала за счет физических и/или химических сил. На адсорбцию влияют многие параметры, такие как природа веществ и сорбента, наличие и размер пор, наличие активных центров на

поверхности сорбционного материала, присутствие в растворе конкурирующих веществ и др. [4-7].

На рис. 1. представлена схема процесса адсорбции молекул из жидкой среды на поверхности твердого тела [3].

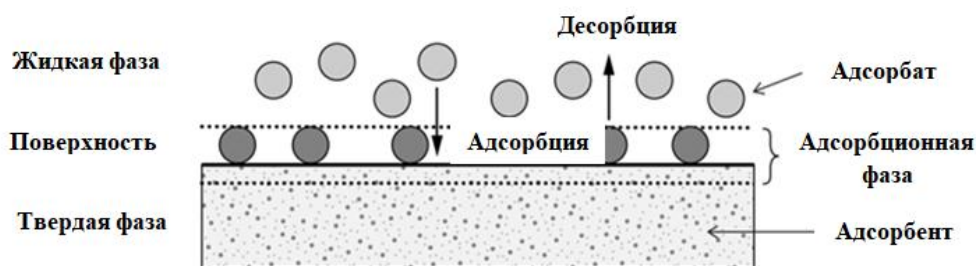


Рис. 1. Схема процесса адсорбции молекул из жидкой среды на поверхности твердого тела

Наиболее известным сорбционным материалом является активированный уголь, использование которого известно с древнейших времен. Он обладает большим объемом пор, высокими показателями удельной поверхности и позволяет извлекать различные загрязнители, обладая наибольшей эф-

фективностью в отношении органических веществ [8, 9].

Структурными элементами активированных углей являются сильно деформированные кристаллы графита (рис. 2) [3].

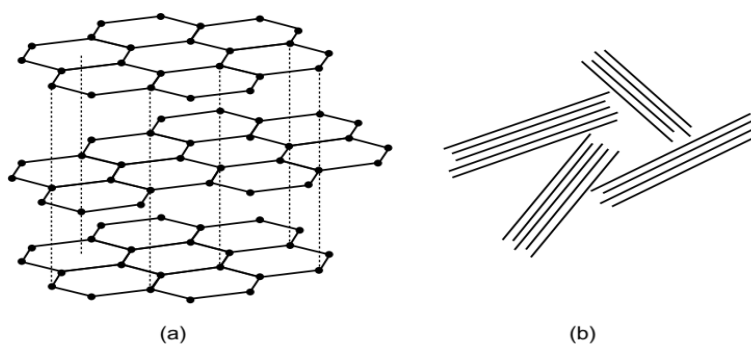


Рис. 2. Структурные элементы активированных углей: а – графитовая структура, б – хаотично ориентированные микрокристаллы графита

В то же время, промышленные активированные угли обладают довольно высокой стоимостью, поэтому зачастую более предпочтительным является использование других сорбционных материалов, например, на основе отходов промышленности или сельского хозяйства [10-12].

В литературе имеются данные о многочисленных разработках в этом направлении. Так, в агропромышленно-развитых регионах перспективно использование крупнотоннажных отходов сельского хозяйства, таких как сатурационный осадок [9, 12]. Исследования по модификации и возможности применение этого материала для водоочистки показали его эффективность для сточных вод различного состава.

Традиционно высокие показатели эффективности очистки демонстрируют сорбционные материалы, получены из отходов растительного хозяйства, что обусловлено их химическим строением. Присутствие целлюлозы и сопутствующих веществ позволяет предположить высокие сорбционные свойства у материалов, образованных после физической, химической или многостадийной модификации [11-17].

В то же время, многие исследователи отмечают, что, несмотря на кажущуюся схожесть, сорбционные материалы, полученные из различных растительных компонентов, могут иметь заметные различия в сорбционной эффективности, емкости, сродству к химическим соединениям [18, 19].

Нами для сорбционного извлечения различных поллютанов из водных сред использован материал на основе отходов переработки арахиса – скорлупы арахиса.

Арахис (*Arachis*), однолетнее травянистое растение семейства бобовых. Куст высотой 25–70 см. плоды – морщинистые бобы, покрытые сетчатым околоплодником с различным количеством семян (от 1 до 7). Уборочная площадь в мире (данные ФАО, 2014) составляет 25,67 млн. га, произведено более 42,3 млн. т бобов [20].

В качестве примера ниже приведены данные о количестве арахиса, произрастающего в Сирии.

Хотя Сирия и не является ведущим мировым производителем арахиса, эта растительная культура имеет важное значение для сельского хозяйства страны (рис. 3) [21].

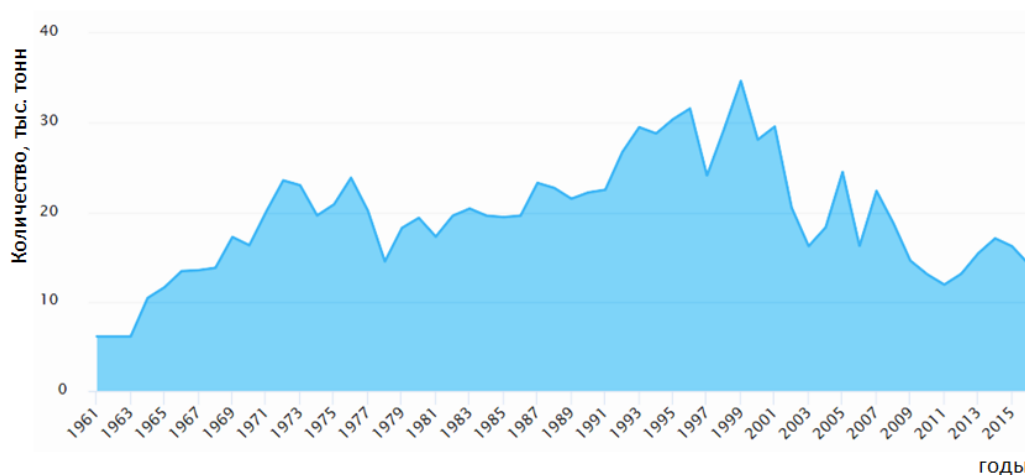


Рис. 3. Количество собранного арахиса в Сирии

Скорлупа арахиса после отделения семян сжигается или выбрасывается на природные ландшафты. Этот отход не обладает токсическим воздействием на живые организмы, но обладает высокой потенциальной ценностью как сорбент вследствие высокого содержания целлюлозных волокон. На рис. 4 представлены изображения общего внешнего вида (рисунок 4а) и микроструктуры (рис. 4б) образующегося отхода [22б].

В табл. 2 представлены данные о химическом, в табл. 2 – об элементном составе скорлупы арахиса [22в].

Известны исследования по использованию измельченной скорлупы арахиса (ИСА) в качестве сорбционного материала. ИСА может быть использована для очистки водных сред как в исходном, так и модифицированном виде.



Рис. 4. Скорлупа арахиса, а – общий вид, б – микроструктура

Таблица 2

#### Основные химические компоненты скорлупы арахиса

№, п/п	Компонент	Содержание, %
1	Целлюлоза	65,5-79,3
2	Гемицеллюлоза	10,1
3	Углеводы	10,6-21,2%
4	Белки	4,8-7,5
5	Кальций	0,24-0,27
6	Фосфор	0,08-0,09

Таблица 3

## Элементный состав скорлупы арахиса

№, п/п	Химический элемент	Содержание, %
1	C	45,5
2	H	6,7
3	N	0,9
4	O	33,9
5	Ca	0,28
6	Fe	0,001
7	Mg	0,009
8	Mn	0,002
9	Na	0,004
10	K	0,024

Измельченную скорлупу арахиса исследовали на возможность использования её для очистки водных сред от красителя метиленового голубого (МГ).

МГ (другое название – «метиленовый синий», «метиленовая синь»), относится к тиазиновым

красителям Молярная масса – 319,85 г/моль, температура плавления ~110 °С. Тиазиновые красители являются производными тиазина (рис. 5), преимущественно основными:

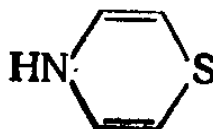


Рис. 5. Строение молекулы тиазина

Выбор этого соединения для проведения исследований был обусловлен двумя условиями:

- данное вещество достаточно широко используется в медицине, производстве тканей, аналитической химии, а также как промежуточное соедине-

ние для синтеза других красителей, кроме того, является типичным представителем окрашивающих веществ, демонстрируя сложное строение с различными функциональными группами, атомом серы и азота (рис. 6);

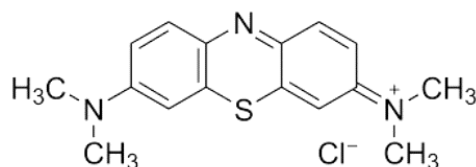


Рис. 6. Строение молекулы красителя МГ

- сорбционная емкость по метиленовому голубому является важной характеристикой промышленных сорбентов, позволяющей оценить их эффективность и сорбционные свойства.

Размер частиц сорбционного материала составляет от 1 до 1,4 мм.

Адсорбционную емкость материала определяли в статических условиях следующим образом: в раствор объемом 100 см<sup>3</sup> помещалась навеска сорбционного материала определенной массы с точностью взвешивания 0,001 г. Перемешивание раствора сорбата с сорбционным материалом осуществлялось с помощью магнитной мешалки с подогревом марки ПЭ-6100М в течении определенного промежутка времени. При необходимости контроля температуры использовалась функция подогрева на мешалке и термометр на 100 °С, закрепленный с помощью штатива. Допускалось отклонение температуры ±2°С.

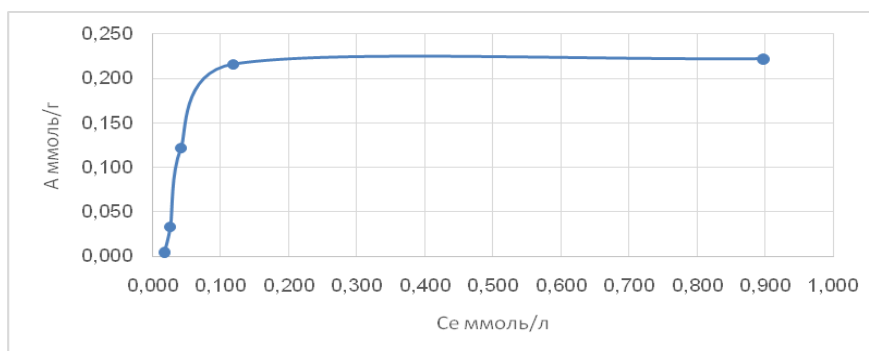


Рис. 7. Изотерма адсорбции Ленгмюра

По рис. 7 видно, что изотерма адсорбции метиленового голубого скорлупой арахиса относится к I типу изотерма адсорбции, согласно классификации БДДТ (классификация изотерм адсорбции, предложенная Брунауэром, Демингом, Демингом и Теллером), рекомендованным ИЮПДК и описывает мономолекулярную адсорбцию [23, 24]. По классификации Гильса изотерма относится к L-классу (класс Ленгмюра).

При исследовании адсорбционных процессов строилась изотерма адсорбции. Изотерма адсорбции – это зависимость количества адсорбированного вещества от равновесной концентрации – для системы типа твердое вещество – жидкость при условиях постоянной температуры.

$$A = \frac{C_s - C_e}{m} \times V$$

где A – Сорбционная ёмкость, моль/г; C<sub>s</sub> – начальная концентрация адсорбата, ммоль/дм<sup>3</sup>; C<sub>e</sub> – концентрация адсорбата после сорбции, ммоль/дм<sup>3</sup>; V – объем раствора, дм<sup>3</sup>; m – масса сорбционного материала, г.

На основании полученных данных рассчитываем адсорбционную емкость материала и строили изотерму адсорбции метиленового голубого измельченной скорлупой арахиса (рис. 7).

Определенная экспериментальная сорбционная емкость кожуры арахиса составила 71 мг/г или 0,222 ммоль/г.

Таким образом, в работе установлена возможность использования отходов переработки арахиса для извлечения из водных сред красителя метиленового голубого.

**Литература**

1. Sewage treatment in megacities by modified chestnut tree waste / Zh. Sapronova, S. Sverguzova, K. Sulim, A. Svyatchenko, E. Chebotaeva // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 365 (2018). 022058 – 7 p.
2. Sapronova Zh.A., Svergusova S.V., Fomina E.V. Nanocomposite carbon-bearing sorption material // Advances in Engineering Research. 2017. V. 133. P. 728 – 733.
3. Eckhard Worch. Adsorption Technology in Water Treatment Fundamentals, Processes, and Modeling 2012 Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston. 319 p.
4. Moreno-Castilla C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials // Carbon. 2004. N42. P. 83 – 94.
5. Исследование кинетики процессов адсорбции фенола отходами валяльно-войлочного производства / Р.З. Галимова, И.Г. Шайхиев, Г.А. Алмазова и др. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. №10. С. 179 – 184.
6. Благадырева А.М. Очистка сточных вод от нефтепродуктов отходами сахарной промышленности: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 03.00.16. Тул. гос. ун-т. Тула, 2009. 20 с.
7. Теоретические основы очистки воды / Н.И. Куликов, А.Я. Найманов, Н.П. Омельченко и др. Донецк: Ноулидж, 2009. 298 с.
8. Pintor A.M.A. Use of cork byproducts as sorbents for oil and grease removal from industrial wastewaters: PhD dissertation. Department of chemical engineering, faculty of engineering, university of Porto, 2014. 158 p.
9. Сапронова Ж.А. Разработка комплексной технологии очистки сточных вод нефтехимических предприятий на основе активированных отходов сахарной промышленности на примере белгородской области: дис. ... д-ра техн. наук: 03.02.08. Уфа, 2016. 341 с.
10. Домрачева В.А. Ресурсосберегающая технология очистки сточных вод от нефтепродуктов / В.А. Домрачева, В.В. Трусова // Водоочистка. – 2015. – №5. – С. 51 – 54.
11. Maebh A.G., Clifford E., Healy M.G. The potential for the use of waste products from a variety of sectors in water treatment processes // Journal of Cleaner Production. 2016. 137. P. 788 – 802.
12. Фетисов Р.О. Сорбционная очистка сточных вод от СПАВ отходом производства сахарной промышленности – сатурационным осадком: дис. ... канд. техн. наук: 03.02.08. Белгород, 2015. 148 с.
13. Oil Spill Cleanup using Stearic-acid-modified Natural Cotton / N.T. Hoai, N.N. Sang, T.D. Hoang and ets. // Environ. Sci. 2016. N7. P. 2498 – 2504.
14. Способ модификации нефтеулавливающих сорбентов на основе натуральных органических материалов / М.Ф. Сотиров, А.В. Басов, В.В. Горелов и др. // Вестник Пермского государственного технического университета. Химическая технология биотехнология. 2011. №12. С. 198 – 201.
15. Suteu D., Malutan T., Bilba D. Agricultural waste corn cob as a sorbent for removing reactive dye orange 16: equilibrium and kinetic study // Cellulose Chem. Technol. 2011. N45 (5-6). P. 413 – 420.
16. Annunciado T.R., Sydenstricker T.H.D., Amico S.C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills // Marine Pollution Bulletin. 2005. N50. P. 1340 – 1346.

17. Шайхиев И.Г., Степанова С.В., Шайхиева К.И. Исследование хвои сосновых деревьев в качестве сорбционных материалов для удаления нефти и масел с водной поверхности // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. №3. С. 183 – 186.
18. Алексеева А.А., Степанова С.В. Применение листового опада для удаления пленки нефти с поверхности воды // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №22. С. 304 – 306.
19. Алексеева А.А. Применение листового опада в качестве основы сорбционного материала при ликвидации аварийных разливов нефти с поверхности воды: дис. ... канд. техн. наук: 03.02.08. Казань, 2017. 159 с.
20. Спириин М.Н., Свергузова С.В. Очистка маслосодержащих сточных вод отходами производства сахара // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. №5. С. 187 – 191.
21. Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells Kermit Wilson a, Hong Yang a, Chung W. Seoa,\*, Wayne E. Marshall Bioresource Technology 97 (2006). 2266 – 2270
22. Peanut Shell Activated Carbon: Adsorption Capacities for Copper(II), Zinc(II), Nickel(II) and Chromium(VI) Ions from Aqueous Solutions / Luis C. Romero, Antonio Bonomo and Elio E. Gonzo // Adsorption Science & Technology. V. 22. N3. 2004. 10 p.
23. Свергузова С.В., Сапронова Ж.А., Святченко А.В., Том Отити. Адсорбция веретенного масла нативным и термомодифицированным листовым опадом каштанов // Строительные материалы и изделия. 2018. Том 1. №1. С. 4 – 11.
24. Смоленская Л.М., Рыбина С.Ю., Рыбин В.Г., Литвин П.В. Исследование сорбции ионов никеля волокнистыми адсорбентами // Строительные материалы и изделия. 2018. Том 1. №1. С. 12 – 20.
25. Свергузова С.В., Шайхиев И.Г., Том Отити, Сапронова Ж.А. Повышение прочности и морозостойкости керамических изделий при использовании меласной барды в качестве пластифицирующей добавки // Строительные материалы и изделия. 2018. Том 1. №2. С. 19 – 29.

### References

1. Sewage treatment in megacities by modified chestnut tree waste / Zh. Saproнова, S. Sverguzova, K. Sulim, A. Svyatchenko, E. Chebotaeva // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 365 (2018). 022058 – 7 p.
2. Saproнова Zh.A., Sverguzova S.V., Fomina E.V. Nanocomposite carbon-bearing sorption material // Advances in Engineering Research. 2017. V. 133. P. 728 – 733.
3. EckhardWorch. Adsorption Technology in Water Treatment Fundamentals, Processes, and Modeling 2012 Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston. 319 r.
4. Moreno-Castilla C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials // Carbon. 2004. N42. P. 83 – 94.
5. Issledovanie kinetiki processov adsorbicii fenola othodami valyal'no-vojlchnogo proizvodstva / R.Z. Galimova, I.G. SHajhiev, G.A. Almazova i dr. // Vestnik BGTU im. V.G. SHuhova. 2016. №10. S. 179 – 184.
6. Blagadyreva A.M. Ochistka stochnyh vod ot nefteproduktov othodami saharnoj promyshlennosti: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk: 03.00.16. Tul. gos. un-t. Tula, 2009. 20 s.

7. Teoreticheskie osnovy ochistki vody / N.I. Kulikov, A.YA. Najmanov, N.P. Omel'chenko i dr. Doneck: Noulidzh, 2009. 298 s.
8. Pintor A.M.A. Use of cork byproducts as sorbents for oil and grease removal from industrial wastewaters: PhD dissertation. Department of chemical engineering, faculty of engineering, university of Porto, 2014. 158 p.
9. Sapronova ZH.A. Razrabotka kompleksnoj tekhnologii ochistki stochnyh vod neftekhimicheskikh predpriyatij na osnove aktivirovannyh othodov saharnoj promyshlennosti na primere belgorodskoj oblasti: dis. ... d-ra tekhn. nauk: 03.02.08. Ufa, 2016. 341 s.
10. Domracheva V.A. Resursosberegayushchaya tekhnologiya ochistki stochnyh vod ot nefteproduktov / V.A. Domracheva, V.V. Trusova // Vodoochistka. – 2015. – №5. – S. 51-54.
11. Maebh A.G., Clifford E., Healy M.G. The potential for the use of waste products from a variety of sectors in water treatment processes // Journal of Cleaner Production. 2016. 137. P. 788 – 802.
12. Fetisov R.O. Sorbcionnaya ochistka stochnyh vod ot SPAV othodom proizvodstva saharnoj promyshlennosti – saturacionnym osadkom: dis. ... kand.tekhn. nauk:03.02.08. Belgorod, 2015. 148 s.
13. Oil Spill Cleanup using Stearic-acid-modified Natural Cotton / N.T. Hoai, N.N. Sang, T.D. Hoang and ets. // Environ. Sci. 2016. N7. P. 2498 – 2504.
14. Sposob modifikacii nefteulavlivayushchih sorbentov na osnove natural'nyh organicheskikh materialov / M.F. Sotirov, A.V. Basov, V.V. Gorelov i dr. // Vestnik Permskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Himicheskayatekhnologiyaibiotekhnologiya. 2011. №12. S. 198 – 201.
15. Suteu D., Malutan T., Bilba D. Agricultural waste corn cob as a sorbent for removing reactive dye orange 16: equilibrium and kinetic study // Cellulose Chem. Technol. 2011. N45 (5-6). P. 413 – 420.
16. Annunciado T.R., Sydenstricker T.H.D., Amico S.C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills // Marine Pollution Bulletin. 2005. N50. P. 1340 – 1346.
17. SHajhiev I.G., Stepanova S.V., SHajhieva K.I. Issledovanie hvoi sosnovyh derev'ev v kachestve sorbcionnyh materialov dlya udaleniya nefi i masel s vodnoj poverhnosti // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta. 2017. T. 20. №3. S. 183 – 186.
18. Alekseeva A.A., Stepanova S.V. Primenenie listovogo opada dlya udaleniya plenki nefi s poverhnosti vody // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2014. №22. S. 304 – 306.
19. Alekseeva A.A. Primenenie listovogo opada v kachestve osnovy sorbcionnogo materiala pri likvidacii avarijnyh razlivov nefi s poverhnosti vody: dis. ... kand. tekhn. nauk: 03.02.08. Kazan', 2017. 159 s.
20. Spirin M.N., Sverguzova S.V. Ochistka maslosoderzhashchih stochnyh vod othodami proizvodstva sahara // Vestnik BGTU im. V.G. SHuhova. 2014. №5. S. 187 – 191.
21. Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells Kermit Wilson a, Hong Yang a, Chung W. Seoa,\* , Wayne E. Marshall Bioresource Technology 97 (2006). 2266 – 2270
22. Peanut Shell Activated Carbon: Adsorption Capacities for Copper(II), Zinc(II), Nickel(II) and Chromium(VI) Ions from Aqueous Solutions / Luis C. Romero, Antonio Bonomo and Elio E. Gonzo // Adsorption Science & Technology. V. 22. N3. 2004. 10 p.



23. Sverguzova S.V., Sapronova ZH.A., Svyatchenko A.V., Tom Otiti. Adsorbciya veretennogo masla nativnym i termomodificirovannym listovym opadom kashtanov // *Stroitel'nye materialy i izdeliya*. 2018. Tom 1. №1. S. 4 – 11.
24. Smolenskaya L.M., Rybina S.YU., Rybin V.G., Litvin P.V. Issledovanie sorbcii ionov nikelya voloknistymi adsorbentami // *Stroitel'nye materialy i izdeliya*. 2018. Tom 1. №1. S. 12 – 20.
25. Sverguzova S.V., SHajhiev I.G., Tom Otiti, Sapronova ZH.A. Povyslenie prochnosti i morozostojkosti keramicheskikh izdelij pri ispol'zovanii melassnoj bardy v kachestve plastificiruyushchej dobavki // *Stroitel'nye materialy i izdeliya*. 2018. Tom 1. №2. S. 19 – 29.

## ПЫЛЕВЫЕ ОТХОДЫ ЗАВОДОВ ЖБИ КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

*Свергузова С.В., доктор технических наук, профессор,  
Беловодский Е.А., ассистент,  
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова*

**Аннотация:** в работе представлены результаты исследования факторов, влияющих на эффективность очистки водных сред, от тяжёлых металлов пылью рукавных фильтров предприятия ООО «ЖБИ-4» г. Белгород. Представлена динамика количества образования пыли рукавных фильтров. Исследован гранулометрический и фазовый состав пыли. Дано описание процессов, протекающих при добавлении пыли к водной среде. Исследовано влияние массы пыли на рН водной среды. Установлено, что данная пыль может использоваться в качестве адсорбента для очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов. Доказана высокая эффективность очистки сточных вод пылью предприятия ООО «ЖБИ-4». Показано, что при увеличении массы добавки ПРФ до 0,5 г на 100 дм<sup>3</sup> эффективность очистки плавно повышается до 99,9% при массе ПРФ 0,5 г для  $C_{исх}=20$  мг/дм<sup>3</sup> и 95,3% для  $C_{исх}=10$  мг/дм<sup>3</sup>. Характер кривой, отражающей зависимость рН среды от массы ПРФ, подобен форме кривой, отражающей зависимость рН среды от массы ПРФ, что подчёркивает влияние рН водной среды на процесс образования осадка  $Cu(OH)_2$ . Однако в то же время следует отметить, что процесс очистки от ионов  $Cu^{2+}$  протекает и в области более низких значений рН, исключая возможность образования осадка  $Cu(OH)_2$ . Следовательно, очистка может протекать за счёт адсорбции ионов  $Cu^{2+}$  и продуктов их гидролиза  $[CuOH]^+$  на поверхности ПРФ.

**Ключевые слова:** пыль рукавных фильтров, модельные растворы, железобетонные изделия (ЖБИ), эффективность очистки

## DUST WASTE FROM CONCRETE PRODUCTS PLANTS AS AN ALTERNATIVE MATERIAL FOR WASTEWATER TREATMENT

*Sverguzova S.V., Doctor of Engineering Sciences (Advanced Doctor), Professor,  
Belovodsky E.A., Assistant Professor,  
Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov*

**Abstract:** the paper presents the results of a study of factors affecting the efficiency of water treatment from heavy metals with dust from bag filters from Belgorod, ZhBI-4. The dynamics of the amount of dust formation of bag filters is given in the paper. The granulometric and phase composition of dust is investigated. A description of the processes occurring when adding dust to the aquatic medium is presented. The effect of dust mass on the pH of the aquatic medium is studied. It was established that this dust can be used as an adsorbent for the waste water treatment from heavy metal ions. High efficiency of wastewater treatment with dust of plant "ZhBI-4" is proved. It

is shown that with an increase in the mass of the BFD additive to 0.5 g per 100 dm<sup>3</sup>, the purification efficiency smoothly rises to 99.9% with the mass of BFD 0.5 g for  $S_{orig} = 20 \text{ mg} / \text{dm}^3$  and 95.3% for  $S_{orig} = 10 \text{ mg} / \text{dm}^3$ . The nature of the curve, which reflects the dependence of the PH of the medium on the mass of BFD, is similar to the shape of the curve, which reflects the dependence of the pH of the medium on the mass of the BFD, which emphasizes the effect of the pH of the aqueous medium on the process of formation of  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  precipitate. However, at the same time, it should be noted that the process of treatment from  $\text{Cu}^{2+}$  ions also takes place in the range of lower pH values, which exclude the possibility of formation of  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  precipitate. Therefore, treatment can occur due to the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  ions and their hydrolysis products  $[\text{CuOH}]^+$  on the surface of the BFD.

**Keywords:** bag filter dust, model solutions, reinforced concrete products (RCP), treatment efficiency

Антропогенное загрязнение водных объектов повсеместно приобрело угрожающие масштабы. Вместе с производственными, сельскохозяйственными, бытовыми, ливневыми и талыми сточными водами в природные водные объекты попадают тысячи тонн разнообразных загрязняющих веществ [1-11].

Среди них – нефтепродукты, тяжёлые металлы, фенолы, поверхностно-активные вещества, жиры, масла, цианиды и многие другие экотоксиканты неорганического и органического происхождения. Попадая в природные воды эти загрязняющие вещества, нагружают природное равновесие водных экосистем, приводят к гибели их обитателей и делают воду непригодной для использования её в технических, питьевых, хозяйственно-бытовых и культурно-рекреационных целях, а также, исключая возможность её использования для рыборазведения и сельского хозяйства [12]. Исходя из этого перед сбросом сточных вод в окружающую среду, они должны в обязательном порядке подвергаться глубокой очистке.

Химические соединения, которые накапливаются в сточных водах разделяют на органические и неорганические, а также классифицируют по фазовому составу [13, 14].

Метод очистки сточных вод выбирается исходя из их типа. Основными факторами, которые являются определяющими при выборе технологии очистки выступает тип загрязняющих веществ и требования к качеству очистки.

Ионы тяжелых металлов относят к наиболее опасным загрязняющим веществам. Необходимо отметить, что даже незначительная их концентрация (5 мг/дм<sup>3</sup>) несет опаснейшую угрозу отравления живых организмов.

К наиболее эффективным методам извлечения тяжелых металлов из воды можно отнести – сорбционный и коагуляционный [15]. В качестве сорбционных и коагулирующих материалов могут применяться активированные угли. Однако в последнее время все чаще исследователи обращают свое внимание на техногенное сырье физико-механические характеристики которых дают возможность использовать его для очистки сточных вод. Одним из таких отходов относится пыль рукавных фильтров заводов железобетонных изделий (ЖБИ) [16].

На данный момент в Российской Федерации насчитывается свыше 2300 заводов по производству ЖБИ [17]. В Белгородской области имеется 9 таких заводов [18], основными видами продукции которых являются: фундаментные блоки, плиты перекрытий, плиты дорожные, железобетонные

сваи, бетонные опоры и заборы, декоративные изделия [19].

Независимо от вида выпускаемой продукции пыль образуется на всех этапах производственного процесса: при выгрузке и загрузке сырья в силосы и склады для хранения; при подаче и дозирование сырьевых компонентов бетонной смеси (заполнитель, цемент, добавки), а также при смешивание компонентов в бетоносмесителе;. Выделяющаяся производственная пыль улавливается системой аспирации и перед выбросом в атмосферу загрязнённые пылегазовые потоки проходят очистку в

рукавных фильтрах. Количество улавливаемой пыли зависит от объёма производства и вида выпускаемой продукции. К примеру, на Белгородском заводе ЖБИ-4 при объёме продукции 35 тыс. т/год масса пыли, ежегодно улавливаемой рукавными фильтрами, составляет около 3 тысяч тонн. Часть уловленной пыли возвращается в производство бетона, а далее более половины уловленной пыли складировается в отвалы как неостребованный отход производства.

Динамика образования пыли рукавных фильтров (ПРФ) за последние годы показана на рис. 1.

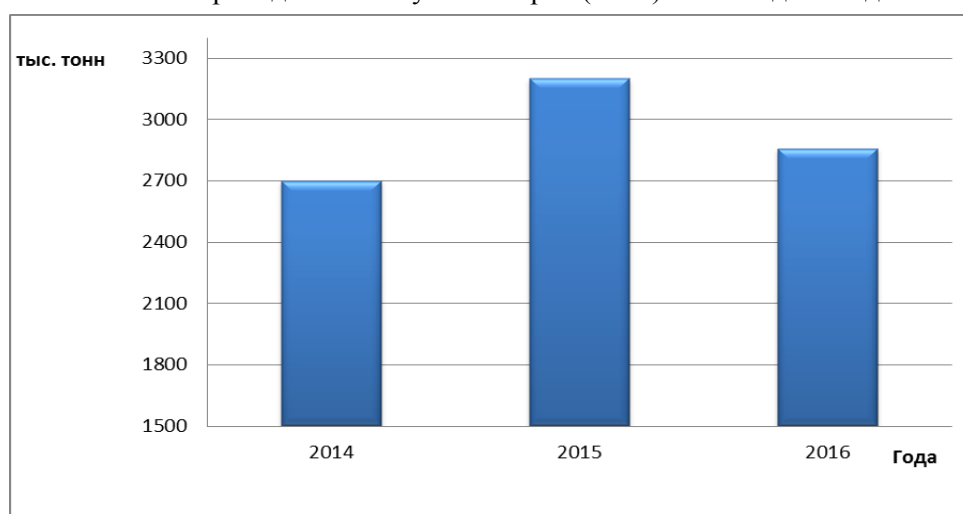


Рис. 1. Динамика образования ПРФ

Целью данной работы являлось исследование возможности применения пыли рукавных фильтров ООО «ЖБИ-4» для очистки сточных вод.

В работе исследовали ПРФ Белгородского завода ЖБИ-4, гранулометрический состав которой представлен в табл. 1.

Таблица 1

**Результаты ситового анализа пыли**

Размер ячейки, мм	1,4	1	0,63	0,315	0,14	0,1	0,08	0,05	<0.05
Остаток на сите, %	1.60	1.176	1.232	1.102	1.364	8.132	8.406	29.596	39.008

Методом рентгенофазового анализа установлено, что в состав пыли входят такие вещества как: хартрурит  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , ангидрит  $\text{Ca}(\text{SiO}_4)$ , браунмил-

лерит  $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe+3})_2\text{O}_5$ , ларнит  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , гроссит  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ , гипс  $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ , альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (рис. 2).

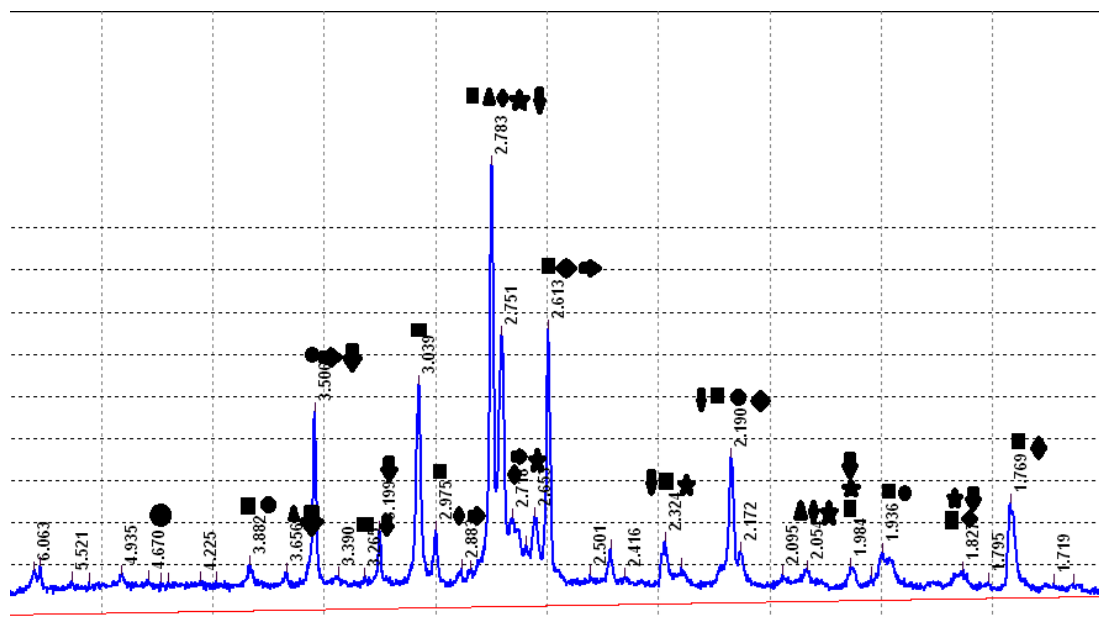


Рис. 2. Рентгенограмма ПРФ

Обозначения:

- A-  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  хатрурит, ● B-  $\text{Ca}(\text{SiO})_4$  ангидрит,
- ▲ D-  $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe}+3)_2\text{O}_5$  браунмиллерит, ◆ E-  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ларнит,
- ➡ F –  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  гроссит, ★ G-  $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  гипс, ▼ H-  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  альбит

Содержащиеся в пыли силикаты кальция при гидролизе обуславливают переход в водную среду ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , которые, в свою очередь, при взаимо-

действии с водой приводят к повышению рН среды, что подтверждается результатами исследования, отражёнными на рис. 3.

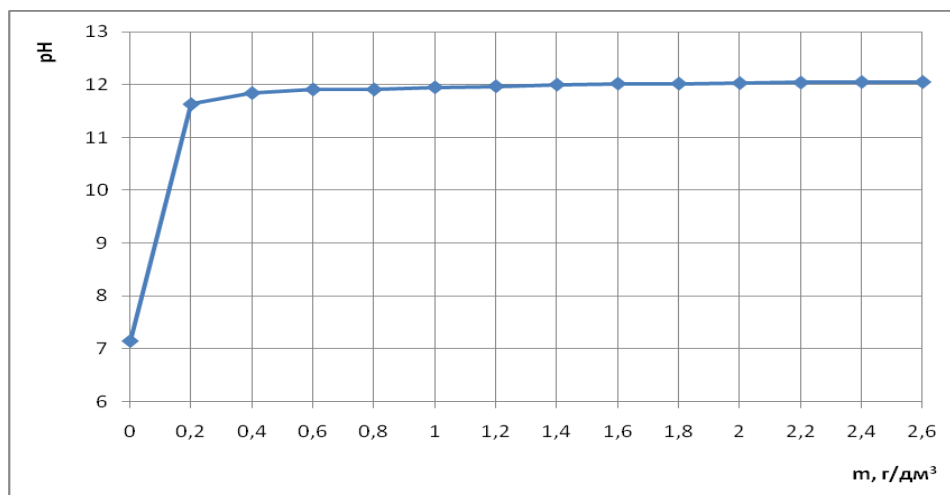


Рис. 3. Зависимость рН среды от массы добавки ПРФ

Как видно из рис. 3, уже при добавлении к дистиллированной воде навески пыли массой 0,2 г при объёме воды 100 см³ рН среды повышается до 11,7, при дальнейшем увеличении массы пыли рН не повышается.

Как известно, при определённых значениях рН происходит образование малорастворимых гидроксидов металлов (рис. 4).

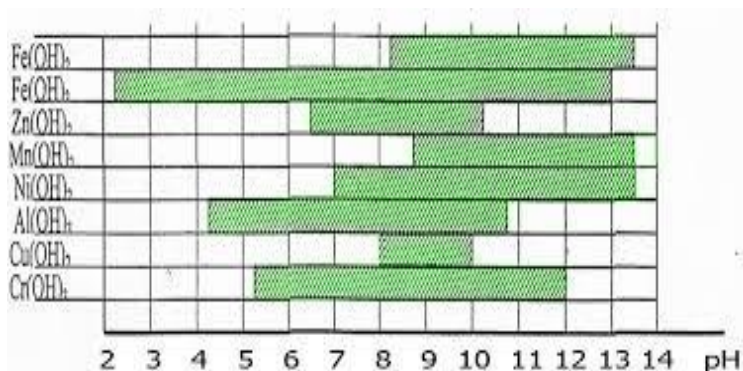


Рис. 4. Области pH существования гидроксидов некоторых металлов

Исследования возможности очистки растворов, содержащих в своём составе ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , осуществлялось на модельных растворах, которые изготавливались путем растворения в дистиллированной воде соли  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . При этом значение pH модельного раствора при концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  20 мг/дм<sup>3</sup> равно 2,9, а при концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  10 мг/дм<sup>3</sup> pH – 3,4. Очистку растворов осуществлялась в статическом режиме. К 100 дм<sup>3</sup> модельного раствора добавляли расчётные навески пыли. Смесь перемешивалась в течение 30 ми-

нут, после чего фильтровалась через бумажный фильтр и в фильтрате определяли остаточную концентрацию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  фотоколориметрическим методом при длине волны  $\lambda = 490$  нм.

Эффективность очистки рассчитывали по формуле:

$$\Theta = \frac{C_n - C_k}{C_n} * 100\%$$

где  $C_n$  – начальная концентрация в растворе, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_k$  – конечная концентрация в растворе, мг/дм<sup>3</sup>.

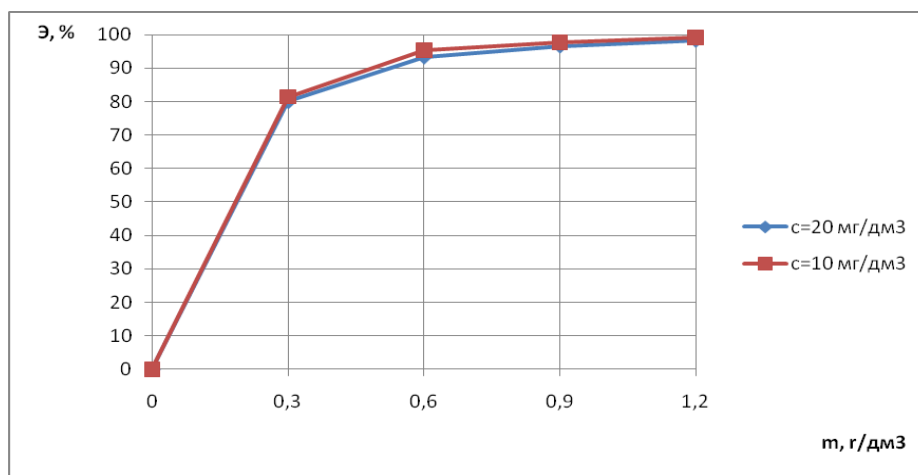


Рис. 5. Зависимость эффективности очистки от массы, добавляемой ПРФ

Из результатов экспериментов следует, что уже при добавке 0,1 г ПРФ к 100 дм<sup>3</sup> модельного раствора с исходной концентрацией ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , равной 20 мг/дм<sup>3</sup> эффективность очистки составляет 84,6 %, а для раствора с исходной концентрацией 10 мг/дм<sup>3</sup> – 68,2%.

При увеличении массы добавки ПРФ до 0,5 г на 100 дм<sup>3</sup> эффективность очистки плавно повышается до 99,9% при массе ПРФ 0,5 г для  $C_{исх}=20$  мг/дм<sup>3</sup> и 95,3% для  $C_{исх}=10$  мг/дм<sup>3</sup>. Как видно из рис. 5 и рис. 3, характер кривой, отражающей зависимость pH среды от массы ПРФ, подобен фор-

ме кривой, отражающей зависимость рН среды от массы ПРФ, что подчёркивает влияние рН водной среды на процесс образования осадка  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Однако в тоже время следует отметить, что процесс очистки от ионов  $\text{Cu}^{2+}$  протекает и в области

более низких значений рН, исключаяющих возможность образования осадка  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Следовательно, очистка может протекать за счёт адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и продуктов их гидролиза  $[\text{CuOH}]^+$  на поверхности ПРФ.

### Литература

1. Теоретические основы очистки воды / Н.И. Куликов, А.Я. Найманов, Н.П. Омельченко и др. Донецк: Ноулидж, 2009. 298 с.
2. Pintor A.M.A. Use of cork byproducts as sorbents for oil and grease removal from industrial wastewaters: PhD dissertation. Department of chemical engineering, faculty of engineering, university of Porto, 2014. 158 p.
3. Домрачева В.А., Трусова В.В. Ресурсосберегающая технология очистки сточных вод от нефтепродуктов. Водочистка. 2015. №5. С. 51 – 54.
4. Maebh A.G. Clifford E., Healy M.G. The potential for the use of waste products from a variety of sectors in water treatment processes // Journal of Cleaner Production. 2016. 137. P. 788 – 802.
5. Hoai N.T., Sang, T.D., Hoang J. Mater Oil Spill Cleanup using Stearic-acid-modified Natural Cotton // Environ. Sci. 2016. №7. P. 2498 – 2504.
6. Способ модификации нефтеулавливающих сорбентов на основе натуральных органических материалов / М.Ф. Сотиров, А.В. Басов, В.В. Горелов, В.Н. Басов // Вестник Пермского государственного технического университета. Химическая технология и биотехнология. 2011. №12. С. 198 – 201.
7. Suteu D., Malutan T., Bilba D. Agricultural waste corn cob as a sorbent for removing reactive dye orange 16: equilibrium and kinetic study // Cellulose Chem. Technol. 2011. №45 (5-6). P. 413 – 420.
8. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills / T.R. Annunciado, T.H.D. Sydenstricker, S.C. Amico // Marine Pollution Bulletin. 2005. N50. P. 1340 – 1346.
9. Шайхиев, И.Г., Степанова С.В., Шайхиева К.И. Исследование хвои сосновых деревьев в качестве сорбционных материалов для удаления нефти и масел с водной поверхности // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. №3. С. 183 – 186.
10. Алексеева А.А., Степанова С.В. Применение листового опада в качестве сорбционного материала для ликвидации аварийных нефтяных разливов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2015. №7. С. 9 – 13.
11. Использование отходов переработки кукурузы для очистки водных сред от красителя «метиленовый голубой» / С.В. Свергузова, Ж.А. Сапронова, И.Г. Шайхиев, Д.В. Сапронов // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. №5. С. 173 – 175.
12. Composite pigment-filler on the basis of sludge of heat power plant and tails of enrichment of ferriferous quartzites / S.V. Sverguzova, G.I. Tarasova, I.V. Starostina and ets. // Research Journal of Applied Sciences. V. 10 (12) (2015). Н. 827 – 831.

13. Малахатка Ю.Н., Шамшуrow А.В., Извлечение ионов цинка из растворов пылью производства строительных материалов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2012. №3. С. 183 – 186.
14. Степанова С.В., Шайхиев И.Г., Очистка модельных стоков, содержащих ионы тяжёлых металлов, шелухой пшеницы // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2014. №6. С. 183 – 186.
15. Investigation of Interaction Features of Oil Emulsions and Sorption Material Based on Beet Processing Waste / S.V. Svergzuzova, T.R. Denisova, M.N. Miftahov and ets. // International Journal of Engineering & Technology. 7 (4.7). 2018. P. 223 – 226.
16. Свергузова С.В., Сапронова Ж.А., Святченко А.В., Том Отити. Адсорбция веретенного масла нативным и термомодифицированным листовым опадом каштанов // Строительные материалы и изделия. 2018. Том 1. №1. С. 4 – 11.
17. Смоленская Л.М., Рыбина С.Ю., Рыбин В.Г., Литвин П.В. Исследование сорбции ионов никеля волокнистыми адсорбентами // Строительные материалы и изделия. 2018. Том 1. №1. С. 12 – 20.
18. Свергузова С.В., Сакалова Г.В., Мальованый М.С. Эффективность очистки сточных вод гальванического производства адсорбционным методом // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. №4. С. 153 – 156.
19. Сорбционная очистка воды от ионов  $Ni^{2+}$  природной глиной месторождения Катети (Ангола) / С.В. Свергузова, М.Ж. Гомес, А.В. Шамшуrow и др. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. №4. С. 164 – 167.
20. Свергузова С.В., Шайхиев И.Г., Том Отити, Сапронова Ж.А. Повышение прочности и морозостойкости керамических изделий при использовании меласной барды в качестве пластифицирующей добавки // Строительные материалы и изделия. 2018. Том 1. №2. С. 19 – 29.

### References

1. Teoreticheskie osnovy ochistki vody / N.I. Kulikov, A.YA. Najmanov, N.P. Omel'chenko i dr. Doneck: Noulidzh, 2009. 298 s.
2. Pintor A.M.A. Use of cork byproducts as sorbents for oil and grease removal from industrial wastewaters: PhD dissertation. Department of chemical engineering, faculty of engineering, university of Porto, 2014. 158 p.
3. Domracheva V.A., Trusova V.V. Resursosberegayushchaya tekhnologiya ochistki stochnyh vod ot nefteproduktov. Vodoochistka. 2015. №5. S. 51 – 54.
4. Maebh A.G. Clifford E., Healy M.G. The potential for the use of waste products from a variety of sectors in water treatment processes // Journal of Cleaner Production. 2016. 137. P. 788 – 802.
5. Hoai N.T., Sang, T.D., Hoang J. Mater Oil Spill Cleanup using Stearic-acid-modified Natural Cotton // Environ. Sci. 2016. №7. P. 2498 – 2504.
6. Sposob modifikacii nefteulavlivayushchih sorbentov na osnove natural'nyh organicheskikh materialov / M.F. Sotirov, A.V. Basov, V.V. Gorelov, Basov V.N. // Vestnik Permskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Himicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya. 2011. №12. S. 198 – 201.



7. Suteu D., Malutan T., Bilba D. Agricultural waste corn cob as a sorbent for removing reactive dye orange 16: equilibrium and kinetic study // *Cellulose Chem. Technol.* 2011. №45 (5-6). P. 413 – 420.
8. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills / T.R. Annunciado, T.H.D. Sydenstricker, S.C. Amico // *Marine Pollution Bulletin.* 2005. N50. P. 1340 – 1346.
9. SHajhiev, I.G., Stepanova S.V., SHajhieva K.I. Issledovanie hvoi sosnovykh derev'ev v kachestve sorbcionnykh materialov dlya udaleniya nefi i masel s vodnoj poverhnosti // *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta.* 2017. T. 20. №3. S. 183 – 186.
10. Alekseeva A.A., Stepanova S.V. Primenenie listovogo opada v kachestve sorbcionnogo materiala dlya likvidacii avariynykh neftyanykh razlivov // *Zashchita okruzhayushchej sredy v neftegazovom komplekse.* 2015. №7. S. 9 – 13.
11. Ispol'zovanie othodov pererabotki kukuruzy dlya ochistki vodnykh sred ot krasitelya «metilennyj goluboj» / S.V. Sverguzova, ZH.A. Sapronova, I.G. SHajhiev, D.V. Sapronov // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta.* 2014. T. 17. №5. S. 173 – 175.
12. Composite pigment-filler on the basis of sludge of heat power plant and tails of enrichment of ferriferous quartzites / S.V. Sverguzova, G.I. Tarasova, I.V. Starostina and ets. // *Research Journal of Applied Sciences.* V. 10 (12) (2015). H. 827 – 831.
13. Malahatka YU.N., SHamshurov A.V., Izvlechenie ionov cinka iz rastvorov pyl'yu proizvodstva stroitel'nykh materialov // *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. SHuhova.* 2012. №3. S. 183 – 186.
14. Stepanova S.V., SHajhiev I.G., Ochistka model'nykh stokov, sodержashchih iony tyazhyolykh metallov, sheluhoy pshenicy // *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. SHuhova.* 2014. №6. S. 183 – 186.
15. Investigation of Interaction Features of Oil Emulsions and Sorption Material Based on Beet Processing Waste / S.V. Sverguzova, T.R. Denisova, M.N. Miftahov and ets. // *International Journal of Engineering & Technology.* 7 (4.7). 2018. P. 223 – 226.
16. Sverguzova S.V., Sapronova ZH.A., Svyatchenko A.V., Tom Otiti. Adsorbciya veretennogo masla nativnym i termomodificirovannym listovym opadom kashtanov // *Stroitel'nye materialy i izdeliya.* 2018. Tom 1. №1. S. 4 – 11.
17. Smolenskaya L.M., Rybina S.YU., Rybin V.G., Litvin P.V. Issledovanie sorbcii ionov nikelya voloknistymi adsorbentami // *Stroitel'nye materialy i izdeliya.* 2018. Tom 1. №1. S. 12 – 20.
18. Sverguzova S.V., Sakalova G.V., Mal'ovanyj M.S. EHffektivnost' ochistki stochnykh vod gal'vanicheskogo proizvodstva adsorbciionnym metodom // *Vestnik BGTU im. V.G. SHuhova.* 2014. №4. S. 153 – 156.
19. Sorbcionnaya ochistka vody ot ionov Ni<sup>2+</sup> prirodnoj glinoj mestorozhdeniya Kateti (Angola) / S.V. Sverguzova, M.ZH. Gomes, A.V. SHamshurov i dr. // *Vestnik BGTU im. V.G. SHuhova.* 2014. №4. S. 164 – 167.
20. Sverguzova S.V., SHajhiev I.G., Tom Otiti, Sapronova ZH.A. Povyshenie prochnosti i morozostojkosti keramicheskikh izdelij pri ispol'zovanii melassnoj bardy v kachestve plastificiruyushchej dobavki // *Stroitel'nye materialy i izdeliya.* 2018. Tom 1. №2. S. 19 – 29.