ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБАЗОВАНИЯ
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(НИУ «БелГУ»)

На правах рукописи

ФАМ ТХАНЬ МИНЬ

РАЗРАБОТКА СОРБЕНТОВ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

02.00.11 – Коллоидная химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Лебедева Ольга Евгеньевна

Белгород – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....5

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....11

1.1 Нетрадиционное сырье для получения сорбентов очистки сточных вод 11

1.2 Магнитные свойства и получение оксида железа 22

1.3 Магнитные гибридные органо – неорганические композиционные материалы на основе отходов кофе и частиц оксида железа 27

1.4 Метод магнитной сепарации для отделения сорбентов от водных растворов 31

Выводы по главе 1.....35

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 36

2.1 Объекты исследования и реагенты.....36

2.2 Методы исследования.....37

2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....37

2.2.2 Рентгенофазовый анализ (РФА) 38

2.2.3 ИК- спектроскопический метод 38

2.2.4 Определение удельной поверхности сорбентов методом адсорбции моноэтилового эфира этиленгликоля.....39

2.2.5 Определение площади удельной поверхности по БЭТ 39

2.2.6 Определение элементного состава сорбентов 40

2.2.7 Определение намагниченности насыщения.....40

2.2.8 Определение насыпной плотности.....40

2.2.9 Определение содержания влаги 41

2.2.10 Определение величины дзета-потенциала 42
2.2.11 Методы седиментационного анализа дисперсных систем 42
2.2.12 Определение гранулометрического состава сорбентов 42
2.2.13 Определение значения точки нулевого заряда.....42
2.2.14 Определение адсорбционной активности по йоду 43
2.2.15 Определение сорбционной способности сорбента по отношению к органическим красителям 44
2.2.16 Определение сорбционной способности сорбента по отношению к дубильной кислоте.....45
2.2.17 Определение сорбционной способности сорбента по отношению к катионам Pb^{2+} 46
2.2.18 Исследование кинетики сорбции 47
2.2.19 Исследование равновесия сорбции 48
2.2.20 Определение термодинамических параметров сорбции.....50
2.2.21 Исследование десорбции и регенерации сорбентов.....50
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 51
3.1 Синтез и исследование оксида железа Fe_3O_4 51
3.1.1 Методики получения высокодисперсного оксида железа Fe_3O_4.....51
3.1.2 Исследование свойства порошка оксида железа Fe_3O_4 53
3.2 Получение магнитных гибридных органо-неорганических композиционных материалов на основе отходов кофе, модифицированных щелочью, и частиц оксида железа 55
3.2.1 Получение магнитных гибридных органо-неорганических композиционных материалов 55

3.2.2 Определение оптимальных параметров синтеза композиционных сорбентов57

3.2.3 Общая характеристика гибридных органо-неорганических материалов 63

3.2.4 Коллоидно - химические свойства магнитных композитов 68

3.3 Результаты определения сорбционной способности магнитного композиционного сорбента по отношению к органическим красителям 73

3.4 Результаты определения сорбционной способности магнитных композиционных сорбентов по отношению к дубильной кислоте 80

3.5 Результаты определения сорбционной способности магнитного композиционного сорбента по отношению к ионам свинца Pb^{2+} 83

3.6 Термодинамические параметры сорбции магнитными композитами.....85

3.7 Регенерация и утилизация магнитных сорбционных сорбентов 87

3.8 Опытно-промышленные испытания и перспективы внедрения разработанных сорбентов.....89

3.8.1 Опытно-промышленные испытания магнитного композиционного сорбента89

3.8.2 Построение модели водоочистки с использованием магнитных сорбентов ...90

3.8.3 Технико - экономические показатели производства магнитного композиционного сорбента 92

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 95

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....97

ПРИЛОЖЕНИЕ 117

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. В настоящее время проблемы рационального использования природных ресурсов становятся все более актуальными. Сорбция считается простым, эффективным и надежным методом, который применяется для очистки промышленных и бытовых стоков, водоподготовки в промышленности, улучшения качества питьевой воды. В зависимости от решаемой задачи и природы удаляемых из воды веществ используются различные сорбенты, ассортимент которых в настоящее время насчитывает сотни наименований. В последнее десятилетия появилась и развивается идея использования так называемых «сорбентов нулевой стоимости», которые сами являются отходами каких-либо процессов. Применение для очистки воды сорбентов, полученных из отходов, позволяет снизить затраты и превращает отходы в ценное сырье для получения полезных материалов.

Особенно привлекательным является изготовление сорбентов из возобновляемого растительного сырья. Исследований, посвященных разработке новых сорбентов из шелухи и стеблей подсолнечника, кукурузных початков, рисовой шелухи и других отходов сельского хозяйства, выполнено достаточно много [1-2]. Перспективным сырьем для приготовления сорбентов считают отходы молотого кофе (кофейную гущу). Этот напиток широко распространен во всем мире, и вопросы утилизации кофейной гущи представляют практический интерес. В странах Юго-Восточной Азии, например, во Вьетнаме ресурсный потенциал этого сырья весьма велик.

Преимущества сорбционной очистки воды хорошо известны. Особенно привлекательным является изготовление сорбентов из возобновляемого растительного сырья. Магнитные частицы уже применяются в различных областях, в том числе – в технологиях охраны окружающей среды [3-4]. Магнитные композиционные материалы, в принципе, могут успешно использоваться для очистки воды [5-6]. Однако большинство коммерческих магнитных частиц довольно дороги,

и их применение в крупномасштабных процессах экономически неэффективно, поэтому композиция из магнитных частиц и сорбентов низкой стоимости, как иногда называют сорбенты растительного происхождения, представляет значительный интерес.

Степень разработанности темы. Отделение от очищаемого раствора и регенерация растительных сорбентов до сих пор представляет проблему, которая сдерживает широкое применение этих сорбционных материалов. Магнитная сепарация является перспективным методом для отделения порошкообразных адсорбентов от раствора с помощью внешнего магнитного поля. Следовательно, придание материалам из растительного сырья новой функции способно многократно увеличить их потенциал. В основу настоящей работы положена гипотеза о том, что отходы кофе могут служить сырьем для получения гибридных органо-неорганических материалов, сорбционная способность которых обеспечивается растительным компонентом, а дополнительные магнитные свойства создаются путем диспергирования в растительной матрице наночастиц оксида железа.

Имеется несколько публикаций в зарубежных журналах, посвященных разработке магнитных композиционных сорбентов из отходов молотого кофе. Во всех публикациях отходы кофе применялись без дополнительной обработки. Известно, однако, что обработка щелочью существенно повышает сорбционную способность отходов кофе.

Цель и задачи работы. Разработка новых магнитных гибридных органо-неорганических композиционных материалов на основе растительных отходов для применения в технологиях сорбционной очистки сточных вод от загрязнителей различной природы.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

1. Разработать способ получения магнитных композиционных сорбентов, представляющих собой дисперсные системы – частицы оксида железа, распределенные в органической матрице.
2. Определить коллоидно-химические свойства полученных композитов и их составных частей.
3. Определить эффективность очистки модельных водных растворов, содержащих ионы тяжелых металлов, органические красители, органические вещества ароматического ряда.
4. Оценить возможность регенерации использованных магнитных композиционных сорбентов.
5. Провести испытания опытно-промышленной партии магнитного композиционного сорбента в очистке промышленных сточных вод.

Научная новизна работы.

Разработан способ получения нового гибридного органо-неорганического композитного материала, в структуре которого частицы оксида железа диспергированы в аморфной пористой органической матрице. Установлены оптимальные параметры синтеза указанного материала, сочетающего высокую сорбционную способность и магнитные свойства. Предложен механизм формирования композита.

Изучена кинетические и термодинамические параметры адсорбции органических красителей (метиленовый голубой, бриллиантовый зелёный, конго красный), органических веществ ароматического ряда (дубильная кислота) и ионов тяжелых металлов Pb^{2+} магнитными композиционными сорбентами.

Определены равновесные характеристики адсорбции вышеуказанных веществ, получены изотермы адсорбции.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложен оригинальный состав гибридного органо-неорганического материала, способного осуществлять сорбцию положительных, отрицательных и нейтральных сорбатов путем регулирования дзета-потенциала поверхности за счет варьирования pH раствора. Детально охарактеризованы свойства нового гибридного материала.

Возобновляемым источником сырья для получения магнитного композиционного сорбента служат растительные отходы, что позволяет отнести материал в категорию сорбентов низкой стоимости. Сорбент легко отделяется от раствора путем магнитной сепарации, пригоден для поглощения органических и неорганических загрязнителей и способен к регенерации. Возможность практического применения сорбента для очистки промышленных стоков подтверждена опытно-промышленными испытаниями.

Методология и методы исследования. В работе использован комплекс современных физико-химических методов исследования: рентгенофазовый анализ, энергодисперсионный анализ, сканирующую электронную микроскопию, определение дзета-потенциала методом электрофореза, инфракрасную спектроскопию, вибромагнетометрию, лазерный анализ размера частиц, спектрофотометрический метод, седиментационный анализ и методы статистической обработки информации.

Положения, выносимые на защиту:

Способ получения нового гибридного органо-неорганического композитного материала, обладающего магнитными свойствами;

Оптимальные параметры синтеза, позволяющие получить эффективный сорбент, пригодный для отделения от раствора путем магнитной сепарации;

Экспериментальные данные о составе, структуре, морфологии и механизме формирования магнитного композитного материала;

Экспериментальные данные об эффективности очистки модельных водных растворов магнитным композиционным сорбентом от органических красителей (метиленовый голубой, бриллиантовый зелёный, конго красный), органических веществ ароматического ряда (дубильная кислота) и ионов тяжелых металлов Pb^{2+};

Кинетические и термодинамические характеристики процессов сорбции указанных веществ магнитным композиционным сорбентом;

Экспериментальные данные о способности сорбента к регенерации;

Результаты опытно-промышленных испытаний предлагаемого сорбента в очистке промышленных стоков.

Достоверность полученных результатов основывается на использовании современного научного оборудования, грамотной интерпретации данных. Полученные результаты не противоречат современным научным представлениям и основным теориям, а также опубликованным данным ведущих исследователей.

Внедрение результатов исследований. Результаты исследований, выполненных в диссертационной работе, внедрены в учебный процесс в виде лабораторной работы «Способ получения композиционного сорбента с магнитными свойствами» по дисциплине «Коллоидная химия» для студентов, обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 Химия.

Апробация результатов работы. Результаты работы были представлены и обсуждены на Международной научно-технической конференции «Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды» (Белгород, 2015); на Всероссийской научно-практической конференции «Физическая и коллоидная химия – основа новых технологий и современных методов анализа в химической и пищевой отраслях промышленности» (Воронеж, 2016); I Молодёжной научно-практической

конференции с международным участием «Естественнонаучные, инженерные и экономические исследования в технике, промышленности, медицине и сельском хозяйстве» (Белгород, 2017); The 7th International IUPAC Conference on Green Chemistry (Moscow, 2017); Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии-2018» (Курск, 2018). Испытания опытно-промышленной партии магнитного композиционного сорбента на основе отходов кофе были проведены в в Институте химии и окружающей среды Вьетнамской академии наук и технологий (MICER, Вьетнам) и Центре общественных услуг (Промышленный район Хоа Хиеп, Вьетнам).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 13 научных работах, в том числе – в 4 статьях в изданиях из перечня ВАК РФ, 2 – в журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, 6 публикациях в сборниках трудов всероссийских и международных конференций. Получен 1 патент РФ.

Личный вклад автора заключается в изучении и анализе литературных источников, разработке и подборе оптимальных условий проведения эксперимента, проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов. Общее планирование работы, обработка и обсуждение результатов выполнены под руководством д.х.н., профессора Лебедевой О.Е.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы из 178 наименований и 4 приложений. Работа изложена на 125 страницах машинописного текста, включающего 22 таблицы, 35 рисунков.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Нетрадиционное сырье для получения сорбентов очистки сточных вод

1.1.1 Сорбенты на основе растительных отходов

Сельское хозяйство является наиболее значимой отраслью экономики Вьетнама. Дальнейшее развитие и увеличение объёмов сельскохозяйственного производства приводит к увеличению переработки отходов растительного сырья (кофейная шелуха, подсолнечная лузга, кукурузные кочерыжки, шелуха овса и гречихи и др.) [7]. Каждый регион, в зависимости от климатических условий и особенностей производства, имеет крупные запасы тех или иных растительных отходов, которые в большинстве случаев сжигаются. Это оказывает пагубное влияние на состояние окружающей среды. Использование данных видов сырья позволяет получать не только эффективные сорбенты широкого ряда загрязнителей, но и одновременно решать проблемы охраны окружающей среды и рационального природопользования. Во Вьетнаме сбор и классификация этих растительных отходов пока не производится.

В настоящее время, с развитием технологий такие отходы в мире начали применять для производства удобрений, корма сельскохозяйственных животных, получения энергии и особенно сорбентов для очистки сточных вод [7-8].

Целлюлоза является главной составной частью древесины и растительных отходов сельского хозяйства. Вместе с тем, растительные отходы содержат полисахариды, лигнин, гемицеллюлозу и пектиновые вещества. Эти основные компоненты в сочетании с целесообразными методами модифицирования могут стать основой для создания сорбентов для удаления загрязнителей из окружающей среды [7].

В качестве сырья для производства сорбентов растительного происхождения используются: лузга гречихи и подсолнечника, шелуха овса и риса, скорлупа грецкого ореха, кукурузные початки (отходы), отходы переработки трав, опавшая листва, солома, камышовая сечка, соцветия тростника [9]. Растительные отходы обладают уникальной пористой структурой. Благодаря специальной обработке из них можно получать высокосорбционные материалы с заданными свойствами. Полученные сорбенты могут иметь большую область применения, например, для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и органических красителей.

В 2013 году авторы [10] изучили способ получения высокоэффективных пористых сорбентов из отходов растительного сырья (древесные опилки, лузга семечек подсолнечника, шелуха кукурузы, листья клёна). Исследована структура и эффективность сорбции образцов, полученных при обработке при различных температурах. Изучена сорбционная емкость данных материалов по отношению к ионам меди и никеля.

Опилки – эти недорогие материалы, которые могут примениться в качестве сорбентов из-за их физико-химических характеристик и сорбционных свойств. Опилки содержат различные органические вещества (лигнин, целлюлоза и гемицеллюлоза) с полифенольными группами, которые могут быть использованы для образования связей с красителями. В работе [11] Alka Shukla с соавторами была рассмотрена возможность использования опилок для удалении загрязнителей из водных растворов. В публикации [12] Saima Q. и соавторы показали, что опилки являются многообещающим адсорбционным материалом для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод.

Известны работы, в которых изучали отходы чая как новый сорбент для удаления токсинов из сточных вод. Согласно химическому анализу, листья чая состоят из целлюлозы (37%), гемицеллюлозы и лигнина (14%) и полифенолов (25%). Эти компоненты составляют почти 80% нерастворимой части отработанных чайных

листьев. Присутствие гидроксильных и фенольных групп обеспечивает активные адсорбционные центры для поглощения ионов тяжелых металлов из сточных вод [13].

В 2018 году авторы [14] использовали сорбент на основе семян финиковой пальмы для исследования кинетики адсорбции метиленового голубого из водных растворов. Авторы цитировали нашу статью [15] про адсорбционные свойства магнитного композита из отходов кофе как представителя так называемых «сорбентов низкой стоимость» для очистки сточных вод.

Анализ литературных данных показал, что процесс сорбции ионов тяжелых металлов и органических красителей довольно подробно изучен и на некоторых других растительных отходах. Примеры данных исследований представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Адсорбционная способность ионов тяжелых металлов сорбентами на основе растительных отходов

Сорбент	Ион металла	Адсорбционная способность, ммоль/г	Литературный источник
Отходы чая	Cu^{2+}	1,42	[13]
Опилки	Co^{2+}; Cd^{2+}; Pb^{2+}	1,06; 0,27; 0,23	[16]
Стручки гороха	Cd^{2+}	1,06	[17]
Жмых сахарного тростника	Cd^{2+}; Zn^{2+}	0,053; 0,051	[18]
Скорлупа грецкого ореха	Pb^{2+}	0,038	[19]
Кора черного дуба	Cd^{2+}; Hg^{2+}	0,23; 1,99	[20]
Кора красного дерева	Cu^{2+}	0,29	[21]
Листья сенны	Cr^{6+}	4,81	[22]
Рисовая шелуха	Zn^{2+}; Ni^{2+}	0,46; 0,15	[23]

Таблица 2 - Адсорбционная способность органических красителей сорбентами на основе растительных отходов

Сорбент	Краситель	Адсорбционная способность, ммоль/г	Литературный источник
Отходы чая	Бриллиантовый зеленый	0,06	[24]
Опилки	Метиленовый голубой	0,24	[25]
Жмых сахарного тростника	Конго красный	0,01	[26]
Скорлупа грецкого ореха	Кислота красная 97	0,1	[27]
Кора красного дерева	Метиленовый голубой	0,16	[28]
Подсолнечные стебли	Метиленовый голубой	0,64	[29]
Кукурузы початков	Реактивный оранжевый 16	0,04	[30]
Рисовая шелуха	Прямой красный 23	0,01	[31]
Отходы кофе	Метиленовый голубой	0,16	[32]

Использование сорбентов низкой стоимости из растительного сырья является многообещающей и перспективной технологией для очистки сточных вод. Производство таких сорбентов - это новый шаг для перехода к «зеленой» экономике.

1.1.2 Сорбенты на основе отходов кофе

Напиток кофе широко распространен во всем мире. Вьетнам занимает второе место по производству и экспорту кофе после Бразилии, поставляя на внешние рынки более 18% от всего мирового производства, и эта цифра растет. Производство кофе во Вьетнаме, на 2018 год, составляет приблизительно 1,8 млн. тонн в год. Это приводит к получению большого количества отходов кофе, которые подвергаются захоронению. Также известно, что одним из способов утилизации данных отходов является сжигание с целью получения энергии, что приводит к чрезмерным выбросам

летучих органических веществ и оказывает пагубное воздействие на окружающую среду [33].

В настоящее время многие исследователи привлекают внимание к вторичному использованию отходов кофе в биоэнергетике, пищевой промышленности и сельском хозяйстве.

Исследования химического состава отходов кофе показали высокое содержание целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина и др. (Таблица 3). Это дает возможность использовать данные отходы для получения биотоплива, компоста, корма для животных, биосорбентов [34]. Интересно, что отходы кофе имеют в своем составе высокое количество органических веществ, которые содержат гидроксильные, карбоксильные и карбонильные функциональные группы. Потенциально такие материалы могут применяться для получения сорбентов для поглощения загрязнителей из водных растворов, что является перспективным направлением исследований в процессе очистки сточных вод [35].

Таблица 3 - Состав отходов кофе (масс. %) [36].

Компонент	Содержание, масс. %
Углевод - Целлюлоза - Гемицеллюлоза	45,3 8,6 36,7
Лигнин	25-33
Белок	6,7-13,6
Липиды	10-20
Полифенолы	2,5
Кофеин	0,02
Зола	1,6
Минеральная составляющая	0,82 – 3,52
Вещество органическое	90,5
Азот	2,3
Отношение C/N	22/1

Как уже отмечалось, в последние годы растет количество научно-исследовательских работ, посвященных разработке новых сорбентов из

растительного нетрадиционного сырья, в том числе – отходов кофе. В самом простом варианте отходы молотого кофе предлагают использовать в качестве сорбента без дополнительной обработки для поглощения ионов тяжелых металлов из водных растворов.

Авторами [37] представлены результаты исследования адсорбции ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} из водных растворов сорбентом из кофейной гущи. Кофейную гущу промывали водой и сушили при температуре 100°С. Далее кофейную гущу измельчали и просеивали через сито 200 мкм. Результаты показали, что при концентрации металлов 0,5 мг/л эффективность сорбции для Cu^{2+} составляет 85,9% и 87,2% для Pb^{2+}. Увеличение концентрации ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} в растворе снижает эффективность сорбции адсорбента для Cu^{2+} до 71,76% и до 86,76% для Pb^{2+}.

В работе [38] исследованы сорбенты на основе кофейной гущи для удаления Cd^{2+} из сточных вод. Кофейная гуща была извлечена из кофеварки и промывали водой. Затем материал сушили в конвекционной печи при температуре 105°С в течение 24 часов. Эксперименты были произведены для определения оптимальных условий адсорбции (начальная концентрация, соотношение массы, время контакта и температура). Результаты показали, что максимальная адсорбционная емкость кофейной гущи составляет 5,46 мг/г, и обе модели Ленгмюра и Фрейндлиха адекватно описывают равновесные адсорбционные данные.

Имеется несколько работ, посвященных разработке сорбентов из отходов кофе без дополнительной обработки для очистки от красителей.

В 2008 авторами [39] была проведена оценка необработанной кофейной шелухи для адсорбции метиленового голубого из водных растворов. Кофейную шелуху промывали водой для удаления водорастворимых загрязнителей и сушили при температуре 105°С в течение 5 часов в конвекционной печи. Экспериментальные данные сорбционного равновесия были проанализированы в рамках моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Кинетику адсорбции описывали с помощью модели псевдо - первого и второго порядка. Установлено, что модель псевдо - второго

порядка лучше описывает адсорбцию метиленового голубого на кофейной шелухе. Термодинамические параметры показали эндотермический характер адсорбции.

В 2009 Franca. A.S. и соавторы [40] исследовали кинетику равновесной адсорбции метиленового голубого отходами кофе. Образцы были получены путем промывания дистиллированной водой для удаления водорастворимых загрязнителей и дальнейшим высушиванием при температуре 105°C в течение 5 часов. Результаты показали, что процесс адсорбции сопровождается как хемосорбцией, так и диффузией. Установлено, что кофейная гуща является эффективным адсорбентом для удаления катионных красителей из сточных вод.

Также имеется ряд научно-исследовательских работ корейских и греческих ученых, посвященных изучению отходов кофе в качестве сорбента для адсорбции красителей. Авторы [41] использовали кофейную гущу для удаления кислотного красителя из водного раствора. Кофейную гущу получали после заваривания молотого кофе и промывания дистиллированной водой, затем сушили при температуре 100^{o}C в течение 10 часов. Результаты исследований показали максимальную адсорбционную способность 27,8 мг/г. В работах [42-43] изучали кофейную гущу как сорбент для очистки промышленных текстильных сточных вод. Кинетические кривые адсорбции были описаны с использованием моделей псевдо - первого и псевдо - второго порядка. Установлено, что максимальная адсорбционная емкость по отношению к красителям при 25°C составляла 241 мг/г (pH = 2) и 179 мг/г (pH = 10).

В последние годы тайландские авторы [44] исследовали использование кофейной гущи для удаления метиленового голубого из водного раствора. Кофейную гущу промывали дистиллированной водой для удаления окраски и сушили при температуре 60^{o}C в течение 24 часов в сушильном шкафу. Затем измельчали и просеивали через сито с отверстиями размером менее 595 мкм. Эксперименты проводились в различных условиях, включая время контакта, pH раствора и массу сорбента. Результаты показали, что кофейная гуща содержала активные

гидроксильные, карбоксильные и карбонильные группы. Эти группы могут быть потенциальными адсорбционными центрами. Установлено, что изотерма адсорбции метиленового голубого на отходах кофе хорошо согласуется с моделью Ленгмюра, и максимальная адсорбционная способность сорбента равна 4,68 мг/г.

Анализ литературы показал, что модифицирование повышает адсорбционную способность отходов кофе. В ряде публикаций данные отходы подвергают обезжириванию путем обработки растворами формальдегида, лимонной кислоты, гидроксида натрия или пероксида водорода. Обработка кофейных отходов способствует увеличению пористости, площади удельной поверхности, что повышает эффективность адсорбции ионов тяжелых металлов или органических веществ.

Для получения сорбентов можно использовать отходы кофе, образующиеся при обработке формальдегидом. В публикации [45] изучали удаление Cu^{2+} из водных растворов сорбентом на основе модифицированных раствором формальдегида отходов кофе. Кофейная гуща была получена после заваривания молотого кофе и промывания дистиллированной водой для удаления водорастворимых загрязнителей и последующим высушиванием при температуре 105°C в течение 5 часов. Затем образцы сорбента обрабатывали 2% раствором формальдегида, чтобы уменьшить органическое выщелачивание, измельчали и просеивали через сито с отверстиями 475 – 525 мкм. Результаты показали, что максимальная сорбционная емкость составила 70 мг/г при времени установления равновесия 120 минут и pH 5.

Автором [46] исследована возможность применения коммерческих отходов молотого кофе, модифицированных раствором формальдегида для адсорбции ионов тяжелых металлов Cu^{2+} и Cr^{6+} из водных растворов. Кинетические кривые адсорбции проанализированы с помощью уравнения псевдо – первого, второго и третьего порядка. Изучали влияние pH и скорости перемешивания на адсорбцию и десорбцию. В результате показали, что максимальная адсорбционная способность отходов кофе достигает 70 мг/г для Cu^{2+} и 45 мг/г для Cr^{6+}. В работе [47] исследована обработка кофейной шелухи раствором формальдегида 2% для поглощения ионов Cu^{2+}, Cd^{2+},

Zn^{2+} и Cr^{6+} из водных растворов. Исследование процесса сорбции проводилось в зависимости от начальной концентрации ионов металлов, времени контакта, массы сорбента и значения pH. Установлено, что кинетика сорбции может быть описана моделью псевдо - второго порядка, и эффективность сорбции для Cu^{2+} 89 - 98%, Cd^{2+} 65 - 85%, Zn^{2+} 48 - 79% и Cr^{6+} 79 - 86%.

Авторами [48] исследованы отходы кофе, модифицированные раствором лимонной кислоты, для адсорбции ионов Pb^{2+}и Cu^{2+} из водных растворов. Отходы кофе были собраны после заваривания молотого кофе. Затем их промывали дистиллированной водой до исчезновения окраски кофе, сушили при температуре 60°C в течение 10 часов. Потом обрабатывали раствором 0,6M лимонной кислоты. Результаты свидетельствуют, что обработка кофейной гущи раствором лимонной кислоты увеличивает максимальную сорбционную емкость по отношению к ионам Pb^{2+} от 0,24 до 0,77 ммоль/г и Cu^{2+} от 0,19 до 1,53 ммоль/г.

В работах [49–51] получали сорбенты на основе отходов кофе методом модифицирования щелочью для адсорбции ионов тяжелых металлов из сточных вод.

Авторы [49] исследовали сорбцию ионов Cu^{2+} из водных растворов. Необработанные кофейные отходы помещали в раствор 0,1M NaOH при температуре 40°C и перемешивали в течение 3 часов со скоростью 100 об/мин. Затем промывали дистиллированной водой до pH 6 и сушили при температуре 70°C в течение 24 часов. Кинетику сорбции изучала при различных концентрациях сорбата (0,1 – 1,0 мМ) и скорости перемешивания (100 – 400 об/мин). Результаты показали, что кинетические кривые хорошо описывается моделью псевдо – второго порядка. Сорбционная емкость составила 214 ммоль/г. Авторы [50] показали, что при исследовании сорбции ионов Hg^{2+} на сорбенте из отходов кофе, модифицированных раствором 0,5M NaOH, эффективность адсорбции составляла 99,9% при pH 3 и 99% при pH 11. В работе [51] использовались отходы кофе, обработанные раствором гидроксида натрия, для сорбции ионов тяжелых металлов Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} из водных растворов. Исходные образцы кофе обрабатывали раствором 0,01M NaOH при температуре 60°C

в течение 10 – 30 мин. Потом суспендировали в растворе 0,01М HNO_3 и промывали дистиллированной водой до pH 6. Затем сушили при температуре 100°С в течение 2 часов и просеивали через сито с отверстиями размером 1 мм. Результаты показали, что максимальная сорбционная емкость составила по отношению к Cu^{2+}- 0,0306, Zn^{2+}- 0,0575, Cd^{2+}- 0,1032 и Pb^{2+}- 0,2388 ммоль/г. Десорбцию осуществляли раствором 0,1М HCl для последующего повторного использования сорбентов.

Известны работы, в которых модифицированные щелочью отходов кофе применяли в качестве материалов для сорбции красителей. Например, в работе [52] показана возможность удаления красителя бриллиантового зеленого из водных растворов. Для приготовления сорбента навеску отработанного кофе растворяли в растворе 20 мл NaOH различной концентрации (0,01 - 5М) в течение 1 – 720 мин при температуре 25°С со скоростью перемещения 200 об/мин. Затем промывали дистиллированной водой и сушили, измельчали, просеивали через сито с отверстиями размером 4 – 8 мм. Установлено, что сорбционная емкость полученного сорбента составляет 55,3 мг/г при температуре 25°С, pH 6,0 в течение 24 ч.

В публикации [53] показано, что обработка отходов кофе гидроксидом натрия приводит к увеличению адсорбционной емкости по отношению к нитробензолу. Установлено, что эффективность сорбции нитробензола (25 мг/л) на отходах кофе, необработанных и обработанных NaOH, равняется 91,8% и 98,2% соответственно. Значение максимальной сорбционной способности составляло 117,2 мг/г для отходов кофе необработанных и 169,4 мг/г для обработанных раствором NaOH. В результате этого исследования было обнаружено, что обработка раствором NaOH способствует повышению адсорбционной способности по отношению к нитробензолу.

Другие способы модифицирования встречаются достаточно редко. Интересен опыт авторов [54], которые подвергали отходы кофе обработке пероксидом водорода; следует, однако, отметить, что задачей данного исследования было получение пищевых волокон, пригодных для пищевого применения.

Известны работы, в которых отходы кофе были использованы для производства активированного угля (АУ) путем карбонизации. Данные материалы обладают развитой микропористой структурой, что дает возможность использовать их для сорбции все возможных загрязнителей в газообразной и жидкой фазе, применять в качестве катализаторов.

В 2010 авторами [55] предложен способ получения активированных углей путем пиролиза отходов молотого кофе, предварительно пропитанного раствором H_3PO_4, при 450°C для различных соотношений пропитки: 30, 60, 120 и 180 масс.%. Установлено, что при соотношении пропитки выше 120 масс.%, активированный уголь имеет более высокую площадь удельной поверхности (S_{BET} ~ 925 $м^2/г$) при сравнении с коммерческим АУ (S_{BET} ~ 1400 $м^2/г$).

В работе [56] получали образцы активированного угля из отходов молотого кофе для адсорбции органических веществ при различных соотношениях отходов кофе : Na_2HPO_4 (4:1; 2:1; 5:4 и 1:1). Результаты показали, что сорбент АУ 5:4 имеет более высокую сорбционную способность для метиленового голубого (МБ), прямого красного (ПК) и фенола. Установлено, что максимальная сорбционная емкость для этого сорбента составила 150, 120 и 120 мг/г для МБ, ПК и фенола, соответственно.

Известно получение сорбентов на основе активированного угля из отходов молотого кофе путем химической активации концентрированной H_2SO_4 с пиролизом при различных температурах 400°C, 500°C и 600°C для адсорбции метилового красного из водных растворов [57]. Сорбционные эксперименты проводили в зависимости от массы адсорбента, начальной концентрации, pH и времени контакта. Установлено, что изотермы сорбции хорошо согласуются с моделью Ленгмюра и Фрейндлиха. В результате этого исследования было обнаружено, что процесс адсорбции является экономичным для очистки сточных вод.

1.2 Магнитные свойства и получение оксида железа

Интерес к частицам оксида железа, диспергированным в различных матрицах, обусловлен перспективами их практического применения. Они могут использоваться для получения катализаторов, для записи и хранения информации со сверхвысокой плотностью, решения некоторых медицинских задач, создания сверхмощных магнитов, для системы целенаправленного переноса биологически активных и лекарственных соединений. Относительно новой областью применения частиц оксида железа является очистка сточных вод, где они важны для отделения сорбентов от раствора [58].

Магнитные свойства частиц оксида железа определяются многими факторами, важнейшими из которых являются химический состав, тип кристаллической решетки и ее дефектность, размер и форма частиц, их морфология, характер взаимодействия частиц с матрицей и соседними частицами. Следовательно, можно в определенных пределах направленно регулировать магнитные свойства материалов, меняя размеры, форму, состав частиц. Имеются экспериментальные подтверждения того факта, что эффективный магнитный момент атома в мелкодисперсных частицах железа может быть больше его магнитного момента в объемном металле. Это объясняется делокализацией магнитного момента в объемном металле [58-59].

Магнитными свойствами обладают многие соединения железа. Чаще всего обсуждаются α– Fe, γ–Fe, «аморфное» железо, Fe_3O_4 (магнетит), FeO (вюстит), α – FeOOH (гетит); феррофлюиды - так называемые магнитные жидкости, которые представляют собой суспензии коллоидных магнитных частиц, стабилизированных поверхностно-активных веществ в жидких средах; сплавы Fe–Co, Fe–Ni, гетерометаллические частицы ($Fe_{48}Pt_{52}$ и др.), ферриты ($MeFe_2O_4$, где Me: Zn, Co, Mn, Mg и другие катионы) и.т.д [58, 60]. Материалы могут существовать в различных формах: порошки, суспензии в газовой или жидкой среде, пленки, компактные материалы, частицы на подложках (носителях), частицы в матрицах. В качестве

матриц могут выступать цеолиты и другие молекулярные сита, стекла, немагнитные металлы, дисперсный углерод, полимеры, ионообменные смолы и т.д. Заслуживают упоминания также частицы оксида железа в биологических объектах, наиболее распространенными из которых являются магнетит и ферригидрит (минеральное ядро ферритина).

Природный м синтетический магнетит относятся к наиболее распространенным магнитным соединениям железа. Структура обращенной шпинели Fe_3O_4 (смешанного оксида железа (II) и (III)) представлена на рисунке 1.

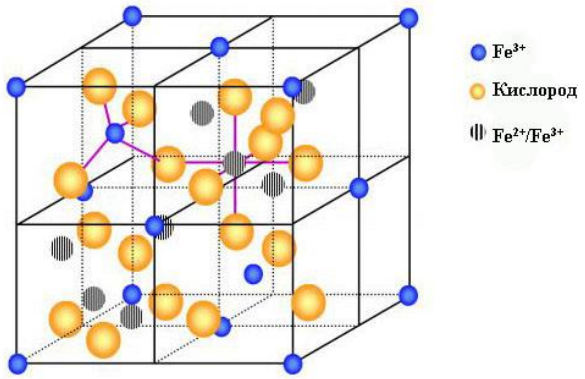

Рисунок 1 – Структура Fe_3O_4

Сорбционная способность смешанного оксида железа определяется его площадью удельной поверхности, которая обычно невысока. Тем не менее, оксид железа используется в качестве адсорбента в исходном и модифицированном виде. Наиболее перспективны наноразмерные частицы магнетита. Имеется ряд работ, авторы которых исследовали адсорбцию ионов тяжелых металлов, а также органических соединений частицами оксида железа.

Так, авторами [61] была исследована сорбционная способность наночастиц магнетита по отношению к ионам тяжелых металлов Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} и Mn^{2+} из водных растворов. Результаты показали, что наночастицы магнетита со средним диаметром 8 нм имеют площадь поверхности 95,5 $м^2/г$. Установлено, что максимальная адсорбционная способность наночастиц магнетита для Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}

составляет 0,189; 0,184; 0,177; 0,149 мг/г, соответственно. Различия, вероятно, связаны с разницей в размерах ионного радиуса гидратированного катиона, а также электростатическим взаимодействием между катионами тяжелых металлов и поверхностным зарядом наночастиц магнетита.

Из-за присутствия поверхностных атомов кислорода, которые могут быть поляризованы при различных значениях pH, наночастицы магнетита проявляют физическое адсорбционное поведение по отношению к ионам тяжелых металлов. Движущие силы для связывания являются электростатическими по своей природе и поэтому являются неспецифическими и переменными в реальных условиях из-за параметров процесса, таких как ионная сила, pH и присутствие гуминовых веществ. Более того, частицы чистого оксида железа коллоидно стабилизируются только их поверхностными зарядами. Во время стадии десорбции и регенерации, когда значение pH изменяется на противоположное по сравнению с фазой адсорбции, они подвержены необратимой агрегации, что приводит к снижению производительности из-за уменьшенной площади поверхности. Поверхностная модификация или включение определенных функциональных групп в композитные материалы способствует коллоидной стабилизации.

Мексиканские ученые [62] использовали наночастицы магнетита для адсорбции мышьяка (III) и (V) из водных растворов. Установлено, что полученные наночастицы магнетита со средним диаметром 20 нм, площадью поверхности 92 $м^2$/г обеспечивают эффективность адсорбции для As^{3+} 87% и для As^{5+} 98% в течение 15 минут.

Авторами [63] исследовано применение частиц магнетита для адсорбции красителя реактивного синего 194 из водного раствора. Результаты показали, что синтезированные частицы магнетита имеют средний диаметр 5 – 10 мкм с максимальной адсорбционной способностью 12,77 мг/г при комнатной температуре и pH 3 в течение 60 мин.

В 2013 году автором [64] исследована возможность применения наночастиц магнетита для адсорбции катионных и анионных красителей из водного раствора.

Авторы синтезировали наночастицы магнетита со средним диаметром 23 нм. Полученные результаты показали максимальную адсорбционную способность для акридинового оранжевого (14,86 мг/г), бриллиантового голубого R-250 (67,73 мг/г) и конго красного (54,34 мг/г).

Авторы [65] использовали наночастицы Fe_3O_4 для удаления красителя конго красного из водного раствора. Синтезированные наночастицы магнетита имеют площадь поверхности 59,58 $м^2$/г и средний диаметр 14,23 нм. Показано, что максимальная адсорбционная способность наночастиц Fe_3O_4 по отношению к конго красному составляет 54,46 мг/г при температуре 45°С и pH 6.

Также в 2014 году в публикации [66] исследованы наночастицы Fe_3O_4 для адсорбции метиленового голубого из водного раствора. Авторы синтезировали наночастицы магнетита со средним диаметром 10 нм и площадью поверхности 49 $м^2$/г. Установлено, что максимальная адсорбционная способность по отношению к метиленовому голубому равняется 117 мг/г при комнатной температуре, pH 8 в течение 3 часов.

В работе [67] использовали наночастицы Fe_3O_4 для адсорбции метиленового голубого из водного раствора. Синтезированные наночастицы магнетита имеют площадь поверхности 59,58 $м^2$/г и средний диаметр 14,23 нм. Эта работа интересна тем, что адсорбция протекала в сильно щелочной среде. Максимальная адсорбционная способность наночастиц Fe_3O_4 составляла 25,54 мг/г при температуре 25°С, pH 11 в течение 4 часов.

Способы получения мелкодисперсного оксида железа весьма многочисленны. Представляется целесообразным привести описание некоторых из них.

Метод обратных мицелл использует свойства эмульсии вода-в-масле, которые действуют как микро- и нанореакторы для осуществления в них различных физико - химических процессов, в том числе - синтеза высокодисперсных частиц. Обратные мицеллы возникают в результате самоорганизации бифункциональных молекул, классических ПАВ, содержащих в своем составе ионогенную гидрофильную и

гидрофобную группы. При интенсивном перемешивании с небольшим количеством воды и избытком неполярного растворителя (гексан, толуол) происходит самоорганизация молекул ПАВ в сферические образования, полярными хвостами внутрь, вокруг микро или нанокапелек воды [68].

Метод сополимеризации предполагает использование **с**ополимеров, которые обычно являются ионообменной смолой. Они включают стирольные микрогранулы, сшитые дивинилбензолом. Смолы - это мезопористые (диаметр пор от 2-50 нм) полимерные материалы, способные к обмену катионов (отрицательные заряды на функциональных группах, как сульфоновая группа, способствуют адсорбции /десорбции катионов) [69-70].

Погружение сополимеров в раствор, содержащий сильные (высокое валентное состояние, крупный размер частиц) положительные электролиты приводит к адсорбции указанных электролитов сульфогруппами. Загрузка смол и смоляных пор железом способствует образованию нанореакторов, способных к синтезу частиц оксидов железа. Использование традиционных методов микромасштабного синтеза частиц оксидов железа в таких системах приводит к осаждению частиц оксидов железа [71–73].

Метод соосаждения для синтеза частиц оксида железа используется довольно широко в ряде научно - исследовательских работ [74–77]. Частицы оксида железа могут быть получены путем соосаждения из смеси $FeCl_3$ и $FeCl_2$ с молярным соотношением $FeCl_3$: $FeCl_2$ = 2:1. Далее этот раствор нагревают до 80^oC и вводят раствор NH_4OH или раствор NaOH. Размер получаемых частиц оксида железа зависит от концентрации щелочи и значения pH. При постоянном pH размер частиц прямо пропорционален концентрации щелочи. Наночастицы синтезируются при более высоком pH и более низкой концентрации щелочи [78].

Авторы [79-80] получали частицы магнетита путем добавления по каплям к 3,3% водному раствору трехвалентного железа ($FeCl_3$) раствора сульфита натрия и последующим введением 25% водного раствора аммиака. Использование аммиака

позволяет создать мягкие условия соосаждения оксидов, что благоприятствует протеканию реакции с образованием высокодисперсного магнетита состава Fe_3O_4.

В работе [81] исследовали получение частиц магнетита путем добавления соли двухвалентного железа $FeSO_4$ и $NaNO_3$ в сильно щелочной среде NaOH. После этого перемешивали при 70°C в течение 2 часов и выдерживали в течение 24 часов в атмосфере азота до образования черного осадка магнетита.

1.3 Магнитные гибридные органо – неорганические композиционные материалы на основе отходов кофе и частиц оксида железа

Композитные материалы (композиты) - это природные или синтетические материалы, которые состоят из двух или более компонентов с различными физическими или химическими свойствами. Магнитные композиционные материалы могут иметь широкое применение в различных областях науки и техники. Например, адсорбенты для удаления органических и неорганических веществ или материалы разделения для выделения белков и пептидов, носители для иммобилизации ферментов, нуклеиновых кислот и др. [82].

Во многих случаях, магнитные композиционные сорбенты состоят из магнитных частиц (магнетит, маггемит, различные ферриты), как правило, от размера нанометра до микрометра, равномерно диспергированные в полимерной, биополимерной, неорганическом матрице или модифицированном биологическом структуре и затем магнитные частицы могут адсорбироваться на поверхности или в порах диамагнитных материалах [82].

Область применения этих материалов может быть расширена путем их модификации, приводящей к образованию магниточувствительных материалов. Такая магнитная модификация может существенно упростить и ускорить разделение сформированных магнитных материалов от сложных систем. Постмагнетизация обычно приводит к образованию сильномагнитных композиционных материалов

(чаще всего наночастицы и микрочастицы оксидов железа осаждаются на поверхности или в порах обработанных материалов) [83].

В последние годы приобретают большую популярность материалы, организованные по типу ядро – оболочка. Имеется два вида магнитных гибридных органо–неорганических композиционных материалов со структурой ядро – оболочка, распределенных в органической матрице: сорбенты со структурой ядро–неорганическая оболочка и ядро–органическая оболочка. Сорбенты со структурой ядро–неорганическая оболочка часто включают оксиды металлов (Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2, SiO_2) или углерод для покрытия частиц оксида железа [84-85]. Однако эта технология требует довольно высоких температур [86]. В то же время сорбенты со структурой ядро–органическая оболочка, где в качестве органических веществ могут служить поверхностно-активное вещество, синтетический или природный полимер и др., получаются для покрытия поверхности частиц оксида железа простым и эффективным методом [87].

Авторами [88] предложен способ получения магнитного композиционного сорбента с использованием додецилсульфата натрия для покрытия частиц оксида железа. Материал характеризовали по адсорбции метилового фиолетового из водных растворов. Результаты показали максимальную адсорбционную способность 416,7 мг/г. Установлено, что магнитные сорбенты, покрытые додецилсульфатом натрия, могут использоваться в качестве дешевого и эффективного адсорбента для удаления красителей из водных растворов.

Авторы [89] исследовали получение магнитного композиционного сорбента на основе крахмала с покрытием оксида железа поливиниловым спиртом. Сорбент использовали для поглощения красителей и ионов тяжелых металлов из водных растворов. Показано, что максимальная адсорбционная способность по отношению к Pb (II), Cu (II), Cd (II), конго красному и кристаллическому фиолетовому составляли 65 мг/г, 83,60 мг/г, 53,20 мг/г, 83,66 мг/г и 91,58 мг/г, соответственно.

В публикации [90] проводили синтез магнитного композита с оболочкой из полиэтиленгликоля для удаления свинца из сточных вод. Результаты показали максимальную адсорбционную способность по отношению к свинцу 81,39%. В работе [91] была исследована сорбционная способность магнитного композиционного сорбента с оболочкой из хитозана для удаления азокрасителей. Результаты показали, что адсорбционная способность достигает 476,8 мг/г.

Изучались и другие полимерные материалы для покрытия частиц оксида железа: липиды, белки, дендримеры, желатин, декстран, пуллулан, полиэтиленвинилацетат, поливинилпирролидон [92].

Растительные сельскохозяйственные отходы являются типичными представителями дешёвых биосорбентов для удаления токсичных органических и неорганических веществ из сточных и природных вод. Применение их для получения магнитных органо-неорганических гибридных материалов представляет значительный интерес.

В настоящее время имеется несколько публикаций, в которых исследовали магнитные композиционные сорбенты на основе растительных отходов и частиц оксида железа и применяли их для адсорбции органических красителей и ионов тяжелых металлов из сточных вод.

Так, апельсиновые корки представляют собой биосорбенты низкой стоимости, содержащие активные гидроксильные и карбоксильные функциональные группы, которые обусловлены присутствием в составе целлюлозы, гемицеллюлозы и пектина. Синтез магнитного композиционного сорбента на основе апельсиновых корок для адсорбции ионов металлов Cd^{2+} был выполнен в [93]. Результаты показали, что процесс адсорбции ионов Cd^{2+} магнитным композитом протекает с высокой эффективностью по механизму комплексообразования функциональными группами апельсиновой корки.

В публикации [94] использовали магнитный композиционный сорбент на основе отходов чая для удаления ионов Ni^{2+} из водных растворов. Результаты

показали, что данный магнитный сорбент может быть использован для удаления ионов Ni^{2+} из промышленных сточных вод. Авторы [95] тоже исследовали получение магнитного композиционного сорбента на основе отходов чая для удаления красителей из раствора. Установлено, что максимальная сорбционная емкость составляла 100 мг/г.

В работе [96] были исследованы магнитные композиты на основе опилок и возможность их применения для адсорбции красителей. Авторы определили максимальную адсорбционную способность для акридинового оранжевого, бисмарка коричневого, кристаллического фиолетового, малахитового зеленого, метилового зеленого, нильского синего, сафранина О и сатурна синего LBRR 200, она составила от 34 до 59 мг/г.

Имеется несколько работ, посвященных разработке магнитных композиционных сорбентов из отходов необработанного молотого кофе.

В публикации [97] для получения магнитного композита использовали побочные продукты, образующиеся при обжаривании кофе. Авторы применяли полученные композиты для удаления метиленового голубого из сточных вод. Установлено, что максимальная адсорбционная способность составила 556 мг/г. Магнитные композиционные адсорбенты регенерировали путем промывки 0,01М HCl и извлекали из водного раствора постоянным магнитом.

В работе [98] отходы молотого кофе, наряду с другими растительными сорбентами, для получения магнитных композиционных сорбентов погружали в раствор сульфата железа (II) в сильно щелочной среде. Затем суспензию разбавляли водой и помещали в микроволновую печь на 10 минут при максимальной мощности. Потом композиты промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Авторы [99] исследовали получение магнитных композиционных сорбентов методом погружения отходов молотого кофе в ферромагнитную жидкость. Полученные сорбенты использовали для адсорбции красителей из водных растворов.

Применение магнитных композиционных сорбентов для адсорбции ионов тяжелых металлов и красителей имеют потенциал для снижения эксплуатационных затрат на очистку сточных вод. Несмотря на то, что большое количество материалов уже разработано, и они оказались эффективными в лабораторных испытаниях, крупномасштабных испытаний все еще недостаточно. Поскольку технология все еще относительно новая, ожидается, что будут предприняты необходимые шаги для того, чтобы новые синтезированные материалы были эффективными для промышленного применения.

1.4 Метод магнитной сепарации для отделения сорбентов от водных растворов

Магнитная технологическая сепарация является простым, эффективным и перспективным методом для отделения порошкообразных адсорбентов от раствора с помощью внешнего магнитного поля. Как уже отмечалось выше, наиболее распространенным магнитным материалом, который добавляют к сорбентам для придания им магнитных свойств, является смешанный оксида железа Fe_3O_4 (магнетит, магнитный порошок).

Метод магнитной сепарации обычно предлагает решение проблемы очистки городских и промышленных сточных вод. В последние годы получили распространение два метода сепарации: прямой метод, в котором используют различные типы частиц оксида железа (оксид железа или магнитные композиционные сорбенты) для удаления загрязнителей и извлечение их от сточных вод с помощью внешнего магнитного поля, или непрямой метод, в котором применяют различные методы для очистки сточных вод, такие как адсорбция, осаждение, коагуляция, флокуляция и др., а потом производят отделение таких немагнитных загрязнителей с помощью внедрения магнитных частиц [100].

Хотя большинство загрязняющих веществ в сточных водах являются немагнитными, в принципе можно использовать магнитную технологическую сепарацию для их отделения. Для удаления немагнитных загрязняющих веществ, таких как твердые вещества в суспензии, органические вещества, растворенные загрязняющие вещества, или ионов тяжелых металлов, используют технологический так называемый магнитный посев (magnetic seeding) с добавленитv магнитного материала, который имеет развитую поверхность для адсорбции таких загрязняющих веществ в сточных водах.

Имеется и другие оксиды для технологического магнитного посева, такие как Fe_2O_3, Cr_2O_3 или MnO_2, но магнетит Fe_3O_4 считается самым удобным материалом, потому что его намагниченность весьма высока. Удаление немагнитных загрязнителей методом магнитной сепарации требует дополнительной обработки, такой как осаждение, флокуляция или коагуляция. Процесс состоит из трех основных этапов: адсорбция загрязняющих веществ на поверхности магнитного посевного материала; последующее магнитное отделение с помощью внешнего магнитного поля и, наконец, извлечение магнитных частиц с помощью магнитного фильтра [100].

Приведем несколько примеров процессов, в которых используется магнитный посев.

Модель SIROFLOC® для очистки сточных вод. В этом процессе использовалась комбинация частиц магнетита и неорганических коагулянтов для быстрой очистки сточных вод от коллоидных и взвешенных твердых частиц. Затем магнитные частицы и неорганические коагулянты извлекались с помощью внешнего магнитного поля и повторно использовались в процессе, что снижало эксплуатационные расходы [101]. Схема процесса показана на рисунке 2.

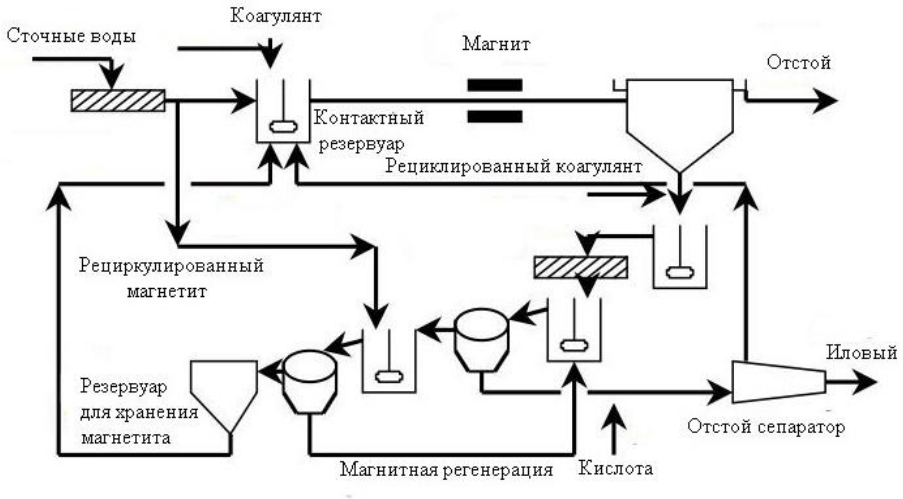

Рисунок 2 – Схематическая схема модели SIROFLOC® [101]

Модель ENVIMAG для удаления ионов тяжелых металлов из промышленных вод. Эта модель основана на принципе магнитного носителя. Загрязнители поглощались магнитным носителем, а затем удалялись из сточных вод магнитом. Магнетит извлекался и регенерировался в этом процессе. На стадии предварительной обработки должен быть контроль среды pH или окислительно-восстановительного потенциала для очистки сточных вод. Модель компактна и высокоэффективна [102]. На рисунке 3 показана схема модели ENVIMAG.

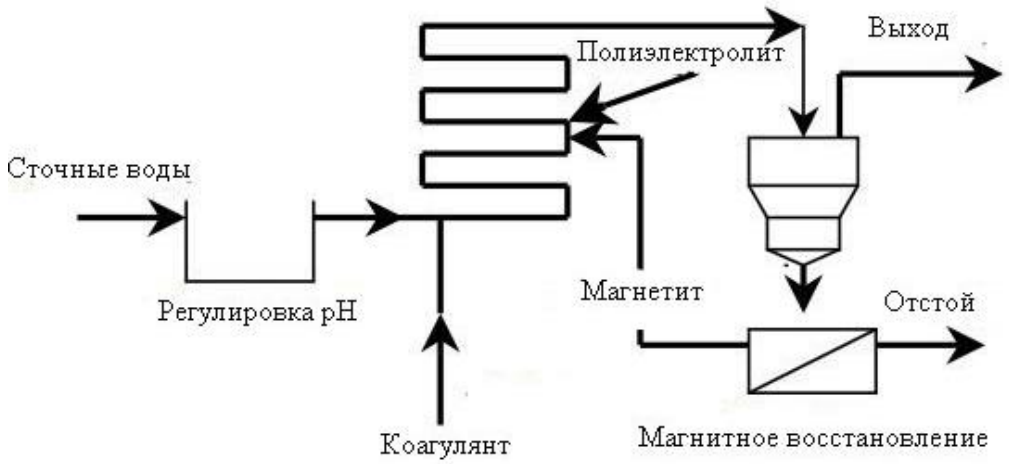

Рисунок 3 – Схематическая схема модели ENVIMAG [102]

Методика прямой магнитной сепарации. Этот метод позволяет использовать различные типы частиц оксида железа (оксид железа или магнитные композиционные сорбенты) для адсорбции загрязнителей, и затем происходит извлечение их изсточных вод с помощью внешнего магнитного поля [103].

Сбор частиц зависит от создания значительных градиентов магнитного поля, а также от размера частиц или магнитных свойств. Для успешного сбора магнитных частиц магнитная сила, которая притягивает частицы к магнитной матрице, должна быть больше, чем гидродинамические, гравитационные, инерционные и диффузионные силы [104]. Схема высокоградиентного магнитной сепарации представлена на рисунке 4.

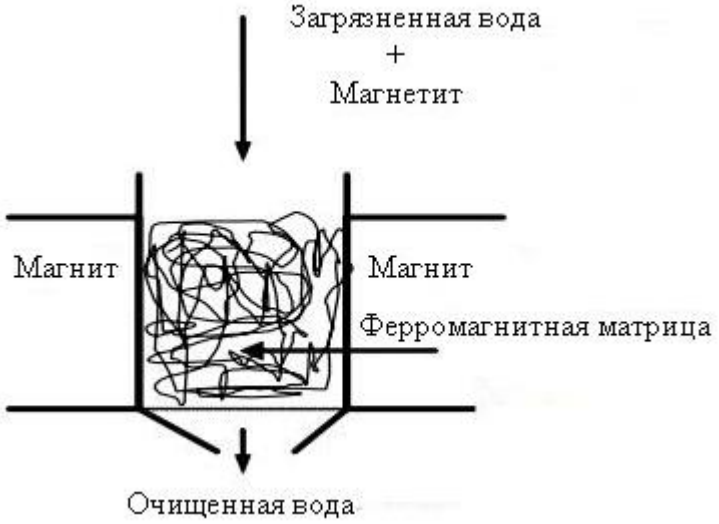

Рисунок 4 – Схема высокоградиентной магнитной сепарации [104]

Выводы по главе 1

1. Растительные материалы являются типичными представителями сорбентов низкой стоимости; наибольший интерес представляют отходы сельскохозяйственного производства, которые могут рассматриваться как ценное сырье для получения сорбентов для удаления органических и неорганических загрязнителей из природных и сточных вод.
2. Магнитные композиционные материалы, в принципе, могут успешно использоваться для очистки воды. Однако большинство коммерческих магнитных частиц довольно дороги, и их применение в крупномасштабных процессах экономически неэффективно, поэтому композиция из магнитных частиц и сорбентов низкой стоимости является хорошей альтернативой.
3. Функциональные группы отходов кофе представляют собой гидроксильные, карбоксильные и карбонильные группы. Они могут быть потенциальными адсорбционными центрами с высокой поглотительной способностью, что подтверждается опубликованными работами. Отходы кофе можно отнести к категории ценного растительного сырья для получения сорбентов.
4. В настоящее время магнитные гибридные органо-неорганические композиционных сорбентов на основе отходов кофе практически не изучены. Имеются немногочисленные данные о магнитных композитах на основе других растительных материалов.
5. Получение магнитных гибридных органо-неорганических композиционных сорбентов на основе отходов кофе является актуальным научным направлением в настоящее время, особенно для стран-производителей и экспортеров растворимого кофе и кофейных напитков.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования и реагенты

2.1.1 Объекты исследования

В качестве исходных материалов для получения магнитных композиционных сорбентов использовались отходы молотого кофе, модифицированные щелочью, и синтетические частицы оксида железа Fe_3O_4.

Подготовка образцов к эксперименту заключалась в следующем.

Порошок оксида железа Fe_3O_4 получали в щелочной среде из смеси соли трехвалентного железа и сульфита натрия.

Образцы отходов кофе исходные (кофейная гуща, ОКИ) были собраны после заваривания вьетнамского коммерческого молотого кофе сорта Робуста.

Для получения отходов кофе, модифицированных щелочью (ОКН), образцы отходов кофе исходные обрабатывали раствором гидроксида натрия 0,5М.

Для исследования сорбционных свойств магнитных композиционных сорбентов (ОКНМ) синтезировали пять образцов, которым дана следующая маркировка:

ОКНМ46 – соотношения массы ОКН : Fe_3O_4 – 2:1, соответственно 46 масс.% Fe_3O_4 в составе сорбента.

ОКНМ40 – соотношения массы ОКН : Fe_3O_4 – 3:1, соответственно 40 масс.% Fe_3O_4 в составе сорбента.

ОКНМ30 – соотношения массы ОКН : Fe_3O_4 – 4:1, соответственно 30 масс.% Fe_3O_4 в составе сорбента.

ОКНМ27 – соотношения массы ОКН : Fe_3O_4 – 5:1, соответственно 27 масс.% Fe_3O_4 в составе сорбента.

ОКНМ25 – соотношения массы ОКН : Fe_3O_4 – 6:1, соответственно 25 масс.% Fe_3O_4 в составе сорбента.

2.1.2 Исходные вещества и реагенты

Для получения частиц Fe_3O_4 использовали $FeCl_3.6H_2O$ (квалификации ч.д.а.), Na_2SO_3 (ч.д.а.), NH_4OH 25 % (х.ч.). В качестве исходного материала для получения магнитных композиционных сорбентов (ОКНМ) использовали отходы кофе исходные (ОКИ), отходы кофе, модифицированные щелочью (ОКН), поливиниловый спирт (ПВС: молярная масса 146000-186000 г/моль, степень гидролиза: 95 – 96,5%).

В качестве сорбатов служили красители метиленовый голубой (ч.д.а.), бриллиантовый зеленый (ч.д.а.), конго красный (ч.д.а.), а также дубильная кислота (ч.д.а.). Исходные растворы этих реагентов с содержанием 1 г/л готовили растворением точных навесок в воде. Для изучения сорбции катионов свинца применяли раствор $Pb(NO_3)_2$ (ч.д.а.).

В качестве спектрофотометрического реагента для определения ионов Pb^{2+} использовали сульфарсазен ($C_{18}H_{14}AsN_6NaO_8S$) (ч.д.а.), $K_4Fe(CN)_6.3H_2O$ (ч.д.а.), $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (ч.д.а.).

Кроме того, в работе использовали соляную кислоту (ч.д.а.), раствор гидроксида натрия (ч.д.а.), азотную кислоту (ч.д.а.), дистиллированную воду.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Микрофотографии образцов получали на растровом ионно-электронном микроскопе с автоэмиссионным источником Quanta 200 3D (FEI Company/Philips Electron Optics). Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 5кВ. Для

исследования в растровом режиме образцы прикреплялись проводящим углеродным клеем к поверхности алюминиевых столиков. Для регистрации изображений использовали CCD камеру с применением преобразования Хуга (Hough) [105].

2.2.2 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV (Япония) с детектором D/teX Ultra. Съемку проводили в режиме на отражение (геометрия Брэгга-Брентано) с использованием CuKα-излучения (длина волны λ=1,541862 Å). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 45 кВ, ток трубки 200 мА. Съемку проводили в кварцевых кюветах. Для закрепления порошковых образцов не использовали растворители. Параметры съемки: интервал углов 2θ =5-85^{o}, шаг по 2θ = 0,02^{o}, скорость регистрации спектров 3^{o}/мин. Качественный анализ полученных рентгенограмм и профильный анализ спектров, определение значений параметров решетки проводили с помощью программы PDXL Qualitative Analysis при использовании баз данных ICDD (PDF 2008) [106].

2.2.3 ИК- спектроскопический метод

ИК-спектры изучаемых композитов получены на инфракрасном спектрофотометре с преобразованием Фурье «IRPrestige-21» (фирма Shimadzu, Япония) [107]. Диапазон измерения 4000-400 см$^{-1}$, число сканов – 32. Образец сравнения – KBr. Анализ ИК-спектров для определения значений волновых чисел проводили с помощью программного комплекса IRsolution (версия 1.04) при использовании автофильтра, базовой коррекции, литературных и справочных данных.

2.2.4 Определение удельной поверхности сорбентов методом адсорбции моноэтилового эфира этиленгликоля

Площадь удельной поверхности исследуемых образцов определяли методом адсорбции моноэтилового эфира этиленгликоля (EGME) [108]. Метод включает насыщение образца EGME и последующее удаление избыточного EGME в вакуумном эксикаторе до тех пор, пока EGME образует мономолекулярный слой на поверхности образцов.

Сорбент выдерживали при температуре 383-388 К в сушильном шкафу до постоянной массы. Брали точную навеску высушенного образца (порядка 1 г), помещали в тигель. Примерно 3 мл EGME добавляли в образцы с помощью пипетки и перемешивали до создания однородной суспензии. Затем тигель с образцом выдерживали в вакуумном эксикаторе 20 минут, после чего эксикатор вакуумировался вакуумным насосом. Через 24 часа определяли массу образцов.

Площадь удельной поверхности ($S_{уд}$, $м^2/г$) рассчитывали по следующей формуле (1):

$$S_{уд} = \frac{W_a}{0,000286 W_s} \quad , \qquad (1)$$

где W_s – масса исходного образца, г;

W_a – масса EGME, сохранившегося в образце, г;

0,000286 – масса EGME, необходимая для образования мономолекулярного слоя на квадратном метре поверхности, $г/м^2$.

2.2.5 Определение площади удельной поверхности по БЭТ

Удельная поверхность и пористость частиц Fe_3O_4 определялись методом низкотемпературной адсорбции азота по БЭТ (Брунаэр-Эммет-Теллер) на газо-адсорбционном анализаторе TriStar 3020 (Micromeritics, США) при 77 К [109].

2.2.6 Определение элементного состава сорбентов

Элементный состав исследуемых образов определяли методом энергодисперсионного анализа (анализатор EDAX, совмещенный с ионно-электронным микроскопом Quanta 200 3D) [105]. Энергодисперсионный анализатор имеет Si-Li рентгеновский детектор Sapphire с разрешением по марганцу ~ 130эВ. Ультратонкое входное окно детектора выполнено из полимерной пленки, что позволяет определять химический состав материалов в диапазоне элементов от Be до U.

2.2.7 Определение намагниченности насыщения

Для измерения намагниченности насыщения обычно использовали способ вибрирующего образца с применением вибромагнетометра Фонера (VSM-DMS 880, Digital Measurement Systems – U.S.A). Измерения проводили при 300 K в диапазоне значений напряженности магнитного поля от -20000 до 20000 Э [110].

Чувствительность магнетометра Фонера составляет 10^{-5} – 10^{-4} э.м.е.

2.2.8 Определение насыпной плотности

Насыпная плотность определялась по ГОСТ Р «Стандартный метод определения насыпной плотности активированного угля» [111]. Определение насыпной плотности осуществляли путем свободного падения частиц из в градуированный цилиндр и определяя массу данного объема (V). Согласно стандарту, в зависимости от номинального размера частиц образов выбирают мерный цилиндр вместимостью 100 $см^3$. Внутренний диаметр цилиндра должен быть не менее 10 значений среднего размера частиц. Заполняли цилиндр, избегая попадания воздуха. Выравнивали вершину слоя, легко постукивая по стенке цилиндра. Содержимое

цилиндра взвешивали с точностью до 0,1 г. Насыпную плотность D, г/см^3, рассчитывали по следующей формуле (2):

$$D = \frac{M}{V} \qquad (2)$$

где M - масса пробы сорбента, г;

V - объем пробы сорбента, см^3.

2.2.9 Определение содержания влаги

Для определения содержания влаги использовался метод по ГОСТ Р «Стандартный метод определения содержания влаги в активированном угле» [112]. Определение содержания влаги осуществляли прямым гравиметрическим методом - навеску образцов помещали в сухой, закрывающийся бюкс (известной массы) и взвешивали вместе с крышкой. Бюкс открывали и помещали в конвекционную печь вместе с крышкой при температуре 423 К на 3 часа. Пробу высушивали до постоянной массы, затем доставали из печи, закрывали бюкс и охлаждали до температуры окружающей среды. Закрытый бюкс взвешивали. Потерю массы выражали в процентах от массы исходной навески.

Содержание влаги в образцах W, %, рассчитывали по следующей формуле (3):

$$W = \frac{C - D}{C - B} 100 \qquad (3)$$

где C - масса бюкса с крышкой и навеской до испытания, г;

D - масса бюкса с крышкой и навеской после испытания, г;

B - масса бюкса с крышкой, г.

2.2.10 Определение величины дзета-потенциала

Определение знака и величины ξ-потенциала на поверхности частиц исследуемых образцов в растворах проводили методом электрофореза с помощью динамического светорассеивания на анализаторе Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern Instruments [113]. Измерения осуществляли при фиксированном значении pH раствора.

2.2.11 Методы седиментационного анализа дисперсных систем

Для выполнения седиментационного анализа использовали торсионные весы типа ВТ [114].

2.2.12 Определение гранулометрического состава сорбентов

Изучение гранулометрического состава выполняли на лазерном анализаторе дисперсного состава твердых материалов Microtrac S3500 (США) [115]. Параметры метода: коэффициент флотации - 1,64; форма частиц - нерегулярная; дисперсионная среда - вода; обработка ультразвуком. Модуль для мокрого метода SDC заполняли водой, изучаемые образцы добавляли прямо в модуль SDC и проводили измерение. Время анализа 15-30 секунд. Распределение частиц по размеру рассчитывали при помощи специальной встроенной программы из частотного распределения допплеровского смещения лазерного луча.

2.2.13 Определение значения точки нулевого заряда

Точку нулевого заряда определяли иммерсионным методом по методике, адаптированной к растительным сорбентам [116]. Высушенную навеску 0,1 г сорбента

помещали в колбу вместимостью 100 см^3 с раствором 0,03 М KNO_3 и регулировали значение pH добавлением 0,1М КОН или 0,1М HNO_3. Перемешивали в течение 24 часов при 250 об/мин. Определяли изменение значения pH после установления нового равновесия, строили график и рассчитывали значение точки нулевого заряда $pH_{ТНЗ}$.

2.2.14 Определение адсорбционной активности по йоду

Для определения адсорбционной активности по йоду использовался метод по ГОСТ 6217-74 «Уголь активный древесный дробленый» [117]. Пробу высушивали при температуре 383-388 К в сушильном шкафу до постоянной массы. Около 1 г высушенной пробы взвешивали, помещали в коническую колбу вместимостью 250 см^3, добавляли 100 см^3 раствора йода в иодиде калия, закрывали пробкой и вручную взбалтывали в течение 30 минут. Затем раствор фильтровали через бумажный фильтр и отбирали 10 см^3 раствора, помещали в коническую колбу вместимостью 50 см^3 и титровали раствором тиосульфата натрия 0,1 моль/дм^3. В конце титрования добавляли 1 см^3 раствора крахмала и титровали до исчезновения синей окраски. Одновременно проводили определение начального содержания йода в растворе, для этого отбирали 10 см^3 раствора йода в йодистом калии и титровали раствором тиосульфата натрия, добавив в конце титрования раствор крахмала.

Адсорбционную активность сорбентов по йоду (X) в процентах вычисляли по формуле (4):

$$X = \frac{(V_1 - V_2).0{,}0127.100.100}{10.m} \quad , \qquad (4)$$

где V_1 - объем раствора тиосульфата натрия концентрации точно 0,1 моль/дм^3, израсходованный на титрование 10 см^3 раствора йода в йодистом калии, см^3 ;

V_2 - объем раствора тиосульфата натрия концентрации 0,1 моль/дм^3, израсходованный на титрование 10 см^3 раствора йода в йодистом калии, после контакта с сорбентом, см^3 ;

0,0127 - масса йода, соответствующая 1 см^3 раствора тиосульфата натрия концентрации точно 0,1 моль/дм^3, г;

100 - объем раствора йода в йодистом калии, взятый для эксперимента, см^3 ;

m - масса навески сорбента, г

2.2.15 Определение сорбционной способности сорбента по отношению к органическим красителям

Адсорбционную способность образцов по отношению к органическим красителям определяли статическим методом [118]. Концентрацию красителей в растворах определяли спектрофотометрическим методом. В качестве органических сорбатов в данной работе использовали метиленовый голубой (МГ) (рис. 5a), бриллиантовый зеленый (БЗ) (рис. 5b) и конго красный (КК) (рис. 5c).

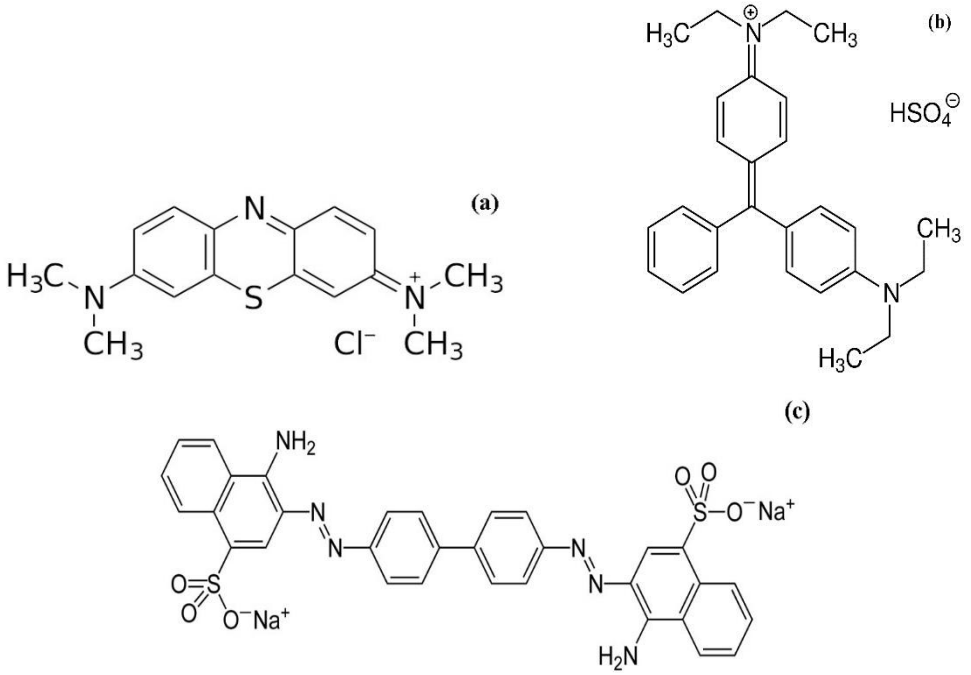

Рисунок 5 – Строение молекулы МГ (a), БЗ (b) и КК (c)

Порядок выполнения эксперимента был следующим. Высушенную навеску 0,1 г исследуемого образца помещали в стакан вместимостью 100 см^3, добавляли в этот стакан 50 см^3 раствора красители. Опыты проводились при температуре 298 К в течение 24 часов. Величину pH растворов поддерживали на уровне 9,0 (МГ и БЗ) и на уровне 4,0 (КК) добавлением 0,01М NaOH или 0,01М HCl. Затем сорбент удаляли из раствора с помощью магнита и измеряли оптическую плотность раствора на спектрофотометре SPECORD 210Plus, Германия, при длине волны 666 нм (МГ), 625 нм (БЗ) или 500 нм (КК) в кювете толщиной 1 см. Содержание красителей рассчитывали по градуировочным графикам.

Эффективность сорбции (Н) и адсорбционная способность (Г) рассчитывалась по уравнениям (5, 6):

$$H(\%) = \frac{(C_{исх} - C_к)}{C_{исх}} x100 \qquad (5)$$

$$Г(ммоль/г) = \frac{(C_{исх} - C_к).V}{m} \quad , \qquad (6)$$

где $C_{исх}$– исходная концентрация красителей в растворе (ммоль/ дм^3);

$C_к$– концентрация красителей в растворах после процесса сорбции (ммоль/ дм^3);

V – объём раствора (дм^3);

m – масса сорбента (г);

2.2.16 Определение сорбционной способности сорбента по отношению к дубильной кислоте

Адсорбционную способность образцов по отношению к дубильной кислоте (рис. 7) определяли статическим методом [119]. Концентрацию дубильной кислоты в растворах определяли спектрофотометрическим методом.

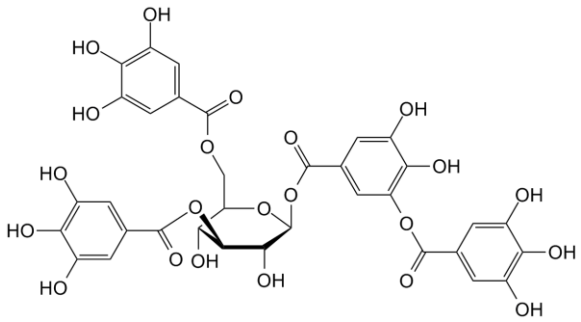

Рисунок 6 – Строение молекулы ДК.

Порядок выполнения эксперимента был аналогичен описанному выше для красителей. Величину pH растворов поддерживали на уровне 5,0 добавлением 0,01М HCl. Оптическую плотность раствора регистрировали при длине волны 275 нм в кювете толщиной 1 см. Содержание дубильной кислоты рассчитывали по градуировочному графику.

2.2.17 Определение сорбционной способности сорбента по отношению к катионам Pb^{2+}

Адсорбционную способность образцов по отношению к свинцу определяли статическим методом. Концентрацию свинца в растворах определяли спектрофотометрическим методом, который основан на взаимодействии свинца и сульфарсазена (плюмбона) при pH 7,0-7,3 с образованием комплекса желто-оранжевого цвета [120]. Порядок эксперимента аналогичен описанным выше. Величину pH растворов поддерживали на уровне 5,0 добавлением 0,01М NaOH или 0,01М HCl. Оптическую плотность регистрировали при длине волны 508 нм в кювете толщиной 1 см. Содержание свинца рассчитывали по градуировочному графику.

2.2.18 Исследование кинетики сорбции

Кинетику сорбции исследовали методом изменения времени контакта сорбата с сорбентом [127]. Серию навесок сорбентов по 0,1 г помещали в химические стаканы вместимостью 100 см^3 и заливали растворами сорбатов с определенной исходной концентрацией. Опыты проводились при температуре 298К. Концентрацию сорбатов в растворах через различные промежутки времени определяли спектрофотометрически с использованием прибора SPECORD 210Plus, Германия.

Кинетические кривые сорбции были проанализированы с помощью моделей диффузионной, химической и многостадийного взаимодействии кинетики.

Для определения стадии, лимитирующей скорость протекания процесса сорбции, использован графоаналитический метод построения зависимости степени завершенности процесса (F) от времени (t) [121]. В рамках известных моделей диффузионной кинетики были построены зависимости:

(внешнедиффузионная кинетика) $-ln(1-F) = f(t)$ (7)

(внутридиффузионная кинетика) $F = f(t^{1/2})$ (8)

где F – степень завершения процесса, рассчитываемая по формуле $F = \frac{\Gamma_t}{\Gamma_e}$, в которой Γ_e и Γ_t – количество адсорбата на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени t. Известно, что в случае преобладания внешнедиффузионного лимитирования процесса сорбции линейной является первая из приведенных зависимостей. Если лимитирующей стадией сорбции является внутренняя диффузия, то наблюдается линейная корреляция для второй зависимости [122-123].

Для описания механизма многостадийного взаимодействии между сорбатом и сорбентом была использована мультилинейная диффузионная модель Вебера и Морриса [124-125]:

$$\Gamma = K_{id} t^{1/2} + C \ , \qquad (9)$$

где Г - величина адсорбции сорбата (ммоль/г) в момент времени *t* (ч), $К_{id}$ - константа скорости адсорбции внутри частицы, ммоль.$г^{-1}$.$ч^{-1/2}$; С - константа, связанная с толщиной диффузионного пограничного слоя, ммоль/г.

Для описания кинетики адсорбции на поверхности твердых веществ часто применяются модели псевдо – первого и псевдо - второго порядка [40, 126-127]. Исходная форма кинетического уравнения:

$$\frac{d\Gamma_e}{dt} = k_n(\Gamma_e - \Gamma_t)^n \quad , \qquad (10)$$

где Γ_e и Γ_t - количество поглощенного сорбата на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени t, соответственно, ммоль/г; k_n- константа скорости адсорбции первого либо второго порядка.

Экспериментальные данные линеаризовали в различных координатах:

Кинетика псевдо-первого порядка (n = 1): $\ln(\Gamma_e - \Gamma_t) = \ln \Gamma_e - k_1 t$ (11)

Кинетика псевдо-второго порядка (n = 2): $\frac{t}{\Gamma_t} = \frac{1}{k_2 \Gamma_e^2} + \frac{t}{\Gamma_e}$ (12)

Для реакции первого порядка наблюдается линейность графической зависимости $\ln(\Gamma_e-\Gamma_t)$–t; для реакции второго порядка – линейна зависимость t/Γ_t–t. Наиболее подходящая модель была выбрана на основе значений коэффициентов корреляции (R^2) и значений Γ_e.

2.2.19 Исследование равновесия сорбции

Для анализа изотерм адсорбции использовали модели Ленгмюра и Фрейндлиха [128–130]. В соответствии с ними рассчитали константу адсорбционного равновесия и максимальное количество сорбата, адсорбированного на поверхности сорбента (предельная адсорбция).

Уравнение Ленгмюра (13) и его линеаризованная форма (14) выражаются следующим образом:

$$\Gamma = \Gamma_{мах} \frac{K_л C_к}{1 + K_л C_к} \quad (13)$$

$$\frac{C_к}{\Gamma} = \frac{C_к}{\Gamma_{мах}} + \frac{1}{K_л \Gamma_{мах}} \quad (14)$$

где $C_к$ – равновесная концентрация сорбата, ммоль/дм^3; Г и $\Gamma_{мах}$ – величина адсорбции и предельная адсорбция, ммоль/г; $K_л$ – константа адсорбционного равновесия характеризует энергию взаимодействия между молекулами сорбата и поверхностью сорбента, дм^3/ммоль.

Теоретическое допущение, использованные Ленгмюром в значительной степени идеализируют и упрощают истинную картину адсорбции. Для описания адсорбции на неоднородной поверхности используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха (15, 16):

$$\ln \Gamma = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_K \quad (15)$$

$$\Gamma = K_F C_K^{1/n} \quad (16)$$

где $C_к$–равновесная концентрация сорбата, ммоль/дм^3; Г –величина адсорбции, ммоль/г; K_F–константа адсорбционного равновесия, которая характеризуется адсорбционной способностью, *ммоль*$^{(1-1/n)}$ дм$^{3(1/n)}$г$^{-1}$; 1/n – адсорбционный показатель, его значения обычно лежат в пределах 0,1-1 и зависят от природы адсорбата и температуры.

Изучение процесса сорбции проводили в статических условиях при различных температурах 298К, 308К, 318К. Для получения изотерм сорбции готовили серию экспериментов, помещали навески 0,1 г сорбента в стаканы вместимостью 100 см^3, содержащие растворы с различными исходными концентрациями сорбата, и выдерживали в течение 24 часов. Определяли концентрацию сорбата в растворах до и после сорбции методом спектрофотометрии.

2.2.20 Определение термодинамических параметров сорбции

Для определения термодинамических параметров сорбции строили изотермы сорбции при разных температурах 298-318К [131–133].

2.2.21 Исследование десорбции и регенерации сорбентов

Десорбцию сорбата проводили в статических условиях при температуре 298 К. К навеске образцов сорбента, полученных после адсорбции сорбата, с массой 0,1 г приливали 50 $см^3$ растворов десорбции. После 24 часов экспозиции определяли количество десорбированного сорбата в растворе методом спектрофотометрии.

Устойчивость сорбента к регенерации для повторного использования проверяли в течение 5 циклов адсорбции – десорбции. Для отделения от раствора использовали магнит в виде параллелепипеда 49х8х4 мм, сделанный из сплава неодим – железо – бор (Nd–Fe–B), с магнитной энергией (ВН)макс = 36 – 39 МГсЭ и остаточной магнитной индукцией BR = 1,22–1,25 Тесла.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Синтез и исследование оксида железа Fe_3O_4

3.1.1 Методики получения высокодисперсного оксида железа Fe_3O_4

Одной из основных задач работы являлась разработка способа получения магнитных сорбентов. Применение таких материалов в сорбционных процессах позволяет заменить сложную процедуру отделения отработанного сорбента от раствора простым методом магнитной сепарации. Добавление магнитного компонента является выгодным для простого удаления и регенерации использованного сорбента.

Магнитные композиционные материалы должны удовлетворять двум следующим условиям: во-первых, магнитная добавка не должна снижать сорбционные свойства основного компонента, а во-вторых, композиты должны сохранять намагниченность в течение многих циклов сорбции-десорбции.

Сорбционно-активным компонентом в нашем исследовании являются отходы кофе. Как отмечалось в главе 1, наиболее распространенной и весьма эффективной магнитной добавкой может служить магнетит. Однако механическая смесь отходов кофе и магнетита не удовлетворяет второму требованию. Необходимо было разработать способ получения композитного материала, сохраняющего свою целостность в процессе использования.

На основе анализа литературных данных было сделано заключение, что наибольший практический интерес представляют два способа получения магнитных композиционных сорбентов на основе отходов кофе. Первый способ заключается в формировании магнитных частиц, диспергированных в матрице отходов кофе и прочно удерживаемых в порах. Синтез частиц Fe_3O_4 в порах модифицированных

отходов кофе осуществляли методом химического осаждения гидроксида железа (III) раствором аммиака или сульфита натрия. Результаты показали, что частицы Fe_3O_4 включены в матрицу, но занимают большую часть объема пор модифицированных образцов, что приводит к уменьшению объема пор, удельной поверхности и сорбционных свойств материала.

Второй способ (рис. 7) основан на внедрении в композит предварительно синтезированных частиц оксида железа. Для получения этих магнитных сорбентов использовали предварительно синтезированные частицы Fe_3O_4, которые диспергировали в растворе поливинилового спирта, затем добавляли модифицированные отходы кофе. При этом значительная часть пор не блокируются, что обеспечивает хорошие сорбционные характеристики композита. Гибридный органо-неорганический материал образуется путем электростатических и ковалентных связей между функциональными группами поверхности отходов кофе, молекулами поливинилового спирта и функциональными группами поверхности частиц оксида железа.

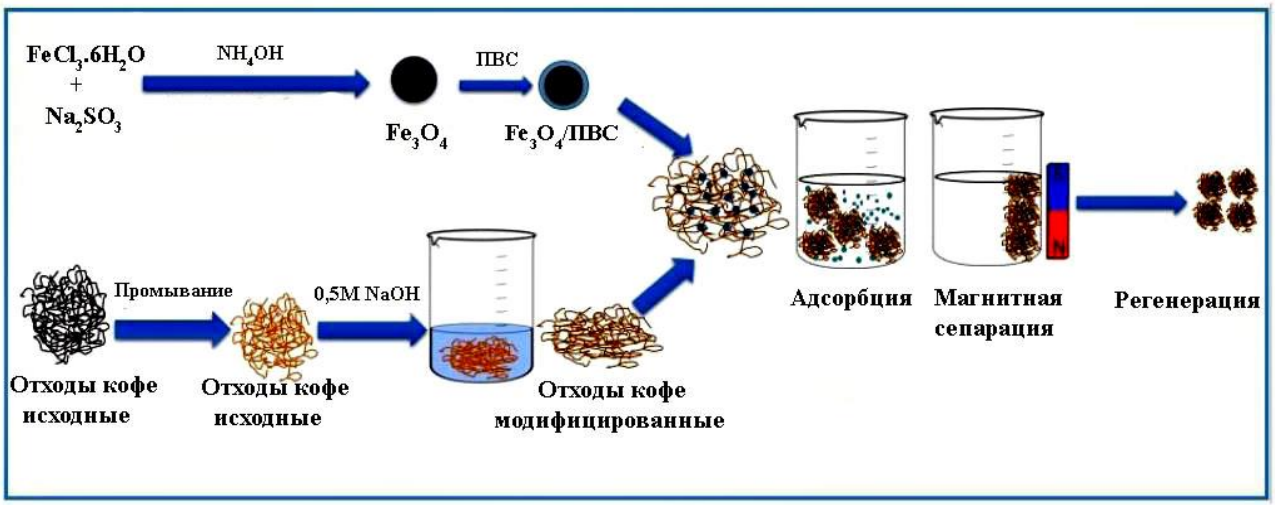

Рисунок 7– Механизм образования магнитных композиционных сорбентов на основе отходов кофе по второму способу

В итоге была разработана следующая методика получения магнитного композита. Порошок оксида железа (магнетит, Fe_3O_4) получали в соответствии с

рекомендациями [79-80]. В 100 $см^3$ дистиллированной воды растворяли 3,3 г $FeCl_3.6H_2O$, по каплям добавляли 5 $см^3$ 5 % раствора Na_2SO_3 и быстро вливали 10 $см^3$ 25 % водного раствора аммиака, осуществляли перемешивание при 353 К в течение 1 часа, промывали дистиллированной водой и сушили при 378 К в течение 8 часов.

Происходящие при этом процессы могут быть выражены следующими уравнениями:

$$2FeCl_3 + Na_2SO_3 + H_2O = 2FeCl_2 + Na_2SO_4 + 2HCl$$

$$FeCl_2 + 2NH_4OH = Fe(OH)_2 + 2NH_4Cl$$

$$3Fe(OH)_2 + 1/2O_2 = Fe(OH)_2, 2FeOOH + H_2O$$

$$Fe(OH)_2 + 2FeOOH = Fe_3O_4 + 2H_2O$$

Использование аммиака позволяет создать мягкие условия соосаждения оксидов, что благоприятствует протеканию реакции с образованием высокодисперсного магнетита состава Fe_3O_4 [134]. Следующим этапом после синтеза является отмывка образцов водой до нейтральной реакции, чтобы удалить Na_2SO_4, NH_4Cl и другие соли. Потом частицы Fe_3O_4 собирают с помощью магнита.

3.1.2 Исследование свойства порошка оксида железа Fe_3O_4

Рентгенофазовый анализ. Метод рентгенофазового анализа (РФА) подтвердил, что в ходе синтеза получен единственный продукт - Fe_3O_4 (рис. 8): на дифрактограмме видно, что для образца наблюдались одиннадцать характерных для Fe_3O_4 рефлексов. Базальные отражения на рисунке 8 отмечены их индексами ((111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (531), (620), (533)). Эти пики согласуются со стандартом в файле JCPDS (PDF 2008 No. 01-089-0691) и показывают, что полученные частицы отвечают Fe_3O_4 со структурой обращенной шпинели. Установлено, что кристаллическая структура Fe_3O_4 оставалась стабильной в процессе подготовки [135-136].

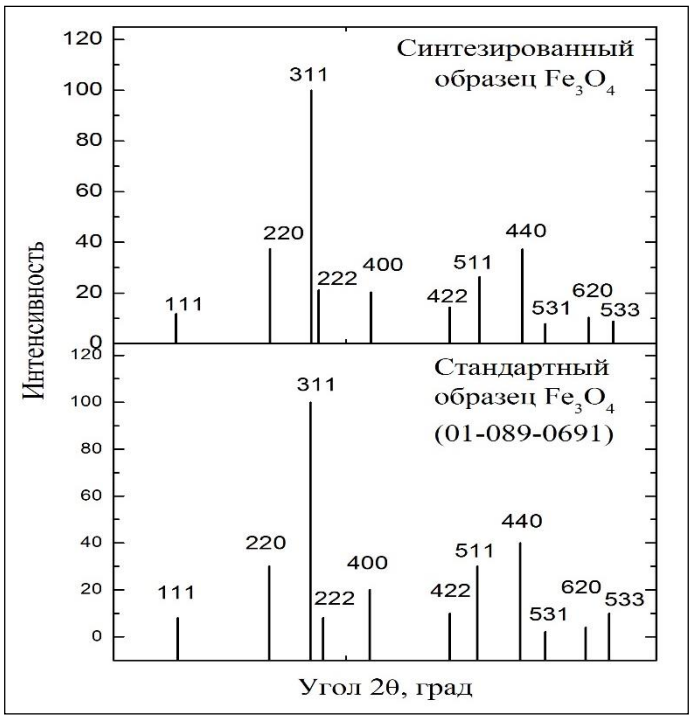

Рисунок 8 - РФА образцы Fe_3O_4

Физико-химические свойства Fe_3O_4. Некоторые характеристики полученного порошка Fe_3O_4 представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико – химические свойства Fe_3O_4

Наименование, единицы измерения	Значение
Средний гидродинамический размер, мкм	0,30
Дзета–потенциал при pH 7, мВ	+7,70
Удельная поверхность, $м^2/г$	69,3
Объем пор, $см^3/г$	0,20
Средний диаметр пор, нм	11,48
Намагниченность насыщения, э.м.е./г	73,60

Высокая дисперсность и положительное значение дзета–потенциала позволяет ожидать образования устойчивой коллоидной системы в водной среде [137-138]. Площадь удельной поверхности частиц достаточно велика, и оксид железа имеет хорошую возможность адсорбции раствора ПВС для образования слоя покрытия на своей поверхности. Можно ожидать, что слой ПВС послужит защитой от окисления

железа (II) на воздухе и в растворе [134]. Величина намагниченности высока 73,60 э.м.е./г (рис. 17), материалы с таким значением хорошо притягиваются магнитом, что может быть использовано для отделения сорбентов от раствора.

3.2 Получение магнитных гибридных органо-неорганических композиционных материалов на основе отходов кофе, модифицированных щелочью, и частиц оксида железа

3.2.1 Получение магнитных гибридных органо-неорганических композиционных материалов

Поскольку разработка метода получения гибридных органо-неорганических материалов является одной из задач настоящей работы, представляется целесообразным подробно изложить методику их получения.

Предварительная обработка отходов кофе заключалась в следующем. Кофейная гуща промывалась водой, нагретой до температуры 323 К, для удаления водорастворимых загрязнителей. Промывку проводили до исчезновения окраски кофе и достижения нейтральной среды. Затем осадок отфильтровывали и сушили в конвекционной печи при температуре 378 К в течение 8 часов. Высушенные отходы кофе измельчали до порошкообразного состояния и просеивали через сито с отверстиями размером 0,315 мм. Полученный порошкообразный материал маркирован как ОКИ (отходы кофе исходные).

Для получения сорбентов, модифицированных обработкой раствором гидроксида натрия, образцы отходов кофе исходных помещали в раствор 0,5М NaOH на 24 часа. Затем промывали водой до практически нейтральной реакции. Сушили в конвекционной печи при температуре 378 К в течение 8 часов. Полученные образцы носят сокращенное название ОКН (отходы кофе – натрия гидроксид).

Для получения магнитного композиционного сорбента использовали магнетит, порошок которого получали в щелочной среде из смеси соли трехвалентного железа и сульфита натрия, как описано в разделе 3.1. Полученный Fe_3O_4 диспергировали в 1-5% растворе поливинилового спирта. Раствор нагревали при температуре 343-363 К и добавляли кофейную гущу, предварительно обработанную 0,5 М раствором гидроксида натрия (ОКН) [139], в массовом соотношении ОКН:Fe_3O_4 – от 2:1 до 6:1. Далее раствор перемешивали со скоростью 300-900 оборотов в минуту в течение 30-90 минут. Образовавшуюся взвесь отфильтровывали с помощью воронки Бюхнера. Затем композит с фильтра количественно переносили в фарфоровую чашку и сушили при 378 К в сушильном шкафу до постоянной массы. После этого композит измельчали в мелкий порошок с использованием ступки и просеивали через сито с отверстиями размером 0,315 мм (рис. 9). Сокращенное название полученного композита - ОКНМ.

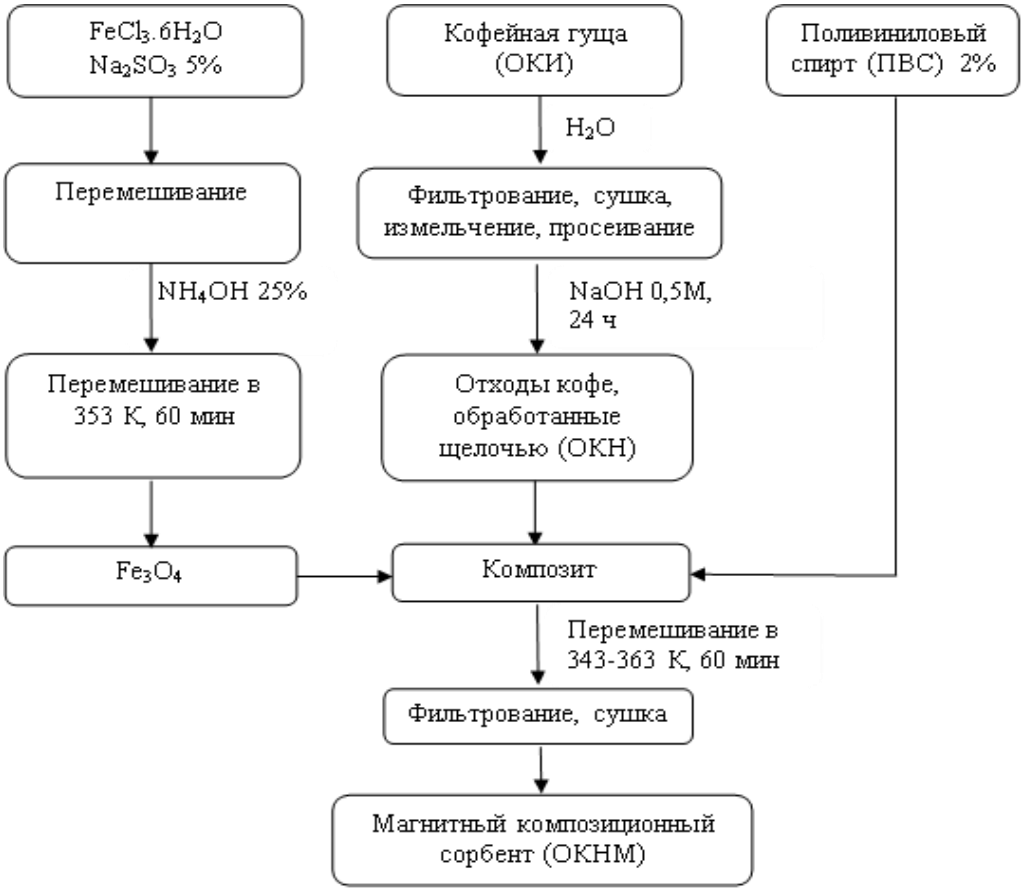

Рисунок 9 - Получение магнитного композиционного сорбента ОКНМ

3.2.2 Определение оптимальных параметров синтеза композиционных сорбентов

Для исследования наиболее сильно влияющих параметров синтеза магнитных композиционных сорбентов использовали метод планирования эксперимента с помощью программы Statgraphics Centurion XV (STAT-EASE Inc., Minneapolis, United States), которая включает более 250 статистических процедур [140–142]. Содержание Fe_3O_4 в составе сорбента определяли методом энергодисперсионного анализа. Далее условия синтеза композитов оптимизировали по критерию «содержание Fe_3O_4 в составе сорбента»

В эксперименте рассматривалось влияние на содержание Fe_3O_4 (Y, масс. %) пяти параметров получения магнитных композитов: соотношения массы ОКН:Fe_3O_4, содержания ПВС, времени синтеза, скорости перемешивания и температуры синтеза. Перечень параметров и их граничные значения приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Влияющие параметры, их размерность и обозначения

Параметры	Размерность	Обозначение	Нижний уровень	Верхний уровень
Соотношение массы ОКН:Fe_3O_4	безразмерный	x_1	2:1	6:1
Содержание ПВС	%	x_2	1	5
Время синтеза	мин	x_3	30	90
Скорость перемешивания	об/мин	x_4	300	900
Температуры синтеза	К	x_5	343	363

Матрица планирования эксперимента и результаты опытов представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Планирования и результаты эксперимента

Номер опыта	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	Y
1	2:1	5	90	300	363	40,68
2	4:1	3	60	600	353	28,69
3	2:1	1	30	900	343	34,69
4	6:1	5	90	300	343	23,21
5	4:1	3	60	600	353	29,07
6	2:1	1	90	300	343	38,71
7	6:1	5	30	900	343	19,17
8	6:1	1	90	300	363	22,78
9	2:1	5	30	900	363	35,43
10	6:1	1	30	900	363	19,89
11	4:1	3	60	600	353	28,95
12	6:1	5	30	300	363	15,28
13	6:1	1	90	900	343	24,34
14	2:1	5	90	900	343	47,25
15	2:1	1	90	900	363	46,45
16	2:1	1	30	300	363	29,67
17	4:1	3	60	600	353	29,34
18	6:1	1	30	300	343	14,37
19	6:1	5	90	900	363	26,32
20	2:1	5	30	300	343	30,16

Для определения степени влияния исследуемых параметров на выбранный критерий был проведен регрессионный анализ результатов [143]. Коэффициенты уравнения регрессии были определены по формулам для линейных ортогональных планов.

Для определения параметров, которые сильнее других влияют на содержание Fe_3O_4 в составе сорбента, анализ выполняли с помощью карты Парето (рис. 10). На карте Парето соответствующие горизонтальные столбцы гистограммы пересекают вертикальную линию, которая представляет 95% тест для определения значимости параметров [144].

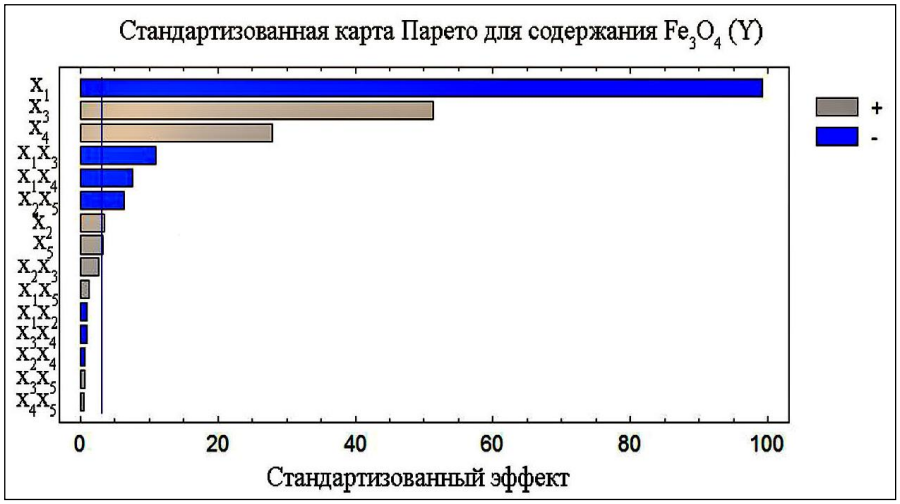

Рисунок 10 - Стандартизованная карта Парето

Из рис. 10 хорошо видно, что соотношение массы ОКН:Fe_3O_4 (x_1), содержание ПВС (x_2), время синтеза (x_3), скорость перемешивания (x_4), температуры синтеза (x_5) и их взаимодействие (x_1x_3, x_1x_4, x_2x_5) имеют статистически значимое влияние. Соотношение массы ОКН:Fe_3O_4 (x_1) и их взаимодействие (x_1x_3, x_1x_4, x_2x_5) имеют отрицательное влияние – то есть, чем выше их значения, тем ниже содержание Fe_3O_4 в составе сорбента. Наоборот, для содержания ПВС (x_2), времени синтеза (x_3), скорости перемешивания (x_4), температуры синтеза (x_5) знак влияния положительный. Однако содержание ПВС (x_2) и температура синтеза (x_5) имеют значительно меньшее положительное влияние и могут поддерживаться постоянными в процессе синтеза.

Для перепроверки проводили дисперсионный анализ, результаты которого приведены на рис. 11. Из рис. 11 видно, что параметры x_1, x_3, x_4 и их взаимодействие (x_1x_3, x_1x_4, x_2x_5) наиболее сильно влияют на адекватность модели. Для этих параметров значения P (0,0000 – 0,0080) меньше критического значения 0,05 [145]. Параметры x_2 и x_5 имеют незначительное влияние (P = 0,0376 и 0,0452). В то же время влияние их других взаимодействий является несущественным, поэтому их можно исключить из математической модели. Следовательно, результат дисперсионного анализа совпадает с результатами карты Парето.

Analysis of Variance for Y

Source	*Sum of Squares*	*Df*	*Mean Square*	*F-Ratio*	*P-Value*
X_1	1184,74	1	1184,74	9853,10	0,0000
X_2	2,7225	1	2,7225	22,64	0,0376
X_3	315,773	1	315,773	2626,19	0,0000
X_4	93,5089	1	93,5089	777,69	0,0001
X_5	1,3225	1	1,3225	11,00	0,0452
X_1X_2	0,1225	1	0,1225	1,02	0,3872
X_1X_3	14,44	1	14,44	120,09	0,0016
X_1X_4	6,9169	1	6,9169	57,53	0,0048
X_1X_5	0,1936	1	0,1936	1,61	0,2940
X_2X_3	0,8836	1	0,8836	7,35	0,0731
X_2X_4	0,0625	1	0,0625	0,52	0,5230
X_2X_5	4,7961	1	4,7961	39,89	0,0080
X_3X_4	0,10368	1	0,10368	0,86	0,4216
X_3X_5	0,0441	1	0,0441	0,37	0,5875
X_4X_5	0,0289	1	0,0289	0,24	0,6576
blocks	0,0729	1	0,0729	0,61	0,4930
Total error	0,36072	3	0,12024		
Total (corr.)	1626,02	19			

R-squared = 99,9778 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 99,8946 percent
Standard Error of Est. = 0,346756
Mean absolute error = 0,0832
Durbin-Watson statistic = 2,29984 (P=0,8132)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,157418

Рисунок 11 - Дисперсионный анализ по критерию содержания Fe_3O_4 в составе сорбента

Из анализа рис. 11 по величине коэффициента детерминации (R-Squared = 99,98 %) можно заключить, что данная модель объясняет 99,98% вариаций значений Y. Коэффициент детерминации, приведенный к числу степеней свободы, R-Squared (adjusted for d.f.) составляет 99,89 %, и стандартная ошибка оценивания (Standard Error of Est.), определяемая дисперсией остатков, равна 0,3467. Это значение может быть использовано для прогнозирования предельных значений для новых экспериментов [146].

На основании анализа карты Парето и результатов дисперсионного анализа было получено уравнение множественной линейной регрессии, которое после исключения незначимых коэффициентов имеет вид:

$$Y = 29{,}79 - 4{,}30x_1 + 0{,}15x_3 + 0{,}01x_4$$

Таким образом, соотношение массы, время синтеза и скорость перемешивания являются наиболее сильно влияющими параметрами на синтез магнитных композитов. Именно эти параметры подробно изучали в следующих экспериментах.

Для упрощения предполагалось, что сорбционную способность композита обеспечивает его органическая часть, оксид железа создает магнитные свойства. Хотя содержание ПВС невелико, но он выполняет важную роль в создании дисперсионной среды золя для образования слоя покрытия на поверхности частиц Fe_3O_4, их защиты от окисления, а также служит сшивающим агентом между частицами оксида железа и отходами кофе.

Влияние соотношения массы ОКН:Fe_3O_4. Для исследования влияния отношения ОКН:Fe_3O_4 на свойства продукта готовили образцы с массовым соотношением ОКН:Fe_3O_4 от 2:1 до 6:1 при фиксированных остальных параметрах.

Результаты приведены на рис. 12. Очевидно, что при повышении соотношения ОКН:Fe_3O_4 содержание Fe_3O_4 уменьшается. Снижение содержания Fe_3O_4 в композите вызывает уменьшение способности сорбента к магнитной сепарации. Наоборот, удельная поверхность увеличивается. Это значит повышение способности адсорбционной способности композита. При соотношении 4:1 порошок сорбента, содержащего 30 масс.% магнетита (ОКНМ30), хорошо притягивается магнитом, до 95% сорбента удается отделить от раствора таким способом, а удельная поверхность составляет 125 $м^2/г$. Соотношение ОКН:Fe_3O_4, равное 4:1, было признано оптимальным и выбрано для дальнейших исследований.

Влияние времени синтеза и скорости перемешивания. Результаты исследования влияния времени синтеза и скорости перемешивания с использованием соотношения массы ОКН:Fe_3O_4 - 4:1, содержания ПВС 2% и температуры синтеза 353 К приведены в таблице 7. Из таблицы 7 можно видеть, что при времени синтеза 60 минут и скорости перемешивания 600 об./мин. содержание Fe_3O_4 в составе сорбента достаточно для эффективного отделения сорбента от раствора.

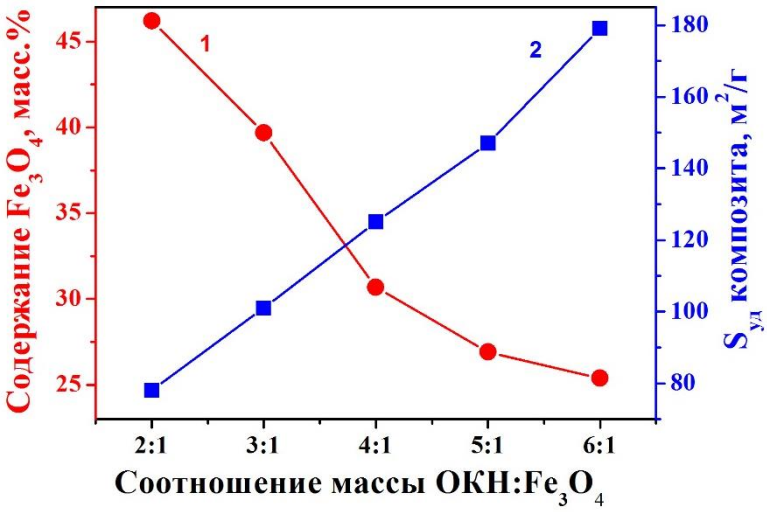

Рисунок 12 - Влияние соотношения массы ОКН:Fe_3O_4 на содержание Fe_3O_4 (1) и удельную поверхность $S_{уд}$ (2) композита

Таблица 7 - Влияние времени синтеза и скорости перемешивания на содержание Fe_3O_4

Параметры синтеза	Варьируемый параметр	Масс.% Fe_3O_4
Время синтеза, мин	30	25,17
	60	28,69
	90	28,93
Скорость перемешивания, об/мин	300	24,13
	600	28,95
	900	28,72

Таким образом, для магнитного композиционного сорбента, полученного из отходов кофе, модифицированных щелочью, и частиц оксида железа, методом планирования эксперимента выяснены оптимальные параметры: ОКН:Fe_3O_4 - 4:1, время синтеза - 60 минут, скорость перемешивания - 600 об./мин., содержание ПВС - 2% и температура синтеза 353 К.

3.2.3 Общая характеристика гибридных органо-неорганических материалов

Полученные гибридные материалы и их основные составные части (отходы кофе, обработанные щелочью - ОКН, и синтетический магнетит) были подробно охарактеризованы с помощью набора физико-химических методов.

Энергодисперсионный анализ (табл. 8) показал, что частицы Fe_3O_4 содержат только железо (67,56 масс. %) и кислород (25,38 масс. %); в образце ОКН преобладают углерод (74,59 масс. %) и кислород (20,85 масс. %), для магнитных композитов (ОКНМ различного состава) фиксируются углерод (46,91 – 61,99 масс. %), кислород (14,91 – 16,32 масс. %) и железо (18,37 – 33,44 масс. %). Присутствие незначительных количеств кальция и магния (рис. 13) обусловлено, вероятно, использованием водопроводной воды для заваривания кофе. Кроме того, микроколичества калия, серы, натрия, фосфора, меди, кремния обнаруживаются во всех образцах отходов кофе и магнитных композитов [147].

Таблица 8 - Элементный состав магнитного композита

Элемент	Содержание элементов, масс. %						
	Fe_3O_4	ОКН	ОКНМ46	ОКНМ40	ОКНМ30	ОКНМ27	ОКНМ25
C	3,80	74,59	46,91	51,17	58,59	58,46	61,99
O	25,38	20,85	16,08	15,67	16,32	15,69	14,91
Fe	67,56	0,42	33,44	28,72	20,76	21,47	18,37
Na	-	1,22	0,55	0,49	0,49	0,74	0,75
Mg	-	0,23	0,31	0,21	0,34	0,27	0,29
Al	2,42	1,25	1,77	2,53	1,79	1,85	2,05
Si	-	0,08	0,02	0,08	0,13	0,08	0,10
P	-	0,08	0,05	0,06	0,07	0,19	0,12
S	0,58	0,27	0,33	0,27	0,33	0,39	0,36
K	-	0,08	-	-	-	-	-
Ca	0,26	0,65	0,44	0,58	0,89	0,60	0,72
Cu	-	0,28	0,09	0,23	0,28	0,26	0,33

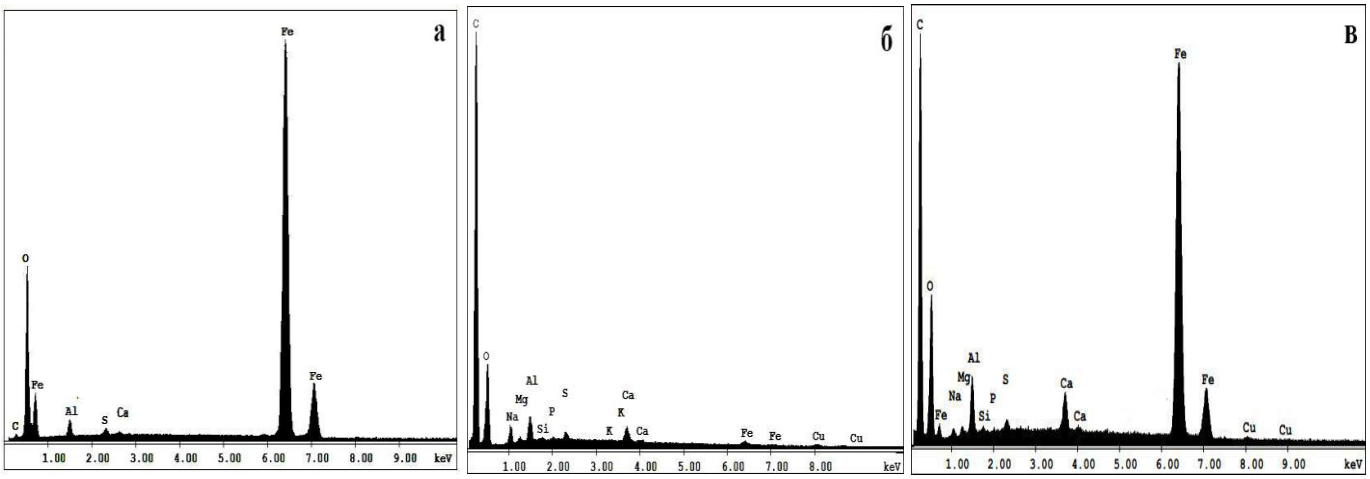

Рисунок 13 – Энергодисперсионный анализ Fe_3O_4 (а), ОКН (б) и ОКНМ30 (в).

Рентгенофазовый анализ для частицы Fe_3O_4, ОКН и магнитных композитов (рис. 14) показал, что кристаллическая структура Fe_3O_4 сохраняется в магнитных композиционных сорбентах [148–150]. Из рис. 14 видно, что положение и относительные интенсивности всех дифракционных максимумов композитов содержат все характерные рефлексы Fe_3O_4 при значениях 2θ: 18,10° (111); 30,16° (220); 35,52° (311); 36,51° (222); 43,25° (400); 46,81° (331); 53,41° (422); 57,18° (511); 62,73° (440); 65,70° (531); 71,32° (620); 74,45° (533). Эти данные согласуются со справочными значениями файла JCPDS (PDF 2008 No. 01-089-0691). Порошковые дифрактограммы композиционных образцов содержат только рефлексы, соответствующие фазе магнетита.

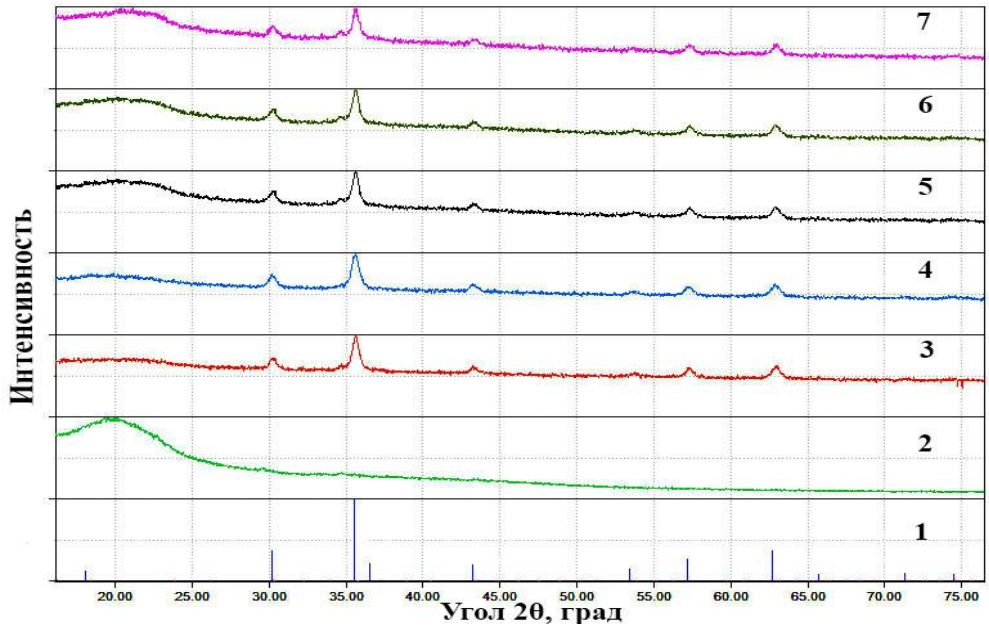

Рисунок 14 - Литературные данные по дифрактограмме Fe_3O_4 (1), ОКН (2) и порошковая рентгеновская дифрактограмма композиционных сорбентов ОКНМ25 (3), ОКНМ27 (4), ОКНМ30 (5), ОКНМ40 (6), ОКНМ46 (7).

Для оценки функциональных групп поверхности магнитных композитов, способных участвовать в адсорбции, были получены ИК-Фурье спектры сорбентов (рис. 15). Анализ ИК спектров показал, что на поверхности отходов кофе ОКН и композитов существуют значительное количество карбонильных и карбоксильных групп (диапазон 1300-1750 $см^{-1}$), а также гидроксильные группы (широкие полосы при 3292 $см^{-1}$) [151]. Эти группы могут быть потенциальными адсорбционными центрами [152]. Ряд полос (диапазон 538-573 $см^{-1}$) отсутствует в спектре отходов кофе ОКН (2), однако появляется при введении частиц оксида железа в композиты и соответствует колебаниям Fe-O [153]. Таким образом, это дополнительно подтверждает сосуществование частиц Fe_3O_4 и ОКН в магнитных композиционных сорбентах.

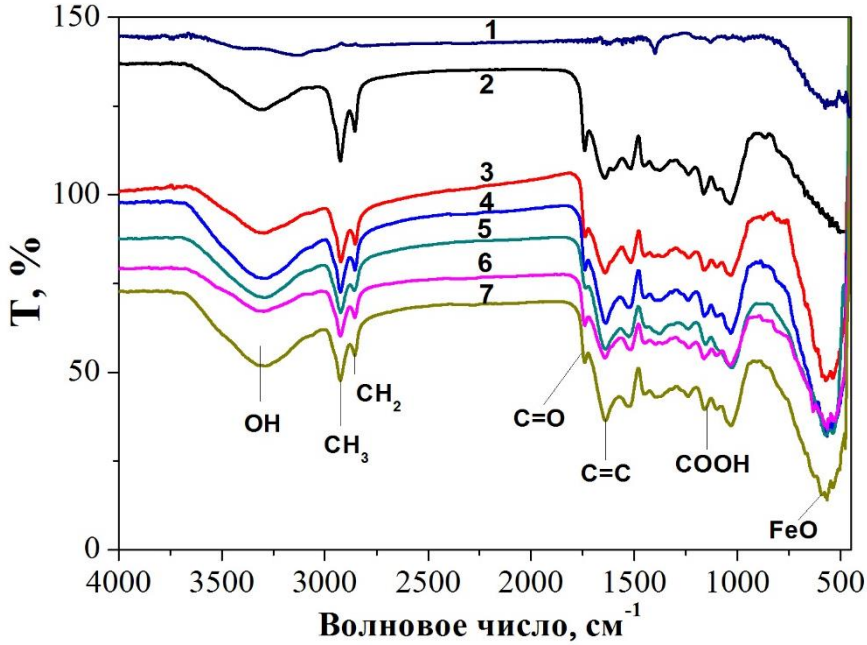

Рисунок 15 - ИК-спектры частиц Fe_3O_4 (1), ОКН (2) и магнитных композитов: ОКНМ25 (3), ОКНМ27 (4), ОКНМ30 (5), ОКНМ40 (6), ОКНМ46 (7).

Исследования методом СЭМ свидетельствуют, что частицы Fe_3O_4 образуют агломераты размера 0,3-5 мкм (рис. 16а), морфология ОКН демонстрирует пористую структуру, что позволяет ожидать высокой сорбционной емкости отходов кофе (рис. 16б). Полученный композит представляет собой набор неоднородных по форме и размеру агломератов аморфных микрочастиц с размером 2-50 мкм (рис. 16в). Из рис. 16в видно, что частиц Fe_3O_4 покрытые ПВС, расположены на поверхности отходов кофе ОКН преимущественно в виде агломератов по сшивающим агентам между функциональными группами ПВС и отходами кофе ОКН. При этом значительная часть транспортных пор не блокируется, что обеспечивает хорошие сорбционные характеристики отходов кофе, модифицированных щелочью.

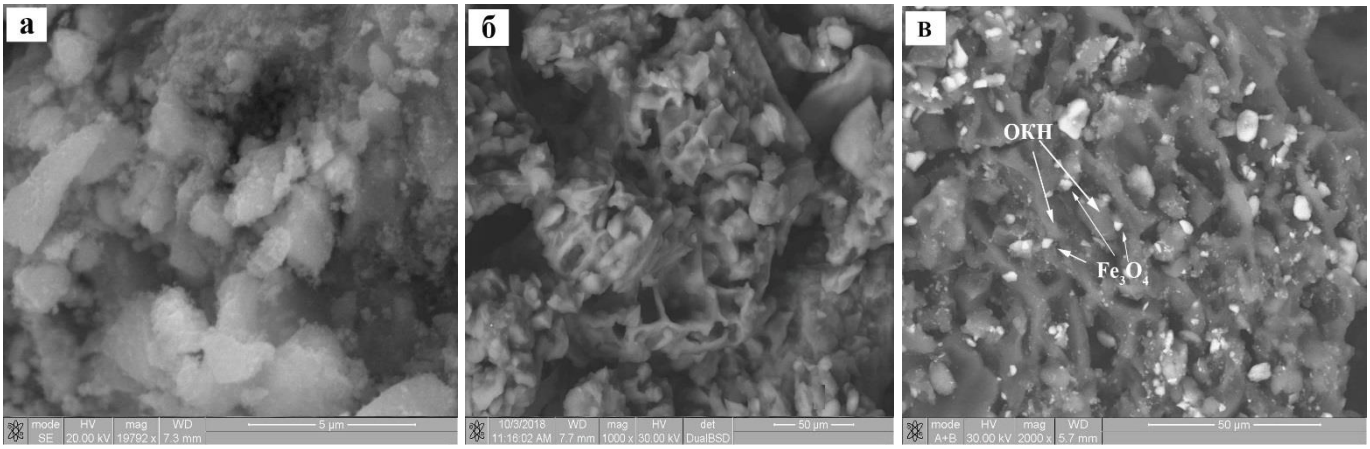

Рисунок 16 – Микрофотографии СЭМ: Fe_3O_4 (а); ОКН (б) и ОКНМ30 (в)

Измерения намагниченности насыщения магнитных композитов (рис. 17) показали, что с повышением содержания Fe_3O_4 в композите намагниченность сорбента возрастает от 17,7 до 33,1 э.м.е./г (табл. 9). Основная роль магнетита в составе композиционных сорбентов состоит в обеспечении магнитных свойств композитов, достаточных для отделения сорбента от очищаемого раствора под действием магнитного поля постоянного магнита методом магнитной сепарации. Уменьшение намагниченности композитов по сравнению с Fe_3O_4 является естественным следствием присутствия диамагнитных отходов кофе в составе композитов [154]. Однако композиты с большим содержанием оксида железа после воздействия магнитным полем образовывали бы крупные устойчивые агрегаты, практически не поддающиеся суспендированию. Предпочтительнее использование сорбента с меньшей намагниченностью, однако способствующего сохранению стабильности водной суспензии.

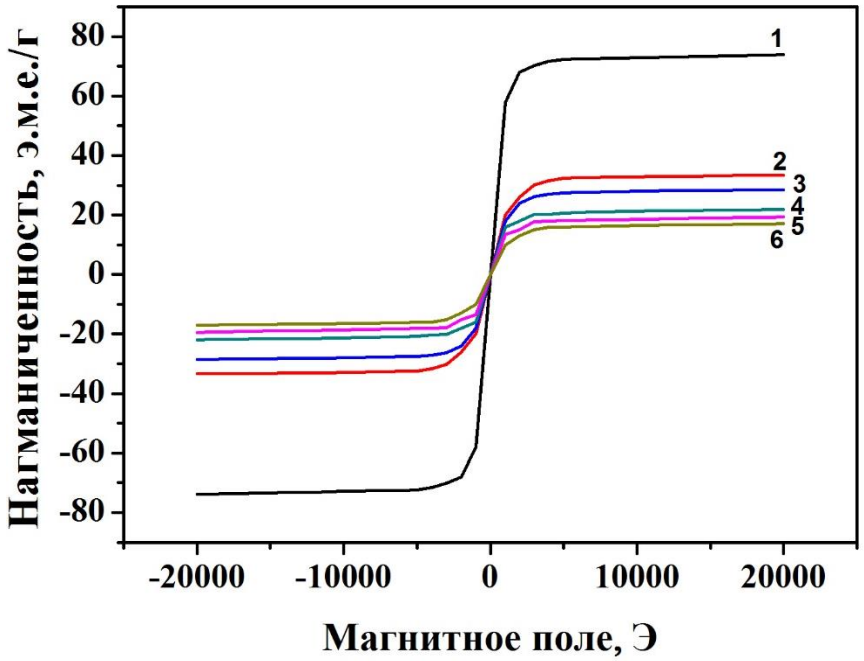

Рисунок 17 - Кривые намагничивания частиц Fe_3O_4 (1) и магнитных композитов: ОКНМ46 (2), ОКНМ40 (3), ОКНМ30 (4), ОКНМ27 (5), ОКНМ25 (6).

Совокупность полученных данных позволяет заключить, что гибридные магнитные композиционные сорбенты образуются путем формирования электростатических и ковалентных связей между функциональными группами поверхности отходов кофе, молекулами поливинилового спирта и функциональными группами поверхности частиц оксида железа.

3.2.4 Коллоидно - химические свойства магнитных композитов

Коллоидно-химические свойства сорбента в значительной мере определяют протекание процесса адсорбции. В таблице 9 представлены характеристики исходных отходов кофе, отходов, обработанных щелочью, и композиционных сорбентов с различным содержанием оксида железа.

Таблица 9 - Коллоидно - химические свойства сорбентов

Наименование	Значение						
	ОКИ	ОКН	ОКНМ46	ОКНМ40	ОКНМ30	ОКНМ27	ОКНМ25
Влажность, масс. %	2,4	2,3	2,4	2,3	2,4	2,6	2,4
Насыпная плотность, г/дм^3	95,23	90,07	159,57	146,48	134,34	117,27	105,21
Дзета–потенциал при pH 7, мВ	-9,6	-20,5	-10,5	-11,0	-11,9	-12,7	-14,9
Удельная поверхность, м^2/г	38	210	78	101	125	147	179
Адсорбционная активность по йоду, %	6,3	31,1	14,4	17,6	20,7	23,1	25,2

При анализе таблицы 9 необходимо отметить, что обработка отходов кофе щелочью привела к существенному росту площади поверхности по сравнению с исходным образцом отходов ОКИ [139]. Это происходит за счет обезжиривания растительного материала: удаление компонентов, растворимых в щелочи, способствует росту пористости. Введение оксида железа снижает площадь удельной поверхности.

Адсорбционная активность по йоду сорбентов ОКИ 6,25 %, ОКН 31,10% и ОКНМ от 14,43 – 25,22 % (табл. 9). Это достаточно низкая адсорбционная активность, значение которой свидетельствует, что материалы имеют малое количество микропор (< 2 нм) в своей структуре [155-156]. Адсорбционная активность по йоду является показателем способности микропористого сорбента к адсорбции молекул малого размера. В то же время, такие материалы могут быть мезопористые (2 – 50 нм) или макропористые (> 50 нм), поэтому они не смогли удерживать малые молекулы (например: йод 0,5 нм), это удерживание не зависит от зарядов и полярности молекул [155,156].

Результаты исследования влияния pH водной дисперсионной среды на электрокинетический потенциал композита ОКНМ30 показали, что при повышении pH гидроксидом натрия снижается дзета–потенциал поверхности композитов. Это можно объяснить тем, что наличие гидроксид-ионов сжимает диффузионный слой

(рис. 18). Из рисунка 18 видно, что во всем исследуемом интервале pH поверхность частиц композитов заряжена отрицательно, и при pH = 7 – 9 значение дзета–потенциала довольно стабильно, что позволяет прогнозировать устойчивость их суспензий в растворах. При pH выше 9 дзета – потенциал уменьшается, и частицы композита имеют тенденцию притяжения, как следствие - коагуляции или флокуляции [137-138].

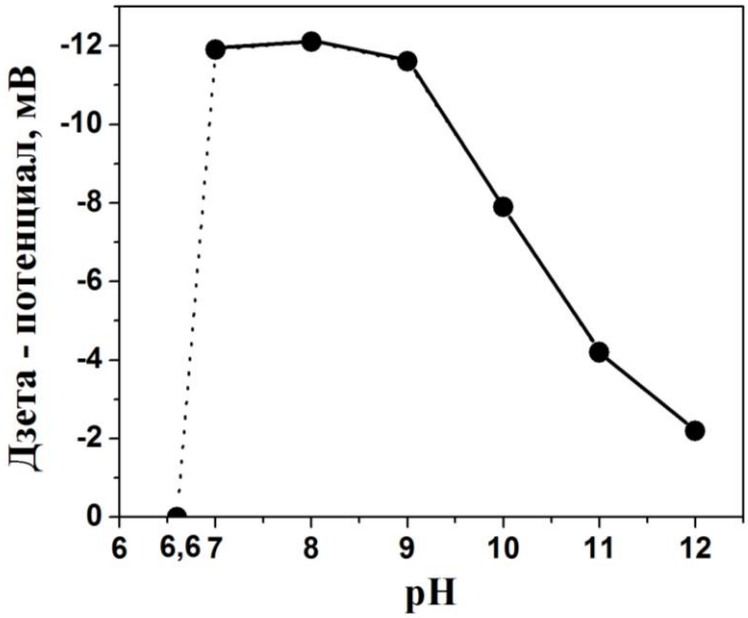

Рисунок 18 – Зависимость дзета – потенциала ОКНМ30 от значения pH

Исследование полидисперсных коллоидных систем методом седиментации дает дополнительную информацию об их свойствах. Седиментационные кривые для образцов магнитных композитов имеют вид, характерный для полидисперсной системы (рис. 19). Начальный прямолинейный участок отвечает оседанию частиц всех размеров. При повышении времени седиментации масса седиментационного осадка тоже увеличивается, поскольку частицы дисперсной фазы испытывают действие силы земного притяжения [114]. Можно видеть, что время достижения седиментационного равновесия магнитного композиционного сорбента ОКНМ30 составляет примерно 30 минут.

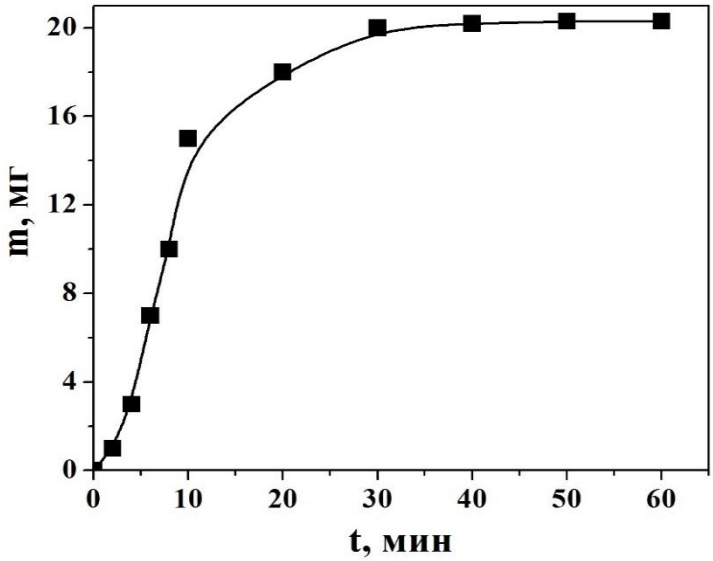

Рисунок 19 – Кривая седиментация полидисперсной системы ОКНМ30

Исследование значения pH точки нулевого заряда ($pH_{ТНЗ}$) является важной дополнительной характеристикой сорбентов, определяющей их функциональность по отношению к заряженным сорбатам. Значения $pH_{ТНЗ}$ для изучаемых материалов Fe_3O_4, ОКН и ОКНМ30 составили 6,3; 7,2 и 6,6 соответственно (рис. 20). При меньших значениях pH поверхность образца имеет положительный заряд, при pH выше значения точки нулевого заряда поверхность заряжена отрицательно.

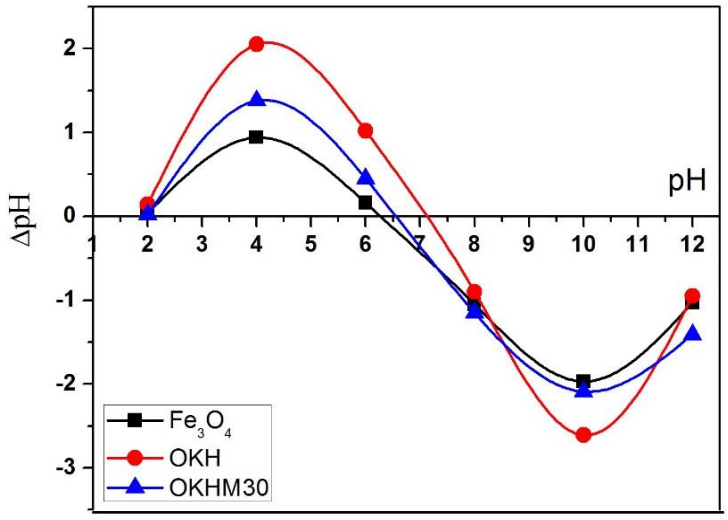

Рисунок 20 – Результаты определения точки нулевого заряда Fe_3O_4, ОКН и ОКНМ30

Определение гранулометрического состава изучаемых сорбентов. Результаты определения гранулометрического состава изучаемых образцов Fe_3O_4, ОКН и магнитных композиционных сорбентов представлены в табл. 10.

Таблица 10 – Гранулометрический состав изучаемых образцов

Образец	Размер частиц агломератов, мкм	Наибольшая объемная доля частиц, %
Fe_3O_4	5 – 11	60 – 68
ОКН	200 – 400	60 – 87
ОКНМ46	200 – 300	50 – 52
ОКНМ40	200 – 300	56 – 62
ОКНМ30	200 – 400	60 – 73
ОКНМ27	200 – 400	50 – 75
ОКНМ25	200 – 300	65 – 81

На рисунке 21 представлены интегральные кривые и гистограммы распределения по размерам Fe_3O_4, ОКН и ОКНМ30.

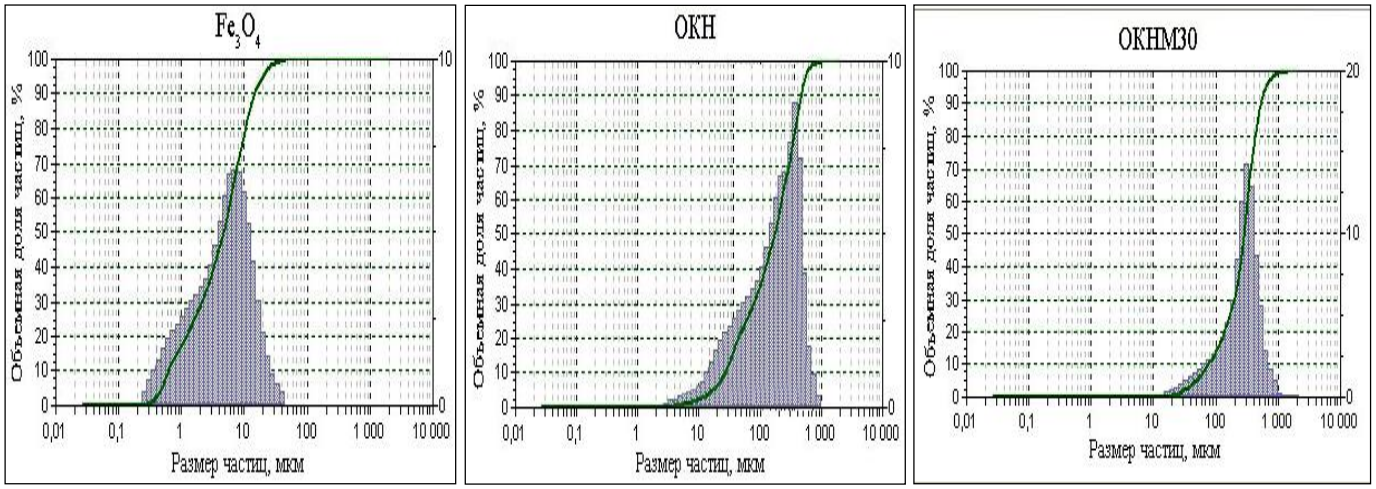

Рисунок 21 – Интегральные кривые и гистограммы распределения по размерам Fe_3O_4, ОКН и ОКНМ30.

Результаты исследования (табл. 10 и рис. 21) показали, что все изучаемые образцы имеют неравномерное распределение частиц по размерам, а гистограммы - несимметричный вид, указывающий на полидисперсность систем. Оказалось, что образцы ОКНМ46, ОКНМ40 и ОКНМ25 содержат частицы размером 200 – 300 мкм,

а образцы ОКНМ30, ОКНМ27 содержат частицы размером 200 – 400 мкм, причем максимум распределения частиц магнитных композиционных сорбентов составляет 300 мкм. Очевидно, что частицы агломерировались, и их размеры больше по сравнению с результатами метода СЭМ, что можно объяснить особенностями пробоподготовки при регистрации микрофотографий СЭМ. В то же время, при увеличении содержания ОКН в композитах наибольшая объемная доля частиц в композитах возрастает от 52 до 81 %.

3.3 Результаты определения сорбционной способности магнитного композиционного сорбента по отношению к органическим красителям

В данной работе исследовали сорбционную способность магнитного композиционного сорбента ОКНМ30 по отношению к катионным красителям метиленовому голубому (МГ), бриллиантовому зеленому (БЗ) и анионному конго красному (КК) из водных растворов.

Поскольку метиленовый голубой и бриллиантовый зеленый являются катионными красителями, а конго красный – анионным, естественно было ожидать, что адсорбция МГ и БЗ будут происходить при высоких значениях pH, выше $pH_{ТНЗ}$ в щелочной области, тогда для анионных красителей оптимальное значение pH ниже $pH_{ТНЗ}$ располагается в кислотной области.

Экспериментальные исследования подтвердили данное предположение. Оказалось, что эффективность сорбции трех красителей на сорбенте ОКНМ30 высока в ожидаемых диапазонах pH, причем внутри этих диапазонов слабо зависит от величины pH (рис. 22).

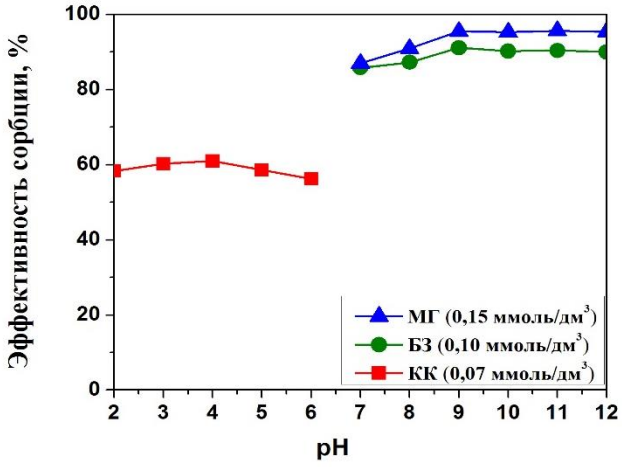

Рисунок 22 – Влияние pH на сорбционную эффективность (%) на сорбенте ОКНМ30

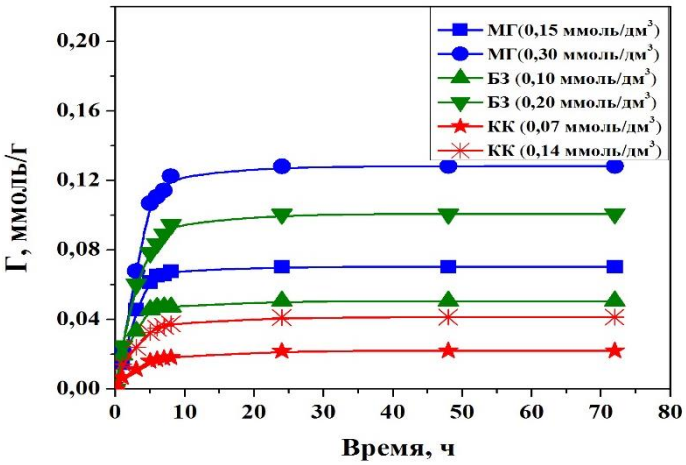

Рисунок 23 – Кинетические кривые адсорбции МГ, БЗ и КК в различных исходных концентрациях из растворов на сорбенте ОКНМ30 при 298 К.

Кинетические кривые сорбции красителей из растворов с различными исходными концентрациями на сорбенте ОКНМ30 представлены на рисунке 23. Можно видеть, что время достижения сорбционного равновесия для всех трех красителей составляет примерно 7 часов. Дальнейшее увеличение времени экспозиции до 3 суток не приводит к существенному изменению концентрации красителей в растворах.

Анализ кинетических кривых выполнен в рамках известных моделей диффузионной кинетики (рис. 24).

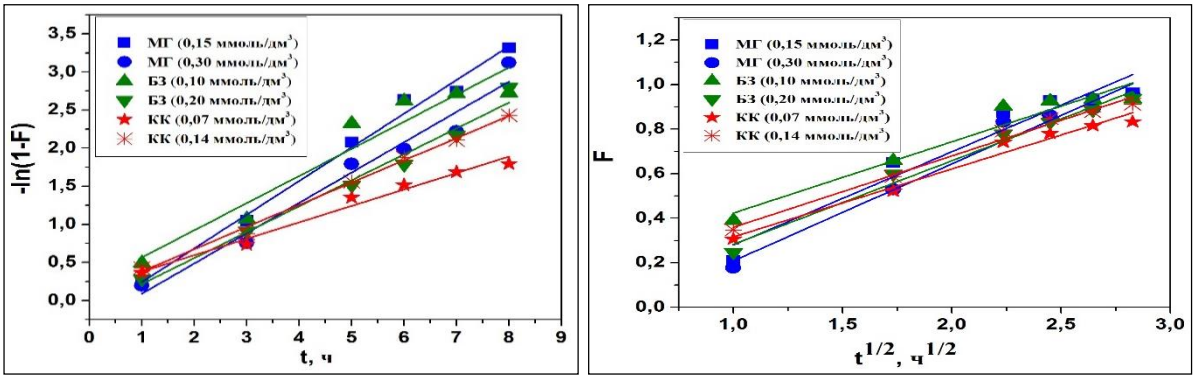

Рисунок 24 – Зависимость –ln(1-F) от времени t и *F* от $t^{1/2}$ при сорбции МГ, БЗ и КК в различных исходных концентрациях на сорбенте ОКНМ30

Таблица 11 – Параметры моделей диффузионной кинетики МГ, БЗ и КК на сорбенте ОКНМ30.

Сорбат	$C_{исх}$, ммоль/дм^3	Модель внешнедиффузионной кинетики	Модель внутридиффузионной кинетики	
		R^2	K_{id}, ммоль.г$^{-1}$.ч$^{-1/2}$	R^2
МГ	0,15	0,990	0,42	0,983
	0,30	0,969	0,44	0,972
БЗ	0,10	0,927	0,32	0,939
	0,20	0,981	0,38	0,984
КК	0,07	0,981	0,31	0,978
	0,14	0,996	0,32	0,987

Из таблицы 11 видно, что удовлетворительные коэффициенты линейной корреляции получены для обеих зависимостей при соответствующих концентрациях красителей. Это позволяет предположить, что процессы сорбции МГ, БЗ и КК протекают в смешаннодиффузионном режиме.

Для описания механизма многостадийного взаимодействия между ионными красителями МГ (0,15 ммоль/дм^3), БЗ (0,10 ммоль/дм^3), КК (0,07 ммоль/дм^3) и магнитным композитом ОКНМ30 была использована мультилинейная диффузионная модель Вебера и Морриса. Из рис. 25 видно, что в процессе сорбции можно выделить три последовательных стадии массопереноса сорбата. Первый крутой участок (1) графика характеризует диффузию молекул красителя из объема раствора через внешний диффузионный слой к поверхности магнитного композита (внешнедиффузионный массоперенос) [157]. Второй участок (2) относится к диффузии молекул красителя внутрь магнитного композита к сорбционным центрам (внутридиффузионный массоперенос) [157]. Третий завершающий этап (3), представленный на графике пологим участком, отражает процесс образования связей молекул красителя с функциональными группами сорбента [158].

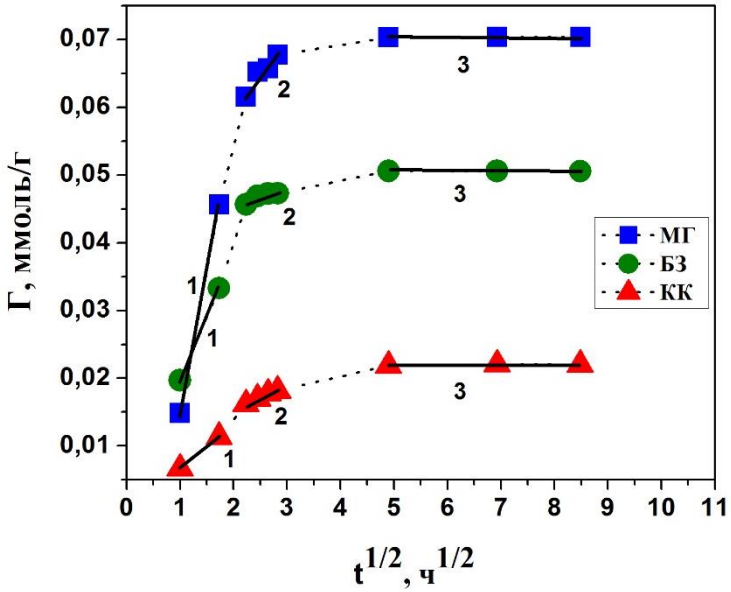

Рисунок 25 – Мультилинейная зависимость Г от $t^{1/2}$ при адсорбции МГ (0,15 ммоль/дм^3), БЗ (0,10 ммоль/дм^3) и КК (0,07 ммоль/дм^3) из растворов при 298 К.

Для описания кинетики адсорбции на поверхности твердых веществ часто применяются модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Результаты графической обработки экспериментальных данных для сорбента ОКНМ30 в соответствующих координатах представлены на рис. 26. Из рис. 26 видно, что модель кинетики псевдо-первого порядка недостаточно хорошо описывает процесс адсорбции МГ, БЗ и КК магнитным композиционным сорбентом, о чем свидетельствуют сравнительно невысокие коэффициенты корреляции (R^2), полученные при обработке кинетических кривых в координатах $\ln(\Gamma_e-\Gamma_t)$–t. Обработка кинетических кривых адсорбции в рамках модели кинетики псевдо-второго порядка в координатах t/Γ_t –t дает высокие коэффициенты корреляции (табл. 12). Кроме того, сравнение экспериментальных величин $\Gamma_{эксп.}$ со значениями $\Gamma_{рас}$, полученными при использовании моделей псевдо - первого и псевдо - второго порядков, свидетельствует о том, что во всех случаях модель псевдо - второго порядка дает лучшее совпадение с экспериментальными результатами. Таким образом, кинетика

адсорбции МГ, БЗ и КК магнитным композиционным сорбентом адекватно описывается моделью кинетики псевдо -второго порядка.

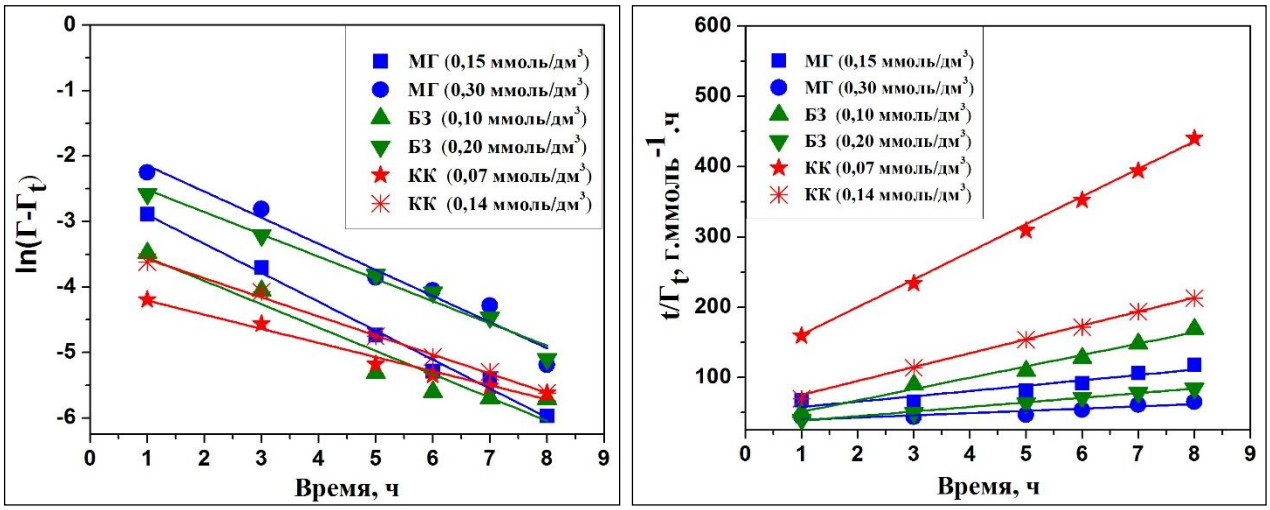

Рисунок 26 – Кинетика псевдо-первого порядка [ln(Г–Г$_t$) – t] и псевдо-второго (t/Г$_t$ – t) адсорбции МГ, БЗ и КК в различных исходных концентрациях на сорбенте ОКНМЗ0 при 298 К

Таблица 12 - Кинетические параметры адсорбции МГ, БЗ и КК на магнитном композите ОКНМЗ0.

Сорбат	$С_{исх}$, ммоль/л	$Г_{эксп}$, ммоль/г	Кинетика псевдо - первого порядка			Кинетика псевдо - второго порядка		
			$К_1$, $ч^{-1}$	$Г_{расчетн.}$, ммоль/г	R^2	$К_2$, г.ммоль$^{-1}$ч$^{-1}$	$Г_{расчетн}$, ммоль/г	R^2
МГ	0,15	0,070	0,44	0,086	0,990	10,39	0,072	0,998
	0,30	0,128	0,40	0,175	0,968	3,93	0,133	0,997
БЗ	0,10	0,050	0,34	0,114	0,981	21,22	0,052	0,999
	0,20	0,100	0,35	0,041	0,926	7,12	0,103	0,996
КК	0,07	0,022	0,22	0,018	0,981	20,46	0,023	0,999
	0,14	0,041	0,29	0,037	0,996	16,07	0,042	0,999

Совокупность всех результатов позволяет заключить, что скорость сорбции лимитируется как диффузионными процессами, так и стадией взаимодействия катионов метиленового голубого, бриллиантового зеленого и анионов конго красного с функциональными группами магнитных композиционных сорбентов.

С учетом данных о времени установления равновесия в изучаемых системах в дальнейших экспериментах сорбцию проводили на протяжении 24 часов. На рисунке 27 представлены изотермы адсорбции МГ, БЗ и КК на сорбентах Fe_3O_4, ОКН и магнитном композите ОКНМ30 при различных температурах 298 К, 308 К, 318 К. Из рис. 27, видно, что адсорбционная способность синтезированного магнетита Fe_3O_4 по отношению к изучаемым сорбатам довольно низка [159-160]. ОКН имеет лучшую адсорбционную способность, это дополнительно подтверждает, что при обработке отходов кофе щелочью увеличиваются пористость, площадь удельной поверхности и эффективность адсорбции красителей. ОКНМ30 имеет адсорбционную способность меньше ОКН, это объясняется магнитной добавкой в составе сорбента композита. Установлено, что сорбция повышается с ростом температуры.

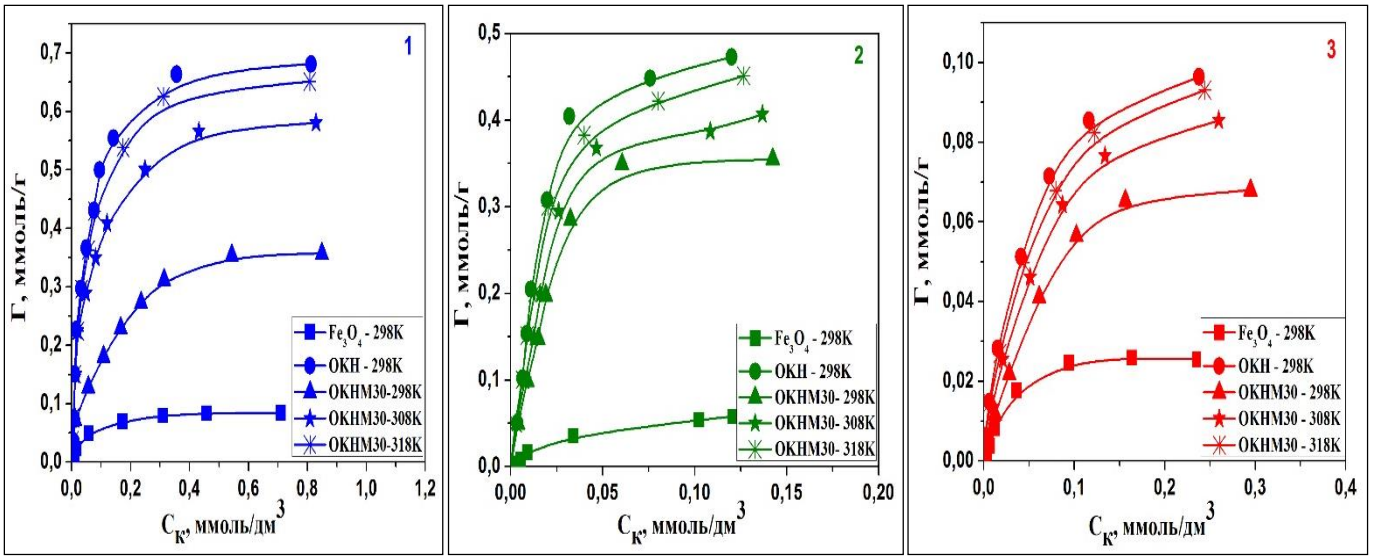

Рисунок 27 – Изотермы адсорбции МГ (1), БЗ (2) и КК (3) на сорбентах Fe_3O_4, ОКН и магнитном композите ОКНМ30 при различных температурах

Параметры изотерм, рассчитанные в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха, представлены в таблице 13.

Таблица 13 - Параметры изотерм адсорбции МГ, БЗ и КК на сорбентах, рассчитанные по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха.

Сорбат	Сорбент	Т, К	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
			$К_л$, $дм^3/ммоль$	$Г_{мах}$, ммоль/г	R^2	$К_F$, $ммоль^{(1-1/n)}$ $дм^{3(1/n)}г^{-1}$	1/n	R^2
МГ	Fe_3O_4	298	10,74	0,10	0,954	0,19	0,63	0,864
	ОКН	298	15,78	0,74	0,911	1,97	0,64	0,786
	ОКНМ30	298	11,31	0,40	0,987	0,46	0,43	0,986
		308	20,29	0,61	0,995	1,18	0,52	0,914
		318	23,96	0,71	0,996	1,73	0,59	0,927
БЗ	Fe_3O_4	298	21,12	0,08	0,991	0,61	0,20	0,929
	ОКН	298	51,94	0,51	0,977	1,96	0,55	0,758
	ОКНМ30	298	47,48	0,38	0,998	0,80	0,43	0,862
		308	51,79	0,42	0,997	1,01	0,46	0,867
		318	58,98	0,46	0,997	1,34	0,48	0,860
КК	Fe_3O_4	298	28,35	0,03	0,988	0,08	0,59	0,921
	ОКН	298	20,70	0,12	0,993	0,21	0,67	0,963
	ОКНМ30	298	13,97	0,09	0,985	0,27	0,57	0,982
		308	15,53	0,10	0,997	0,28	0,66	0,967
		318	25,55	0,11	0,993	0,31	0,64	0,975

Коэффициенты корреляции, приведенные в таблице 13, означают, что адсорбция МГ, БЗ и КК как на Fe_3O_4, ОКН так и на магнитном композиционном материале ОКНМ30 хорошо описывается уравнением Ленгмюра и несколько менее адекватно – уравнением Фрейндлиха. Форма изотерм позволяет предположить, что адсорбция ограничивается монослоем [97]. Вероятно, поверхность наших сорбентов можно считать достаточно однородной [99]. Об этом же свидетельствует значение 1/n из уравнения Фрейндлиха.

Сравнение максимальной адсорбции для трех красителей на сорбенте ОКНМ30 дает следующий ряд: МГ ≈ БЗ > КК, что объясняется меньшей емкостью монослоя по отношению к более крупной молекуле конго красного [161].

Полученные результаты сопоставили с литературными данными (табл. 14). Можно видеть, что магнитный гибридный органо-неорганический материал из

отходов кофе, модифицированных щелочью, имеет высокую адсорбционную способность по отношению к катионным и анионным красителям.

Таблица 14 – Сравнение максимальной адсорбционной способности красителей на различных сорбентах.

Сорбент	Сорбат	Адсорбционная условия	Γ_{max}, ммоль/г	Литературный источник
ОКНМ30	МГ	pH 9, 298 К, 24 ч	0,40	Настоящая работа
	БЗ	pH 9, 298 К, 24 ч	0,38	
	КК	pH 4, 298 К, 24 ч	0,09	
Активированный уголь из отходов кофе, обработка Na_2HPO_4	МГ	pH 5, 298 К, 24 ч	0,47	[56]
Активированный уголь из отходов кофе, обработка H_3PO_4	МГ	pH 6, 298 К, 24 ч	0,57	[162]

3.4 Результаты определения сорбционной способности магнитных композиционных сорбентов по отношению к дубильной кислоте

Проведена оценка сорбционной активности магнитных композиционных сорбентов, в которых использованы необработанные отходы кофе (ОКИМ30) или обработанные раствором щелочи (ОКНМ30), по отношению к органическому веществу ароматического ряда - дубильной кислоте (ДК).

Интересно, что при использовании для создания магнитного композита отходов кофе, которые предварительно не обрабатывались щелочью, точка нулевого заряда сдвинулась в более кислотную область и составила 5,5 (у ОКНМ30 6,6) (рис. 28).

Поскольку дубильная кислота частично диссоциирована, можно было ожидать, что адсорбция анионов будет лучше протекать в кислотной области, а недиссоциированных молекул – при pH, близких к точке нулевого заряда. С другой стороны, в кислых растворах диссоциация кислоты протекает в меньшей степени.

Экспериментальные результаты показали весьма слабую зависимость адсорбционной эффективности от pH (рис. 29).

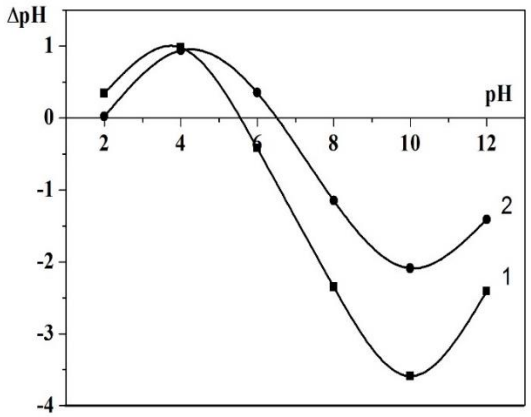

Рисунок 28 – Результаты определения точки нулевого заряда для образцов ОКИМ30 (1) и ОКНМ30 (2).

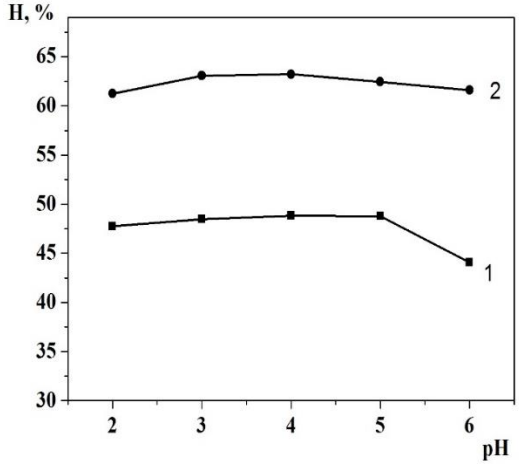

Рисунок 29 – Влияние pH на сорбционную эффективность ОКИМ30 (1) и ОКНМ30 (2) по отношению к ДК 0,03 ммоль/дм^3 при 298 К.

Кинетические кривые адсорбции ДК с концентрацией 0,03 ммоль/дм^3 и 0,06 ммоль/дм^3 на ОКИМ30 и ОКНМ30 при 298 К представлены на рисунке 30. Установлено, что время достижения сорбционного равновесия составляет примерно 24 часа. Дальнейшее увеличение времени экспозиции до 3 суток не приводит к существенному изменению концентрации дубильной кислоты в данных растворах.

Последующие эксперименты по изучению адсорбционной способности образцов по отношению к дубильной кислоте осуществляли при значении pH 4,0 в течение 24 часов при температуре 298 К.

Изотермы адсорбции дубильной кислоты для всех исследуемых образцов представлены на рисунке 31. Из полученных данных видно, что величина адсорбции для ОКНМ30 выше по сравнению с исходным образцом ОКИМ30. Параметры изотерм, рассчитанные в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха, представлены в таблице 15.

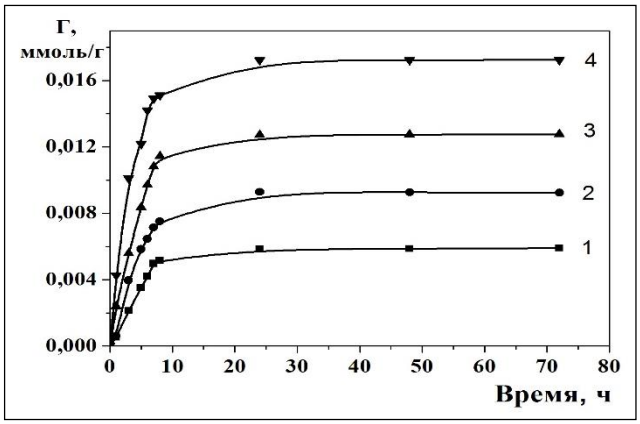

Рисунок 30 – Кинетические кривые адсорбции ДК 0,03 ммоль/дм^3 (1,2) и 0,06 ммоль/дм^3 (3,4). Кривые 1 и 3 – адсорбция на ОКИМ30, 2 и 4 – на ОКНМ30 при 298 К.

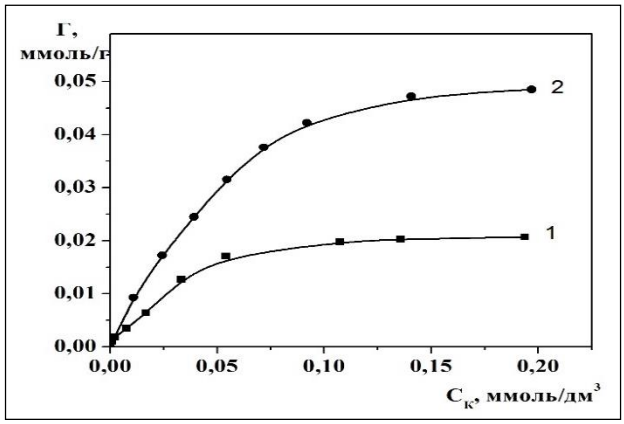

Рисунок 31 – Изотермы адсорбции дубильной кислоты на ОКИМ30 (1), ОКНМ30 (2) при температуре 298 К.

Таблица 15 – Параметры изотерм адсорбции дубильной кислоты на исследуемых образцах, рассчитанные по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха.

Образец	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	$К_л$, дм^3/ммоль	$Г_{мах}$, ммоль/г	R^2	$К_F$, *ммоль*$^{(1-1/n)}$ дм$^{3(1/n)}$Г$^{-1}$	1/n	R^2
ОКИМ30	30,43	0,025	0,979	0,07	0,60	0,974
ОКНМ30	16,08	0,066	0,987	0,16	0,59	0,951

Приведенные в таблице 15 коэффициенты корреляции показывают, что адсорбция дубильной кислоты на магнитных композиционных материалах хорошо описывается обеими моделями - Ленгмюра и Фрейндлиха. Из двух исследуемых образцов большей сорбционной емкостью по отношению к дубильной кислоте обладает ОКНМ30, его сорбционная емкость превышает сорбционную емкость ОКИМ в 2,6 раза. Результаты дополнительно свидетельствуют, что обработка отходов кофе щелочью приводит к улучшению сорбционных характеристик магнитного

сорбента. Исключение обработки щелочью из методики получения гибридных материалов из отходов кофе нежелательно.

3.5 Результаты определения сорбционной способности магнитного композиционного сорбента по отношению к ионам свинца Pb^{2+}

Для определения сорбционной способности магнитного композита ОКНМ30 по отношению к ионам свинца Pb^{2+} выбрали раствор с pH 5.

Кинетические кривые адсорбции и в этом случае были проанализированы в рамках описанных выше моделей диффузионной, химической кинетики и мультилинейной диффузиционной кинетики. Установлено, что сорбция ионов свинца Pb^{2+} протекает в смешаннодиффузионном режиме и удовлетворительно описывается уравнением псевдо - второго порядка. Более детальный анализ мультилинейной зависимости позволил графически выделить три отдельных стадии процесса. По-видимому, адсорбция ионов свинца на магнитном композите ОКНМ30 включает не только образование поверхностного комплекса, но и внутреннюю диффузию в поры сорбента [163].

Построены и проанализированы изотермы адсорбции ионов Pb^{2+} на сорбентах Fe_3O_4, ОКН и магнитном композите ОКНМ30 при pH 5,0 в течение 24 часов при различных температурах 298 – 318 К (рис. 32), показано, что изотермы адекватно описываются моделями Ленгмюра и Фрейндлиха (табл. 16).

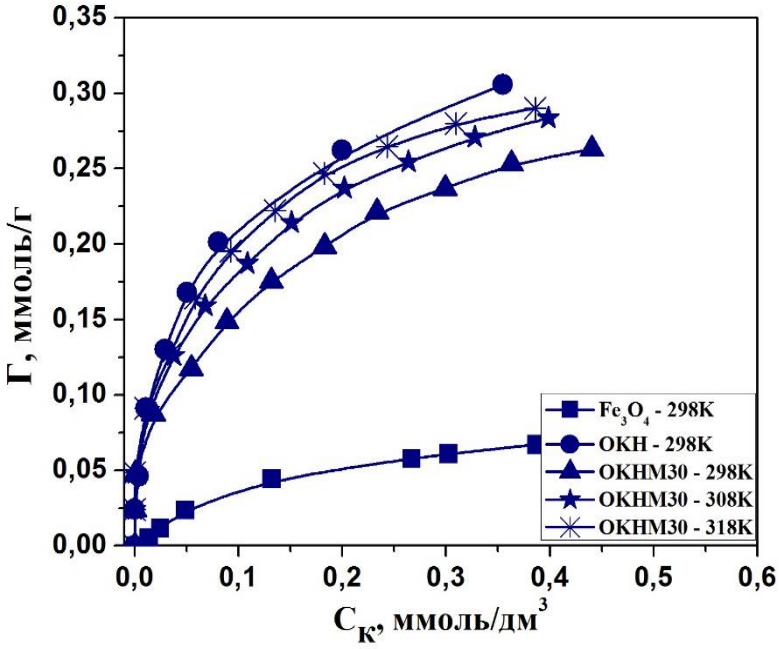

Рисунок 32 – Изотермы адсорбции ионов свинца Pb^{2+} на Fe_3O_4, ОКН и магнитном композите ОКНМ30 при различных температурах

Таблица 16 – Параметры изотерм адсорбции ионов свинца Pb^{2+} на сорбентах, рассчитанных по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха.

Сорбент	Т, К	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
		$К_л$, $дм^3$/ммоль	$Г_{мах}$, ммоль/г	R^2	$К_F$, $ммоль^{(1-1/n)}$ $дм^{3(1/n)}г^{-1}$	1/n	R^2
Fe_3O_4	298	8,47	0,074	0,984	0,1	0,57	0,863
ОКН	298	20,05	0,321	0,982	0,37	0,28	0,924
ОКНМ30	298	22,42	0,275	0,964	0,32	0,29	0,974
	308	29,05	0,292	0,978	0,34	0,28	0,980
	318	33,89	0,300	0,973	0,35	0,23	0,967

Полученные результаты сопоставили с литературными данными (табл. 17), согласно которым сорбционная емкость отходов кофе, не подвергавшиеся дополнительной обработке, равна 0,111 – 0,133 ммоль/г. Очевидно, что полученный гибридный органо-неорганический магнитный композит позволяет выполнять очистку воды от катионов тяжелых металлов.

.

Таблица 17 – Сравнение максимальной поглотительной способности различных сорбентов по отношению к ионам Pb^{2+}

Сорбент	Адсорбционная условия	$Г_{мах}$, ммоль/г	Литературный источник
ОКНМ30	pH 5; 295 К; 24 ч	0,275	Настоящая работа
Отходы кофе исходные	pH 5; 303 К; 24 ч	0,111	[164]
Отходы кофе исходные	pH 5; 298 К; 1 ч	0,133	[165]
Активированный уголь из отходов кофе, обработка Na_2HPO_4	pH 5,8; 298 К; 15 мин	0,431	[166]
Активированный уголь из отходов кофе, обработка H_3PO_4	pH 5,8; 298 К; 15 мин	0,306	[166]

Таким образом, полученные нами сорбенты являются многофункциональными. В различных диапазонах pH они способны поглощать катионные и анионные органические соединения, нейтральные молекулы, катионы металлов.

3.6 Термодинамические параметры сорбции магнитными композитами

Для определения термодинамических параметров адсорбции красителей, дубильной кислоты и ионов Pb^{2+} на магнитном композите ОКНМ30 строили изотермы адсорбции при различных температурах [131–133]. С использованием значений константы равновесия К из зависимости lnК от величины обратной температуры (рис. 33) по уравнению Вант-Гоффа были рассчитаны значения ΔH и ΔS для изученного диапазона температур [167-168]. Значения свободной энергии Гиббса адсорбции ΔG для трех температур рассчитали по уравнению: $\Delta G = - RT\ln К$ [168-169]. Полученные термодинамические характеристики процесса адсорбции приведены в таблице 18.

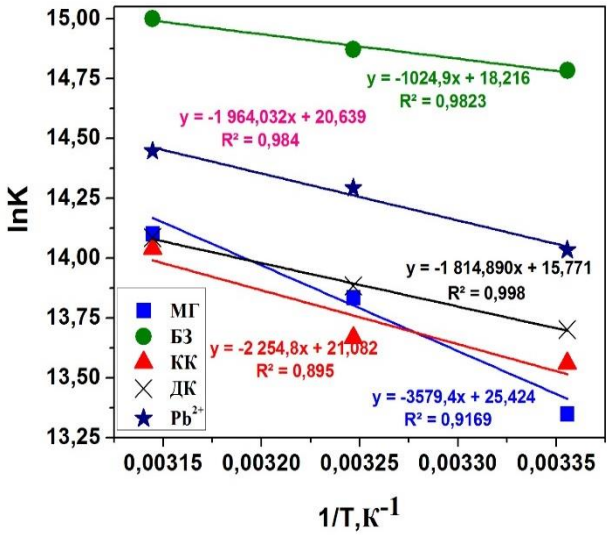

Рисунок 33 – Исходные данные для расчета термодинамических параметров адсорбции.

Таблица 18 – Термодинамические параметры адсорбции сорбатов на ОКНМ30.

Сорбат	Температура, К	ΔG, кДж·моль$^{-1}$	ΔH, кДж·моль$^{-1}$	ΔS, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$
МГ	298	-33,1	29,8	221,4
	308	-35,7		
	318	-37,3		
БЗ	298	-36,6	8,5	151,5
	308	-38,1		
	318	-39,7		
КК	298	-33,6	18,8	175,3
	308	-35,0		
	318	-37,1		
ДК	298	-33,9	15,1	164,5
	308	-35,5		
	318	-37,2		
Pb^{2+}	298	-34,8	16,3	171,6
	308	-36,6		
	318	-38,2		

Рассчитанные термодинамические параметры, представленные в таблице 18, свидетельствуют об эндотермическом характере процесса адсорбции для всех изученных сорбатов, об энтропийном факторе как движущей силе процесса и о самопроизвольном протекании процесса.

Значение $\Delta H < 40$ кДж·моль$^{-1}$ свидетельствует, что процесс адсорбции изучаемых сорбатов на сорбенте ОКНМ30 может являться физическим [170]. Однако увеличение сорбции $\Gamma_{мах}$ при повышении температуры системы в изученном диапазоне характерно скорее для хемосорбции [171]. Кроме того, значения ΔG находятся в диапазоне от -33 до -40 кДж·моль$^{-1}$, что указывает на возможное наличие физической адсорбции и хемосорбции [172-173].

С учетом гибридного характера сорбента такой вариант вполне вероятен, то есть процесс адсорбции изучаемых сорбатов на сорбенте ОКНМ30 по механизму может быть как физической адсорбцией за счет электростатических сил, так и хемосорбцией, химическим взаимодействием сорбата с функциональными группами поверхности сорбента.

3.7 Регенерация и утилизация магнитных сорбционных сорбентов

Актуальным является вопрос утилизации отработанных материалов. Имеются различные методы для восстановлении – регенерирования сорбентов, загрязненных в процессе очистки сточных вод. Условно их можно отнести к одному из трех направлений: химическому, низкотемпературному термическому и термическому [174]. В настоящей работе рассмотрена возможность регенерации сорбента химическим методом. Химическая регенерация производится с помощью жидких или газообразных реагентов при температуре до температуры 373 К и вызывает десорбцию сорбата. Чаще применяются растворы солей, кислот, щелочей и некоторые органические растворители [175].

Для исследования возможности регенерации магнитного композиционного сорбента были проведены эксперименты по десорбции сорбатов с поверхности композита.

Отработанный сорбент извлекали из раствора с использованием неодимового магнита с магнитной энергией (ВН)макс = 36 – 39 МгсЭ и остаточной магнитной индукцией 1,22–1,25 Тесла. Десорбцию сорбатов определяли в статических условиях при температуре 298 К. Для десорбции применяли водные растворы, pH которых варьировали в широких пределах путем добавления кислоты или щелочи.

Установлено, что при pH 4-10 десорбция практически не протекает для катионных красителей (МГ и БЗ). Наоборот, для анионных веществ (КК и ДК) при pH 2-8 десорбция практически не происходит. Десорбция ионов Pb^{2+} осуществляется при pH 2 (табл. 19).

Таблица 19 – Эффективность десорбции сорбатов с помощью различных растворов

Сорбат	pH	Реагент	Эффективность десорбции, %
МГ 0,15 ммоль/дм^3	2	0,1М HCl	55
БЗ 0,10 ммоль/дм^3	2	0,1М H_2SO_4	50
КК 0,07 ммоль/дм^3	10	0,1М NaOH	52
ДК 0,03 ммоль/дм^3	10	0,1М NaOH	50
Pb^{2+} 0,10 ммоль/дм^3	2	0,1 М HNO_3	60

Устойчивость сорбента к регенерации проверяли в течение 5 циклов адсорбции - десорбции, результаты представлены в рис. 34.

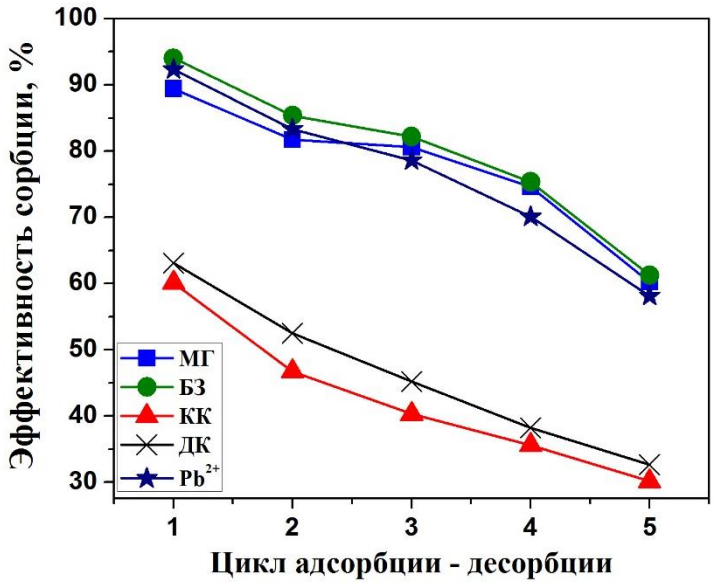

Рисунок 34 – Цикл адсорбции – десорбции для регенерации ОКНМ30 из растворах

Можно видеть, что эффективность сорбента постепенно снижается. Это снижение может быть связано с несколькими причинами: постепенным насыщением сорбционных центров и неполной десорбцией, а также с деградацией материала из-за довольно низкого значения pH (МГ, БЗ, Pb^{2+}), либо, напротив, достаточно высокого (КК, ДК) [176,177]. В то же время прямых свидетельств растворения оксида железа не

обнаружено, качественная реакция на железо в растворе после десорбции отрицательна.

Отработанный сорбент может быть складирован или захоронен на полигонах ТБО, поскольку его органическая основа легко подвергается микробиологической деградации.

3.8 Опытно-промышленные испытания и перспективы внедрения разработанных сорбентов

3.8.1 Опытно-промышленные испытания магнитного композиционного сорбента

В период с 15 мая 2018 г. по 25 июня 2018 г. были проведены испытания опытно – промышленной партии магнитного композиционного сорбента на основе отходов кофе, модифицированных щелочью, и частиц оксида железа, на предмет эффективности очистки сточных вод от органических красителей, дубильной кислоты и ионов свинца в Промышленном районе Хоа Хиеп, область Фуйен, Вьетнам, и в Институте химии и окружающей среды Вьетнамской академии наук и технологий (MICER), область Фуйен, Вьетнам.

Эффективность процесса очистки проверяли на соответствие стандартам Республики Вьетнам и оценивали по снижению концентрации органических красителей, дубильной кислоты и ионов свинца в очищаемой воде.

Результаты экспериментов отражены в актах испытаний (приложения В, Г). Показано, что магнитный композиционный сорбент на основе отходов кофе, модифицированных щелочью, и частиц оксида железа, позволяет достичь высокой эффективности очистки сточных вод и может найти применение на различных предприятиях, особенно с учетом его низкой стоимости.

3.8.2 Построение модели водоочистки с использованием магнитных сорбентов

В настоящее время существует множество технологий очистки сточных вод, например, механическая, химическая, физико-химическая, электрохимическая, биологическая очистка [178]. В зависимости от экономических условий и уровней загрязнения, а также прогнозируемых затрат на внедрение и эксплуатацию и уровня экономики, выбирают ту или иную модель.

На основе анализа действующих в мире моделей нами предлагается следующий вариант использования гибридных органо-неорганических магнитных материалов (рис. 35).

Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод методом магнитной сепарации.

Рисунок 35 – Схема очистки сточных вод с использованием магнитных композиционных сорбентов на основе отходов кофе.

Описание состава оборудования и технология очистки представлены далее.

Сборный резервуар. Целью этого устройства является улавливание крупного мусора из неочищенных сточных вод. Сточные воды, поступающие на очистку, предварительно очищаются от грубодисперсных плавающих примесей на решетке и от тяжелых примесей - в песколовке. Кроме того, устройство способствует удалению из сточных вод нерастворенных и частично коллоидных минеральных и органических примесей, например, масел. После механической очистки вода поступает в усреднительный резервуар для дальнейшей очистки.

Усреднительный резервуар. Использование системы кондиционирования воздуха для равномерного перемешивания сточных вод и предотвращения застойных явлений, чтобы предотвратить неприятные запахи в резервуаре.

Адсорбционный резервуар. После проведения усреднительного процесса вода поступает в адсорбционный резервуар с загрузкой магнитного композиционного сорбента типа ОКНМ30. На скорость и эффективность адсорбции влияет структура сорбента, концентрация загрязнений, температура и активная реакция среды.

Магнитная сепарация. После адсорбции суспензия сорбента в воде проходит в магнитный резервуар. Здесь сорбент отделяется от воды.

Регенерация сорбента. Регенерация проводится химическим методом путем пропитки реагентами в емкости в течение 24 ч.

Отстойник. По назначению отстойники является для отделения очищенной воды от ила. В них происходит осветление сточной жидкости и одновременно перегнивание выпавшего осадка.

Дезинфекционный резервуар. Перед использованием возможно добавление реагентов для обеззараживания воды. Возможно хлорирование либо озонирование.

3.8.3 Технико - экономические показатели производства магнитного композиционного сорбента

Расходы на производство 1 тонны магнитного композиционного сорбента ОКНМ30 рассчитывали по формуле:

$$Р_{ОКНМ30} = Р_{ОКИ} + Р_в + Р_э + Р_р ,$$

где $Р_{ОКИ}$ – расходы на приобретение отходов кофе, руб/т; $Р_в$ – расход воды, руб/т; $Р_э$ – расход электроэнергии, руб/т; $Р_р$ – стоимость реагентов, руб/т.

$Р_{оки}$ составляет порядка 5000 руб/т.

На производство 1т ОКНМ30 требуется 43,2 $м^3$ воды, при стоимости 1 $м^3$ 37 руб., затраты составляют 1598,4 руб.

Таблица 20 – Расход воды на производство 1т ОКНМ30

Материалы	Масса, т	Вода, $м^3$	$Р_в$, руб/т
ОКИ	1	5	185
ОКН	0,8	18	666
Fe_3O_4	0,2	5,2	192,4
ОКНМ30	1	15	555
Итого		43,2	1598,4

Расход электроэнергии: расход на электроэнергию рассчитывали по формуле: $Р_э = N.t.m_э$

где N – суммарная мощность используемых в процессе синтеза установок, кВт; t – время эксплуатации оборудования, ч; $m_э$ – стоимость одного киловатт – час электроэнергии, равное 5,5 руб.

Таблица 21 – Расход электроэнергии на производство 1т ОКНМ30

Наименование оборудования	N, кВт	t, ч	$m_э$, руб/кВт.ч	$Р_э$, руб/т
Дробильная машина	5	2,5	5,5	68,75
Вибрационное сито	3	1,7	5,5	28,05
Турбинная мешалка	2,5	12	5,5	165
Вращающаяся сушильная печь	3	12	5,5	198
Итого				459,8

Суммарный расход на электроэнергию составит 459,8 руб/т.

Стоимость реагентов на производство 1т ОКМН30 рассчитана в таблице 22.

Таблица 22 – Рыночная стоимость реагентов

Реагент	$FeCl_3.6H_2O$	Na_2SO_3	NH_4OH 25%	NaOH	ПВС 95%
Стоимость, руб/кг	45	34,5	9,3	27,9	9

На производство 1т ОКНМ30 требуется 300 кг $FeCl_3.6H_2O$, 50 кг Na_2SO_3, 910 кг NH_4OH 25%, 160 кг NaOH и 200 кг ПВС 95%, следовательно: $Р_р$ = 300*45 + 50*34,5 + 910*9,3 + 160*27,9 + 200*9 = 29952 руб.

Таким образом, финансовые затраты на производство 1т ОКНМ30 составляют $Р_{ОКМН30}$ = 5000 + 1598,4 + 459,8 + 29952 = 37010 руб (примерно 37 руб/кг). Причем, расход отходов кофе ОКИ занимается приблизительно 13,51 %, электроэнергии приблизительно 1,24 %, расход воды – 4,32 % и расход стоимости реагентов – 80,93 % от стоимости сорбента. Коммерческая цена может достигать примерно 80 руб/кг.

Сравнение некоторых с некоторыми коммерческими сорбентами.

Сорбенты, производимые на территории РФ: Ньюсорб-ППУ (498 руб/кг); Активированный уголь марки АГ-2 (624 руб/кг); Уголь активированный АГ-3 (157 руб/кг); Техносорб КАУ (КАУ, КАУ-Ag, КАУ-В марки А, КАУ-В марки А) 165

руб/кг; Уголь активный коксовый (140 руб/кг); Активированный уголь на древесной основе для осветления печного топлива (120 руб/кг);

Сорбенты, производимые в ФРГ: Уголь активированный Silcarbon K1840; S1240; K835; K814 (200 руб/кг)

Сорбенты, производимые в Китае: Уголь активированный кокосовый JX Carbon 106; 107; 124; 128 (200 руб/кг).

Сорбенты, производимые на территории США: Peat Sorb, Absorbent Clay (от 700 руб/кг).

Сорбенты, производимые во Вьетнаме: Уголь активированный ВМ 2,5 (120 руб/кг); сорбент ODM-2F (150 руб/кг).

Выполненная оценка демонстрирует экономическую эффективность использования предлагаемого нами сорбента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые гибридные органо-неорганические материалы на основе отходов кофе, модифицированных щелочью, и частиц оксида железа. Определены оптимальные параметры синтеза магнитных композиционных сорбентов.

Исследованы коллоидно-химические характеристики полученных магнитных композиционных сорбентов: определены размеры удельной поверхности, электрокинетический потенциал, гранулометрический состав.

Определена сорбционная способность магнитных композиционных сорбентов по отношению к органическим веществам - красителям метиленовому голубому, бриллиантовому зеленому, конго красному, дубильной кислоте - и ионам Pb^{2+} из водных растворов.

Определены термодинамические параметры сорбции на магнитном композиционном сорбенте, значения которых свидетельствуют, что механизм процесса адсорбции изучаемых сорбатов на сорбенте комплексный: физическая адсорбция электростатическими силами и хемосорбция, химическое взаимодействие адсорбата с функциональными группами поверхности сорбента.

Проведены испытания опытно-промышленной партии магнитного композиционного сорбента в Промышленном районе Хоа Хиеп, область Фуйен, Вьетнам, и в Институте химии и окружающей среды Вьетнамской академии наук и технологий (MICER), область Фуйен, Вьетнам.

Магнитный композиционный сорбент на основе отходов кофе, модифицированных щелочью, и частиц оксида железа позволяет достичь высокой эффективности очистки сточных вод, при этом обладает возможностью регенерации и повторного использования.

Теоретические и экспериментальные результаты работы могут быть **рекомендованы** для использования для очистки сточных вод на предприятиях текстильной, легкой, пищевой промышленности, металлургических предприятиях

Вьетнама и Российской Федерации, а также для внедрения в учебный процесс при подготовке бакалавров по направлениям «Химия» и «Химическая технология».

Перспективы дальнейших исследований целесообразно рассматривать в направлении расширения способов модифицирования растительного компонента органо-неорганического материала, подбора способов и условий модифицирования для направленного регулирования свойств сорбента в зависимости от природы загрязнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mane, V. S. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash / V. S. Mane, I. D. Mall, V. C. Srivastava // J. Environ. Manage. – 2007. – Vol. 84(4). – P. 390–400.
2. Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review / G. Crini // Bioresour. Technol. – 2006. – Vol. 97(9). – P. 1061–1085.
3. Chaudhary, G. R. Adsorption Studies of Cationic, Anionic and Azo-Dyes via Monodispersed Fe_3O_4 Nanoparticles / G. R. Chaudhary, P. Saharan, A. Kumar, S. K. Mehta, S. Mor, A. Umar // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2013. –Vol. 13(5). – P. 3240–3245.
4. Туранская, С. П. Синтез, свойства и применение магнитоуправляемых адсорбентов / С. П. Туранская, А. Н. Каминский, Н. В. Кусяк, В. В. Туров, П. П // Поверхность. – 2012. – №. 19. – С. 266–292.
5. Safarik, I. Potential of magnetically responsive (nano)biocomposites / I. Safarik, K. Pospiskova, K. Horska, M. Safarikova // Soft Matter. – 2012. – Vol. 8(20). – P. 5407–5413.
6. Safarik, I. Magnetically Responsive Nanocomposite Materials for Bioapplications / I. Safarik, M. Safarikova // Solid State Phenom. – 2009. – Vol. 151. – P. 88–94.
7. De Gisi, S. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review / S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola // Sustain. Mater. Technol. – 2016. – Vol. 9. – P. 10–40.
8. Гелетуха, Г. Г. Перспективы использования отходов сельского хозяйства для производства энергии в Украине / Г. Г. Гелетуха, Т. А. Железная, А. В. Трибой // Аналитическая записка БАУ. – 2014. – № 7. С. 34.
9. Шайдуллина, А. А. Использование термообработанных оболочек зерен овса для очистки вод от нефтяных загрязнений / А. А. Шайдуллина, С. В. Степанова, И.

Г. Шайхиев // Вестник технологического университета. – 2016. – № 21. – С. 199–202.

10. Валиуллина, В. Н. Использование растительных отходов в производстве сорбционных фильтров / В. Н. Валиуллина, В. В. Заболотских // Сборник научных трудов Всероссийского научно-исследовательского института овцеводства и козоводства. – 2014. – Т. 2. – № 7.
11. Shukla, A. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water / A. Shukla, Y. H. Zhang, P. Dubey, J. L. Margrave, S. S. Shukla // J. Hazard. Mater. – 2002. – Vol. 95(1–2). – P. 137–152.
12. Memon, S. Q. Sawdust-A green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions / S. Q. Memon, N. Memon, S. W. Shah, M. Y. Khuhawar, M. I. Bhanger // J. Hazard. Mater. – 2007. – Vol. 139(1). – P. 116–121.
13. Bajpai, S. K. Removal of copper (II) from aqueous solution using spent tea leaves (STL) as a potential sorbent / S. K. Bajpai, A. Jain // Water SA. –2010. – Vol. 36(3). – P. 221–228.
14. Al-Anber, M. A. Sorption of methylene blue onto the biomass of date palm seeds: kinetic study / M. A. Al-Anber, M. S. Almogbel, Z. A Al-Anber // Biointerface Research in Applied Chemistry. – 2018. – Vol. 8(5). – P. 3583–3589.
15. Minh, P.T. Adsorption Properties of a Magnetite Composite with Coffee Waste / P. T. Minh, O. E. Lebedeva // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2018. – Vol. 92(10). – P. 2044–2047.
16. Baki, M. H. Potential of sawdust as a green and economical sorbent for simultaneous preconcentration of trace amounts of cadmium, cobalt, and lead from water, biological, food, and herbal samples / M. H. Baki, F. Shemirani, R. Khani // J. Food Sci. – 2013. – Vol. 78(5). – P. 797–804.
17. Benaïssa, H. Removal of cadmium ions by sorption from aqueous solutions using low-cost materials // Thirteenth International Water Technology Conference, IWTC. (Hurghada, 1.3.2009) – Egypt, 2009. – P. 347–362.

18. Joseph, O. Adsorption of heavy metals on to sugar cane bagasse : Improvement of adsorption capacities due to anaerobic degradation of the biosorbent / O. Joseph, M. Rouez, H. Métivier-Pignon, R. Bayard, E. Emmanuel, R. Gourdon // Environ. Technol. – 2009. – Vol. 30(13). – P. 1371–1379.
19. Wolfová, R. Removal of Lead from Aqueous Solution by Walnut Shell / R. Wolfová, E. Pertile, P. Fečko // J. Environ. Chem. Ecotoxicol. – 2013. – Vol. 5(6). – P. 159–167.
20. Şen, A. Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biosorbent / A. Şen, H. Pereira, M. A. Olivella, I. Villaescusa // Int. J. Environ. Sci. Technol. – 2015. – Vol. 12(1). – P. 391–404.
21. Sulaiman, M. S. Azadirachta Indica (Neem) an Alternative Biosorbent / M. S. Sulaiman // Applied Research Journal. – 2015. – Vol. 1(4). – P. 265–270.
22. Desai, A. J. Potential of Azadirachta indica Leaves for Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution with Reference to Adsorption Isotherm / A. J. Desai, H. H. Desai // International journal of innovative research & development. – 2014. – Vol. 3(7). – P. 359–368.
23. Ahmaruzzaman, M. Rice Husk and Its Ash as Low-Cost Adsorbents in Water and Wastewater Treatment / M. Ahmaruzzaman, V. K Gupta // Ind. Eng. Chem. Res. – 2011. – Vol. 50(24). – P. 13589–13613.
24. Khdeem, H. Adsorption Isotherm of dyes from Aqueous Solutions on Spent tea leaves / H. Khdeem // International Journal of Advanced Scientific and Technical Research. – 2013. – Vol. 1(3). – P. 178–185.
25. Singh, A. Adsorptive capacity of sawdust for the adsorption of MB dye and designing of two-stage batch adsorber / Markandey, A. Singh, S. P. Shukla, D. Mohan, N. B. Singh, D. S. Bhargava, R. Shukla, G. Pandey, V. P. Yadav, G. C. Kisku // Environmental Chemistry, Pollution & Waste Management. – 2015. – Vol. 1(1).
26. Raymundo, A. S. Evaluation of sugar-cane bagasse as bioadsorbent in the textile wastewater treatment contaminated with Carcinogenic congo red dye / A. S. Raymundo, R. Zanarotto, M. Belisário, M. D. G. Pereira, J. N. Ribeiro, A.V. F. N.

Ribeiro // Brazilian Arch. Biol. Technol. – 2010. – Vol. 53(4). – P. 931–938.

27. Ghazi Mokri, H. S. Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms / H. S. Ghazi Mokri, N. Modirshahla, M. A. Behnajady, B. Vahid // Int. J. Environ. Sci. Technol. – 2015. – Vol. 12(4). – P. 1401–1408.
28. Sartape, A. S. Mahogany fruit shell: a new low-cost adsorbent for removal of methylene blue dye from aqueous solutions / A. S. Sartape, S. A. Patil, S. K. Patil, S. T. Salunkhe, S. S. Kolekar // Desalin. Water Treat. – 2013. – Vol. 53(1). – P. 99–108.
29. Sun, G. Sunflower Stalks as Adsorbents for Color Removal from Textile / G. Sun, X. Xu // Ind. Eng. Chem. Res. – 1997. – Vol. 36(3). – P. 808–812.
30. Suteu, D. Agricultural Waste Corn Cob As a Sorbent for Removing Reactive Dye Orange 16: Equilibrium and Kinetic Study / D. Suteu, T. Malutan, D. Bilba // Cellul. Chem. Technol. Cellul. Chem. Technol. – 2011. – Vol. 45. – P. 5–6.
31. Abdelwahab, O. Use of Rice Husk for Adsorption of Direct Dyes From Aqueous Solution : a Case Study of direct F. Scarlet / O. Abdelwahab, O. E. Nemr., A. E. Sikaily, A. Khaled // Egypt. J. Aquat. Res. – 2005. – Vol. 31(1). – P. 1–11.
32. Weng, C. H. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder / C. H. Weng, Y. T. Lin, T. W. Tzeng // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 170(1). – P. 417–424.
33. Rocio, C. V. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects / C. V. Rocio, L. P. Guadalupe, V. C. Haydé, B. D. Oomah // Trends Food Sci. Technol. – 2015. – Vol. 45(1). – P. 24–36.
34. Sanchez–Hernandez, J. C. Vermicompost derived from spent coffee grounds: assessing the potential for enzymatic bioremediation / J. C. Sanchez-Hernandez, J. Domínguez // Handbook of Coffee Processing By-Products. – 2017. – P. 369–398.
35. Mussatto, S. I. Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues / S. I. Mussatto, E. M. S. Machado, S. Martins, J. A. Teixeira // Food Bioprocess Technol. – 2011. – Vol. 4(5). – P. 661–672.

36. Stylianou, M. A. Potential environmental applications of spent coffee grounds / M. A. Stylianou, A. Agapiou, M. Omirou, I. Vyrides, I. M. Ioannides, G. Maratheftis, D.A. Fasoula // 5th International Conference on Sustainable Solid Waste Management. – Greece, 2017. – P.22.
37. Seniūnaitė, J. Coffee grounds as an adsorbent for copper and lead removal form aqueous solutions // The 9th International Conference Environmental Engineering. (22-23 may. 2014). – Lithuania, 2014. – P. 1–6.
38. Yen, H. Y. Adsorption of Cd(II) from wastewater using spent coffee grounds by Taguchi optimization / H. Y. Yen, C. P. Lin // Desalin. Water Treat. – 2016. – Vol. 57(24). – P. 11154–11161.
39. Oliveira, L. S. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters / L. S. Oliveira, A. S. Franca, T. M. Alves, S. D. F. Rocha // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – Vol. 155(3). – P. 507–512.
40. Franca, A. S. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds / A. S. Franca, L. S. Oliveira, M. E Ferreira // Desalination. – 2009. – Vol. 249(1). – P. 267–272.
41. Roh, J. Waste coffee-grounds as potential biosorbents for removal of acid dye 44 from aqueous solution / J. Roh, H. N. Umh, C. M. Yoo, S. Rengaraj, B. Lee, Y. Kim // Korean J. Chem. Eng. – 2012. – Vol. 29(7). – P. 903–907.
42. Kyzas, G. Z. A decolorization technique with spent “Greek coffee” grounds as zero-cost adsorbents for industrial textile wastewaters / G. Z. Kyzas // Materials (Basel). – 2012. – Vol. 5(11). – P. 2069–2087.
43. Loujendi, D. N. An Economical Evaluation of the Water/Steam Injection in a CHP Microturbine Cycle / D. N. Loujendi, K. A. Sani, A. A. Tofigh, A. Majidian // J. Eng. Sci. Technol. Rev. – 2012. – Vol. 5(2). – P. 20–25.
44. Nitayaphat, W. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Coffee Residues / W. Nitayaphat, T. Jintakosol, K. Engkaseth // Chiang Mai J. Sci. – 2015. – Vol. 42(2). – P. 407–416.

45. Kyzas, G. Z. Copper removal from aqueous systems with coffee wastes as low-cost materials / G. Z. Kyzas, D. N. Bikiaris, M. Kostoglou, N. K. Lazaridis // E3S Web Conf. – 2013. – Vol. 1.

46. Kyzas, G. Z. Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions / G. Z. Kyzas // Materials (Basel). – 2012. – Vol. 5(10). – P. 1826–1840.

47. Oliveira, W. E. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions / W. E. Oliveira, A. S. Franca, L. S. Oliveira, S. D. Rocha // J. Hazard. Mater. – 2008. – Vol. 152(3). – P. 1073–1081.

48. Cerino-Córdova, F. J. Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions by chemically modified spent coffee grains / F. J. Cerino-Córdova, P. E. Díaz-Flores, R. B. García-Reyes, E. Soto-Regalado, R. Gómez-González, M. T. Garza-González, E. Bustamante-Alcántara // Int. J. Environ. Sci. Technol. – 2013. – Vol. 10(3). – P. 611–622.

49. Dávila-Guzmán, N. E. Copper biosorption by spent coffee ground: equilibrium, kinetics, and mechanism / N. E. Dávila-Guzmán, F. D. J. Cerino-Córdova, E. Soto-Regalado, J. R. Rangel-Mendez, P. E. Díaz-Flores, M. T. Garza-Gonzalez, J. A. Loredo-Medrano // Clean–Soil, Air, Water. – 2013. –Vol. 41(6). – P. 557–564.

50. Macch, G. Uptake of mercury by exhausted coffee grounds / G. Macch, D. Marani, G. Tiravanti // Environ. Technol. – 1986. – Vol. 7(1–12). – P. 431–444.

51. Utomo, H. D. Adsorption of heavy metals by exhausted coffee grounds as a potential treatment method for waste waters / H. D. Utomo, K. A. Hunter // e-Journal Surf. Sci. Nanotechnol. – 2006. – Vol. 4. – P. 504–506.

52. Baek, M. H. Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean / M. H. Baek, C. O. Ijagbemi, S. J. O, D. S. Kim // J. Hazard. Mater. – 2010. – Vol. 176(1–3). – P. 820–828.

53. Dai, Y. Nitrobenzene-adsorption capacity of NaOH-modified spent coffee ground from aqueous solution / Y. Dai, D. Zhang, K. Zhang // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. –

2016. – Vol. 68. – P. 232–238.

54. Vilela, W. F. Effect of peroxide treatment on functional and technological properties of fiber-rich powders based on spent coffee grounds / W. F. Vilela, D. P. Leão, A. S. Franca, L. S. Oliveira // Int. J. Food Eng. – 2016. – Vol. 2(1). – P. 42–47.
55. Reffas, A. Carbons prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL / A. Reffas, V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M. B. Lehocine, M. Dubois, N. Batisse, L. Duclaux // J. Hazard. Mater. – 2010. – Vol. 175(1–3). – P. 779–788.
56. Gonçalves, M. Activated carbon prepared from coffee pulp: Potential adsorbent of organic contaminants in aqueous solution / M. Gonçalves, M. C. Guerreiro, P. H. Ramos, L. C. Oliveira, K. Sapag // Water Sci. Technol. – 2013. – Vol. 68(5). – P. 1085–1090.
57. ahin, H. S. Adsorption of Methyl Red from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Prepared from Coffee Residue / H. S. Jahin // International Journal of Environment and Pollution. – 2014. – Vol. 3(2). – P. 126–132.
58. Келлерман, Д. Г. Учебно-методический комплекс дисциплины" Магнетохимия" / Д. Г. Келлерман. – Е. : б. и., 2008. – 156 с.
59. Журавлёв, Г. И. Химия и технология ферритов / Г. И Журавлёв. –Л. : Химия, 1970. – 187 с.
60. Такетоми, С. Магнитные жидкости / С. Такетоми, С. Тикадзуми. – М. : Мир, 1993. – 268 с.
61. Giraldo, L. Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: synthesis and characterization / L. Giraldo, A. Erto, J. C. Moreno-Piraján // Adsorption. – 2013. – Vol. 19(2–4). – P. 465–474.
62. Monárrez-Cordero, B. E. Study of the Adsorption of Arsenic (III and V) by Magnetite Nanoparticles Synthetized via AACVD / B. E. Monárrez-Cordero, P. Amézaga-Madrid, C. C. Leyva-Porras, P. Pizá-Ruiz, M. Miki-Yoshida // Mater. Res. – 2016. – Vol. 19. – P. 103–112.

63. Wang, H. Enhanced adsorption of dye on magnetic Fe_3O_4 via HCl-assisted sonication pretreatment / H. Wang, Y. Shen, C. Shen, Y. Wen, H. Li // Desalination. – 2012. – Vol. 284. – P. 122–127.

64. Chaudhary, G. R. Adsorption studies of cationic, anionic and azo-dyes via monodispersed Fe_3O_4 nanoparticles / G. R. Chaudhary, P. Saharan, A. Kumar, S. K. Mehta, S. Mor, A. Umar // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2013. – Vol. 13(5). – P. 3240–3245.

65. Paşka, O. Magnetic nanopowder as effective adsorbent for the removal of Congo Red from aqueous solution / O. Paşka, R. Lanoş, C. Păcurariu, A. Brădeanu // Water Sci. Technol. – 2014. – Vol. 69(6). – P. 1234–1240.

66. Wu, R. Hydrothermal preparation of magnetic Fe_3O_4@ C nanoparticles for dye adsorption / R. Wu, J. H. Liu, L. Zhao, X. Zhang, J. Xie, B. Yu, X. Ma, S. T. Yang, H. Wang, Y. Liu // J. Environ. Chem. Eng. – 2014. – Vol. 2(2). – P. 907–913.

67. Păcurariu, C. Effective removal of methylene blue from aqueous solution using a new magnetic iron oxide nanosorbent prepared by combustion synthesis / C. Păcurariu, O. Paşka, R. Lanoş, S. G. Muntean // Clean Technol. Environ. Policy. – 2016. – Vol. 18(3). – P. 705–715.

68. Баранов, Д. А. А. Магнитные Наночастицы: Достижения и Проблемы Химического Синтеза / Д. А. А. Баранов, С. П. П. Губин // Наносистемы. – 2009. – Т. 1. – № 1–2. – С. 129–146.

69. Morais, P. C. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles embedded in copolymer microspheres / P. C. Morais, V. K. Garg, A. C. Oliveira, R. B. Azevedo, D. Rabelo, E. C. D. Lima // Eur. Cells Mater. –2002. – Vol. 3(2). – P. 173–175.

70. Lin, H. Preparation of magnetic poly(vinyl alcohol) (PVA) materials by in situ synthesis of magnetite in a PVA matrix / H. Lin, Y. Watanabe, M. Kimura, K. Hanabusa, H. Shirai // J. Appl. Polym. Sci. – 2002. – Vol. 87(8). – P. 1239–1247.

71. Breulmann, M. Elastic Magnets: Template-Controlled Mineralization of Iron Oxide Colloids in a Sponge-like Gel Matrix / M. Breulmann, H. Cölfen, H. Hans-Peter, M.

Antonietti, D. Walsh, S. Mann // Adv. Mater. – 1998. – Vol. 10(3). – P. 237–241.

72. Krolow, M. Z. Synthesis and Characterisation of Carbon Nanocomposites / M. Z. Krolow, C. A. Hartwig, G. C. Link, C. W. Raubach, J. S. F. Pereira, R. S. Picoloto, M. R. F. Gonçalves, N. L. V. Carreño, M. F. Mesko // NanoCarbon 2011. – 2013. – Vol. 3. – P. 33–48.
73. Rabelo, D. Preparation of Magnetite Nanoparticles in Mesoporous Copolymer Template / D. Rabelo, E. C. D. Lima, A. C. Reis, W. C. Nunes, M. A. Novak, V. K. Garg, A. C. Oliveira, P. C. Morais // Nano Lett. – 2001. – Vol. 1(2). – P. 105–108.
74. Visalakshi, G. Compositional characteristics of magnetite synthesised from aqueous solutions at temperatures upto 523K / G. Visalakshi, G.Venkateswaran, S. K. Kulshreshtha, P. N. Moorthy // Mater. Res. Bull. –1993. – Vol. 28(8). – P. 829–836.
75. Kang, Y. S. Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe_3O_4 and γ-Fe_2O_3 Particles / Y. S. Kang, S. Risbud, J. F. Rabolt, P. Stroeve // Chem. Mater. – 1996. – Vol. 8(9). – P. 2209–2211.
76. Massart, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media / R. Massart // IEEE Trans. Magn. – 1981. – Vol. 17(2). – P. 247–1248.
77. Sahoo, Y. Alkyl phosphonate/phosphate coating on magnetite nanoparticles: A comparison with fatty acids / Y. Sahoo, H. Pizem, T. Fried, D. Golodnitsky, L. Burstein, C. N. Sukenik, G. Markovich // Langmuir. – 2001. – Vol. 17(25). – P. 7907–7911.
78. Hu, P. Heat treatment effects on Fe_3O_4 nanoparticles structure and magnetic properties prepared by carbothermal reduction / P. Hu, S. Zhang, H. Wang, D. Pan, J. Tian, Z. Tang, A. A. Volinsky // Lehigh Rev. – 2012. – Vol. 3(3). – P. 208–211.
79. Zhang, L. Photochemical preparation of magnetic chitosan beads for immobilization of pullulanase / L. Zhang, X. Zhu, S. Zheng, H. Sun // Biochem. Eng. J. – 2009. – Vol. 46(1). – P. 83–87.
80. Amici, J. Poly(ethylene glycol)-coated Fe_3O_4 nanoparticles by UV-thiol-ene addition of PEG dithiol on vinyl-functionalized magnetite surface / J. Amici, P. Allia, P.

Tiberto, M. Sangermano // Macromol. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 212(15). – P. 1629–1635.

81. Nyiro-Kosa, I. Novel methods for the synthesis of magnetite nanoparticles with special morphologies and textured assemblages / I. Nyiro-Kosa, A. Rečnik, M. Pósfai // J. Nanoparticle Res. – 2012. – Vol. 14(10).
82. Scholz, M. S. The use of composite materials in modern orthopaedic medicine and prosthetic devices: A review / M. S. Scholz, J. P. Blanchfield, L. D. Bloom, B. H. Coburn, M. Elkington, J. D. Fuller, M. E. Gilbert, S. A. Muflahi, M. F. Pernice, S. I. Rae, J. A. Trevarthen, S. C. White, P. M. Weaver, I. P. Bond // Compos. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 71(16). – P. 1791–1803.
83. Safarik, I. Potential of magnetically responsive (nano)biocomposites / I. Safarik, K. Pospiskova, K. Horska, M. Safarikova // Soft Matter. – 2012. – Vol. 8(20). – P. 5407–5413.
84. Li, C. Magnetic titanium oxide nanoparticles for hemimicelle extraction and HPLC determination of organophosphorus pesticides in environmental water / C. Li, L. Chen, W. Li // Microchim. Acta. – 2013. – Vol. 180(11–12). – P. 1109–1116.
85. Натаров, В. О. Магнитные сорбенты на основе нанокомпозитных частиц γ-Fe_2O_3/SiO_2 для выделения и очистки ДНК/РНК / В. О. Натаров, Д. А. Котиков, В. Л. Сурвило, В. В. Паньков, А. В. Перчик, А. В. Попова // Свиридовские чтения. – 2015. – № 11. – С. 94–95.
86. Zhang, Z. Novel magnetic Fe_3O_4@ C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution / Z. Zhang, J. Kong // J. Hazard. Mater. – 2011. – Vol. 193. – P. 325–329.
87. Пат. RU 2431472. Способ получения наночастиц магнетита, стабилизированных биосовместимым полимером, имеющим функциональные формильные группы / Ямсков И. А., Тихонов В. Е., Логинова Т. П., Хотина И. А.; патентообладатель Российская Федерация, от имени которой выступает Министерство образования и науки Российской Федерации; Учреждение Российской Академии наук

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН). – № 2009135463/05; заявл. 24.09.2009; опубл. 20.10.2011 Бюл. №29 – 9 с.

88. Keyhanian, F. Magnetite nanoparticles with surface modification for removal of methyl violet from aqueous solutions / F. Keyhanian, S. Shariati, M. Faraji, M. Hesabi // Arab. J. Chem. – 2016. – Vol. 9. – P. 348–354.
89. Pour, Z. S. Removal of dyes and heavy metal ions from water by magnetic hydrogel beads based on poly (vinyl alcohol)/carboxymethyl starch-g-poly (vinyl imidazole) / Z. S. Pour, M. Ghaemy // Rsc Adv. – 2015. – Vol. 5(79). – P. 64106–64118.
90. Behbahani, N. S. Covalently modified magnetite nanoparticles with PEG: preparation and characterization as nano-adsorbent for removal of lead from wastewater / N. B. Sadati, K. Rostamizadeh, M. R. Yaftian, A. Zamani, H. Ahmadi // J. Environ. Heal. Sci. Eng. – 2014. – Vol. 12(1).
91. Cao, C. In situ preparation of magnetic Fe_3O_4/chitosan nanoparticles via a novel reduction–precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye / C. Cao, L. Xiao, C. Chen, X. Shi, Q. Cao, L. Gao // Powder Technol. – 2014. – Vol. 260. – P. 90–97.
92. Suh, W. H. Nanotechnology, nanotoxicology, and neuroscience / W. H. Suh, K. S. Suslick, G. D. Stucky, Y. H. Suh // Prog. Neurobiol. – 2009. – Vol. 87(3). – P. 133–170.
93. Gupta, V. K. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe_2O_3 nanoparticles / V. K. Gupta, A. Nayak // Chem. Eng. J. – 2012. – Vol. 180. – P. 81–90.
94. Panneerselvam, P. Magnetic nanoparticle (Fe_3O_4) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution / P. Panneerselvam, N. Morad, K. A. Tan // J. Hazard. Mater. – 2011. – Vol. 186(1). – P. 160–168.
95. Safarik, I. One-step preparation of magnetically responsive materials from non-magnetic powders / I. Safarik, K. Horska, K. Pospiskova, M. Safarikova // Powder

Technol. – 2012. – Vol. 229. – P. 285–289.

96. Šafařík, I. Adsorption of water-soluble organic dyes on magnetic charcoal / I. Šafařík, K. Nymburská, M. Šafaříková // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 1997. – Vol. 69(1). – P. 1–4.
97. Zuorro, A. Magnetically modified coffee silverskin for the removal of xenobiotics from wastewater / A. Zuorro, A. D. Battista, R. Lavecchia // Chem. Eng. Trans. – 2013. – Vol. 35. – P. 1375–1380.
98. Safarik, I. Microwave assisted synthesis of magnetically responsive composite materials / I. Safarik, K. Horska, K. Pospiskova, Z. Maderova, M. Safarikova // IEEE Trans. Magn. – 2013. – Vol. 49(1). – P. 213–218.
99. Safarik, I. Magnetically modified spent coffee grounds for dyes removal / I. Safarik, K. Horska, B. Svobodova, M. Safarikova // Eur. Food Res. Technol. – 2012. – Vol. 234(2). – P. 345–350.
100. Karapinar, N. Magnetic separation: an alternative method to the treatment of wastewater / N. Karapinar // Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot. – 2003. – Vol. 3(2). – P.215–223.
101. Broomberg, J. Review of magnetic carrier technologies for metal ion removal / J. Broomberg, S. Gélinas, James A. Finch, Z. Xu // Phys. Sep. Sci. Eng. –1999. – Vol. 9(3). – P. 169–188.
102. States, U. Magnetic wastewater treatment in the US chemical industry / U. States, O. American, T. Envimag // Filtr. Sep. – 1994. – Vol. 31(6). – P. 605–607.
103. Štefušová, K. Use of magnetic filtration in waste water treatment / K. Štefušová, M. Václavíková, M. Lovás, S. Hredzák // Acta Montan. Slovaca. – 2012. – Vol. 17(1). – P. 81–84.
104. Ambashta, R. D. Water purification using magnetic assistance: a review / R. D. Ambashta, M. Sillanpää // J. Hazard. Mater. – 2010. – Vol. 180(1–3). – P. 38–49.
105. Криштал, М. М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М.

М. Криштал, И. С. Ясников, В. И. Полунин, А. М. Филотов, А. Г. Ульяненков. – М.: Техносфера, 2009. – 208 с.

106. Ковба, Л. М. Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. – М.: МГУ, 1976. – 232 с.
107. Тарасевич, Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений / Б. Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.
108. Cerato, A. B. Determination of surface area of fine-grained soils by the ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method / A. B. Cerato, A. J. Lutenegger // Geotech. Test. J. – 2002. – Vol. 25(3). – P. 315–321.
109. Карнаухов, А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
110. Казин, П. Е. Методы исследования магнитных свойств материалов / П. Е. Казин, И. В. Кульбакин. – М.: МГУ, 2011. – 34 с.
111. ГОСТ Р 55959-2014 Уголь активированный. Стандартный метод определения насыпной плотности. – М. : Стандартинформ, 2014. – 8 с.
112. ГОСТ Р 55956-2014 Уголь активированный. Стандартные методы определения содержания влаги. – М.: Стандартинформ, 2014. – 10 с.
113. Михеева, Е. В. Определение электрокинетического потенциала методом электрофореза / Е. В. Михеева, Н. П. Пикула. – Т.: Изд-во ТПУ, 2009. – 16 с.
114. Беспалова, Ж. И. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: Кинетические и оптические свойства дисперсных систем. Методы их исследования / Ж. И. Беспалова, И. А. Пятерко, Л. Г. Мирошниченко, Ю. Д. Кудрявцев. – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2014. – 88 с.
115. ГОСТ 12536-2014 Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного. – М.: Стандартинформ, 2014. – 22 с.
116. Fiol, N. Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies / N. Fiol, I. Villaescusa // Environ. Chem. Lett. – 2009. – Vol. 7(1). – P. 79–84.

117. ГОСТ 6217-74 Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 15 с.
118. ГОСТ 6965-75 Красители органические. Метод спектрофотометрического испытания. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1998. – 8 с.
119. Чакчир, Б. А. Фотометрические методы анализа: Методические указания / Б. А. Чакчир, Г. М. Алексеева. – СПб.: Изд- во СПХФА, 2002. – 44 с.
120. ГОСТ 18293-72 Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка, серебра. – М.: ФГУП "Стандартинформ", 2010. – 27 с.
121. Sarici-Ozdemir, C. Adsorption and Desorption Kinetics Behaviour of Methylene Blue Onto Activated Carbon / C. Sarici-Ozdemir // Physicochem. Probl. Miner. Process. – 2012. – Vol. 48(2). – P. 441–454.
122. Мироненко, Н. В. Кинетика Сорбции Тритерпенового Сапонина Сверхшитым Полистиролом / Н. В. Мироненко, Т. А. Брежнева, В. Ф. Селеменев // Журнал Физической Химии. – 2013. – Т. 87. – № 3. – С. 387–390.
123. Перлова, О. В. Кинетика Сорбции Соединений Урана(Vi) Цирконий-Кремнеземными Наносорбентами / О. В. Перлова, В. Ф. Сазонова, Н. А. Перлова, Н. А. Ярошенко // Журнал Физической Химии. – 2014. – Т. 88. – № 6. – С. 1014–1019.
124. Lorenc-Grabowska, E. Kinetics and equilibrium study of phenol adsorption on nitrogen-enriched activated carbons / E. Lorenc-Grabowska, G. Gryglewicz, M. A. Diez // Fuel. – 2013. – Vol. 114. – P. 235–243.
125. Kennedy, L. J. Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process / L. J. Kennedy, J. J. Vijaya, K. Kayalvizhi, G. Sekaran // Chem. Eng. J. – 2007. – Vol. 132(1–3). – P. 279–287.
126. Horst, M. F. Removal of heavy metals from wastewater using magnetic nanocomposites: Analysis of the experimental conditions / M. F. Horst, M. Alvarez, V. L. Lassalle // Sep. Sci. Technol. – 2016. – Vol. 51(3). – P. 550–563.
127. Lei, Y. Fabrication of hydroxyapatite/chitosan porous materials for Pb(II) removal

from aqueous solution / Y. Lei, J. J. Guan, W. Chen, Q. F. Ke, C. Q. Zhang, Y. P. Guo // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5(32). – P. 25462–25470.

128. Monier, M. Preparation and characterization of magnetic chelating resin based on chitosan for adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions / M. Monier, D. M. Ayad, Y. Wei, A. A. Sarhan // React. Funct. Polym. – 2010. – Vol. 70(4). – P. 257–266.
129. Liu, P. Removal of Nickel(II) from Aqueous Solutions Using Synthesized β-Zeolite and Its Ethylenediamine Derivative / P. Liu , N. Yuan, W. Xiong, H. Wu, D. Pan, W. Wu // Ind. Eng. Chem. Res. – 2017. – Vol. 56(11). – P. 3067–3076.
130. Hou, P. Chitosan/hydroxyapatite/Fe_3O_4 magnetic composite for metal-complex dye AY220 removal: Recyclable metal-promoted Fenton-like degradation / P. Hou, C. Shi, L. Wu, X. Hou // Microchem. J. – 2016. – Vol. 128. – P. 218–225.
131. Свешникова, Д. А. Сорбция ионов рубидия из водных растворов активированными углями / Д. А. Свешникова, К. Г. Кунжуева, Д. Р. Атаев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12. – № 5. – С. 789–797.
132. Зейналов, Р. З. Равновесные и термодинамические характеристики сорбции 2-(4'-сульфобензолазо) хромотроповой кислоты высокоосновным анионитом / Р. З. Зейналов, С. Д. Татаева, К. Э. Магомедов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16. – № 1. – С. 59–65.
133. Gueu, S. Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the palm tree / S. Gueu, B. Yao, K. Adouby, G. Ado // Int. J. Environ. Sci. Technol. – 2007. – Vol. 4(1). – P. 11–17.
134. Пат. RU 2507155. Способ получения наночастиц магнетита, стабилизированных поливиниловым спиртом / Костишин В. Г., Нуриев А. В., Морченко А. Т.; патентообладатель Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС". – № 2012157706/05; заявл. 28.12.2012; опубл. 20.02.2014 Бюл. №5 – 8 с.
135. Li, G. Y. Preparation and properties of magnetic Fe_3O_4-chitosan nanoparticles / G. Y.

Li, Y. R. Jiang, K. L. Huang, P. Ding, J. Chen // J. Alloys Compd. – 2008. – Vol. 466(1–2). – P. 451–456.

136. Wang, P. Removal of congo red from aqueous solution using magnetic chitosan composite microparticles / P. Wang, T. Yan, L. Wang // BioResources. – 2013. – Vol. 8(4). – P. 6026–6043.
137. Егорова, Е . В. Поверхностные явления и дисперсные системы / Е. В. Егорова, Ю. В. Поленов. – Иваново, 2008. – 84 с.
138. Савицкая, Т. А. Коллоидная химия: строение двойного электрического слоя, получение и устойчивость дисперсных систем / Т. А. Савицкая, Д. А. Котиков, Т. А. Шичкова. – Минск: БГУ, 2011. – 82 с.
139. Фам, Т. М. О возможности использования отходов кофе в сорбционной очистке воды от красителей / Т. М. Фам, О. Е. Лебедева // Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды: сборник докладов часть IV Международной научно-технической конференции. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2015. – Ч.1. – С. 136 – 140.
140. Герасевич, В. А. Современное программное обеспечение для статистической обработки биомедицинских исследований / В. А. Герасевич, А. Р. Аветисов // Белорусский медицинский журнал. – 2005. – № 1. – С. 115–116.
141. Алехина, М. Б. Подбор условий предварительной активации цеолита NaX с применением метода планирования эксперимента / М. Б. Алехина, Е. Н. Иванова, С. Л. Ахназарова, Т. В. Конькова // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2014. – № 2. – С. 5–8.
142. Zou, T. B. Optimization of ultrasound-assisted extraction of anthocyanins from mulberry, using response surface methodology / T. B. Zou, M. Wang, R. Y. Gan, W. H. Ling // Int. J. Mol. Sci. – 2011. – Vol. 12(5). – P. 3006–3017.
143. Ананьев, М. В. Теоретические и экспериментальные методы исследования в химии / М. В. Ананьев. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2015. – 76 с.

144. Хамханов, К. М. Основы планирования эксперимента. Методическое пособие / К. М. Хамханов. –Улан-Удэ. ВСГТУ. 2001. – 94 с.

145. Шкляр, В. Н. Планирование эксперимента и обработка результатов / В.Н. Шкляр. – Т.: Издательство Томского политехнического университета, 2010. – 90 с.

146. Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – М.: Наука, 1976. – 280 с.

147. Ballesteros, L. F. Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin / L. F. Ballesteros, J. A. Teixeira, S. I. Mussatto // Food Bioprocess Technol. – 2014. – Vol. 7(12). – P. 3493–3503.

148. Wang, S. Preparation of Fe_3O_4/PVA nanofibers via combining in-situ composite with electrospinning / S. Wang, C. Wang, B. Zhang, Z. Sun, Z. Li, X. Jiang, X. Bai // Mater. Lett. – 2010. – Vol. 64(1). – P. 9–11.

149. Mincheva, R. Synthesis of polymer-stabilized magnetic nanoparticles and fabrication of nanocomposite fibers thereof using electrospinning / R. Mincheva, O. Stoilova, H. Penchev, T. Ruskov, I. Spirov, N. Manolova, I. Rashkov // Eur. Polym. J. – 2008. – Vol. 44(3). – P. 615–627.

150. Wang, L. Electrospinning synthesis of C/Fe_3O_4 composite nanofibers and their application for high performance lithium-ion batteries / L. Wang, Y.Yu, P. C. Chen, D. W. Zhang, C. H. Chen // J. Power Sources. – 2008. – Vol. 183(2). – P. 717–723.

151. Фам, Т. М. Исследование адсорбции красителей материалами, полученными из отходов молотого кофе / Т. М. Фам, О. Е. Лебедева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17. – № 5. – С. 756–763.

152. Фам, Т. М. Изучение кинетики и термодинамики адсорбции бриллиантового зеленого на магнитном композите / Т. М. Фам, О. Е. Лебедева // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. – 2017. – Т. 41. – № 25 (274). – С. 5–11.

153. Fan, C. The stability of magnetic chitosan beads in the adsorption of Cu^{2+} / C. Fan, K. Li, Y. Wang, X. Qian, J. Jia // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6(4). – P. 2678–2686.

154. Толмачева, В. В. Магнитные сорбенты на основе сверхсшитого полистирола: синтез, свойства и аналитическое применение для концентрирования тетрациклинов и сульфаниламидов : дис ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Толмачева Вероника Владимировна. – Москва, 2016. – 143 с.
155. Itodo, A. U. Application of Methylene Blue and Iodine Adsorption in the Measurement of Specific Surface Area by four Acid and Salt Treated Activated Carbons / A. U. Itodo, F. W. Abdulrahman, L. G. Hassan, S. A. Maigandi, H. U. Itodo // New York Sci. J. – 2010. – Vol. 3(5). – P. 25–33.
156. Ioannidou, O. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review / O. Ioannidou, A. Zabaniotou // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2007. – Vol. 11(9). – P. 1966–2005.
157. Gerçel, Ö. Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of Euphorbia rigida / Ö. Gerçel, H. F. Gerçel // Chem. Eng. J. – 2007. – Vol. 132(1–3). – P. 289–297.
158. Chen, J. P. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption / J. P. Chen, S. Wu, K. H. Chong // Carbon. – 2003. – Vol. 41(10). – P. 1979–1986.
159. Păcurariu, C. Effective removal of methylene blue from aqueous solution using a new magnetic iron oxide nanosorbent prepared by combustion synthesis / C. Păcurariu, O. Paşka, R. Lanoş, S. G. Muntean // Clean Technol. Environ. Policy. – 2016. – Vol. 18(3). – P. 705–715.
160. Xu, J. K. Bio and nanomaterials based on Fe_3O_4 / J. K. Xu, F. F. Zhang, J. J. Sun, J. Sheng, F. Wang, M. Sun // Molecules. – 2014. – Vol. 19(12). – P. 21506–21528.
161. Chieng, H. I. Effective adsorption of toxic brilliant green from aqueous solution using peat of Brunei Darussalam: isotherms, thermodynamics, kinetics and regeneration studies / H. I. Chieng, N. Priyantha, L. B. L. Lim // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5(44). – P. 34603–34615.
162. Reffas, A. Carbons prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation:

Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL / A. Reffas, V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M. B. Lehocine, M. Dubois, N. Batisse, L. Duclaux // J. Hazard. Mater. – 2010. – Vol. 175(1–3). – P. 779–788.

163. Le, V. T. Removal of Pb (II) ions from aqueous solution using a novel composite adsorbent of Fe_3O_4/PVA/spent coffee grounds / V. T. Le, T. M. Pham, V. D. Doan, O. E. Lebedeva, H. T. Nguyen // Sep. Sci. Technol. – 2019. – Vol. 54(1).
164. Ricardo, G. G. Lead biosorption onto coffee grounds: Comparative analysis of several optimization techniques using equilibrium adsorption models and ANN / G. G. Ricardo, J. C. C. Felipe, M. G. L. Azucena, S. R. Eduardo, E. D. G. Nancy, J. S. R. Jacob // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. – 2016. – Vol. 68. –P. 201–210.
165. Wu, C. H. Adsorption of heavy metals from aqueous solutions by waste coffee residues: kinetics, equilibrium, and thermodynamics / C. H. Wu, C. Y. Kuo, S. S. Guan // Desalin. Water Treat. – 2016. – Vol. 57(11). – P. 5056–5064.
166. Boudrahem, F. Pb (II) and Cd (II) removal from aqueous solutions using activated carbon developed from coffee residue activated with phosphoric acid and zinc chloride / F. Boudrahem, A. Soualan, F. Aissani-Benissad // J. Chem. Eng. Data. – 2011. – Vol. 56(5). – P. 1946–1955.
167. Смирнова, Л. Г. Термодинамика сорбции ионов на синтетических катионитах / Л. Г. Смирнова, И. Н. Михайлов, В. А. Севрюгин, В. И. Павлов // Структура и динамика молекулярных систем. – 2007. – №1. – С. 475 – 478.
168. Ghatbandhe, A. S. Evaluation of thermodynamic parameters of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) adsorption / A. S. Ghatbandhe, H. G. Jahagirdar, M. K. N. Yenkie, S. D. Deosarkar // J. Chem. – 2013. – Vol. 2013.
169. Ramesh, A. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents / A. Ramesh, D. J. Lee, J. W. C. Wong // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – Vol. 291(2). – P. 588–592.
170. Макаревич, Н. А. Теоретические основы адсорбции / Н. А. Макаревич, Н. И. Богданович. – Архангельск: САФУ, 2015. – 362 с.

171. Левченков, С. И. Физическая и коллоидная химия / С. И. Левченков. – Ростов-на-Дону: Изд. ЮФУ, 2004. – 36 с.

172. Zarrouk, A. Temperature effect, activation energies and thermodynamic adsorption studies of L-cysteine methyl ester hydrochloride as copper corrosion inhibitor in nitric acid 2M / A. Zarrouk, B. Hammouti, H. Zarrok, S. S. Al-Deyab, M. Messali // Int. J. Electrochem. Sci. – 2011. – Vol. 6. – P. 6261–6274.

173. Chen, H. Silkworm exuviae-A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions / H. Chen, J. Zhao, G. Dai // J. Hazard. Mater. – 2011. – Vol. 186(2–3). – P. 1320–1327.

174. Савин, А. В. Органомодифицированные сорбенты для удаления легких нефтяных углеводородов из водной и воздушной сред : автореферат : 02.00.11 / Савин Андрей Владимирович. – Казань, 2014. – 20 с.

175. Ульянова, В. В. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов сорбентами на основе модифицированных отходов керамического производства и сельхозпереработки : автореферат : 03.02.08 / Ульянова Виктория Валерьевна. – Саратов, 2015. –16 с.

176. Conde, T. Isolation of polyphenols from spent coffee grounds and silverskin by mild hydrothermal pretreatment / T. Conde, S. I. Mussatto // Prep. Biochem. Biotechnol. – 2016. – Vol. 46(4). – P. 406–409.

177. Özacar, M. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin / M. Özacar, I. A. Şengil, H. Türkmenler // Chem. Eng. J. – 2008. – Vol. 143(1–3). – P. 32–42.

178. Долбня, И. В. Разработка магнитных композиционных сорбентов на основе гальваношлама для очистки воды от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов : дис ... канд. техн. наук : 03.02.08 / Долбня Инна Валерьевна. – Саратов, 2017. – 155 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение А

Акт о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс

УТВЕРЖДАЮ:
Проректор по науке НИУ «БелГУ»
_____И.С. Константинов
«10» февраля 2019 г.

АКТ

о внедрении результатов исследований, полученных в диссертационной работе Фам Тхань Минь «Разработка сорбентов из нетрадиционного сырья для очистки сточных вод», представляемой на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.11 «Коллоидная химия»

Комиссия в составе:

и.о. заведующего кафедрой общей химии НИУ «БелГУ» к.х.н. Ю.Н. Козыревой, профессора кафедры общей химии, д.х.н., проф. О.Е. Лебедевой, доцента кафедры общей химии, к.х.н., доц. Н.А. Глухаревой составили настоящий акт о том, что результаты исследований диссертационной работы Фам Тхань Минь на тему «Разработка сорбентов из нетрадиционного сырья для очистки сточных вод», внедрены в учебный процесс в виде лабораторной работы «Способ получения композиционного сорбента с магнитными свойствами» по дисциплине «Коллоидная химия» для студентов, обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 Химия.

И.о. зав. кафедрой общей химии НИУ «БелГУ», к.х.н. Ю.Н. Козырева

Профессор кафедры общей химии, д.х.н., проф. О.Е. Лебедева

Доцент кафедры общей химии, к.х.н., доц. Н.А. Глухарева

Приложение Б

Патент на изобретение «Способ получения композиционного сорбента с магнитными свойствами»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2661210

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЕНТА С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Патентообладатели: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Белгородский государственный национальный исследовательский университет" (НИУ "БелГУ") (RU), Зуйтанский университет (VN)*

Авторы: *Фам Тхань Минь (VN), Лебедева Ольга Евгеньевна (RU), Ле Ван Тхуан (VN)*

Заявка № **2017127045**
Приоритет изобретения **27 июля 2017 г.**
Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **13 июля 2018 г.**
Срок действия исключительного права на изобретение истекает **27 июля 2037 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

Приложение В

Об испытании опытно-промышленной партии магнитного композиционного сорбента на основе отходов кофе, модифицированных щелочью и частиц оксида железа

ПРОМЫШЛЕННЫЙ РАЙОН ХОА ХИЕП ЦЕНТРА ОБЩЕПОЛЕЗНЫХ УСЛУГ

СОЦИАЛИСТИЧЕСКАЯ РЕСПУБЛИКА ВЬЕТНАМ
Независимость – свобода – счастье

Фу Иен, 30 мая 2018

АКТ

Об испытании опытно-промышленной партии магнитного композиционного сорбента на основе отходов кофе, модифицированных щелочью и частиц оксида железа

Мы, нижеподписавшиеся: Директор центра общеполезных услуг (Промышленный район Хоа Хиеп) Нгуен Киеу Чи, лаборант – химик химической лаборатории Чыонг Тхи Тху Чанг и аспирант кафедры общей химии НИУ «БелГУ» Фам Тхань Минь составили настоящий акт о том, что в период с 15.05.2018 по 30.05.2018 в Промышленном районе Хоа Хиеп были проведены испытания опытно – промышленной партии магнитного композиционного сорбента на основе отходов кофе, модифицированных щелочью и частиц оксида железа, на эффективность очистки сточных вод от органических красителей, дубильной кислоты и ионов свинца (Pb^{2+}).

Эффективность процесса очистки оценивали по снижению концентрации органических красителей, дубильной кислоты и ионов свинца в очищаемой воде от исходной до конечной (масса сорбента – 1г, объем сточной воды – 1000 мл, время адсорбции – 24 ч, температура воды – 25±2°С).

Для определения содержания органических красителей в пробах воды использовали методику TCVN 6185:2015 (Качество воды - Исследование и определение цвета, ISO 7887:2011).

Для определения содержания дубильной кислоты использовали ISO 9648:1988 «Фотометрические методы анализа»

Для определения содержания ионов тяжелых металлов в пробах воды использовали методику TCVN 6193:1996 (Качество воды - Определение содержания

кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца. Пламенные атомно-абсорбционные спектрометрические методы, ISO 8288:1986).

Результаты анализа сточных вод после очистки магнитного композиционного сорбента представлены в таблице.

Таблица

Результаты очистки сточных вод с помощью сорбентов на основе отходов кофе, модифицированных щелочью и частиц оксида железа

№	Сорбат	Начальная концентрация $C_{нач}$, мг/л	Конечная концентрация $C_{кон}$, мг/л	Эффективность очистки, %
1	Метиленовый голубой	150	0,95	99,36
2	Бриллиантовый зелёный	60	0,48	99,20
3	Конго красный	30	0,22	99,27
4	Дубильная кислота	3,50	0,08	97,71
5	Pb^{2+}	2,10	0,06	97,14

Результаты экспериментов показали, что магнитный композиционный сорбент на основе отходов кофе, модифицированных щелочью и частиц оксида железа, позволяет достичь высокой эффективности очистки сточных вод и может найти применение на различных предприятиях, особенно с учетом его низкой стоимости.

Директор
Круглая печать:
Центр общеполезных услуг
Подпись
Чыонг Минь Чи

Начальник
Лаборатории

Подпись
Чыонг Тхи Тху Чанг

Аспирант
кафедры общей химии НИУ «БелГУ»
Подпись
Фам Тхань Минь

Российская Федерация, Город Белгород Белгородской области.

Шестнадцатого июля две тысячи восемнадцатого года.

Я, **Карнаухов Олег Владимирович,** нотариус Белгородского нотариального округа Белгородской области, свидетельствую подлинность подписи переводчика Мартиросяна Арсена Гагиковича.

Подпись сделана в моем присутствии.

Личность подписавшего документ установлена.

Зарегистрировано в реестре: № 31/25-Н/31-2018- 6-2256.

Взыскано по тарифу: 100 рублей.

Уплачено за оказание услуг правового и технического характера: 200 рублей.

О.В. Карнаухов

Скреплено печатью на 4 (четырех) листах

Нотариус _____

Приложение Г

Об испытании опытно-промышленной партии магнитного композиционного сорбента на основе отходов кофе, модифицированных щелочью и частиц оксида железа

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ВЬЕТНАМСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК И ТЕХНОЛОГИЙ

СОЦИАЛИСТИЧЕСКАЯ РЕСПУБЛИКА ВЬЕТНАМ

Независимость – свобода – счастье

Фу Иен, 25 июня 2018

АКТ

Об испытании опытно-промышленной партии магнитного композиционного сорбента на основе отходов кофе, модифицированных щелочью и частиц оксида железа

На основании предложения аспиранта кафедры общей химии Белгородского государственного национального исследовательского университета, Россия Фам Тхань Минь, проведены испытания и оценка способности композиционного адсорбента на основе на основе отходов кофе, модифицированных щелочью и частиц оксида железа осуществлять очистку сточной воды, взятой из промышленного района провинции Фу Иен (Вьетнам), от органических красителей, дубильной кислоты и ионов свинца (Pb^{2+}).

Сегодня, 25 июня 2018 мы, нижеподписавшиеся:

1. Чыонг Минь Чи – Директор Института химии и окружающей среды Вьетнамской академии наук и технологий.
2. Нгуен То Куок Чунг – Начальник аналитической лаборатории Института химии и окружающей среды Вьетнамской академии наук и технологий.
3. Фам Тхань Минь – Аспирант кафедры общей химии Белгородского государственного национального исследовательского университета, Россия

составили настоящий акт о том, что в период с 10.6.2018 по 25.6.2018 в Институте химии и окружающей среды вьетнамской академии наук и технологий (MICER) проведены испытания по очистке сточной воды, содержащих органические красители, дубильной кислоты и ионы свинца, с использованием композиционного адсорбента, разработанного аспирантом Фам Тхань Минь.

Очистку сточной воды проводили при следующих параметрах: навеска адсорбента 1,00 ±0,01г; объем раствора сточной воды 1,0 дм^3; продолжительность адсорбции 24 ч; температура 25±2^{0}C.

Для определения содержания органических красителей в пробах воды использовали методику TCVN 6185:2015 (Качество воды - Исследование и определение цвета, ISO 7887:2011).

Для определения содержания дубильной кислоты использовали ISO 9648:1988 «Фотометрические методы анализа»

Для определения содержания ионов тяжелых металлов в пробах воды использовали методику TCVN 6193:1996 (Качество воды - Определение содержания кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца. Пламенные атомно-абсорбционные спектрометрические методы, ISO 8288:1986).

Эффективность очистки сточной воды представлена в таблице

Таблица: Эффективность очистки сточной воды

№	Сорбат	Начальная концентрация $C_{нач}$, мг/л	Конечная концентрация $C_{кон}$, мг/л	Эффективность очистки, %
1	Метиленовый голубой	150	0,90	99,40
2	Бриллиантовый зелёный	60	0,45	99,25
3	Конго красный	30	0,25	99,17
4	Дубильная кислота	3,50	0,10	97,14
5	Pb^{2+}	2,10	0,05	97,62

Из проведенных исследований сделаны следующие выводы:

Установлено, что композиционный адсорбент, синтезированный на основе отходов кофе, модифицированных щелочью и частиц оксида железа, обладает большей адсорбционной способностью. Разработанный композиционный адсорбент легко внедрит в процесс очистки сточной воды. Полученные результаты испытаний очистки сточной воды от органических красителей, дубильной кислоты и ионов свинца, взятой из промышленного района провинции

Фу Иен (Вьетнам), соответствуют требованиям государственного стандарта Вьетнама (QCVN 40-2011/BTNMT).

Композиционные адсорбенты, синтезированные на основе отходов кофе, модифицированных щелочью и частиц оксида железа можно рекомендовать в качестве адсорбентов для очистки сточных вод от от органических красителей, дубильной кислоты и ионов свинца в различных промышленных районах.

Директор

Круглая печать:

Институт химии и окружающей среды Вьетнамской академии наук и технологий

Подпись

Чыонг Минь Чи

Начальник

Лаборатории

Подпись

Нгуен То Куок Чунг

Аспирант

кафедры общей химии Белгородского государственного национального исследовательского университета, Россия

Подпись

Фам Тхань Минь

Российская Федерация, Город Белгород Белгородской области.
Шестнадцатого июля две тысячи восемнадцатого года.

Я, **Карнаухов Олег Владимирович,** нотариус Белгородского нотариального округа Белгородской области, свидетельствую подлинность подписи переводчика Мартиросяна Арсена Гагиковича.

Подпись сделана в моем присутствии.

Личность подписавшего документ установлена.

Зарегистрировано в реестре: № 31/25-Н/31-2018- 6-2259

Взыскано по тарифу: 100 рублей.

Уплачено за оказание услуг правового и технического характера: 200 рублей.

О.В. Карнаухов

Прошито, пронумеровано, скреплено печатью на 4 (четырех) листах

Нотариус _____