

ПРИКЛАДНАЯ ЭКОЛОГИЯ / APPLIED ECOLOGY

Оригинальная статья / Original article

УДК 661.183.124

DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-2-164-172

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МНОГОКРАТНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛИСТОВОГО ОПАДА В КАЧЕСТВЕ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ЖЕЛЕЗА

© А.Ш. Шаймарданова, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Российская Федерация, Республика Татарстан, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68.

*Исследовалась возможность использования листового опада различных пород деревьев (*Betula pendula*, *Litter mixed foliage*, *Quercus robur*) в качестве сорбционного материала по отношению к ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} . Процесс сорбции проводился в несколько этапов до полного насыщения сорбционного материала ионами железа. Эксперимент проводился в статистическом режиме, при постоянном перемешивании в течение 120 мин. С целью восстановления сорбционных свойств листового опада и достижения полной десорбции ионов железа производилась кислотная регенерация насыщенного поллютантом сорбента. Экспериментально установлено, что соляная кислота в разбавлении 1:8 является наиболее оптимальным элюентом. Определено, что наибольшая степень сорбции достигается на первом этапе проведения исследования за счет образования водородных связей между целлюлозой, входящей в состав листового опада, и гидроксидом металла. В ходе исследования выявлено, что сорбционный материал целесообразно использовать для первичной очистки, поскольку эффективность последующей регенерации не превышает 40%.*

Ключевые слова: сорбция, листовый опад, регенерация, десорбция, ионы железа.

Формат цитирования: Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Исследование возможности многократного использования листового опада в качестве сорбционного материала по отношению к ионам железа // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. Т. 7, N 7. С. 164–172. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-2-164-172

STUDY OF REUSABILITY OF LEAF LITTER AS A SORPTION MATERIAL IN RELATION TO IRON IONS

© A.Sh. Shaimardanova, S.V. Stepanova, I.G. Shaikhiev

Kazan National Research Technological University,
68, Karl Marx St., Kazan, 420015, Russian Federation.

Leaf litter potential of different tree species (*Betula pendula*, *Litter mixed foliage*, *Quercus robur*) as a sorption material in relation to Fe^{2+} and Fe^{3+} ions was investigated. The sorption process was carried out in several stages until complete iron saturation of the sorption material. The experiment was conducted in the statistical mode, with constant stirring for 120 minutes. To restore the sorption properties of leaf litter and to achieve complete iron ions desorption the pollutant saturated sorbent was subjected to the acid regeneration. Hydrochloric acid in a dilution of 1:8 was found to be optimal eluent. The highest absorption is achieved in the first phase of the study due to the formation of hydrogen bonds between leaf litter cellulose and metal hydroxyl. The study revealed that the sorption material should be used for primary treatment, as the effectiveness of subsequent regeneration does not exceed 40 %.

Keywords: sorption, leaf litter, regeneration, desorption, ions of iron

For citation: Shaimardanova A.Sh., Stepanova S.V., Shaikhiev I.G. Study of reusability of leaf litter as a sorption material in relation to iron ions. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya I Biotekhnologia* [Proceeding of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2017, vol. 7, no. 2, pp. 164–172 (in Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-2-164-172

ВВЕДЕНИЕ

Соединения тяжелых металлов являются одними из наиболее токсичных веществ. Содержащиеся в питьевой воде ионы тяжелых металлов (ИТМ), попадая в животные организмы, блокируют ферментные системы, что приводит к резкому нарушению их жизнедеятельности. Соединения железа в зависимости от степени его окисления (+2 или +3) могут находиться в природных и сточных водах в растворенном, коллоидном состоянии или в виде осадка, образуя различные химические соединения. Катионы Fe^{3+} в растворах полностью гидролизуются, образуя нерастворимый гидроксид $Fe(OH)_3$, который находится в воде в виде коллоидных частиц. Поэтому вода, содержащая железо в степени окисления +3, имеет желто-бурую окраску, которую ей придает коллоидное железо. При содержании железа выше 1 мг/л вода становится мутной с характерным металлическим привкусом, поэтому такая вода становится практически неприемлемой как для технического, так и для питьевого применения. Повышенная концентрация железа вредна для организма человека.

Не существует единого универсального метода комплексной очистки воды от всех существующих форм железа [1]. В настоящее время большое внимание уделяется внедрению различных методов очистки, не требующих больших вложений финансовых средств и не оказывающих негативного влияния на окружающую среду. Особый интерес в процессах очистки воды от ИТМ вызывает использование в качестве сорбционного материала целлюлозо-зосодержащих отходов переработки сельскохозяйственного сырья [2–14].

Весьма перспективным сорбционным материалом является листва деревьев [15].

Ранее в работах [16, 17] показана возможность использования листового опада в качестве сорбционного материала по отношению к ионам Fe^{2+} , Fe^{3+} . Так в работе [16] определена максимальная сорбционная емкость (А, мг/г) опада березы повислой (*Betula pendula*): для ионов Fe^{2+} А = 7,34 мг/г, для ионов Fe^{3+} – 7,05 мг/г. В работе [18] установлено, что величина максимальной сорбционной емкости увеличивается в ряду опад березы повислой (*Betula pendula*) < опад смешанной листвы (*Litter mixed foliage*) < опад дуба черешчатого (*Quercus robur*).

К сорбентам, применяемым для очистки воды от ИТМ, предъявляется ряд требований: высокая сорбционная емкость, экологичность, возможность регенерации материала, экономическая рациональность использования.

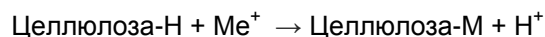
В табл. 1 представлены значения физико-

химических характеристик листового опада, которые свидетельствуют о высоких адсорбционных характеристиках листового опада.

С целью установления исходного содержания ионов Fe (общ.) в листовом опаде первоначально проводилась серия холостых опытов, результаты которых представлены в табл. 2.

На основании полученных результатов, можно сделать вывод, что исходное содержание ионов Fe (общ) в листовом опаде незначительное. Следовательно, данный сорбционный материал может применяться в процессах очистки воды от ИТМ.

Наличие в составе листьев лигнина и целлюлозы придает названному материалу высокие сорбционные показатели. Катионы металлов взаимодействуют преимущественно с группами –COOH целлюлозы по реакции ионного обмена:



Целлюлоза в этом случае представляет собой слабую поликислоту, протоны которой обмениваются в растворе на катионы металла. Количество поглощенного железа пропорционально степени гидролиза солей железа в растворе.

Так же имеет место взаимодействия ионов железа с функциональными группами лигнина, такими как метоксильные (–OCH₃), гидроксильные (–OH), карбонильные (–CO)

Авторами изучено влияние плазменной обработки [20] и кислотной модификации [21] на сорбционные свойства исследуемого материала. Экспериментально установлено [21], что обработка листового опада 1 %-ным раствором H_2SO_4 и 3 %-ным раствором CH_3COOH способствует увеличению предельной сорбционной емкости по ионам Fe^{2+} для *Betula pendula* в 2 раза, для *Litter mixed foliage* – в 1,25 раз, для *Quercus robur* – в 4 раза по сравнению с результатами с использованием исходных образцов СМ.

Методом ИК-спектроскопии провели анализ исходного и модифицированного образцов СМ. В спектре модифицированного опада наблюдается увеличение интенсивности пика в области поглощения ν_{OH} , связанное с изменением доли гидроксильных, вовлеченных в слабые водородные связи [22].

Руководствуясь методикой [23], отмечено [24], что использования листового опада в качестве сорбента ИТМ позволяет значительно снизить индекс опасности (HQ), что в свою очередь помогает избежать риска угрозы здоровью человека при воздействии пороговых токсикантов.

Таблица 1

Физико-химические характеристики листового опада

Определяемый параметр	Значение			Методика
	<i>Betula pendula</i>	<i>Litter mixed foliage</i>	<i>Litter mixed foliage</i>	
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	0,811	0,734	0,715	[19]
Насыпная плотность, г/см ³	0,185	0,264	0,200	[19]
Влажность, %	17,54	17,49	19,62	[19]
Зольность, %	1,18	1,16	1,21	[19]

Таблица 2

Содержание ионов железа в листовом опаде, мг/кг сух. вещества

ИТМ	СМ		
	<i>Betula pendula</i>	<i>Litter mixed foliage</i>	<i>Litter mixed foliage</i>
Fe(общ.)	1,1	0,9	0,85

Однако, использование сорбционного метода очистки воды рационально при многократном применении адсорбентов. Удаление адсорбированного вещества во многих случаях является определяющим фактором экономической эффективности всего сорбционно-десорбционного цикла [25]. Добиться полной десорбции весьма сложно. Для возврата адсорбентов на повторное использование после регенерации требуется обеспечить высокую степень десорбции металла (выше 95%) [26].

Существуют различные методы регенерации (восстановления сорбционных свойств сорбентов) загрязненных в процессе очищения воды

1. Химическая регенерация производится с помощью жидких или газообразных реагентов при температуре до 100 °С и вызывает десорбцию или деструкцию сорбата. Чаще применяются растворы солей, кислот, щелочей и некоторые органические растворители (четырёххлористый углерод).

2. Тепловая регенерация осуществляется нагреванием сорбентов паром или инертным газом. Например, десорбция капролактама (300-340 °С), десорбция ксилола (260-280 °С).

3. Термическая и электротермическая регенерации основаны на последовательной термодеструкции сорбата до летучих продуктов и конденсирующихся полупродуктов с последующей реактивацией и дожигом всех летучих продуктов.

Электротермическая регенерация осуществляется внешним или внутренним нагревом электрическим током в специальных печах непрерывного действия [27].

Вопрос о выборе метода регенерации решается в каждом конкретном случае с учетом свойств сорбента и сорбируемого вещества, глубины очистки и технико-экономических

показателей [25].

В работах [28, 29] показано, что наиболее эффективная регенерация растительных сорбентов достигается воздействием на насыщенный ионами тяжелых металлов образец разбавленных минеральных кислот.

Целью настоящего исследования является рассмотрение целесообразности кислотной регенерации листового опада различных пород деревьев (*Betula pendula*, *Litter mixed foliage*, *Quercus robur*) для повторного использования в процессе сорбционного концентрирования ионов Fe²⁺, Fe³⁺.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в статистическом режиме. В качестве элюента использовали водные растворы соляной и серной кислоты следующего разбавления: 1:2; 1:4; 1:6; 1:8; 1:10. Ставили две серии параллельных опытов. В первой серии опытов использовали разбавленные растворы соляной кислоты, во второй – разбавленные растворы серной кислоты. Для проведения процесса десорбции насыщенный ионами Fe²⁺ / Fe³⁺ СМ выдерживали в растворе кислоты (соответствующего разбавления) при постоянном перемешивании в течение 60 мин и температуре 293 К. Концентрацию десорбируемого металла в элюате определяли комплексонометрическим методом [30].

С целью определения возможности полного насыщения СМ ионами железа выполняли сорбционную очистку модельных вод в несколько этапов. На первом этапе проведения процесса сорбции в плоскодонную колбу объемом 250 см³ приливали 200 см³ модельных растворов, с содержанием ионов Fe²⁺ / Fe³⁺ 1000 мг/дм³ и насыпали 1 г предварительно высушенного до постоянной массы СМ (размер фракции 1-2 мм). Колбы с находящимися в них

Исследование возможности многократного использования листового опада...

навесками СМ и растворами плотно закрывали пробками и встряхивались в течение 120 мин. После истечения названного промежутка времени, СМ отделяли, остаточные концентрации исследуемых ионов в фильтрах определяли комплексонометрическим методом, согласно стандартным методикам.

На последующих этапах сорбции в качестве СМ использовали листовой опад предыдущего этапа. Ход проведения эксперимента аналогичен. Процесс сорбции проводили до полного насыщения СМ ионами железа.

Отработанный СМ в дальнейшем подвергали кислотной регенерации. Эксперимент проводили в несколько этапов, с целью восстановления сорбционных свойств листового опада и достижения полной десорбции ионов железа. Методика проведения эксперимента: насыщенный ионами железа СМ выдерживали в 4 % растворе HCl при температуре 293 K в течении 60 мин при постоянном перемешивании. После окончания процесса десорбции содержимое колб отделяли от регенерированного СМ, а в фильтрах определяли концентрация поллютанта комплексонометрическим методом [30]. На последующих этапах десорбции в качестве навески использовали регенерированный СМ предыдущего этапа. Методика проведения процесса на последующих этапах аналогична. Процесс проводили до достижения постоянной концентрации ионов железа в фильтрах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что в исследуемом интервале концентрации элюента оптимальными являются соответствующие разбавлению 1:8. Это объясняется тем, что с точки зрения теории Аррениуса, в более концентрированных растворах

кислот ионы водорода менее активны, так как диссоциация кислот идет менее интенсивно и, следовательно, ионов H^+ не хватает для вытеснения ионов металла из СМ. В менее концентрированных растворах кислот все молекулы диссоциированы, но количество ионов H^+ мало для полного вытеснения ионов металла с адсорбента. Соляная кислота обладает большей степенью диссоциации по сравнению с серной кислотой, что и обуславливает более высокую эффективность десорбции ИТМ. В дальнейших экспериментах качестве реагента использовался 4 % раствор соляной кислоты.

Наибольшая степень очистки наблюдается на первом этапе сорбции (рис.1а,б). После осуществления четвертого этапа сорбции достигается полное насыщение СМ поллютантом. На первом этапе процесса сорбции достигается наибольшая фиксация ионов железа с образованием водородных связей между целлюлозой, входящей в состав листового опада, и гидроксидом металла. Однако не исключается, что механизм сорбции заключается в сильном наложении химической адсорбции на физическую.

После проведения первого этапа десорбции (рис. 2, а и б) в фильтрах выделилось незначительное количество поллютанта, $\approx 45\%$ от общего числа поглощенных ионов железа, следовательно, большая часть адсорбированных ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} остается на поверхности и в массе СМ, что обусловлено прочным связыванием ИТМ с функциональными группами лигнина, целлюлозы и дубильных веществ [31, 32]. Этот факт подтверждается [33] при помощи рентгеновского флуоресцентного анализа, где показано, что целлюлоза прочно удерживает железо в форме гидроксида, сорбирующегося из подвергающихся гидролизу солей.

Таблица 3

Результаты регенерации

Кислота	Разбавление	Эффективность десорбции, %					
		ионы Fe^{2+}			ионы Fe^{3+}		
		<i>Betula pendula</i>	<i>Litter mixed foliage</i>	<i>Quercus robur</i>	<i>Betula pendula</i>	<i>Litter mixed foliage</i>	<i>Quercus robur</i>
HCl	1:2	39,20	34,51	34,77	33,67	31,01	36,78
	1:4	40,64	37,73	38,79	34,35	36,09	38,72
	1:6	40,00	35,64	41,12	37,77	37,01	40,89
	1:8	42,00	40,20	43,70	39,00	37,70	43,00
	1:10	35,92	36,70	42,46	38,45	37,18	41,90
H ₂ SO ₄	1:2	30,81	29,73	29,46	30,10	33,91	40,62
	1:4	31,48	30,39	29,17	29,91	32,87	36,50
	1:6	31,87	32,51	33,69	30,76	32,40	33,94
	1:8	32,70	32,50	34,30	31,89	30,97	32,96
	1:10	30,64	28,67	33,98	31,47	31,03	34,61

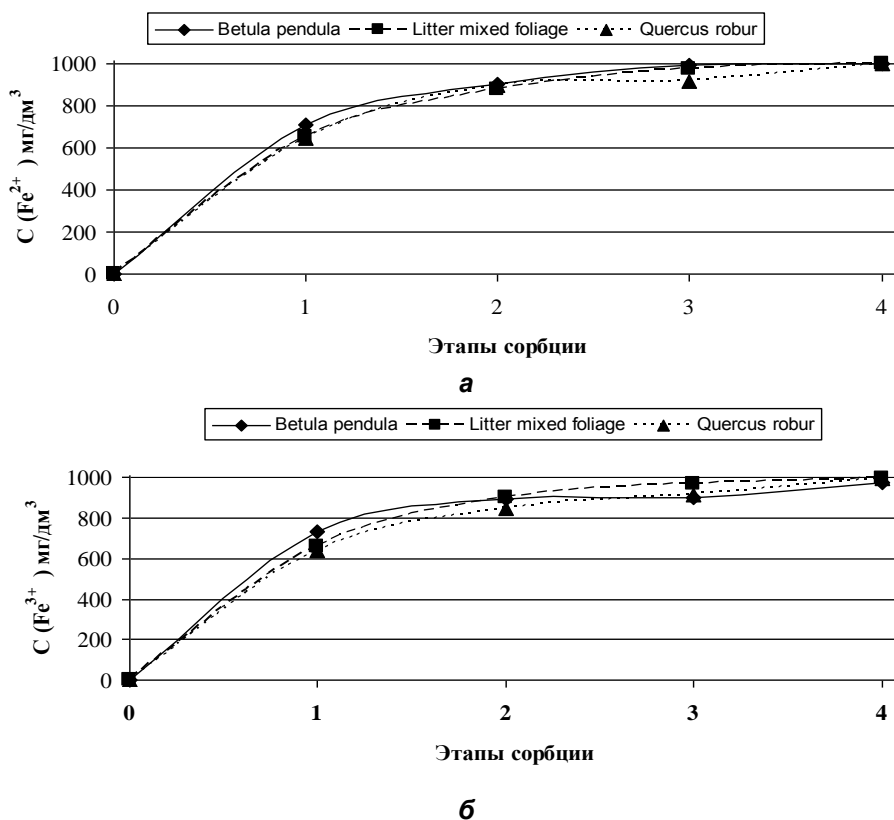


Рис. 1. Динамика изменения остаточной концентрации ионов в растворе в зависимости от этапа сорбционной очистки: а – Fe²⁺ (C (Fe²⁺) мг/дм³); б – Fe³⁺ (C (Fe³⁺) мг/дм³)

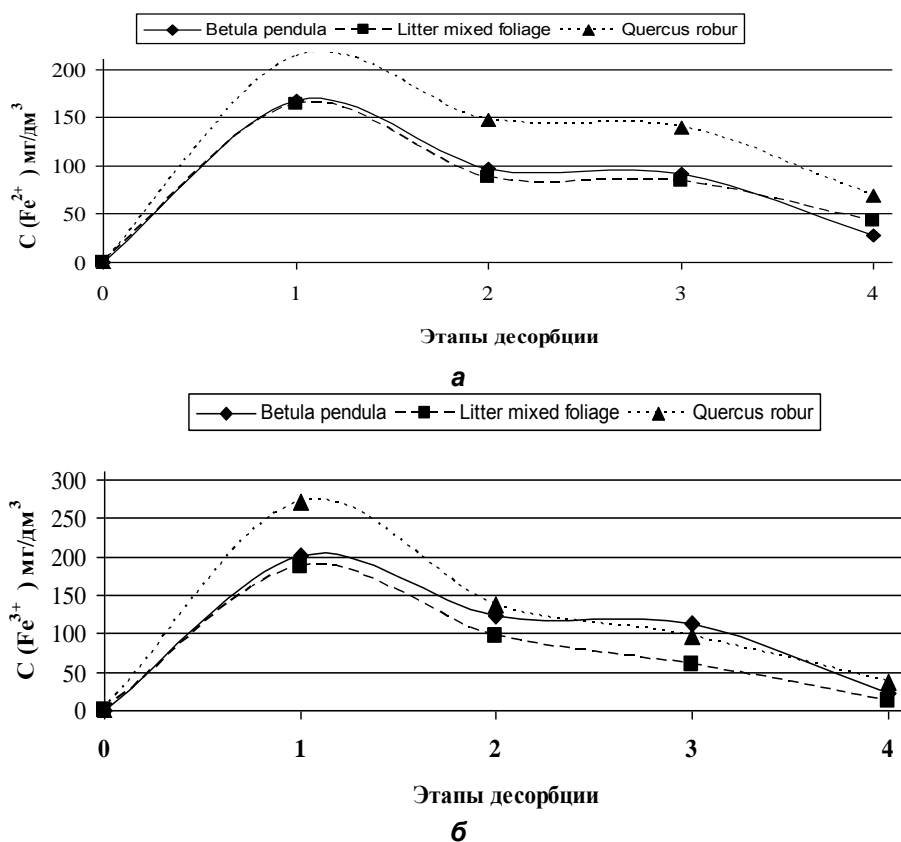


Рис. 2. Динамика изменения остаточной концентрации ионов в растворе в зависимости от десорбции ИТМ: а – Fe²⁺ (C (Fe²⁺) мг/дм³); б – Fe³⁺ (C (Fe³⁺) мг/дм³)

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что листовая опад различных пород деревьев обладает сорбционными свойствами по отношению к катионам Fe^{2+} и Fe^{3+} . Среди возможных механизмов связывания ионов металлов с СМ можно отметить ионный обмен и комплексообразование с участием карбоксильных и гидроксильных групп, а также физическую сорбцию.

2. Установлено, что СМ целесообразно использовать только для первичной сорбции, поскольку в дальнейшем происходит резкий спад в поглощении ИТМ.

3. Низкие показатели эффективности свидетельствуют об экономической и технологической нецелесообразности проведения процесса десорбция, так как эффективность регенерации не превышает 40%.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Калюкова Е.Н., Иванская Н.Н. Исследование адсорбционных свойств некоторых природных сорбентов по отношению к катионам железа(II) // Вестник Башкирского университета. 2011. Т. 16, N 1. С. 25–28.

2. Ho Y.S. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review // Separation and purification methods. 2000. V. 29, N 2. P. 189–232.

3. Khorasgani F.C. Removal heavy metals from electroplating wastewater by low cost adsorbents // International Journal of Applied Engineering Research. 2013. V. 8, N 18. P. 2087–2092.

4. Xuejiao Yang. Agricultural Wastes // Water Environment Research. 2010. V. 82, N 10. P. 1396–1425.

5. Yadanaparthi S.K.R. Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters // Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 171, N 1–3. P. 1–15.

6. Wan Ngah W.S. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review // Bioresour Technol. 2008. V. 99, N 10. P. 3935–3948.

7. Ahmaruzzaman M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals // Adv. Colloid Interface Science. 2011. V. 166, N 1–2. P. 36–59.

8. Guixia Zhao. Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: A review // The Open Colloid Science Journal. 2011. N 4. P. 19–31.

9. Gautam R.K. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2014. N 2. P. 239–259.

10. Kurniawan T.A. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals // Science Total Environment. 2006. V. 366, N 2-3. P. 409–426.

11. Farooq U. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents. A review // Bioresource Technology. 2010. V. 101, N 14. P. 5043–5053.

12. Panpan Zhang. Agricultural waste // Water Environment Research. 2014. V. 86, N 10. P. 1387–1415.

13. Шайхиев И.Г. Использование растительных сельскохозяйственных отходов для очистки сточных вод от ионов тяжелых метал-

лов. Ч. I. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. N 3. С. 15–25. – в подстрочную ссылку

14. Шайхиев И.Г. Использование растительных сельскохозяйственных отходов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Ч. II. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. N 4. С. 30–40. – в подстрочную ссылку

15. Alekseeva A.A., Fazullin D.D., Kharlyamov D.A., Mavrin G.V., Stepanova S. V., Shaikhiev I.G., Shaimardanova A.S. The use of leaves of different tree species as a sorption material for extraction of heavy metal ions from aqueous media // International journal of Pharmacy and Technology. 2016. V. 8, N 2. P. 14375–14391.

16. Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Физико-химические основы удаления ионов железа из модельных растворов березовым опадом // Вода: химия и экология. 2016. N 1. С. 53–59.

17. Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Физико-химические условия сорбции ионов железа (II, III) смешанным листовым опадом: сб. докл. междунар. науч.-техн. конф. «Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды». Казань, 2016. С. 138–141.

18. Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В. Использование листового опада в качестве сорбционного материала по отношению к ионам железа: материалы науч. конф. «Природа, экология и народное хозяйство». Воронеж, 2015. С. 79–81.

19. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.

20. Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Исследование влияния плазменной обработки на сорбционные свойства березового опада по отношению к ионам железа // Вестник Казанского государственного технологического университета. 2015. Т. 18, N 15. С. 253–256.

21. Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В. Использование химических реагентов для увеличения сорбционной емкости листового опада по отношению к ионам железа (II) // Известия Уфимского научного центра РАН. 2015. N 3. С. 31–35.

22. Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Исследование влияния химической модификации листового опада на его сорбционные свойства методом ИК-спектроскопии: материалы Всеросс. научн.-практ. конф., посвященной 50-летию города Нижнекамска «Перспективы развития и современные проблемы образования, науки и производства». Нижнекамск, 2016. Т. 1. С. 296–298.

23. Ваганов П.А. Как рассчитать риск угрозы здоровью из-за загрязнения окружающей среды: Задачи с решениями. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2008. 129 с. – в подстрочную ссылку

24. Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В. Оценка риска угрозы здоровью человека при попадании ионов железа в водные объекты // Вестник ГБУ «Научный центр безопасности жизнедеятельности». 2015. № 4. С. 145–147.

25. Лукин В.Д. Регенерация адсорбентов. Л.: Химия, 1983. 216 с.

26. Аронбаев С.Д. Изучение сорбции ионов тяжелых металлов биосорбентом на основе клеточных стенок дрожжей, иммобилизованных в Са-альгинатный гель в статическом и динамическом режимах // *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.* 2016. № 6 (24). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3255> (дата обращения)

27. Дидковский А.А. Методы регенерации сорбентов. Муромский институт Владимирского государственного университета [Элек-

тронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.scienceforum.ru/2014/pdf/4063.pdf> (11.09.2016)

28. Шарапова А.В. Обезвреживание сточных вод от тяжелых металлов под действием ультразвука и утилизация противобледевательных жидкостей с применением природных сорбентов: автореф. дис.... канд. хим. наук: 03.02.08. Ульянов. гос. тех. ун-т, 2015. 19 с. в подстрочную ссылку

29. Сырых Ю.С. Сорбционная доочистка производственных стоков от ионов тяжелых металлов: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.23.04; Иркутск. гос. тех. ун-т, 2010. 19 с. в подстрочную ссылку

30. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 285 с.

31. Юсупова А.И. Очистка сточных вод, содержащих ионы металлов, сорбентами и экстрактами из таннинсодержащих отходов: автореф. дисс. ...канд. тех. наук: 03.02.08; Казан. нац. исслед. технол. ун-т. 2015. 16 с. . в подстрочную ссылку

32. Демин В.А. Химия процессов целлюлозно-бумажного производства. Часть I. Структура, свойства и химические реакции лигнина: учебн. пособ. для подготовки дипломированного специалиста. Сыктывкар: СЛИ. 2008. 64 с. . в подстрочную ссылку

33. Ant-Wuorinen O, Visapaa A. The retention of iron by cellulose // *Paperi ja puu.* 1965. V. 47, N. 9, P. 477–497.

REFERENCES

1. Kalyukova E.N., Ivanskaya N.N. Study of adsorption properties of some natural sorbents in relation to the cations of iron(II). *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of Bashkir University]. 2011, vol. 16, no. 1, pp. 25–28. (in Russian)

2. Ho Y.S. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and purification methods.* 2000, vol. 29, no. 2, pp. 189–232.

3. Khorasgani F.C. Removal heavy metals from electroplating wastewater by low cost adsorbents. *International Journal of Applied Engineering Research.* 2013, vol. 8, no. 18, pp. 2087–2092.

4. Xuejiao Yang. Agricultural Wastes. *Water Environment Research.* 2010, vol. 82, no. 10, pp. 1396–1425.

5. Yadanaparathi S.K.R. Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials.* 2009, vol. 171, no. 1–3, pp. 1–15.

6. Wan Ngah W.S. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresourse*

Technology. 2008, vol. 99, no. 10, pp. 3935–3948.

7. Ahmaruzzaman M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Adv. Colloid Interface Science.* 2011, vol. 166, no. 1–2, pp. 36–59.

8. Guixia Zhao. Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: A review. *The Open Colloid Science Journal.* 2011, no. 4, pp. 19–31.

9. Gautam R.K. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2014, no. 2, pp. 239–259.

10. Kurniawan T.A. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science Total Environment.* 2006, vol. 366, no. 2–3, pp. 409–426.

11. Farooq U. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents. A review. *Bioresourse Technology.* 2010, vol. 101, no. 14, pp. 5043–5053.

12. Panpan Zhang. Agricultural waste. *Water*

Environment Research. 2014, vol. 86, no. 10, pp. 1387–1415.

13. Shaikhiev I.G. The use of plant agricultural wastes for treatment of wastewater from heavy metal ions. Part I. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik* [All of the materials. Encyclopedic reference]. 2010, no. 3, pp. 15–25. (in Russian)

14. Shaikhiev I.G. The use of plant agricultural wastes for treatment of wastewater from heavy metal ions. Part II. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik* [All of the materials. Encyclopedic reference]. 2010, no. 4, pp. 30–40. (in Russian)

15. Alekseeva A.A. [et al.] The use of leaves of different tree species as a sorption material for extraction of heavy metal ions from aqueous media. *International Journal of Pharmacy and Technology*. 2016, vol. 8, no. 2, pp. 14375–14391.

16. Shaimardanova A.Sh., Stepanova S.V., Shaikhiev I.G. Physico-chemical basis of removal of iron ions from model solutions of birch litter. *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: chemistry and ecology]. 2016, no. 1, pp. 53–59. (in Russian)

17. Shaimardanova A.Sh., Stepanova S.V., Shaikhiev I.G. Fiziko-khimicheskie usloviya sorbtсии ионов железа (II, III) smeshannym listovym opadom [Physico-chemical conditions of the sorption of ions of iron (II, III) mixed leaf litter]. *Sbornik dokladov mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii «Energo-i resursosberegayushchie ekologicheski chistye khimiko-tekhnologicheskie protsessy zashchity okruzhayushchei sredy»* [Proc. Int. Sci.-Tech. Conf. «Energy-saving and environmentally friendly chemical processes of environmental protection»]. Kazan, 2016, pp. 138–141.

18. Shaimardanova A.Sh., Stepanova S.V., Shaikhiev I.G. Ispol'zovanie listovogo opada v kachestve sorbtсионного материала po otnosheniyu k ionam zheleza [The use of leaf litter as a sorption material in relation to iron ions]. *Materialy nauchnoi konferentsii «Priroda, ekologiya i narodnoe khozyaistvo»* [Proc. Conf. «Nature, ecology and the economy»]. Voronezh, 2015, pp. 79–81.

19. Nikifirova T.E., Bagrovskaya N.A., Kozlov V.A., Lilin S.A. Sorption properties and the nature of interaction between cellulose-containing polymers with metal ions. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of vegetable raw materials]. 2009, no. 1, pp. 5–14. (in Russian)

20. Shaimardanova A.Sh., Stepanova S.V., Shaikhiev I.G. Study of the effect of plasma treatment on the sorption properties of birch litter in relation to iron ions. *Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan State Technological University]. 2015, vol. 18, no. 15, pp. 253–256. (in Russian)

21. Shaimardanova A.Sh., Stepanova S.V.

The use of chemical reagents to increase the sorption capacity of leaf litter in relation to iron ions (II). *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN* [News of Ufa scientific centre of RAS]. 2015, no. 3, pp. 31–35. (in Russian)

22. Shaimardanova A.Sh., Stepanova S.V., Shaikhiev I.G. Issledovanie vliyaniya khimicheskoi modifikatsii listovogo opada na ego sorbtсионные свойства методом ИК-спектроскопии [Study of the effect of chemical modification of leaf litter on its sorption properties by the method of IR-spectroscopy]. *Materialy Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii, posvyashchennoi 50-letiyu goroda Nizhnekamsk «Perspektivy razvitiya i sovremennye problemy obrazovaniya, nauki i proizvodstva»* [Proc. Russ. Sci.-Pract. Conf. «Perspectives of development and modern problems of education, science and production»]. Nizhnekamsk, 2016, vol. 1, pp. 296–298.

23. Vaganov P.A. *Kak rasschitat' risk ugrozy zdorov'yu iz-za zagryazneniya okruzhayushchei sredy: Zadachi s resheniyami* [How to calculate the risk of health hazards due to environmental pollution: problems with solutions]. St.-Petersburg, St.-Petersburg University Publ., 2008, 129 p.

24. Shaimardanova A.Sh., Stepanova S.V. Risk assessment of threats to human health in contact with iron ions into water. *Vestnik GBU «Nauchnyi tsentr bezopasnosti zhiznedeyatel'nosti»* [Bulletin of the state budgetary institution «Scientific center of health and safety»]. 2015, no. 4, pp. 145–147. (in Russian)

25. Lukin V.D. *Regeneratsiya adsorbentov* [Regeneration of adsorbents]. Leningrad, Khimiya Publ., 1983, 216 p.

26. Aronbaev S.D. The study of sorption of heavy metal ions by a biosorbent-based cell walls of the yeast immobilized in Ca-alginate gel in static and dynamic modes. *Universum: Khimiya i biologiya: elektron. nauchn. Zhurnal* [Universum: Chemistry and biology: electron. scientific. Sib]. 2016, no. 6 (24).

27. Didkovskii A.A. *Methods of regeneration of sorbents* [Electronic resource] (in Russian) Available at: <http://www.scienceforum.ru/2014/pdf/4063.pdf> (accessed: 11.09.2016)

28. Sharapova A.V. *Obezvrezhivanie stochnykh vod ot tyazhelykh metallov pod deistviem ul'trazvuka i utilizatsiya protivobledenitel'nykh zhidkostei s primeneniem prirodnykh sorbentov*. Avtoref. diss. kand. khim. nauk [Disposal of wastewater from heavy metals under the action of ultrasound and utilization of de-icing fluid using natural sorbents. Author's abstract of. Ph.D. thesis]. Ulyanovsk, 2015, 19 p.

29. Syrykh Yu.S. *Sorbtсионная doochistka proizvodstvennykh stokov ot ionov tyazhelykh metallov*. Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk [Sorption

purification of industrial effluents from heavy metal ions. Author's abstract of Ph.D. thesis]. Irkutsk, 2010, 19 p.

30. Lur'e Yu.Yu. *Analiticheskaya khimiya promyshlennykh stochnykh vod* [Analytical chemistry of industrial wastewater]. Moscow, Khimiya publ., 1984, 285 p.

31. Yusupova A.I. *Ochistka stochnykh vod, soderzhashchikh iony metallov, sorbentami i ekstraktami iz tanninsoderzhashchikh otkhodov*. Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk [Treatment of waste water containing metal ions and sorbents, and extracts from tannin waste]. Author's

abstract of Ph.D. thesis]. Kazan, 2015, 16 p.

32. Demin V.A. *Khimiya protsessov tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. Chast' I. Struktura, svoystva i khimicheskie reaktsii lignina: uchebnoe posobie dlya podgotovki diplomirovannogo spetsialista* [Chemistry of the processes of pulp and paper production. Part I. Structure, properties and chemical reactions of lignin: a training manual for training graduate]. Syktyvkar, SLI Publ., 2008, 64 p.

33. Ant-Wuorinen O, Visapaa A. The retention of iron by cellulose. *Paperi ja puu*. 1965, vol. 47, no. 9, pp.477–497.

Критерии авторства

Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Принадлежность к организации

Алсу Ш. Шаймарданова

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Аспирант
alsou.90@bk.ru

Светлана В. Степанова

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
К.т.н., доцент
ssvkan@mail.ru

Ильдар Г. Шайхиев

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Д.т.н., зав. Кафедрой «Инженерная экология»
idars@inbox.ru

Поступила 12.12.16

Contribution

Shaimardanova A.Sh., Stepanova S.V., Shaikhiev I.G. carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Shaimardanova A.Sh., Stepanova S.V., Shaikhiev I.G. have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

AUTHORS' INDEX

Affiliations

Alsou Sh. Shaimardanova

Kazan National Research Technological University
Post graduate student
alsou.90@bk.ru

Svetlana V. Stepanova

Kazan National Research Technological University
Ph.D. (Engineering), Associate Professor
ssvkan@mail.ru

Il'dar G. Shaikhiev

Kazan National Research Technological University
Doctor of Engineering, Head of the Engineering Ecology Department
idars@inbox.ru

Received 12.12.16