

водоочистки/ Гомес М.Ж., Сапронова Ж.А., Свергузова С.В. - Белгород: Изд-во БГТУ, 2015. - 158 с.

УДК 628.316.12

Сомин В.А., д-р техн. наук, доц.  
Комарова Л.Ф., д-р техн. наук, проф.  
Куталова А.В., студ.

(АлтГТУ им. И. И. Ползунова, г. Барнаул, Россия)

### **К ВОПРОСУ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ШИШЕК СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ**

*Древесные отходы могут быть использованы в качестве сырья для получения сорбентов. В работе представлены результаты исследований по очистке воды от ионов меди на материалах из шишек сосны обыкновенной, как нативных, так и модифицированных различными способами. Изучены процессы кинетики и статистики сорбции на указанных материалах, на основании чего определены наиболее эффективные для извлечения ионов меди.*

*Ключевые слова: сорбент, тяжелые металлы, сорбция, загрязнитель, водные ресурсы, органические отходы, шишки сосны обыкновенной.*

Одной из наиболее острых экологической проблем является загрязнение водных объектов соединениями тяжелых металлов, которые негативно влияют на компоненты окружающей среды, в том числе на организмы животных и человека. Это связано не только с высокой токсичностью металлов, но и с их способностью аккумулироваться в организмах и производить мутагенный эффект.

Наиболее полно удалить соединения металлов из воды позволяют физико-химические методы очистки, в частности, ионный обмен и сорбция. При этом к их явным недостаткам можно отнести строгость в поддержании параметров очистки, а также необходимость тщательной предварительной подготовки воды. Кроме того, современные иониты и адсорбенты имеют весьма значительную стоимость. В этой связи актуальным является поиск доступного сырья с высокими сорбционными характеристиками, которое может быть использовано для целей водоочистки.

Анализ литературных данных показал, что за последнее десятилетие возросло число публикаций, посвященных исследованиям свойств сорбентов, полученных на основе природного сырья, в том числе из отходов заготовки хвойных пород деревьев [1].

В частности, для очистки воды от ионов меди предложено использовать скорлупу кедровых орехов после прокаливания на воздухе при температуре (290-300)°С. Полученный углеродистый материал

окисляли азотной кислотой или пероксидом водорода, в результате емкость сорбента по ионам  $\text{Cu}^{2+}$  составила 0,25 мг-экв/г [2].

Изучены закономерности пиролиза скорлупы кедрового ореха с целью получения сорбционного материала. Предварительно сырье подвергалось химической активации водным раствором гидроксида натрия (20% масс.) с последующим пиролизом при 300 °С. Изучены физико-механические и сорбционные свойства полученного активированного угля, которые показали перспективность его использования для очистки воды [3]. Скорлупу кедрового ореха также подвергали модификации бентонитовой глиной Милосского месторождения. Бентонит закреплялся на подложке с помощью раствора фотополимера в сольвенте (отхода флексографической печати). Полученный в результате сорбент показал высокую эффективность при очистке воды от ионов меди и никеля [4].

Исследовано получение активных углей из отходов хвойной древесины сосны обыкновенной путем модифицирования ортофосфорной кислотой с последующей карбонизацией при температуре 800 °С и последующей обработкой водяным паром. В результате был получен пористый материал с удельной поверхностью до 870 м<sup>2</sup>/г, который показал высокую эффективность при очистке воды от ионов меди [5].

Авторами [6] исследованы свойства материалов из шишек сосны обыкновенной, активированных путем прокаливания после предварительного вымачивания в фосфорной кислоте и последующем нагревании в токе сухого аммиака при повышенной температуре. Выявлено, что модифицирование азотсодержащими группами происходит преимущественно в мезопорах. Полученные угли являются перспективными сорбентами для связывания кислотных загрязнителей.

Процесс сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  измельченной биомассой шишек сосны обыкновенной исследовался авторами [7] при различных рН раствора, размерах частиц, дозировке сорбента, времени контакта и начальной концентрации ионов меди. Максимальная сорбционная емкость составила 6,81 мг/г.

Обработку шишек при их различной дозировке растворами гидроксида натрия концентрацией 0,01-0,15 ммоль/л провели авторы [8]. Определено, что с увеличением концентрации раствора щелочи энергия активации сорбции увеличивается. Максимальные сорбционные характеристики получены при рН=5 и дозировке сорбционного материала 8 г/дм<sup>3</sup>.

Авторами [9] исследована сорбция ионов меди и никеля на иглоках лиственницы сибирской (*Larix sibirica*). Определено, что процесс

сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  лучше всего описывается моделью Дубинина-Радушкевича, а процесс сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  – моделью Ленгмюра. Максимальная емкость для ионов никеля составила 0,8 ммоль/г, а для ионов меди – 0,3 ммоль/г.

В АлтГТУ им. И.И. Ползунова предложено использовать шишки сосны обыкновенной, которая широко представлена в естественных экосистемах (ленточных борах) Алтайского края. До настоящего времени проблема комплексного древесной массы сосны в регионе не решена: порубочные остатки сжигаются в местах заготовки древесины, что является экологически нецелесообразным. Использование шишек позволяет частично решить проблему утилизации растительных отходов.

С целью увеличения сорбционной способности предварительно была проведена химическая модификация измельченных шишек растворами ортофосфорной кислоты (0,5 н), гидроксида натрия (500 мг/л), изопропанол-гексановой смесью (ИГС), а также методом пиролиза при температуре (450-500) °С в течение 2-х часов.

Результаты изучения сорбционных и физико-механических свойств полученных материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты исследований материалов из шишек сосны обыкновенной

Образец	Время выхода на состояние равновесия, мин	Макс. статич. емкость, мг/г	Мех. прочность, %	Зольность, %	Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>
Нативный	12	26	95	0,2	117
Мод. NaOH	13	10	88	0,5	130
Мод. $\text{H}_3\text{PO}_4$	15	8	92	0,3	112
Мод. ИГС	10	25	99	1,0	176
Мод. пиролизом	–	3	–	0,1	76

Изучение кинетики сорбции ионов меди показало, что быстрее всего на состояние равновесия выходит материал с изопропанол-гексановой обработкой (10 мин), дольше всего – с модификацией ортофосфорной кислотой (15 мин).

Статические характеристики сорбции изучались на модельных растворах ионов меди концентрациями от 10 мг/л до 1500 мг/л. Отмечено, что нативная форма материала обладает высокой сорбционной емкостью – 26 мг/г, сопоставимой с емкостью шишек, обработанных растворителями (25 мг/г). Модификация другими

способами дала отрицательный результат, максимальная емкость полученных материалов составила от 3 мг/г до 10 мг/г.

При определении механической прочности выявлено, что наиболее высоким ее значением (99%) обладает материал, модифицированный ИГС. Проведение пиролиза в указанных условиях оказалось неэффективным, т.к. полученный в результате сорбент обладает очень высокой хрупкостью, а поры в его структуре оказываются закупоренными продуктами пиролиза, что приводит к снижению сорбционной емкости.

Зольность и насыпная плотность оказались значительно выше у материалов, обработанных ИГС, что может быть обусловлено меньшей степенью выщелачивания примесей из исходного сырья.

Таким образом выявлено, что наиболее перспективными для очистки воды от ионов меди являются материалы из измельченных нативных шишек сосны обыкновенной и модифицированных изопропанол-гексановой смесью.

#### **Библиографический список**

1. Богаев А.В., Свойства и характеристика сорбентов на основе скорлупы кедрового ореха / Богаев А.В., Полетаева М.А., Черняева А.С. // Ползуновский вестник. - №3, Т.2. - 2015. – С. 117-119.
2. Авдеева Л.Н, Одицова М.В. Способ получения окисленного угля из растительного сырья для очистки сточных вод от ионов меди. Патент на изобретение РФ. 2329948 РФ, заявл. 30.01.2007; опубл. 27.07.2008.
3. Богаев А.В., Изучение закономерностей пиролиза скорлупы кедрового ореха и получение на ее основе активированного угля с заданными свойствами / Богаев А.В., Горелова О.М., Курочкин Э.С. // Водоочистка. - №4. - 2016. – С. 17-21.
4. Горелова О.М., Получение органоминерального сорбента на основе скорлупы кедрового ореха / Горелова О.М., Богаев А.В., Телегина Н.Н. // Ползуновский вестник. - №3. - 2014. – С. 214-216.
5. Ш.К. Амерханова, Изучение свойств активных углей, полученных из сухих шишек сосны обыкновенной. / Ш.К. Амерханова, А.С. Уали, Р.К. Жаслан // Химия растительного сырья. - 2015. - №1. - С. 205-209.
6. Шаров А.В., Сорбционные свойства аминированного сорбента, полученного из шишек сосны обыкновенной. / Шаров А.В., Бикмухаметова Р.Р. // Вода, химия и экология. - №11-12 (113). - 2017. - С. 140-145.
7. G. Blázquez, Copper biosorption by pine cone shell and thermal decomposition study of the exhausted biosorbent / G. Blázquez, M.A. Martín-Lara, E., Dionisio-Ruiz, G. Tenorio, M. Calero // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. - 2012. - P. 1741-1750.
8. A.E. Ofomaja, Biosorption of copper from aqueous solution by chemically activated pine cone: a kinetic study / A.E. Ofomaja, E.B. Naidoo // Chemical Engineering Journal. - 175. - 2011. - P.260-270.

9. Н.А. Камалова, Сорбция ионов меди и никеля иголками *Larix Sibirica*. / Н.А. Камалова, Р.З. Галимова, И.Г. Шайхиев, С.В. Садыкова, А.С. Гречина. // Камалова, Р.З. Галимова, И.Г. Шайхиев, С.В. Садыкова, А.С. Гречина. // Вестник технологического университета. - 2017. - Т.20, №19. - С. 121-124.

**УДК 628.3**

**Тодерика А.Р., студ.**  
**Гончарова Е.Н., канд. биол. наук, доц.**  
(БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия)

### **ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ВОД**

*Рассмотрены основные методы очистки воды от нефтяных примесей. Больше внимание уделено биологическому методу очистки.*

*Ключевые слова: методы очистки от нефти; нефте- и углеводородокисляющие микроорганизмы.*

Нефть и нефтепродукты вследствие своей высокой токсичности, по данным ЮНЕСКО, относятся к числу самых распространенных и нефтяные примеси чаще всего в водоемах появляются со стоками или в результате аварий, а уже затем распространяются в водоемах [1, 2].

К основным источникам водных загрязнений относятся: нефтехранилища; нефтеперерабатывающие предприятия; предприятия, обеспечивающие транспортировку нефти и нефтепродуктов; нефтеперевалочные базы и другие предприятия.

В настоящее время предложены разнообразные технологии с применением широкого спектра средств для очистки водных объектов от нефти, в том числе с использованием биопрепаратов на основе углеводородокисляющих микроорганизмов, а также сорбентов и биосорбентов [2, 3].

Основными методами, используемыми для очистки загрязненной механические; химические; физико-химические и биологические методы очистки [1].

Самостоятельно механическую очистку сточных вод применяют тогда, когда очищенная таким методом вода пригодна либо для использования для нужд технологического производственного процесса, либо может быть спущена в водоем или для доочистки без нанесения какого-либо вреда его экологическому состоянию.

Чаще всего данный метод служит лишь для первичной очистки воды от примесей нефтепродуктов, поскольку механический метод очистки дает возможность удалить всего 60-65% взвешенных частиц различных веществ. Сооружения, которые чаще всего используются для такого