

6. Пат. 2217389 РФ, МКИ<sup>7</sup> В 01 J 20/30. Способ извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов / Т.Е. Никифорова, Н.А. Багровская, В.А.Козлов, С.А. Лилин и др. — Оpubл. 10.02.03, Бюл. №3.
7. Пат. 76835 Укр., МКИ8 В 01 J 20/04, В 01 J 20/22. Способ получения лигнинсодержащего энтеросорбента (варианты) / А.А.Николайчук, Н.Т. Каргель, Л.А.Купчик, В.О. Денисович. — Оpubл. 15.09.06, Бюл. № 9.
8. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. — М.: Химия, 1984. — 592 с.
9. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. — М.: Вышш. шк., 1973. — 206 с.
10. Бинден Р.З. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. — М., 1966. — 208 с.

Поступила в редакцию 27.04.11

## The Manufacture Method and Sorption Properties of Lignified Sunflower Husk

*Kupchik L.A.<sup>1</sup>, Torhonska S.A.<sup>1</sup>, Nikolaychuk A.A.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Institute for Sorption and Problems of Endjekology of NASU, Kiev*

<sup>2</sup> *Institute of Surfase Chemistry of NASU, Kiev*

Chemical structure and sorption properties of natural and chemically modified (lignified) vegetative material such as sunflower husk relative to toxic heavy metals ions are investigated. It is displayed that husk chemical processing by its lignification essentially reduces sorption balance achievement duration increases sorption capacity in 2–3 times. IR-spectrums of initial and lignin riched sunflower husk samples exhibit structural material changes. It is caused by biopolymers included in husk structure partial intramolecular destruction.

**Key words:** lignin, cellulose, heavy metals, sorption, kinetics.

Received April 27, 2011

УДК 621.798+658.567

## Поглощение техногенных загрязнителей активированными углями из лигноцеллюлозного сырья

*Сыч Н.В., Трофименко С.И., Пузий А.М., Ставицкая С.С., Цыба М.М., Ковтун М.Ф.*

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев*

Исследованы характеристики пористой структуры и сорбционные свойства активированных углей (АУ), полученных из кочерыжек кукурузы и кизиловой косточки путем химического активирования с использованием  $H_3PO_4$ . Показано, что удельная поверхность по БЭТ для АУ из кукурузных кочерыжек достигает почти  $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ , а из кизиловой косточки  $2100 \text{ м}^2/\text{г}$ . Переработка лигноцеллюлозных отходов позволяет получать высокопористые угли с высокой селективностью по отношению к техногенным загрязнителям.

**Ключевые слова:** лигноцеллюлозные отходы, пористая структура, сорбционные свойства, высокопористый активированный уголь.

Досліджено характеристики поруватої структури та сорбційні властивості активованого вугілля (АВ), отриманого із качанів кукурудзи та кизилової кісточки шляхом хімічної активації з використанням  $H_3PO_4$ . Показано, що питома поверхня за БЕТ для АВ з кукурудзяних качанів досягає майже  $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ , а із кизилової кісточки  $2100 \text{ м}^2/\text{г}$ . Переробка лігноцелюлозних відходів дозволяє отримувати високопорувате вугілля з високою селективністю по відношенню до техногенних забруднювачів.

**Ключові слова:** лігноцелюлозні відходи, порувата структура, сорбційні властивості, високопористе активоване вугілля.

Загрязнение почв и водных источников органическими поллютантами является главным фактором негативного влияния на окружающую среду. Увеличивается влияние вредных веществ, появляющихся в результате промышленной деятельности и сельского хозяйства. Контролировать эти загрязнители очень сложно из-за разнообразия их источников. Например, ионы тяжелых металлов, объявленные Агентством защиты окружающей среды (АЗОС) наиболее распространенными загрязнителями, занимают первое место. Выбросы промышленных предприятий в природные водные потоки загрязняют грунтовые воды.

Обычно для удаления поллютантов из водных систем используются разные методы: метод химического окисления, коагуляция, хлорирование, экстракция при помощи растворителей, жидкостная мембранная адсорбция. Из них адсорбция является наиболее широко используемым методом для предотвращения разных промышленных выбросов, а активированный уголь — преимущественным адсорбентом для очистки вод с малым содержанием загрязняющего компонента.

Использование дешевых адсорбентов, экономически выгодных для широкомасштабного проведения водоподготовки, очистки загрязненных вод, удаления ионов тяжелых металлов, играет важную роль при проведении сорбционных процессов. В этом аспекте использование отходов переработки сельскохозяйственной продукции в качестве исходного сырья для создания дешевых и ценных углеродных адсорбентов является интересной стратегией, которая дает возможность решать проблемы утилизации отходов.

Несмотря на востребованность углеродных адсорбентов сорбционные технологии остаются достаточно дорогим процессом, их высокая себестоимость препятствует широкомасштабному использованию. Попытки проведения регенерации отработанных адсорбентов приводят к образованию дополнительных загрязнителей. Сложившаяся ситуация побуждает к поиску и использованию новых разновидностей дешевого сырья для получения активированных углей. Для разрешения существующей проблемы современные исследования фокусируются на создании и использовании новых, более дешевых сорбционных материалах.

Фруктовые косточки и скорлупа, получаемые в качестве отходов в процессах переработки пищевой продукции, являются очень привлекательным сырьем для получения активированных углей. При этом получают необходимые адсорбенты из дешевых отходов, предназначен-

ные для очистки водной и воздушной сред от загрязнителей. Такая переработка направлена на реализацию экотехнологий и ресурсосбережения, поскольку полученный при этом активированный уголь является не только дешевым материалом, но и продуктом относительно дешевого процесса переработки [1–4].

Актуальным является поиск относительно дешевого сырья, экономически оправданного, позволяющего получать активные угли с характеристиками, превосходящими характеристики традиционных адсорбентов [5]. Использование отходов переработки сельскохозяйственной продукции для приготовления активированного угля является важным с точки зрения их вклада в уменьшение средств на утилизацию и одновременно поддержкой мероприятий по защите окружающей среды. Фруктовые косточки и скорлупа образуются в результате переработки сельхозпродукции в пищевой промышленности в количествах, достаточных для получения дешевых и эффективных сорбирующих материалов. Их повторное использование в качестве вторичного сырья вносит значительный вклад в стратегию минимизации отходов.

Цель настоящей работы — получение образцов высокопористого активированного угля из кочерыжек кукурузы и косточек кизила с использованием химической активации ортофосфорной кислотой, исследование характеристик пористой структуры, тестирование сорбционных свойств по веществу-маркеру — метиленовому синему, и прогноз пригодности таких сорбционных материалов для извлечения техногенных загрязнителей.

Образцы активированного угля получали методом химической активации кочерыжек кукурузы и косточек кизила с использованием ортофосфорной кислоты в качестве модификатора. В работах, посвященных химической активации лигноцеллюлозного сырья, отмечается высокая эффективность активированного угля за счет использования  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [6, 7].

Для получения данных о развитии пористой структуры синтезированных адсорбентов проводили адсорбцию азота. Этот метод предполагает определение объема газа, поглощенного навеской сорбента. Количество поглощенного азота определяли по разнице показателей давления между рассчитанным и равновесным давлением в системе. По построенным изотермам сорбции-десорбции этого адсорбтива и при помощи программного обеспечения определяли удельную поверхность по БЭТ, удельную поверхность микро- и мезопор, объем пор сорбционного материала. Изотермы сорбции азота получали при

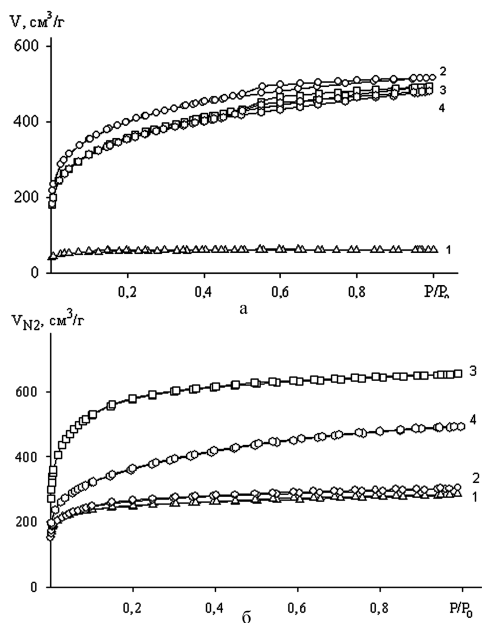


Рис.1. Изотермы сорбции-десорбции азота активированными углями из кочерыжек кукурузы (а), полученных при коэффициентах пропитки  $X_p$ : 1 – 0,25; 2 – 0,5; 3 – 0,75; 4 – 1,0, и кизиловых косточек (б) при  $X_p$ : 1 – 0,5; 2 – 0,75; 3 – 1,0; 4 – 1,25.

температуре  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  с помощью прибора NOVA 2200 apparatus (Quantachrome, USA). Перед проведением определенных измерений проводили дегазацию при  $180\text{ }^\circ\text{C}$  под давлением  $1\cdot 10^{-4}$  Торр на протяжении 2 ч.

На рис.1 представлены изотермы адсорбции азота (температура активирования  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , время выдержки 1 ч) образцами активированных углей из кочерыжек кукурузы и косточек кизила химической активацией с использованием  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Характер изотерм свидетельствует о том, что химическая активация значительно влияет на развитие пористой структуры. Импрегнирование измельченных кочерыжек кукурузы небольшим количеством ортофосфорной кислоты ( $X_p = 0,25$ ) практически не оказывает влияния на развитие пористой структуры, а увеличение количества импреганта ( $X_p = 0,5-1,0$ ) резко меняет ход изотерм, превращая их из изотерм I типа в изотермы смешанного I и IV типа (рис.1,а). В области низких значений относительного давления  $P/P_0$  изотермы имеют четкие черты изотерм I типа, характеризующиеся адсорбцией в микропорах. На следующем отрезке изотерм наблюдается незначительный подъем, который ассоциируется с капиллярной конденсацией в мезопорах. Наличие петель гистерезиса, которые появляются в интервале значений относительного давления  $P/P_0 = 0,5-0,8$  также свидетельствует о наличии переходных

пор. Изотермы АУ, полученных из кизиловой косточки (рис.1,б) при  $X_p = 0,5-1,0$ , имеют признаки изотерм I типа. Только при  $X_p = 1,25$  изотерма приобретает вид изотерм II типа по классификации ЮПАК [8].

В таблице представлены характеристики пористой структуры АУ, полученных при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  и продолжительности активации 1 ч из кочерыжек кукурузы и косточек кизила. Видно, что удельная поверхность по БЭТ для АУ из кукурузных кочерыжек резко возрастает уже при  $X_p = 0,5$  и достигает почти  $1500\text{ м}^2/\text{г}$ , при этом удельная поверхность микропор достигает  $1093\text{ м}^2/\text{г}$ . Максимальная поверхность мезопор достигается при коэффициенте пропитки  $X_p = 0,75$ . При получении активированного угля из кизиловой косточки удается развить пористую структуру до величины удельной поверхности по БЭТ (SBET), которая равняется  $2100\text{ м}^2/\text{г}$ . Удельная поверхность микропор ( $S_{mi}$ ) при этом достигает  $1919\text{ м}^2/\text{г}$ , а мезопор ( $S_{me}$ ) – почти  $250\text{ м}^2/\text{г}$ .

Таким образом, изменением соотношения  $\text{H}_3\text{PO}_4$  : исходное сырье можно управлять характеристиками пористой структуры, что позволяет получать высокопористые активированные угли с регулируемой пористой структурой. Сравнение характеристик пористой структуры полученных образцов показывает, что максимальная удельная поверхность по БЭТ для АУ из кочерыжек кукурузы достигается при степени импрегнирования  $X_p = 0,5$ , а для АУ из косточек кизила при  $X_p = 1,0$ .

Активированные угли с такими высокими характеристиками пористой структуры могут быть достаточно эффективно использованы при очистке вод от красителей и других органических загрязнителей. Кстати, такие красители, как метиленовый голубой (МГ), являются ве-

#### Характеристики пористой структуры активированных углей

$X_p$	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$			$V_\Sigma$ , $\text{см}^3/\text{г}$
	$S_{\text{BET}}$	$S_{mi}$	$S_{me}$	
Из кочерыжек кукурузы				
0,25	218	197	20,8	0,09
0,5	1457	1093	363,0	0,80
0,75	1296	819	477,1	0,76
1,0	1281	921	360,2	0,75
Из кизиловой косточки				
0,5	933,4	832,0	101,5	0,44
0,75	979,2	882,1	97,1	0,47
1,0	2169	1919	249,6	1,0
1,25	1319	746	573	0,77

Примечание.  $V_\Sigma$  – суммарный объем пор.

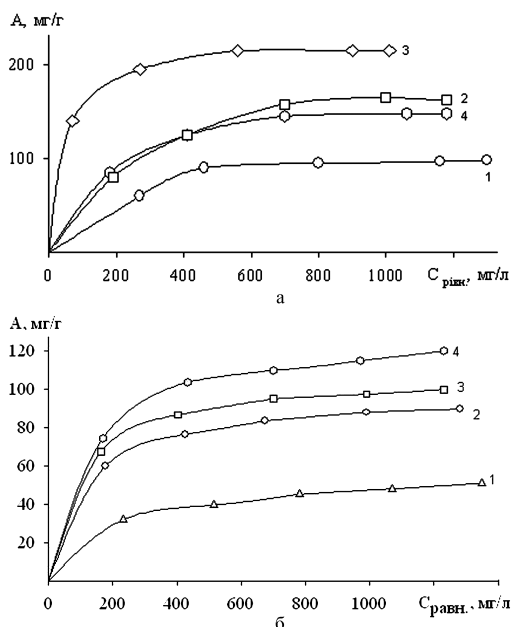


Рис.2. Изотермы адсорбции МГ активированными углями из кочерыжек кукурузы (а), полученных при коэффициентах пропитки Хр: 1 – 0,25; 2 – 0,5; 3 – 0,75; 4 – 1,0, и кизиловых косточек (б), полученных при Хр: 1 – 0,5; 2 – 0,75; 3 – 1,0; 4 – 1,25.

ществами, при помощи которых можно тестировать наличие микро- и мезопор у АУ за счет того, что молекулы МГ имеют большие размеры и молекулярную массу. Именно этот краситель используют в качестве маркера, при помощи которого можно оценить сорбционную способность полученных образцов адсорбентов.

Зависимость адсорбции МГ на углях от равновесной концентрации красителя приведена на рис.2. Изотермы адсорбции метиленового голубого, полученные на образцах активированных углей, характеризуются резким подъемом в области низких равновесных концентраций. В области равновесных концентраций 400–600 мг/л наблюдается тенденция к насыщению. При этом значения сорбционной емкости, которые достигаются при значительных равновесных концентрациях, колеблются от 100 до 200 мг/л для АУ из кукурузных кочерыжек и от 50 до 120 мг/л для активированного угля из кизиловой косточки. Эти показатели хорошо согласуются с сорбционной активностью высокопористых образцов промышленных углей, что подтверждает целесообразность переработки такого лигноцеллюлозного сырья в сорбционные материалы.

Полученные результаты позволяют рассматривать предлагаемый способ переработки отходов, образующихся в процессе переработки сельхозпродукции, в качестве приемлемого варианта реализации программы ресурсосбережения.

## Выводы

Получены активированные угли из лигноцеллюлозного сырья – кочерыжек кукурузы и кизиловой косточки – химической активацией с использованием  $H_3PO_4$ .

Исследованы характеристики пористой структуры и сорбционные свойства полученных активированных углей. Переработка лигноцеллюлозных отходов позволяет получать высокопористые угли. Определено, что удельная поверхность по БЭТ для АУ из кукурузных кочерыжек достигает почти  $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ , а из кизиловой косточки  $2100 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Переработка лигноцеллюлозных отходов позволяет получать высокопористые угли, которым свойственна также и довольно высокая селективность по отношению к техногенным загрязнителям, образованным выбросами металлургических предприятий, гальванических производств, ТЭС и др.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного агентства по вопросам науки, инноваций и информатизации Украины.*

## Список литературы

1. Коростятинец В.Д., Картель Н.Т., Купчик Л.А. Получение новых полифункциональных сорбентов на основе природных материалов растительного происхождения // Тез. докл. VI Всерос. симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции и синтеза сорбентов». – Москва, Клязьма, 2000. – С. 126.
2. Koutinas A.A., Wang R., Webb C. // Ind. Crops and Products. – 2004. – Vol. 20. – P. 75–88.
3. Kadirvelu K., Namasivayam C. // Advances in Environmental Research. – 2003. – Vol. 7. – P. 471–478.
4. Galiatsatou P., Metaxas M., Arapoglou D. // Waste Management. – 2002. – Vol. 22. – P. 803–812.
5. Ioannidou O., Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2007. – Vol. 11. – P. 1966–2005.
6. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ritter J.A. et al. Elucidation of the Ion Binding Mechanism in Heterogeneous Carbon-Composite Adsorbents // Carbon. – 2001. – Vol. 39. – P. 2313–2324.
7. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. Oxygen and Phosphorus Enriched Carbons from Lignocellulosic Material // Ibid. – 2007. – Vol. 45. – P. 1941–1950.
8. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. // Pure and Appl. Chem. – 1985. – Vol. 51, № 4. – P. 603–619.

Поступила в редакцию 05.10.10

## Absorption of Technogeneous Pollutants by Active Carbons of Lignocelluloses Raw

*Such N.V., Trofymenko S.I., Puziy A.M.,  
Stavitskaya S.S., Tsyba N.N., Kovtun M.F.*

*Institute for Sorption and Problems of Endjekology of NASU, Kiev*

Porous structure and sorption properties of active carbons from corn cob and dogwood stone obtained by chemical activation with  $H_3PO_4$  are investigated. It is displayed that BET for active carbons from corn cob and dogwood stone reaches approximately 1500 and 2100  $m^2/g$ . Lignocelluloses wastes processing allows to obtain high-porous materials with high selectivity concerning to technogeneous pollutants.

**Key words:** lignocelluloses wastes, porous structure, sorption properties, high-porous active carbons.

Received October 5, 2010

УДК 628.35

## Эффективность очистки сточных вод биопрепаратами Био-Р1 ПРОМ и Фуд Палп Трит

*Замай Ж.В.<sup>1</sup>, Дзюба В.А.<sup>2</sup>, Замай А.Е.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> *Черниговский национальный педагогический университет*

<sup>2</sup> *Государственная экологическая инспекция в Черниговской области*

<sup>3</sup> *Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев*

Показана эффективность использования биопрепаратов для очистки сточных вод. Для этого исследовалась сточная вода ООО «Коммунальник» (г. Новгород-Северский) и КП Репки «Водоканал», в которую в течение пяти недель вносились биопрепараты Био-Р1 ПРОМ и Фуд Палп Трит соответственно. Рассмотрены экологические аспекты применения биопрепаратов.

**Ключевые слова:** сточные воды, биологические методы очистки, биопрепараты.

Показано ефективність застосування біопрепаратів для очищення стічних вод. Для цього досліджувалася стічна вода ТОВ «Комунальник» (м. Новгород-Сіверський) та КП Ріпки «Водоканал», у яку протягом п'яти тижнів вносилися біопрепарати Біо-Р1 ПРОМ та Фуд Палп Трит відповідно. Розглянуто екологічні аспекти використання біопрепаратів.

**Ключові слова:** стічні води, біологічні методи очищення, біопрепарати.

Основными проблемами очистки бытовых и промышленных сточных вод в Украине являются следующие: а) устаревшие технологии производства, устаревшее оборудование, высокие энергоёмкость и материалоемкость, превышающие в 2–3 раза соответствующие показатели развитых стран; б) высокий уровень концентрации промышленных объектов; в) неблагоприятная структура промышленного производства с высокой концентрацией экологически опасных производств; г) отсутствие необходимых природо-

охранных систем, низкий уровень эксплуатации существующих природоохранных объектов; д) отсутствие надежных правового и экономического механизмов, которые стимулировали бы развитие экологически безопасных технологий и природоохранных систем; е) отсутствие надлежащего контроля за охраной окружающей среды. В частности, значительная часть комплексов очистных сооружений, функционирующих на территории Черниговской обл., морально и физически устарела, новые технологии практически не