

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»
Кафедра «Инженерная экология»

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫХ РЕГИОНОВ

СБОРНИК ДОКЛАДОВ

Международной молодежной конференции
12–13 сентября 2012 г.

Казань
Издательство КНИТУ
2012

УДК 378.4

Экологические проблемы горнопромышленных регионов : сб. докладов Международной молодежной конференции (12–13 сентября 2012 года) / М-во образ. и науки РФ, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2012. – 516 с.

ISBN 978-5-7882-1309-5

В научных докладах студентов, аспирантов и молодых ученых, представленных на Международной молодежной конференции (12–13 сентября 2012 г.), рассматриваются пути решения экологических проблем добывающей и перерабатывающей промышленности.

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я :

И.Г. Шайхиев, д-р техн. наук, профессор
О.А. Сольяшинова, канд. хим. наук, доцент
Т.П. Павлова, канд. техн. наук, доцент
А.М. Мадякина, аспирант
О.А. Кондаленко, аспирант

ISBN 978-5-7882-1309-5 © Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2012

**Секция 1. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, ПЫЛЕГАЗОВЫХ
ВЫБРОСОВ И РЕКУПЕРАЦИЯ ОТХОДОВ ДОБЫВАЮЩЕЙ И
ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.**

УДК 665.455:006.354

**БИТУМНЫЕ ЭМУЛЬСИИ НА ОСНОВЕ
НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ**

Абдуллин А.И., Идрисов М.Р.

**(ФБГОУ ВПО Казанский национальный исследовательский
технологический университет)**

Ключевые слова: битумная эмульсия, неионогенные поверхностно-активные вещества.

Проведены исследования по разработке составов водо-битумных эмульсий с высоким индексом распада для проектирования холодных литых асфальтобетонов, соответствующие требованиям современных стандартов на водо-битумные эмульсии.

Keywords: bitumen emulsion, nonionic surface-active substance.

It was developed new formulations of water-bitumen emulsions with a high decay index for the design of cold-cast asphalt conforming to modern standards.

В настоящее время в мировой практике строительства дорог и в промышленном строительстве горячие битумы все более вытесняются битумными эмульсиями [1]. Применение эмульсий позволяет повысить производительность труда, качество покрытий, кроме того, появляется возможность использовать их в случае невозможности или нецелесообразности применения горячего битума [2].

Преимущества таких систем очевидны [3]:

1) вязкость битумных эмульсий при комнатной температуре на несколько порядков ниже собственно битумов, что обеспечивает легкость проникновения битумного материала в даже мелкие поры;

2) более высокая адгезионная способность к поверхностям различной структуры и природы (кислые и щелочные минералы, а также металл);

3) возможность производить работу в условиях низких температур и высокой влажности за счет улучшения сил сцепления вяжущего с поверхностью каменных материалов;

4) экономия топлива при производстве «холодных» эмульсионно-минеральных смесей вследствие отказа от нагрева каменных материалов;

5) сокращение вредных выбросов в атмосферу.

В настоящее время наибольшее практическое применение находят битумные эмульсии, приготовленные с использованием катионактивных эмульгаторов. Поэтому задача получения стабильных водо-битумных эмульсий, как правило, в промышленных условиях решается увеличением содержания эмульгатора в эмульсии либо путем введения специальной добавки-модификатора. Однако, содержание такой добавки может достигать нескольких процентов, что естественно не выгодно с экономической точки зрения.

Поэтому в качестве эмульгаторов нами были рассмотрены неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ) класса проксанолов, или плуроников, с различным содержанием гидрофильных полиоксиэтиленовых блоков в молекуле ПАВ. Выбор такого рода эмульгаторов объясняется следующими преимуществами НПАВ по сравнению с промышленно используемыми катионактивными эмульгаторами:

1. Совместимы с ПАВ других классов;
2. НПАВ нечувствительны к жесткой воде;
3. На физико-химические свойства НПАВ мало влияют электролиты;
4. Менее токсичны для водной среды по сравнению с ПАВ других классов.

Битумную эмульсию на основе НПАВ готовили по следующей методике: предварительно вода и проксанол смешиваются до полного растворения последнего при комнатной температуре. Приготовленная таким образом водная система, называемая далее водной фазой, разогретая до 70-75 °С, вводится в коллоидную мельницу с регулируемым числом оборотов. Затем разогретый до 120-125 °С битум постепенно тонкой струей подается в коллоидную мельницу для смешения с водной фазой при 5-6 тысячах оборотов в минуту. При добавлении заданного количества битумной фазы продолжают диспергирование при 8 тысячах оборотах в минуту в течение 60-90 секунд для получения однородной массы. Принято считать, что критерием готов-

ности эмульсии служит её цвет и дисперсность, а это означает, что готовая эмульсия после окунания в нее стеклянной палочки должна иметь коричневый оттенок и мелкозернистую структуру и легко смываться струёй воды.

Содержание компонентов в смесях определялись из соображений, что при содержании эмульгатора ниже 0,4 % масс. устойчивых эмульсий не образовывалось. Повышение содержания битума в эмульсиях выше 60–65 % нецелесообразно, т.к. это приведет к значительному увеличению вязкости эмульсии. В результате исследований были разработаны составы медленнораспадающихся водо-битумных эмульсий, удовлетворяющие всем требованиям ГОСТ Р 52128-2003 «Битумные эмульсии». Отсутствие соединений азота в предложенных авторами эмульгаторах, а также хорошие эксплуатационные характеристики полученных эмульсий отчасти позволяет решить проблему создание долговечных, экономически эффективных, экологически чистых и технологичных материалов для дорожных, кровельных и гидроизоляционных покрытий.

Список литературы

1. Гельфанд С.И. Изготовление дорожных битумных эмульсий / С.И. Гельфанд, Н.А. Евдокимов. – М.: Дориздат, 1943. – 96 с.
2. Розенталь Д.А. Битумы. Получение и способы модификации / Д.А. Розенталь, А.В. Березников. – Л.:ЛТИ, 1979. – 80с.
3. Петухов И.Н. Дорожные эмульсии. В 3 т. Т.1 / И.Н. Петухов. – Минск.: ЕАДЭ, 1997. – 230 с.

УДК 628.35

ИММОБИЛИЗАЦИЯ СЕРООКИСЛЯЮЩИХ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

**Абитаева И.У., Лапшина Т.В., Садыкова З.О.,
Перушкина Е.В., Сироткин А.С.
(ФБГОУ ВПО Казанский национальный исследовательский
технологический университет)**

Ключевые слова: сернисто-щелочные стоки, иммобилизация, микроорганизмы.

Исследована адсорбционная иммобилизация микробных клеток на поверхности гетерогенных катализаторов, полученных в результате введения оксидов металлов (фталоцианин кобальта и оксиды марганца и меди) в полимерную матрицу. Показано, что катализатор с фталоцианином кобальта может достаточно эффективно использоваться в системах биофильтрации стоков для снижения концентрации в них тиосульфатов.

Key words: sulfur-alkaline waste water, immobilization, microorganisms.

The adsorptions of microbial cells immobilized on the surface of heterogeneous catalysts, obtained by the introduction of metal oxides (cobalt phthalocyanine and oxides of manganese and copper) in the polymer matrix are studied. It is shown that the catalyst with a cobalt phthalocyanine can be effectively used in sewage systems, biofiltration to reduce the concentration of thiosulfate in them.

На предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности одна из основных экологических проблем связана с необходимостью обезвреживания или утилизации отработанных щелочных растворов и водных технологических конденсатов, составляющих сернисто-щелочные стоки (СЩС). Они представляют собой водные растворы натриевых солей: тиосульфатов, сульфидов, сульфатов и т.д. Наиболее распространенный способ обезвреживания подобных отходов заключается в электрохимическом или химическом окислении содержащихся в них токсичных соединений серы в менее токсичные продукты (например, сульфаты). Одним из перспективных направлений в обработке отходов в настоящее время считается совместное применение химических катализаторов и биологических объектов (например, микроорганизмов активного ила), способных использовать серосодержащие компоненты в качестве субстрата.

Целью научной работы являлось изучение процесса иммобилизации активных сероокисляющих микроорганизмов на поверхности промышленных катализаторов для совместного применения их в системах обезвреживания СЩС. В модельной установке проводили адсорбционную иммобилизацию клеток на поверхности двух гетерогенных катализаторов, полученных в результате введения оксидов метал-

лов (фталоцианин кобальта и окислы марганца и меди) в полимерную матрицу.

Установлено, что необходимая продолжительность иммобилизации сероокисляющих микроорганизмов в системе непрерывного культивирования – 16 суток. При использовании гетерогенного катализатора на основе окислов марганца и меди в качестве носителя для клеток процессы окисления соединений серы протекают более активно: эффективность окисления тиосульфата натрия в составе питательной среды составила 46% в течение 24 часовой биофильтрации (38 % в системе с фталоцианином кобальта). Вследствие более высокой химической активности этого катализатора и лучшего закрепления на его поверхности биомассы, становится возможным его использование в системах биофильтрации стоков для снижения концентрации в них тиосульфатов.

УДК: 628.543.665

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕРЕЗОВОГО ОПАДА В КАЧЕСТВЕ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПО ОТНОШЕНИЮ К НЕФТИ ДЕВОНСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

**Алексеева А.А., Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В.
(ФБГОУ ВПО Казанский национальный исследовательский
технологический университет)**

Ключевые слова: сорбционный материал, нефтеемкость, влагоемкость, степень очистки.

Исследована возможность использования опада березовой листвы в качестве сорбционного материала по отношению к нефти девонского происхождения. Определена зависимость степени очистки данным сорбентом от времени.

Keywords: the sorption material, oil capacity, water-absorbing capacity, separation efficiency.

Explore possible debris birch leaves, as sorption material in relation to oil Devonian of origin. The dependence of the degree of cleaning of sorbent from time to time.

На рынке имеется большое разнообразие сорбционных материалов для очистки сточных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов. Сорбенты создаются на основе активных углей, природных материалов, углеродных сорбентов, наноматериалов. Но наиболее перспективны и экономически выгодны сорбенты, изготовленные из вторсырья. Данные материалы позволяют решить сразу две проблемы: очистка воды и утилизация отходов [1].

До начала XX в. углеродные сорбенты применялись главным образом в пищевой промышленности и виноделии для очистки жидкостей. Сейчас заметно возросла роль углеродных сорбентов в решении экологических проблем, в частности в ликвидации нефтяного загрязнения. Основными критериями при выборе сырья для производства углеродных адсорбентов являются содержание углерода и минеральных примесей, прочность, количество летучих соединений, величина запасов, простота добычи сырья, транспорта и хранения, затраты на организацию технологического процесса переработки, экологическая безопасность технологии и т.п.[2].

При выборе сорбционного материала (СМ) большое внимание уделяется его сорбционным характеристикам, а также стоимости изготовления и доступности [3].

В исследовательской работе в качестве сорбционного материала исследуется измельченный опад березовой листвы, в качестве сорбата использовалась девонская нефть Тумутукского месторождения.

Для оценки сорбционных характеристик березового опада используются следующие показатели: нефтеемкость, влагоемкость и эффективность очистки.

Первоначально определяем водопоглощение и нефтеемкость СМ (рисунок 1 и 2).

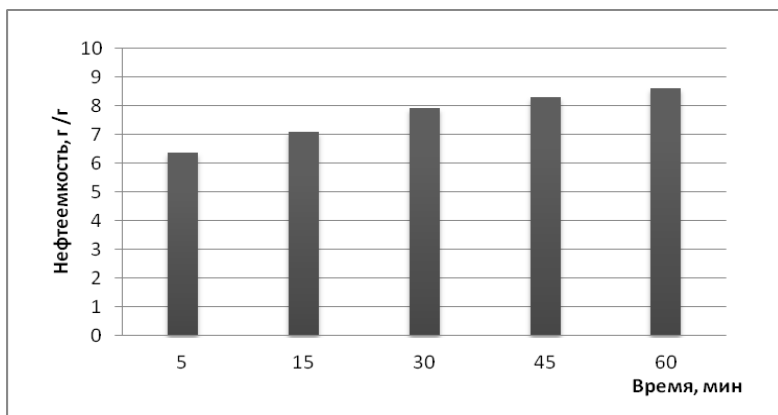


Рисунок 1.- Изменение нефтеемкости опада березовой листвы с течением времени

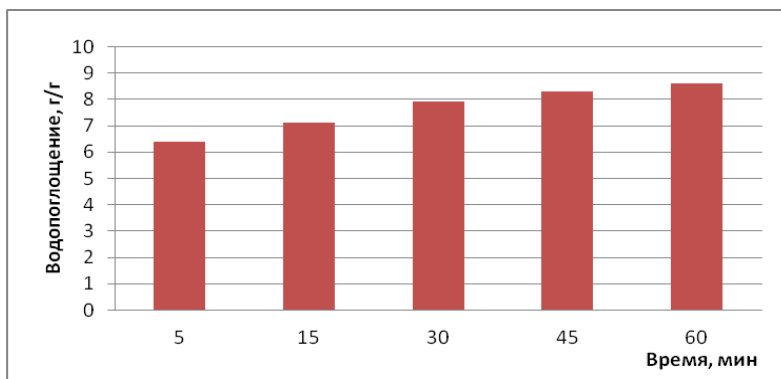


Рисунок 2. - Изменение водопоглощения опада березовой листвы с течением времени

Проведя имитацию загрязнения водной поверхности нефтью девонского отложения в лабораторных условиях, определяем остаточное содержание поллюантов в воде (рисунок 3).

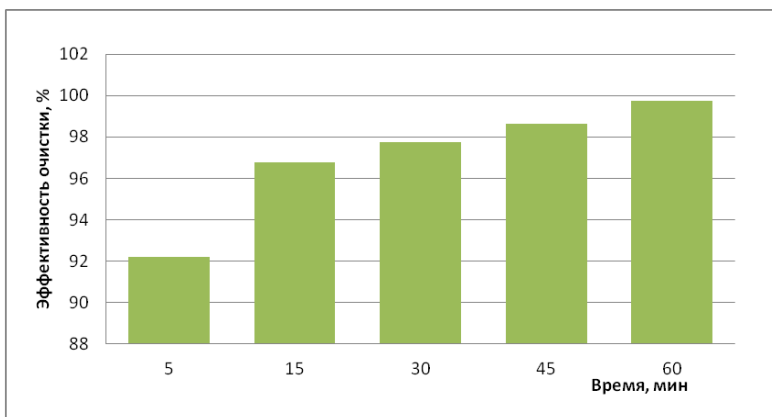


Рисунок 3. - Зависимость эффективности очистки от времени

Проведенные исследования показали возможность использования опада березовой листвы в качестве сорбционного материала по отношению к нефти девонского отложения. Применение данного сорбционного материала для удаления нефти с водной поверхности позволяет удалить до 99,75 % загрязняющего вещества.

Список литературы

1. Собгайда Н.А. Влияние природы связующих материалов на сорбционные свойства сорбентов, изготовленных их отходов агропромышленного комплекса / Н.А. Собгайда, Ю.А. Макарова // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2011. – №1. – Выпуск 1.
2. Долгих О.Г. Получение нефтесорбентов карбонизацией лузги подсолнечника / О.Г. Долгих, С.Н. Овчаров // Экология и промышленность России. – 2009. – №11. – С.4-7.
3. Ягафарова Г.Г. Новые сорбенты для очистки воды от нефтяных загрязнений / Г.Г. Ягафарова, Л.Р. Акчурина, Ю.А. Федерова, И.Р. Ягафаров // Экология и промышленность России. – 2011. – №12. – С.34-35.

УДК 628.316,622.276

**АНАЛИЗ МЕТОДОВ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ
ВОДНЫХ СРЕД ОТ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ**
Ан Чан Т.Л., Кирилина Т.В., Сироткин А.С.
(ФБГОУ ВПО Казанский национальный исследовательский
технологический университет)

Ключевые слова: сточные воды, нефтепродукты, активный ил.

Проанализированы методы очистки сточных вод от нефтепродуктов на производственных объектах. Показано, что биологический метод является наиболее экономичный, эффективный и безвредный способ очистки.

Keywords: sewage, oil products, active silt.

Sewage treatment methods from oil products on production objects are analysed. It is shown that the biological method is the most economic, effective and harmless method of cleaning.

Охрана водных сред связана с решением множества проблем и поэтому носит комплексный многоотраслевой характер. Одной из существенных проблем является очистка сточных вод от нефти и нефтепродуктов. Во всём мире ведутся исследования в области ликвидации нефтяных загрязнений с использованием механических, термических, физико-химических и биологических методов.

Биологический метод очистки углеводородных загрязнений, основанный на применении прикреплённой микрофлоры (биофильтры, биодиски) и систем с активным илом (аэротенки, аэрируемые пруды, анаэробные сбразиватели), становится приоритетным при любых количествах и масштабах загрязнения. При благоприятных условиях нефтеокисляющие бактерии разрушают практически все углеводороды от метана до самых тяжелых остатков. Продукты неполного окисления углеводородов (гидроперекиси, спирты, кетоны, альдегиды, липиды, органические кислоты, аминокислоты, нуклеотиды, пигменты, сахара, фенол) в свою очередь являются субстратом для микробной дегградации.

Биологический метод характеризуется как наиболее эконо-

мичный, эффективный и безвредный способ очистки. В результате биологической обработки нефтяного загрязнения биопрепаратами в окружающей среде остаются легко разлагающийся бактериальный белок, не требующий последующей утилизации, и нетоксичные продукты разложения нефти. Продукты жизнедеятельности бактерий и биомасса отмирающих бактерий легко усваиваются аборигенной микрофлорой.

Таким образом, при решении проблемы охраны водных сред от углеводородных загрязнений следует учитывать перспективность биологических методов.

УДК 631.811.98

**ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТОСТИМУЛИРУЮЩЕЙ
АКТИВНОСТИ АРИЛИДЕНПРОИЗВОДНЫХ
ПИРИДАЗИН-3-ОНОВ И 3-Н-ПИРРОЛ-2-ОНОВ**

Арефьева О.А., Ивашев А.Ю., Чадина В.В.

**(ФБГОУ ВПО Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета имени
Гагарина Ю.А.)**

Ключевые слова: 6-Толлил-4-(2-гидроксibenзилиден) - пиридазин-3-он, 5-толил-3-(3-нитробензилиден)-пиррол-2-он, N-толил-4-бром-5-толил-3-(3-нитробензилиден)-пиррол-2-он, предпосевная обработка семян.

Исследованы арилиденпроизводные пиролла и пиридазина на ростостимулирующую активность для предпосевной обработки семян пшеницы, сорго и бобов сои. Обнаружено усиление ростостимулирующих процессов в ростках агротехнических культур при низкой концентрации соединений ($0.6 \cdot 10^{-5} M$).

Keywords: The 6-R-4-arylidene-pyridazine-3-ones, the N-aryl-4-brom-3-arylidene-3H-pyrrol-2-ones, the 5-tolil-3-(nitrobensiliden)-pyrrol-2-ones, pre-sowing treatment of seeds.

Investigated arylidene derivatives of pyridazine-3-ones and 3h-pyrrol-2-ones on growth-stimulating activity for pre-sowing treatment of seeds of wheat, sorghum, and soybeans. Found the strengthening of poc-

ростстимулирующих процессов in the germ of agricultural crops at low concentration of compounds ($0.6 \cdot 10^{-5} M$).

В настоящее время в сельском хозяйстве наиболее экологичным и экономичным средством увеличивающим продуктивность растений является традиционное протравливание фитогормонами [1]. Данный способ позволяет избежать фитотоксичности химиката на протяжении всего вегетационного периода растения и техногенной нагрузки на почву [2].

Центральное место в регулировании жизнедеятельности растений занимают фитогормоны ауксины [1]. Широко распространено их использование как химических регуляторов роста, активных в очень небольших количествах.

Синтезированные впервые рассматриваемые соединения содержат в своей структуре ароматическое кольцо с различными заместителями и азотсодержащий гетероцикл. Кроме того, входят в состав природных алкалоидов, желчных пигментов, являются структурными фрагментами лекарственных препаратов. Поэтому их исследование на ауксиновую активность актуально.

В связи с вышесказанным цель работы заключается в выявлении ростостимулирующей активности у исследуемых веществ, для их возможного дальнейшего использования в предпосевной обработке семян.

Ранее были проведены исследования на ростостимулирующую активность арилиденпроизводных пиролла и пиридазина при воздействии на семена пшеницы [2].

Установлено, что умеренную ростостимулирующую активность имеют N-арил-3H-пиррол-2-оны. Введение в структуру заместителей, таких как бром и арилиденный фрагмент, увеличивают активность соединений. Установлено, N-арил-4-бром-3-арилиден-3H-пиррол-2-оны имеют наибольшую активность. 6-R-4-арилиден-пиридазин-3-оны, имеющие два атома азота в кольце, также проявляют высокую ауксиновую активность.

Исследование активности веществ на зернах сорго и бобах сои проводили с использованием растворов изучаемых веществ с концентрацией $0.6 \cdot 10^{-5}$ моль/л. На 3 и 7 сутки рассчитывали энергию прорастания и всхожесть семян (табл.1,2).

Таблица 1. - Влияние ростостимулирующей активности исследуемых веществ на бобы сои

Варианты опыта	Энергия прорастания, %	Всхожесть, %
6-толил-4-(2-гидроксибензилиден)-пиридазин-3-он	83	94
5-толил-3-(2-гидроксибензилиден)-пиррол-2-он	75	86
N-толил-4-бром-5-толил-3-(3-нитробензилиден) - пиррол-2-он	93	99
Контроль	59	67

Таблица 2- Влияние ростостимулирующей активности исследуемых веществ на семена сорго

Варианты опыта	Энергия прорастания, %	Всхожесть, %
6-толил-4-(2-гидроксибензилиден)-пиридазин-3-он	80	80
5-толил-3-(2-гидроксибензилиден)-пиррол-2-он	85	90
N-толил-4-бром-5-толил-3-(3-нитробензилиден) - пиррол-2-он	100	100
Контроль	77	80

Помимо хорошей динамики всхожести семян после обработки их исследуемыми веществами, у бобовых наблюдали значительное развитие корневой системы. На вторые сутки длина корешков проростков достигала 4-5 см при обработке бобов веществом N-толил-4-бром-5-толил-3-(3-нитробензилиден)-пиррол-2-оном (вещество №3) и 1.5-2 см 6-толил-4-(2-гидроксибензилиден)-пиридазин-3-оном (вещество №1) и 5-толил-3-(2-гидроксибензилиден)-пиррол-2-оном (вещество №2). Результаты по определению прироста растений сорго в длину представлены в таблице 3.

Таблица 3. - Зависимость длины побегов сорго от растворов

Варианты опыта	Время, сутки		
	1	3	6
Вещество №1, 0.6*10 ⁻⁵ моль/л	1.5 ±0.2	2.5 ±0.3	5.5 ±0.3
Вещество №2, 6*10 ⁻⁵ моль/л	0.5 ±0.1	1.5 ±0.5	3.8 ±0.3
Вещество №3, 6*10 ⁻⁵ моль/л	2.0±0.3	3.3 ±0.3	6.5 ±0.3
Контроль	1.5 ±0.2	2.0 ±0.3	3.5±0.5
длина побегов, см			

Полученные нами результаты также указывают на повышение полевых качеств семян преимущественно производными пиррола.

Видимый прирост массы в сравнении с контролем был получен при обработке веществами бобов сои. Средняя длина растений и надземная масса в течение 14 суток увеличивалась на 30% (табл.4).

Таблица 4. - Характеристика надземной части растений сои после обработки исследуемыми веществами

Раствор, №	1	2	3	К
Средняя длина растения, см	43	41	45	30
Надземная масса растения, г	1,5329	1,8816	1,9789	1,3712

Проделанная работа позволяет выделить наиболее ценные объекты для дальнейшего изучения: это бром-производные пиррола, стимулирующие рост семян сорго и бобов сои. Причем высокая ростостимулирующая активность проявляется в очень низких концентрациях.

Список литературы

1. Дринча В. Предпосевная химическая обработка семян – проблемы и перспективы / В. Дрынча, Б. Цыдендоржиев, Е. Кубеев // Аграрный эксперт. – 2010.-№3.- С. 19-22.
2. Тимофеева З. Ю. Ростостимулирующая активность арилиденпроизводных пиридазин-3-онов и 3н-пиррол-2-онов / З. Ю. Тимофеева, В.В. Чадина, А.Ю. Егорова // Успехи современного естествознания.- 2006. - №4.- С. 13-15.

УДК 504.53.054:622.323(470.53) + 504.064.2:606

ДЕТОКСИКАЦИЯ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ В УСЛОВИЯХ ЗАПАДНОГО УРАЛА

Ахмадиев М.В.

**(ФБГОУ ВПО Пермский национальный исследовательский
политехнический университет)**

Ключевые слова: биоремедиация, биореактор, нефтезагрязненная почва.

Исследован процесс биоремедиации нефтезагрязненных почв на технологических площадках и биореакторе. Проведен сравнительный анализ эффективности биодеструкции нефтепродуктов в биореакторе в сравнении с технологией биоремедиации на технологических площадках.

Keywords: bioremediation, bioreactor, oil-contaminated.

Was investigated the process of bioremediation of oil-contaminated soils on the technological platform and in the bioreactor. A comparative analysis of the efficiency biodestruction of petroleum products in the bioreactor compared to bioremediation technology on a technological platform.

Загрязнение природной среды нефтью для регионов с развитой нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленностью является актуальной экологической проблемой.

Поступление нефтепродуктов в объекты окружающей среды может происходить на всех стадиях технологического процесса нефтедобычи: бурение скважин, эксплуатация нефтедобывающего оборудования и нефтепроводов.

Попадание нефтепродуктов в почву вызывает сильные и частично необратимые повреждения биогеоценозов. При концентрациях нефтепродуктов до 300 мг/кг загрязненные почвы становятся основным трофическим субстратом для углеводородокисляющих микроорганизмов. Происходит угнетение микроскопических грибов, растений и почвенных беспозвоночных. Превышение этой концентрации практически полностью подавляет биологическую активность почвы [1].

В настоящее время в России для восстановления нефтезагрязненных почв (НЗП) используют технологию биоремедиации на технологических площадках, которая сопровождается отчуждением значительных земельных территорий и протекает длительное время.

Биоремедиацию НЗП на технологических площадках проводят в течение 2 - 4 вегетационных периодов (для условий Западного Урала вегетационный период длится с мая по октябрь), при этом на скорость детоксикации почвы влияют природно-климатических факторы.

Перечисленных недостатков можно избежать в случае применения биореакторной технологии, которая позволяет интенсифицировать процесс очистки нефтезагрязненной почвы в контролируемых условиях и создать оптимальные параметры, необходимые для эффективной микробиологической деструкции.

Целью работы являлась разработка биореактора для переработки нефтезагрязненных почв и оценка эффективности процесса биодеструкции при заданных параметрах.

Для достижения поставленной цели были выполнены экспериментальные исследования.

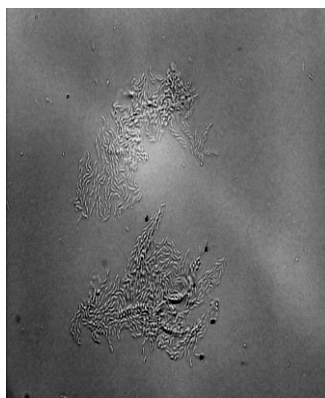
Изучена динамика роста и развития различных групп микроорганизмов на открытых технологических площадках биоремедиации, установлены зависимости изменения микробиоценоза нефтезагрязненных почв в процессе очистки на технологических площадках от содержания нефтепродуктов и времени биодеструкции.

В процессе исследования биоремедиации НЗП на технологических площадках было установлено, что на первой фазе процесса происходит увеличение численности менее чувствительных к загрязнению нефтепродуктами групп микроорганизмов (сапрофитов, УВОМ, бактерий р. *Azotobacter*, олигонитрофилов), как ответная реакция на поступление новых питательных субстратов. На второй фазе происходит снижение численности одних групп микроорганизмов (сапрофитов, бактерий р. *Azotobacter*, олигонитрофилов, актиномицетов) связанных с токсическим эффектом нефтепродуктов, исчезают микроскопические грибы, наблюдается рост численности УВОМ. В процессе снижения содержания нефтепродуктов в почве (3 фаза) начинают развиваться угнетенные группы микроорганизмов, что свидетельствует о снижении токсичности субстрата.

На рис. 1 представлены бактериальные культуры УВОМ, выделенные из НЗП.



А



Б

Рисунок 1. - Микроскопическая картина: А- УВОМ выделенные на селективной твердой среде Таусона; Б- УВОМ выделенные на селективной твердой среде «К»

Выявленные закономерности изменения микробиоценоза наблюдались также и при использовании биореакторной технологии в лабораторных условиях.

Применение биореакторной технологии было обосновано необходимостью создания оптимальных условий, необходимых для эффективной микробиологической деструкции, что достигается за счет регулирования параметров процесса.

По результатам ранее проведенных исследований [2,3] был разработан биореактор работающий попеременно в стационарном и дискретном режимах. Биореактор состоит из набора секций. Расположение субстрата по секциям позволяет избежать возникновения застойных зон с анаэробными условиями. Секционное расположение позволяет осуществлять пассивную аэрацию субстрата. Перемешивание НЗП в процессе очистки в биореакторе не проводится, в связи с тем, что перемешивание НЗП приводит к нарушению целостности грибного мицелия. Роль грибов и актиномицетов важна в процессе очистки, т.к. они способны усваивать остаточные концентрации нефтепродуктов в НЗП, которые уже не достаточны для активной жизнедеятельности бактериальных культур. Корпус биореактора выполнен из коррозионно-стойкого материала. Загрузка субстрата осуществлялась сверху по секциям.

Для биоремедиации использовали аборигенную микрофлору, в которой присутствуют различные ассоциации микроорганизмов, способные к биодegradации широкого спектра фракций углеводов.

Эффективность очистки НЗП в биореакторе в сравнении с технологическими площадками биоремедиации представлена в табл. 1.

Таблица 1. - Оценка эффективности очистки НЗП на технологических площадках и биореакторе

Технология	Исследуемая НЗП	Концентрация нефтепродуктов, г/кг	Эффективность очистки, %
Технологическая площадка биоремедиации	Исходная НЗП	65,0 – 75,0	–
	НЗП после 2 вегетационных периодов	48,0 – 52,0	26,1 – 30,7
	НЗП после 4 вегетационных периодов	8,5 – 11,0	85,3 – 86,9
Биореакторная технология	Исходная НЗП	75,0 – 76,0	–
	НЗП после 80 дней экспозиции	7,1 – 7,44	90,2 – 90,5

Высокая скорость процесса очистки НЗП в биореакторе (90% за 80 дней экспозиции) достигается поддержанием оптимальных условий для жизнедеятельности микроорганизмов. На технологических площадках показатели 85-87% очистки достигаются только после 4 вегетационных периодов проведения процесса.

Снижение концентрации нефтепродуктов в почве происходит, за счет активной деятельности микроорганизмов деструкторов нефти. К концу эксперимента динамика биодegradации нефтепродуктов замедляется, что связано с уменьшением концентрации нефтепродуктов, которые почвенные углеводородоокисляющие микроорганизмы используют в качестве элемента питания.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

– Изменение микробиологического сообщества в процессе очистки НЗП носит закономерный характер. На начальных этапах происходит увеличение группы УВОМ и общей численности микробиоценоза, а также угнетение чувствительных к воздействию нефте-

продуктов физиологических групп микроорганизмов. На конечных этапах происходит снижение количества УВОМ, наблюдается развитие микроскопических грибов и актиномицетов, что свидетельствует о детоксикации НЗП.

– Биоремедиация на технологических площадках протекает длительное время, в течение нескольких вегетационных периодов. Показатели около 87% очистки достигаются в течение 4 вегетационных периодов. Длительность процесса обусловлена сложностью создания оптимальных условий для биодеструкции.

– Приоритетным способом ликвидации нефтяного загрязнения почвы, и как следствие предотвращение попадания нефтепродуктов в объекты окружающей среды является биоремедиация НЗП с применением биореакторной технологии, которая позволяет проводить процесс при контролируемых параметрах.

– Биореакторная технология позволяет интенсифицировать процесс биоремедиации почвы. При реализации технологии биоремедиации в биореакторе были достигнуты показатели 90 % эффективности очистки НЗП при 80 днях экспозиции.

Список литературы

1. Оборин А.А. Нефтезагрязненные биогеоценозы: монография / – УрО РАН; Перм. гос. техн. ун-т; Перм. гос. техн. ун-т – Пермь, 2008. – 511 с.

2. Бикмансурова Э.Х. Исследование процессов биоремедиации нефтезагрязненных почв в лабораторных биореакторах различного типа/ Э.Х. Бикмансурова, Л.В. Рудакова, М.В. Ахмадиев // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – М.: 2008. - № 12. – С. 21 – 26.

3. Ахмадиев М.В. Разработка исходных данных для проектирования опытно-промышленного биореактора по биоремедиации нефтезагрязненных почв / М.В. Ахмадиев, Л.В. Рудакова. Э.Х. Сакаева // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – М.: 2012. - № 7. – С. 34 – 37.

УДК 630.181.351

БИОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕРМОМОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Ахмадиева С.В., Сафин Р.Р., Шулаев М.В.

**(ФБГОУ ВПО Казанский национальный исследовательский
технологический университет)**

Ключевые слова: термодревесина, биостойкость, плесневые грибы.

Исследована стойкость термодревесины к воздействию плесневых грибов. Выявлено, что термомодификация с повышением температуры воздействия снижает способность древесины противостоять биологическому разрушению.

Keywords: thermowood, biostability, fungi.

The investigated resistance thermowood to the effects of mold. It was revealed that the thermal modification with increasing temperature exposure reduces the ability of wood to resist biological destruction.

Древесина является уникальным экологически чистым строительным материалом, обладает сравнительно высокой прочностью при небольшой объемной массе (высоким коэффициентом конструктивного качества), достаточной упругостью, низкой тепло-звукопроводностью, высокой декоративностью, легко поддается механической обработке. Однако, в связи с постоянной химизацией народного хозяйства, расширением внедрения биотехнологических процессов в производство на строительные материалы и изделия возникает все больше количество биоэкологических проблем, одними из которых, являются воздействие на материал микроорганизмов и продуктов их метаболизма. Биостойкость становится определяющим фактором надежности и долговечности зданий и сооружений из древесины. Поражению микроорганизмами подвержены промышленные, жилые и общественные здания, так как мельчайшие частицы органического вещества почвы, растений, животных, служащие грибам питательным субстратом и практически всегда присутствующие в воздухе, оседают на поверхность конструкций. Повышенная влажность древесины ускоряет процессы биокоррозии [1-4]. За несколько месяцев биоразрушители способны уничтожить конструкции из древесины. Подсчита-

но, что ущерб, причиняемый зданиям и сооружениям в результате биологических разрушений, составляет многие десятки миллиардов рублей ежегодно [5].

В связи с этим в последние годы все больше растет интерес к способам повышения биостойкости древесины, а, следовательно, и решению задач по снижению отходов пришедшей в негодность древесины. Одним из таких способов является термомодификация древесины в среде топочных газов. Термически модифицированная древесина существенно превосходит необработанную древесину по множеству показателей. Она имеет более плотную структуру, повышенную биологическую стойкость, улучшенные декоративные свойства [6].

Целью исследования являлась оценка влияния термомодификации древесины сосны, при различных температурах, на повышение стойкости к воздействию плесневых грибов.

Для проведения эксперимента были подготовлены образцы древесины, обработанные при температурах 180 °С, 200 °С, 220 °С, 240 °С, в качестве образца сравнения использовали древесину сосны, высушенную до постоянной массы. Процесс термообработки образцов проводился на установке вакуумно-контактного термомодифицирования древесины в среде топочных газов. Эксперимент на оценку грибостойкости материала проводился в соответствии с ГОСТ 9.048-89.

Для испытаний использовались виды грибов по ГОСТ 9.048-89. Готовили суспензию спор грибов с концентрацией 1-2млн/мл (определяли по камере Горяева), которую использовали для заражения. Образцы помещались в чашки Петри на питательную среду Чапека и обрабатывались суспензией спор грибов. Эксперимент проводился в течение 28 суток.

Через 7 дней биообрастание было замечено на всех образцах. На чашках Петри отчетливо выражен доминирующий рост плесневых грибов *Trichoderma viride*, начинающих свой рост предпочтительнее на агаризованной среде, споры, попавшие на поверхность образцов, локализуются и продолжают рост. Менее подверженным на данной стадии оказался образец №4, обработанный при температуре 220 °С, на его поверхности оказалось наименьшее количество локальных участков плесневых грибов. Однако оценивая грибостойкость по пятибалльной шкале ГОСТ 9.048-89, все образцы не являются грибостойкими.

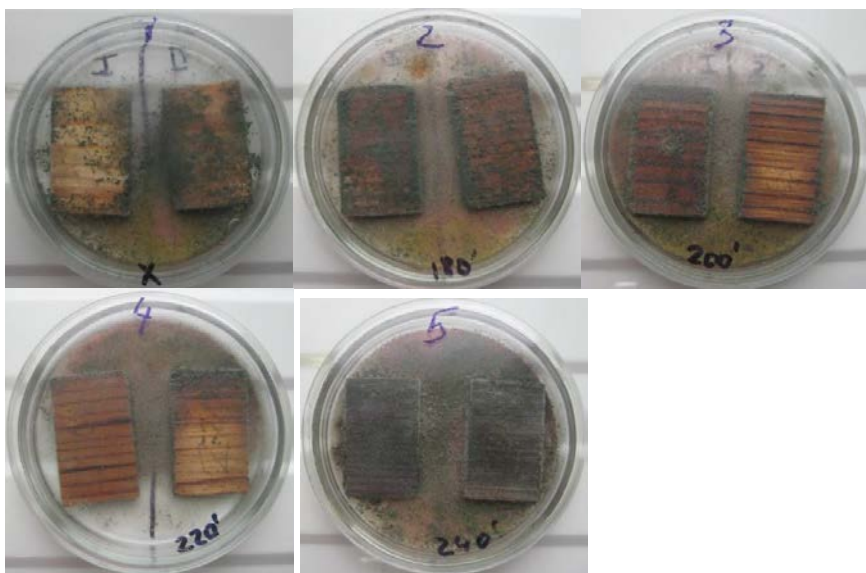


Рисунок 1. - Результаты на 28 день эксперимента (соответственно: контроль-180°C -200°C -220°C - 240°C).

Спустя 28 дней в чашках Петри замечено развитие и других видов плесневых грибов, на всех образцах за исключением контрольного замечено активное спороношение. На контрольном образце по окончании эксперимента не обнаружено новых очагов развития плесневых грибов, поверхность образца 5 (240 °С) более чем на 90 % была заражена плесневелыми грибами, что свидетельствует о легкодоступности материала к потреблению плесневелыми грибами.

По окончании эксперимента проведена оценка снижения массы под воздействием плесневых грибов. Снижение массы оказалось несущественным(0,08-0,6%), что и следовало ожидать при столь непродолжительном опыте. Изменение окраски после удаления плесени на образцах не зафиксировано, глубокое проникновение мицелия в поры образца было замечено на образце 5, что объясняется наличием большей площади поверхности контакта образца с плесенью.

Исследования показали, что термомодификация не оказывает положительного влияния на скорость биообрастания плесневелыми грибами, напротив, с увеличением температуры обработки до 240 °С скорость обрастания увеличивается. Данный факт можно объяснить испарением экстрактивных веществ с поверхности древесины под

действием высоких температур в течение продолжительной (течение 24 ч) сушки. Экстрактивные вещества являются природным антисептиком, который препятствует разрушению древесины под действием плесневых грибов. К тому же, как показывают предыдущие исследования образцов, физические и химические свойства термообработанной древесины так же претерпевают ряд изменений. Заметные изменения начинают происходить при воздействии на древесину сосны температуры 200°C более одного часа. Данное явление может носить несколько объяснений, главные из которых – образование растворимых сахаров и изменение концентрации гидроксильной группы, входящей в состав карбоксильных групп – в очередной раз свидетельствуют о разложении гемицеллюлозы [7]. В процессе сушки материал становится более хрупким, происходит освобождение пор древесины от жидкого агента, однако при влажности достаточной для жизнедеятельности грибов неминуемо начинается активное распространение мицелия и потребление материала в качестве субстрата. Следовательно, чем более поры свободны, тем легче происходит распространение заражения. Эксперимент показал, что ни один образец из представленных не является грибостойким. Можно сделать вывод, что исследуемый материал может быть широко использован в народном хозяйстве только при обработке антисептиками.

Для дальнейшего изучения биостойкости данных образцов необходимо провести ряд экспериментов по воздействию дереворазрушающих грибов.

Список литературы

1. Машкин Н.А. Повышение стойкости и долговечности модифицированной полимераами древесины: Учебное пособие. Новосибирск: НГАС, 1996. 64с.
2. Горшин С.И. Защита памятников деревянного зодчества / С.И. Горшин, Н.А. Максименко, Е.С. Горшина // М.: Наука, 1992. 279с.
3. Ломакин А.Д. Защита древесины и древесных материалов / А.Д. Ломакин // М.: Лесн. пром-ть. 1990г.-256с.
4. Evans, Banks Degradation of wood surfaces by water // Holz als und werkstoff, 1990, №4, s. 159-163.
5. Соломатов В.И. Биологическое сопротивление материалов / В.И. Соломатов, В.Т. Ерофеев, В.Ф. Смирнов и др. // Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2001. 196с.

6. Сафин Р.Р., Термомодифицирование древесины в среде топочных газов / Р.Р. Сафин, Р.Р. Хасаншин, Е.Ю. Разумов, Н.А. Оладышкина // Вестник Моск. гос. ун-та леса «Лесной вестник», -2010. - №4, -С. 95-99.

7. Хасаншин Р.Р. Исследование изменения химического состава древесины, подвергнутой термомодифицированию, с помощью ИК-спектрометра / Р.Р. Хасаншин, Е.Ю. Разумов, Р.Р. Сафин // Вестник КГТУ. – 2010, № 9.

УДК 628.345.1

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКТОВ ИЗ ОТХОДОВ
ДЕРЕВОПЕРЕРАБОТКИ (ОПИЛКИ КОРЫ ДУБА) ДЛЯ
УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ХРОМА (VI) ИЗ МОДЕЛЬНЫХ ВОД
Багаува А.И., Степанова С.В., Шайхиев И.Г.
(ФБГОУ ВПО Казанский национальный исследовательский
технологический университет)**

Ключевые слова: опилки коры дуба, экстракт, ионы хрома (VI), очистка.

Исследована очистка модельных вод от ионов Cr^{+6} (1000 мг/л) при различных дозировках экстрактов из опилок коры дуба, полученных при различных значениях pH. Найдено, что наибольшая степень удаления ионов хрома наблюдается при использовании щелочного экстракта.

Key words: sawdust of the bark oak, extract, ions of chrome (VI), purification.

Studied purification of model water from ions Cr^{+6} (1000 mg / l) at different doses of extracts of sawdust oak bark, obtained at different pH values. The highest degree of removal of chromium ions is observed when using the alkaline extract.

В последние годы существенно обострились проблемы, связанные с антропогенным загрязнением водных ресурсов. Сброс неочищенных или плохо очищенных сточных вод (СВ) в различные водоемы только из-за нехватки кислорода может привести к угнетению гидробионтов.

Современный уровень технологии очистки СВ позволяет получить воду практически любой степени чистоты. Поэтому можно считать, что загрязнение водоемов происходит по причине не технического, а экономического характера. Из СВ легче всего удаляются органические вещества, труднее всего – соединения тяжелых металлов, которые абсолютно чужды экосистемам, вред от них более существенен, а последствия их воздействия довольно часто непредсказуемы.

Ионы тяжелых металлов (ИТМ) относятся к одной из наиболее опасных групп веществ, загрязняющих биосферу. Наибольший вклад (80%) в загрязнение окружающей среды ИТМ вносят гальванические производства. Так, ежегодно в окружающую природную среду выбрасывается до 1 км³ токсичных гальваносточков, содержащих 50 тысяч тонн тяжелых металлов; 25-30 % этих стоков попадает в водные бассейны.

При недостаточной очистке стоков от ИТМ, попадая в водоемы, отрицательно влияют на обитающие в них одноклеточные организмы, растения и животные.

В этой связи кардинальное решение проблемы охраны окружающей среды состоит в разработке и внедрении экологически безопасных, безотходных технологических процессов и производств.

Некоторые виды деревьев являются промышленно значимыми породами и интенсивно используются в народном хозяйстве. При переработке дерева в производство поступает всего 34 % древесины. Отходы древесины состоят из: 10 % коры, 3 % щепы и стружек, 8 % опилок и 45 % образцов, горбыля и др. [1]. В частности, возможность применения древесных опилок в качестве сорбентов ИТМ раскрыта в обзорах [2, 3, 4, 5]. Длительное время интенсивно разрабатываются методы их использования для очистки сточных вод (СВ) различных производств, изучаются различные факторы, влияющие на степень очистки и способы модификации для повышения их эффективности.

Однако, одной из проблем является регенерация ИТМ из опилок. Предлагается проводить десорбцию сорбированных на поверхности опилок ИТМ растворами минеральных кислот или проводить регенерацию термическим сжиганием, что не совсем приемлемо в экологическом аспекте. К тому же, как указывает [6] опилки относятся к материалам с невысокими сорбционными характеристиками, что создает определенные трудности при очистки водных потоков с высокими концентрациями ИТМ.

В этой связи, весьма перспективным для очистки СВ, содержащих ИТМ, является использование экстрактов из отходов деревоперерабатывающей промышленности.

Последние содержат природные биологические активные соединения, процесс выделения которых из отходов в большинстве случаев выгоднее химического синтеза. Особый интерес представляют опилки коры дуба, содержащие в своем составе дубильные вещества (ДВ) (танин, эллагогендубильная кислота, дубодубильные кислоты, маклурины, катеходубильные вещества), способных взаимодействовать с ИТМ.

Таким образом, например экстракт из коры дуба - перспективный материал для удаления из водных сред ИТМ.

Учитывая вышеизложенное, в продолжение работ [7-9] по изучению возможности использования отходов деревопереработки в качестве реагентов для удаления ИТМ из водных сред, исследована очистка модельных стоков от ионов Cr^{6+} с использованием экстрактов из опилок коры дуба.

Исследования проводились с модельным раствором с исходной концентрацией ионов хрома (VI), равной 1 г/л. Для приготовления последнего 1,92 г CrO_3 растворялось в 0,998 л дистиллированной воды.

Для приготовления экстракта использовались измельченные опилки коры дуба. Соотношение объема дистиллированной воды, нагретой предварительно до 90 °С, к весу опилок составило 10:1 соответственно. Экстракция проводилась в течение 30 минут для наиболее полного извлечения органической составляющей в водную среду. С целью определения наиболее эффективного удаления ионов хрома в зависимости от pH среды экстрагента и экстракции органической компоненты в дистиллированную воду добавлялась серная кислота или щелочь (NaOH) до значений pH = 2,0 и 9,5 соответственно. Полученные экстракты имели цвет от коричневого до черного в зависимости от среды экстрагента. Физико-химические показатели экстрактов из опилок коры дуба, полученные в нейтральной, кислой и щелочной средах, получившие условные обозначения ЭКД, ЭКД_к и ЭКД_щ соответственно, приведены в таблице 1.

Таблица 1. - Физико-химические показатели модельной хромсодержащей воды и экстрактов

Показатель	Модельный сток	ЭКД	ЭКД _к	ЭКД _щ
------------	----------------	-----	------------------	------------------

рН	2,67	4,71	2,04	8,54
Плотность, г/мл	0,9920	1,0003	0,9922	1,0026
ХПК, мг O ₂ /л	0	10150	9600	11160
(Т), %	75	32	35	18
Оптическая плотность (D)	0,12	0,48	0,45	0,74
Цвет	оранжевый	коричневый	темно-коричневый	черный

Как видно из приведенных в таблице 1 данных, наибольшая степень извлечения органических компонентов в водную среду наблюдается при использовании щелочного экстрагента, о чем можно судить по значениям ХПК экстрактов.

Ход проведения эксперимента заключался в следующем: в мерные цилиндры, объемом 100 мл, приливалось 50 мл модельного стока, затем к последнему при перемешивании добавлялись экстракты в соотношениях 10 : 1-10 соответственно. При добавление экстрактов в течении некоторого времени наблюдалось образование хлопьев во всем объеме смеси жидкости. По истечении 6 часов после начала экспериментов образовавшийся осадок отфильтровывался, сушился и взвешивался, а смеси фильтрат анализировался на изменение физико-химических показателей.

Значения массы образовавшихся осадков в зависимости от дозировок приливаемого экстракта приведены в таблице 2.

Таблица 2. - Массы образовавшихся осадков в зависимости от дозировок приливаемого экстракта

Масса осадка, г/л	Соотношение ЭКД: модельный раствор					
	1:10	1:5	1:2,5	1:1,67	1:1,25	1:1
ЭКД	1,118	1,52	2,9	2,92	3,35	3,7
ЭКД _к	0,16	2,46	2,70	3,47	3,74	3,98
ЭКД _ш	0,28	1,89	2,65	3,01	3,23	3,25

Как следует из приведенных в таблице 2 данных, с увеличением дозировок приливаемых экстрактов массы выделенных осадков увеличиваются, что вполне закономерно. Вопреки ожидаемому, наибольшие по массе осадки образовались в случае добавления к модельному раствору экстракта, полученного в кислой среде.

Графики изменения значений ХПК смесевых фильтратов в зависимости от вида экстракта и их дозировок приведены на рисунках 1-3.



Рисунок 1. - Зависимости изменений значений ХПК экспер. и ХПК теор. от объема добавленного нейтрального ЭКД

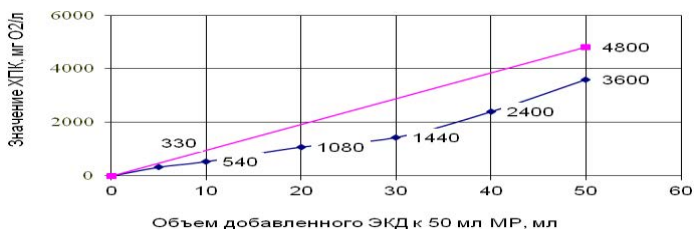


Рисунок 2. - Зависимости изменений значений ХПК экспер. и ХПК теор. от объема добавленного кислого ЭКД

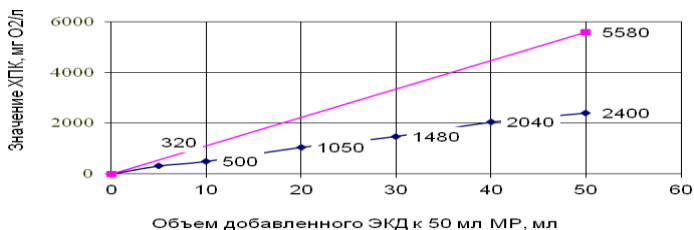


Рисунок 3. - Зависимости изменений значений ХПК экспер. и ХПК теор. от объема добавленного щелочного ЭКД

Верхние линии показывают изменение зависимости значений ХПК, получившихся в результате смешения дистиллированной воды с экстрактами в результате простого разбавления в указанных ранее пропорциях. Нижние графики демонстрируют зависимость изменения значений ХПК смесевых фильтратов после отделения образовавшегося

ся осадка. Разница между значениями ХПК холостого опыта и смешеного фильтрата показывает, какое количество органических соединений, входящих в состав экстракта, участвует в комплексообразовании с ионами хрома с образованием нерастворимых соединений, выпадающих в осадок.

Изучив зависимости изменения ХПК смешеных фильтратов от объема добавленных экстрактов, очевидно, что наибольшее количество органической компоненты вступило в реакцию с ионами хрома в случае использования щелочного экстракта. Данное обстоятельство способствует более полному удалению ионов хрома из смешеного раствора, что подтверждается графиками изменения остаточных количеств хрома в зависимости от дозировок добавляемых экстрактов, представленных на рисунке 4.

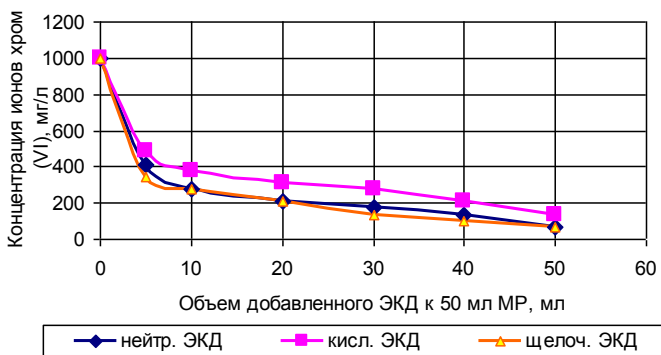


Рисунок 4. - Зависимость остаточной концентрации ионов хрома (VI) смешеных стоках, от объема добавленного экстракта

Как следует из приведенных на рисунке 4 зависимостей, с увеличением дозировок экстрактов концентрация ионов хрома понижается, что вполне закономерно. Наименьшая степень удаления от ионов хрома достигается при приливании кислотного экстракта из опилок коры дуба, наибольшая, как отмечалось ранее – щелочного экстракта. По всей видимости, дополнительная очистка от ионов хрома достигается за счет образования в щелочной среде дополнительно с реакциями комплексообразования малорастворимого гидроксида хрома, что способствует улучшению очистки. Следует отметить, что соли

хрома проявляют кислотные свойства наиболее полно в щелочной среде.

Таким образом по результатам проделанной работы можно сделать вывод, что экстракты из опилок коры дуба способствуют удалению ионов хрома из водных сред и наиболее эффективна очистка с использованием щелочного экстракта.

Список литературы

1. Akarakiri J.B. An industrial evaluation of wood residue as raw material / J.B. Akarakiri // Mater. and Soc. – 1986. – vol. 10. - № 1. – P. 67-73.

2. Fiset J.-F. Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois / J.-F. Fiset [and ets.] // Rev. Sci. Eau. – 2000. – vol. 13. – № 3. – P. 325-349.

3. Шайхиев И. Г. Очистка водных сред от ионов тяжелых металлов отходами льноперерабатывающей промышленности / И. Г. Шайхиев, Э. М. Хасаншина // Материалы III научной конф. «Промышленная экология и безопасность», Казань. – 2008. – С. 151-152.

4. Милица О.П. Исследование процесса восстановления шестивалентного хрома отработанных электролитов древесными опилками / О. П. Милица [и др.]; Моск. химико-технол. инс-т. – Москва, 1984. – 19 с. – Деп. в ВИНТИ 07.08.84, № 5728-84 деп.

5. Тимофеева С.С. Извлечение металлов из сточных вод гальванических производств адсорбцией на отходах деревообрабатывающей промышленности / С.С. Тимофеева, О.В. Лыкова; Иркут. политехн. инс-т. – Иркутск, 1985. – 38 с. – Деп. в ОНИИТЭхим 09.10.85, № 994-хп.

6. Багровская Н.А. Разработка сорбентов на основе природных целлюлозосодержащих полимеров для очистки промышленных сточных вод от ионов металлов / Н. А. Багровская [и др.] // Материалы 5 Междун. науч. конф. «Теоретические и экспериментальные основы создания новых высокоэффективных химико-технологических процессов и оборудования», Иваново. – 2001. – С. 425-427.

7. Багаува А.И. Возможность использования экстракта коры дуба для очистки вод от ионов тяжелых металлов / А.И. Багаува, И.Г. Шайхиев // Экология и промышленная безопасность. - 2010. - №3. - С.13-14.

8. Багаува А.И. Исследование возможности использования отходов деревоперерабатывающей промышленности для очистки модельных вод от ионов тяжелых металлов. 1. Исследование возможности применения коры дуба в качестве реагента для удаления ионов железа (III) из модельных вод / А.И. Багаува, И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова // Вестник Казанского технологического университета. - 2010. - № 10. – С. 64-71.

9. Багаува А.И. Исследование возможности использования отходов деревоперерабатывающей промышленности для очистки модельных вод от ионов тяжелых металлов. 2. Исследование экстрактов из отходов деревопереработки (коры дуба) для удаления ионов Cu (II) / А.И. Багаува, И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова // Вестник Казанского технологического университета. - 2010. - № 11. – С. 49-54.

УДК 628.345.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭКСТРАКТА ИЗ ЛИСТЬЕВ ДУБА ПРИ ОЧИСТКЕ МОДЕЛЬ- НЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III)

**Багаува А.И., Степанова С.В., Шайхиев И.Г.
(ФБГОУ ВПО Казанский национальный исследовательский
технологический университет)**

Ключевые слова: листья дуба, экстракт, сточная вода, ионы железа (III), очистка.

Исследована очистка модельных вод от ионов Fe^{3+} (1000 мг/л), экстрактом из листьев дуба в статических условиях. Определена эффективность использования экстрактов из листьев дуба для очистки модельной воды от ионов Fe^{3+} , которая составила: в статических условиях – 60%.

Key words: oak leaves, extract, waste water, ions of iron (III), purification.

It was investigated possibility of cleaning modeling of ions Fe^{3+} (1000 mg/l) by turnings oak leaves in static conditions. Result of the values of cleaning modeling waters of ions Fe^{3+} (1000 mg/l) by turnings of the bark of the oak received in statistic conditions – 60 %.

Основным антропогенным источником поступления ионов тяжелых металлов (ИТМ) в окружающую среду являются гальванические производства. Кроме загрязнения природных и искусственных экосистем ИТМ экологические проблемы гальванотехники осложняются тем, что эта отрасль является одной из наиболее водоемких.

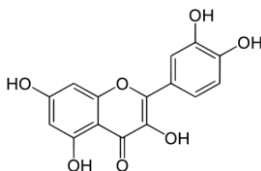
Как правило, очистка гальваносточков, в основном, осуществляется с применением реагентных методов очистки, что экономически невыгодно для хозяйствующих объектов.

В этой связи выходом из создавшегося положения может быть реализация программы внедрения высокоэффективных методов очистки сточных вод (СВ), не требующих больших финансовых вложений и не оказывающих негативного влияния на природную среду. Особый интерес представляет использование в качестве реагентов для очистки СВ возобновляемых отходов деревоперерабатывающей промышленности [1]. Такое сырье содержит, как правило, природные биологически активные вещества, процесс выделения которых из отходов в большинстве случаев выгоднее химического синтеза. К тому же решается проблема утилизации отходов этих производств.

Наиболее интенсивно проблема рационального использования древесных отходов начала обсуждаться в 80-х годах прошлого столетия. Именно в этот период проводились исследования, которые позволяли выявить наиболее перспективные в экологическом и экономическом отношении пути использования древесных отходов и разработать практические мероприятия, которые обеспечат переход на безотходную технологию предприятий лесопильного и деревообрабатывающего производства [2].

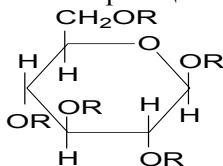
Особый интерес представляют листья дуба, содержащие в своем составе: кверцетин, дубильные вещества и пентозаны. В тоже время, например экстракт из листьев дуба, может быть перспективным материалом для удаления из сточных вод вредных поллюантов.

Кверцетин – биологически активное вещество из группы флавоноидов, которое входит в группу витамина Р. Кверцетин выделяют из коры *Quercus tinctoria* кипячением с кислотами. Обнаружен также в хмеле, чае, кожуре лука, цветках мать-и-мачехи и др.

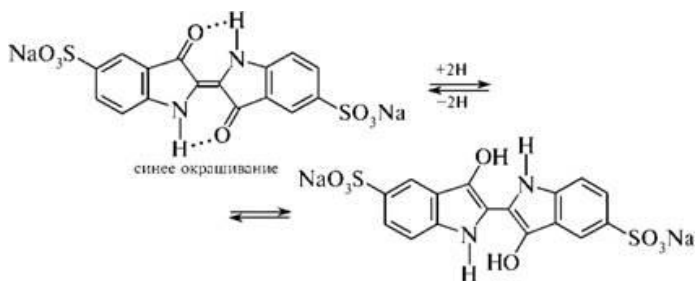


В состав коры дуба входят, так называемые дубильные вещества (дубильные вещества). Они объединяют весьма разнообразные и сложные по составу растворимые органические вещества ароматического ряда, обладающие характерным вяжущим вкусом и способные осаждаться из водного или водноспиртового раствора раствором клея, а с солями железа, в частности, давать различные соединения [3].

Таннин ($C_{14}H_{10}O_9$), галлодубильная кислота находится в различных сортах чернильных орешков, сумаче. Представляет собой аморфный порошок, растворимый в воде, спирте и уксусном эфире. С хлорным железом в водном растворе образует черно-синий осадок, что применяется как качественная реакция на соли окиси железа.



Пентозаны так называются сахарокolloиды (полисахариды), дающие при гидролизе пентозы. Пентозы — общее родовое химическое название класса четырехуглеродных моносахаридов, то есть сахаров, общей формулой которых является $C_5(H_2O)_5$, или $C_5H_{10}O_5$. К последним они стоят в таком же точно отношении, как гексозаны (крахмал, клетчатка, инулин и др.) к гексозам (декстрозе, фруктозе и др.), и представляют, следовательно, их ангидриды (ср. Клетчатка), состав которых выражается формулами $(C_5H_8O_4)_n$ или $(C_{10}H_{18}O_9)_n$, а происхождение из пентоз уравнением $nC_5H_{10}O_5 - nH_2O = (C_5H_8O_4)_n$ и т. п. Гидролиз пентозанов совершается весьма легко при кипячении с разбавленными кислотами (серной или соляной) [4].



По приведенным выше литературным данным можно сделать предположение, что ЭКД, благодаря наличию в его составе большого количества органических соединений, может быть эффективно применен, для удаления из сточных вод ИТМ.

Методика приготовления ЭКД. Для приготовления экстракта используется измельченные листья дуба. Соотношение объема дистиллированной воды к весу листьев 10:1. К 50 г предварительно взвешенной коре дуба приливается 500 мл дистиллированной воды, нагретой до 90 °С. Смесь настаивается в течение 15-30 мин для наиболее полного извлечения органических веществ в экстракт. Полученный экстракт, темно – коричневого цвета, отфильтровывается на вакуум – установке.

Модельный раствор (МР) представляет собой водный раствор $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ионов концентрацией Fe^{3+} 1000 мг/л.

Основываясь на физико-химические свойствах ионов Fe^{3+} , а именно на характере взаимодействия железа (III) в различных средах проведено три эксперимента: с исходным ЭКД, подкисленным (ЭКД_к) и щелочным (ЭКД_щ).

Первоначально определены физико-химические показатели ЭКД, ЭКД_к, ЭКД_щ и МР, с концентрацией ионов Fe^{3+} 1000 мг/л, представлены в табл. 1.

Таблица 1. - Физико-химические показатели ЭКД, ЭКД_к, ЭКД_щ

Показатель	Размерность	ЭКД	ЭКД _к	ЭКД _щ	МР
рН	–	7,7	2,54	9,9	2,4
ХПК	мг O_2 /л	8300	7000	6000	0
Светопропускание (Т)	%	28	15	1,2	78

Оптическая плотность (D)	–	0,9	0,8	1,760	0,11
--------------------------	---	-----	-----	-------	------

Эксперимент проводился следующим образом: в цилиндры, объемом 100 мл, приливается 50 мл раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Затем к этому МР приливается ЭКД в соотношениях (1,00:10), (1,00:5,00), (1,00:2,5), (1,00:1,67), (1,00:1,25), (1,00:1,00) соответственно. В течении 6 часов наблюдается осаждение хлопьев. Затем раствор отфильтровывается, и в фильтрах определяется остаточное содержание ионов Fe^{3+} , ХПК, рН, светопропускание, оптическая плотность, масса осадка.

При смешении ЭКД, ЭКД_к, ЭКД_щ с модельным раствором происходит взаимодействие органических веществ, входящих в состав листьев дуба, и ионов Fe^{3+} , в результате чего образуются комплексы, нерастворимые соединения, которые выпадают в осадок.

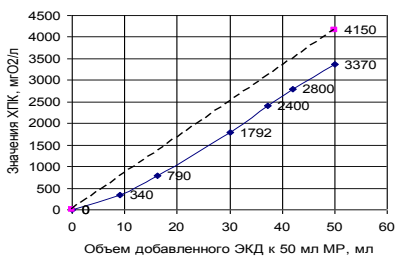
Значения массы образовавшихся осадков в зависимости от дозировок приливаемого экстракта приведены в таблице 2.

Таблица 2. - Массы образовавшихся осадков в зависимости от дозировок приливаемого экстракта

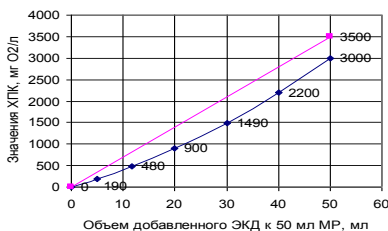
Масса осадка, г/л	Соотношение ЭКД: модельный раствор					
	1:10	1:5	1:2,5	1:1,67	1:1,25	1:1
ЭКД	0,46	0,738	1,823	2,445	3,282	3,384
ЭКД _к	0,08	0,4	0,48	0,56	0,66	0,74
ЭКД _щ	0,318	0,633	1,228	1,942	2,3	2,64

Как следует из приведенных в таблице 2 данных, с увеличением дозировок приливаемых экстрактов массы выделенных осадков увеличиваются, что вполне закономерно. Наибольшие по массе осадки образовались в случае добавления к модельному раствору экстракта, полученного в нейтральной среде.

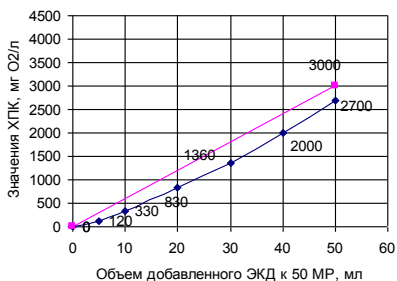
Графики изменения значений ХПК смесевых фильтратов в зависимости от вида экстракта и их дозировок приведены на рисунках 1-3.



1



2



3

Рисунок 1-3. - Зависимости изменений значений ХПК экспер. и ХПК теор. от объема добавленного ЭКД (нейтр, кислого, щелочного)

Изучив зависимости изменения ХПК смесевых фильтратов от объема добавленных экстрактов, очевидно, что наибольшее количество органической компоненты вступило в реакцию с ионами железа в случае использования нейтрального экстракта. Данное обстоятельство способствует более полному удалению ионов хрома из смешанного раствора, что подтверждается графиками изменения остаточных количеств железа в зависимости от дозировок добавляемых экстрактов, представленных на рисунке 4.

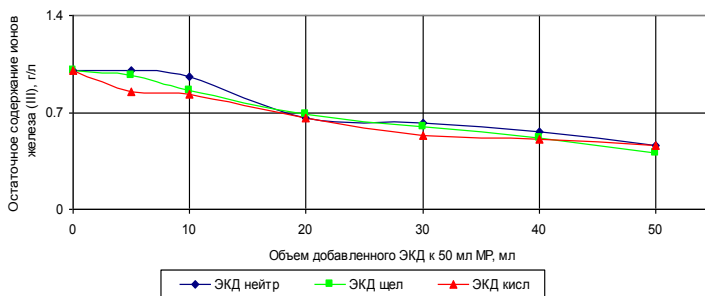


Рисунок 4. - Зависимость остаточной концентрации ионов железа (III) смешанных стоков, от объема добавленного экстракта

Как следует из приведенных на рисунке 4 зависимостей, с увеличением дозировок экстрактов концентрация ионов железа понижается, что вполне закономерно. Наименьшая степень удаления от ионов железа достигается при приливании кислотного экстракта из листьев дуба, наибольшая, как отмечалось ранее – нейтрального экстракта.

Таким образом, по результатам проделанной работы можно сделать вывод, что экстракты листьев дуба способствуют удалению ионов железа из водных сред и наиболее эффективна очистка с использованием нейтрального экстракта.

Список литературы

1. Akarakiri J.B. An industrial evaluation of wood residue as raw material / J.B. Akarakiri // Mater. and Soc. – 1986. – vol. 10. - № 1. – P. 67-73.
2. Fiset J.-F. Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois / J.-F. Fiset [and ets.] // Rev. Sci. Eau. – 2000. – vol. 13. – № 3. – P. 325-349.

3. Шайхиев И. Г. Очистка водных сред от ионов тяжелых металлов отходами льноперерабатывающей промышленности / И. Г. Шайхиев, Э. М. Хасаншина // Материалы III научной конф. «Промышленная экология и безопасность», Казань. – 2008. – С. 151-152.

4. Тимофеева С. С. Извлечение металлов из сточных вод гальванических производств адсорбцией на отходах деревообрабатывающей промышленности / С. С. Тимофеева, О. В. Лыкова; Иркут. политехн. инс-т. – Иркутск, 1985. – 38 с. – Деп. в ОНИИТЭхим 09.10.85, № 994-хп.

УДК 573.6.086.83

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ГРУНТОВ МЕТОДОМ БИОДЕСТРУКЦИИ

Багдасарова Ю.А.

**(ФБГОУ ВПО Самарский государственный
технический университет)**

Ключевые слова: нефтезагрязненный грунт, нефтешлам, биоремедиация, биодеструкция.

Перечислены основные методы обезвреживания замазученных грунтов и нефтешламов. Показано, что самым экологичным методом является биоремедиация, а наиболее эффективным способом признан метод биодеструкции.

Keywords: oil-contaminated soil, oil slime, bioremediation, biodegradation.

The main methods of neutralization of oil-contaminated soils and oil slime are listed. It is shown that bioremediation is the most clean technology and biodegradation is the most effective ecological technology.

Как известно добыча, транспортировка и переработка нефти связаны с возникновением загрязнения окружающей среды. Загрязнение почв возникает вследствие хозяйственной деятельности, а также в аварийных ситуациях. При ликвидации последствий аварий возникают отходы различных классов, представленные замазученными грунтами и нефтешламами. Для дальнейшей переработки нефтезаг-

рязненных грунтов и нефтешламов применяют различные способы, имеющие различные особенности, достоинства и недостатки:

1) Термические – низко- (до 900° С) и высокотемпературный пиролиз (более 900° С). При такой переработке возникают газ, который необходимо утилизировать, и шлак, представляющий собой отход 1 класса и содержащий огромное количество канцерогенов.

2) Химические – капсулирование, использование сорбентов, применение магнитных собирателей. Таким методам свойственна высокая стоимость химических реагентов и препаратов. Высокая эффективность метода наблюдается, в большей степени, при воздействии на жидкие отходы с высоким содержанием нефти.

3) Физические – прессование, центрифугирование, сепарирование и т.д. Применяются как правило при очистке жидких отходов, характеризуются самой низкой степенью очистки из всех известных способов.

4) Биологические – введение нефтеокисляющих микроорганизмов, внесение специальных удобрений.

Биологическую очистку, т. е. удаление загрязнителей посредством стимуляции деятельности биоты в почвах и водоемах, принято называть биоремедиацией (bio — жизнь, remedio — лечение). Биоремедиация может быть осуществлена за счет:

— биостимуляции природных микроорганизмов (микробного ценоза) путем внесения удобрений непосредственно в очищаемый участок природной среды или путем накопления в лаборатории препарата тех микроорганизмов из загрязненного ценоза, которые способны наиболее эффективно утилизировать данный загрязнитель;

— улучшения природного ценоза путем внесения относительно большого количества специализированных микроорганизмов, ранее выделенных и отобраных микробиологическими методами и размноженных в виде биопрепарата.

Во всех случаях биоремедиация предполагает создание на загрязненной территории высокой концентрации биогенов (удобрений) и высоких концентраций клеток активно размножающихся микробных сообществ — бактерий, актиномицетов, грибов и микроводорослей. При разработке экологически и экономически обоснованных способов борьбы с загрязнением почвы нефтью и нефтепродуктами наиболее перспективными представляются те биотехнологические методы, которые основаны на способности микроорганизмов использовать углеводороды нефти в качестве единственного источника энергии. Биоло-