

УДК 544.723+547.917

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К ОРГАНИЧЕСКИМ И НЕОРГАНИЧЕСКИМ ПРИМЕСЯМ

© Э. Т. Ямансарова^{1*}, Н. В. Громыко¹, М. И. Абдуллин¹,
О. С. Куковинец¹, О. Б. Зворыгина²

¹Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450014 г. Уфа, ул. Г. Мингажеева, 100.

²Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Тел.: +7 (347) 228 62 10.

*Email:anny_sl@mail.ru

Были изучены сорбционные свойства материалов на основе подсолнечной лузги и гречневой шелухи по отношению к ионам тяжелым металлов, фенолу и белку. Все сорбенты интенсивно поглощают ионы железа, марганца, меди, свинца, органических загрязнителей (фенол, белковые вещества). Эффективность адсорбции для них варьируется по ионам тяжелых металлов в среднем 50–93%, водорастворимым органическим примесям – 30–40%. Установлено, что наилучшие сорбционные свойства имеет материал, полученный из лузги подсолнечника, подвергнутой кислотно-щелочной обработке. Он превосходит по свойствам активированный уголь в среднем на 40%.

Ключевые слова: экология водных ресурсов, целлюлоза, растительное сырье, ионы тяжелых металлов, фенолы, загрязнители белковой природы, адсорбционная способность.

Введение

В настоящее время проблемы эколого-экономического значения водных ресурсов является одной из наиболее глобальных [1].

Интенсивное развитие химической, металлургической промышленности, автомобильные выбросы, животноводство и растениеводство являются активными источниками поступления контаминантов в гидросферу [2–4]. Многие водные объекты в результате негативного вмешательства промышленности содержат ионы тяжелых металлов, органические соединения, которые способны накапливаться в организме человека, вызывают утомляемость, снижение работоспособности, могут являться причиной различных заболеваний, в том числе онкологических [5, 6].

Одним из наиболее распространенных тяжелых металлов, присутствующим практически во всех природных водах, является железо. Ионы железа попадают в воду вследствие ее недостаточной очистки, а также из системы водоснабжения, состоящей в основном из металлических конструкций, в результате чего содержание железа в воде, поступающей потребителю, близко к предельной допустимой концентрации (0,3 мг/л) и в некоторых случаях даже превышает ее. Очень часто в загрязненной питьевой воде железу сопутствуют марганец, свинец и медь, резко ухудшающие качество и органолептические свойства питьевой воды. Также вода, содержащая избыточное количество этих металлов, способна образовывать на трубах и промышленных установках черные слои оксидов и карбонатов, что уменьшает их срок эксплуатации. Поэтому очистка природных вод от примесей – важная задача, требующая грамотного рационального подхода.

В последние годы для удаления ионов тяжелых металлов, растворенных в воде, стали успешно применять сорбционные материалы на основе растительных отходов: скорлупы кокосового и кедрового орехов, шелухи риса, гречихи, древесной щепы, соломы и многого другого [7]. К тому же себестоимость таких сорбентов намного меньше, чем известных промышленных образцов, что в свою очередь значительно улучшит экологическое состояние водных экосистем за счет широкого применения доступного и недорогого материала [8, 9].

Надо сказать, что в каждом регионе, специализирующемся в выращивании и производстве того или иного органического сырья скапливается большое количество отходов его переработки, требующих рационального применения. В частности, в республике Башкортостан имеются запасы отходов переработки подсолнечника (лузга) и гречихи (плодовые оболочки). В среднем они образуются в количестве 400 т/год, и эта цифра в связи с интенсификацией производства пищевых культур растет ежегодно. Часть отходов идет на производство топливных брикетов, но большая доля уходит в отвал, что экономически невыгодно и приводит к экологическим последствиям.

Лузга подсолнечника и плодовые оболочки гречихи по своему составу являются хорошим сырьем для получения сорбентов, поскольку основную часть его составляют целлюлоза, лигнин, легко поддающиеся модификации, что придает полисахаридной матрице сорбционные свойства. Целью данной работы является изучение подсолнечной лузги и шелухи гречихи, прошедших модификацию, в качестве сорбента для очистки питьевой воды от ионов тяжелых металлов, фенолов и загрязнителей белковой природы, встречающихся в наибольших концентрациях в системе водоснабжения.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на образцах лузги подсолнечника и шелухи гречихи, выращенных на территории Чишминского района Республики Башкортостан в 2014 г. Исходное сырье модифицировали, согласно методам, изложенным в [10].

Определение сорбционной емкости полученных сорбентов проводилось с использованием стандартной методики [11], основанной на измерении оптической плотности раствора вещества-маркера (0,1 н раствор йода и метиленового голубого с концентрацией 1500 мг/л), полученного после контакта с навеской образца в течение точно заданного времени. Определение сорбционной способности полученного материала по отношению к ионам железа, марганца, свинца, меди, а также к органическим загрязнителям (фенол и белковые соединения) проводилось с использованием комплексной схемы, разработанной для исследования древесного активированного угля [12]. Для этого были приготовлены модельные растворы, содержащие Fe^{3+} (железоаммонийные квасцы), Mn^{2+} (сульфат марганца), Pb^{2+} (нитрат свинца) Cu^{2+} (сульфат меди) с концентрациями 0,6; 0,1; 1,0 мг/л соответственно. Сорбцию проводили в статических условиях в течение 1 часа (0,5 г сорбента на 50 мл раствора), после чего определяли их оптическую плотность растворов, получаемых после взаимодействия с реагентами, образующими окрашенные соединения с изучаемыми примесями. Идентификация остаточной концентрации ионов железа в отработанном растворе основана на способности этого иона металла при взаимодействии с сульфосалициловой кислотой в слабощелочной среде (рН = 9, аммиачный буферный раствор) давать окрашенное в ярко-желтый цвет комплексное соединение. Определение ионов марганца основано на образовании перманганат-аниона после взаимодействия раствора сульфата марганца с надсернистым аммонием в слабокислой среде. Остаточное содержание ионов меди определялось по взаимодействию модельного раствора, содержащего сульфат меди с 10% раствором аммиака с получением ярко-синего комплекса сульфата тетраамминкупрата. Идентификация свинца проводилась с помощью реакции комплексообразования ионов свинца с диэтилдитиокарбаматом натрия в слабощелочной среде. Органические загрязнители белковой природы (альбумин) определяли по реакции образования пептидными связями комплекса с ионами двух-

валентной меди в щелочной среде, окрашенного в фиолетовый цвет. Оптическую плотность каждого раствора измеряли трижды, для построения калибровочного графика брали среднее из этих измерений. Содержание фенола устанавливали методом броматометрического титрования [13–14].

Обсуждение результатов.

В табл. 1 представлены значения сорбционной емкости исследуемых материалов по отношению к йоду и метиленовому голубому. Этот метод является стандартным и позволяет оценить способность материала к поглощению примесей различного размера. По величине адсорбции красителя метиленового голубого, имеющего сложное геометрическое строение, можно судить о наличии в материале пор диаметром до 1,5 нм, в то время как сорбционная активность по йоду характеризует микропористость сорбентов. Экспериментальные данные из табл. 1 демонстрируют зависимость величины сорбционной емкости от способа обработки. Все четыре модифицированных образца обладают высокоразвитой поверхностью, сочетающей различные виды пор – как микро-, так и макропоры. Но при этом более развитую поверхность имеют образцы 1 и 3, полученные кислотно-щелочной обработкой.

Следует отметить, что немодифицированное сырье также проявляет адсорбционные свойства, но обработка повышает емкость в среднем на 60%. Возрастание при этом сорбционной активности по метиленовому голубому свидетельствует в пользу существенного увеличения объема мезопор в структуре сорбентов после обработки.

Немаловажным фактом является и то, что все образцы практически не уступают по данному параметру активированному углю, широко применяющемуся для очистки воды от различных примесей. Кислотно-щелочные образцы даже превосходят уголь в среднем на 9,8% (по йоду) и 9,5% (по метиленовому голубому).

Далее была определена эффективность сорбции и величины избыточной адсорбции для образцов 1–4 согласно методикам, описанным в [10]. Адсорбционная способность сырья характеризуется сорбционной емкостью адсорбента по извлекаемому компоненту и определяется массой извлеченного компонента на единицу массы адсорбента при его максимальном насыщении.

Таблица 1

Значения сорбционной емкости сорбентов, получаемых на основе подсолнечной лузги

Сорбционная емкость, мг/г	Образцы сорбентов*						
	1	2	3	4	5	6	7
по йоду	295.98	236.14	282.70	230.22	114.77	107.72	268.08
по МГ	300.20	248.10	284.70	236.00	105.00	97.40	278.40

*Примечание:

1. Лузга подсолнечника, подвергнутая кислотно-щелочной обработке
2. Лузга подсолнечника, подвергнутая низкотемпературной обработке
3. Шелуха гречихи, подвергнутая кислотно-щелочной обработке
4. Шелуха гречихи, подвергнутая низкотемпературной обработке
5. Лузга подсолнечника необработанная
6. Шелуха гречихи необработанная
7. Уголь активированный марки БАУ

Таблица 2

№	Сорбционная активность исследуемых образцов по отношению к различным видам загрязнителей					
	Эффективность сорбции (в %)					
	Fe(II)	Mn(II)	Pb(II)	Cu (II)	Фенол	Белок
1	90.8	91.5	51.0	93.5	39.0	41.3
2	82.5	88.5	55.4	87.2	34.4	29.1
3	85.3	91.0	40.0	91.4	35.0	37.4
4	81.3	88.3	48.5	86.8	38.6	22.5

Таблица 3

№	Величина избыточной адсорбции для различных примесей					
	Избыточная адсорбция А, г/г сорбента					
	Fe(II)	Mn(II)	Pb(II)	Cu (II)	Фенол	Белок
1	1.82	1.83	1.02	1.87	0.78	0.83
2	1.65	1.77	1.11	0.77	0.68	0.58
3	1.71	1.82	0.80	1.83	0.70	0.75
4	1.62	1.76	0.97	1.74	0.77	0.45

Из табл. 2 и 3 видно, что максимальную эффективность сорбции имеет лузга подсолнечника, обработанная кислотно-щелочным методом. Ей уступают плодовые оболочки гречихи, обработанные тем же способом, они способны поглотить в среднем до 93% общего железа, до 91% ионов двухвалентного марганца, до 50% ионов свинца и 90% ионов меди, содержащихся в питьевой воде в качестве примесей и ухудшающих ее санитарные нормы.

Наиболее высокую избыточную адсорбцию в отношении ионов тяжелых металлов имеют кислотнo-щелочные образцы, в то время как сырье, прошедшее низкотемпературную обработку, обладает максимальной адсорбцией по фенолу и белку.

Полученные сорбенты имеют достаточно высокие сорбционные характеристики по отношению к ионам тяжелых металлов. Применение таких материалов в промышленности может в несколько раз снизить расходы на оснащение установок для очистки природных вод. Немаловажным экономическим фактором является и то, что сырьем, используемым для таких перспективных адсорбентов, служат растительные отходы сельскохозяйственных производств. Это одновременно позволяет связать проблему их утилизации с улучшением экологического состояния водных ресурсов. Отработанные сорбенты в дальнейшем могут использоваться, например, в качестве инертного наполнителя в дорожном строительстве.

Вывод

Исследования сорбционной способности материалов, полученных на основе растительных отходов, показали, что наибольшей эффективностью обладают материалы из лузги подсолнечника, последовательно прошедшие кислотнo-щелочную обработку. При этом эффективность сорбции по отношению к ионам железа, марганца, меди, свинца, фенола, белка, составляет соответственно 90.8%, 91.5, 93.5%, 55.4%, 41.3% и 39.0% соответственно. Данный образец обладает сорбционной емкостью по иоду и метиленовому голубому, превосходящей таковую для активированного угля на 10% в обоих слу-

чаях. Он может быть рекомендован в качестве сорбционного материала при производстве фильтров для очистки питьевой воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голуб А. А., Струкова Е. Б. Экономика природных ресурсов. М.: Аспект Пресс, 1998. 319 с.
2. Глухов В. В., Лисичкина Т. В., Некрасова Т. П. Экономические основы экологии. СПб.: «Социальная литература», 2002. 279 с.
3. Гирусов Э. В., Бобылев С. Н., Новоселов А. Л. Экология и экономика природопользования: Учебник для вузов / Под ред. проф. Э. В. Гирусова, проф. В. Н. Лопатина. М.: Единство, 2004. 519 с.
4. Гудков А. Г. Механическая очистка городских сточных вод. Вологда: ВоГТУ, 2003. 152 с.
5. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение: Пер с англ. / Под ред. Дж.К. Кушни. М.: 1987.
6. Онищенко Г. Г. Проблемы питьевого водоснабжения населения России в системе международных действий по проблеме: Вода и здоровье. Оптимизация путей решения. // Питьевая вода Сибири – 2006. Материалы III науч.-практ. конф., 18–19 мая 2006 г. Барнаул, 2006.
7. Зуева Е. Т., Фомин Г. С. Питьевая и минеральная вода. Требования мировых и европейских стандартов к качеству и безопасности. М.: Протектор, 2003. 320с.
8. Сергиенко В. И., Земнухова Л. А., Егоров А. Г., Шкорина Е. Д., Василюк Н. С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // Российский химический журнал (Журнал Российского хим. общ-ва им. Д. И. Менделеева). 2004. Т. 48. №3. С. 116–124.
9. Кердиваренко М. А. Молдавские природные адсорбенты и технология их применения. Кишинев: Картя Молдовенскэ, 1975. С. 192–194.
10. Ямансарова Э. Т., Громько Н. В., Абдуллин М. И., Куковинцев О. С., Зворыгина О. Б. Исследование сорбционных свойств материалов на основе растительного сырья по отношению к нефтяным загрязнениям воды // Вестник башкирского университета. 2015. Т. 20. №4. С. 1209–1212.
11. Государственный стандарт Союза СССР Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. ГОСТ 2874–82, М.: Издательство стандартов, 1985. С. 3–51.
12. ГОСТ 4453–74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1992. 32 с.
13. Беляев Е. Ю., Беляева Л. Е. Использование растительного сырья в решении проблем защиты окружающей среды // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. №8. С. 763–772.
14. Беляев Е. Ю., Беляева Л. Е. Применение целлюлозы в решении экологических проблем // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. №8. С. 755–761.

Поступила в редакцию 07.03.2016 г.

THE STUDY OF ADSORPTION PROPERTIES OF MATERIALS
ON THE BASE OF VEGETABLE RAW MATERIALS
WITH ORGANIC AND INORGANIC IMPURITIES

© E. T. Yamansarova^{1*}, N. V. Gromyko¹, M. I. Abdullin¹,
O. S. Kukovinets¹, O. B. Zvorygina²

¹Bashkir State University
100 Mingazhev St., 450014 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

²Ufa State Petroleum Technical University
1 Kosmonavtov St., 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

Phone: +7 (347) 228 62 10.

*Email: anny_sl@mail.ru

Sorption properties of materials based on sunflower husks and buckwheat husks have been studied in relation to ions of heavy metals, phenol and protein. The new adsorbing materials on the base of sunflower and buckwheat husks were obtained. Their adsorbability was studied. All sorbents intensively absorb ions of iron, manganese, copper, lead, organic pollutants (phenol, proteins). The adsorption efficiency of them varies for ions of heavy metals on average 50–93%, for water-soluble organic impurities it is 30–40%. It was found that the material obtained from the husks of sunflower seeds with acid-base treatment has the best adsorption properties. Its properties are 40% higher than for activated carbon. Buckwheat and sunflower husks are good raw material for producing the sorbents as the main part of it consists of cellulose, lignin, which can be easily modified, that gives polysaccharide matrix sorption properties. Experimental data demonstrate the dependence of the sorption capacity of the method of processing. All four modified samples have a greater surface area, which combines different kinds of pores – both micro- and macropores. The samples 1 and 3 that received acid-base treatment have more developed surface. The maximum efficiency of sorption has sunflower husk treated with acid-alkali method. The buckwheat husks processed in the same way have smaller adsorbability, they are able to adsorb an average of up to 93% of total iron, up to 91% of bivalent manganese ions, up to 50% of lead ions, and 90% of the copper ions contained in drinking water as impurities. The highest excess adsorption in relation to heavy metal ions have acid-base samples, while the raw material passed low-temperature processing has a maximum adsorption for phenol and protein.

Keywords: ecology of water, cellulose, vegetable raw materials, ions of heavy metals, phenols, pollutants protein nature, adsorption capacity.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Golub A. A., Strukova E. B. *Ekonomika prirodnikh resursov* [Economics of natural resources]. Moscow: Aspekt Press, 1998.
2. Glukhov V. V., Lisichkina T. V., Nekrasova T. P. *Ekonomicheskie osnovy ekologii* [Economic bases of ecology]. Saint Petersburg: «Sotsial'naya literatura», 2002.
3. Girusov E. V., Bobylev S. N., Novoselov A. L. *Ekologiya i ekonomika prirodopol'zovaniya: Uchebnik dlya vuzov* [Ecology and economics of nature management: Textbook for universities]. Ed. prof. E. V. Girusova, prof. V. N. Lopatina. Moscow: Edinstvo, 2004.
4. Gudkov A. G. *Mekhanicheskaya ochildka gorodskikh stochnykh vod* [Mechanical treatment of municipal wastewater]. Vologda: VoGTU, 2003.
5. *Udalenie metallov iz stochnykh vod. Neutralizatsiya i osazhdenie: Per s angl.* [Removal of metals from wastewater. Neutralization and precipitation: transl. from English]. Ed. Dzh.K. Kushni. Moscow: 1987.
6. Onishchenko G. G. *Pit'evaya voda Sibiri – 2006. Materialy III nauch.-prakt. konf., 18–19 maya 2006 g.* Barnaul, 2006.
7. Zueva E. T., Fomin G. S. *Pit'evaya i mineral'naya voda. Trebovaniya mirovykh i evropeiskikh standartov k kachestvu i bezopasnosti* [Drinking and mineral water. Requirements of international and European standards for quality and safety]. Moscow: Protėktor, 2003. 320s.
8. Sergienko V. I., Zemnukhova L. A., Egorov A. G., Shkorina E. D., Vasilyuk N. S. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal (Zhurnal Rossiiskogo khim. obshch-va im. D. I. Mendeleeva)*. 2004. Vol. 48. No. 3. Pp. 116–124.

9. Kerdivarenko M. A. Moldavskie prirodnye adsorbenty i tekhnologiya ikh primeneniya [Moldovan natural adsorbents and the technology of their use]. Kishinev: Kartya Moldovenyaske, 1975. Pp. 192–194.
10. Yamansarova E. T., Gromyko N. V., Abdullin M. I., Kukovinets O. S., Zvorygina O. B. Vestnik bashkirskogo universiteta. 2015. Vol. 20. No. 4. Pp. 1209–1212.
11. Gosudarstvennyi standart Soyuz SSSR Voda pit'evaya. Gigienicheskie trebovaniya i kontrol' za kachestvom. GOST 2874–82, Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1985. Pp. 3–51.
12. GOST 4453–74. Ugol' aktivnyi osvetlyayushchii drevesnyi poroshkoobraznyi. Tekhnicheskie usloviya. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1992.
13. Belyaev E. Yu., Belyaeva L. E. Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya. 2000. No. 8. Pp. 763–772.
14. Belyaev E. Yu., Belyaeva L. E. Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya. 2000. No. 8. Pp. 755–761.

Received 07.03.2016.