

УДК 502.55

Перспектива применения новых сорбционных материалов для улучшения экологического состояния водных ресурсов

Канд. хим. наук, доц. **Ямансарова Э.Т.** slusarann@rambler.ru

Громыко Н.В. umatovo114000@yandex.ru

Хасанова Д.Н.

Д-р хим. наук, проф. **Абдуллин М.И.** slusarann@rambler.ru

Башкирский государственный университет

450076, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32

В данной статье изучена проблема эффективной очистки природных вод от ионов тяжелых металлов. Получены новые сорбционные материалы на основе лузги подсолнечника и шелухи гречихи, не требующих значительных экономических затрат по сравнению с промышленными образцами. Исследована адсорбционная способность данных растительных сорбентов. Показано, что наибольшей эффективностью обладает материал из лузги подсолнечника, последовательно обработанный концентрированной соляной кислотой и 33%-ным раствором едкого натра. Данный модифицированный препарат по своим адсорбционным свойствам в отношении ионов тяжелых металлов не уступает современным промышленным сорбентам.

Ключевые слова: экология водных ресурсов, лузга подсолнечника, шелуха гречихи, инлюдирование, ионы тяжелых металлов, адсорбционная способность, водопользование, водопотребление, водные объекты.

The future application of new sorption materials for improving the ecological condition of water resources

Ph.D. **Yamansarova E.T.** slusarann@rambler.ru

Gromyko N.V. umatovo114000@yandex.ru

Khasanova D.N.

D.Sc. **Abdullin M.I.**

Bashkir State University

450076, Russia, Republic of Bashkortosta, Ufa, Z. Vaidi str., 32

This article examined the problem of effective treatment of natural water by ions of heavy metals. New sorption materials based on the husks of sunflower and buckwheat husks, not requiring the substantial economic costs compared with industrial designs. We investigated the ability of adsorption data plant sorbents. Shows that the greatest efficiency has material from the husks of sunflower, consistently processed concentrated hydrochloric acid and 33%-s ' solution of caustic soda. The modified drug on its absorption properties of heavy metal ions not inferior to modern industrial sorbents.

Key words: ecology of water, sunflower husks, buckwheat hulls, inlyudirovanie, heavy metal ions, adsorption capacity, water use, water consumption, water bodies.

В настоящее время проблемы эколого-экономического значения водных ресурсов является одной из-за наиболее глобальных [3, С.11]. В своем развитии человечество использовало воду для различных нужд: сначала

для питья, приготовления пищи, после – как источник рыболовства, путь сообщения, добычи ценных минеральных солей, в сельскохозяйственной деятельности [4, С.17-20].

По своей природе вода – уникальный растворитель и основа жизнедеятельности человека. Как известно, человеку ежедневно требуется 2-3 литра воды для нормального функционирования организма, но именно чистой воды, незагрязненной различными токсичными веществами [5, С.34]. Как следствие, сегодня особо остро стоит вопрос о качестве воды, которую мы пьем. Если буквально пятьдесят лет назад человечество не знало, что придется покупать воду, это могло бы показаться диковинкой, то сейчас приобретение бутилированной воды – обычное явление.

По данным Всемирной Организации Здравоохранения, более половины всех болезней на планете происходит от загрязнения воды, связанным с негативным антропогенным и техногенным воздействием на окружающую среду. Интенсивное развитие химической, металлургической промышленности, автомобильные выбросы, кислотные дожди – это лишь небольшой перечень того, что отрицательно влияет на окружающую среду, в частности, загрязняет гидросферу нашей планеты [6]. Многие водные объекты в результате негативного вмешательства промышленности представляют собой раствор большинства элементов таблицы Менделеева, а именно содержат ионы тяжелых металлов, органические соединения, которые способны накапливаться в организме человека, вызывают утомляемость, снижение работоспособности, головную боль вплоть до онкологических заболеваний [5, С. 12; 6, С. 6].

Одним из наиболее распространенных тяжелым металлом, присутствующим практически во всех природных водах, является железо. Ионы железа попадают в воду вследствие ее недостаточной очистки, а также в виду 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. Часто железу сопутствуют марганец и медь, резко ухудшающие органолептические свойства питьевой воды. Также вода, содержащая избыточное количество данных металлов, способна образовывать на трубах и промышленных установках черные слои оксидов и карбонатов, что уменьшает их срок эксплуатации. Из вышесказанного следует, что очистка природных вод от примесей – важнейшая 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, шелуха риса, гречихи, древесная щепа, солома и многое другое [7, С.192]. Надо сказать, что каждый регион, специализирующийся в выращивании и производстве того или иного сырья имеет огромное количество таких отходов, требующих рациональное применение. В частности в нашей республике велики отходы переработки подсолнечника – лузга и гречихи – плодовые оболочки. В среднем их величина составляет более 400 т/год, и эта цифра в связи с интенсификацией производства данных важнейших пищевых культур растет ежегодно. Часть отходов идет на производство топливных брикетов, но большая доля просто сбрасывается в отвал, что приводит к экологическим последствиям и экономически невыгодно. 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 с целью придания полисахаридной матрице сорбционных свойств. Впоследствии идет интенсивное успешное изучение подсолнечной лузги в качестве сорбента для очистки питьевой воды от ионов железа, марганца, меди, встречающихся в наибольших концентрациях в системе водоснабжения. Особая обработка материала делает возможным получить сорбент, позволяющий поглотить до 90% указанных ионов.

К тому же расходы для производства этого сорбента намного уступают известным промышленным образцам, что в свою очередь значительно улучшит экологическое состояние водных экосистем за счет широкого применения доступного и недорогого материала [8, С. 131-135; 9, С. 192].

Исследования проводились на образцах подсолнечника (лузга) и гречихи (шелуха), выращенных на территории Республики Башкортостан. Для получения сорбентов исходный материал промывали горячей дистиллированной водой (90⁰С) с целью удаления водорастворимых компонентов- полисахаридов и полифенолов, после- смесью бензола и этилового спирта (1:1), удаляя тем самым жирорастворимые соединения, красящие пигменты. Полученный материал в дальнейшем замачивали в концентрированной соляной кислоте с последующим инклюдированием 33% едкого натра в течение 2-х часов при комнатной температуре, либо подвергали низкотемпературной обработке при -20⁰С в течение 50 часов, после чего дефростировали перегретым паром при температуре +130⁰С. Полученные материалы промывались дистиллированной водой до нейтральной

реакции промывных вод, высушивались в сушильном шкафу при + 80°C до постоянной массы и измельчались с помощью лабораторной мельницы до фракции 0,3-0,5мм.

Для определения сорбционной емкости полученных сорбентов использовали стандартную методику [1], основанную в измерении оптической плотности раствора вещества-маркера (0,1 н раствор иода 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 и меди проводилось с использованием комплексной схемы, разработанной для исследования древесного активированного угля [2]. Для этого были приготовлены модельные растворы, содержащие Fe^{3+} (железоаммонийные квасцы), Mn^{2+} (сульфат марганца), Cu^{2+} (сульфат меди) соответственно 0,6; 0,1; 1,0 мг/л, в которых настаивались в течение 1 часа навески исследуемых материалов (0,5 г на 50 мл раствора), после чего была определена их оптическая плотность. Идентификация остаточной концентрации ионов железа в отработанном растворе основана на способности этого металла при взаимодействии с сульфосалициловой кислотой в слабощелочной среде (рН=9, аммиачный буферный раствор) давать окрашенное в ярко-желтый цвет комплексное соединение [10, С. 160-165; 11, С. 208]. Определение ионов марганца основано на образовании перманганат-аниона после взаимодействия раствора сульфата марганца с надсернокислым аммонием в слабокислой среде (обеспечивалась добавлением 1 капли концентрированной серной кислоты) [1; 12, С. 767]. Остаточное содержание ионов меди определялось по взаимодействию модельного раствора, содержащего сульфат меди с 10% раствором аммиака [13, С. 756]. Полученный ярко-синий комплекс сульфата тетраамминкупрата подвергали фотокolorиметрическому анализу. Оптическую плотность каждого раствора измеряли трижды, для построения калибровочного графика брали среднее из этих измерений. В качестве объектов сравнения были использованы уголь, активированный древесный и сорбент, применяющийся в бытовых фильтрах марки «Аквафор», полученный на основе скорлупы кокосового ореха.

В таблице 1 представлены значения сорбционной емкости исследуемых материалов по отношению к иоду и метиленовому голубому.

Таблица 1

Значения сорбционной емкости сорбентов, получаемых на основе подсолнечной лузги

№ п/п	Вид сорбента	Сорбционная емкость мг/г	
		по иоду	по МГ
1	Промытая лузга подсолнечника	114,77	105,0
2	Промытые плодовые оболочки гречихи	107,72	97,4
3	Лузга подсолнечника, подвергнутая кислотно-щелочной обработке	295,98	300,2
4	Плодовые оболочки гречихи, подвергнутые кислотно-щелочной обработке	282,70	284,7
5	Лузга подсолнечника, подвергнутая низкотемпературной обработке	236,14	248,1
6	Плодовые оболочки гречихи, подвергнутые низкотемпературной обработке	230,22	236,0
7	Уголь активированный медицинский (для сравнения)	268,08	274,8
8	Фильтр для воды «Аквафор» для сравнения	275,44	245,3

Из экспериментальных данных следует, что лучшими сорбционными свойствами обладает инклюдированная лузга подсолнечника. Ей уступают плодовые оболочки гречихи, обработанные тем же способом. Данные модификации растительного сырья может успешно конкурировать с таким известным сорбентом как активированный уголь и фильтром марки «Аквафор» и даже превосходить их по этим свойствам. Лузга и плодовые оболочки гречихи за счет образования в ходе обработки едкой щелочью алкоholesных групп, выступающих в роли эффективных ионообменников, а также хлорида натрия, который способствует расширению и укрупнению перегородок пор получаемого сорбента, способны поглотить в среднем до 93% общего железа, до 91% ионов двухвалентного марганца и 90% ионов меди, содержащихся в питьевой воде в качестве примесей и

ухудшающие ее санитарные нормы.

Значения эффективности сорбции образцов по отношению к ионам тяжелых металлов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Сорбционная активность исследуемых сорбентов по отношению к тяжелым металлам

№ п/п	Вид сорбента	Эффективность сорбции ионов (в %)		
		Fe(II)	Mn(II)	Cu(II)
1.	Промытая лузга подсолнечника	69,7	83,5	79,6
2.	Промытые плодовые оболочки гречихи	66,7	80,3	77,5
3.	Лузга подсолнечника, подвергнутая кислотнo-щелочной обработке	90,8	91,5	93,5
4.	Плодовые оболочки гречихи, подвергнутые кислотнo-щелочной обработке	85,3	91,0	91,4
5.	Лузга подсолнечника, подвергнутая низкотемпературной обработке	82,5	88,5	87,2
6.	Плодовые оболочки гречихи, подвергнутые низкотемпературной обработке	81,3	88,3	86,8
7.	Уголь, активированный медицинский (для сравнения)	89,6	90,7	93,2
8.	Фильтр для воды «Аквафор» для сравнения	87,4	90,4	91,3

Изотермы наглядно демонстрируют, что сорбционная емкость для различных образцов зависит от способа получения [14, С. 88]. Наиболее высокую сорбционную емкость из всех имеет лузга, инклюдированная концентрированным раствором гидроксида натрия и лишь ей немногим уступает материал, полученный из плодовых оболочек гречихи, обработанных тем же методом.

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 высокоэффективных 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. Впоследствии для оценки действия предложенных материалов предстоит выявить их сорбционные свойства к ионам кадмия, свинца, ртути, фенольным соединениям, углеводородам, а также энтеросорбционную способность к ксенобиотикам.

Таким образом, исследования сорбционной способности материалов, полученных на основе растительных отходов, показали, что наибольшей эффективностью обладают материалы из лузги подсолнечника, последовательно обработанные концентрированной соляной кислотой и 33%-ным раствором едкого натра. При этом эффективность сорбции по отношению к ионам железа, марганца, меди составляет соответственно 90,8%, 91,5 и 93,5%. Данный образец обладает сорбционной емкостью по иоду и метиленовому голубому, превосходящей таковую для активированного угля на 10% в обоих случаях. Он может быть рекомендован в качестве сорбционного материала при производстве фильтров для очистки питьевой воды.

Список литературы

1. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1992, 32 с.
2. Государственный стандарт Союза СССР «Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством». ГОСТ 2874-82. - М.: Издательство стандартов, 1985. С.3 - 51.
3. Голуб А.А., Струкова Е.Б. Экономика природных ресурсов. Учебное пособие. - М.: Аспект Пресс, 1998. – 319с.
4. Глухов В.В., Лисичкина Т.В., Некрасова Т.П. Экономические основы экологии. - СПб.: «Социальная литература», 2002. – 279.
5. 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. – 519с.
6. Гудков А.Г. Механическая очистка городских сточных вод. Вологда: ВоГТУ, 2003. - 152 с.
7. 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 2006г. – Барнаул, 2006.
8. Зуева Е.Т., Фомин Г.С. Питьевая и минеральная вода. Требования мировых и европейских стандартов к качеству и безопасности. М.: Протектор, 2003. – 320с.
9. 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.
10. Кердиваренко М.А. Молдавские природные адсорбенты и технология их применения. Кишинев: КартяМолдовеняскэ, 1975. С. 192 - 194.
11. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение: Пер с англ. / Под ред. Дж.К. Кушни. М., 1987.
12. 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.
13. Беляев Е.Ю., Беляева Л.Е. Применение целлюлозы в решении экологических проблем // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. №8. С. 755–761.
14. Джайлс Ч., Ингрэм Б., Клюни Дж. и др. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел./ Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. - М., 1986. 488 с.

References

1. GOST 4453-74. Ugol' aktivnyi osvetlyayushchii drevesnyi poroshkoobraznyi. Tekhnicheskie usloviya. M.: Izdatel'stvo standartov, 1992, 32 p.
2. Gosudarstvennyi standart Soyuz SSSR «Voda pit'evaya. Gigienicheskie trebovaniya i kontrol' za kachestvom». GOST 2874-82. - M.: Izdatel'stvo standartov, 1985. P.3 - 51.
3. Golub A.A., Strukova E.B. Ekonomika prirodnykh resursov. Uchebnoe posobie. - M.: Aspekt Press, 1998. – 319p.
4. Glukhov V.V., Lisichkina T.V., Nekrasova T.P. Ekonomicheskie osnovy ekologii. - SPb.: «Sotsial'naya literatura», 2002. – 279p.
5. Girusov E.V., Bobilev S.N., Novoselov A.L. Ekologiya i ekonomika prirodnopol'zovaniya: Uchebnik dlya vuzov / Pod red. prof. E.V.Girusova, prof. V.N.Lopatina. - M.: Edinstvo, 2004. – 519p.
6. Gudkov A.G. Mekhanicheskaya ochistka gorodskikh stochnykh vod. Vologda: VoGTU, 2003. - 152 p.
7. Onishchenko G.G. Problemy pit'evogo vodosnabzheniya naseleniya Rossii v sisteme mezhdunarodnykh deistvii po probleme: Voda i zdorov'e. Optimizatsiya putei resheniya. //Pit'evaya voda Sibiri – 2006: Materialy III nauch.-prakt. konf., 18-19 maya 2006g. – Barnaul, 2006.
8. Zueva E.T., Fomin G.S. Pit'evaya i mineral'naya voda. Trebovaniya mirovykh i evropeiskikh standartov k kachestvu i bezopasnosti. M.: Protektor, 2003. – 320 p.

9. Sergienko V.I., Zemnukhova L.A., Egorov A.G., Shkorina E.D., Vasilyuk N.S. Vozobnovlyаемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // *Rossiiskii khimicheskii zhurnal (Zhurnal Rossiiskogo khim. obshch-va im. D.I. Mendeleeva)*. 2004. Т. 48. №3. P. 116 - 124.

10. Kerdivarenko M.A. Moldavskie prirodnye adsorbenty i tekhnologiya ikh primeneniya. Kishinev: KartyaMoldovenyaske, 1975. P. 192 - 194.

11. Udalenie metallov iz stochnykh vod. Neutralizatsiya i osazhdenie: Per s angl. / Pod red. Dzh.K. Kushni. M., 1987.

12. Belyaev E.Yu., Belyaeva L.E. Ispol'zovanie rastitel'nogo syr'ya v reshenii problem zashchity okruzhayushchei sredy// *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*. 2000. №8. P. 763–772.

13. Belyaev E.Yu., Belyaeva L.E. Primenenie tsellyulozy v reshenii ekologicheskikh problem // *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*. 2000. №8. P. 755–761.

14. Dzhails Ch., Ingrem B., Klyuni Dzh. i dr. Adsorbtsiya iz rastvorov na poverkhnosti tverdykh tel./ Pod red. G. Parfita, K. Rochester. - M., 1986. 488 p.