

С. В. Степанова, Т. И. Шайхиев, С. В. Фридланд

ОЧИСТКА МОДЕЛЬНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ МЕДИ, ОТХОДАМИ ПЕРЕРАБОТКИ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР

Ключевые слова: плодовые оболочки пшеницы, овса и ячменя, модельная вода, содержащая ионы меди, серная кислота, модификация зерновых отходов.

Изучена возможность использования отходов переработки злаковых культур для удаления ионов меди из модельных растворов. Определены сорбционные характеристики плодовых оболочек пшеницы, овса и ячменя по отношению к ионам меди. Показано, что обработка плодовых оболочек растворами серной кислоты низкой концентрации способствует увеличению сорбционной емкости по ионам Cu(II) на 11,7, 5,4 и 15,4 %. Найдено, что из исследованных сорбционных материалов наибольшей сорбционной емкостью по отношению к ионам меди обладают плодовые оболочки пшеницы.

Keywords: fruit shell wheat, oats and barley, copper ions, adsorption, sulfuric acid, modification.

The possibility of using waste processing of cereal crops for the removal of copper ions from model solutions. Sorption characteristics determined amniotic membrane wheat, oats and barley relative to copper ions. It is shown that treatment of fruit shells solutions of sulfuric acid concentration increases the low adsorption capacity. Found that the sorption materials of the most studied sorption capacity with respect to the copper ions have a fruit shell wheat

Проблема загрязнения водных ресурсов является актуальной в связи с продолжающимся ростом антропогенной нагрузки на природную среду. Высокая загрязненность водных объектов токсичными веществами требует принятия незамедлительных мер по снижению экологического риска, в противном случае водные ресурсы планеты могут оказаться в катастрофическом состоянии.

Научно-технические мероприятия охраны гидросферы должны быть реализованы путем создания, во-первых, бессточных технологий с полным рециклом воды, во-вторых – эффективной локальной очисткой сточных вод в местах их возникновения. Существующие в настоящее время методы, обеспечивающие эффективную очистку стоков с дальнейшим извлечением из шлама ценных компонентов, требуют сложного аппаратного оформления и являются дорогостоящими.

Однако экономическое состояние многих предприятий в посткризисное время в России не позволяет реализовать природоохранные мероприятия, в том числе программы по очистке воды, базирующиеся на традиционных дорогостоящих технологиях. В этой связи выходом из создавшегося положения может быть разработка и внедрение высокоэффективных методов очистки сточных вод, не требующих больших финансовых вложений и не оказывающих негативного влияния на природную среду. Особый интерес в этом отношении представляет использование в качестве реагентов для очистки сточных вод от техногенных загрязнителей отходов промышленного и сельскохозяйственного производства. В настоящее время в мировом масштабе интенсивно развивается направление – использование отходов переработки сельскохозяйственной продукции для удаления из водных сред ионов тяжелых металлов (ИТМ), продуктов нефтехимии, в том числе красителей и других загрязнителей. Достоинством названных отходов является то, что эти материалы имеют

неограниченную сырьевую базу для производства, более дешевы и просты по способам получения и утилизации в сравнении с промышленно применяемыми реагентами.

Тяжелые металлы, ионы которых не подвергаются биодеструкции и аккумулируются в водоеме, занимают на сегодняшний день одну из приоритетных позиций среди опасных факторов в общем загрязнении окружающей среды загрязнителями.

Поступление тяжелых металлов в биосферу вследствие антропогенного воздействия осуществляется разнообразными путями. Источниками загрязнения вод тяжелыми металлами служат сточные воды гальванических цехов, предприятий горнодобывающей, черной и цветной металлургии, машиностроительных заводов.

Одним из наиболее токсичных элементов, широко применяемых в промышленном производстве и потреблении, является медь и ее соединения.

В отечественной и мировой литературе указывается возможность удаления ионов Cu^{2+} с использованием рисовой соломы [1-3], шелухи [4-8] и отрубей [9], ячменной соломы [10], кочерыжек кукурузных початков [11], жома [7, 8, 12] и пульпы сахарной свеклы [13], льняной костры [14]. В качестве экзотических, но традиционных отходов тропических и субтропических регионов в качестве сорбционных материалов по ионам меди исследованы луковичная и чесночная шелуха [15-18], кожура арахиса [7, 8, 19, 20], цитрусовых [21, 22], скорлупа кокосовой [23] и бетельной пальмы [24], миндаля [25] и многие другие.

В продолжение работ по использованию отходов переработки злаковых культур в качестве сорбционных материалов для удаления загрязнителей из водных сред [26-28] исследовалась сорбция ионов Cu(II) из модельных водных растворов.

Из отходов сельхозпереработки применялись плодовые оболочки зерен пшеницы (ПОЗП), овса (ПОЗО) и ячменя (ПОЗЯ).

ПОЗП имеют несколько рядов клеток, масса их составляет 4 – 6 % от массы зерна. Семенные оболочки тонки, хрупки, состоят из пигментного и гиалинового слоев, их масса 2 – 2,5 %. В состав оболочек входят пентозаны и гемицеллюлозы (43 – 45%), клетчатка (18 – 22%), азотистые вещества (4 – 5%), в небольшом количестве сахара, жиры. Оболочки не представляют пищевой ценности и в процессе переработки удаляются, так как попадание их в готовую продукцию снижает их внешний вид и пищевую ценность.

В состав оболочек овса входят: лигнин – 29,16 %, пентозаны – 21,18 %, С – 42,39 %, в небольшом количестве Н – 5,77 % и N – 1,93 %. Оболочки не представляют пищевой ценности и в процессе переработки удаляются.

В состав оболочек ячменя входят: лигнин – 18,40 %, пентозаны – 42,57 %, С – 41,03 %, Н – 6,01 % и в небольшом количестве N – 3,88 %. Оболочки не представляют пищевой ценности и в процессе переработки удаляются.

Первоначально строились изотермы сорбции ионов меди исследуемыми сорбционными материалами и определялась максимальная сорбционная емкость. В плоскодонные колбы емкостью 250 мл помещались навески исследуемых СМ массой по 1 г. Затем в колбы заливалось по 200 мл растворов, содержащих ионы Cu(II) в концентрациях от 20 мг/л до 4000 мг/л. В модельной растворах в качестве загрязнителя использовался $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Навески солей брались с учетом кристаллизационной воды.

Колбы с находящимися в них навесками СМ и соответствующими растворами плотно закрывались пробками и энергично встряхивались в течение 3 часов. Затем СМ удалялся фильтрацией, а в фильтратах определялись остаточные концентрации вышеуказанных ИТМ согласно стандартным методикам [29]. Из графиков изотерм сорбции найдено, что с увеличением концентрации ионов меди в растворе сорбционная ёмкость первоначально стремительно увеличивается, в последующем происходит насыщение СМ и равновесные кривые выходят на плато. Проведенными исследованиями найдено, что максимальная сорбционная емкость по отношению к ионам Cu^{2+} составляет: для оболочек пшеницы – 53 мг/г, оболочек овса – 51 мг/г, оболочек ячменя – 44 мг/г.

В дальнейшем определялось кинетика удаления из модельных растворов ионов меди с концентрацией 100 мг/л в статических и динамических условиях. Для проведения экспериментов в статических условиях в плоскодонные колбы емкостью 250 мл помещались навески СМ по 0,1 г. Навески вносились исходя из содержания СМ в количестве 1 г/л. В колбы приливалось по 100 мл модельных растворов, содержащих ионы Cu(II) в концентрации 100 мг/л. Колбы с находящимися в них навесками СМ и

растворами плотно закрывались пробками и энергично встряхивались в течение 5 часов. Через определенные промежутки времени пробы отфильтровывались от СМ и в фильтратах определялись остаточные концентрации ионов Cu(II) .

Графики изменения концентрации ионов Cu^{2+} в растворе от времени контактирования и вида плодовых оболочек зерновых культур приведены на рисунке 1.

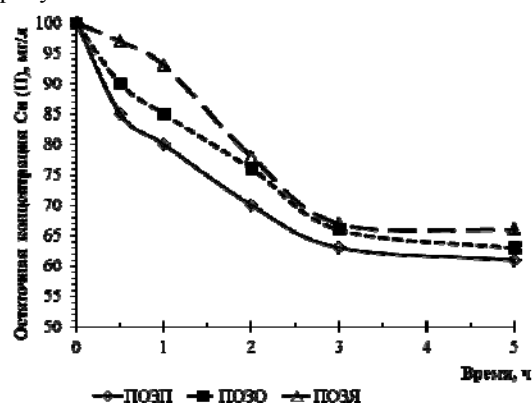


Рис. 1 –Изменение содержания ионов меди в растворе в зависимости от времени контактирования и вида зернового отхода

Как видно из приведенных кривых, что наибольшее снижение концентрации ионов Cu(II) в растворе при использовании в качестве СМ ПОЗП происходит в течение первого часа взаимодействия, в последующем остаточная концентрация названных ионов металла изменяется незначительно. Поглощение ионов Cu^{2+} оболочками овса наиболее интенсивно происходит из модельного раствора в первые 30 мин контактирования, в последующем наблюдается равномерное снижение концентрации сорбата. В случае применения плодовых оболочек ячменя концентрация ионов меди в первые 3 часа снижается равномерно, в дальнейшем наблюдается снижение скорости сорбции. По истечении 5-ти часов контактирования содержание ионов меди в растворе при использовании оболочек пшеницы, овса и ячменя уменьшилось на 12, 11 и 9 % и составило 88, 89 и 91 мг/л соответственно.

Определена поглощающая способность исследуемых СМ по отношению к ионам Cu(II) в динамических условиях. Для проведения эксперимента модельный раствор, содержащий ионы меди, в начальной концентрации 100 мг/л, пропускаться через слой плодовых оболочек зерновых культур высотой 10 см и массой 10 г. Скорость прохождения модельного раствора через слой СМ составляла 20 мл/мин, общий объем прошедшего раствора – 2,4 л. Определенные значения сорбированных ионов меди, которые составили 4,26, 3,46 и 3,31 мг/г для плодовых оболочек пшеницы, овса и ячменя соответственно.

Как следует из приведенных выше данных, сорбционные характеристики плодовых оболочек невысоки. Из литературных источников

известно, что сорбционную емкость сорбентов по отношению к ИТМ возможно повысить химической модификацией. В частности, показано, что повысить сорбционную емкость рисовой шелухи можно с помощью обработки химическими реагентами. Так, например, исследование процесса адсорбции на рисовой шелухе, обработанной карбоксильными кислотами, показало, что рисовая шелуха, модифицированная винной кислотой, имеет высокую сорбционную емкость по отношению к ионам Cu^{2+} и Pb^{2+} [6]. Предложено для получения сорбционного материала шелуху риса подвергают модификации с целью образования пористой структуры [30]. Так, были получены два типа сорбента, которые практически полностью удаляли из модельных сточных вод ионы Fe^{2+} , Mn^{7+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} . Отмечено, что ионы меди (II), в частности, хорошо удаляются и немодифицированной шелухой риса [7]. В динамических условиях сорбционная емкость этого сорбента достигает 1,2-1,4 мг-экв/г. При предварительной обработке какой-либо минеральной кислотой емкость сорбента возрастает. После обработки сточных вод этим адсорбентом концентрация в них ионов меди (II) снижается с 45,0 до 0,3 – 6 мг/л [8]. Изучена эффективность удаления ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} из водных растворов с помощью исходных и модифицированных сельскохозяйственных отходов, таких как шелуха лука и шелуха чеснока [15,16]. Проведенная модификация луковой шелухи, которая заключалась в обработке последней серной кислотой и формальдегидом, позволила улучшить физические свойства субстрата и значительно снизить степень выщелачивания красящих веществ в раствор [15].

На основании вышеизложенного, проведена модификация исследуемых оболочек зерновых культур растворами серной кислоты низкой концентрации при различных временах обработки. Начальная концентрация ионов Cu(II) в модельном растворе – 100 мг/г, время контактирования с СМ – 20 мин. Значения поглощенного количества ионов меди в зависимости от концентрации раствора H_2SO_4 и времени обработки приведены в таблице 1.

Как следует из приведенных в таблице 1 данных, наибольшее значения сорбированных ионов Cu^{2+} наблюдается при обработке исследуемых оболочек зерновых культур 3 %-ным раствором H_2SO_4 в течение 15 минут. В этой связи все последующие эксперименты проводились с образцами СМ, обработанными в названных режимах.

Определена максимальная сорбционная емкость обработанных раствором H_2SO_4 образцов СМ по отношению к ионам меди и которая составила 60, 56 и 52 мг/г для зерновых оболочек пшеницы, овса и ячменя соответственно. Химическая обработка способствует увеличению максимальной сорбционной емкости по ионам Cu(II) на 11,7, 5,4 и 15,4 %. Подтверждением служат и значения остаточной концентрации названных

ионов в растворе при проведении экспериментов в статических условиях, описанных ранее. Наблюдается уменьшение названного параметра на 3,4, 2,2 и 3,3 % при использовании кислотообработанных плодовых оболочек зерен пшеницы, овса и ячменя соответственно по сравнению с экспериментами при применении немодифицированных СМ.

Таблица 1 – Значения количества сорбированных ионов меди плодовыми оболочками зерновых культур в зависимости от времени контактирования и концентрации раствора серной кислоты

Время контакта с раствором H_2SO_4 , мин	Количество поглощенных ионов Cu(II) , мг/г		
	Концентрация раствора H_2SO_4 , %		
	0,5	1	3
Плодовые оболочки пшеницы			
15	6,22	7,23	7,87
30	6,07	6,30	6,85
45	5,39	6,12	6,36
60	4,76	5,34	6,21
Плодовые оболочки овса			
15	7,94	7,99	8,84
30	7,49	7,32	8,24
45	7,02	6,62	6,87
60	6,38	6,05	6,29
Плодовые оболочки ячменя			
15	7,87	8,15	8,42
30	6,29	6,95	7,75
45	5,89	6,28	6,96
60	5,76	5,89	6,32

Аналогичная тенденция наблюдается и в экспериментах по определению содержания количества поглощенных ионов меди в динамических условиях. Наблюдается увеличение количества сорбированных ионов Cu^{2+} на 6,6, 10,1 и 8,46 % для ПОЗП, ПОЗО и ПОЗЯ соответственно по сравнению с исходными образцами названных СМ.

Таким образом, проведенными экспериментами показано, определены сорбционные характеристики по отношению к ионам Cu(II) плодовых оболочек зерновых культур и показана возможность увеличения последних путем обработки растворами серной кислоты низкой концентрации. Найдено, что в статических и динамических условиях наибольшее значение сорбционных характеристик наблюдается при использовании плодовых оболочек пшеницы.

Литература

1. Кавагути Ацуси, Асакура Сюдзи. *Chem. And Chem. Ind.*, **35**, 4, 281-282 (1982).
2. W.E. Marshall, E.T. Champagne, *Sci. and Health*, **2**, 241-261 (1995).
3. H. Runping, Z. Jinghula, Z. Weihua, X. Huijun, S. Jie, L. Hongmin, *J. Hazardous Mater.*, **133**, 1-3, 262 – 268 (2006).

4. P. Kumar, S.S. Dara, *Metals and Miner. Rev.*, **19**, 2, 20-23 (1980).
5. E. Chockalingam, S. Subramanian, *Chemosphere*, **62**, 5, 699-708 (2006).
6. K. K. Wong, C. K. Lee, K. S. Low, M. J. Harom, *Chemosphere*, **50**, 1, 23-28 (2003).
7. P. Kumar, S. S. Dara, *Chem. Era*, **15**, 11, 20-23 (1979).
8. P. Kumar, S.S. Dara, *Vishwakarma*, **20**, 10, 20-23 (1980).
9. C. Yunnan, D. Lichao, N. Jinxia, *Desalination and Water Treatment*, **44**, 1-3, 168-173 (2012).
10. V.J. Larsen, H.-H. Schierup, *J. Environ. Qual.*, **2**, 188-193 (1981).
11. R. W. Henderson, G. R. Lightsey, N. A. Poonawala, *Bull. Environ. Contam. and Toxicol.*, **18**, 3, 340-344 (1977).
12. Z. Reddad, C. Gerente, A. Yues, L. Cloiree Pierre, *Environ. Sci. and Technol.*, **36**, 9, 2067-2073 (2002).
13. Z. C. Reddad, C. Gerente, A. Yues, L. Cloiree Pierre, *Environ. Sci. and Technol.*, **36**, 10, 2242-2248 (2002).
14. И.Г. Шайхиев, Э.М. Хасаншина, *Материалы V Всероссийской конференции «Актуальные вопросы защиты окружающей среды и безопасность территорий регионов России»*, Улан-Удэ, 69, (2008).
15. P. Kumar, S.S. Dara, *Water Sci. and Technol.*, **13**, 7, 353-361 (1981).
16. P. Kumar, S.S. Dara, *Agr. Waste*, **4**, 3, 213-223 (1982).
17. P. Kumar, S.S. Dara, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2, 397-402 (1981).
18. D. B. Bankar, S. S. Dara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 5, 1727-1733 (1982).
19. F. E. Okieimen, D. E. Ogbeifun, G. N. Nwala, C. A. Kumsah, *Bull. Environ. Contam. and Toxicol.*, **6**, 866-870 (1985).
20. R.W. Henderson, S. Andrews David, R. Lightsey George, *Bull. Environ. Contam. and Toxicol.*, **3**, 355-359 (1977).
21. M. Ajmal, R.A.K. Rao, R. Ahmad, J. Ahmad, *J. Hazardous Mater.*, **79**, 1-2, 117-131 (2000).
22. F.A. Pavan, M.S. Lima, E.C. Lima, C. Airoidi, Gushikem Yoshitaka, *J. Hazardous Mater.*, **137**, 1, 527-533 (2006).
23. Francisco W. Sousa, Andre. G. Oliveira, Jefferson P. Ribeiro, Denis De Keukeleire, Adriano F. Sousa, Ronaldo F. Nascimento, *Desalination and Water Treatment*, **36**, 12, 289-296 (2011).
23. P. Chakravarty, D. C. Deka, N. S. Sarma, H.P. Sarma, *Desalination and Water Treatment*, **40**, 2, 194-203 (2012).
24. M.C. de Hoces, G.B. Garcia, A.R. Gálvez, A. E. Álvarez, M.Á. Martín-Lara, *Desalination and Water Treatment*, **51**, 7-9, 1954-1965 (2013).
26. И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова, В.А. Доможиров, И.Ш. Абдуллин, *Вестник Казанского технологического университета*, **12**, 110-117 (2011).
27. И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова, С.М. Трушков, И.Ш. Абдуллин, *Вестник Казанского технологического университета*, **13**, 129-135 (2011).
28. И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова, О.А. Кондаленко, И.Ш. Абдуллин, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 244-250 (2011).
29. Ю.Ю. Лурье, *Аналитическая химия промышленных сточных вод*, М.: Химия, 1984. 488 с.
30. A.A.M. Daifullah, B.S. Girgis, H. M. H. Gad, *Mater. Lett.*, **57**, 11, 1723-1731 (2003).

© **С. В. Степанова** - к.т.н., доцент кафедры инженерной экологии КНИТУ, ssvkan@mail.ru; **Т. И. Шайхиев** – аспирант кафедры инженерной экологии КНИТУ; **С. В. Фридланд** – д.х.н., профессор кафедры инженерной экологии КНИТУ.