

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 поллютантов 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 поллютантов. 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 поллютантами. 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 применяемом 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 поллютантов 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 модельных 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 фильтрах 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 ионам Cu(II) в динамических условиях. Для проведения эксперимента модельный раствор, содержащий ионы меди, в начальной концентрации 100 мг/л, пропусклся 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 $\text{Cu}(\text{II})$ 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 $\text{Cu}(\text{II})$ 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	Концентрация раствора H_2SO_4 , %	Плодовые оболочки пшеницы	Плодовые оболочки овса	Плодовые оболочки ячменя
15	0,5	6,22	7,94	7,87
30	1	7,23	7,99	8,15
45	3	7,87	8,84	8,42
60	6	6,07	6,30	6,29
75	12	6,32	7,32	6,95
90	24	6,36	7,49	7,75
105	45	4,76	7,02	5,89
120	60	5,34	6,62	6,28
135	75	6,21	6,87	6,96
150	90	6,38	6,05	5,76
165	100	6,05	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.