

УДК 547.992

***О.В. Броварова, Л.С. Кочева, А.П. Карманов,
И.И. Шуктомова, Н.Г. Рачкова***

Броварова Ольга Владиславовна – младший научный сотрудник лаборатории физикохимии лигнина Института химии Коми НЦ УрО РАН. Имеет более 10 печатных работ в области химии целлюлозы, лигнина, сорбционных материалов.



Кочева Людмила Сергеевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физикохимии лигнина Института химии Коми НЦ УрО РАН. Имеет более 100 печатных работ в области физикохимии полимеров, фракталов, химии лигнина, целлюлозы, недревесного растительного сырья.



Карманов Анатолий Петрович родился в 1948 г., окончил 1971 г. Куйбышевский политехнический институт, доктор химических наук, заведующий лабораторией физикохимии лигнина Института химии Коми НЦ УрО РАН. Имеет более 180 печатных работ в области физикохимии полимеров, химии лигнина, самоорганизации и фракталов, нелинейной динамики.



Шуктомова Ида Ивановна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник отдела радиэкологии Института биологии Коми НЦ УрО РАН. Имеет более 100 печатных работ в области радиэкологии, радиохимии, спектрометрии, дозиметрии.



Рачкова Наталья Гелиевна – научный сотрудник отдела радиэкологии Института биологии Коми НЦ УрО РАН. Имеет 30 печатных работ в радиэкологии, радиохимии, спектрометрии, дозиметрии.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬ-**

НОГО СЫРЬЯ*

Представлены результаты по разработке новых сорбентов тяжелых и радиоактивных металлов на основе растительного сырья (солома овса, ржи и пшеницы).

Ключевые слова: сорбенты, растительное сырье, овес, рожь, пшеница, удельная поверхность, обменная емкость, изотермы сорбции, тяжелые и радиоактивные металлы.

Проблема загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами актуальна для больших городов и урбанизированных территорий России. Радиоактивное загрязнение также становится все более угрожающим фактором для многих регионов несмотря на отсутствие на их территориях предприятий атомной энергетики, в результате деятельности которых образуются представляющие основную опасность искусственные долгоживущие радионуклиды (изотопы Cs, Sr и др.).

Сорбенты на основе целлюлозы нашли широкое применение в решении экологических задач очистки сточных вод, газовых выбросов, грунта и др. [1]. В последнее время наметилась тенденция к созданию сорбентов тяжелых и радиоактивных металлов из полисахаридсодержащего сырья (кочкосовая скорлупа, свекловичный жом, солодковые ростки, пшеничные отруби, биомасса мицелиальных грибов и др.) [10–13] как альтернатива используемым в промышленности сорбентам (цеолиты, активные угли, анальцим-содержащие сорбенты и др.). Как правило, недостатками большинства способов получения сорбентов являются ограниченность сырьевых источников, низкий выход продукта и достаточно высокая его стоимость, определяемая технологией получения и дальнейшей переработки исходного сырья. Одними из перспективных в экономическом плане можно считать способы получения целлюлозно-неорганических сорбентов на основе древесной целлюлозы и гидроксидных, сульфидных и ферроцианидсодержащих материалов [3, 9, 16].

В настоящей работе исследована возможность получения сорбентов на основе недревесного растительного сырья. Стебли (солома) овса (*Avena sativa*), ржи (*Secale sp.*) и пшеницы (*Triticum sp.*) заготовлены в конце вегетационного периода на территории Сысольской сортоиспытательной станции (Республика Коми). Содержание основных компонентов и функциональных групп (фенольных, алифатических гидроксильных и карбоксильных) в исходном растительном сырье [5] определено стандартными методами [2, 7] и приведено в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что солома ржи, овса и пшеницы содержит значительное количество лигнина, сравнимое с его количеством в древесине лиственных пород (18 ... 24 %). Высока доля целлюлозы, особенно, в соло-

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-96029, 04-04-96022).

ме ржи и пшеницы. Известно, что для недревесных видов сырья характерно более низкое, чем в древесине, содержание целлюлозы, но общее содержание углеводов (холоцеллюлозы) примерно одинаково за счет высокой доли гемицеллюлоз, особенно пентозанов [6]. Для недревесных видов растительного сырья характерна высокая зольность. По нашим данным, наибольшее содержание золы отмечено в соломе овса – 5,0 %.

Таблица 1

Компонентный и функциональный состав растительного сырья, %

Показатели	Значения показателей		
	Овес	Рожь	Пшеница
Целлюлоза Кюршнера	44,7	49,0	48,7
Лигнин Комарова	22,5	20,0	21,4
Полисахариды:			
легкогидролизуемые	21,0	17,4	20,5
трудногидролизуемые	39,2	43,3	33,9
общее количество	60,2	60,7	54,4
Водорастворимые вещества	14,6	9,4	14,3
Экстрактивные вещества	4,2	3,1	5,6
Зольность	5,0	2,6	3,1
Содержание:			
ОН _{алиф}	1,7	1,7	2,3
ОН _{фен}	1,4	2,0	2,7
СООН	1,2	0,8	0,7

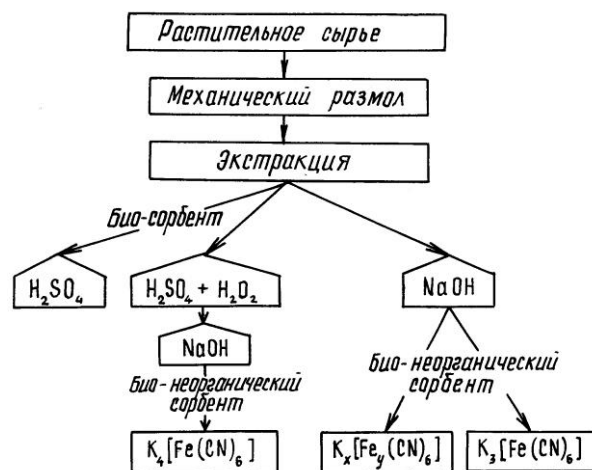


Рис. 1. Схема получения сорбентов

На рис. 1 представлена общая схема переработки однолетних злаковых растений с целью получения порошковых био- и бионеорганических сорбционных материалов. Для этого растительное сырье после размола и экстракции холодной, горячей водой и спирто-бензольной смесью обрабатывали разными способами: 1 – проводили гетерогенный кислотный гидролиз 1,5 %-й H_2SO_4 ; 2 – сырье, как после кислотной обработки в присутствии

H_2O_2 , так и без нее, подвергали мягкой щелочной обработке, затем обрабатывали берлинской лазурью, желтой и красной кровяной солью [16]. В результате был получен ряд сорбентов (ОС-К, ПС-К, РС-К – гидролизом 1,5 %-й H_2SO_4 соломы соответственно овса, пшеницы и ржи; ОС-Н, ПС-Н, РС-Н – обработкой $NaOH + K_3[Fe(CN)_6]$ соломы соответственно овса, пшеницы и ржи). В табл. 2 приведена сорбционная способность исходного растительного сырья и некоторых из полученных на его основе сорбентов в отношении катионов Fe(III) и Cr(IV) из модельных растворов в сравнении с известными материалами растительного происхождения – активным углем (бытовой фильтр «Родник») и полифепаном. Модельные растворы: хлорид железа $FeCl_3$ (исходная концентрация $C_{исх} = 0,73$ мг/мл, pH 2,7) и хромовая кислота H_2CrO_4 ($C_{исх} = 0,1$ мг/мл, pH 2,3).

Результаты свидетельствуют о том, что полученные образцы по сорбционной способности в отношении тяжелых металлов значительно превосходят полифепан и активный уголь, причем сами исходные растительные материалы имеют достаточно высокие показатели, возрастающие после модификации. Наибольшей сорбционной способностью обладают образцы, полученные гидролизом 1,5 %-й H_2SO_4 . В ходе экспериментов для этих сорбентов определены следующие физико-химические характеристики: обменная емкость, удельная поверхность, сорбция-десорбция Th^{232} ; получены изотермы сорбции метиленовой сини, Fe(III) и Cr(VI); изучена кинетика этих процессов.

Таблица 2

Сорбция (%) катионов металлов исходным сырьем и сорбентами на его основе

8*

Образец	Fe(III)	Cr (IV)
Овес	3,0	5,0
ОС-К	30,1	44,0
ОС-Н	17,8	9,6
Пшеница	3,0	7,0
ПС-К	33,0	44,0
ПС-Н	29,0	14,4
Рожь	4,0	7,0
РС-К	41,0	50,0
Активный уголь	8,5	–
Полифепан	14,2	–

Полная обменная емкость сорбционных материалов определяется количеством активных ионогенных групп, входящих в состав ионита. Она является постоянной величиной, соответствующей состоянию предельного насыщения всех способных к ионнообмену активных групп обмениваемых ионов. Обменную емкость образцов определяли по методу [8], при этом образцы сорбентов находились в контакте с постоянным объемом рабочего раствора в течение 1 сут.

Полученные результаты показали, что обменная емкость сорбентов (Y) значительно выше, чем у исходного растительного сырья (рис. 2).

Удельная поверхность твердого пористого тела относится к числу основных физико-химических характеристик, определяющих протекание многих поверхностных массообменных процессов, в частности сорбционных (табл. 3). Ее рассчитывали по методике [18], исходя из сорбции метиленовой сини.

Из данных табл. 3 видно, что значения удельной поверхности образцов $S_{уд}$ полученных нами сорбентов несколько больше, чем у активного угля, и в 4, 6 и 27 раз выше, чем у полифепана, измельченной древесной зелени и еловой хвои. Основные сведения о характере сорбции могут быть получены из изотерм сорбции, характеризующих зависимость сорбционной способности материала от концентрации поглощаемого компонента при постоянной

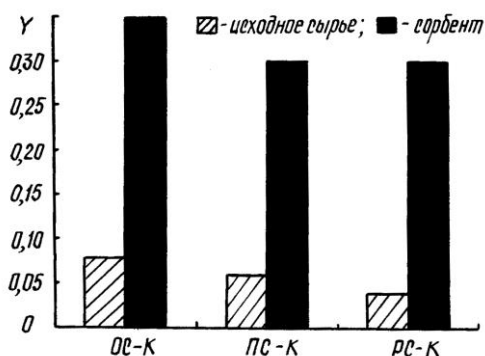


Рис. 2. Обменная емкость (мг-экв/г) сорбентов ОС-К, ПС-К и РС-К в сравнении с исходным растительным сырьем

Таблица 3
Удельная поверхность $S_{уд}$ образцов растительных сорбентов

Образец	$S_{уд} \cdot 10^{-3}, \text{ м}^2/\text{кг}$
ОС-К	9,3
ОР-К	9,0
ПС-К	9,2
Активный уголь	7,9
Полифепан	2,1
Измельченная древесная зелень[18]	1,4
Еловая хвоя [18]	0,3

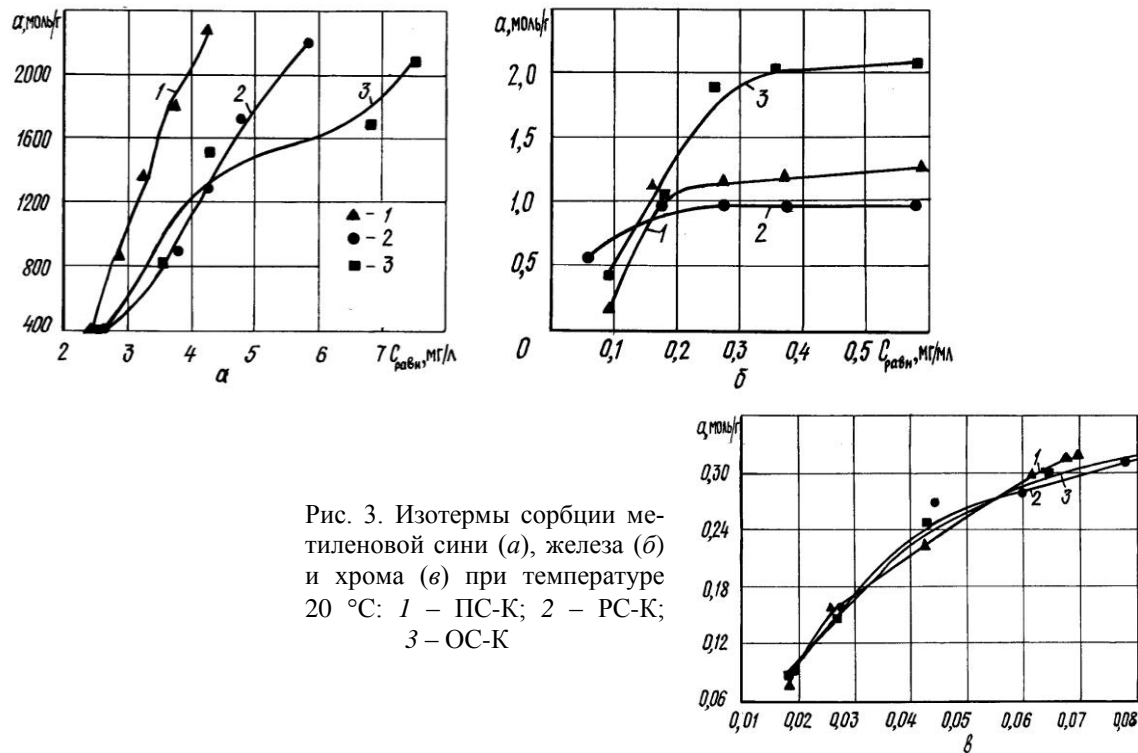


Рис. 3. Изотермы сорбции метиленовой сини (а), железа (б) и хрома (в) при температуре 20 °С: 1 – ПС-К; 2 – РС-К; 3 – ОС-К

температуре [14]. По характеру зависимостей сорбции α метиленовой сини образцами сорбентов на основе овсяной, ржаной и пшеничной соломы (рис. 3, а) можно заключить, что все полученные сорбенты обладают неоднородно-пористой структурой. В изученных пределах концентраций отмечен достаточно равномерный рост сорбции метиленовой сини. Максимальное поглощение катионов железа из растворов наблюдается в области равновесной концентрации $C_{\text{равн}} \sim 0,3$ мг/мл, хрома $\sim 0,04 \dots 0,05$ мг/мл (рис. 3, б, в). Значения концентраций, при которых наступает насыщение, коррелируют с результатами, приведенными в табл. 2.

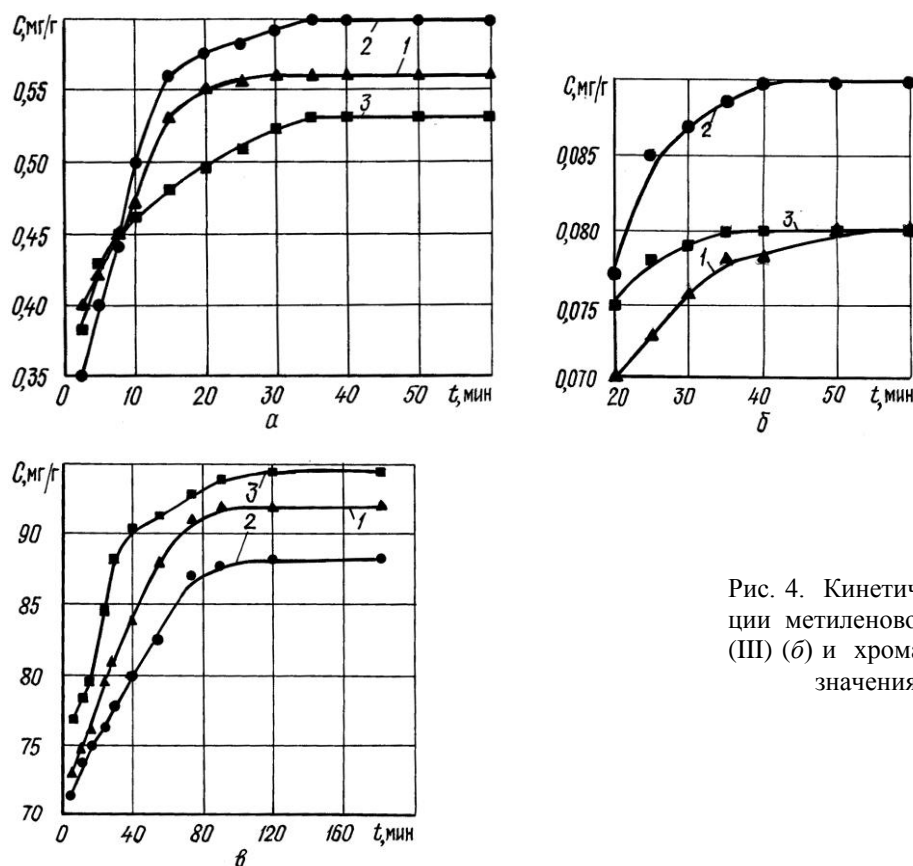


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции метиленовой сини (а), железа (III) (б) и хрома (VI) (в) (см. обозначения на рис. 3)

Кинетику сорбции катионов металлов и метиленовой сини исследовали при различной продолжительности контакта образцов сорбентов с водными растворами FeCl_3 ($C_{\text{исх}} = 0,8$ мг/мл), H_2CrO_4 ($C_{\text{исх}} = 0,1$ мг/мл) и метиленовой сини ($C_{\text{исх}} = 100$ мг/л) до полного насыщения сорбента. Процесс сорбции исследовали путем отбора проб через определенные промежутки времени и измерения остаточной концентрации C катионов металлов и метиленовой сини в растворе [4].

Представленные на рис. 4 кинетические кривые сорбции железа, хрома и метиленовой сини образцами сорбентов указывают, что после установления равновесия процесс сорбции перестает зависеть от времени t : соответствующие участки кривых идут параллельно оси t . За первые 25 мин из раствора всеми сорбентами сорбируется большая часть железа и хрома, в среднем через 30 мин наступает равновесие. В случае с метиленовой синью полное насыщение наступает только через 90 мин. Таким образом, катионы металлов сорбируются полученными образцами быстрее, чем метиленовая синь.

В табл. 4 представлены данные по сорбции-десорбции изотопа Th^{232} для некоторых сорбентов, полученных по приведенной ранее схеме (см. рис. 1). Для определения емкости поглощения навески сорбентов в ста-

Таблица 4

Сорбция-десорбция Th^{232} образцами на основе овсяной соломы

Образцы, прошедшие обработку	Сорбировано, % от введенного*	Десорбировано, % от поглощенного			Зафиксировано, % от поглощенного
		H_2O	1М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	1М HCl	
1,5 %-й H_2SO_4	95,0	0	27,5	21,2	51,3
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	83,0	0	7,5	16,9	75,6
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	72,0	0	0	63,7	35,3
2 н NaOH (2 ч)	100,0	12,0	18,0	15,0	55,0
2 н NaOH (5 ч)	100,0	0	0	11,6	88,4

тических условиях насыщали радионуклидами путем многократного повторения этапов сорбции вплоть до прекращения поглощения. Сорбцию вели из растворов хлорида тория с активностью 16,1 Бк/л. Кислотность торийсодержащих растворов доводили до pH 4. Величину реальной статической емкости рассчитывали исходя из убыли активности радионуклидов в жидкой фазе. Прочность поглощения оценивали по результатам измерения содержания радионуклидов в вытяжках, полученных последовательной обработкой отделенных от жидкой фазы сорбентов дистиллированной водой (слабосвязанные радионуклиды), 1 М растворами ацетата аммония (замещаемые или обменные) и соляной кислоты (прочно связанные). Время экспозиции в каждом из сорбционно-десорбционных опытов составляло 1 сут. Содержание тория определяли фотометрическим методом [17].

Приведенные данные свидетельствуют о высокой сорбционной способности полученных сорбентов. Количество фиксированного изотопа составляет ~ 35 ... 88 %, что свидетельствует о прочном связывании поглощенного радионуклида. Следовательно, при практическом использовании данных сорбентов не будет происходить вторичного (обратного) загрязнения рабочей среды. Например, цеолиты, как правило, при высоких показателях сорбции радионуклидов из растворов характеризуются значительной десорбцией [15].

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что недревесное растительное сырье – однолетние злаковые – являются перспективным источником для получения сорбционных материалов, которые характеризуются рядом преимуществ по сравнению с традиционно используемыми сорбентами. К ним относятся: экологическая чистота, низкая себестоимость, доступность сырьевой базы, высокие физико-химические и сорбционно-десорбционные характеристики.

Полученные сорбенты могут найти применение в самых различных отраслях народного хозяйства, в том числе в пищевой промышленности (очистка жидких продуктов питания), фармакологии, ветеринарии, сельском хозяйстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беляева Е.Ю.* Применение целлюлозы в решении экологических проблем / Е.Ю. Беляева, Л.Е. Беляева // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2000. – № 8. – С. 755–761.
2. *Закис Г.Ф.* Функциональный анализ лигнинов и их производных / Г.Ф. Закис. – Рига: Зинатне, 1987. – 87 с.
3. *Казанцев Е.А.* Сорбционные материалы на носителях в технологии обработки воды / Е.А. Казанцев, В.П. Ремез // *Химия и технология воды*. – 1995. – Т. 17, № 1. – С. 50–60.
4. *Казанцев Е.И.* Ионообменные материалы, их синтез и свойства / Е.И. Казанцев, В.С. Пахолков, З.Ю. Кокошко, О.Н. Чупахин. – Свердловск: Изд-во УПИ, 1969. – 150 с.
5. *Меркулова М.Ф.* Характеристика лигнина травянистых растений семейства злаковых // *Химия высокомолекулярных соединений, лесохимия и органический синтез*: Тр. Коми НЦ УрО РАН / М.Ф. Меркулова, Л.И. Данилова, Л.С. Кочева и др. – Сыктывкар, 2002. – № 167 – С. 67–71.
6. *Москалева В.Е.* Диагностические признаки недревесных растительных и химических волокон / В.Е.Москалева, З.Е.Брянцева, Е.В.Гончарова и др.; под ред. Н.П. Зотовой-Спановской. – М.: Лесн. пром-сть, 1981. – 120 с.
7. *Оболенская А.В.* Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, В.П. Щеголев, Г.Л. Аким и др. – М.: Лесн. пром-сть, 1985. – 412 с.
8. *Ольшанова К.М.* Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии / К.М. Ольшанова, В.Н. Антонова, В.Д. Копылова и др. – М.: Химия, 1965. – 200 с.
9. Пат. 2021009 РФ. Способ получения композитных сорбентов на основе целлюлозных носителей / Ремез В.П. – Заявл. 15.09.94; приоритет 08.10.92.
10. Пат. 2062646 РФ. Способ получения сорбентов / Величко Б.А., Шутова Л.А., Абрамова Г.В. // Бюл. изобрет. – 1996. – № 18.
11. Пат. 2062647 РФ. Способ получения сорбентов радионуклидов и тяжелых металлов / Величко Б.А., Абрамова Г.В., Шутова Л.А. и др. // Бюл. изобрет. – 1996. – № 18.
12. Пат. 2079359 РФ. Способ получения сорбентов / Величко Б.А., Шутова Л.А., Рыжакова А.А. и др. // Бюл. изобрет. – 1997. – № 14.
13. Пат. 2089284 РФ. Способ получения сорбента из лигноцеллюлозного сырья / Еперин А.П., Климентов А.С., Кириллов Н.А. и др. // Бюл. изобрет. – 1997. – № 25.
14. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / Под ред. С.С. Воюцкого и Р.М. Панич. – М.: Химия, 1974. – 224 с.
15. *Рачкова Н.Г.* Способность альцимсодержащей породы Тиманской цеолитоносной провинции и сорбентов на основе растительной ткани к поглощению урана, радия и тория из водных растворов // *Радиоэкологические и биологические последствия низкоинтенсивных воздействий*: Тр. Коми НЦ УрО РАН / Н.Г. Рачкова, И.И. Шуктомова, А.П. Карманов и др. – Сыктывкар, 2003. – № 172. – С. 67–80.
16. *Ремез В.П.* Охрана окружающей среды от радиоактивных загрязнений на основе создания и применения целлюлозно-неорганических сорбентов: Автореф. дисс.... д-ра. техн. наук / В.П. Ремез. – Екатеринбург, 1999. – 48 с.

17. *Старик И.Е.* Основы радиохимии / И.Е. Старик. – Л., 1969. – 247 с.
18. *Ягодин В.И.* Методика определения удельной поверхности измельченной древесной зелени / В.И. Ягодин, В.И. Антонов // Изучение химического состава древесной зелени: методич. основы – Рига, 1983. – С. 33–38.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН
Институт биологии Коми НЦ УрО РАН

Поступила 27.06.04

*O.V. Brovarova, L.S. Kocheva, A.P. Karmanov,
I.I. Shuktomova, N.G. Rachkova*

Investigation of Physicochemical Properties of Sorbents Based on Vegetable Raw Material

Results of new sorbents development for heavy and radioactive metals based on vegetable raw material (oats, rye and wheat straw) are presented.

