

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕРСЕРИЗОВАННОЙ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ ИОНОВ Cd(II), Pb(II) И Sr(II) ИЗ РАСТВОРОВ

EFFECT OF RICE HUSK MERCERIZING ON ITS SORPTION PROPERTIES AFTER REMOVAL OF Cd(II), Pb(II) AND Sr(II) IONS FROM SOLUTIONS

Л.А. Купчик^{1*}, В.А. Денисович¹,
О.М. Салавор², О.В. Ничик²

¹ Институт сорбции и проблем эндоэкологии
Национальной академии наук Украины

² Национальный университет пищевых
технологий

УДК 544.723.21:633.18:64.066

L. Kupchik^{1*}, V. Denisovich¹,
O. Salavor², O. Nychyk²

¹ Institute of Sorption and Problems of Endoecology,
National Academy of Sciences of Ukraine

² National University of Food Technologies

РЕФЕРАТ

РИСОВАЯ ШЕЛУХА, МЕРСЕРИЗАЦИЯ, НАБУХАЕМОСТЬ, СОРБЦИЯ, ТОКСИЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Предмет работы – сорбенты на основе отходов переработки риса. Тема работы – получение высокоэффективных сорбентов для очистки сточных вод. Цель работы – разработка способа получения эффективного сорбента ионов токсичных металлов путем мерсеризации рисовой шелухи и изучение сорбционных свойств полученного продукта по отношению к ионам Cd(II), Pb(II) и Sr(II) при их извлечении из водных растворов. Разработан усовершенствованный способ мерсеризации растительных отходов (на примере рисовой шелухи). Исследованы степень набухаемости в воде, статическая ионообменная емкость и величины сорбции ионов токсичных металлов Cd(II), Pb(II) и Sr(II) необработанной и мерсеризованной рисовой шелухой. Показано, что степень набухаемости материала и его сорбционные свойства возрастают с увеличением концентрации щелочи и соотношения «твердая фаза - жидкость».

ABSTRACT

RICE HUSK, MERCERIZING, SWELLING, SORPTION, TOXIC METALS

An improved method of mercurizing plant wastes (with an example of rice husk). The degree of swelling in water, static ion-exchange capacity and sorption activity concerning toxic metals Cd(II), Pb(II) and Sr(II) ions are studied for untreated and mercurized rice husk. It was shown that the degree of swelling of the material and its sorption properties increase along with the increase of alkali concentration and the ratio of solid-liquid phase.

В настоящее время загрязнение окружающей среды ионами токсичных тяжелых металлов представляет техногенную опасность для всей экосистемы. Особенную опасность представляют избыточные концентрации ионов свинца, кадмия, меди, никеля, стронция и пр. Поэтому

особенно важным становится процесс оперативного удаления тяжелых металлов из сточных вод предприятий [1].

Известно, что наиболее простыми, доступными и эффективными являются сорбционные методы очистки сточных вод [2]. Часто в качестве

* E-mail: kupchuk@ukr.net (L. Kupchik)

сорбентов используют дешевые растительные отходы: шроты, шелуху, отруби, опилки и т. п. [3]. Многоотходные отходы производства риса также могут быть использованы для очистки различных стоков и получения на их основе материалов с высокими сорбционными характеристиками [4].

Для улучшения поглотительной способности растительных отходов и, в частности, рисовой шелухи используют, как правило, термическую ее обработку, целью которой является получение активных углей, как например, в работах [5–7]. Многочисленные способы получения углеродных сорбентов отличаются высокой энергоемкостью, значительными капитальными затратами, низким выходом конечного продукта и высокой его себестоимостью. Кроме того, углеродные сорбенты не обладают повышенной селективностью при сорбции ионов тяжелых металлов.

Известные технологии получения лигно-целлюлозных сорбентов, как правило, основаны на частичном окислении материала под действием сильных минеральных кислот при высокой температуре, последующей щелочной активации, промежуточных многократных промываниях до нейтральной реакции промывочных вод [8–10]. При такой обработке выход целевого продукта составляет 10–30 %, образуется значительное количество продуктов разложения, большие объемы вредных сточных вод, используется дорогое антикоррозионное оборудование.

Поэтому перспективным направлением усовершенствования технологии получения растительных сорбентов нам представляется способ мерсеризации (обработки водным раствором щелочи на холоду) [11]. При этом, регулируя параметры мерсеризации, можно получать мате-

риалы с различной сорбционной способностью и селективностью к определенному виду загрязнителей.

Цель настоящей работы – разработка способа получения эффективного сорбента ионов токсичных металлов путем мерсеризации рисовой шелухи и изучение сорбционных свойств полученного продукта по отношению к ионам $Cd(II)$, $Pb(II)$ и $Sr(II)$ при их извлечении из водных растворов.

Известно, что из 1 т неочищенного риса получают около 160 кг рисовой шелухи. Рисовая шелуха представляет собой волокнистое вещество, в составе которого содержатся влага, лигнин, целлюлоза, пентозаны, небольшое количество белка и витаминов, а также кремнезем. В рисовой шелухе органическое вещество составляет около 65–70 %. При его сжигании образуется зола – около 20 %. Зола рисовой лузги состоит в основном из кремнезема с минимальным количеством щелочей и других микроэлементов.

Нами использована рисовая шелуха, отобранная в Херсонской области [12], средний размер частичек 8 мм, содержание: SiO_2 – 18,2 %, целлюлозы – 42,9 %, лигнина – 19,0 %, азотистых веществ – 3,6 %. Мерсеризацию рисовой шелухи проводили водным раствором $NaOH$ (концентрацией 20–260 г/л) при 10–15 °С при различном соотношении «твердая фаза – жидкость (гидромодуль)». Продолжительность мерсеризации 60 мин.

В таблице 1 приведены данные, характеризующие структурно-пористые и ионообменные свойства исходной и обработанной щелочью (концентрацией 120 г/л) рисовой шелухи (при различных гидромодулях обработки).

Таблица 1 – Характеристика свойств исходной и обработанной рисовой шелухи

Гидромодуль	Удельный насыпной вес, г/см ³	Степень набухаемости, г/г	Статическая обменная емкость по Na^+ , мг-экв/г	Статическая обменная емкость по Cl^- , мг-экв/г	Выход сорбента, %
Исходный материал	0,42	3,2	0,62	0,15	100
1 : 5	0,22	7,6	1,18	0,25	78
1 : 10	0,19	12,8	1,36	0,28	62
1 : 20	0,12	8,5	1,78	0,28	58

Видно, что в результате мерсеризации часть материала переходит в раствор, удельный насыпной вес при этом уменьшается в 2–3 раза; выход готового сорбента составляет 60–70 % от исходного количества сырья и снижается до 60 % лишь в случаях применения максимального гидромодуля.

Результаты титрования сорбентов из рисовой шелухи 0,01н HCl и 0,1н $NaOH$ свидетельствуют о довольно высоких величинах статической обменной емкости как по катионам щелочных металлов, так и по анионам хлора. Статическая обменная емкость (COE) по катионам Na^+ составляет для необработанной шелухи 0,62 мг-экв/г, что свидетельствует о наличии в продукте протогенных групп, скорее всего спиртового типа. В результате мерсеризации шелухи COE материала увеличивается как по анионам Cl^- , так и по катионам Na^+ , что создает предпосылки для усиления его сорбционной активности к ионообменной и комплексообразующей сорбции многозарядных катионов переходных и тяжелых металлов: $Pb(II)$, $Cd(II)$, $Sr(II)$.

На рисунке 1 представлены данные, характеризующие степень набухания рисовой шелухи в зависимости от концентрации раствора щелочи, определенную весовым способом и рассчитанную по уравнению

$$g = \frac{B \times (100 - C_0) - (B - H) \times (100 - C)}{100 \times m}, \quad (1)$$

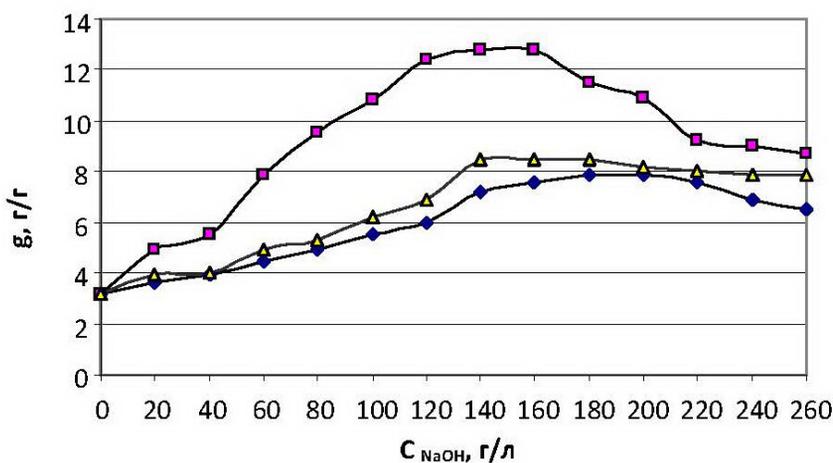


Рисунок 1 – Зависимость набухаемости рисовой шелухи (g , г/г) от исходной концентрации щелочи (C , г/л) и соотношения «твердая фаза–жидкость»: \blacklozenge - 1:5; \blacktriangle - 1:10; \blacksquare - 1:20

где B – количество раствора щелочи, взятой для опыта, г; H – количество раствора щелочи, поглощенной сорбентом, г; C_0 и C – концентрация щелочи в исходном и равновесном растворе, г/л, m – навеска сухого сорбента, г.

При обработке рисовой шелухи щелочью наблюдали частичный переход в раствор низкомолекулярных фракций полисахаридов, структурный каркас лигно-целлюлозной матрицы при этом, в основном, сохраняется, а его способность к набуханию в воде – возрастает. Как видно из рисунка 1, степень набухаемости материала возрастает с увеличением концентрации щелочи и ростом соотношения «твердая фаза–жидкость».

Это, скорее всего, является результатом увеличения количества гидрофильных групп (карбоксильных и спиртовых) на поверхности материала и улучшения его сорбционно-пористой структуры за счет «разрыхления» растительных волокон и увеличения доступа к функциональным группам, способных к реакциям присоединения, комплексообразования и ионного обмена. Содержание функциональных групп на поверхности мерсеризованной рисовой шелухи (при гидромодуле 1:10 и исходной концентрации щелочи 10 %), определенных по методике [13], составило: метоксильных групп – 3,2 %; ацетильных – 2,4 %; карбоксильных (общее) – 5,4 %; гидроксильных (общее) – 5,0 %.

Исследование процесса сорбции ионов токсичных тяжелых металлов нативной и мерсеризованной рисовой шелухой осуществляли в статических условиях из водных растворов солей: хлоридов свинца, кадмия и стронция. Методика сорбционных опытов была следующей: серию колб с навесками сорбента 0,2 г заливали 0,03 л модельного раствора с начальной концентрацией 2,5 ммоль/л, выдерживали на шейкере от 5 до 100 мин при температуре 20 °С. Через 4 часа растворы фильтровали и определяли в фильтрате равновесную концентрацию ионов металла методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе КАС-120М («SELMI», Украина).

Количество сорбированного металла (A , мг/г) рассчитывали по формуле

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \times V}{m \times 1000} \quad (2)$$

где C_0, C_p – исходная и равновесная концентрация (мг/мл); V – объем раствора (мл); m – масса навески сорбента (г).

На рисунке 2 приведены изотермы сорбции ионов $Cd(II)$, $Pb(II)$ и $Sr(II)$ из водных растворов соответствующих солей исходной и мерсеризованной рисовой шелухой.

Результаты исследований показывают, что

мерсеризация шелухи существенно изменяет состав и ионообменные свойства полученных образцов, влияя на их сорбционную способность. Сорбент, полученный в результате мерсеризации рисовой шелухи, обладает более высокой сорбционной емкостью по отношению ко всем извлекаемым ионам металлов в сравнении с исходным растительным материалом. По виду зависимости $A = f(C_p)$ (рисунок 2 б) можно судить о том, что изотермы сорбции на мерсеризованном образце практически для всех ионов относятся к H -типу по классификации Гильса, что свидетельствует о более сильном взаимодействии извлекаемого компонента с сорбентом. Изотермы адсорбции на исходном образце рисовой шелухи относятся к L -типу, то есть в данном случае превалирует взаимодействие сорбата с растворителем. Такое различие в поведении сорбентов в растворе можно объяснить тем, что в результате мерсеризации удельная поверхность материала увеличилась и появились активные функциональные группы, способные к ионному обмену, комплексообразованию и физической адсорбции.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволили усовершенствовать способ мерсеризации лигноцеллюлозных растительных отходов (на примере рисовой шелухи) и определить, что оптимальны-

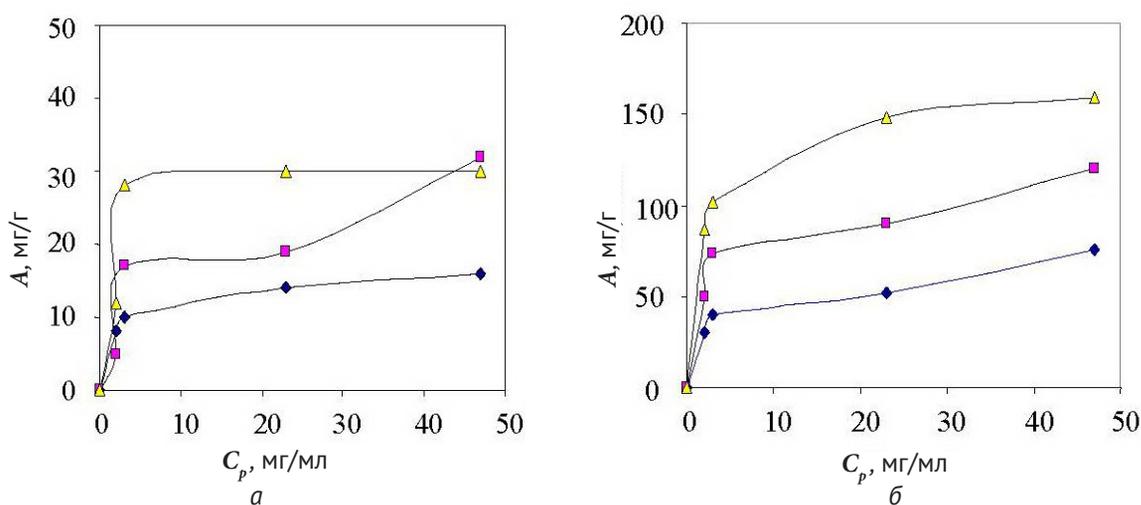


Рисунок 2 – Изотермы сорбции ионов тяжелых металлов исходной (а) и мерсеризованной (б) рисовой шелухой: ▲ - $Pb(II)$; ■ - $Cd(II)$; ◆ - $Sr(II)$

ми условиями мерсеризации является гидро-модуль 10 при исходной концентрации щелочи 120 г/л.

Исследованы степень набухаемости в воде, статическая ионообменная емкость и величины сорбции ионов токсичных металлов *Cd(II)*, *Pb(II)* и *Sr(II)* необработанной и мерсеризованной рисовой шелухой. Показано, что обработка рисовой шелухи щелочью на холоде позволяет в

3–5 раз увеличить их сорбционную способность по отношению к ионам токсичных тяжелых металлов.

Полученные результаты, с учетом дешевизны и доступности сырьевой базы, позволяют обосновано подходить к решению конкретных практических задач, связанных с получением эффективных сорбентов для очистки сточных вод от ионов токсичных металлов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Хенце, М. (2006), *Очистка сточных вод*, Москва, Мир, 480 с.
2. Когановский, М. А. (1983), *Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод*, Киев, 239 с.
3. Картель, Н. Т., Купчик, Л. А., Николайчук, А. А. (2007), Синтез и свойства биосорбентов, полученных на основе целлюлозно-лигнинового растительного сырья – отходов агропромышленного комплекса, *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2007, т. 7, вып. 3, С. 489–498.
4. Шевелева, И. В., Холомейдик, А. Н., Войт, А. В. (2009) Сорбенты на основе рисовой шелухи для удаления ионов Fe(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II) из растворов, *Химия растительного сырья*, 2009, № 4, С. 171–176.
5. Стрелко, В. В., Зажигалов, В. А., Ставицкая, С. С., Бакалинская, О. Н., Бортун, А. И. (2008), *Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах: монография НАН Украины*, Київ, Наукова думка, 303 с.
6. Олонцев, В. Ф. (2005), *Активные угли (получение и применение)*, Пермь, ГУ Пермский центр научно-технической информации, 88 с.
7. Ставицкая, С. С., Картель, Н. Т., Стрелко, В. В. (2008), Влияние степени окисления активных углей на

REFERENCES

1. Henze, M. (2006), *Wastewater Treatment [Ochistka stochnykh vod]*, Moscow, Mir, 480 p.
2. Koganovskiy, M. A. (1983), *Adsorption and ion exchange in the processes of water treatment and wastewater treatment [Adsorbtsiya i ionnyy obmen v protsessakh vodopodgotovki i ochistki stochnykh vod]*, Kiev, 239 p.
3. Cartel, N. T., Kupchik, L. A., Nikolaychuk, A. A. (2007), *Synthesis and properties of biosorbents obtained on the basis of cellulose-lignin plant material - agro-industrial waste [Sintez i svoystva biosorbentov, poluchennykh na osnove tsellyulozno-ligninovogo rastitel'nogo syr'ya – otkhodov agropromyshlennogo kompleksa]*, *Sorption and chromatographic processes*, 2007, vol. 7, vol. 3, P. 489–498.
4. Sheveleva, I. V., Holomeydik, A. N., Vojt, A. V. (2009), *Sorbents based on rice husk to remove Fe (III), Cu (II), Cd (II), Pb (II) ions from solutions [orbenty na osnove risovoy shelukhi dlya udaleniya ionov Fe(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II) iz rastvorov]*, *Chemistry of plant raw materials*, 2009, № 4, p. 171–176.
5. Strelko, V. V. , Zazhigalov, V. A., Stavitskaya, S. S., Bakalinskaya, O. N., Bortun, A. I. (2008), *Selective sorption and catalysis on active coals and inorganic ion exchangers [Selektivnaya sorbtsiya i kataliz na aktivnykh uglyakh i neorganicheskikh ionitakh]: monograph of NAS of Ukraine*, Kyiv, Naukova Dumka, 303 p.

- свойства и селективность сорбции ионов металлов, *Экотехнологии и ресурсосбережение*, 2008, №3, С. 27–35.
8. Далимова, Г. Н., Штырлов, П. Ю., Якубова, М. Р. (1998), Сорбция ионов металлов техническими лигнинами и их производными, *Химия природных соединений*, 1998, № 3, С. 362–363.
 9. Купчик, Л. А., Торгонська, С. А., Николайчук, А. А. (2011), Способ получения и сорбционные свойства лигнифицированной шелухи подсолнечника, *Энерготехнологии и ресурсосбережение*, 2011, № 4, С.58–62.
 10. Быков, Г.Л., Ершов, Б. Г. (2010), Сорбент на основе фосфорилированного линина, *Журнал прикладной химии*, 2010, т. 83, № 2, С. 317–320.
 11. Гравитис, Я. А., Эриньш, П. П., Столдере, И. А., Зелерте, Х. Ю. (1976), Кинетика щелочного гидролиза сложно-эфирных связей в древесине, *Химия древесины*, 1976, № 1, С. 21–28.
 12. ДСТУ 67.060 Шелуха рисовая (ГОСТ 6292-93).
 13. Шарков, В. И., Куйбина, Н. И., Соловьева, Ю. П. (1968), Количественный химический анализ растительного сырья, Москва, *Лесная промышленность*, 60 с.
 6. Olontsev, V. F. (2005), Active coals (receipt and application) [Aktivnyye ugli (polucheniye i primeneniye)], Perm, Perm Center for Scientific and Technical Information, 88 p.
 7. Stavitskaya, S. S., Cartel, N. T. , Strelko, V. V. (2008), Influence of the degree of oxidation of active carbons on the properties and selectivity of sorption of metal ions [liyaniye stepeni okisleniya aktivnykh ugley na svoystva i selektivnost' sorbtsii ionov metal lov], *Ecotechnology and Resource Saving*, 2008, № 3, P. 27–35.
 8. Dalimova, G. N., Shtyrlov, P. Yu., Yakubova, M. R. (1998), Sorption of metal ions by technical lignins and their derivatives [Sorbtsiya ionov metallov tekhnicheskimi ligninami i ikh proizvodnymi], *Chemistry of Natural Compounds*, 1998, № 3, pp. 362–363.
 9. Kupchik, L. A., Torgonska, S. A., Nikolaychuk, A. A. (2011), Method of production and sorption properties of lignified sunflower husks [Sposob polucheniya i sorbtsionnyye svoystva lignifitsirovannoy shelukhi podsolnechnika], *Energy Technology and Resource Saving*, 2011, № 4, P. 58–62.
 10. Bykov, G. L., Ershov, B. G. (2010), Sorbent on the basis of phosphorylated linin [Sorbent na osnove fosforilirovannogo linina], *Journal of Applied Chemistry*, 2010, v. 83, № 2, p. 317–320.
 11. Gravitis, J. A., Erins, P. P., Stolder, I. A., Zehlerte, H. Yu. (1976), Kinetics of alkaline hydrolysis of ester bonds in wood [Kinetika shchelochного gidroliza slozhno-efirnykh svyazey v drevesine], *Timber Chemistry*, 1976, № 1, pp. 21–28.
 12. DSTU 67.060 Rice husk (GOST 6292-93).
 13. Sharkov, V. I., Kuibina, N. I., Solovyov, Yu. P. (1968), Quantitative chemical analysis of plant raw materials, Moscow, Timber Industry, 60 p.

Статья поступила в редакцию 01. 08. 2017 г.