

# УДАЛЕНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

А.Н. Холомейдик, Л.А. Земнухова

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

Современные требования к качеству воды (воды хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения, для рыбохозяйственных нужд, сточные воды) определяют, что содержание ионов марганца не должно превышать 0,05 — 0,1 мг/л (СанПиН 2.1.4.1074-01, ГН 2.1.5.1315-03), так как в сравнительно малых дозах соединения марганца оказывают общетоксическое, мутагенное и эмбриотоксическое действие. Хотя ионы марганца с концентрацией <0,5 мг/л при однократном попадании в организм не оказывают вредного влияния на человека, их наличие в питьевой воде при концентрации 0,1 мг/л нежелательно из-за повышения цветности воды [1]. Эпидемиологическими исследованиями показано, что потребление марганца с питьевой водой в дозах, превышающих ПДК, повышает общий уровень смертности, особенно детей раннего возраста, заболеваемость населения, вызывает осложнения беременности и родов [2].

Учитывая сведения о неблагоприятном политропном действии марганца, поступающего в организм с питьевой водой в сравнительно малых дозах, необходимо проводить демагнетизацию воды. Существует множество способов очистки воды от ионов марганца, к ним относятся такие методы, как аэрация, химическое окисление, фильтрование, ионообменный, биохимический и мембранный способы обработки [2].

Одним из перспективных методов очистки воды является сорбция. Перспективным сырьем для получения сорбентов, удаляющих ионы металлов из водных сред, являются растительные отходы агропромышленного комплекса. К таким материалам относятся солома пшеницы, шелуха гречихи, лузга подсолнечни-

ка, древесные опилки, льняное волокно, стебли и косточки винограда, соевые, горчичные и льняные шроты, рисовые кукурузные и пшеничные отруби, скорлупа орехов. В литературе имеются данные по получению сорбентов из соломы и шелухи риса [3] и извлечению ими ионов таких металлов, как железо, свинец, медь, кадмий, никель, кобальт, селен [4 — 6], однако сведения по очистке ими водных растворов от ионов марганца(II) из растворов отсутствуют.

Целью данной работы явилось изучение поглотительной способности рисовой шелухи и продуктов ее переработки по отношению к ионам марганца в воде.

В качестве сорбентов использовали рисовую шелуху, отобранную в Приморском и Краснодарском краях, с частицами размером не менее 2 мм, которая была предварительно промыта водой и высушена при 105 °С (образец № 1), и продукты ее переработки (образцы 2 — 7) (см. таблицу).

Сорбцию ионов марганца(II) проводили в статических условиях

из водных растворов хлорида марганца при перемешивании в течение 24 ч. Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема раствора. Для получения кинетической кривой в серию пробирок с навесками сорбента по 0,05 г заливали 50 мл раствора с начальной концентрацией марганца 35 мг/л. Время контакта раствора с сорбентом составляло 1 — 24 ч.

Концентрацию ионов марганца в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре АА-770 (Nippon Jarrell Ash, Япония) в пламени ацетилен-воздух.

Сорбционную емкость (количество сорбированного марганца  $a$ , мг/г, рассчитывали по формуле:

$$a = ((C_{исх} - C_{равн})/m \cdot 1000) V, (1)$$

где  $C_{исх}$ ,  $C_{равн}$  — исходная и равновесная концентрация, мг/мл;  $V$  — объем раствора, мл;  $m$  — масса навески сорбента, г.

Важнейшими характеристиками сорбентов являются величина сорбционной емкости и время достижения сорбционного равновесия, которое установлено по кинетической кривой сорбции на образце 5 (рис. 1)

Характеристика сорбентов, полученных из рисовой шелухи

Номер образца	Способ получения	$S_{уд}^*$ , м <sup>2</sup> /г	Содержание, %	
			SiO <sub>2</sub> **	C
1	Исходная (промыта водой и высушена)	170	12,0	81,0
2	Гидролиз: кислотный, 0,1 н HCl (90 °С, 1 ч)	196	15,0	72,0
3	щелочной, 1 н NaOH (90 °С, 1 ч)	200	0,05	83,0
4	Обугливание при 300 °С на воздухе	400	22,9	70,0
5	Двухстадийный обжиг при 300 и 500 °С	300	53,9	39,0
6	Двухстадийный окислительный обжиг при 300 и 600 °С	310	95,0	2,0
7	Кислотный гидролиз и двухстадийный окислительный обжиг (300 и 600 °С)	295	99,9	<0,01

\* $S_{уд}$  — удельная поверхность.

\*\* SiO<sub>2</sub> во всех образцах находится в аморфном состоянии (по данным рентгенофазового анализа).

в системе водный раствор хлорида марганца — сорбент.

Как видно из рис. 1, сорбционное равновесие достигается через 8 — 9 ч после начала сорбции, период полусорбции при этом составляет 2 ч. Полученные данные показывают, что для проведения последующих экспериментов по сорбции достаточно одних суток.

На рис. 2 показаны изотермы сорбции ионов марганца из водных растворов  $MnCl_2$ . Экспериментальные данные были описаны уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра по формуле, как и в [6]:

$$a = (a_{max} K_n C) / (K_n C + 1), \quad (2)$$

где  $a$  — сорбционная емкость, мг/г;  $a_{max}$  — максимальная сорбционная емкость, мг/г;  $K_n$  — константа адсорбции, л/мг;  $C$  — равновесная концентрация, мг/л.

Результаты исследований показывают, что сорбционная способность образцов (см. таблицу) существенно зависит от способа их получения. Содержание диоксида кремния в образцах варьируется в диапазоне 0,01 — 99,9 %, углерода — 0,01 — 83 %,  $S_{уд}$  составляет 8 — 400 м<sup>2</sup>/г.

Максимальная сорбционная емкость рисовой шелухи (образец № 1) по отношению к ионам марганца достигает 5,5 мг/г (см. рис. 2). Минимальной сорбционной емкостью (<2 мг/г) характеризуется остаток рисовой шелухи после кислотного гидролиза (образец № 2). Возможно, это связано с тем, что в процессе обработки кислотой из шелухи риса вымывается до 13 % водорастворимых веществ, в том числе полисахариды и фитиновая кислота, которые могут содержать функциональные группы (например, —ОН, —СООН, —РО<sub>3</sub>), участвующие в процессе сорбции ионов металлов.

Остаток рисовой шелухи (образец № 3), полученный в результате щелочного гидролиза, обладает несколько большей емкостью по сравнению с исходной рисовой шелухой (~6 мг/г). Известно, что при обработке щелочью из рисовой шелухи извлекается до 52 % водорастворимых веществ, а также весь кремнезем [3]. Видимо, это способствует формированию более пористой структуры в твердом растительном остатке, который набухает в водной среде, и поэтому процесс сорбции может идти не только на поверхности, но и в объеме материала. Можно также предположить, что сорбция ионов металлов образцом № 3 осуществляется и за счет комплексообразования, так как при щелочном гидролизе растительного сырья, согласно [1], возрастает количество активных функциональ-

ных групп (—ОН, —О—, —СО, —СООН).

После обугливания рисовой шелухи при 300 °С (образец № 4) образуется сорбент, емкость которого выше емкости образцов №№ 1 и 2 и сравнима с образцом № 3.

Дополнительная термообработка образца № 4 при 500 °С приводит к образованию нового материала (образец № 5), содержащего 53,9 % SiO<sub>2</sub> и 39,0 % С (см. таблицу). Полученный образец представляет собой сорбент, сочетающий свойства активированного углерода и диоксида кремния [7]. Сорбционная емкость данного образца значительно выше образцов №№ 1 — 4 и достигает 14 мг/г.

Увеличение температуры обжига образца № 4 до 600 °С позволяет получить высококремниземистый сорбент (образец № 6), который является наиболее эффективным для удаления марганца(II) из раствора по сравнению со всеми исследуемыми в работе образцами: сорбционная емкость составляет ~ 16 мг/г.

Образец № 7, представляющий собой практически чистый диоксид кремния (см. таблицу), проявляет сорбционную емкость не выше 9 мг/г. Это свидетельствует о том, что получение наиболее эффективного сорбента из рисовой шелухи для извлечения ионов марганца не требует проведения предварительного кислотного гидролиза сырья.

Таким образом, рисовая шелуха и продукты ее переработки, полученные термически или путем гидролиза, сорбируют ионы марганца из водного раствора с концентрацией 5 — 50 мг/г. Максимальная сорбционная емкость зависит от способа получения сорбента и колеблется в интервале ~2 — 16 мг/г. Наиболее

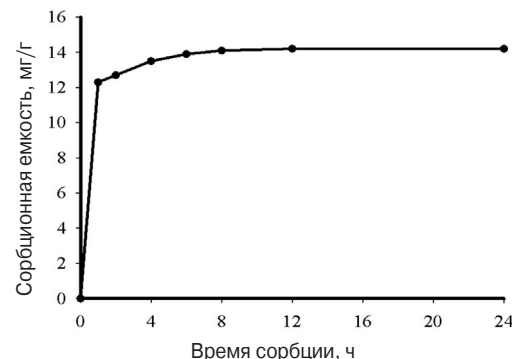


Рис. 1. Кинетика сорбции ионов марганца на образце № 5

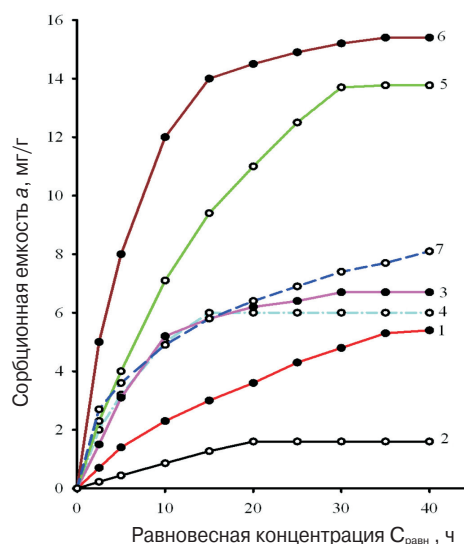


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов марганца сорбентами на основе рисовой шелухи (номер кривой соответствует номеру образца по табл. 1)

эффективными сорбентами ионов марганца являются кремнийсодержащие образцы (54 — 95 % SiO<sub>2</sub>), полученные обжигом шелухи риса без ее предварительной кислотной обработки.

Литература

1. Гончарук В.В., Клименко Н.А., Савчина Л.А., Врубель Т.Л., Козятник И.П. Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды // Химия и технология воды. 2006. Т. 28. № 1.
2. Кузубова Л.И., Морозов С.В. Марганец в питьевой воде: аналитический обзор. Новосибирск.: ГНПБ СО РАН СССР; Новосиб. ин-т орган.химии, 1991.
3. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов риса и гречихи // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. 48. № 3.
4. Marshall W.E., Champagne E.T., Evans W.J. Use of rice milling byproducts (hulls & brain) to remove metal ions from aqueous solution // Journal of environmental science and health. 1993. V. 28. N. 9.
5. Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M. Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. // Colloids and surfaces A: Physiochem. 2008. N. 312.
6. Шевелева И.В., Холomeйдик А.Н., Войт А.В., Моргун Н.П., Земнухова Л.А. Извлечение ионов металлов сорбентами на основе рисовой шелухи. // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. № 10.
7. Хохлаков А.А., Ежелев А.А., Половцев С.В., Керножицкая С.А., Мошковский В.Б. Новые эффективные сорбенты (поглотители) на основе шелухи риса для сбора проливов и очистки вод // Вода и экология. Проблемы и решения. 2007. № 3. ■