

ПРИМЕНЕНИЕ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И ПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ
СПОСОБНОСТИ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ПЕНЬКОВОЙ КОСТРЫ
ПО ОТНОШЕНИЮ К ТЯЖЁЛЫМ МЕТАЛЛАМ

Ю.А. БАРЫКИНА, С.Л. БЕЛОПУХОВ, В.В. ФЕДЯЕВ,
О.А. ЖАРКИХ, И.И. ДМИТРЕВСКАЯ

(РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева)

Проведена оценка сорбционной способности нового сорбента на основе костры конопли технической сорта Сурская по отношению к ионам тяжелых металлов: меди (II), хрома(III) и хрома(VI) с помощью сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что в процессе сорбции меняется морфология поверхности костры – сокращается количество микропор. Использование специальных рентгеновских детекторов позволило провести элементный анализ поверхности исследуемых образцов. По полученным данным видно, что костра конопли технической поглощает из 0,1 М раствора CuSO_4 как катионы меди (II), так и серу в виде сульфат-иона, содержание серы увеличивается более, чем в 10 раз по сравнению с исходной кострой. Исследуемые образцы костры в 3 раза активнее сорбируют из растворов трехвалентный хром (до 20 мас.%), чем шестивалентный (до 7 мас.%).

Ключевые слова: пеньковая костра, сорбция, тяжелые металлы, электронная микроскопия

Введение

К основным экологическим задачам, которые необходимо решать в химических, лакокрасочных производствах, текстильной промышленности относится очистка воздуха рабочей зоны и улавливание вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу в ходе производства. Другая важная проблема, которая требует решения, заключается в очистке технологических сточных вод от органических и неорганических поллютантов.

Так, в текстильной промышленности при переработке натуральных и искусственных волокон на разных стадиях производства: отбеливании, расшлихтовке, отварке, крашении, заключительной отделке – широко используются химические компоненты, а в сточных водах красильно-отделочных цехов присутствует более 50 видов органических и минеральных соединений [4]. Технические сточные воды могут содержать в своем составе различные красящие вещества, загустители, поверхностно-активные вещества, глауберову соль, ионы тяжелых металлов. При производстве 1 т ткани в процессах красильно-отделочного производства образуется 200–350 м³ сточных вод.

Загрязнение сточных вод незакрепленными красителями представляет серьезную экологическую проблему. При крашении тканей фиксация красителя обычно составляет 90%, однако, при набивке тканей с использованием химически активных красителей уровень фиксации снижается до 60%, а иногда и ниже. То есть более 40%

используемого красителя поступает в сточные воды только в процессе промывки набивной ткани. Помимо этого при мытье сит, барабанов и т.п. в сточные воды поступают дополнительные порции красителей [3].

Помимо красителей в текстильной промышленности также применяют различные пропитки, например, на основе сульфата меди и бихромата калия или натрия, способные придавать тканям необходимые физико-механические и физико-химические свойства. В состав красителей и пропиток входят ионы тяжелых металлов. Так для повышения водоупорных свойств технических тканей применяют пропитку, содержащую сульфат меди в концентрации 42–46 г/дм³, и бихромат калия или натрия – с концентрацией 18 г/дм³ [1].

Высокое содержание d-металлов придает техническим сточным водам текстильных производств опасные свойства. Соединения меди (II), хрома(III) и хрома (VI) оказывают на организм человека общетоксическое, аллергенное, канцерогенное и мутагенное действия. Причем большая часть ионов хрома, входящих в состав реагентов пропитки, находятся в шестивалентном состоянии, которое наиболее токсично для объектов окружающей среды. Ионы тяжелых металлов не поддаются биодеструкции, а изменяют форму. Попадая в сточные воды соединения этих металлов, отравляют микрофлору, снижая эффективность действия активного ила в процессе биологической очистки сточных вод [2].

Существует большое количество методов очистки сточных вод – механические, физико-химические, биологические. В последнее время все большее внимание уделяется сорбционным методам как наиболее удовлетворяющим решению проблемы очистки. Сорбенты должны удовлетворять следующим требованиям: быть нетоксичными, доступными, легко собираться и утилизироваться. Способность к биодеградации является преимуществом при использовании сорбционных материалов.

Для извлечения ионов меди и хрома из сточных вод предлагается использовать новые целлюлозосодержащие сорбенты на основе отходов растениеводческого комплекса, таких как костра льна и костра конопли. Эти материалы имеют возобновляемую сырьевую базу, сравнительно невысокую стоимость, доступны для получения, легко утилизируются и имеют высокие сорбционные характеристики по отношению ко многим загрязнителям [5].

Объекты и методы исследования

В данной работе исследовали поглотительную способность меди (II), хрома (III) и хрома (VI) костры конопли технической сорта Сурская, предоставленной ООО «Мордовские пенькозаводы». Для исследования сорбционных свойств применяли 0,1М модельные растворы сульфата меди, нитрата хрома и бихромата калия.

В плоскодонные колбы помещали навеску костры и приливали к ней модельные растворы. Колбы плотно закрывали крышками и тщательно перемешивали в течение 10 мин. Затем раствор отфильтровывали, а костру высушивали.

Содержание тяжелых металлов, поглощенных кострой, определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа. При использовании специальных детекторов сканирующая электронная микроскопия позволяет проводить не только качественный, но и рентгеноспектральный микроанализ электронным зондом для определения элементного состава.

Результаты и обсуждение

Рентгеноспектральный анализ с электронным зондом представляет собой химический анализ небольшой площади поверхности образца костры, в которой рентгеновское излучение возбуждается сфокусированным пучком электронов. Перед

проведением сорбции были сделаны снимки микроструктуры костры конопли технической сорта Сурская (рис. 1а).

Карта распределения элементов (рис. 1б) показывает, что костра конопли до контакта с модельными растворами содержит Al, Ca, K, Cl, Si, Fe, O и C и практически не содержит Cu и Cr.

Электронно-зондовый анализ позволяет обнаружить присутствие в образцах большинства химических элементов периодической системы. Погрешность определения составляет $\pm 1\%$, а предел обнаружения достигает 0,005% по массовой доле. Энергодисперсионный спектр пеньковой костры (рис. 1в) содержит линии, которые характеризуют присутствие данного элемента в пробе.

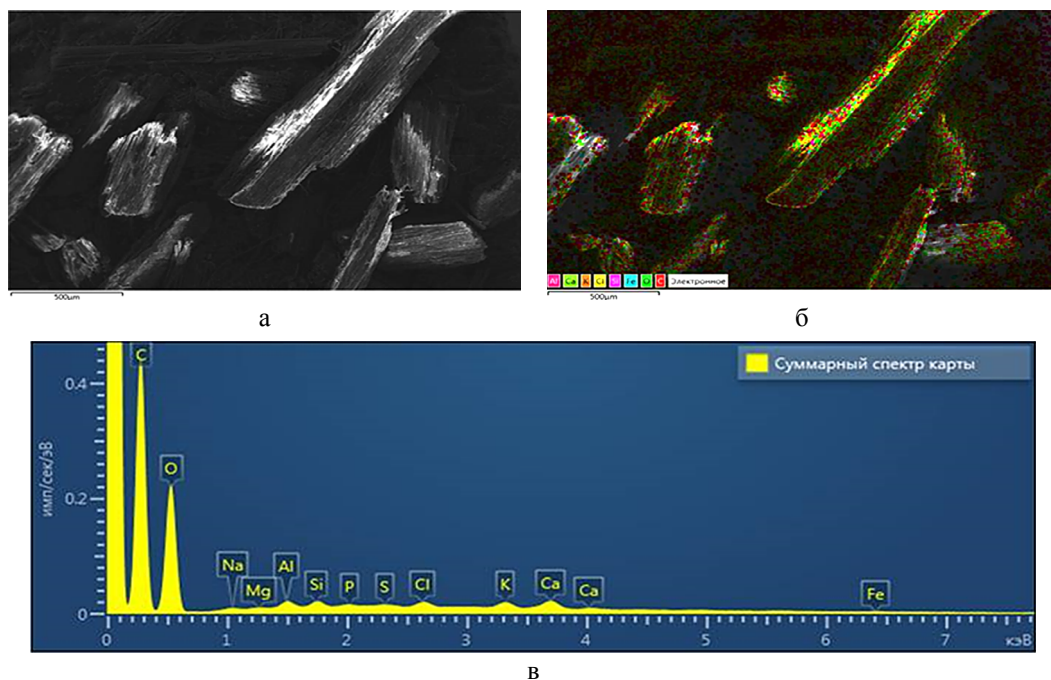


Рис. 1. Микроструктура (а), многослойная карта распределения химических элементов (б), и энергодисперсионный спектр (в) костры конопли технической сорта Сурская

После сорбции кострой ионов тяжелых металлов также были сделаны снимки микроструктуры поверхности костры конопли технической, карты распределения химических элементов и рентгеноспектральный анализ.

Сорбция ионов меди (II) кострой проводилась из модельного раствора медного купороса с 0,1М концентрацией по CuSO_4 . Затем поверхность и химический состав пеньковой костры изучалась с помощью электронного микроскопа (рис. 2).

По снимкам видно, что пористость поверхности костры после сорбции двухвалентной меди снижается (рис. 2а). Карта распределения химических элементов (рис. 2б) показывает, что в составе костры конопли технической регистрируется наличие меди. Помимо этого в исследуемом образце увеличивается содержание серы, которая также поглощается из модельного раствора.

Также была проведена оценка накопление ионов трехвалентного хрома.

После сорбции ионов Cr^{3+} из раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ кострой конопли сорта Сурская пористость поверхности костры снижается (рис. 3а). На многослойной карте распределения химических элементов видно, что костра содержит Ca, Si, Zn, Cu, Cr, K (рис. 3б).

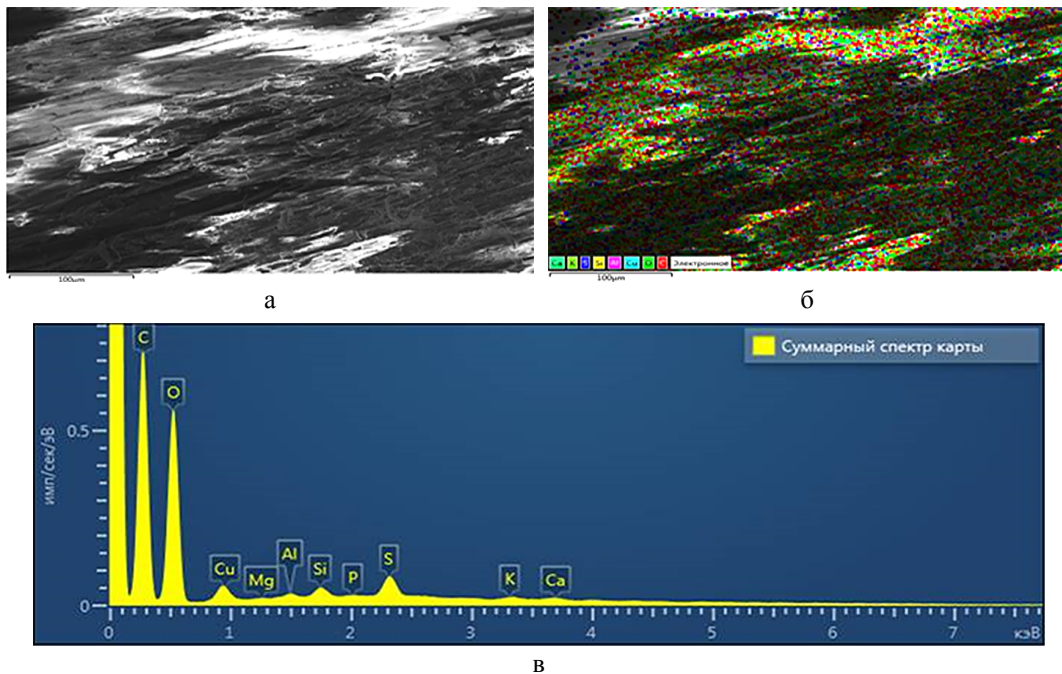


Рис. 2. Микроструктура (а), многослойная карта распределения химических элементов (б) и энергодисперсионный спектр (в) костры конопли технической сорта Сурская после сорбции меди (II)

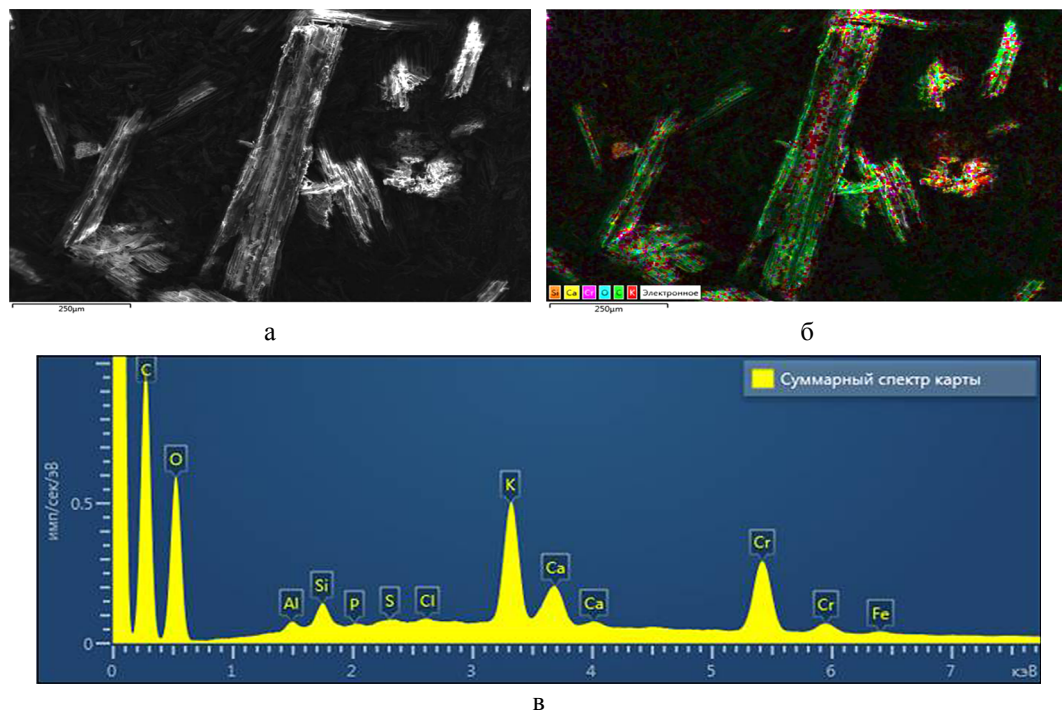


Рис. 3. Микроструктура (а), многослойная карта распределения химических веществ (б) и энергодисперсионный спектр (в) костры конопли сорта Сурская после сорбции ионов хрома (III)

Шестивалентный хром извлекался кострой конопли из модельного раствора бихромата калия. В результате также были сделаны снимки поверхности костры после сорбции (рис 4). На карте распределения химических элементов хорошо видно наличие в составе костры следующих элементов: Si, Ca, Cr, O, S, K. (рис. 4б)

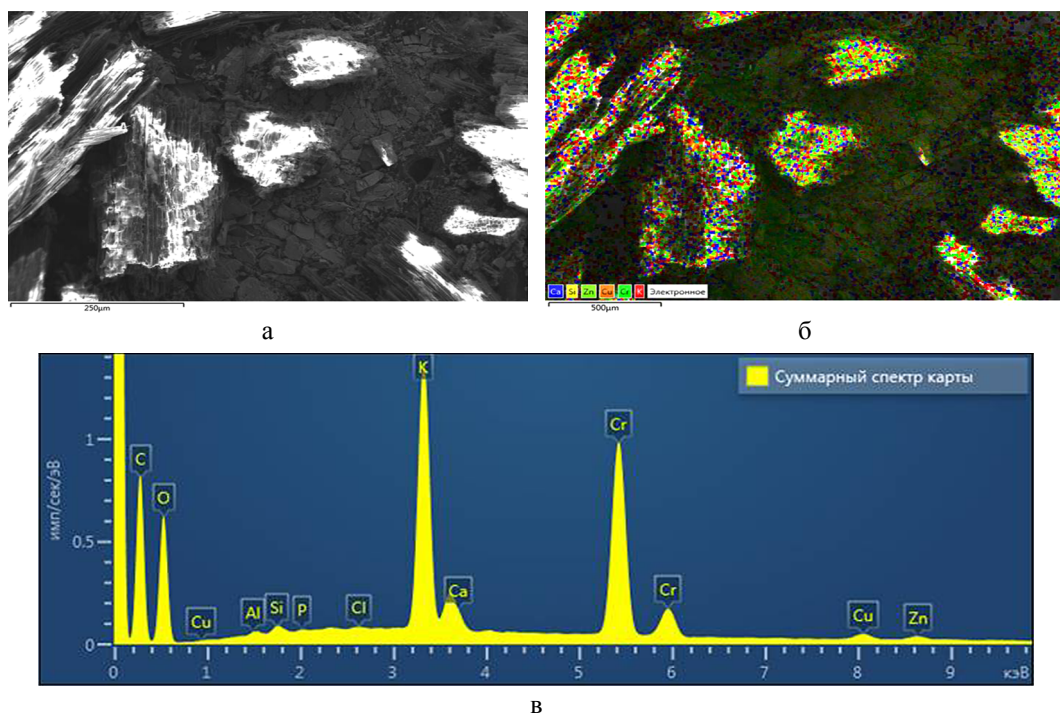


Рис. 4. Микроструктура (а), многослойная карта распределения химических элементов (б) и энергодисперсионный спектр (в) костры конопли технической сорта Сурская после сорбции ионов хрома (VI)

Методом электронной микроскопии со специальными детекторами можно определить количественное содержание элементов в исследуемых образцах костры (табл. 1).

Таким образом, пеньковая костра способна поглощать ионы меди (II), хрома (III) и хрома (VI) из водных растворов. Причем при контакте костры с раствором сульфата меди происходит поглощение как меди (II), так и серы. Как видно из полученных данных, в исходной костре серы содержалось в 13 раз меньше, чем после контакта с сульфатом меди.

Костра конопли технической в 3 раза активнее поглощает трехвалентный хром из раствора нитрата хрома, чем шестивалентный из раствора бихромата калия.

Выводы

Метод сканирующей электронной микроскопии можно применять как для определения морфологии образца поверхности до и после процесса сорбции, так и при использовании специальных детекторов проводить элементный анализ исследуемых образцов. Метод электронной микроскопии применим для определения сорбционной способности костры по отношению к ионам тяжелых металлов.

Элементный анализ поверхности костры технической конопля сорта Сурская

Элемент	Содержание в мас.%			
	Костра конопля	Костра конопля + CuSO ₄	Костра конопля + Cr(NO ₃) ₃	Костра конопля + K ₂ Cr ₂ O ₇
C	55,1±1,0	50,1±1,0	34,6±0,8	47,2±1,2
O	41,4±0,9	44,5±0,9	30,1±0,5	38,1±1,0
Ca	1,0±0,01	0,2±0,01	0,7±0,01	1,6±0,1
K	0,7±0,01	0,2±0,01	11,8±0,2	4,9±0,1
Cl	0,4±0,01	-	0,1±0,01	0,1±0,01
Al	0,4±0,01	0,2±0,1	0,1±0,01	0,3±0,01
Si	0,4±0,01	-	0,2±0,01	0,6±0,01
Fe	0,3±0,01	-	-	0,4±0,1
P	0,1±0,01	0,1±0,01	0,1±0,01	0,1±0,01
S	0,1±0,01	1,3±0,01	-	0,1±0,01
Mg	0,1±0,01	0,1±0,01	-	-
Cu	-	2,9±0,13	1,4±0,1	-
Cr	-	-	19,8±0,3	6,6±0,2

Библиографический список

1. Белопухов С.Л. Технология очистки сточных вод текстильных производств для снижения поступления токсикантов в природные воды / С.Л. Белопухов М.А., Яшин В.И. Слюсарев Е.Э. Нефедьева И.Г. Шайхиев // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 5. – С. 199–204.

2. Коробко Л.В. Разработка технологий очистки сточных вод отделочного производства хлопчатобумажной отрасли промышленности от ионов тяжелых металлов: (кандидат технических наук). – Москва, 2000. – 16 с.

3. Текстильная промышленность: история и меры по охране здоровья и безопасности/ L.J. Warshaw. [Электронный ресурс] //http:// base.safework.ru (дата обращения 15.06.2019).

4. Хасанишина Э.М. Очистка природных и сточных вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов отходами льнопереработки: (кандидат технических наук). – Казань, 2012. – 160 с.

5. Шайхиев И.Г. Эколого-технологические основы модификации и применения отходов переработки шерсти и льна:(доктор технических наук). – Казань, 2011. – 24 с.

APPLYING ELECTRONIC MICROSCOPY TO DETERMINE THE MICROSTRUCTURE AND ABSORPTION CAPACITY OF A BUN-BASED SORBENT IN RELATION TO HEAVY METALS

YU.A. BARYKINA, S.L. BELOPUKHOV, V.V. FEDYAYEV,
O.A. ZHARKIH, I.I. DMITREVSAYA

(Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy)

The authors have made an assessment of the absorption capacity of a new sorbent based on the bun of the technical “Surskaya” hemp variety in relation to heavy metal ions: copper (II), chromium (III) and chromium (VI), using scanning electronic microscopy. It has been established that in the process of absorption, the bun surface morphology changes, namely, the number of micropores decreases. The use of special detectors has allowed to perform an elemental analysis of the surface of the studied samples. According to the data obtained, it can be seen that hemp bun absorbs both copper cations (II) and sulfur in a sulphate ion form from 0.1 M of CuSO₄ solution. The content of sulphur has increased 13 times as compared with the original bun. The studied samples of the hemp bun are 3 times more actively sorbing trivalent chlorine (19.8 wt.%) from solutions than hexavalent chlorine (6.6 wt.%).

Key words: sorption, heavy metals, electron microscopy.

References

1. *Belopukhov S.L.* Tekhnologiya ochistki stochnykh vod tekstil'nykh proizvodstv dlya snizheniya postupleniya toksikantov v prirodnyye vody [Technology of textile production wastewater treatment to reduce the flow of toxicants into natural water] / S.L. Belopukhov M.A, Yashin V.I. Slyusarev Ye.E. Nefed'yeva I.G. Shaykhiyev // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta. 2015; vol.18; no.5:199–204. (In Rus.)
2. *Korobko L.V.* Razrabotka tekhnologiy ochistki stochnykh vod ot delochnogo proizvodstva khlopchatobumazhnoy otrasli promyshlennosti ot ionov tyazhelykh metallov [Development of wastewater treatment techniques from heavy metal ions for the finishing works of the cotton industry]: (Self-review of PhD (Eng) thesis). – Moskva, 2000: 16. (In Rus.)
3. *Tekstil'naya promyshlennost': istoriya i mery po okhrane zdorov'ya i bezopasnosti* [Textile industry: history and measures for health and safety protection] / L.J. Warshaw. [Electronic resource] // <http://base.safework.ru> (Access date 15.06.2019). (In Rus.)
4. *Khasanshina E.M.* Ochistka prirodnnykh i stochnykh vod ot nefteproduktov i ionov tyazhelykh metallov otkhodami l'noy pererabotki [Purification of natural and waste waters from oil products and heavy metal ions with flax processing waste]: (PhD (Eng) thesis). – Kazan', 2012: 160. (In Rus.)
5. *Shaykhiyev I.G.* Ekologo-tekhnologicheskiye osnovy modifikatsii i primeneniya otkhodov pererabotki shersti i l'na [Ecological and technological bases of modification and application of wool and flax waste processing]: (Self-review of DSc (Eng) thesis). – Kazan', 2011: 24. (In Rus.)

Белопухов Сергей Леонидович – доктор сельскохозяйственных наук, кандидат химических наук, профессор кафедры химии ФГБОУ ВО РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева; 127550, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49; e-mail: Sbelopuhov@rgau-msha.ru.

Барыкина Юлия Александровна – аспирантка кафедры химии; ФГБОУ ВО РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева 127550, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49.

Федяев Валерий Викторович – аспирант кафедры химии; ФГБОУ ВО РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева; 127550, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49.

Жарких Ольга Андреевна – аспирантка кафедры химии; ФГБОУ ВО РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева; 127550, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49.

Дмитревская Инна Ивановна – кандидат сельскохозяйственных наук, заведующая кафедрой химии; ФГБОУ ВО РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева; 127550, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49; e-mail: himiya@rgau-msha.ru.

Sergey L. Belopukhov – DSc (Ag), PhD (Chem), Professor, the Department of Chemistry, Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy; 127550, Moscow, Timiryazevskaya Str., 49; e-mail: Sbelopuhov@rgau-msha.ru.

Yuliya A. Barykina – postgraduate student, the Department of Chemistry; Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy, 127550, Moscow, Timiryazevskaya Str., 49.

Valeriy V. Fedyayev – postgraduate student, the Department of Chemistry; Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy, 127550, Moscow, Timiryazevskaya Str., 49.

Olga A. Zharkikh – postgraduate student, the Department of Chemistry; Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy, 127550, Moscow, Timiryazevskaya Str., 49.

Inna I. Dmitrevskaya – PhD (Ag), Head of the Department of Chemistry; Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy, 127550, Moscow, Timiryazevskaya Str., 49.; e-mail: himiya@rgau-msha.ru.