

СОХРАНЕНИЕ БИОРАЗНООБРАЗИЯ КАМЧАТКИ И ПРИЛЕГАЮЩИХ МОРЕЙ

Материалы V научной конференции.
Петропавловск-Камчатский, 22-24 ноября 2004 г.

ГИСТО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ЛАМИНАРИИ *Hysto-chemical studies on the processes of sorbtion of non-ferrous metals by the laminaria-based sorbent*

Т.П.Белова*, О.Н.Селиванова**, О.А.Яковишина*

*Научно-исследовательский геотехнологический центр (НИГТЦ) ДВО РАН,
Петропавловск-Камчатский

**Камчатский филиал Тихоокеанского института географии (КФ ТИГ) ДВО РАН,
Петропавловск-Камчатский

В связи с начинающимися разработками золоторудных и кобальт-медно-никелевых месторождений на Камчатке резко возрастает угроза потери биоразнообразия нерестовых водоемов. Для того чтобы уменьшить риск их загрязнения отходами горнорудного производства предлагается внедрение дополнительных очистительных фильтров, содержащих сорбенты на основе высушенной бурой водоросли *Laminaria bongardiana*. Авторы провели исследования по эффективности этих сорбентов, проследив химические и гистологические изменения тканей водоросли в процессах сорбции цветных металлов. Ламинария Бонгарда является массовым видом водорослей на Камчатке, ее добыча и обработка не представляет технологической сложности, а с учетом возможности использования материала из штормовых выбросов, изготовление сорбентов представляется экономически целесообразным.

Несколько лет назад одним из авторов изучались прижизненные способности некоторых бурых водорослей из Авачинской губы к адсорбции токсикантов (тяжелых металлов) (Селиванова, 1998; Христофорова и др., 2001). Было показано, что наиболее активным в этом отношении видом является *Agarum clathratum*, поглощающие способности *L. bongardiana* оказались ниже, зато ее продуктивность и способности к конкуренции заметно выше, поэтому она была признана наиболее подходящим объектом для санитарной марикультуры. Суть предлагаемого процесса состояла в специальном выращивании и регулярном удалении и последующем уничтожении водорослей, аккумулировавших токсичные вещества из морского водоема, что могло бы сыграть роль дополнительного фактора очистки воды и сохранения биоты наряду с техническими и другими биологическими методами очистки (Селиванова, 2003; 2001). Однако этот способ очистки пригоден только для морских вод, так как в силу своих биологических особенностей *L. bongardiana* не может произрастать в пресных водоемах. Для очистки сточных вод предприятий ранее была показана перспективность использования сорбентов на основе алюмосиликатного сырья Камчатки (Белова, 2001; Белова и др., 2002) и сорбентов органического происхождения на основе местного сырья (Белова, Яковишина, 2003). Помимо очистки сточных вод этот метод эффективен и для извлечения цветных металлов из природных вод. Полученные результаты

дают основание полагать, что сорбенты на основе бурых водорослей обладают большей сорбционной емкостью по сравнению с минеральными сорбентами, но уступают последним по фильтрационным характеристикам. В данной работе предлагается использование высушенных тканей *L. bongardiana*, в исходном, модифицированном и комбинированном видах для очистки промышленных сточных вод горнорудного производства.

Материалы и методики. Объектами исследования были сорбенты на основе ламинарии и цеолитов Ягоднинского месторождения Камчатской области. Модификацию проводили 0,01 н раствором соляной кислоты. Эксперименты по исследованию процессов сорбции вели в статических (для меди Т : Ж = 1 : 200, для никеля Т : Ж = 1 : 40) и динамических условиях (скорость фильтрации 1 мл/мин). Десорбция с одновременной регенерацией осуществлялась в динамических условиях 0,01 н раствором соляной кислоты. Содержание катионов меди в растворе определяли спектрофотометрически, измеряя оптическую плотность комплексного соединения диэтилдитиокарбомата меди желто-коричневого цвета в слабощелочной среде ($\lambda = 430$ нм). Содержание ионов никеля определяли также спектрофотометрическим методом анализа, основанном на взаимодействии ионов никеля с диметилглиоксимом.

Ткани водорослей, используемых в сорбентах, изучались в световом микроскопе «Олимпус» в проходящем свете на предметном стекле в капле пресной воды.

Результаты и обсуждение. Результаты экспериментальных исследований представлены на графиках (рис.1–4). Анализ полученных данных показывает, что замещение катионов, входящих в состав сорбента на катионы цветных металлов в статических условиях проходит быстро в первый час сорбции. На этом этапе идет обмен поверхностных катионов по кинетическим законам. В течение второго часа конкурируют два процесса обмена: кинетический и диффузионный, причем преобладает кинетический, далее наблюдается преобладание диффузионного процесса с постепенным выходом на насыщение. В течение суток с начала эксперимента содержание катионов в сорбенте достигает максимального эффекта, а концентрация ионов никеля (рис. 1) и меди (рис. 2 и 3) в растворе резко уменьшается. Сорбционная емкость по никелю составляет 0,01 мг-экв./г сорбента, по меди – 0,44 мг-экв./г при сорбции из раствора с концентрацией 0,096 мг/мл и 0,05 мг-экв./г при сорбции из раствора с концентрацией 0,010 мг/мл.

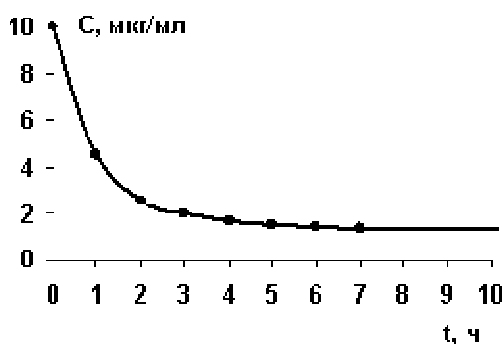


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов никеля во время сорбции в статических условиях сорбентом на основе ламинарии

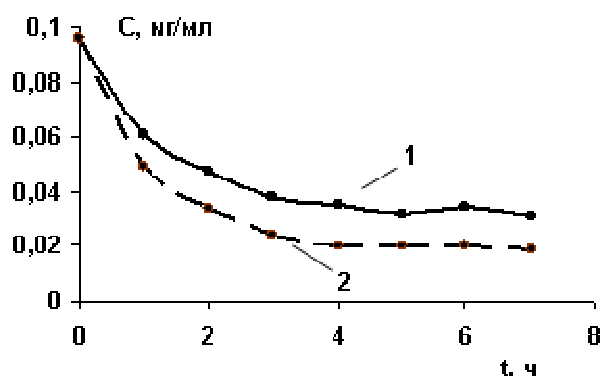


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов меди в растворе во время сорбции на модифицированном (1) и исходном (2) сорбентах

Подчеркнем, что в проведенных статических экспериментах сорбционная емкость не была достигнута. Для достижения максимальной обменной ёмкости был проведен ряд экспериментальных исследований по сорбции ионов меди в динамических условиях. Среднестатистические данные приведены на рис. 4. Первые следы ионов меди в вышедшем из колонок растворе появляются после пропускания в среднем около 480 колоночных объемов рабочего раствора, что говорит об активном протекании процесса сорбции.

При сорбции ионов меди сорбентом на основе ламинарии величина обменной ёмкости составила: 56,65 мг/г; или 1,77 мг-экв./г сорбента, но протекание процесса затруднялось нарушениями гидродинамического режима. При сорбции ионов меди комбинированным сорбентом, приготовленным на основе модифицированной крупки ламинарии и цеолита величина обменной ёмкости составила: 12,79 мг/г; или 0,40 мг-экв./г сорбента, но при этом фильтрация проходила ровно, что более технологично.

В результате десорбции нам удалось сконцентрировать раствор в 29 раз на комбинированном и 45 раз на ламинариевом сорбенте. Из полученных концентратов ценный компонент может быть извлечен любым известным способом.

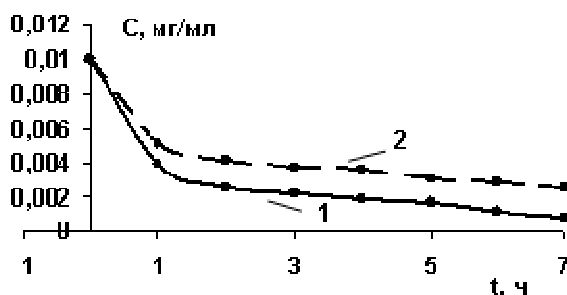


Рис. 3. Зависимость концентрации ионов меди в растворе во время сорбции на модифицированном (1) и исходном (2) сорбентах

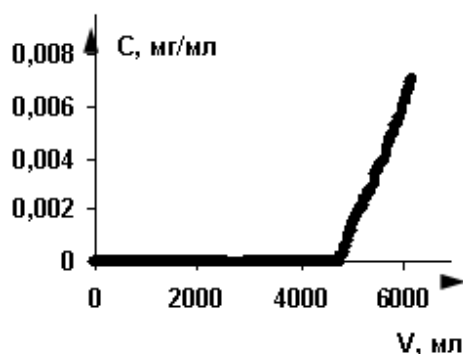


Рис. 4. Изотерма сорбции ионов меди сорбентом, приготовленным на основе ламинарии

Параллельно с химическими исследованиями проводилось гистологическое изучение водорослей. При исследовании ламинариевой крупки под микроскопом обнаружено, что высушивание и измельчение не разрушают структуру ткани водорослей, фрагменты имеют типичное для ламинарии строение с хорошо выраженной корой, подкоровым слоем и сердцевинкой, сохраняются даже частично неповрежденные сорусы спорангиев. Последующая обработка кислотой разрушает тканевую структуру сердцевинки, под микроскопом видны лишь ее отдельные фрагменты, при этом кора остается интактной. После сорбции ткани сильно изменяются внешне и приобретают вид как бы спекшихся кусочков мелкого шлака. Под микроскопом видны лишь фрагменты коровой ткани. Последующая десорбция принципиально не изменяет гистологические параметры, хотя внешне ткани выглядят иначе. Проведенное гистологическое исследование свидетельствует о большой устойчивости кортикального слоя слоевища ламинарии, который не разрушается даже при экстремальных методах химической обработки.

Выводы и рекомендации. Исследованные сорбенты обладают хорошей сорбционной емкостью и могут быть использованы для извлечения меди и никеля из растворов. В промышленности рекомендуется использовать комбинированный сорбент для улучшения фильтрационных характеристик. Результатом извлечения металлов явится улучшение экологической обстановки и увеличение рентабельности производства за счет возвращения металла в производство.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Белова Т.П. 2001. Сорбция модифицированными высококремнистыми алюмосиликатами // Сб. тр. КГТУ. Вып.12. Петропавловск-Камчатский: Изд-во КамчатГТУ. С.25-32.

Белова Т.П., Латкин А.С., Яковишина О.А., Кутузова Н.В. 2002. Комплексные сорбенты на основе минерального сырья // Тр. межд. совещ. «Экологические проблемы и новые технологии комплексной переработки минерального сырья». Чита. Изд-во ЧитГТУ. Ч.1. С.89-93.

Белова Т.П., Яковишина О.А. 2003. Перспективы использования сорбентов органического происхождения для решения экологических проблем // Матер. науч.-техн.

конф. «Экологические и социально-экономические проблемы Камчатки». Петропавловск-Камчатский: Изд-во КамчатГТУ. С.5-11.

Селиванова О.Н. 1998. Поглощение токсических элементов некоторыми бурыми водорослями из загрязненных участков Авачинской губы // Сб. науч. статей по экологии и охране окружающей среды Авачинской бухты. Петропавловск-Камчатский–Токио: Изд. Госкомкамчатэкологии. С.39-45.

Селиванова О.Н. 2001. Конкуренция среди водорослей, теоретические и прикладные аспекты // Сохранение биоразнообразия Камчатки и прилегающих морей: Матер. II науч. конф. Петропавловск-Камчатский: Камшат. С.141-143.

Селиванова О.Н. 2003. Конкуренция среди водорослей и проблема выбора видов, перспективных для санитарной марикультуры // Тр. Камчатского института экологии и природопользования ДВО РАН. Петропавловск-Камчатский: Камчатский печатный двор. Вып. IV. С.152-171.

Христофорова Н.К., Малиновская Т.М., Селиванова О.Н. 2001. Оценка химико-экологического состояния Авачинской губы по содержанию тяжелых металлов в фукусовых водорослях // Сохранение биоразнообразия Камчатки и прилегающих морей: Матер. II науч. конф. Петропавловск-Камчатский: Камшат. С.191-193.