

УДК

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА И ПОВЫШЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОДОВОЛЬСТВЕННЫХ ТОВАРОВ И ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

© 2004 г. В.Д. Копылова

Московский университет потребительской кооперации

Представлены результаты использования ионообменных материалов для кондиционирования воды, удаления ионов тяжелых металлов и радионуклидов из биологических жидкостей и пищевых продуктов, приготовленных на их основе, а так же из сточных вод различных производств, для снижения концентрации токсичных компонентов из газовых выбросов, синтеза микроудобрений пролонгированного действия на основе отработанных зернистых ионитов.

ВВЕДЕНИЕ

За последнее десятилетие экологическая обстановка в РФ значительно изменилась в худшую сторону. Авария на Чернобыльской атомной электростанции, несбалансированная экономика, отсутствие полноценного регулярного контроля за чистотой окружающей природной среды, злоупотребление химическими веществами при выращивании сельскохозяйственной продукции и многие другие факторы привели к значительному ухудшению экологического состояния окружающей природной среды, особенно в городах и районах, непосредственно к ним прилегающих.

Население промышленно-развитых регионов постоянно подвергается воздействию комплекса факторов антропогенного и техногенного загрязнения окружающей среды. Это воздействие – одна из основных причин ухудшения состояния здоровья людей. Ведущими являются загрязнения атмосферного воздуха и поверхностной воды. Большая часть содержащихся в воздухе загрязняющих веществ оседает на почву, поверхностные воды, снежный покров значительных территорий, откуда затем поглощается вместе с влагой растениями. Растительные ткани способны накапливать и сохранять многие химические элементы, в том числе тяжелые металлы и радионуклиды, отрицательно влияющие на здоровье людей. Ещё в конце 80-х годов прошлого столетия было установлено, что из общего количества химических веществ, ежегодно проникающих из окружающей среды в организм человека, 80 и более процентов поступает с пищей и водой. Поэтому вопрос повышения качества и безопасности воды хозяйственно-питьевого назначения и продукции из сельскохозяйственного сырья является весьма актуальным. К экологическим проблемам современности относятся не только загрязнение воды и почвы, но и воздуха токсичными газами.

В настоящей работе сделана попытка показать решение некоторых экологических проблем с использованием ионообменных материалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Кондиционирование воды и водных растворов

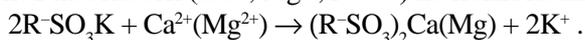
В РФ проблема обеспечения населения доброкачественной питьевой водой остается нерешенной, а в ряде регионов приобретает кризисный характер. Так, на совещании по безопасности продовольственных товаров 17 мая 2002 г. полномочный представитель правительства по продовольствию сообщил, что число отравлений некачественной питьевой водой в РФ составляет более 200 тыс. в год. Причин несколько: состояние источников водоснабжения, состояние централизованных систем подготовки воды, санитарно-техническое состояние водопроводных сетей, уровень лабораторного контроля за качеством воды на всех этапах ее подготовки и подачи населению и на производство пищевой продукции, в состав которой входит вода.

Для хозяйственно-питьевых целей используется как вода открытых водоемов, так и подземных источников. Санитарно-гигиеническое состояние подземных источников, как правило, значительно лучше открытых водоемов. В развитых странах для хозяйственно-питьевых целей более 80% используется вода из подземных источников; в РФ для тех же целей используется всего около 30% воды из подземных источников. Как следствие сказанного, для улучшения качества пищевой продукции, основой которой является вода (безалкогольные и алкогольные напитки, пиво и другая продукция), необходимо преимущественно использовать воду подземных источников и усилить контроль за её качеством. В тех случаях, когда вода по степени минерализации (она должна быть ≤ 1 г/дм³), жесткости (≤ 7 мг-экв/дм³), ионам тяжелых ме-

таллов и радионуклидам не соответствует ГОСТу, для ее кондиционирования целесообразно использовать ионообменную технологию водоподготовки [1, 2]. Этим методом можно получать воду, ионный состав которой является оптимальным для производства высококачественной продукции. Так, для производства пива степень минерализации воды должна быть не более 0,5 г/дм³, а жесткость ≤ 3 мг-экв/дм³.

Для снижения степени минерализации воды её фильтруют последовательно через катионитный фильтр в Н⁺-форме и анионитный в ОН⁻-форме. Этим методом можно получить полностью деионизированную воду. Для получения воды заданной степени минерализации полностью деионизированную воду смешивают с исходной водой в определенных соотношениях [2].

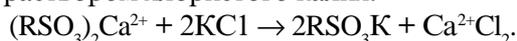
Для снижения жесткости воды используется сильнокислотный катионит в солевой форме. Солевая форма катионита позволяет получить воду требуемого катионного состава, а анионита – требуемого анионного состава. Для получения воды требуемого ионного состава для производства безалкогольных напитков нами разработана малоотходная технология кондиционирования воды [3]. Сущность метода состоит в фильтрации исходной воды через катионитный фильтр, заполненный сульфокатионитом КУ-2-8чс в К⁺-форме (катионит допущен санитарными службами для пищевой промышленности). При контакте воды с катионитом происходит обмен ионов жесткости (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe^{2+,3+}) на ионы калия:



В процессе ионного обмена удаляются все ионы жесткости, а также ионы тяжелых металлов и радионуклиды, и вода обогащается дефицитными в рационе человека ионами калия (K⁺). Таким образом, при этом не только удаляются соли жесткости и возрастает уровень безопасности воды, но и увеличивается ее биологическая ценность (ионы калия предотвращают развитие атеросклероза и связанного с ним инсульта и инфаркта, смертность от которых занимает первое место в мире). А так как полное отсутствие солей жесткости негативно сказывается на вкусе безалкогольных напитков (оптимальной является жесткость равная 3 мг-экв/дм³) к ионированной воде добавляется рассчитанный объем исходной воды. Использование ионообменного метода кондиционирования воды приводит к улучшению качества безалкогольных напитков, повышению их биологической ценности, повышению уровня безопасности за счет удаления из воды ионов тяжелых металлов и радионуклидов. При этом возрастает стойкость напитков более чем в 2 раза, а их стоимость за счет экономии дефицитной и дорогостоящей лимонной кислоты уменьшается. В ре-

зультате экономии лимонной кислоты затраты, связанные с внедрением ионообменной технологии водоподготовки и ее эксплуатации на предприятиях потребительской кооперации, окупаются в течение двух лет. Это было показано на примере Торопецкого промкомбината Тверского облпотребсоюза, где данная технология была внедрена в конце 80-х годов прошлого столетия [3, 4].

Недостатком ионообменной технологии водоподготовки является необходимость регенерации ионитных фильтров. В разработанной нами технологии регенерация ионитных фильтров проводится 10 % раствором хлористого калия:



Для уменьшения в регенерационных растворах солей жесткости (допустимое количество солей жесткости в сточных водах < 20 мг-экв/л) растворы обрабатываются карбонатом натрия (содой). Образующийся при этом осадок карбоната кальция может быть использован в качестве побелки (в обиходе карбонат кальция и называется побелкой). Предложенная технология была защищена авторским свидетельством [4].

Катионит КУ-2-8чс в Na⁺-форме был использован при обработке коровьего молока с целью приближения его по ионному составу к женскому молоку. Этот метод кондиционирования коровьего молока был использован еще в начале 80-х годов прошлого века, которое получило название “ионитного” молока и после добавления в него витаминов и других, полезных для грудных детей веществ было рекомендовано научно-исследовательским институтом питания в качестве альтернативы материнского молока [5].

Источником и носителем большого числа потенциально опасных для здоровья человека химических веществ могут быть плоды и овощи, которые аккумулируют их из почвенных растворов в процессе роста и развития. Свежие плоды и овощи, и продукты их переработки являются ценными продуктами питания. Их пищевая ценность обуславливается содержанием в них биологически-активных веществ – минеральных элементов, витамина С, β-каротина, клетчатки, пектиновых веществ, усваиваемых углеводов и кислот. Потребительские свойства плодовоовощной продукции определяются не только их пищевой ценностью, но и безопасностью. Критериями безопасности пищевой продукции является содержание в ней токсичных элементов, микотоксинов, радионуклидов, нитратов и пестицидов, в концентрациях ниже ПДК.

Наиболее распространенными и популярными среди потребителей являются продукты переработки плодов и овощей – натуральные соки и напитки

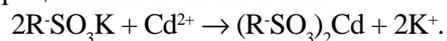
из них. В консервной промышленности производство соков занимает значительное место и в настоящее время потребляет более 30 % перерабатываемого сырья. В плодах, ягодах и овощах основная часть питательных веществ находится в растворенном состоянии и входит в состав клеточного сока. Экологически чистые натуральные соки содержат только полезные для человека вещества, т.к. в процессе их производства отделяются несъедобные части плода (семечки, семена, кожа и т.д.). Биологическая ценность соков не только в том, что они сами являются ценными продуктами питания, они способствуют лучшей усвояемости жиров, белков, углеводов, которые содержатся в других пищевых продуктах. Как следствие, плодово-овощные соки обладают высокими диетическими свойствами и могут применяться как для профилактики, так и для лечения многих заболеваний.

Ухудшение экологического состояния окружающей природной среды приводит к накоплению в плодах, овощах и другой сельскохозяйственной продукции ионов тяжелых металлов и радионуклидов. Снижение концентрации этих веществ в продуктах переработки сельскохозяйственного сырья до уровня, безопасного для здоровья человека, является весьма актуальной задачей. Гарантированную безопасность натуральных плодово-овощных соков и напитков из них можно обеспечить очисткой их в процессе производства использованием в качестве фильтрующих сред ионообменных материалов как природных (цеолитов), так и искусственных и синтетических (катионитов). При этом возможна сорбция из соков не только токсичных ионов, но и полезных веществ. Так, применение в качестве фильтрующих материалов цеолитов Хатынецкого месторождения оказалось неэффективным, поскольку наряду с поглощением токсичных ионов (28 – 56 %) цеолиты сорбируют ценные вещества соков: аскорбиновую кислоту до 83,5 %, глюкозу – 18-20 %, фруктозу – 21-26 %, органические кислоты – 7-10 %.

Для удаления токсичных ионов, радионуклидов наиболее целесообразным является использование синтетических катионитов в динамическом режиме.

При проведении процесса сорбции в статических условиях эффективность удаления из соков токсичных ионов и радионуклидов уменьшается в 1,5 – 2 раза. Из исследованных катионитов сорбционная емкость по ионам токсичных металлов и радионуклидов снижается в ряду КУ-2-8чс > КБ-2 > КФ-1 [7]. Наибольшей поглощательной способностью обладает сульфокатионит КУ-2-8чс. При фильтрации морковного сока через ионитный фильтр, заполненный катионитом КУ-2-8чс, содержание ионов кадмия уменьшается на 69-75 %, ртути на 62-67 %, цинка на 61-63 %, свинца на 41-77 %, меди – на 11-46 % (табл. 1).

Все формы катионитов (H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+}), поглощая токсичные ионы, обогащают соки соответствующими ионами. С позиций биологической ценности сока наиболее целесообразным является применение K^+ – формы катионита, которая обогащает соки дефицитными ионами калия.



На величину извлечения радионуклидов из соков оказывает влияние вид сока и ионная форма смолы. Степень извлечения радионуклидов из соков катионитом КУ-2-8чс составляет 65 %, а токсичных ионов – 87 %. Остальные катиониты извлекают из соков токсичные ионы и радионуклиды в меньшей степени. В отличие от цеолитов, синтетические катиониты не поглощают из соков ценные пищевые вещества. Исключение представляет катионит КФ-1, который снижает пищевую ценность исследуемых соков.

Учитывая сказанное, а также сложность природных объектов (натуральных плодово-ягодных соков), для решения вопроса, связанного с целесообразностью применения сорбционной технологии, в каждом конкретном случае следует определить приоритет: либо пищевая ценность, либо токсичность сока. Если следует снизить токсичность (повысить уровень безопасности), то после контакта с ионообменником можно повысить пищевую ценность сока путем внесения соответствующих добавок [8].

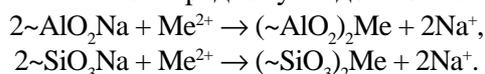
Для природных водоемов чрезвычайно опасным является сброс в них сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов. Применение ионообменной технологии с использованием синтетических ионитов

Таблица 1

Удаление ионов тяжелых металлов (в %) из плодово-ягодных соков катионитом КУ-2 в солевой форме (K^+)

Сок	Метод сорбции	% удаления ионов					
		Cd^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Hg^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}
Морковный	Статический	35	39	34	36	14	8
	Динамический	75	41	61	62	17	11
Яблочный (осветленный)	Статический	57	53	57	46	25	9
	Динамический	69	77	63	67	44	47

для удаления ионов тяжелых металлов и радионуклидов из сточных вод во многих случаях является нецелесообразным из-за их высокой стоимости. Более целесообразным для этой цели является использование природных цеолитов. Природные цеолиты являются гидроалюмосиликатами, включающие полости и каналы заняты катионами и молекулами воды. Основной структурной единицей наиболее распространенных цеолитов типа А, Х и У является скелет из тетраэдрических групп (кубооктаэдры). Ионнообменные свойства цеолитов обусловлены наличием алюминатных и силикатных групп, способных вступать в реакции ионного обмена с ионами тяжелых металлов и радионуклидов по схемам:



Сорбционная способность цеолитовых фильтров по ионам токсичных металлов (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Sn^{2+}) определялась в динамических условиях. Установлено, что сорбционная емкость цеолитов по ионам токсичных металлов зависит от месторождения цеолита, его предподготовки, толщины сорбционного слоя, концентрации указанных ионов в растворе. Так, при фильтрации растворов солей указанных ионов (их концентрация составляла 1 %) через 1 см слой цеолита Хотынецкого месторождения их концентрация снизилась на 28–56% (табл. 2)

2. Защита воздуха от загрязнителей газовых выбросов

Побочными продуктами ряда производств, а также автомобильного транспорта являются газовые выбросы, многие компоненты которых оказывают негативное влияние на здоровье населения, состояние природных комплексов, зданий и сооружений, а так же вызывающих образование кислотных дождей, озоновых дыр, “парниковый” эффект и др.

Снижение концентрации загрязнителей атмосферы может быть достигнуто путем пропускания газовых выбросов через слой ионообменного материала. Эффективность удаления токсичных компонентов и газовых выбросов в значительной степени зависит от физической формы ионообменника (гранулы, волокно, мембрана), а так же химической формы (протонированная, депротонированная, закомплексованная).

Преимущество волокнистых материалов перед гранульными заключается в высокой скорости сорбции, более эффективной регенерации и значитель-

но меньшим сопротивлением фильтрующего слоя газовыми потоками [10]. Последнее преимущество особенно заметно при использовании волокнистых материалов в качестве защитного слоя в респираторах, поскольку снижается сопротивление дыханию при равной длительности защитного действия. Ткани из хемсорбционных волокон используются для изготовления спецодежды и для укрытия аппаратов, в которых проходят процессы, связанные с выделением газов и испарением элестролитов. Ионная форма ионообменного материала во многих случаях является определяющей для удаления конкретных загрязнителей. Так, протонированная форма слабокислотных катионитов эффективна для сорбции оснований Льюиса (аммиака, аминов, пиридина и его производных и др.). Например, сорбция аминов слабокислотными зернистыми (типа КБ) или волокнистыми (ВИОН КН) происходит по схеме:



(образуется координационная связь положительно поляризованного в карбоксильной группе водорода с азотом оснований Льюиса с образованием катиона NH_3R^+ и его последующая сорбция за счет электростатического взаимодействия с отрицательно заряженной карбоксильной группой катионита ($\sim\text{COO}^-$)). Сорбционная емкость депротонированной формы катионитов по основаниям Льюиса соответствует $\approx 80\%$ от ионообменной емкости.

Депротонированные формы низкоосновных анионитов (гранульных – АН-1; ЭДЭ-10п; АН-2ф и др., волокнистых – АН-1, 3, 4) является эффективными сорбентами кислот Льюиса (паров фенола и его производных и др.). Кислые газы (SO_2 , оксиды азота и др.) поглощаются из газовых выбросов на фильтрах из нетканного полотна волокна ВИОН [11].

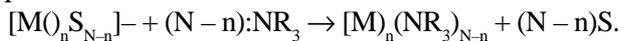
Закомплексованные формы ионообменных материалов (ионитные комплексы) имеют несколько реакционных центров, по которым могут проходить реакции, не свойственные исходным сорбентам [12, 13]. Это позволяет рассматривать ионитные комплексы как новый вид полимеров и могут быть использованы в решении практически важных задач, где исходные иониты малоэффективны или не применимы вовсе. Так, ионитные комплексы из-за координационной ненасыщенности ионов металла – комплексообразователя (М) лигандными группами ионита ($\overline{\text{RL}}$) могут сорбировать основания Льюиса (напри-

Таблица 2

Уменьшение концентрации (%) токсичных ионов в растворе при фильтрации через 1 см слой цеолита Хотынецкого месторождения

Токсичные ионы	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Sn^{2+}
% удаления	56	51	46	48	28	45

мер, производные аммиака, аминов, пиридина (R_3N) и др.), проводя очистку газовых выбросов от этих чрезвычайно токсичных компонентов:



Эффективность сорбции оснований Льюиса из газовых выбросов пропорциональна содержанию ионов металла (M) в ионите и числу незанятых полимерным лигандом вакансий металла–комплексобразователя ($N-n$).

Подобно низкомолекулярным комплексам ионитные комплексы обладают каталитической активностью в различных процессах, что позволяет использовать их для превращения токсичных веществ газовых выбросов в значительно менее токсичные или вовсе не токсичные соединения [14]. В отличие от гомогенных комплексных катализаторов ионитные комплексы как катализаторы технологичны, и возможность в широких пределах регулировать состав координационного центра выгодно отличает их от гетерогенных катализаторов, поскольку можно направленно изменять их каталитическую активность.

Установлено, что ионитные комплексные катализаторы эффективны в реакциях окисления таких загрязнителей газовых выбросов, как сероводород, меркаптаны и другие тиольные соединения [14, 15]. Несомненно, ионитные комплексные катализаторы в будущем найдут широкое применение для очистки газовых выбросов от токсичных соединений вследствие их технологичности и возможности регулирования состава каталитических центров и их распределения на поверхности и в объеме ионообменных материалов.

3. Улучшение плодородия почвы

Увеличение численности населения на Земле и научно–технический прогресс повсеместно приводит к потере почвы и снижению её плодородия. Это связано с интенсивным земледелием, нарушением агротехнических приемов, обильным орошением. Интенсивное землепользование и вынос урожая приводит к нарушению структуры почвы и снижению необходимых растениям биогенов, особенно микробиогенов. Плодородие почвы может быть увеличено использованием медленно действующих удобрений на ионитной основе.

Применение ионитов для решения любой технологической задачи связано с необходимостью многократного проведения процессов сорбции и десорбции. В большинстве случаев эти процессы проводятся в динамическом режиме и, как следствие, происходит уменьшение диаметра гранул ионита и, в конечном итоге, его превращение в пыль. Пылевидная фракция ионитов (обычно является отходом ионообменной технологии) может быть использо-

вана для обогащения почвы микроэлементами. Так, перевод пылевидной фракции катионита КФ-1 в смешанную марганцовую (Mn^{2+}), кобальтовую (Co^{2+}) и медную (Cu^{2+}) формы и последующее её использование в качестве микроудобрений пролонгированного действия привело к увеличению урожайности цитрусовых (мандаринов и лимонов) на опытных плантациях Грузии (район г. Кутаиси).

Получение микроудобрений пролонгированного действия на ионитной основе проводилось путем контакта раствора соли микробиогенов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}) или их смесей ($Cu^{2+}-Co^{2+}$, $Zn^{2+}-Fe^{3+}-Mn^{2+}$, $Cu^{2+}-Zn^{2+}-Co^{2+}-Mn^{2+}$, $Zn^{2+}-Mn^{2+}-Cu^{2+}$, $Cu^{2+}-Zn^{2+}$ и др.) с депротонированной формой пылевых фракций низкоосновных анионитов (АН-2ф, ЭДЭ-10п, АН-31) или Na–формой катионов КУ-2, КУ-1, КФ-1, КБ-4, СГ-1 и др.). После установления равновесия металлосодержащие иониты промывались водой, высушивались и использовались в качестве медленно действующих микроудобрений. Во всех случаях отмечалось увеличение урожайности, улучшение качества продукции, а у виноградников снижалась степень поражения хлорозом. По сравнению с солями тех же микроэлементов эффективность ионитных микроудобрений была значительно выше в последующие годы после внесения [16].

Проведенные испытания являются первой попыткой использовать отработанные иониты для увеличения урожайности сельскохозяйственной продукции и решения проблемы утилизации отработанных зернистых ионообменных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ионообменные методы очистки веществ (под ред. *Чикина Г.А., Мяжого О.Н.*). – Воронеж: ВГУ, 1984.
2. Каталог “Иониты”. – Черкассы: НИИ пластмасс, 1980.
3. *Валова В.Д., Мочалова Л.А., Портных Н.В.* Экспресс–информ. Серия “Пиво–безалкогольная промышленность”. – М.: ЦБТИ, 1986, №6.
4. *Валова В.Д., Мочалова Л.А., Портных Н.В.* и др. Авт. свидетельство №3826368/28-13(132171) от 30.10.84 г.
5. *Ольшианова К.М.* Сб. “Сорбция и хроматография”. – М.: Наука, 1979.
6. *Иванова Т.Н., Карамарина В.А.* Сборник научных статей Московского университета потребительской кооперации. – М., 1996.
7. *Карамарина В.А., Валова В.Д., Давыдов К.К.* Материалы 1-й Всероссийской научной конференции “Проблемы экологической медицины”. – Орел: ОГУ, 1998.

8. *Карамарина В.А.* Разработка и оценка качества соков и напитков повышенной пищевой ценности. Авт. канд. дис. – М.: МУПК, 2000.
9. *Копылова В.Д., Гефтер Е.Л., Меквабишвили Т.В.* Физико-химические свойства и применение фосфорсодержащих ионитов. – Воронеж: ВГУ, 1992
10. *Зверев М.П.* Хемсорбционные волокна. – М.: Химия, 1981, 191 с.
11. *Вулих А.И.* и др. – Цветная металлургия. 1979, №7, с. 48-52; Аловяйников и др. – Промышленная и санитарная очистка газов, 1978, №4, с.7.
12. *Копылова В.Д.* Solvent Extraction and Ion Exchange – 1998, v. 16, №1, p. 267-343.
13. *Копылова В.Д.* Теория и практика сорбционных процессов. Сборник. – Воронеж: ВГУ, 1986, №18, с.3-7.
14. *Копылова В.Д., Астанина А.Н.* Ионитные комплексы в катализе. – М.: Химия, 1987, 191 с.
15. *Копылова В.Д., Астанина А.Н., Фрумкина Е.Л.* Труды VI региональной конференции “Проблемы химии и технологии”. – Воронеж: ВГУ, т.3, с.223-225.
16. *Меквабишвили Т.В., Лукьянова Н.Л., Киладзе А.М.* Микроэлементные удобрения. Создание перспективных типов удобрений пролонгированного действия. – М., НИИТЭХИМ, 1993, 45 с.