

ЭКОЛОГИЯ

Степанова С. В., канд. техн. наук, доц.,
Шайхиев И. Г., д-р техн. наук, доц.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

Свергузова С.В., д-р техн. наук, проф.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ОЧИСТКА МОДЕЛЬНЫХ СТОКОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, ШЕЛУХОЙ ПШЕНИЦЫ

sivkan@yandex.ru

В работе рассмотрена возможность очистки модельных растворов, содержащих ионы Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} плодовыми оболочками зерен пшеницы (ПОЗП). Исследована зависимость сорбционной емкости образцов ПОЗП от концентрации ионов тяжелых металлов в растворе для исходного сорбционного материала и модифицированного. Найдено, что минимальная сорбционная емкость ПОЗП и её сернокислых модификатов располагается в следующей зависимости: $\text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Обработка ПОЗП слабыми растворами серной кислоты способствует увеличению максимальной сорбционной емкости.

Ключевые слова: шелуха пшеницы, ионы тяжелых металлов, очистка, модификация.

Введение. В последнее время одним из перспективных направлений развития являются исследования, затрагивающие различные отрасли: сельское хозяйство, промышленность и охрана окружающей среды. Получает широкое развитие такая наука как биоэкономика, базирующаяся на различных свойствах растений.

Ежегодно в мире образуется до 170 млрд. т растительной биомассы, которая не используется полностью [1]. Рассматривая объемы образования зерновых отходов в России, то, например, в среднем в год образуется отходов переработки пшеницы – 4 млн. т/год, ячменя – 0,6 млн. т/год, овса – 0,12 млн. т/год [2]. В основном, отходы от переработки зерновых культур используются в качестве источника для получения биотоплива [1] или же захораниваются. В настоящее время в мире весьма интенсивно развивается направление использования отходов промышленных предприятий [3-7], а также переработки сельскохозяйственного сырья растительного и животного происхождения в качестве реагентов для удаления поллютантов из сточных и природных вод [8-10].

Методология. В данной работе исследована возможность доочистки в модельных водах ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}) плодовыми оболочками зерен пшеницы (ПОЗП), образующимися на ОАО «Набережночелнинский элеватор» Республики Татарстан.

Первоначально строились изотермы сорбции ионов Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} исследуемым реагентом и определялась максимальная сорбционная емкость по названным поллютантам. Для этого в плоскодонные колбы емкостью 250 мл наливалось по 100 мл растворов, содержащих

ионы тяжелых металлов, в концентрациях от 0,3 до 60 ммоль/дм³ и помещались навески исследуемого сорбционного материала (СМ) массой по 1 г. Колбы с находящимися в них навесками СМ и соответствующими растворами плотно закрывались пробками и энергично встряхивались в течение 3 часов. Затем СМ удалялся фильтрацией, а в фильтраатах определялись остаточные концентрации исследуемых ионов тяжелых металлов согласно стандартным методикам.

Также проводились эксперименты по исследованию удаления из модельных растворов с концентрацией 100 мг/дм³ ионов названных тяжелых металлов в статических условиях. Для проведения экспериментов в плоскодонные колбы емкостью 250 мл помещались навески исследуемого СМ по 0,1 г. Навески вносились исходя из содержания СМ в дозировке 1 г/дм³. В колбы наливалось по 100 мл модельных растворов, содержащих ионы тяжелых металлов в вышеуказанной концентрации. Сосуды с находящимися в них навесками СМ и модельными растворами плотно закрывались пробками и перемешивались в течение 5 часов. Через определенные промежутки времени из проб удалялись фильтрацией образцы СМ и в фильтраатах определялись остаточные концентрации ионов металлов.

Следует отметить, что по вышеназванным методикам исследовались не только ПОЗП в чистом виде, но и их модификаты, полученные в результате обработки 1 и 3 %-ными растворами серной кислоты в течение 15 минут (ПОЗП+СК) [5].

Основная часть. Изотермы сорбции рассматриваемых ионов тяжелых металлов исследу-

двумя отходами сельхозпереработки и его серно-кислотными модификатами приведены на рис.

1а и 1б соответственно.

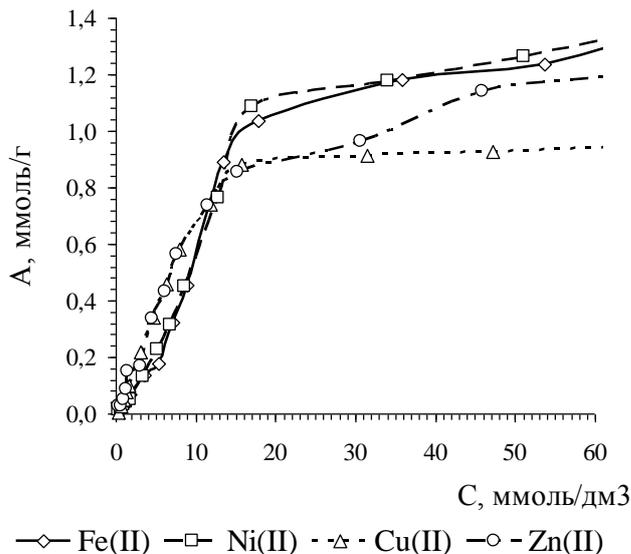
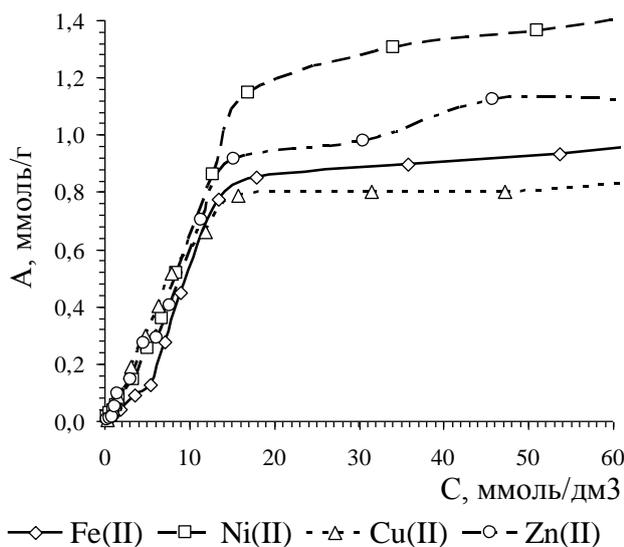


Рис. 1. Зависимость сорбционной ёмкости (А) образцов ПОЗП от концентрации (С) ионов тяжелых металлов в растворе: а) исходный СМ, б) ПОЗП+СК

Как следует из приведенных изотерм сорбции, последние имеют Г-образный вид: при концентрации ионов тяжелых металлов в растворах до 15 ммоль/дм³ кривые поглощения имеют линейный вид. При дальнейшем увеличении концентрации загрязнителей в растворах значения сорбционной емкости повышаются незначительно, постепенно выходя на плато. Проведенными расчетами найдено, что выпуклые участки изотерм сорбции относятся к первому и четвертому типу (Лэнгмюровская адсорбция) и указывают на наличие в образцах СМ микропор (изотермы I типа) и макропор

(изотермы IV типа – при поглощении ионов цинка).

Проведенными исследованиями найдено, что максимальная сорбционная емкость ПОЗП и ее серно-кислотных модификатов располагается в следующей зависимости: Ni²⁺ > Zn²⁺ > Fe^{общ} > Cu²⁺ (табл. 1). Следует отметить, что обработка ПОЗП слабыми растворами серной кислоты способствует увеличению максимальной сорбционной емкости по ионам Zn²⁺ - на 5,7 %, по ионам Fe^{общ} - на 40,9 % и по ионам Cu²⁺ - на 13,2 %. По ионам Ni²⁺ наблюдается снижение названного показателя на 3 %.

Таблица 1

Сорбционная ёмкость образцов ШП по отношению к ионам металлов

| Загрязнитель | Сорбционная емкость, мг/г | |
|------------------|---------------------------|---|
| | ПОЗП | ПОЗП+СК |
| Cu ²⁺ | 53,00 | 60,00 (3 % p-p H ₂ SO ₄) |
| Fe ²⁺ | 55,10 | 77,50 (1 % p-p H ₂ SO ₄) |
| Zn ²⁺ | 73,55 | 77,73 (3 % p-p H ₂ SO ₄) |
| Ni ²⁺ | 84,50 | 80,20 (1 % p-p H ₂ SO ₄) |

Таким образом, очевидно, что обработка слабыми растворами серной кислоты исследуемого СМ благоприятно сказывается на сорбционных характеристиках реагента. Подтверждением служат данные по степени извлечения ионов тяжелых металлов из модельных растворов в статических условиях (таблица 2.). Следует отметить, что в данном случае, при низких концентрациях ионов тяжелых металлов (100 мг/дм³), эффективность удаления последних располагается в несколько иной зависимости: Ni²⁺ > Fe^{общ} > Cu²⁺ > Zn²⁺. Вычислено, что при воздействии 1 и 3 %-ных растворов H₂SO₄ степень извлечения ионов железа возрастает на 12

%, остальных ионов металлов – несколько более 1 %.

Таблица 2

Степень извлечения ионов металлов в статических условиях

| Загрязнитель | Время, мин | Степень извлечения, % | |
|------------------|------------|-----------------------|---------|
| | | ПОЗП | ПОЗП+СК |
| Cu ²⁺ | 300 | 39,00 | 41,00 |
| Fe ²⁺ | 180 | 49,10 | 59,10 |
| Zn ²⁺ | 300 | 15,32 | 16,01 |
| Ni ²⁺ | 180 | 68,00 | 70,00 |

По всей видимости, данное обстоятельство связано с изменением химической структуры биополимеров, входящих в состав исследуемого реагента и поверхности оболочек пшеничных зерен. Возможно предположить, что в результате взаимодействия с серной кислотой происхо-

дит этерификация целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина и других в составе ПОЗП, что подтверждается изменениями картины ИК-спектров исходного сорбционного материала (рис. 2а) и после взаимодействия с раствором H_2SO_4 (рис 2б).

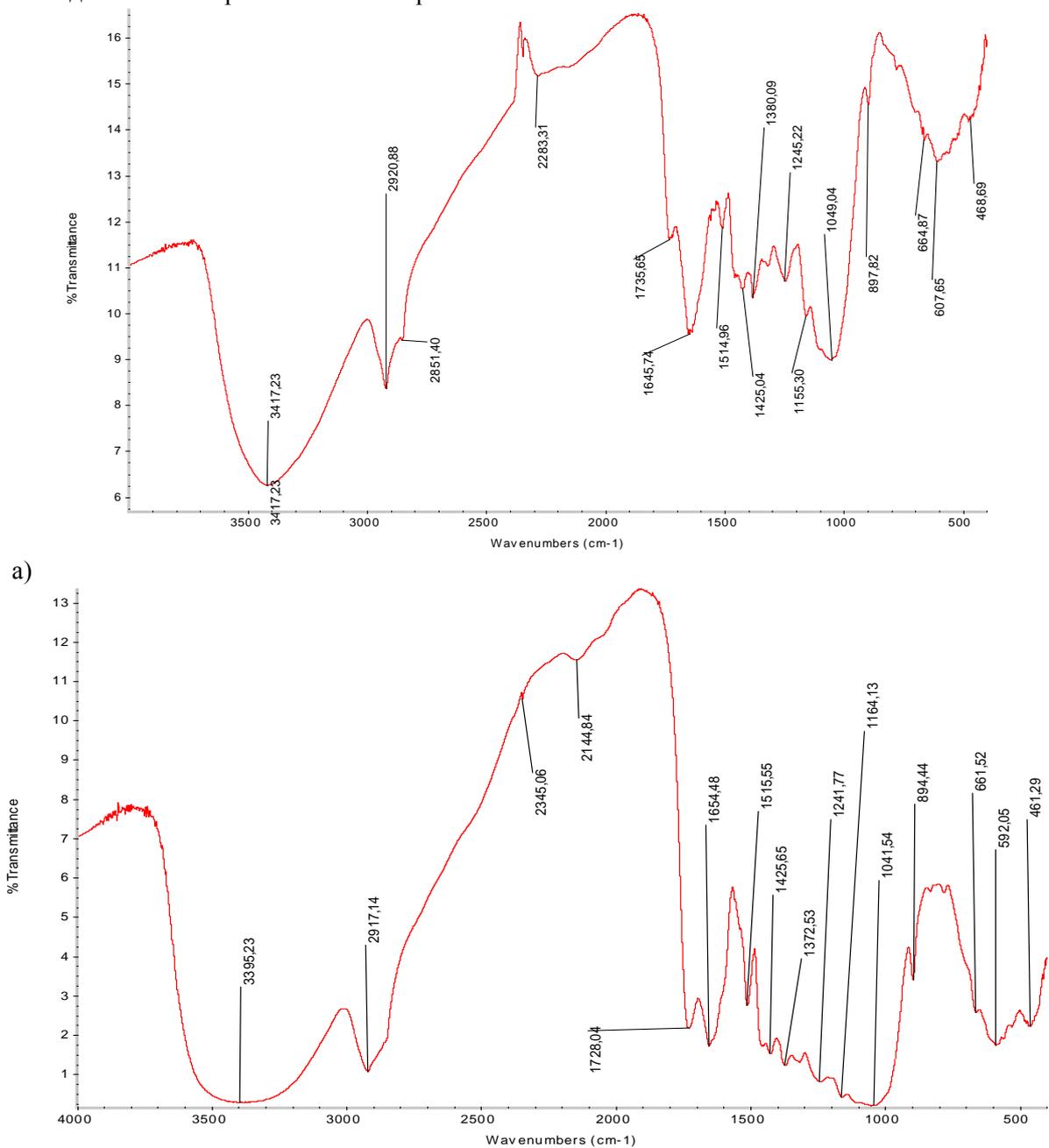
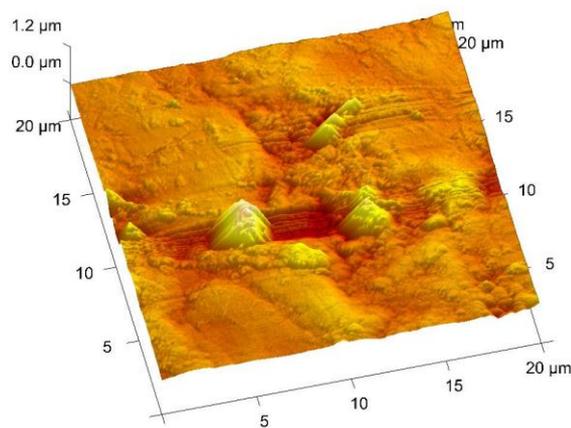


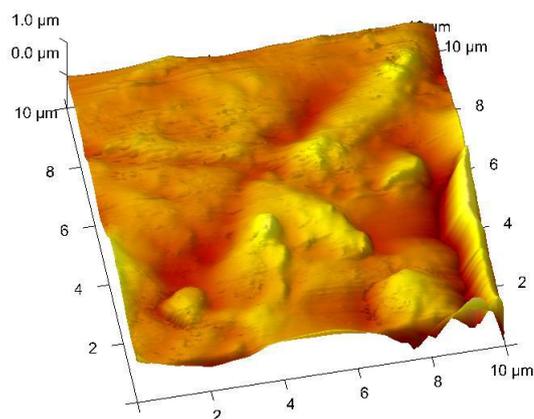
Рис. 2. ИК-спектры: а) ПОЗП; б) ПОЗП+СК

Возможно, что при воздействии разбавленных растворов минеральных кислот целлюлоза в ШП переходит в гидроцеллюлозу, представляющую собой хрупкое вещество – смесь неизменной клетчатки и продуктов её деструкции и гидролиза. Данное обстоятельство способствует изменению рельефа поверхности и увеличению, соответственно, сорбционной емкости по исследуемым поллютантам (рис. 3).

Таким образом, полученные экспериментальными данными показано, что обработка ПОЗП разбавленными растворами серной кислоты приводит к увеличению сорбционной ёмкости исследуемого сорбционного материала по отношению к ионам тяжелых металлов за счет изменения химической структуры биополимеров и поверхности реагента.



а)



б)

Рис. 3. Микрофотографии поверхности: а) ПОЗП; б) ПОЗП+СК

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Chopplet M., Thomas D. Vers des vegetales. Emergens d'une nouvelle bioeconomie // Futuribles. P., 2004. № 295. P. 5-18.

2. Харина М. В. Предобработка и ферментативный гидролиз лигноцеллюлозосодержащих отходов сельского хозяйства: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Казань, 2013. 20 с.

3. Макарова Ю. А. Изучение физико-химических свойств адсорбционных материалов, полученных из отходов производства // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. № 5 (44), Ч. 2. С. 237-242

4. Пат. № 2351548 РФ. Способ извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов / Т. Е. Никифорова, В. А. Козлов, О. И. Одинцова, М. Н. Кротова. – Оpubл. 10.04.2009.

5. Степанова С. В., Шайхиев И. Г. Отходы переработки зерновых культур в качестве сорбционных материалов ионов цинка // Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 17, т. 3. С. 166-169.

6. Григорьян М.Г., Свергузова С.В. Очистка железо- и цинкосодержащих вод шлаком // Экология и промышленность России. 2010. сентябрь. С. 45-47

7. Свергузова С.В., Малахатка Ю.Н., Шамшуров А.В. Извлечение ионов цинка из растворов пыли производства строительных материалов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2012. № 3. С. 175-177.

8. Свергузова С.В., Малахатка Ю.Н., Тарасова Г.И. О возможности использования пыли производства строительных материалов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2012. № 4. С. 1669-172.

9. Свергузова С.В., Ельников Д.А., Свергузова Ж.А. О возможности использования отхода сахарной промышленности для очистки сточных вод // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2011. № 3. С. 128-133.

10. Сапронова Ж.А., Свергузова С.В. Использование растительных материалов для очистки модельных растворов от ионов Ni^{2+} // Экологические проблемы горнопромышленных регионов: материалы докладов и выступлений участников Междунар. молодежной конф. (Казань, 11–12 сентября 2012 г.), Казань: КНИТУ, 2012. С. 116–117.