

Р.Р. Фазлиахметова, Э.Ф. Магизова, С.В. Степанова

(Казанский национальный исследовательский технологический университет
e-mail: ssvkan@yandex.ru)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА МОДЕЛЬНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА КОМПЛЕКСНЫМ РЕАГЕНТОМ ИЗ ШЕЛУХИ ЯЧМЕНЯ

Исследована возможность использования водных растворов, полученных при щелочной варке шелухи ячменя, для физико-химической очистки модельных стоков от ионов железа (II) концентрацией 100 мг/дм³ в дозировке 0,1-0,25 см³/дм³. Показано, что щелочные водные растворы проявляют свойства комплексного реагента-флокулянта.

Ключевые слова: шелуха ячменя, реагент-флокулянт, ионы железа (II), физико-химическая очистка модельных вод.

R.R. Fazliakhmetova, E.F. Magizova, S.V. Stepanova

PHYSICO-CHEMICAL TREATMENT MODEL WATERS FROM IRON IONS COMPLEX WITH A REAGENT OBTAINED FROM THE HUSK OF THE BARLEY

Investigated the possibility of using aqueous solutions obtained by alkaline cooking husk of barley, for physico-chemical treatment of model wastewater from ions of iron (II) concentration of 100 mg/dm³ at a dosage of 0,1-0,25 cm³/dm³. It is shown that alkaline aqueous solutions exhibit the properties of a complex reagent-flocculant.

Key words: barley husk, reagent-flocculant, ions of iron (II), physico-chemical treatment model water.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 5 сентября 2014 г.

Снижение техногенной нагрузки на окружающую природную среду является одной из актуальных задач систем техносферной безопасности. Человечество, стремясь к улучшению своего существования путём создания комфортных условий, наносит существенный вред биосфере. Но в тоже время и пытается минимизировать результаты своего воздействия путём вовлечения промежуточных и конечных продуктов в оборот, организацией рецикла энергоресурсов, созданием очистных сооружений, переработкой образующихся отходов с целью получения вторичного сырья.

В данной статье авторы пытаются показать решение сразу двух проблемы: утилизации отходов злаковых культур и очистки воды от ионов железа (II).

Известно, что физико-химическая очистка сточных вод, содержащих **ионы тяжёлых металлов (ИТМ)**, заключается в переводе растворимых соединений в нерастворимые, при добавлении различных реагентов с последующим отделением осадка. Чаще всего в качестве реагентов используются гидроксиды кальция и натрия, сульфид натрия и другие. Для ускорения осветления нейтрализованных стоков рекомендуется добавлять к ним синтетический флокулянт – полиакриламид (в виде 0,1 %-го раствора) в количестве 2-5 г на 1 м³ сточных вод, в зависимости от содержания ионов металлов.

Для достижения наилучших показателей при удалении ИТМ рекомендуется использовать NaOH, поскольку последний обладает высокой реакционной способностью; осадки, полученные с его использованием, относительно чисты, легче отмываются, перерабатываются и эффективно разделяются при осветлении [1].

Достоинствами данного метода являются: широкий интервал начальных концентраций ИТМ, универсальность, простота эксплуатации, отсутствие необходимости в разделении промывных вод и концентратов; недостатками – использование нескольких реагентов требует громоздкого реагентного оборудования, дороговизна, забивание трубопроводного и запорного оборудования в случае применения Ca(OH)₂.

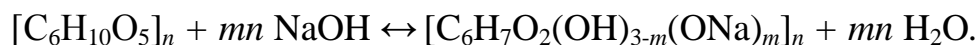
В связи с вышеизложенным, поиск дешёвых многофункциональных эффективных реагентов для очистки вод от ИТМ является актуальной проблемой.

Целью проведённой авторами работы является получение реагента из шелухи ячменя, обладающего свойствами флокулянта щелочного характера, для очистки *модельных вод (МВ)* от ионов железа.

Известно, что отходы сельского хозяйства составляют наибольшую группу ежегодно возобновляемого растительного сырья. В последнее десятилетие наметилась тенденция по использованию данного вида отходов в качестве высокоэффективных сорбентов ионов металлов и нефтепродуктов [2-5], реагентов для очистки воды [6], концентрировании индикаторных количеств радионуклидов [7].

В состав оболочек *шелухи ячменя (ШЯ)* входят: лигнин – 18,40 %, целлюлоза – 38,09 %, Н – 6,01 % и в небольшом количестве N – 3,88 %. Оболочки не представляют пищевой ценности и в процессе переработки удаляются, складываются в течение длительного времени на территории предприятия, являясь источником биологического загрязнения окружающей природной среды [8]. Особенностью целлюлозы является наличие гидроксильных и групп С-О, характерных и для неионогенных флокулянтов. Поэтому предположено, что реагенты, полученные при щелочной варке отходов злаковых культур, способны взаимодействовать с ионами металлов, находящимися в воде.

Получение раствора реагентов проводилось по следующей реакции [9]:



Эксперимент проводился следующим образом: в 15 плоскодонных колб емкостью 250 см³ помещалось 5 г навески ШЯ и 100 см³ раствора щелочи с концентрацией 0,5; 1; 3; 5 и 10 %, и проводилась реакция при температурах 20 °С и 100 °С в течение 15, 30 и 60 мин. По истечении указанных временных интервалов фильтрат отделялся, осадок промывался до нейтрального значения рН и высушивался до постоянной массы. У всех полученных растворов реагентов определены такие параметры: плотность, вязкость, а также теоретически рассчитано количество образующейся алкалицеллюлозы на основании проведённой реакции. Методом ИК-спектроскопии определялось наличие групп ОН- и С-О.

В результате проведенных реакций взаимодействия растворов NaOH концентрацией 0,5; 1; 3; 5 и 10 % и целлюлозы, содержащейся в ШЯ, получено 30 растворов реагентов, имеющих значение рН ~ 14.

Выдвинуто предположение о том, что полученный реагент обладает свойствами неионогенного флокулянта, из-за наличия *алкациеллюлозы (АЦ)*. Из всей гаммы полученных щелочных растворов к применению рекомендованы два, физико-химические показатели которых представлены в табл. 1. Выбор последних обусловлен наибольшими значениями вязкости и плотности.

Таблица 1

Реагенты для очистки воды, полученные из шелухи ячменя

Реагент	Концентрация раствора NaOH, %	Время обработки, мин	Температура обработки, °C	Плотность, г/см ³	Вязкость, Па·с	Количество АЦ, г
Реагент 3	10,0	60	100	1,124	20,075	1,3810
Реагент 4	10,0	60	20	1,102	1,349	0,2830

Следующим этапом исследования явилось определение возможности очистки модельных вод, содержащих ионы железа (II), реагентами 3 и 4.

Процесс проводился следующим образом: в пять мерных цилиндров наливалось по 100 см³ МВ, содержащих ионы Fe²⁺ с концентрацией 0,5; 1; 10; 50 и 100 мг/дм³, и добавлялось по 1 см³ растворов реагентов. После перемешивания и отстаивания в течение 1 часа очищенные МВ отфильтровывались и взвешивались осадки, а в фильтрате определялись остаточные концентрации ИТМ – рН и ХПК.

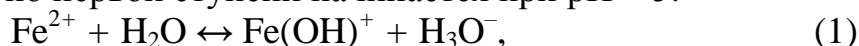
При обработке исходных МВ, содержащих соль железа (II), объемом 100 см³ с характеристиками, приведёнными в табл. 2, реагентами щелочного характера объемом 1 см³ происходят, согласно литературным сведениям [3], следующие реакции: при наличии воздуха образуется коричнево-зелёный осадок, содержащий Fe(OH)₂·Fe(OH)₃, последний чрезвычайно активен, может превращаться в зависимости от состава раствора, рН и температуры в черно-коричневый магнетит Fe₃O₄; ферромагнитный ржаво-коричневый полигидрат Fe₂O₃·nH₂O или красновато-коричневый осадок Fe(OH)₃.

Таблица 2

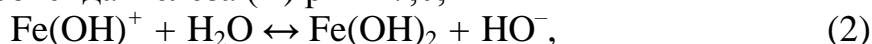
Параметры исходных модельных вод, содержащих ионы железа (II)

<i>C_{исх}</i> , мг/дм ³	ХПК, мг O ₂ /дм ³	рН
100	248,08	4,85
50,0	194,92	5,23
10,0	106,32	5,31
1,00	70,88	5,68
0,50	53,16	5,76

Гидролиз железа (II) по первой ступени начинается при $pH \approx 5$:



pH начала осаждения гидроксида железа (II) $pH \approx 7,0$,



а pH полного осаждения характерен для $pH = 9-11$,



С повышением значения pH среды время, затрачиваемое на окисление соединений железа (II), значительно сокращается [10].

Результаты очистки представлены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры очищенных модельных вод, содержащих ионы железа, реагентом 3 и 4

Концентрация ионов железа в модельном растворе, $мг/дм^3$	Реагент 3			Реагент 4		
	Остаточная концентрация ионов железа в растворе $C_{ост}$, $мг/дм^3$	ХПК, $мг O_2/дм^3$	Масса осадка, $г/дм^3$	Остаточная концентрация ионов железа в растворе $C_{ост}$, $мг/дм^3$	ХПК, $мг O_2/дм^3$	Масса осадка, $г/дм^3$
100	18,02	161,28	0,047	38,33	39,52	0,048
50,0	6,914	241,92	0,012	42,04	40,32	0,027
10,0	1,741	288,12	0,005	8,037	66,64	0,023
1,00	0,989	370,44	0,001	0,997	100,8	0,015
0,50	0,495	411,6	0,000	0,497	120,96	0,009

Следует отметить, что приливание $1 см^3$ растворов реагентов приводит к возрастанию значения pH среды: при использовании реагента 3 значения pH очищенной МВ достигают значения $pH \approx 12$, а реагента 4 – $pH = 10,07-10,42$. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что в присутствии кислорода воздуха происходит образование только $Fe(OH)_3$ по реакции 3.

По данным, приведённым в табл. 3 видно, что при возрастании концентрации ионов железа в исходной МВ, степень очистки увеличивается. Наибольшее снижение концентрации ионов железа наблюдается для эксперимента с реагентом 3 при исходной концентрации $Fe(II) - 50 мг/дм^3$ (86 %), а для реагента 4-100 $мг/дм^3$ (62 %). В этой связи дальнейший этап исследования заключался в варьировании объёма добавляемого щелочного раствора 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 и 1,5 $см^3$ к модельному стоку объёмом 100 $см^3$.

Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты физико-химической очистки МВ реагентами, полученными из шелухи ячменя

Объём реагента, $см^3$	Реагент 3 ($C_{исх} = 50 мг/дм^3$)				Реагент 4 ($C_{исх} = 100 мг/дм^3$)			
	$C_{ост}$, $мг/дм^3$	pH	ХПК, $мг O_2/дм^3$	Масса осадка, $г/дм^3$	$C_{ост}$, $мг/дм^3$	pH	ХПК, $мг O_2/дм^3$	Масса осадка, $г/дм^3$
0,10	44,40	9,62	40,32	0,025	69,81	4,47	100,8	0,100
0,25	36,29	10,94	41,16	0,021	67,41	10,61	120,48	0,158
0,50	20,00	11,65	100,8	0,020	61,85	11,30	160,64	0,100
0,75	19,06	11,91	118,56	0,019	39,44	11,61	200,8	0,095
1,50	17,4	12,13	120,96	0,024	21,29	12,01	281,12	0,077

При варьировании дозировки реагентов, рН очищенных модельных железосодержащих стоков варьируется в широком интервале: от рН = 4,47 до рН = 12,13. Данное обстоятельство свидетельствует, что при этом протекают все три реакции образования гидроксидов железа в зависимости от значений рН раствора.

Результаты расчётов показали, что общая масса осадка больше количества образующихся $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в результате реакций 1-3, что говорит об участии в процессе осаждения алкалицеллюлозы и о её флокулирующих свойствах.

Таким образом, в результате проведенных исследований возможно рекомендовать реагенты, полученные при взаимодействии шелухи ячменя с 10 % -ным раствором NaOH при 20 °С в течение 60 мин для очистки вод от ионов железа в соотношении 0,1 см³ или 0,25 см³ на 100 см³, при этом показано, что проявляются свойства флокулянта щелочного характера, эффективность очистки составит 40-50 %.

Литература

1. **Виноградов С.С.** Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 2002. 352 с.
2. **Собгайда Н.А., Ольшанская Л.Н.** Ресурсосберегающие технологии применения сорбентов для очистки сточных вод от нефтепродуктов: монография. Саратов: Наука, 2010. 149 с.
3. **Кондаленко О.А.** Интенсификация процесса сорбции нефти отходами переработки ячменя с водной поверхности / Сборник по результатам XIII заочной научной конференции Research Journal of International Studies. Meždunarodnyj naučno-issledovatel'skij žurnal №3 (10) 2013 Часть 1 с. 41-42
4. **Доможиров В.В., Шайхиев И.Г., Степанова С.В., Абдуллин И.Ш.** Влияние параметров плазменной обработки на сорбционные свойства плодовых оболочек ячменя // Технологии техносферной безопасности: интернет-журнал. Вып. 3 (43). 2012. 7 с. <http://ipb.mos.ru/ttb>.
5. **Степанова С.В., Шайхиев И.Г.** Использование отходов агропромышленного комплекса для удаления ионов железа из модельных вод // Сб. докл. V Международной научно-практ. конференции "Экология: образование, наука, промышленность и здоровье". Белгород: изд-во БГТУ. 2013. С. 45-47.
6. **Киселева Н.В.** Реагентная очистка сточных вод гальванических производств от ионов тяжёлых металлов с использованием экстракта из лузги гречихи: дис. ... канд. техн. наук. Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 1999. 113 с.
7. **Величко Б.А., Венсковский Н.У., Сухонос В.Я.** Дезактивация сточных вод душевых и спецпрачечных фитосорбентами 754 и 761 // Экология и промышленность России. 2002. № 4. С. 14-18.
8. **Барынина Е.А., Кондаленко О.А., Степанова С.В., Шайхиев И.Г.** Получение целлюлозы из семенных оболочек злаковых культур // Матер. междунар. молодёжной конференции "Экологические проблемы горнопромышленных регионов". Казань: КНИТУ, 2012. С. 43-46.
9. **Роговин З.А.** Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. 520 с.
10. **Рипан Р.И., Четьяну И.В.** Неорганическая химия. Химия металлов. М.: "Мир", 1972. 871 с.