

**Очистка модельных вод от ионов алюминия
сточными водами натронной варки целлюлозы
из плодовых оболочек злаковых культур**

© 2022. С. В. Степанова, к. т. н., доцент,
А. А. Алексеева, к. т. н., доцент,

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68,
e-mail: annank90@mail.ru

Ионы алюминия, содержащиеся в воде, не относятся к ионам с явно выраженным токсическим действием. Растворы солей алюминия отличаются высокой стабильностью, но при постепенном накоплении в организме человека и животных оказывают вредное действие, особенно при наличии дисфункций выделительной системы. Поэтому проблема очистки промышленных стоков и подготовки воды для технических и хозяйственно-питьевых целей с каждым годом приобретает всё большее значение. Авторами изучена возможность применения щелочных сточных вод, образующихся при получении целлюлозы из отходов сельского хозяйства (плодовых оболочек пшеницы, овса и ячменя) натронным способом в качестве реагентов-флокулянтов для очистки сточных вод от загрязнения ионами алюминия. Определены значения pH, при которых происходит наиболее полное осаждение аквагидроксокомплексов алюминия: при применении щелочных сточных вод pH 6,0, а для раствора NaOH – pH 5,0. Показано увеличение скорости осаждения частиц, образующихся при очистке модельных вод от ионов алюминия щелочными реагентами из отходов злаковых культур, и укрупнение образующихся флокулов на 35%. Определено, что по эффективности удаления ионов Al^{3+} из модельных вод из предложенных реагентов не уступает традиционным щелочная сточная вода производства целлюлозы из плодовых оболочек овса (при низких концентрациях ионов Al^{3+} – на 20% возрастает). Очистка вод происходит в результате взаимодействия ионов Al^{3+} с функциональными группами целлюлозы и лигнина, пентозанов и других полисахаридов, а также с непрореагировавшим NaOH, придающим щёлочность реагентам из отходов злаковых культур.

Ключевые слова: ионы алюминия, щелочные сточные воды, флокуляционная очистка.

**Purification of model waters from aluminum ions by wastewater
from the soda pulping of cellulose from the shells of cereals**

© 2022. S. V. Stepanova ORCID: 0000-0003-4831-313X^{*}

A. A. Alekseeva ORCID: 0000-0002-6119-1934^{*}

Kazan National Research Technological University,
68, Karla Marksa St., Kazan, Russia, 420015,
e-mail: annank90@mail.ru

Aluminum ions contained in water do not belong to substances with a pronounced toxic effect. Solutions of aluminum salts are highly stable, but with gradual accumulation in human and animal organisms have a harmful effect, especially in the presence of dysfunctions of the excretory system. Therefore, the problem of industrial wastewater treatment and water treatment for technical and drinking purposes is becoming more and more important every year. The authors have studied the possibility of using alkaline wastewater formed while obtaining cellulose from agricultural waste (shells of wheat, oats, and barley) by the natron method as flocculant reagents for wastewater treatment from contamination with aluminum ions. The pH values at which the most complete deposition of aluminum hydroxocomplexes occurs are determined: when using alkaline wastewater, the pH is 6.0, and for a NaOH solution, the pH is 5.0. An increase in the precipitation rate of particles formed during the purification of model waters from aluminum ions with alkaline reagents from waste cereals and the enlargement of the resulting floccules by 35% is shown. It was determined that the efficiency of removing aluminum ions from the model water from the proposed reagents is not inferior to traditional alkaline wastewater from the production of cellulose from oat husks (at low concentrations of aluminum ions it is 20% higher). Water purification occurs due to the interaction of Al^{3+} ions with the functional groups of lignin and cellulose, pentosans, and other polysaccharides, as well as unreacted NaOH, which gives alkalinity to reagents from waste cereals.

Keywords: aluminum ions, alkaline wastewater, flocculation refinery.

Алюминий является одним из самых распространённых элементов в земной коре. В природные воды алюминий поступает естественным путём при частичном растворении глин и алюмосиликатов и в результате вредных выбросов ряда производств (электротехнической, авиационной, химической и нефтеперерабатывающей промышленности, машиностроения, строительства, оптики, ракетной и атомной техники) с атмосферными осадками или сточными водами. Кроме того, соединения алюминия широко используются в процессах водоочистки и подготовки в качестве коагулянтов.

В загрязнённых стоках с большим содержанием примесей и взвесей растворение в воде солей алюминия проходит быстрее. В водоёмы он попадает в виде взвешенных форм, ионов и коллоидов. Именно ионы и оксиды обладают повышенной токсичностью. Они оказывают губительное влияние на большинство живых организмов, обитающих в природных источниках. Согласно нормам, концентрация Al^{3+} в природных водах не должна превышать $0,5 \text{ мг/дм}^3$. При избыточной концентрации алюминия в воде возникают заболевания неврологического характера, нарушается кальциево-фосфорный обмен, что приводит к снижению выработки гемоглобина. Последствия наступают не сразу в связи с кумулятивным накоплением ионов алюминия в организме человека [1].

Для очистки вод от Al^{3+} применяют различные методы: нейтрализация промывочной воды, обезвреживание промывочных вод с последующим осаждением, электролиз, коагуляция и др. Однако эффективное удаление алюминия из сточной и природной воды может быть достигнуто более тонкими методами очистки.

Наибольшее распространение в практике очистки сточных вод от ионов металлов получил реагентный метод, который включает в себя окислительно-восстановительные реакции, процессы нейтрализации, комплексобразования, осаждения и др. [2–5]. Недостатком реагентных методов является высокая стоимость, обусловленная использованием химических реагентов. Выходом из создавшегося положения может быть использование в качестве источника реагентов сточных вод других производств [6–10].

В качестве реагентов по выведению из стоков коллоидных и взвешенных частиц чаще всего применяются флокулянты, при введении которых резко ускоряется процесс образо-

вания и осаждения хлопьев, увеличивается плотность агрегатов и осадков, расширяется диапазон рН.

Большую группу флокулянтов составляют высокомолекулярные вещества растительного происхождения. К этой группе относят крахмал, декстрин, эфиры целлюлозы, альгинат натрия и гуаровые смолы. Преимущество флокулянтов природного происхождения заключается в отсутствии у них токсических свойств и полной безвредности для организма человека.

Некоторые флокулянты выделяют непосредственно из растений. Эфиры целлюлозы, включая карбоксиметилцеллюлозу, декстрин и другие производные крахмала получают последующей химической переработкой природных продуктов. При переработке получают разнообразные флокулянты с различными функциональными группами, электрическими свойствами и молекулярными массами [11].

Россия является ведущим в мире производителем зерновых культур (пшеница, рожь, ячмень), отходы от производства и переработки в данном секторе значительные в регионах средней полосы. При переработке зерна образуется большое количество отходов (солома, шелуха до 3–5% от общего объёма). Использование отходов сельского хозяйства для очистки сточных вод является актуальной задачей.

В связи с вышеизложенным, в данной работе для извлечения ионов Al^{3+} предложено использовать щелочные сточные воды производства целлюлозы из отходов переработки сельскохозяйственных культур – плодовых оболочек зёрен ячменя (ПОЗЯ), пшеницы (ПОЗП) и овса (ПОЗО), – содержащие в своём составе функциональные группы лигнина и целлюлозы, пентозанов и других полисахаридов, а также непрореагировавший NaOH, придающий щёлочность.

Цель исследования – изучение возможности использования реагентов, полученных из плодовых оболочек злаковых культур, для очистки сточных вод от ионов Al^{3+} .

Материалы и методы исследования

Варку целлюлозы проводили из необработанных отходов однолетних растительных культур: ПОЗЯ, ПОЗП, ПОЗО, средняя влажность которых составляла 3–8%. Способ варки заключался в обработке растительного сырья разбавленным раствором гидроксида натрия при повышенной температуре (соотношение растительных отходов к 20% раствору NaOH

1 : 100 при температуре 100 °С и времени выдержки 60 мин) [12].

Эксперименты по очистке воды проводили на модельной воде (МВ) с концентрацией ионов Al^{3+} 1, 10, 25, 50 и 100 мг/дм³. В качестве источника ионов Al^{3+} использовали алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Эксперимент осуществляли следующим образом: в стакан с МВ 50 см³, помещённый на магнитную мешалку, добавляли щелочные сточные воды натронной варки целлюлозы из плодовых оболочек злаковых культур (ПОЗК) при этом контролировали рН (электроды погружали в стакан). Эксперимент проводили в трёхкратной повторности, совокупность результатов исследуемых измерений обрабатывали с помощью программы Microsoft Excel. После очистки МВ замеряли изменение диаметра образующихся флокул на приборе Horiba LA950, принцип работы которого основан на рассеивании и детектировании отражённого/преломлённого лазерного света красного и синего спектров (650 и 405 нм) в соответствии с ISO 13320-1.

Измерение значения химического потребления кислорода (ХПК) для определения содержания органических веществ проводили фотометрическим методом в соответствии с ГОСТ 31859-2012. Погрешность измерений остаточной концентрации ионов алюминия в воде не превышала 3%, ХПК – 5%.

Результаты и обсуждение

Первоначальной задачей исследования являлось получение целлюлозы из ПОЗК согласно методу, предложенному авторами [13], натронным способом.

При натронном способе варки часть щёлочи расходуется на взаимодействие с лигнином, органическими кислотами и оксикислотами, образующимися при распаде пентозанов и других полисахаридов растительного сырья. Компонентный состав растительного

сырья приведён в таблице 1. В результате образовывалось большое количество сточных вод, содержащих щелочной лигнин, остатки целлюлозы, жиры и смолы, а также непрореагировавший NaOH (щелочные сточные воды из ПОЗК имеют среднее значение рН 13,3). Поэтому нами рекомендовано их применение в качестве реагентов для очистки вод, содержащих ионы металлов.

При добавлении к МВ щелочного реагента наблюдалось образование в реакционном сосуде мелкодисперсной фазы, обусловленное получением аквагидроксокомплексов $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$, $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$, $[Al(H_2O)_3(OH)_3]$, $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$. Содержимое отстаивалось в течение 20 мин. Для сравнения применялся 20%-ный раствор NaOH.

Известно, что образующийся $Al(OH)_3$ устойчив в области рН от 5,2 до 7,8 [15], поэтому на следующем этапе работы определяли значения рН, при котором происходит наиболее полное осаждение аквагидроксокомплексов алюминия $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$, $[Al(H_2O)_3(OH)_3]$: при применении щелочных сточных вод рН 6,0, а для раствора NaOH – рН 5,0.

На рисунке представлена кинетика осаждения флокул $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$ и $[Al(H_2O)_3(OH)_3]$, образующихся при очистке модельных вод раствором NaOH и щелочными сточными водами производства целлюлозы из ПОЗП. Из рисунка видно, что осаждение частиц протекает быстрее при использовании реагента из ПОЗК за счёт укрупнения частиц аквагидроксокомплексов алюминия, которое возникает в результате взаимодействия ионов Al^{3+} с функциональными группами лигнина и целлюлозы, пентозанов и других полисахаридов, а также с NaOH, придающего щёлочность.

При добавлении раствора NaOH диаметр образующихся частиц составил 16,4; ПОЗП – 25,4; ПОЗЯ – 22,8; ПОЗО – 23,2 мкм.

Далее в работе проводили исследования по очистке МВ от ионов алюминия различной

Таблица 1 / Table 1

Компонентный состав плодовых оболочек зёрен овса, ячменя и пшеницы [14]
Component composition of fruit shells of oats, barley and wheat grains [14]

Компонент, % / Component, %	Плодовые оболочки / Fruit shells		
	зёрен овса of oat grains	зёрен ячменя of barley grains	зёрен пшеницы of wheat grains
Лигнин / Lignin	26,62	18,40	31,53
Целлюлоза / Cellulose	50,43	39,02	44,68
Пентозаны / Pentosans	21,18	40,57	21,79
Зола / Ash	1,77	2,01	2,00

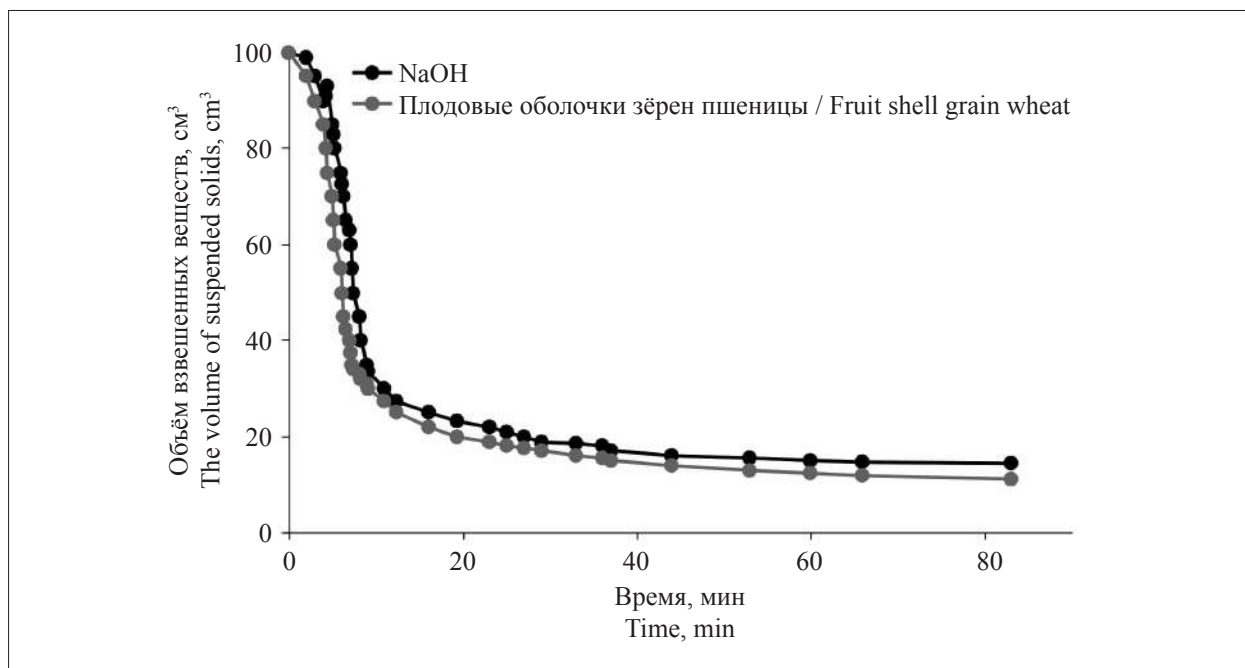


Рис. Кинетика осаждения взвешенных веществ при добавлении щелочных реагентов
Fig. Kinetics of sedimentation of suspended substances with the addition of alkaline reagents

Таблица 2 / Table 2

Результаты очистки от ионов Al^{3+} с использованием щелочных реагентов
 Al^{3+} ion purification results using alkaline reagents

$C_{in},$ мг/дм ³ $C_{in},$ mg/dm ³	$C_{ост.},$ мг/дм ³ $C_{res.},$ mg/dm ³	ХПК, мгО/дм ³ COD, mgO/dm ³	Масса осадка, г/дм ³ Sediment mass, g/dm ³	Эффективность очистки, % Efficiency, %
NaOH				
100	2,7	150,32	0,287	97,26
50	1,3	96,21	0,143	97,35
25	5,0	44,02	0,071	79,94
10	5,4	31,20	0,028	44,64
1	0,5	15,06	0,003	48,17
Реагент из плодовых оболочек зёрен овса / Reagent from fruit shells of oat grains				
100	5,0	103,64	0,610	95,16
50	5,0	51,48	0,486	90,02
25	4,5	27,20	0,235	82,06
10	2,7	10,79	0,181	72,63
1	0,3	1,49	0,162	69,95
Реагент из плодовых оболочек зёрен пшеницы / Reagent from fruit shells of wheat grains				
100	5,0	170,12	0,537	95,04
50	9,2	83,24	0,196	81,70
25	7,4	55,08	0,191	70,22
10	7,5	18,24	0,133	24,52
1	0,9	9,17	0,092	12,20
Реагент из плодовых оболочек зёрен ячменя / Reagent from fruit shells of barley grains				
100	8,0	162,34	0,953	91,96
50	5,3	148,31	0,615	89,49
25	2,4	116,03	0,385	90,58
10	2,3	87,16	0,154	76,89
1	0,6	79,27	0,009	39,20

концентрации щелочными сточными водами получения целлюлозы из ПОЗК. Результаты представлены в таблице 2.

Из данных таблицы 2 видно, что при сравнении результатов очистки вод раствором NaOH и щелочными реагентами эффективность удаления ионов Al^{3+} реагентом из ПОЗО не уступает традиционному. Следует отметить, что предлагаемый реагент более эффективен при концентрациях Al^{3+} от 1 до 25 мг/дм³. Кроме того, при очистке вод реагентом из ПОЗО масса образующегося осадка возрастает с ростом объёма щелочного реагента, содержащего в своем составе не только непрореагировавший NaOH, но высокомолекулярные природные полимеры, которые проявляют свойства флокулянтов, что способствует снижению концентрации поллютанта и значений ХПК. Возможно, что лучший эффект очистки модельных вод от Al^{3+} щелочным реагентом из ПОЗО связан с большим количеством целлюлозы в составе данного отхода по сравнению с ПОЗЯ и ПОЗП. Однако сточные воды с такими параметрами не соответствуют нормативам для сброса в поверхностные водные объекты (СанПин 2.1.5.980-00), поэтому их необходимо доочищать и предварительно разбавлять перед сбросом в канализацию.

Заключение

В ходе проведенного эксперимента показано, что при начальной концентрации ионов алюминия 100 мг/дм³ эффективность очистки СВ при использовании щелочного реагента из ПОЗО достигает 95%, что сопоставимо с традиционным реагентом, при этом степень очистки при меньших концентрациях загрязнителя (1–25 мг/дм³) заметно выше, чем при использовании NaOH. При добавлении щелочного реагента в МВ наблюдалось заметное увеличение размеров флоккул (в среднем на 40%) по сравнению с NaOH. Таким образом, использование щелочных сточных вод, образующихся при получении целлюлозы натронным способом из плодовых оболочек зёрен овса, в качестве флокулянта для локальной очистки алюмосодержащих вод, и возможность его альтернативного применения взамен традиционного снижает себестоимость очистки сточных вод, не уменьшая эффективность очистки.

References

1. Aluminum in water: content standards and the impact on human nature [Internet resource] [http://oskada.](http://oskada.ru/analiz-i-kontrol-kachestva-vody/alyuminij-v-vode-normy-soderzhaniya-i-vliyanie-na-cheloveka-prirodu.html)

[ru/analiz-i-kontrol-kachestva-vody/alyuminij-v-vode-normy-soderzhaniya-i-vliyanie-na-cheloveka-prirodu.html](http://oskada.ru/analiz-i-kontrol-kachestva-vody/alyuminij-v-vode-normy-soderzhaniya-i-vliyanie-na-cheloveka-prirodu.html) (Accessed: 30.01.2019).

2. Smirnov D.N., Genkin V.E. Wastewater treatment in metal processing. Moskva: Metallurgiya, 1989. 15 p. (in Russian).

3. Nermen N.M., George F.N., Wan W.K. Removal of heavy metals from wastewater by adsorption and membrane processes: a comparative study // International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering. 2010. V. 4. No. 4. P. 125–130. doi: 10.5281/zenodo.1080125

4. Kovacheva-Ninova V. Electrochemical treatment of mine waste waters containing heavy metal ions // Mining and Mineral Processing, Sofia. 2003. V. 46. Part II. P. 215–220. doi: 10.1002/jccs.201600266

5. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review // Journal of Environmental Management. 2011. No. 92. P. 407–418. doi: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011

6. Fazullin D.D., Stepanova S.V., Shaikhiev I.G., Mavrin G.V. Investigation of the treatment from ions of heavy metals with wastewater of pulp production technology from husk of grain varieties // Journal of Advanced Research in Dynamical and Control Systems. 2018. V. 10. No. 13. P. 547–552.

7. Shaikhiev I.G., Minlegulova G.A. Wastewater treatment of industrial wastewater with wastewater from other industries // Water and ecology: problems and solutions. 2008. V. 3. No. 36. P. 3–13 (in Russian).

8. Minligulova G.A., Shaikhiev I.G. Investigation of wastewater treatment, containing heavy metal ions, by wastewater from petrochemical industries // Vestnik Kazan Technological University. 2011. V. 6. P. 166–171 (in Russian).

9. Koganovsky A.M., Klimenko N.A., Levchenko T.M., Marutovsky R.M., Roda I.G. Wastewater treatment and use in industry. Moskva: Chemistry, 1983. 288 p. (in Russian).

10. Vaysman Y.I., Glushankova I.S., Shirinkina E.S., Davletova S.F. Method for processing lignin-containing wastes from the paper industry to produce sorbents for wastewater treatment // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 3. P. 93–99. doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-093-099

11. Veytser Y.I., Mints D.M. High molecular weight flocculants in water purification processes. Moskva: Stroyizdat, 1975. 191 p. (in Russian).

12. Alekseeva A.A., Stepanova S.V., Orlov D.V. Water purification from metal ions with reagents from plant waste of cereal crops of the Republic of Tatarstan // Stroitelstvo i tekhnogenaya bezopasnost. 2019. No. 17 (69). P. 103–110 (in Russian).

13. Kondalenko O.A., Stepanova S.V., Shaikhiev I.G. Receiving cellulose from barley waste // Research Journal of International Studies. 2013. V. 5 (12). No. 3. P. 116–118.

14. Chemist's Handbook 21. Chemistry and Chemical Technology [Internet resource] <https://chem21.info/page/007128182204248160108159183061007190004192118109> (Accessed: 13.08.2020) (in Russian).

15. Metals in wastewater: sources, harm, treatment methods [Internet resource] http://ekotsentr.ru/popup_menu.php?id=44 (Accessed: 11.12.2018).