

С. В. Степанова, И. Г. Шайхиев

## УДАЛЕНИЕ ИОНОВ ЦИНКА ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПЛОДОВЫМИ ОБОЛОЧКАМИ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР

*Ключевые слова: плодовые оболочки зерновых культур, обработка, серная кислота, ионы цинка, сорбция.*

*Изучена возможность использования отходов переработки злаковых культур для удаления ионов цинка из модельных растворов. Определены сорбционные характеристики плодовых оболочек пшеницы, овса и ячменя по отношению к ионам цинка в статических и динамических условиях. Показано, что обработка плодовых оболочек растворами серной кислоты низкой концентрации способствует увеличению сорбционной емкости. Найдено, что из исследованных реагентов наибольшей сорбционной емкостью по отношению к ионам цинка обладают плодовые оболочки ячменя..*

*Keywords: fruit shell cereal processing, sulfuric acid, zinc ions, sorption.*

*The possibility of using waste processing cereals to remove zinc ions from model solutions. Sorption characteristics defined fruit shells of wheat, oats and barley in relation to zinc ions in static and dynamic conditions. It has been shown that treatment of fruit shells solutions of low concentration of sulfuric acid increases the adsorption capacity. Found that most of the studied reagents sorption capacity relative to zinc ions have fruit shell barley.*

В продолжение предыдущих работ [1-2] по использованию плодовых оболочек зерновых культур для удаления ионов тяжелых металлов из модельных растворов, исследовалась сорбция ионов цинка плодовыми оболочками зерен пшеницы (ПОЗП), овса (ПОЗО) и ячменя (ПОЗЯ).

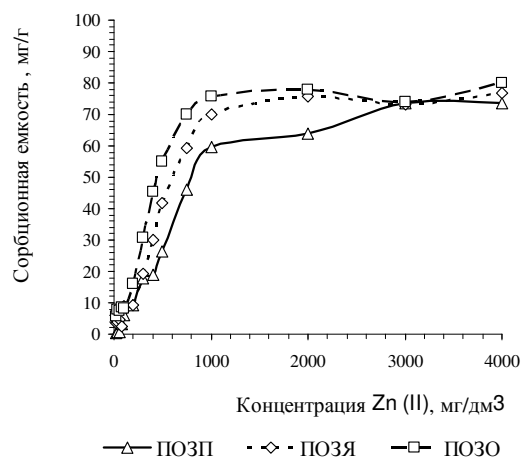
Ранее рядом исследователей проводились изыскания по удалению ионов  $Zn(II)$  из модельных и промышленных сточных вод с использованием в качестве альтернативных сорбционных материалов (СМ) рисовой соломы [3, 4], шелухи [5, 6] и отрубей [7]. Показано использование в качестве реагентов для удаления ионов  $Zn^{2+}$  ячменной соломы [8], шелухи пшеницы [9], стержней кукурузных початков [10-13], жома [14] и пульпы [15] от переработки сахарной свеклы. Весьма оригинально для удаления ионов  $Zn(II)$  использовать отходы переработки моркови [16], маниоки [17] и других овощных культур.

Первоначально строились изотермы сорбции ионов  $Zn(II)$  исследуемыми СМ и определялась максимальная сорбционная емкость по названным ионам. В сосуды емкостью 250 мл приливалось по 200 мл растворов, содержащих ионы  $Zn(II)$  в концентрациях от 20 мг/дм<sup>3</sup> до 4000 мг/дм<sup>3</sup>, и помещались навески исследуемых СМ массой по 1 г. Для приготовления модельных растворов использовался  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ . Навеска соли бралась с учетом кристаллизационной воды.

Колбы с находящимися в них навесками СМ и растворами, содержащими ионы  $Zn^{2+}$  в соответствующей концентрации, плотно закрывались пробками и перемешивались в течение 3 часов. Затем СМ отфильтровывался, а в растворах определялись остаточные концентрации ионов  $Zn(II)$  согласно стандартным методикам [16] и строились зависимости сорбированных ионов цинка (II) на поверхности исследуемых СМ в зависимости от концентрации исследуемого ИТМ в растворе (рис. 1).

Графики изотерм сорбции ионов цинка имеют Г-образную форму. Очевидно, что с

увеличением концентрации ионов  $Zn^{2+}$  в растворе до 1000 мг/л сорбционная емкость по названным ионам исследуемыми СМ первоначально резко возрастает. Дальнейшее увеличение концентрации ионов  $Zn(II)$  в рабочем модельном растворе приводит к насыщению СМ ионами названного металла, и равновесные графики сорбции выходят на плато.



**Рис. 1 – Графики изотерм сорбции ионов цинка**

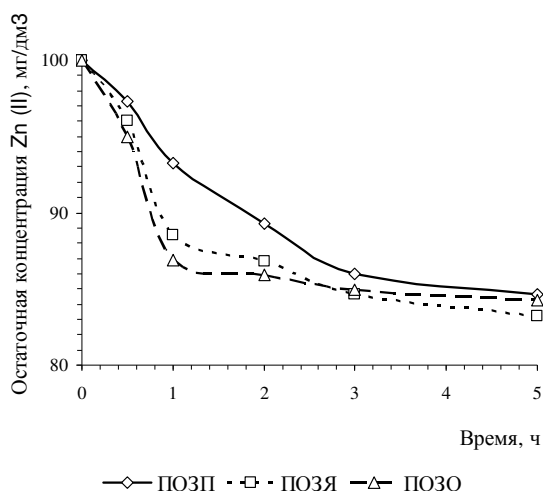
Очевидно, что среди исследуемых плодовых оболочек наибольшее значение максимальной сорбционной емкости имеют оболочки ячменя, наименьшее – ПОЗП.

Проведенными исследованиями найдено, что максимальная сорбционная емкость по отношению к ионам  $Zn(II)$  составляет: для оболочек пшеницы – 73,55 мг/г, оболочек овса – 79,9 мг/г, оболочек ячменя – 76,8 мг/г.

В дальнейшем проводились работы по исследованию удаления из модельных растворов с концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup> ионов  $Zn(II)$  в статических условиях. Для проведения экспериментов в плоскодонные колбы емкостью 250 мл помещались навески исследуемых СМ по 0,1 г.

Навески вносились исходя из содержания СМ в дозировке 1 г/дм<sup>3</sup>. В колбы наливалось по 100 мл модельных растворов, содержащих ионы Zn(II) 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 фильтрованием образцы СМ и в фильтрах определялись остаточные концентрации ионов Zn(II).

Зависимости изменения концентрации ионов Zn<sup>2+</sup> в модельных растворах от времени взаимодействия с СМ и вида плодовых оболочек зерновых культур приведены на рисунке 2.

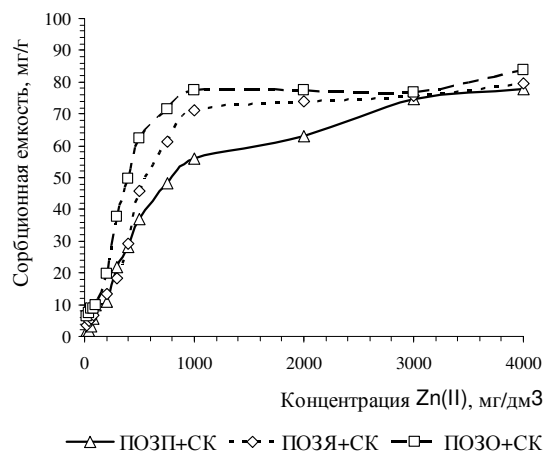


**Рис. 2 – Графики изменения остаточной концентрации ионов цинка в растворе в статических условиях в зависимости от времени контактирования и вида сорбционного материала**

В дальнейшем определялись сорбционные характеристики названных отходов от переработки зерновых культур в динамических условиях. Для этого раствор с концентрацией ионов Zn(II) 100 мг/дм<sup>3</sup> пропускался через слой сорбционной загрузки толщиной 15 см со скоростью 20 мл/мин в течение 1,5 часов. После прохождения слоя СМ в фильтрах определялось остаточное содержание ионов Zn<sup>2+</sup> и рассчитывалась сорбционная емкость плодовых оболочек зерновых культур. Проведенными экспериментами и расчетами найдено, что сорбционная емкость в динамических условиях по исследуемому иону цинка составляет: для ПОЗО – 7,37 мг/г; ПОЗЯ – 5,35 мг/г; ПОЗП – 5,18 мг/г.

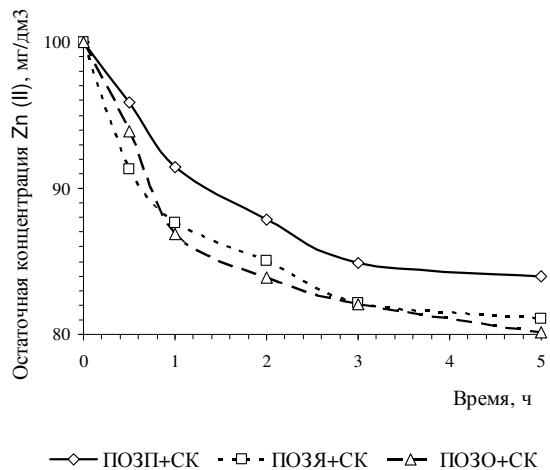
Тем не менее, сорбционные характеристики названных СМ по отношению к ионам Zn(II). Ранее проведенными исследованиями [1, 2] определено, что обработка плодовых оболочек растворами серной кислоты малой концентрации способствует некоторому увеличению рассматриваемого параметра. В результате проведенных экспериментов найдено, что обработка 3 %-ным

раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> способствует, в частности, увеличению максимальной сорбционной емкости рассматриваемых СМ по ионам Zn<sup>2+</sup>, что отражается в изменении графиков изотерм сорбции модифицированных СМ (рис. 3) по сравнению с исходными (рис. 1).



**Рис. 3 – Изотермы сорбции ионов цинка образцами плодовых оболочек зерновых культур, после обработки раствором серной кислоты**

Соответственно, несколько видоизменились графики изменения остаточной концентрации ионов цинка в статических условиях с использованием кислотообработанных плодовых оболочек (рис. 4) в сравнении с таковыми, полученными с использованием исходных СМ (рис. 2).



**Рис. 4 – Графики изменения остаточной концентрации ионов цинка в растворе в статических условиях в зависимости от времени контактирования и вида сорбционного материала после обработки 3 %-ным раствором серной кислоты**

Сорбционная емкость модифицированных серной кислотой образцов плодовых оболочек в динамических условиях также изменилась. Так названный показатель для ПОЗО составил 8,43 мг/г и увеличился после кислотной обработки на 12,57

%; для ПОЗЯ - 6,67 мг/г (+ 19,79 %); для ПОЗП - 4,98 мг/г (- 3,86 %).

Таким образом, в результате проведенных работ [1, 2] определено, что максимальная сорбционная емкость для исследуемых СМ располагается в следующих зависимостях: ПОЗО –  $\text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ ; для ПОЗЯ -  $\text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ ; для ПОЗП -  $\text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ .

### Литература

1. С.В. Степанова, Т.И. Шайхиев, С.В. Фридланд, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 15, 318-321 (2013).
2. С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, *Вестник Казанского технологического университета*, **17**, 1, 181-183 (2014).
3. Кавагути Ацуси, Асакура Сюдзи, *Chem. and Chem. Ind.*, **35**, 4, 281-282 (1982).
4. W. E. Marshall, E. T. Champagne, *Sci. and Health*, **2**, 241-261 (1995).
5. E. Chockalingam, S. Subramanian, *Chemosphere*, **62**, 5 699-708 (2006).
6. A. A. M. Daifullah, B. S. Girgis, H. M. H. Gad, *Mater. Lett.*, **57**, 11, 1723-1731 (2003).
7. S. F. Montanher, E. A. Oliveira, M. C. Rollemberg, *J. Hazardous Mater.*, **117**, 2-3, 207-211 (2005).
8. V. J. Larsen, H.-H. Schierup, *J. Environ. Qual.*, **2**, 188-193 (1981).
9. Н.А. Собгайда, Л.Н. Ольшанская Ю.А. Макарова, *Известия высших учебных заведений. Сер. Химия и химическая технология*, **53**, 11, 36 – 40 (2010).
10. Л. А. Купчин, О.Ю. Семак, Н.Т. Картель, *Экотехнология и ресурсосбережение*, **3**, 43-46 (2006).
11. R. W. Henderson, G. R. Lightsey, N. A. Poonawala, *Bull. Environ. Contain and Toxikol.*, **18**, 3, 340-344 (1977).
12. I. Banu, *Biotechnol. Ind. Alim.*, **2**, 331-336 (2006).
13. A.A. Abia, J.C. Igwe, *Afr. J. Biotech.*, **4**, 6, 509-512 (2005).
14. Z. Reddad, C. Gerente, A. Yues, L. Cloirec Pierre, *Environ. Sci. and Technol.*, **36**, 9, 2067-2073 (2002).
15. S. Ruangchuay, R. Manaskorn, C. Nurak, *J. Solid waste Technol. and Manag.*, **33**, 4, 201-209 (2007).
16. B. Nasernejad, T. Esslam Zadeh, B. Bonakdar Pour, M. Esmaail Bygi, A. Zamani, *Process Biochemistry*, **40**, 3–4, 1319-1322 (2005).
17. A.A. Abia, M. Horsfall, O. Didi, *Bioresours Technol.*, **90**, 345-248 (2003).
18. ПНД Ф 14.1;2.60-96 количественный химический анализ. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов цинка в природных и очищенных сточных водах.

© С. В. Степанова – к.т.н., доц. каф. инженерной экологии КНИТУ, ssvkan@mail.ru; И. Г. Шайхиев - д.т.н., зав. каф. инженерной экологии КНИТУ.