

УДК 542.06:628.386:633.258

## Состав и очистка сточных вод, образующихся при щелочном гидролизе рисовой шелухи

Л. А. ЗЕМНУХОВА<sup>1, 2</sup>, О. Д. АРЕФЬЕВА<sup>2</sup>, А. А. КОВШУН<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии Дальневосточного отделения РАН,  
проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022 (Россия)<sup>2</sup>Дальневосточный федеральный университет,  
ул. Суханова, 8, Владивосток 690950 (Россия)

E-mail: arod@marbio.dvfu.ru

(Поступила 18.03.11)

### Аннотация

Исследованы щелочные гидролизаты, полученные в процессе переработки рисовой шелухи. Приведены результаты очистки щелочных гидролизатов методами коагуляции, нейтрализации с выделением кремниевой кислоты и сорбции. Показано, что используемые методы очистки по основным гидрохимическим показателям (цветность, минерализация, водородный показатель) не обеспечивают выполнения требований, предъявляемых к предварительно очищенной и свежей воде, используемой при выработке небеленой целлюлозы. Установлено, что щелочные гидролизаты могут быть утилизированы с образованием аморфного диоксида кремния, который имеет широкий спектр применения.

**Ключевые слова:** рисовая шелуха, щелочной гидролиз, методы очистки, диоксид кремния

### ВВЕДЕНИЕ

Традиционно основные объемы воды, используемой в процессах получения целлюлозы и бумаги из древесного сырья, возвращаются в водные объекты в виде сточных вод. Последние представляют собой сложную полидисперсную систему, характеризуются высоким содержанием взвешенных веществ (волокна и каолина), изменяющимся значением рН, значительной цветностью и повышенным биохимическим потреблением кислорода [1]. Известные методы очистки сточных вод для последующего использования в оборотных схемах водоснабжения в целлюлозно-бумажных производствах включают стадии фильтрования, реагентную обработку, осветление [2, 3]. В последнее время широкое распространение получили физико-химические методы очистки сточных вод: каталитическое [4] и фотокаталитическое окисление [5–7]; сорбция с использованием диатомита и акти-

вированных углей [8]; коагуляция с использованием различных минеральных коагулянтов (сульфат алюминия (глинозем)  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ , алюминат натрия  $NaAlO_2$ , оксихлорид алюминия  $Al_2(OH)_5Cl$ , шламовые отходы и отработанные растворы отдельных производств) [9, 10]. Предложены адсорбенты для адсорбционно-коагуляционно-биологической очистки [11]. Выбор способа очистки сточных вод зависит от ряда факторов, в том числе от способа переработки и химического состава исходного сырья.

Источником целлюлозы может быть и недеревесное сырье, в частности отходы сельскохозяйственных культур однолетних растений. Основные достоинства такого сырья – его ежегодная воспроизводимость, невысокая стоимость и практически постоянный химический состав для одного вида растения. В работе [12] предложен способ получения беленой целлюлозы бесхлорным методом из рисовой шелухи и соломы с предварительной обработ-

кой сырья раствором гидроксида натрия и последующей промывкой водой до получения нейтральной реакции промывных вод. В то же время авторы этой работы не предложили схеме очистки сточных вод, состав которых в случае использования в качестве сырья однолетних растений в литературе практически не освещен.

Настоящая работа посвящена исследованию щелочного гидролизата, промывных и сточных вод, образующихся в процессе получения целлюлозы из рисовой шелухи, а также поиску методов их очистки по основным гидрохимическим показателям (БПК<sub>5</sub>, минерализация, рН, цветность).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все опыты проведены с рисовой шелухой (РШ-2, по каталогу ИХ ДВО РАН [13], [14]), отобранной в Краснодарском крае. Образец шелухи просеивали через сито (размер частиц 2 мм) для удаления мелких фракций (отрубей, пыли), промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Гидролиз сырья проводился раствором 1 М NaOH при нагревании до 90 °С в течение 1 ч. Объемное соотношение Т : Ж составляло 1 : 13. Образовавшийся гидролизат отфильтровывали и получали раствор № 1 (P1). Осадок на фильтре (техническую целлюлозу) промывали водой при объемном соотношении Т : Ж = 1 : 12. Процесс промывки осадка продолжали до тех пор, пока не достигали нейтральной реакции промывных вод (ПВ). Затем ПВ собирали в одну емкость, очищали на двухслойном фильтре, состоящем из слоев кварцевого песка и золы рисовой шелухи, образующейся при сжигании на котельной г. Цилинь (КНР). Зола рисовой шелухи имеет темный цвет, содержит до 86–90 % диоксида кремния, который представляет собой смесь аморфной и кристаллической форм. Фильтрующие материалы помещали в колонку диаметром 50 мм. Высота нижнего слоя (золы рисовой шелухи) составляла 40 мм, верхнего слоя песка – 40 мм. Движение ПВ осуществлялось сверху вниз со скоростью пропускания 56 мл/мин. Фильтрат отбирался в конические колбы, первые порции фильт-

рата (50 мл) отбрасывались. Всего было отобрано 2500 мл отфильтрованной воды (ФВ).

Для очистки щелочного гидролизата (P1) использованы коагуляционная обработка и реагентная нейтрализация с извлечением кремниевой кислоты.

Коагуляционную очистку проводили с использованием сульфата алюминия  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  без предварительного и с предварительным хлорированием для улучшения хода коагуляции и обесцвечивания. Доза коагулянта и хлорной воды рассчитывалась согласно СНиП 2.04.02–84 [15]. После коагуляционной обработки без предварительного хлорирования и с хлорированием получили растворы № 2 (P2) и 3 (P3) соответственно.

Реагентную нейтрализацию щелочного гидролизата проводили концентрированной соляной кислотой до рН 6. Образовавшуюся при нейтрализации кремниевую кислоту отфильтровывали и получали раствор № 4 (P4). Пропуская раствор № 4 через насыпной сорбционный фильтр, состоящий из слоев песка и природного перлита (Начикинское месторождение Камчатской обл.), получали раствор № 5 (P5).

По химическому составу перлит состоит из смеси  $SiO_2$  (68.2 %) и  $Al_2O_3$  (16.83 %). В работе использована фракция перлита с размером частиц 1–2 мм, общая пористость сорбента составляла 13 %, объем микропор – 0.001 см<sup>3</sup>/г. Характеристика этого сорбента приведена в работе [16].

В гидролизате (P1), ПВ, ФВ, растворах P2–P5 определяли следующие показатели качества сточных вод: цветность [17], сухой остаток и минерализацию [18], водородный показатель, биохимическое потребление кислорода (БПК<sub>5</sub>) [19]. Гидрохимические показатели – минерализация, рН и цветность – контролируются в свежей воде при выработке небеленой целлюлозы [20], а показатель БПК<sub>5</sub> выбран дополнительно для характеристики содержания микробиологически окисляемых веществ.

Концентрацию ряда элементов в гидролизате определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре АА-770 (Nippon Jarrell Ash, Япония) в пламени ацетилен – воздух.

Рентгенофазовый анализ кремниевой кислоты проводили в  $CuK_{\alpha}$ -излучении на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Германия), а ИК-спектры поглощения образцов снимали

в области 400–4000 см<sup>-1</sup> в вазелиновом масле на Фурье-спектрометре Shimadzu FTIR Prestige-21 (Япония).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В состав рисовой шелухи РШ-2 входят органические и неорганические вещества, содержание которых зависит от сорта растения [13, 14]. Основной неорганический компонент шелухи риса – диоксид кремния в аморфном состоянии. Содержание золы в РШ-2 составляло 20.5 %. Зола имела следующий состав (массовая доля), %: SiO<sub>2</sub> 91.71, Na<sub>2</sub>O 0.026, K<sub>2</sub>O 2.23, MgO 0.61, CaO 0.59, ZnO 0.011, MnO 0.11, CuO 0.001, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.16, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.14.

При обработке РШ-2 гидроксидом натрия в раствор экстрагируются водорастворимые вещества разного состава (органические и неорганические), при этом цвет раствора становится темно-коричневым из-за наличия в растении фенольных веществ. Из органических веществ таких растворов наиболее полно изучены полисахариды, выход которых от массы РШ-2 равен 10.7 % [14]. Основной неорганический элемент в щелочном гидролизате – кремний, извлекаемый из шелухи в виде силиката натрия, а обескремненный остаток РШ-2 может служить сырьем для получения целлюлозных материалов согласно данным [12]. Содержание водорастворимых веществ в РШ-2 при ее обработке гидроксидом натрия составляет 45.15 мас. %. В табл. 1 приведены данные по содержанию неорганических элементов в гидролизате (Р1) и в растворе Р4. Видно, что содержание кремния, марганца и алюминия в Р1 превышает установленные нормативы для водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения [21]. Так, концентрация кремния в гидролизате составляет 345 ПДК, марганца – 3.2 ПДК, алюминия – 5 ПДК.

Основные гидрохимические показатели для Р1, ПВ и ФВ представлены в табл. 2, где также приведены требования к предварительно очищенной и свежей воде, используемой при выработке небеленой целлюлозы [20]. Видно, что для гидролизата все показатели многократно превышают нормативные требования. В собранных ПВ значения показателей уменьшаются, но не достигают требуемых норм качества воды. На порядок уменьшились минерализация, цветность и суммарное содержание органических веществ, определенное по разности между сухим остатком и минерализацией. Содержание микробиологически окисляемых органических веществ (по БПК<sub>5</sub>) достоверно не уменьшилось.

Все показатели для ФВ также не достигают нормативных значений. Величина рН, минерализация и общее содержание органических веществ в отфильтрованной воде практически не изменились, величина БПК<sub>5</sub> уменьшилась в 3 раза, а цветность, обусловленная преимущественно наличием органических веществ, – в 6 раз.

Таким образом, проведенные исследования показали, что ПВ, образующиеся при промывке остатка рисовой шелухи после щелочного гидролиза раствором 1 М NaOH, нельзя использовать повторно при выработке небеленой целлюлозы. Для уменьшения общего расхода сточных вод желательнее исключить стадию промывки в схеме получения технической целлюлозы из рисовой шелухи.

В табл. 2 также приведены данные по основным гидрохимическим показателям для щелочного гидролизата без предварительного хлорирования (Р2) и с предварительным хлорированием (Р3). Видно, что после коагуляционной обработки щелочных гидролизатов значения гидрохимических показателей уменьшаются, но не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к свежей воде при

ТАБЛИЦА 1

Содержание элементов в щелочном гидролизате рисовой шелухи до (Р1) и после (Р4) осаждения кремниевой кислоты, мкг/мл

Растворы	Si	K	Ca	Mg	Zn	Mn	Cu	Al	Fe
Р1	3449.0	292.0	5.35	0.53	0.32	0.32	0.10	1.00	0.22
Р4	34.04	2.05	0.05	0.01	0.01	0.01	>0.01	0.01	0.01

ТАБЛИЦА 2

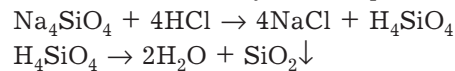
Показатели качества щелочного гидролизата (Р1), промывных вод (ПВ), отфильтрованной воды (ФВ), сточных вод после коагуляционной обработки без предварительного хлорирования (Р2) и с предварительным хлорированием (Р3), после осаждения кремниевой кислоты (Р4) и сорбционной очистки (Р5)

Показатели	Р1	ПВ	ФВ	Р2	Р3	Р4	Р5	Требования к свежей воде при выработке небеленой целлюлозы [20]
БПК <sub>5</sub> , мгО <sub>2</sub> /л	34 317±7132	27 473±1247	8600±1314	10 559±1267	7584±1293	15 000±2483	9467±1250	
Минерализация, мг/л	62 516±1109	2178±333	2200±430	34 833±717	52 300±430	61 567±788	49 700±430	500
Сухой остаток, мг/л	104 133±25227	3320±387	3133±287	67 833±573	84 400±860	77 833±717	61 700±430	
pH	13.41±0.70	10.27±0.37	9.64±0.28	13.21±0.50	12.81±0.47	8.91±0.25	8.45±0.23	6.5–8.0
Цветность, град	180 000±21500	31 800±860	5167±717	75 167±717	75 667±1433	161 667±7167	12 167±717	100
Расход воды, мл (на 50 г сырья)								

9600

выработке небеленой целлюлозы. При коагуляционной обработке без предварительного хлорирования БПК<sub>5</sub> снизилось в три раза, а с предварительным хлорированием – в четыре раза. Суммарное содержание органических веществ по разности сухого остатка и минерализации снизилось на 20 %, как при предварительном хлорировании, так и без него. Обесцвечивание обработанных гидролизатов (по цветности) прошло на 50 %. Содержание микробиологически окисляемых веществ в растворе Р3 по сравнению с раствором Р2 снизилось незначительно (на 28 %). Следовательно, предварительное хлорирование щелочного гидролизата, предусмотренное технологией коагуляционной обработки воды для улучшения хода коагуляции и обесцвечивания, не оказывает существенного влияния на содержание органических веществ. По видимому, коллоидные частицы органических соединений, содержащиеся в щелочных гидролизатах, гидрофобные или слабогидрофильные.

Нейтрализация гидролизата, в котором извлеченный из рисовой шелухи аморфный диоксид кремния находится в виде растворимого ортосиликата натрия Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, приводит к образованию осадка диоксида кремния в соответствии со следующими реакциями:



Осажденный диоксид кремния отделяли от маточника (Р4), промывали водой до отрицательной реакции на Cl<sup>-</sup> и сушили при 105 °С (для полного удаления воды – при 600 °С). Результаты анализа показали, что содержание воды составляет примерно 3 %, а основного вещества (SiO<sub>2</sub>) в продукте после удаления воды – более 99 %. Методом РФА установлено, что полученный диоксид кремния имеет аморфное состояние: на рентгенограмме наблюдается один размытый пик в области 2θ = 18–26°, характерный для аморфного строения вещества. Из анализа данных ИК-спектра (рис. 1) следует, что полосы поглощения, согласно [21], соответствуют колебаниям силоксановых связей Si–O–Si в аморфном диоксиде кремния: деформационным (463 см<sup>-1</sup>), валентным симметричным (802 см<sup>-1</sup>) и асимметричным (1096 см<sup>-1</sup>). Наличие в соединении воды, которая характеризуется в ИК-спектре полосами поглощения в облас-

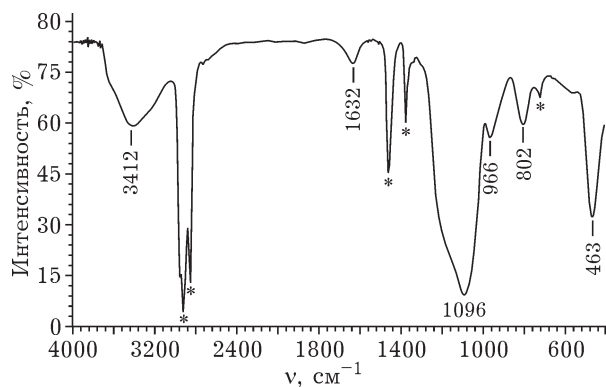


Рис. 1. ИК-спектр поглощения аморфного диоксида кремния. Символом \* обозначены полосы поглощения вазелинового масла.

ти валентных ( $3194, 3416, 3624 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $1632 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний OH-групп, приводит к появлению и силанольной связи Si-OH с полосой поглощения при  $966 \text{ см}^{-1}$ . По своим характеристикам осажденный из гидролизата (P1) аморфный диоксид кремния соответствует требованиям ГОСТ 4214-78 [22] и может применяться, например, в аналитической химии, в фармацевтике, парфюмерии, бытовой химии, в производстве люминофоров и резинотехнических материалов.

В табл. 2 приведены показатели качества щелочных сточных вод после извлечения из них кремниевой кислоты (P4) и последующей очистки остатка сточных вод сорбцией на насыпном двухслойном фильтре из перлита и песка (P5). Видно, что все показатели качества сточных вод после извлечения из них кремниевой кислоты и последующей сорбционной очистки также превышают нормативные требования. При этом в P4 снизились БПК<sub>5</sub> и суммарное содержание органических соединений. После сорбционной очистки перлитом в сточных водах P5 значение БПК<sub>5</sub> снизилось в 1.5 раза, суммарное содержание органических веществ – в 1.3 раза, цветность уменьшилась на порядок. Как видно из данных табл. 1, содержание элементов в сточных водах после извлечения кремниевой кислоты значительно уменьшилось. Концентрация алюминия и марганца достигла нормативов для водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения, концентрация кремния уменьшилась с 345 до 3.4 ПДК.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что сточные (гидролизат) и промывные воды, образующиеся при щелочном гидролизе рисовой шелухи, не удовлетворяют нормативным требованиям, предъявляемым к предварительно очищенной и свежей воде.

2. Очистка промывных вод на двухслойной фильтрующей загрузке из золы рисовой шелухи и песка не эффективна ввиду высокого содержания загрязняющих веществ.

3. Коагуляционная обработка сточных вод (гидролизата), полученных при щелочном гидролизе рисовой шелухи, приводит к обесцвечиванию растворов и снижению БПК<sub>5</sub>. Однако достичь соответствия нормативным требованиям, предъявляемым к очищенной и свежей воде при выработке небеленой целлюлозы, не удалось.

4. Из сточных вод (гидролизата) может быть извлечена кремниевая кислота, имеющая широкий спектр применения. Сточные воды, оставшиеся после выделения кремниевой кислоты, не удовлетворяют требованиям для сброса сточных вод в водные объекты или использованию в замкнутом цикле водооборота, поэтому необходимо искать дальнейшие пути их очистки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Кларк Дж. Технология целлюлозы. М.: Лесн. пром-сть, 1983. 456 с.
- 2 Kappen J., Wilderer P. A. // Chem. Ing. Techn. 2002. Vol. 74, No. 4. P. 447-453.
- 3 Nassar M. M. // J. Chem. Technol. & Biotechnol. 2003. Vol. 78, No. 5. P. 572-576.
- 4 Zhang Q., Chuang K. T. // Environ. Sci. Technol. 1999. Vol. 33. P. 3641-3644.
- 5 Zhu Yi-Ren, Xie Hen G-Sen, Zhang Zhen-Chao // J. Safety Environ. 2005. Vol. 5, No. 1. P. 20-22.
- 6 Sattler C., Oliveira L. de, Tzschirner M., Machado A. E. H. // Energy. 2004. Vol. 29, No. 5-6. PS. 835-843.
- 7 Dai Qian-jin // China Water and Wastewater. 2005. Vol. 21, No. 2. P. 56-58.
- 8 Wlodyka-Bergier A., Magdalena M. // Inz. Srod. 1999. Vol. 4, No. 1. P. 125-132, 18-19.
- 9 Тамбовский государственный технический университет [Электронный ресурс] / Химическая и физико-химическая очистка сточных вод. URL: [http://www.gaps.tstu.ru/win-1251/lab/sreda/ope/ob\\_ecol\\_html/h\\_ochistka.html](http://www.gaps.tstu.ru/win-1251/lab/sreda/ope/ob_ecol_html/h_ochistka.html) (дата обращения: 10.05.2010 г.)
- 10 Бабенко Е. Д. Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977. 356 с.

- 11 Вольф И. В., Николаев А. Л., Руген Е. В., Нилова И. В. // Изв. вузов. Лесн. журн. 2000. № 4. С. 79–87.
- 12 Пат. 2312946 РФ, 2007.
- 13 Земнухова Л. А., Федорищева Г. А., Егоров А. Г., Сергиенко В. И. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78, Вып. 2. С. 324–328.
- 14 Земнухова Л. А., Томшич С. В., Мамонтова В. А., Командрова Н. А., Федорищева Г. А., Сергиенко В. И. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, Вып. 11. С. 1901–1904.
- 15 СНиП 2.04.02–84. Водоснабжение. Наружные сети сооружения. Введ. 01.01.1985. 167 с. Доступ. из справ.-правовой системы “Кодекс”.
- 16 Перфильев А. В. Исследование структурно-сорбционных характеристик дальневосточных природных алюмосиликатов // Вестн. ДВО РАН. 2010. № 5. С. 142–147.
- 17 ГОСТ 3351–74. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности (с Изменением № 1). Введ. 07.01.1975. 28 с. Доступ. из справ.-правовой системы “Кодекс”.
- 18 ГОСТ 18164–72. Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка. Введ. 09.09.1972. 3 с. Доступ. из справ.-правовой системы “Кодекс”.
- 19 РД 52.24.420–2005. Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения определений скляночным методом. Введ. 01.01.2006. 53 с. Доступ. из справ.-правовой системы “Кодекс”.
- 20 Заморуев Б. М. Использование воды в целлюлозно-бумажном производстве. М.: Лесн. пром-сть, 1969. 216 с.
- 21 ГН 2.1.5.1315–03. Гигиенические нормативы: Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Введ. 01.07.2003. 248 с. Доступ. из справ.-правовой системы “Кодекс”.
- 22 Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во МГУ, 1976. 175 с.
- 23 ГОСТ 4214–78. Реактивы. Кислота кремниевая водная. Технические условия. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1998. 6 с.