

Мосталыгина Л. В., канд. хим. наук, доц.,
Елизарова С. Н., канд. хим. наук, доц.,
Мосталыгин А. Г., канд. техн. наук, доц.
Курганский государственный университет

РЕАГЕНТНЫЙ И СОРБЦИОННЫЙ МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ХРОМА

analyt@kgsu.ru

Разработан сорбционный метод очистки воды от ионов хрома (VI). Проведено сравнение нового метода с широко применяемым реагентным. В качестве сорбентов использовали нативную и активированную бентонитовую глину Зырянского месторождения Курганской области. Максимальная степень очистки при использовании нативной глины составила 69,8%. При активации глины серной кислотой максимальная степень очистки раствора от ионов хрома составила 78,8%. Для очистки воды от ионов хрома нецелесообразно использование глины активированной термическим способом. Наиболее эффективны два метода: реагентный и сорбционный с применением в качестве сорбента бентонитовой глиной активированной кальцинированной содой. Новый метод конкурентноспособен, степень очистки раствора от ионов хрома достигает 99,8%.

Ключевые слова: реагентный и сорбционный методы, ионы хрома, нативная и активированная бентонитовая глина.

Введение. Разработка и внедрение малоотходных и безотходных технологий и процессов, модернизация предприятий, замена устаревших процессов новыми, повышение качества очистки газообразных выбросов, сточных вод, внедрение замкнутых производственных циклов – вот пути улучшения качества окружающей среды. Среди опасных загрязнителей заслуживает пристального внимания хром, особенно хром шестивалентный. Его соединения оказывают на организм человека канцерогенное и мутагенное действие. Негативному влиянию подвергаются флора и фауна водоемов. Проблема очистки сточных вод, в первую очередь, гальванического производства от опасного поллютанта – иона хрома(VI) – остается актуальной. Наиболее широко применяют до настоящего времени реагентный метод. Шлам, образующийся при реагентной очистке, является отходом, который требует утилизации. С этой точки зрения, для очистки сточных вод наиболее благоприятно применение природных сорбентов, которые не вносят загрязнения в окружающую среду. Дешевым и экологически чистым природным материалом являются глины. Они обладают высокими сорбционными свойствами, которые можно улучшить путем активации глины.

Данное исследование посвящено разработке сорбционного метода очистки воды от ионов хрома (VI) и сравнению нового метода с широко применяемым реагентным методом. При проведении исследования по очистке воды от ионов хрома сорбционным методом в качестве сорбента использовали нативную и активированную бентонитовую глину

Зырянского месторождения Курганской области. Зырянское месторождение глин – одно из крупнейших в России - содержит 30% от общих запасов всех бентонитовых глин России. Около 70% бентонитов Зауралья содержат от 60 до 80% минерала монтмориллонита и являются кальциево-магниевыми. Сорбционные свойства бентонитовых глин изучались исследователями России и других стран [1-4]. Известно, что реагентный метод очистки включает два этапа. На первом этапе ионы хрома (VI) восстанавливают до хрома (III), на втором - осаждают в виде гидроксида. Поэтому наши исследования также проводили на модельных растворах солей хрома (III).

Методология. Нативную и активированную кальцинированной содой глину получали на предприятии ОАО «Бентонит» (г. Курган). Кислотную активацию осуществляли раствором 10 и 20% серной кислоты. При термической активации образец глины помещали в фарфоровый тигель и прокаливали в муфельной печи при температуре 400°C в течение четырех часов. Перед использованием глину предварительно измельчали и высушивали при температуре 105±5°C в сушильном шкафу в течение 4 часов. Затем растирали до мелкодисперсного состояния. Навески глины взвешивались на аналитических весах GR-200 (A&D Япония).

Исходные растворы сульфата хрома (III) с концентрацией 100мг/л и 50мг/л готовили по навескам $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Точную концентрацию ионов хрома (III) в растворе определяли титриметрически по реакции замещения с йодидом калия. Выделившийся йод

титровали раствором тиосульфата натрия. Установленные концентрации ионов хрома (III) в растворах оказались равными 46,7 мг/л и 104,6 мг/л.

Содержание хрома (III) в модельном растворе проводили фотометрическим методом по реакции с дифенилкарбазидом [5,6]. Оптическую плотность раствора измеряли на спектрофотометре SPEKOL 1300 (Analytik Jena AG Германия).

В лабораторных условиях проводили очистку модельных растворов от ионов хрома (III) реагентным методом. В коническую колбу наливали 50 мл раствора сульфата хрома (III) с концентрацией 46,7 мг/л или 104,6 мг/л и небольшими порциями добавляли 5%-ое известковое молоко до pH 8,5-9. Оставляли раствор на 2 часа для отстаивания и полного

выпадения осадка. Раствор фильтровали через фильтровальную бумагу «синяя лента» и определяли остаточное содержание ионов хрома (III) в растворе.

При очистке сорбционным методом для анализа также брали 50 мл модельного раствора соли хрома (III) соответствующей концентрации, 0,5000 г предварительно подготовленной глины и встряхивали в течение 1,5 часов, отделяли глину центрифугированием и определяли остаточное содержание ионов хрома фотометрически.

Основная часть. Ранее нами была установлена высокая сорбционная способность глины в отношении ионов [7,8]. Данные эксперимента по очистке модельных растворов от ионов хрома (III) реагентным методом представлены в таблице 1.

Таблица 1

Очистка модельного раствора соли хрома (III) реагентным методом

Начальная концентрация ионов хрома (III) в модельном растворе, мг/л	Начальное значение pH модельного раствора	Остаточная концентрация ионов хрома (III) в модельном растворе, мг/л	Конечное значение pH модельного раствора	Степень очистки, %
46,7	3,33	0,08±0,01	8,77	99,8
104,6	3,08	0,080±0,01	8,87	99,9

Из данных таблицы 1 видно, что при выбранных исходных концентрациях степень очистки составляла 99,8% и 99,9%.

Данные по очистке модельных растворов от ионов хрома сорбционным методом с

использованием нативной бентонитовой глины представлены в таблице 2. Степень очистки уменьшалась с увеличением исходной концентрации раствора соли хрома.

Таблица 2

Очистка модельного раствора соли хрома (III) сорбционным методом с использованием нативной бентонитовой глины

Начальная концентрация ионов хрома (III) в модельном растворе, мг/л	Остаточная концентрация ионов хрома (III) в модельном растворе, мг/л	Степень очистки, %
46,7	14±2	69,8
104,6	48±8	53,8

Результаты очистки модельного раствора соли хрома (III) активированной различными способами бентонитовой глиной представлены в таблице 3. Лучшие результаты (степень очистки

- 99,8%) получены при использовании бентонитовой глины активированной твердой кальцинированной содой.

Таблица 3

Очистка модельного раствора соли хрома (III) сорбционным методом с использованием активированной бентонитовой глины

Тип активации бентонитовой глины	Начальная концентрация ионов хрома (III) в модельном растворе, мг/л	Концентрация ионов хрома после очистки, мг/л	Степень очистки, %
Активация 10%-ой серной кислотой	46,7	9,9±0,1	78,8
	104,6	35,4±0,5	66,2
Активация 20%-ой серной кислотой	46,7	41,0±0,5	12,2
	104,6	88,5±0,6	15,4
Активация твердой кальцинированной содой	46,7	0,10±0,08	99,8
	104,6	0,49±0,05	99,5
Термическая активация	46,7	40,2±0,9	13,9
	104,6	88,5±0,9	15,4

Для двух образцов глины – нативной и активированной кальцинированной содой – получены зависимости величины сорбции ионов хрома (III) от времени контакта модельного раствора с глиной (рисунок 1). Определена величина максимальной сорбции. Для нативной бентонитовой глины эта величина составила

4,0 мг/г, а для активированной твердой кальцинированной содой – 4,7 мг/г. Система пришла в равновесие и сорбция достигла максимальных значений на образце активированной глины уже через час, а на нативной глине равновесие установилось более чем через 3 часа.

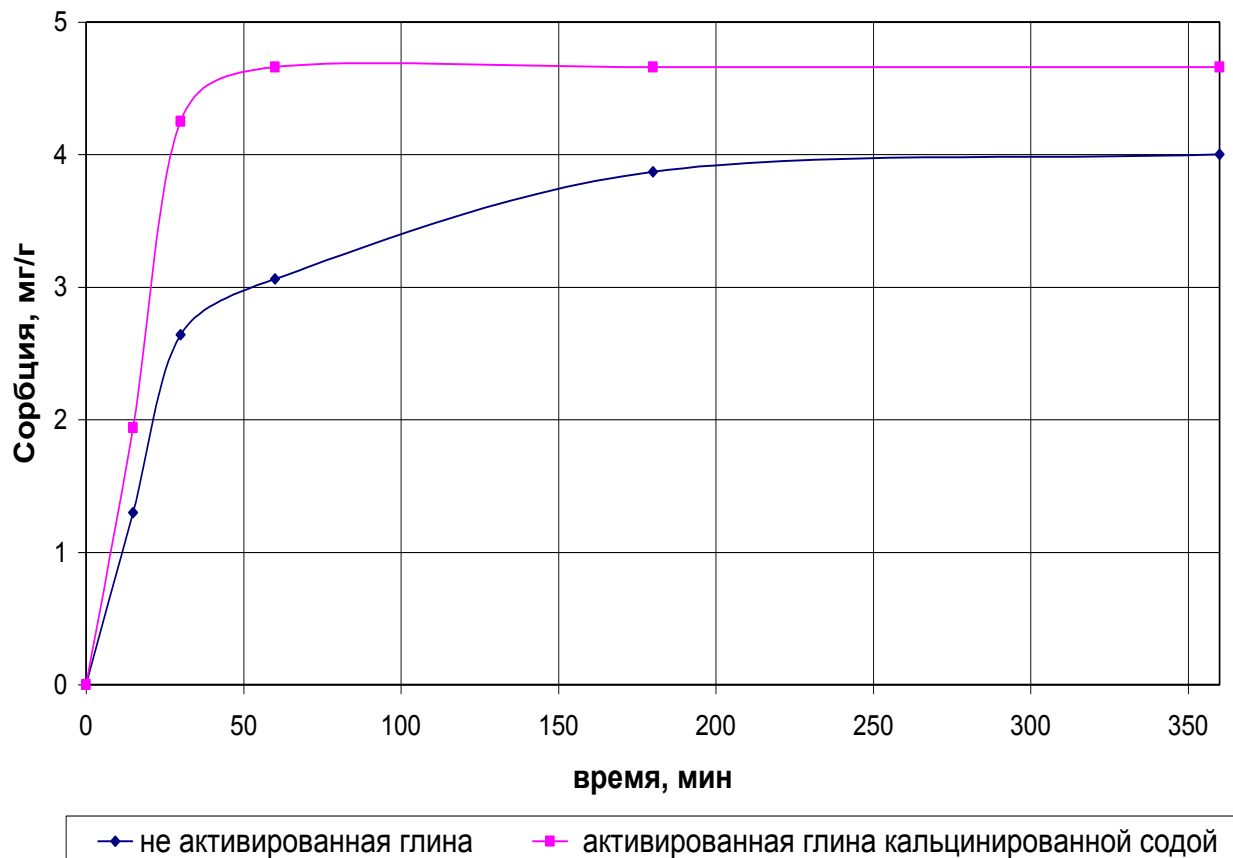


Рис. 1. Зависимость величины сорбции от времени контакта глины с раствором соли хрома (III)

Таким образом, активированные кальцинированной содой образцы глины показали максимальные сорбционные свойства. Сравнительно быстрое установление сорбционного равновесия является благоприятным фактором. Активация глины приводит к замещению ионов кальция и магния в обменном комплексе глины на ионы натрия, которые более склонны к обмену с ионами из раствора.

Выводы. Разработаны и опробированы на модельных растворах сорбционные методы очистки сточных вод от ионов хрома с применением бентонитовой глины Зырянского месторождения. Максимальная степень очистки при использовании нативной глины составила 69,8%. Активация глины не всегда приводит к увеличению поглотительной способности глины в отношении ионов хрома (III). При активации глины серной кислотой увеличение ее концентрации с 10% до 20% приводило к

уменьшению сорбционной активности глины в отношении ионов хрома.

Наиболее эффективными при очистке модельных растворов от ионов хрома оказались два метода: реагентный и сорбционный метод с применением в качестве сорбента активированной кальцинированной содой бентонитовой глиной. В том и другом случае остаточная концентрация ионов хрома в растворе меньше предельно допустимой концентрации (ПДК в водоемах для хозяйственно-питьевого водопользования 0,5 мг/л).

В меньшей степени сорбирует ионы хрома из растворов бентонитовая глина, активированная термическим способом и активированная 20%-ой серной кислотой.

Сорбционный метод с использованием бентонитовой глины активированной кальцинированной содой, является конкурентоспособным (степень очистки

достигает 99,8%).

Для очистки воды от ионов хрома целесообразно использование глины активированной 20%-ой серной кислотой (степень очистки - 12,2%) и глины, активированной термическим способом (степень очистки – 13,9%).

Сорбционный метод с использованием бентонитовой глины (нативной или активированной) можно рекомендовать предприятиям, имеющим гальванические цеха, в качестве индивидуального, а также в комбинации с другими способами очистки (доочистки) в зависимости от поставленных задач.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ajaria F., Srasrab E., Trabelsi-Ayadi M. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent // *Desalination*. 2005 . V.185. P. 391-397.
2. Везенцев А.И., Трубицин М.А., Романщак А.А. Сорбционно-активные породы Белгородской области // *Горный журнал*. 2004. №1. С.51-52.
3. Везенцев А.И., Голдовская Л.Ф., Кормош Е.В., Сиднина Н.А., Добродомова Е.В. Сорбция ионов тяжелых металлов нативными, обогащенными и модифицированными формами бентонитовых глин // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2007. Т.7. Вып.3. С.410-413.
4. Гаськова О.Л., Кабанник В.Г. Экспериментальное изучение сорбции тяжелых металлов природными глинами с целью очистки дренажных вод // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2009. №4. С.359-369.
5. ПНДФ 14.1;2.52-96 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов хрома в природных и сточных водах «Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов хрома в природных и сточных водах фотометрическим методом с применением дифенилкарбазида»
6. Коростелев П.П. Фотометрический и комплексонометрический анализ в металлургии. М.: Металлургия, 1984. 272 с.
7. Мосталыгина Л.В., Елизарова С.Н., Костин А.В. Бентонитовые глины Зауралья: экология и здоровье человека. Курган: Изд-во Курганского государственного университета, 2010. 148 с.
8. Бухтояров О.И., Мосталыгина Л.В., Камаев Д.Н., Костин А.В. Сорбция тяжелых металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) на бентонитовой глине Зырянского месторождения Курганской области // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2011. № 4. С. 518-524.