УДК 651.183.123.54.183

### ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ МЕТИЛЕНА ГОЛУБОГО (МГ) И РОДАМИНА G (RG) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАОЛИНИТА И КОАГУЛЯНТА

# А.И.Ягубов, А.Н.Нуриев, Т.А.Салимова, У.Г.Османова, С.А.Алиева, И.Я.Гасанов, Г.М.Гейдарзаде

Институт химических проблем им. акад. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 29; e-mail: itpcht@lan.ab.az

В работе приводятся результаты очистки сточных вод от катионных красителей метилена голубого  $(M\Gamma)$  и родамина G(RG) с применением каолинита и флококоагулянта «Гянджа». Выявлено, что при сочетании флококоагулянта «Гянджа» с адсорбентами наилучшими показателями сорбции—коагуляции по  $M\Gamma$  и RG обладают их Al- и Fe(III)-формы каолинита..

Ключевые слова: родамин G, метилен голубой, каолинит, коагулянт, сорбенты

Одним из наиболее перспективных природных алюмосиликатов является каолинит, неисчерпаемые запасы которого имеются в Азербайджане. Разработка способа приготовления новых эффективных сорбентов на основе природного каолинита имеет важное практическое значение для очистки сточных вод от химических загрязнений. Сброс в водоемы большого количества органических веществ способствует бурному росту не только водорослей, но и различных грибков, которые оседая в местах застоя воды, разлагаются, снижают содержание кислорода в водоеме, вызывают гибель гидробионтов и придают неприятный запах и привкус воде.

Большинство галогенорганических соединений, поверхностно-активных веществ и пестицидов имеют гораздо низкие значения ПДК для водоемов. В связи с этим большое значение имеет очистка природных и сточных вод от органических загрязнений физико-химическими методами.

Сточные воды красильных отделений текстильных производств содержат значительное количество самых различных красителей (анионных, неионогенных и катионных). Ассортимент выпускаемой мировой промышленностью красителей чрезвычайно разнообразен. При крашении тканей в зависимости от типа применяемого красителя и способа окраски в сточные воды попадают от 20 до 40% используемых

красителей [1]. Некоторые из них не поддаются биохимическому окислению и поэтому для обезвреживания сточных вод, содержащих красители, необходимо применять физико-химические методы очистки

С целью создания малоотходных технологий целесообразно большую часть сточных вод подвергать очистке с последующим возвращением в производственный цикл. Среди методов очистки особого внимания заслуживают физико-химические способы с совместным использованием коагулянтов, сырьем для приготовления которых могут служить природные соединения алюминия и железа или оксиды, гидроксиды, а также отходы ряда производств, содержащих соли этих металлов [1–3]. Однако возрастание загрязнений природных и сточных вод, неудовлетворительное протекание процесса коагуляции привело к увеличению концентрации алюминия и железа в очищенной воде, опасных для здоровья человека [2]. Это и обусловило разработку и внедрение некоторых производных алюминия и железа, которые в растворах в большей степени полимеризованы и поэтому не столь вредны.

Для очистки природных и сточных вод в качестве коагулянта широко применяются сульфат алюминия (СА), а в качестве флокулянта активная кремниевая кислота (АК). Совместное их использование

интенсифицирует процесс очистки воды. Однако широкое совместное применение этих реагентов в процессах очистки воды ограничено дефицитом и высокой стоимостью исходного сырья (гидроксид алюминия силикат-глыбы) для их производства. С этой целью предлагается использовать жидкий флококоагулянт «Гянджа», полученный из белого шлама — отхода Гянджинского глиноземного комбината [3].

Количество органических и неорганических компонентов в было определено с помощью атомно-адсорбционного спектрометра AAF-11, а также с помощью фотоколориметра KFK-2 [4, 5].

Сорбция МГ и RG из модельных сточных вод изучена на природном, Al- и Fe(III) формах Зыхского каолинита (3K), обработанных при  $200^{0}$ С и просеянных через сито с диаметром отверстий 0.4 мм.

Сорбцию на вышеуказанных образцах ЗК изучали в статических условиях.

В результате экспериментальных исследований выявлено, что растворы МГ и RG имеют кислую реакцию, что вполне очевидно, поскольку использованные катионные красители являются солью слабого основания и сильной кислоты. Для изучения сорбции указанных катионных красителей из модельных сточных вод были использованы растворы красителей с концентрациями 125, 250, 500 и 750 мг/л.

Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что сорбционная способность ЗК и его катионзамещенных форм по отношению к исследованным катионоактивным красителям закономерно повышается с ростом концентрации последних, причем сорбция монокатионзамещенными формами протекает более интенсивно, чем поликатионсодержащим исходным ЗК.

Таблица 1. Экспериментальные результаты сорбции МГ и RG каолинитовыми образцами

Образцы ЗК	Со=125 мг/л	Со=250 мг/л	Со=500 мг/л	Со=750мг/л	
	S, мг/г	S, мг/г	S, $M\Gamma/\Gamma$	S, мг/г	
Метилен голубой					
Исх. ЗК	6.38	9.87	14.31	20.02	
Al- 3K	10.15	21.06	38.45	47.82	
Fe(III)-3K	10.41	21.58	38.92	48.14	
Родамин G					
Исх. ЗК	6.17	9.65	13.96	19.75	
Al- 3K	9.76	19.78	32.18	43.52	
Fe(III)-3K	10.30	20.17	32.63	44.78	

Среди исследованных образцов ЗК Fe(III)- и Al-замещенные модификации при максимальной концентрации использованных красителей (750 мг/л) обладают наибольшей сорбционной способностью, что связано с облегченностью процесса замещения их сравнительно менее гидратированных ионов.

Далее также исследована сорбционно-коагуляционная очистка модельных сточных вод от вышеуказанных красителей. С этой целью в качестве загрязненной сточной воды брали водные растворы МГ и RG с содержанием 18 мг/л каждого соответственно. Растворы разбавляли до получения заданной концентрации, наливали в

мерный цилиндр (V=1 л), затем вводили заданное количество жидкого флококоагулянта «Гянджа».

Как известно, флококоагулянт "Гянджа" способствует флокуляции и коагуляции взвешенных частиц и тем самым ускоряет их осаждение. Вышеназванные красители, растворяясь в воде, не образуют взвесей, поэтому теоретически флококоагулянт не должен был действовать на раствор таких красителей.

Результаты экспериментальных исследований показали, что даже в этом случае введение флококоагулянта в окрашенный катионными красителями раствор способствует частичному обесцвечиванию. Низкая степень обесцвечивания раствора объясняется наличием в растворе флококоагулянта до 10% от количества белого шлама нерастворимого остатка, который действует в качестве адсорбента красителя с последующим осаждением. Малое количество оптимальной дозы флококоагулянта (2 мл/л) объясняется малым количеством осаждаемого адсорбента. Опыты, прово-

димые с флококоагулянтом "Гянджа", показали, что для повышения степени обесцвечивания необходимо введение в окрашенную сточную воду достаточного количества адсорбента и красителя. Таким адсорбентом является обожженный, дегидратированный, тонкоразмолотый ЗК и его модифицированные формы (табл.2).

**Таблица 2.** Влияние количества флококоагулянта «Гянджа» на степень обесцвечивания сточных

вод от катионоактивных красителей без использования адсорбента

Количество флококоагу-	Красители		
лянта, мл	Родамин-G	Метилен голубой	
	Степень обесцвечивания		
1.0	32	35	
2.0	36	39	
3.0	38	40	
4.0	43	43	
5.0	43	44	
6.0	45	37	
7.0	44	35	
8.0	40	32	
9.0	39	20	
10.0	27	27	

C целью повышения степени обесцвечивания окрашенных сточных вод от катионоактивных красителей нами применялась добавка адсорбентов — обработанный при  $200^{0}$ C тонкомолотый каолинит

Зыхского месторождения Азербайджана и их модифицированные формы. Результаты экспериментальных исследований приведены в табл.3.

**Таблица 3**. Влияние количества флококоагулянта «Гянджа» на степень обесцвечивания сточных

вод от катионоактивных красителей при использовании адсорбента

№ n/n	Метилен голубой		Родамин-G	
Сорбенты	Количество фло-	Степень обесцве-	Количество фло-	Степень обесцве-
	кокоагулянта,	чивания, Т%	кокоагулянта,	чивания, Т%
	мл/л		мл/л	
	1.04	21	1.04	17
	2.08	36	2.08	34
	3.12	47	3.12	36
Исходный ЗК	4.16	64	4.16	62
	5.2	71	5.2	69
	6.24	68	6.24	66
	7.28	60	7.28	58
	8.32	58	8.32	55
	9.36	56	9.36	53
	10.4	54	10.4	51
	1.04	40	1.04	38
Ī	2.08	60	2.08	58
	3.12	62	3.12	60

Al-3K	4.16	73	4.16	71
	5.2	78	5.2	74
	6.4	75	6.24	71
	7.28	73	7.28	69
	8.32	69	8.32	65
	9.36	67	9.36	63
	10.4	65	10.4	61
	1.04	47	1.04	65
	2.08	68	2.08	75
	3.12	78	3.12	82
	4.16	85	4.16	89
Fr(III)-3K	5.2	91	5.2	94
	6.24	89	6.24	93
	7.28	87	7.28	91
	8.32	83	8.32	87
	9.36	81	9.36	85
	10.4	76	10.4	80

Как видно из табл.3, максимальная степень обесцвечивания составляет  $\sim$  80–97%. Из приведенных экспериментов видно, что максимальная степень обесцвечивания сточной воды, окрашенной красителем RG  $\sim$  75–94%) и МГ (80–97%) достигается при количестве жидкого флококоагулянта, равном 5–7 мл/л. Это и есть оптимальное количество флококоагулянта "Гянджа".

Выявлено, что при сочетании флококоагулянта "Гянджа" ЗК наилучшими показателями сорбции-коагуляции обладает Fe(III)-форма. Поэтому для определения оптимального количества этих адсорбентов нами проведена серия опытов с различными количествами Fe(III)-формы ЗК с оптимальным количеством флококоагулянта, равном 5–7 мл/л для катионоактивных красителей МГ и RG соответственно взятых в количестве 0.018 г/л (18 мг/л каждого).

Как показывают результаты экспе-

риментальных исследований (табл. 4), степень очистки моделированных сточных вод от указанных катионоактивных красителей на природной форме Зыхского каолинита ниже, чем его Al- и Fe(III)-формы. Наименьшая адсорбционная способность каолинита связана с наличием его наименьшей расширяющейся структурой по сравнению с монокатионзамещенными формами.

Как показывают результаты экспериментальных исследований при оптимальном режиме очистки после 10 мин отстаивания, окрашенного родамином-G и метиленом голубым, коэффициент светопропускания был равен 80–97%, что было вызвано наличием в пробе неосевшей полностью взвеси от коагулянта. Для того чтобы подтвердить эти предположения, время отстаивания увеличили до 2.5 ч. Результаты исследований представлены в табл. 4, получена ~100%-ная степень обесцвечивания.

**Таблица 4.** Влияние количества адсорбента на степень обесцвечивания сточных вод от катионных красителей

красителеи					
Красители	Fe(III)-3K				
	Количество сорбента, г				
Родамин-G	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
Метилен голубой	27	39	49	63	76

Таким образом, на основании экспериментальных данных можно сделать вывод, что 0.9 г/л Fe(III)-форм каолинита полностью адсорбируют краситель за 2.5 ч, а флококоагулянт полностью осаждает взвесь с красителем, получая совершенно бесцветный слив, пригодный для повторного использования в процессе крашения.

В результате экспериментальных исследований выявлено, что за 2.5 часа от-

стаивания степень обесцвечивания достигла ~100%. Таким образом, можно сделать вывод, что Al- и Fe(III)-формы 3К, введенные в количестве 0.9 г/л, полностью адсорбируют краситель за 2.5 часа, а флококоагулянт полностью осаждает взвесь с красителем, при этом получается совершенно бесцветная смесь, пригодная для повторного использования в процессе красителя.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1.Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства. Получение. Применение. Л.: Химия. 1987. 208 с.
- 2.Ягубов А.И. Научные основы регулирования поверхностных свойств сорбентов на основе природных алюмосиликатов и их использование. Дисс. ... докт. хим. наук. 2012. Баку: БГУ. 283 с.
- 3.Ягубов А.И. Очистка сточных вод от нефтепродуктов сорбционно-коагу- ляционным методом. //Азербай- джанское нефтяное хозяйство. 2004. №6. С. 49.
- 4. Коренман И.М. Фотометрический анализ. М.: Химия. 1975. С. 98-100, 204, 308.
- 5.Кутырин И.М. Охрана воздуха и поверхностных вод от загрязнений. Л.: Гидрометеоиздат. 1988. 40 с.

### TULLANTI SULARININ METİLEN ABISI (MA) VƏ RODAMİN G (RG) BOYALARINDAN KAOLİNİT VƏ FLOKOKOAQULYANT İSTİFADƏSİLƏ SORBSİYA-KOAQULYASİYA ÜSULU İLƏ TƏMİZLƏNMƏSİ

O.İ.Yaqubov, O.N.Nuriyev, T.O.Səlimova, Ü.Q.Osmanova, S.A.Əliyeva, İ.Y.Həsənov, G.M.Heydərzadə

Məqalədə tullantı sularının metilen abısı (MA) və rodamin G (RG) kationaktiv boyalarından kaolinit əsaslı sorbentlər və «Gəncə» flokokoaqulyantı vasitəsilə təmizlənməsindən bəhs edilir. İstifadə olunan sorbentlərin «Gəncə» flokokoaqulyantı ilə birgə istifadəsi zamanı ən yüksək təmizləmə effektivliyinə Alvə Fe(III) formalı kaolinitlə nail olunmuşdur.

**Açar sözlər**: rodamin G, metilen absi (MA), sorbsiya-koaqulyasiya üsulu, sorbentlər.

## TREATMENT OF SEWAGE FROM METHYLENE BLUE (MB) AND RHODAMINE G (RG) USING CAOLINITE AND COAGULANT

A.I.Yagubov, A.N.Nuriyev, T.A.Salimova, U.G.Osmanova, S.A.Aliyeva, I.Ya.Gasanov, G.M.Geydarzhade

This work presents the results of treatment of sewage from cation dyes - methylene blue (MB) and rhodamine G(RG) using caolinite flock coagulant "Ganja". It was revealed that in combination of flock coagulant "Ganja" with adsorbents, their Al - and Fe(II) forms are found to be better indicator of sorption-coagulation by MB and RG.

**Keywords:** rhodamine G, methylene blue (MB), using caolinite and coagulant, sorbents.

Поступила в редакцию 20.09.2012.