

**ВДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД  
ІОНІВ ХРОМУ**

**Сакалова Г.В., Василінич Т.М., Петрук Г.Д.**

**Вінницький державний педагогічний університет імені  
Михайла Коцюбинського**

**sakalovag@gmail.com, t.vasylinych@gmail.com**

**Abstract.** This work is dedicated to development of scientific technologies of wastewater purification of different industrial enterprises from chrome ion by the way of adsorption with the help of bentonite from Cherkasy field in dynamic conditions. Perspective and efficacy of bentonite clays application for wastewater purification are confirmed by their advantages over other sorbents, that is: they win in accessibility, cost, and possibility of regeneration and multiple usages.

The level of wastewater purification during adsorption with a stationary sorbent layer under static conditions and under conditions of perfect mixing at different concentrations of chromium ions (III) and quantities of the dosed sorbent was determined. The significant difference in the purification level ranges from 70 ÷ 87% and is more dependent on the stock concentration of chromium ions. It has been found that the purification time of the same volumes of solutions for low concentrations is almost two times shorter under constant stirring, and of the same level at the stock concentrations of 1500 mg/dm<sup>3</sup>.

The technological schemes of wastewater purification from heavy metal ions contamination were developed.

Key words: ecological safety, natural clay sorbents, bentonite, adsorption, ions of heavy metals, chromium ions.

На сучасному етапі вирішення проблеми охорони навколишнього середовища в Україні набувають актуальності. Аналіз екологічної ситуації свідчить про те, що, незважаючи на значний спад виробництва, рівень забруднення водного басейну залишається високим. Забруднення стічних та поверхневих вод йонами важких металів є однією з найбільш серйозних екологічних проблем, яка не має на

сьогодні достатньо ефективного вирішення.

Джерелами забруднення вод важкими металами є стічні води гальванічних цехів, машинобудівних заводів, підприємств гірничодобувної, чорної і кольорової металургії. Важкі метали входять до складу добрив і пестицидів та можуть потрапляти у водойми разом зі стоками з сільськогосподарських угідь. Вони значно знижують якість водних середовищ, що робить воду непридатною для використання як для населення, так і для рослинного та тваринного світу.

Основними джерелами забруднення стічних вод іонами хрому(III) є гальванічні цехи машинобудівних, приладобудівних, автомобільних, авіаційних заводів, цехи текстильних підприємств, шкіряні заводи, на яких проводять хромове дублення, хімічні заводи, які випускають хромпик та хромові галуни. Стічні води шкіряної промисловості містять велику кількість розчинних і нерозчинних сполук, мають неприємний запах, темний колір, піняться і є токсичними. Ступінь забруднення і кількість стічних вод, які утворюються в процесі переробки шкіряної і хутрової сировини, залежать від видів шкіри та хутра, які виробляють, технології виробництва і, перш за все, підготовчих процесів і дублення. Вміст іонів хрому(III) у стоках шкіряних виробництв може досягати 3000 та більше мг/дм<sup>3</sup>. Враховуючи токсичність даного металу, стоки, що містять його сполуки, підлягають обов'язковій очистці перед їх викидом у природні водойми.

У поверхневих водах сполуки хрому знаходяться в розчиненому і завислому станах, співвідношення між якими залежить від складу води, температури та значення рН. Завислими сполуками хрому є переважно сорбовані. Сорбентами можуть бути глини, гідроксид заліза, високодисперсний карбонат кальцію, рештки рослинних і тваринних організмів. У розчиненій формі хром міститься у вигляді хроматів і дихроматів. За аеробних умов Cr(VI) переходить у Cr(III), солі якого в нейтральному і лужному середовищах гідролізуються з виділенням гідроксиду. ГДК для Cr (VI) - 0,05, для Cr (III) - 0,5 мг/дм<sup>3</sup>; ГДКвр для Cr (VI) - 0,001, для Cr (III) - 0,005 мг/дм<sup>3</sup>.

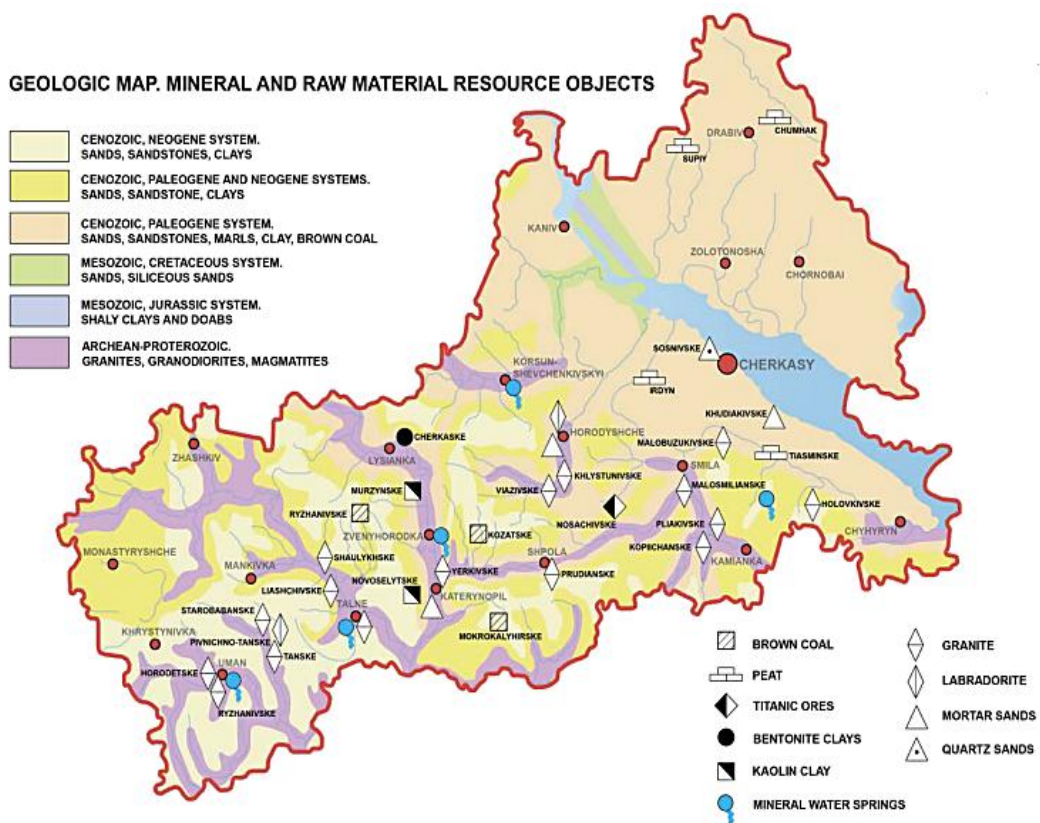
На сьогодні процеси переробки таких стічних вод не відпрацьовані, тому відходи накопичуються в біосфері, забруднюючи підземні води та поверхневі водоймища, перетворюючи промислово розвинені регіони України на зону екологічного лиха. Аварійні скиди таких вод в гідросферу мають катастрофічні наслідки для живих організмів. Це суттєво погіршує якість води, вона втрачає природний колір, смак, загальний іонний склад. Постійне зростання об'ємів забруднених природних та стічних вод

внаслідок антропогенного впливу потребує пошуку нових безпечних методів їх очищення. Існуючі хімічні та фізико-хімічні методи очищення забрудненої води (реагентне осадження, коагулювання, озонування, хлорування), що полягають у активній хімічній дії чи фізичному впливі на воду, дозволяють видалити з неї визначені забрудники, нерідко погіршуючи при цьому фізико-хімічні властивості води та порушуючи природний баланс розчинених у ній солей. Тому актуальним є вдосконалення існуючих та пошук нових методів, матеріалів і технологій для очистки вод, які дозволять мінімізувати надходження до гідросфери іонів важких металів.

**Аналіз останніх публікацій** свідчить про доцільність застосування адсорбційних методів для очищення стічних вод від забруднювачів з використанням природних дисперсних мінералів. Очищення водних розчинів за допомогою дисперсних сорбентів відповідає багатьом вимогам екологічно чистого та енергоощадного виробництва. Потужні геологічні запаси, дешеве видобування породи, проста підготовка до транспортування та використання, можливість використання відпрацьованих сорбентів у інших технологіях – основні переваги використання природних мінералів.

**Об'єктом дослідження** визначено бентоніт Черкаського родовища.

Черкаське родовище бентонітових і палигорськітових глин розташоване на території Звенигородського та Жашківського районів Черкаської області і частково на території Таращанського і Ставищенського районів Київської області. Регіонально воно розміщено в центральній частині Українського кристалічного щита. Родовище площею приблизно у 700 км<sup>2</sup> має суцільне поширення, за винятком ділянок розмиву в долинах річок і глибоких балок (рис. 1).



**Рисунок 1– Карта Черкаської області**

Родовище було відкрите у 1954 р., запаси глин продуктивної товщі було оцінено в 22 000 млн т, а її потужність у 0,5 – 43 м. Його продуктивна товща за ініціативою першовідкривачів розділена на п'ять шарів. Перший шар – темно-сіра полімінеральна глина з великою кількістю карбонатів. Цей шар має суцільне залягання та середню товщину по родовищу 14,1 м. Другий шар має середню потужність 5,9 м, складений, переважно, бентонітовою глиною, і найбільшу економічну цінність з-поміж інших шарів. Третій шар складається з чотирьох основних лінз і має середню потужність 2,7 м. Він складений палигорськітовою глиною. Четвертий шар родовища потужністю 1,7 м складено генетичною сумішшю бентоніту та палигорськіту. П'ятий шар є найнижчою частиною продуктивної товщі родовища, що залягає у вигляді окремих лінз. Цей шар має середню потужність 2,3 м та складений гідрослюдою з домішками піску і монтморилоніту [1].

Для досліджень використано бентоніт (тип 2:1) з Черкаського родовища бентонітових та палигорськітових глин. У структурі типу 2:1 кристали монтморилоніту складаються з шарів, що, у свою чергу, складені з двох шарів кремнійкисневих тетраедрів, з'єднаних шаром алюмогідроксилкисневих тетраедрів. Тетраедричні положення заповнені катіонами кремнію. У разі заміщення частини його катіонами алюмінію

дефіцит у позитивних зарядах, який виникає, компенсується обмінними катіонами ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), розміщеними між шарами.

**Предмет дослідження** – адсорбційні властивості бентоніту та ефективність його використання для очищення стічних вод від іонів важких металів.

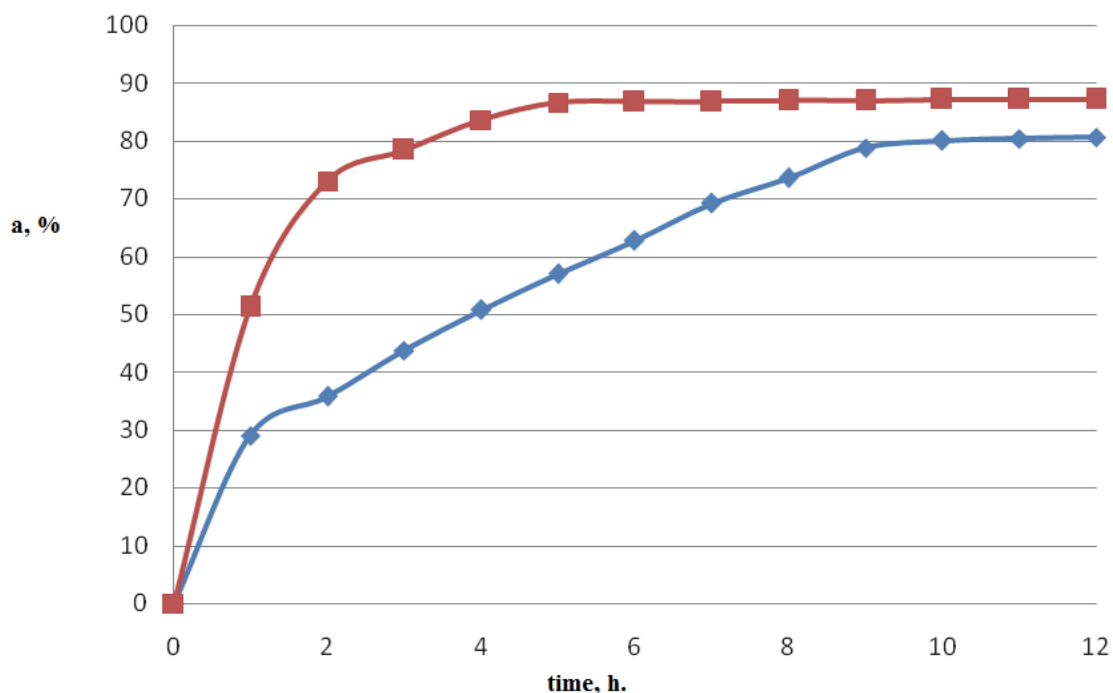
**Метою роботи** було порівняння ефективності адсорбції за статичних умов (враховуючи процес перемішування) та в умовах нерухомого шару сорбенту.

**Матеріали та методи.** Процес підготовки бентоніту складався з кількох етапів. Сировину подрібнювали і просушували в сушильній камері при температурі  $120^{\circ}\text{C}$  протягом 45хвилин. Після чого глину перетирали та розділяли на відповідні фракції. Для виявлення адсорбційних можливостей бентонітових глин Черкаського родовища щодо іонів хрому (III) були досліджені процеси вилучення у статичному режимі та в умовах постійного перемішування. У ході експериментів змінювали такі параметри, як шар адсорбенту – 5 - 20 г, концентрація вихідного розчину – 0,5 - 2,0 г/дм<sup>3</sup>, тривалість процесу сорбції – 20хв ÷ 24 год.

**Результати досліджень.** Було визначено залишкову концентрацію іонів важкого металу у статичних умовах, коли на однаковому шарі адсорбенту поглинається стічна вода з різною концентрацією іонів хрому (III). На графіку (рис.2) концентрація вихідного розчину  $\text{Me}^{x+}$  становила 500 мг/дм<sup>3</sup>, кількість дозованого сорбенту становила 5г. Робоча температура становила  $20^{\circ}\text{C}$ ; кількість обертів мішалки 70-80 за хвилину. Відбір та аналіз проб здійснювали по годинно. Аналогічні дослідження проведено для вихідних концентрацій іонів хрому 1000÷2000 мг/дм, при витратах сорбенту 10-20г. Узагальнені результати досліджень наведені на рис. 3,4.

Загалом, результати проведених експериментів свідчать, що максимальна сорбція іонів важких металів відбувається впродовж 24 годин для концентрацій вище 1000мг/дм<sup>3</sup> і 12-14 годин для нижчих концентрацій статичних умовах; а в умовах ідеального перемішування значення залишкових концентрацій практично не змінюється після 6 години перемішування. Максимальне поглинання відбувається впродовж 0,5 – 7 год; але за концентрацій іонів важких металів у стоках менше ніж 500 мг/дм<sup>3</sup> процес адсорбції відбувається більш рівномірно у часі. У випадку збільшення концентрації іонів металу і однаковому дозуванні сорбенту ефективність адсорбції зменшується, оскільки відбувається

насичення (заповнення) поверхні мінералу адсорбентом, що підтверджує поверхневий характер сорбції.

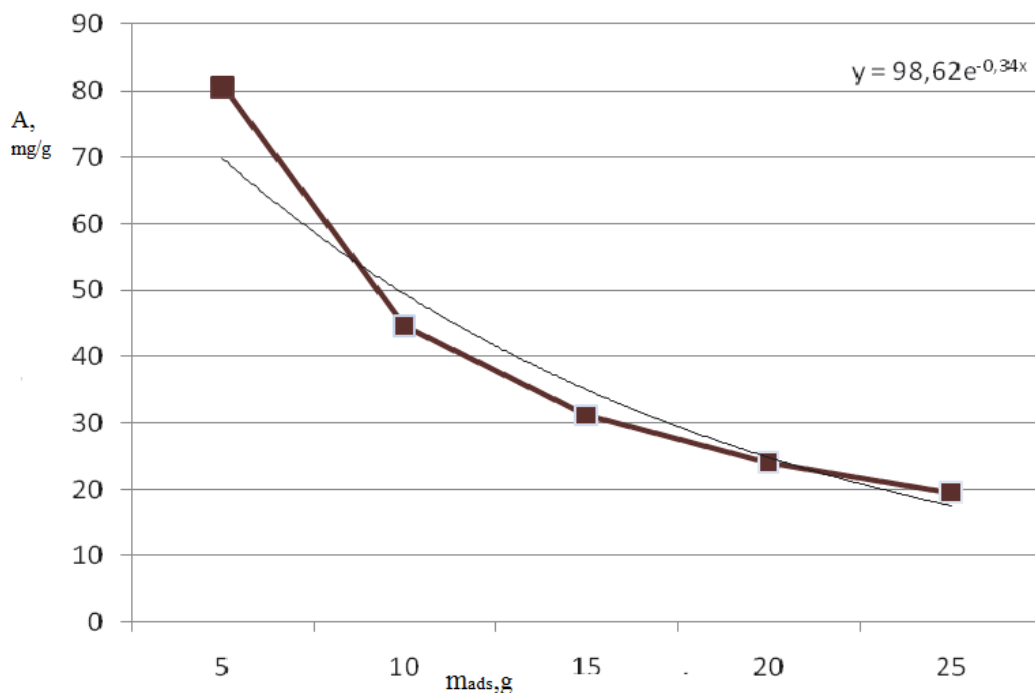


**Рисунок 2 – Зміна ступеня адсорбції іонів хрому(III) в часовому інтервалі 0–12 годин: —◆— статичні умови; —■— умови ідеального перемішування**

Представлені результати свідчать, що для досліджуваних концентрацій поглинання іонів хрому становить 80,6% і 87,2% коли процес реалізується в умовах перемішування. Максимальна сорбція досягається через 6 годин, тобто процес прискорюється як мінімум вдвічі. Аналогічні результати були отримані для стічних вод, концентрації іонів хрому (III) в яких становили 1,0-2,0 г/дм<sup>3</sup>.

Наступним етапом дослідження було встановлення впливу кількості (доза) адсорбенту на глибину перебігу сорбції. Як видно з графіка (рис.3) та експоненціальних залежностей, ефективність адсорбції зростає у випадку збільшення дози адсорбенту, що пояснюється збільшенням поверхні, на якій проходить сорбція. Слід відмітити функціональне відставання приросту питомої адсорбції від приросту маси адсорбенту, що вказує на переважно поверхневий характер сорбції. Такий параметр як доза адсорбенту, не може бути універсально визначеним за цими залежностями. У випадку врахування якісного складу забрудненої води, початкової та бажаної кінцевої концентрації полютанту у водній фазі, кількості глинистого мінералу, що витрачається для очищення, може варіюватися, але в середньому раціональною є норма 5...12,5 г/дм<sup>3</sup> за концентрації іонів металу

500 мг/дм<sup>3</sup>, а збільшення дози понад зазначеної величини є малоефективним.



**Рисунок 3 – Залежність питомої адсорбції іонів хрому (A) від маси сорбенту**

Для встановлення технологічно раціональних величин такого параметру, як доза порошкоподібного сорбенту, нами об'єднана залежність питомої адсорбції та ефективності очищення від кількості адсорбенту. Перетин цих кривих і дасть раціональну величину кількості дозованого сорбенту.

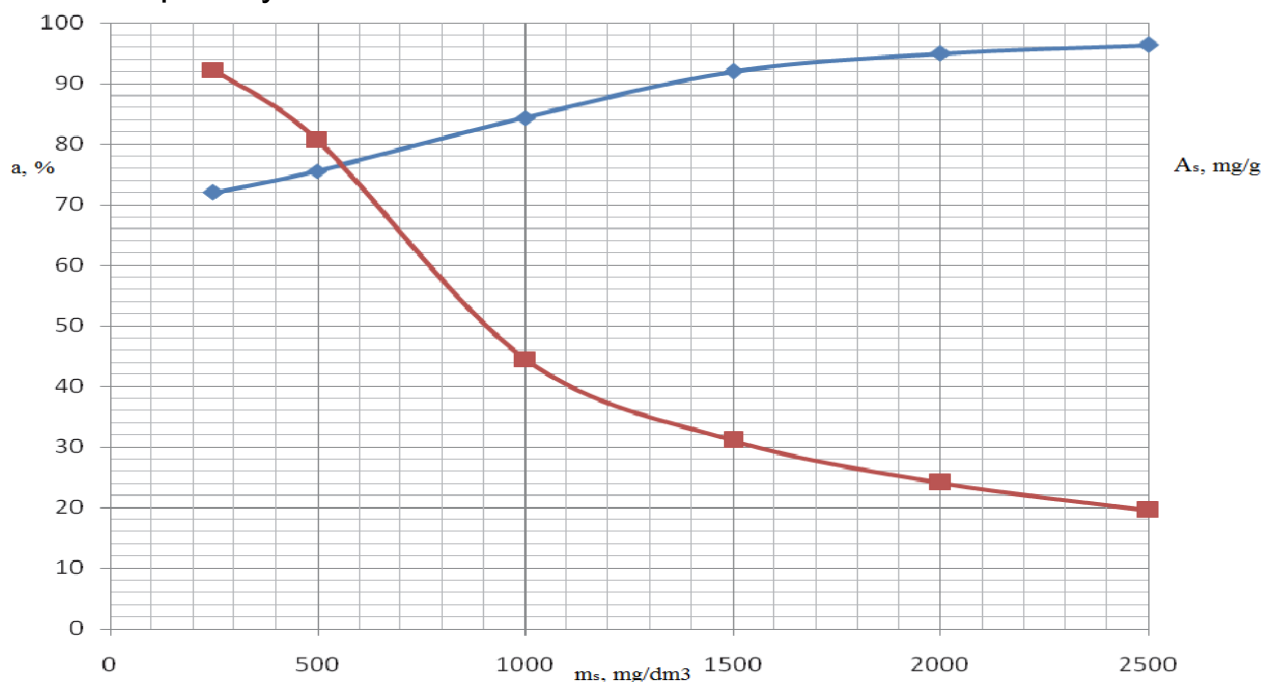


Рисунок 4 – Раціональна доза адсорбенту ( $m_s$ ) для поглинання іонів хрому з водного середовища:  $-■-$  питома адсорбція ;  $-◆-$  ефективність адсорбції

Як видно з наведених графіків, раціональним є дозування  $5\div 8$  г сорбенту на  $1 \text{ дм}^3$  забрудненої води (за умови, що вихідна концентрація полютанту не перевищує  $1000 \text{ мг/дм}^3$ ). За вищих концентрацій іонів важких металів, доцільно збільшити дозування сорбенту до  $10\div 20$  г.

З аналогічними концентраціями полютанту також проведені дослідження процесу очищення стічних вод від іонів Хрому (III) адсорбцією на бентоніті в умовах нерухомого шару адсорбенту. Очищення води проводилося на лабораторній адсорбційній колоні, яка має діаметр 35мм та висоту 300 мм, при використанні природної бентонітової глини. Підготовлену глину засипали у колону. Загальна маса сорбенту в адсорбційній колоні склала  $15 \div 25$ г. Об'єм сорбенту в колонці становив  $21,6 \text{ см}^3$  та  $29 \text{ см}^3$  відповідно при масі сорбенту 15 і 20г. Пропускали розчини з вмістом іонів  $\text{Cr}^{3+}$  заданої концентрації через колону. Під час сорбції відбиралися проби через кожні  $10 \text{ см}^3$ , концентрацію іонів  $\text{Cr}^{3+}$  в розчині визначали титриметричним методом.

Для встановлення діапазону режимних параметрів, за якими необхідно проводити детальне дослідження процесів адсорбції, була виконана серія попередніх експериментів, що дало можливість зробити такі попередні висновки:

1) коливання температури від  $+10$  до  $+30^\circ\text{C}$  не виявляє помітного впливу на ступінь адсорбції іонів  $\text{Cr}^{3+}$  бентонітом;

2) оптимальна середня швидкість прокачування модельного розчину через адсорбційну колону заданої висоти є  $0,3\div 0,5 \text{ см}^3 / \text{хвилину}$ , при більшій швидкості знижується кількість адсорбованого  $\text{Cr}^{3+}$ , а менша швидкість збільшує імовірність сильного загустіння пульпи, внаслідок чого ускладнюються процеси подальшої фільтрації;

3) інтервал досліджених концентрацій ( $0,5\text{-}2,0 \text{ г/дм}^3$ ) іонів хрому було обрано, виходячи із практичних міркувань відповідно до можливого вмісту катіону  $\text{Cr}^{3+}$  реальних стоках;

4) попередньо встановлено, що повне насичення бентонітової глини іонами  $\text{Cr}^{3+}$  досягається при шарі адсорбенту  $15\div 20$  г, за 1-3 доби, залежно від концентрації модельного розчину.

Розчини аналізували через кожний об'єм колони (ОК), середній час проходження становив  $3\div 4$  хвилини/ $\text{см}^3$ , контрольні точки визначали кожні  $40 \text{ см}^3$  розчину.



Як показали криві насичення бентоніту (рис.5,6) іонами хрому, подані у формі залежності концентрації іону важкого металу на виході з колони ( $C_{\text{eff}}$ ) від об'єму прокачаних модельних розчинів ( $V_{\text{eff}}$ ), витрати адсорбенту має суттєвий вплив на перебіг процесу насичення. За однакових концентрацій іонів хрому об'єми розчинів, а також час адсорбції до настання повного насичення адсорбенту значно вищі.

Найбільший ефективний об'єм при прокачуванні модельного розчину через шар сорбенту в 15 г становить 30,34, а при пропусканні розчину через 20 г сорбенту – 41,4. Ці значення в обох випадках спостерігаються для модельних розчинів з найвищою концентрацією іону важкого металу, а це дозволяє стверджувати, що застосування адсорбційного методу з нерухомим шаром сорбенту для видалення поллютантів низьких концентрацій (менше  $0,5 \text{ г/дм}^3$ ) можливо і при менших витратах бентоніту. Також із збільшенням початкової концентрації іонів хрому в межах значень експерименту збільшується час появи перших слідів забрудника на виході із колони, а час до проскоку у всіх випадках швидко настає при концентрації забрудника на виході з колони 70% від початкової. Виключеннями є залежності при концентрації іонів хрому  $0,5 \text{ г/л}$  – в цьому випадку збільшення концентрації на виході з колони має лінійний характер.

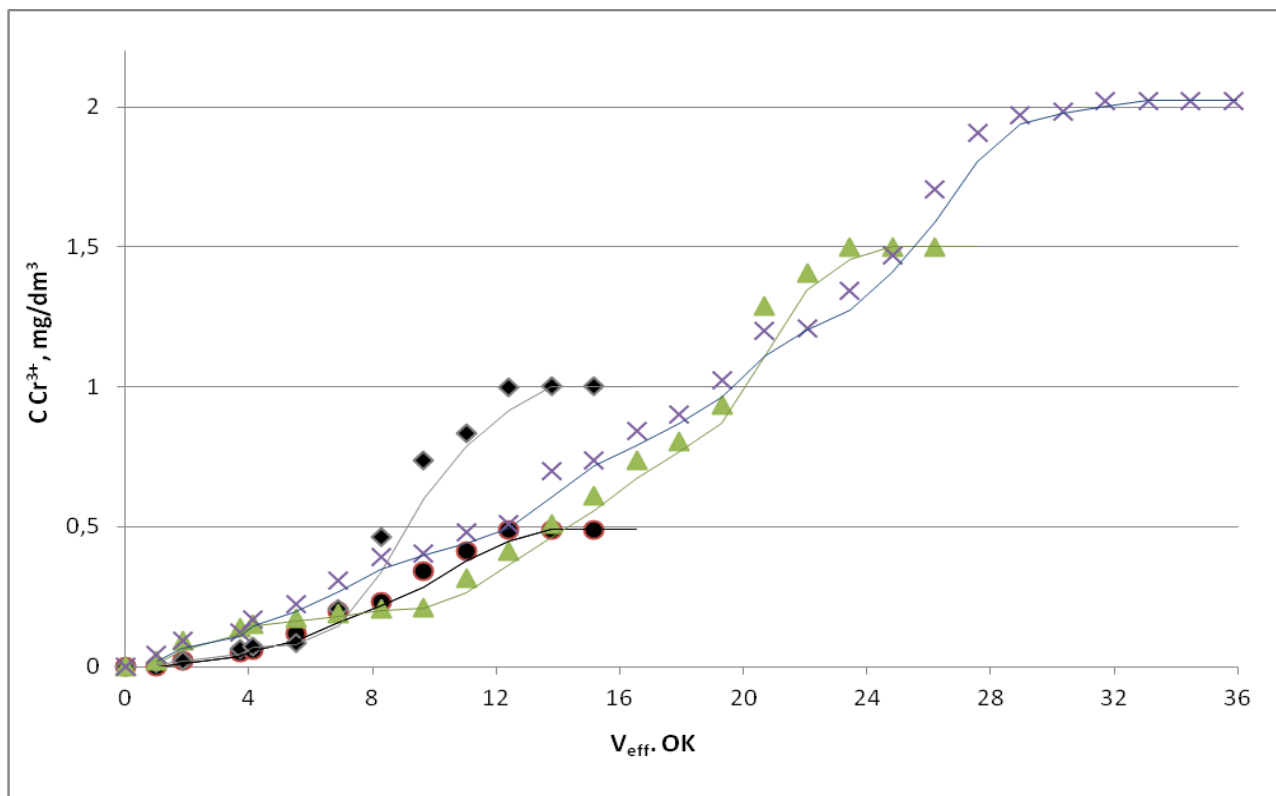
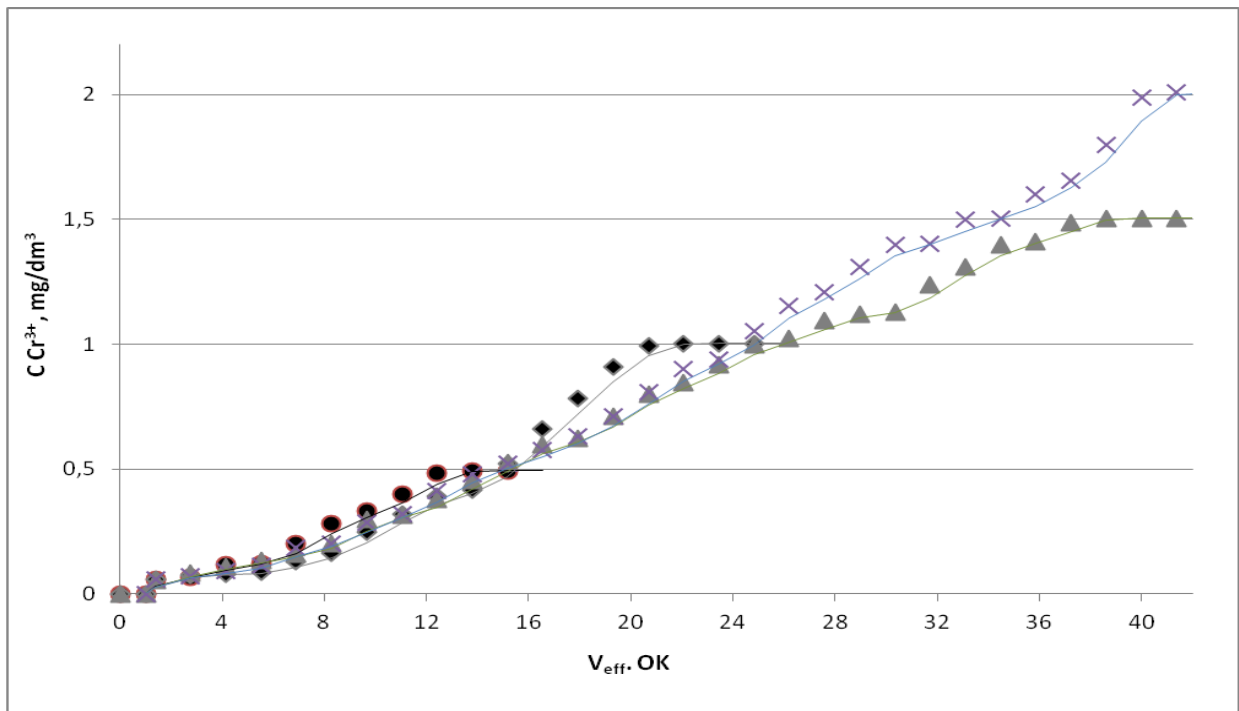


Рисунок 5 – Криві насичення бентоніту масою 15г модельним розчином з вихідною концентрацією  $\text{Cr}^{3+}$ :  $\text{г/дм}^3$ : ●–0,5;◆ –1; ▲–1,5; х–2,0.



**Рисунок 6 – Криві насичення бентоніту масою 20г модельним розчином з вихідною концентрацією  $\text{Cr}^{3+}$ : г/дм<sup>3</sup>: ●–0,5;◆ –1; ▲–1,5; х–2,0.**

Як свідчать результати експерименту, максимальне поглинання іонів хрому (III) становить  $70,2 \div 83,2\%$  за витрат сорбенту масою 20 г і  $63,5 \div 82,2\%$  у випадку маси сорбенту 15г (Таблиці 1,2). Ефективність адсорбції зростає при збільшенні шару адсорбенту, що можна пояснити розвитком активної сорбційної поверхні.

**Таблиця 1 – Показники ефективності сорбції за різних початкових концентрації іонів хрому в розчині. Маса бентоніту 15 г**

№ з/п	Час завантаження (t), хв.	$C_0(\text{Cr}^{3+})$ г/дм <sup>3</sup>	Перші сліди ( $\text{Cr}^{3+}$ ) в очищеному розчині, ОК	Ефективний об'єм ( $V_{\text{eff}}$ ), ОК	Динамічна обмінна ємність (T)	$\alpha, \%$	
						$a_{\text{max}}$	$\bar{a}$
1	1080	0,5	1,39	11,03	0,001	95,6	82,2
2	1230	1,0	1,39	12,41	0,002	97,5	81,0
3	2480	1,5	0,92	23,45	0,002	98,6	74,0
4	3205	2,0	0,92	31,72	0,003	98,9	63,5

**Таблиця 2 – Показники ефективності сорбції за різних початкових концентрації іонів хрому в розчині. Маса бентоніту 20 г**

№ з/п	Час завантаження (t), хв.	C <sub>0</sub> (Cr <sup>3+</sup> ) г/дм <sup>3</sup>	Перші сліди (Cr <sup>3+</sup> ) в очищеному у розчині, ОК	Ефективний об'єм (V <sub>eff</sub> ), ОК	Динамічна обмінна ємність (Т)	α, %	
						a <sub>max</sub>	$\bar{a}$
1	1380	0,5	1,03	13,79	0,0008	95,9	83,2
2	2520	1,0	0,69	22,07	0,0010	97,8	80,2
3	3720	1,5	0,69	38,06	0,0015	98,7	78,3
4	4100	2,0	0,69	41,38	0,0020	98,9	70,2

Невеликі значення динамічної обмінної ємності обумовлені тим, що перші сліди полютанту визначені вже за 1-2 ОК, а це значення набагато нижче, ніж у випадку прокачування модельних розчинів з іонами інших полютантів [4], хоча при цьому ступінь очищення перших об'ємів високий – 95,6÷99% для розчинів з різними концентраціями Cr<sup>3+</sup>. Перші сліди іонів хрому з'являються раніше при використанні 20г бентоніту, також значення динамічної обмінної ємності дещо нижчі при використанні більшої кількості адсорбенту. Проте, вигреш у більшій динамічній обмінній ємності є невеликий у порівнянні з різницею між об'ємними швидкостями прокачування. Так різниця між об'ємами прокачуваних стоків до «проскоку» значно вища при використанні 20г бентоніту, а у випадку дослідженні концентрацій більших за 0,5г/дм<sup>3</sup> ця різниця становить 10 і вище ОК.

Вибір способу адсорбційного очищення від іонів важких металів в першу чергу залежить від наявного обладнання на підприємстві. Однак, наші дослідження вказують, що витрати сорбенту в умовах постійного перемішування нижчі при однакових умовах проведення дослідів, особливо при низьких концентраціях (500 мг/дм<sup>3</sup>). При цьому значної різниці у ступенях очищення не спостерігали для жодного способу; це значення коливається в межах 70÷87% і в більшій мірі залежить від вихідної концентрації іонів хрому. Щодо тривалості процесу, можна відмітити, що час очищення однакових об'ємів розчинів для низьких концентрацій майже вдвічі менший за умов постійного перемішування, і одного порядку за початкових концентрацій від 1500мг/дм<sup>3</sup>. Таке «вирівнювання в часі» можливо пояснити значним збільшенням показника ефективного об'єму при проведенні очищення в адсорбційній колоні.

**Висновки.** Ефективність застосування природних мінеральних сорбентів, зокрема бентонітових глин, для очищення стічних вод підтверджується їх перевагами перед іншими сорбентами, а саме: вони виграють у доступності, собівартості, в можливості регенерації та багаторазового використання. Проведені дослідження підтвердили перспективність застосування бентонітових глин для очищення стічних вод від іонів хрому (III) методом адсорбції з нерухомим шаром сорбенту.

Як свідчать результати експерименту, ефективність адсорбції зростає при збільшенні шару адсорбенту.

Визначено ступінь очищення стічної води при адсорбції з нерухомим шаром сорбенту, в статичних умовах і в умовах ідеального перемішування при різних концентраціях іонів хрому (III) та кількостях дозованого сорбенту. Значної різниці у ступенях очищення не спостерігали для жодного способу; це значення коливається в межах 70÷87% і в більшій мірі залежить від вихідної концентрації іонів хрому.