

Е. Л. Владимирцева, Л. В. Шарнина, М. А. Вельбой,  
Г. Н. Нуруллина

## ДЕСТРУКЦИОННО-АДСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ РАСТВОРОВ ОТ АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

*Ключевые слова:* алюмосиликаты, глинистые минералы, сорбция, активные красители пероксид водорода.

*В работе оценивается сорбционная активность глинистых минералов по отношению к растворам активных красителей. Изучена возможность очистки отработанных красильных растворов методом окислительной деструкции*

*Keywords:* aluminum silicates, clay minerals, sorption, reactive dyes, hydrogen peroxide.

*The sorption activity of clay minerals in relation to solutions of reactive dyes was evaluated. The possibility of purification of exhaust dyeing solutions by oxidative destruction was investigated.*

### Введение

В настоящее время остаются актуальными исследования, направленные на поиск путей эффективной очистки сточных вод отделочного производства текстильной промышленности от синтетических красителей.

Проведенные экологами обследования показывают, что образующиеся в процессе крашения производственные сточные воды могут содержать до 10–15 % от исходного количества красителя в технологическом растворе. Многие органические красители и их метаболиты токсичны и обладают канцерогенными свойствами [1-3]. Для их удаления на практике применяются, в основном, сорбционные и деструктивные методы [1,2].

В данной работе оценена эффективность применения природных сорбентов и окислителя для очистки отработанных красильных растворов от активных красителей.

Многие исследователи, использующие сорбенты на основе модифицированных алюмосиликатов, отмечают сложность извлечения из водных растворов именно активных красителей. Причиной этого одни авторы считают отрицательный заряд красителей, приобретаемый ими при растворении в воде [4], другие - высокую энергию гидратации молекул активных красителей, затрудняющую их фиксацию на поверхности сорбента [5].

### Экспериментальная часть

Нами были проведены исследования по очистке отработанных красильных растворов, содержащих активные красители, отличающиеся цветом и химическим строением.

В качестве сорбентов были использованы дисперсии природных глинистых минералов и синтетических алюмосиликатов, представленных в таблице.

Эксперимент проводили с растворами технических красителей концентрацией 0,02 г/л. В раствор вводили однородную мелкодисперсную фракцию порошка минералов (с размером частиц не более 0,315 мм) в соотношении 40:1. Суспензии тщательно перемешивали и отстаивали в высоких цилиндрах.

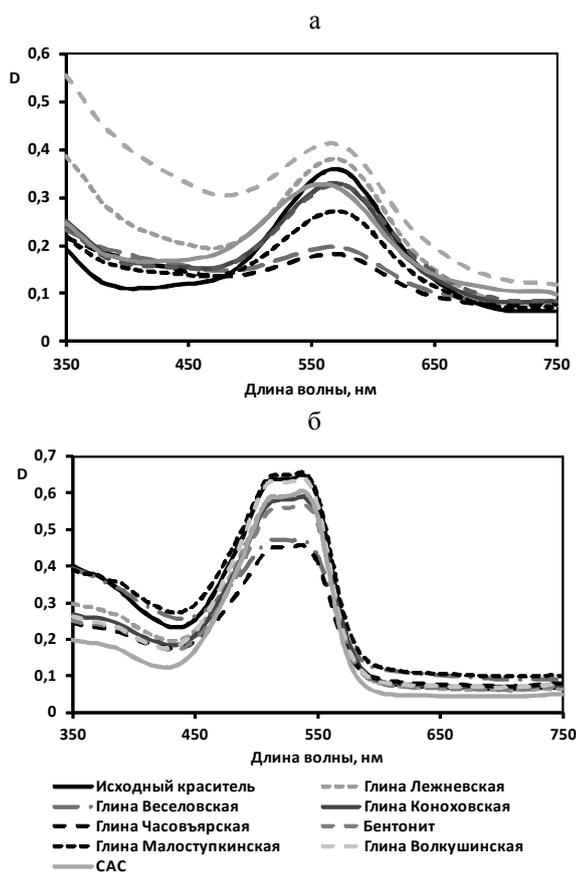
Таблица 1 - Характеристика алюмосиликатов

Алюмосиликаты		Состав
Глины	Лежневская	$x\text{SiO}_2:y\text{Al}_2\text{O}_3:z\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx$ 40:40:15-20 Примеси: $\text{TiO}_2:\text{CaO}+\text{MgO}:\text{K}_2\text{O}:$ $\text{Na}_2\text{O}:\text{SO}_3$
	Никифоровская	
	Коноховская	
	Малоступкинская	
	Волкушинская	
	Веселовская	
	Часов-Ярская	$x\text{SiO}_2:y\text{Al}_2\text{O}_3:z\text{TiO}_2 \approx$ 50:30:15-20 Примеси: $\text{Fe}_2\text{O}_3:$ $\text{CaO}+\text{MgO}:\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}:\text{SO}_3$
	Бентонит	$x\text{SiO}_2:y\text{Al}_2\text{O}_3:$ $z\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 60:30:5-10$ Примеси: $\text{TiO}_2:\text{CaO}+\text{MgO}:\text{K}_2\text{O}:$ $\text{Na}_2\text{O}:\text{SO}_3$
	САС	$x\text{SiO}_2:y\text{Al}_2\text{O}_3:z\text{AlF}_3$

Оценку сорбционной активности алюмосиликатов проводили комплексно, контролируя изменение мутности дисперсий (на фотоколориметре КФК-2МП при длине волны 490 нм), цвета и оптической плотности растворов, а также окраски осадков глин. Контроль проводился с момента приготовления дисперсий в течение первых 5–24 часов и после 7 суток отстаивания.

Пробы для анализа отбирали из верхней зоны цилиндра, жидкость в которой осветлялась по мере отстаивания. Объем осветленной жидкости со временем увеличивался. При этом происходило уплотнение осевшего осадка.

Анализируя полученные данные, установили, что в отличие от прямых и кислотных красителей [6] удаление активных красителей сопряжено с определенными трудностями. Даже при длительном отстаивании, вызывающем практически полное осаждение порошков алюмосиликатов, растворы остаются окрашенными. Заметное осветление, свидетельствующее о снижении концентрации красителя в растворе, наблюдается лишь в присутствии Малоступкинской и Веселовской глин (рис. 1 а и 1 б).



**Рис. 1 - Спектры поглощения растворов красителей активного синего 2 КТ (а) и активного красного 5 СХ (б) в присутствии алюмосиликатов**

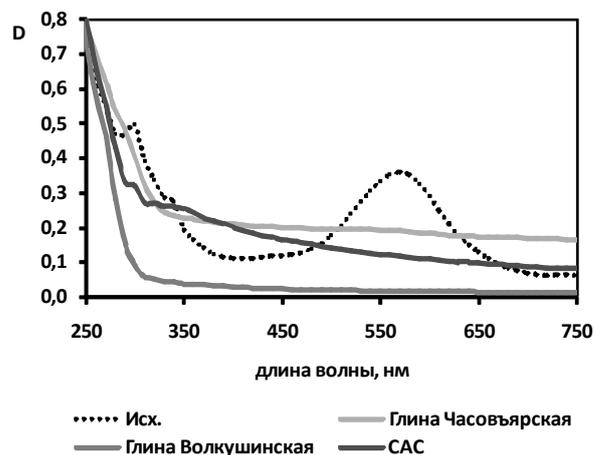
Таким образом, эффективность только сорбционных методов недостаточно высока для очистки растворов от активных красителей.

В последние годы в практике удаления из сточных вод органических соединений все большую популярность приобретают так называемые передовые окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes - AOPs), как наиболее экономичные и экологически безопасные [7-9]. В качестве окислителей в них обычно используют озон, хлор, гипохлорит натрия, пероксид водорода, реактив Фентона и т.п. Однако многие исследователи признают, что AOPs-методы далеко не всегда эффективны для очистки от красителей отработанных вод текстильных производств [8]. В первую очередь это связано с тем, что обесцвечивание красителей под действием окислителей не гарантирует безопасности продуктов разрушения, которые зачастую оказываются более токсичными, чем сам краситель. Кроме того, наиболее популярный в AOPs окислитель – пероксид водорода – имеет сравнительно невысокий окислительный потенциал, поэтому его вынуждены использовать в сочетании с препаратами или технологиями, в результате которых генерируются реакционноспособные частицы и достигается высокий окислительный эффект, что существенно удорожает процесс.

Что же касается активных красителей, то известно, что многие из них обладают устойчивостью к пероксиду водорода [10]. В данной работе

целенаправленно использовались наиболее проблемные для очистки красители, устойчивые в перекисной ванне даже при высоких температурах.

Однако введение пероксида водорода в дисперсию красителя и алюмосиликатов вызывает быстрое и эффективное обесцвечивание красителя. При этом визуально наблюдается вспенивание с энергичным выделением пузырьков газа. Вероятно, этот эффект является следствием разложения пероксида водорода. Известно, что большинство природных глин содержат железо в виде примесей различного состава (до 5-20 %) [11]. На основании этого можно предположить, что в присутствии минералов в растворе происходит стихийное образование реактива Фентона с разложением пероксида водорода по свободно-радикальному механизму. Образующиеся активные частицы  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{HO}_2^\cdot$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  вызывают разрушение хромофорной структуры красителя с обесцвечиванием раствора. При этом в спектрах поглощения таких растворов полностью исчезает характеристическая полоса в видимой области, определяющая цвет красителя (см. рис.2).



**Рис. 2 - Спектры поглощения растворов красителя активного винилсульфонового синего 2 КТ в присутствии алюмосиликатов и пероксида водорода**

Известно, что химические превращения, которые претерпевают молекулы красителей в ходе окислительной деструкции, чрезвычайно сложны. Разрушение их хромофорных структур и, как следствие, обесцвечивание растворов, не гарантирует их полную очистку. В воде могут находиться канцерогенные фрагменты бензольных, нафталиновых, антрахиноновых и других группировок, входящих в состав исходных молекул красителей [1-4]. В большинстве случаев эти соединения бесцветны, и поглощают только в УФ-области спектра. Но как видно из рисунка 2, представляющего полный спектр поглощения красителя, осветленный раствор не содержит веществ ароматической природы.

Таким образом, полную очистку растворов от красителей и продуктов их деструкции можно считать доказанной. В настоящий момент трудно

однозначно определить, происходит ли полное разрушение молекул красителей, или продукты деструкции удаляются из раствора путем сорбции их минералами.

### Выводы

Показано, что использование только сорбционных свойств природных глинистых минералов малоэффективно для очистки растворов от активных красителей.

Применение индивидуальных окислителей не пригодно для красителей, устойчивых в пероксиду водорода.

Предложен эффективный деструкционно-сорбционный способ очистки отработанных растворов активных красителей, основанный на одновременном применении природных глин и пероксида водорода.

*Работа выполнена на базе НИИ термодинамики и кинетики химических процессов при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части.*

### Литература

1. А.Г. Ветошкин *Теоретические основы защиты окружающей среды. Учебное пособие*. ПГАСА, Пенза, 2002. 290 с.
2. И.Ш. Абдуллин, Е.С. Нефедьев, Р.Г. Ибрагимов, В.В. Парошин, О.В. Зайцева, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 3, 22-27 (2013).
3. Д.В. Шалбуев *Методы очистки сточных вод после процесса крашения. Методическое указание к выполнению лабораторных работ*. ВСГУТУ, Улан-Удэ, 2001. 46 с.
4. С.Ц. Ханхасаева, Л.В. Брызгалова, Э.Ц. Дашинамжилова, *Экология и промышленность России*, **12**, 37-39 (2003).
5. А.М. Киселев, *Рос.хим.ж. (Ж. Рос.хим.об-ва им. Д.И. Менделеева)*, **XLVI**, 1, 20 – 30 (2004).
6. Л.В. Шарнина, Е.Л. Владимирцева, М.А. Вельбой *Перспективы использования алюмосиликатов в текстильной химии // New Chemical Materials International Academic Conference and 7<sup>th</sup> China-Russia-Korea Symposium, Shenyang, China*, p. 41-45
7. W. Glaze, J.-W. Kang, D.H. Chapin *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association* **9**, 4, 335–352 (1987).
8. E. Brillasa, E. Mur, R.Sauled, L. Sánchez, J. Peral, X. Domènech, J. Casado, *Applied Catalysis B: Environmental*, **16**, 1, 31–42 (1998).
9. T.L. Thompson, J.T. Yates, *Chemical Reviews* **106**, 10, 4428–4453 (2006).
10. О.А. Лешева, Е.Л. Владимирцева, Л.В. Шарнина *Изв. вузов. Хим. и хим. технол.*, **47**, 3, 81-84 (2004).
11. Н.М. Бобкова, Т.С. Дятлова, Т.С. Куницкая Т.С. *Общая технология силикатов: Учеб. для вузов*. Высшая школа, Москва, 1987. 286 с.

© **Е. Л. Владимирцева** – к.т.н., доц., ст. науч. сотр. каф. химической технологии волокнистых материалов Ивановского госуд. химико-технол. ун-та, vladimirtseva@rambler.ru; **Л. В. Шарнина** – д.т.н., проф. той же кафедры; **М. А. Вельбой** – магистрант той же кафедры; **Г. Н. Нуруллина** – к.т.н., ст. препод. каф. моды и технологии КНИТУ.