

- Респ. Беларусь / Е.А. Урецкий, В.В. Мороз; заявитель Брестский гос. техн. ун-т. – № а 20071107; заявл. 11.09.2007; опубл. 16.07.2009 / Гос. реестр на изобретение.
6. Устройство для проведения физико-химических процессов : пат. Респ. Беларусь / Е.А. Урецкий, В.В. Мороз; заявитель Брестский

- гос. техн. ун-т. – № у 20150026; заявл. 26.01.2015; опубл. 19.03.2015 / Гос. реестр полезн. моделей.
7. Вертикальный отстойник : пат. 10935 Респ. Беларусь / Е.А. Урецкий, В.В. Мороз; заявитель Брестский гос. техн. ун-т. – № у 20150026; заявл. 26.01.2015 / Гос. реестр полезн. моделей.

Материал поступил в редакцию 22.05.2018

**URETSKY E.A., DARMANYAN A.P., MOROZ V.V Resource-saving reagent technology for joint wastewater treatment of paint and varnish and galvanic equipment and machinery**

Is given the description of the technology of wastewater treatment of painting production is given in the framework of sewage treatment facilities of galvanic production.

УДК 628.316

**Белов С. Г., Наумчик Г. О.**

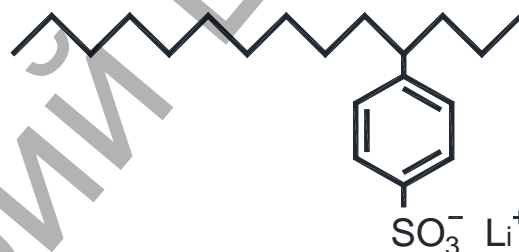
## ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ТЕКСТИЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ОЗОНИРОВАНИЯ

**Введение.** Поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются одним из наиболее распространённых загрязнителей как бытовых, так и производственных сточных вод. Сточные воды текстильных предприятий содержат не только красители, но и текстильно-вспомогательные вещества, а также отделочные препараты. Текстильно-вспомогательные вещества (смачиватели, выравниватели, эмульгаторы, антистатика, смягчители, закрепители и т. д.) служат для улучшения качества ткани. В качестве текстильно-вспомогательных веществ используют спирты, щелочи, органические кислоты, соли органических и минеральных кислот. Однако одним из наиболее часто используемых текстильно-вспомогательных веществ являются ПАВ. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – большая группа соединений с дифильной структурой, состоящей из гидрофобного углеводородного радикала (алифатическая цепь, включающая иногда и ароматическую группу) и одной или нескольких гидрофильных полярных групп. Такая структура позволяет данным веществам концентрироваться на границе раздела фаз, вызывая снижение поверхностного натяжения. Снижением поверхностного натяжения воды и сродством гидрофобных частей молекул разнообразных ПАВ к соответствующим нерастворимым в воде примесям и волокнообразующим полимерам обуславливаются смачивающие, эмульгирующие, моющие и другие свойства этих соединений. Гидрофобной частью ПАВ являются алкилы с числом атомов углерода в цепи от 8 до 18 и более, или жирноароматические остатки, чаще всего содержащие ядра бензола или нафталина. Различные виды ПАВ в зависимости от химического строения используются как смягчители, эмульгаторы, смачиватели, выравниватели, антистатика, закрепители и т.д. Сточные воды текстильных предприятий могут содержать ПАВ в концентрациях 200 мг/л и выше [1].

Попадание больших количеств ПАВ в водоемы может нанести серьезный ущерб водным экосистемам. Негативное влияние ПАВ на водные экосистемы связано прежде всего с созданием эмульсированных слоёв, которые экранируют поверхность органических и минеральных частиц, препятствуя доступу к ним кислорода, что приводит к созданию анаэробной обстановки. В перечне нормативов для водоемов рыбохозяйственного назначения в числе загрязняющих веществ, оказывающих вредное влияние на качество воды данного вида водоемов, определены более 110 видов ПАВ, предельно допустимая концентрация которых варьируется от 0,005 до 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. Такая разбежка в значениях предельно допустимых концентраций связана с тем, что ПАВ, в зависимости от химического строения, могут являться биологически мягкими (легко разлагаются биологическими методами очистки), среднеразлагаемыми (разлагаются до 50% ПАВ в сооружениях биологической очистки) и биологически жесткими (разлагаются не более 10% от исходного ПАВ при биологической очистке) [1].

Важнейшими поверхностно-активными веществами, на которые приходится 70% всех текстильно-вспомогательных веществ, применяемых на текстильных предприятиях, являются натриевые соли алкилбензолсульфоновой кислоты с линейной структурой алкильного

остатка, которые имеют хорошую смачивающую способность и обладают высокой моющей способностью, являясь при этом биологически разлагаемыми веществами [2]. Поэтому в данной работе исследовалась деструкция растворимой соли алкилбензолсульфоновой кислоты. Структурная формула данной соли приведена на рисунке 1.



**Рисунок 1** – Структурная формула литиевой соли алкилбензолсульфоновой кислоты

Как видно из структурной формулы алкилбензолсульфоната лития, представленной на рисунке 1, данная соль состоит из линейного алкильного остатка, имеющего от 10 до 14 атомов углерода, и сульфированного бензольного остатка, прикрепленного к любому из атомов линейной алкильной цепи.

Известны следующие методы удаления ПАВ из сточных вод: флотация, коагуляция, сорбция, гиперфильтрация и деструкция. Первые четыре метода из вышеперечисленных сопряжены со сложным аппаратным оформлением, обременены образованием осадка, пенного продукта или необходимостью регенерации сорбирующего материала, поэтому наиболее предпочтительным с точки зрения технологичности проведения процесса в производственных условиях являются деструктивные методы удаления ПАВ.

К деструктивным методам удаления ПАВ можно отнести электроокисление, использование сильных окислителей, обработку коротковолновым ультрафиолетовым излучением, методы биологического окисления.

Как известно из [3, 4, 5], озон высокоэффективен при деструкции ароматических соединений. Можно предположить, что наличие ароматического кольца в молекуле алкилбензолсульфоната лития будет способствовать эффективной деструкции данной молекулы с помощью озона.

**Методическая часть.** Деструкцию исследуемого поверхностно-активного вещества под воздействием озона осуществляли методом точного дозирования высоких удельных доз озона, полное описание которого приведено в работе [6]. Концентрация озона в озонированной дистиллированной воде определялась с помощью прибора МЕ-ДОЗОН 245/8 (Ж-30), температура озонированной воды определялась ртутным термометром.

Определение показателя ХПК проводили арбитражным методом, описанным в книге [7]. Исследования спектров поглощения исследуемых растворов выполняли на сканирующем спектрофотометре СФ-2000, оснащённом кварцевыми кюветами с длиной оптического пути 50 мм. Шаг сканирования составлял 1 нм, количество циклов накопления – 3.

Вспенивающая способность исследуемых растворов определялась по методике, описанной в книге [8]. Сущность метода заключается в определении устойчивости пены, образующейся при взбалтывании исследуемой пробы с помощью перфорированного диска в мерном стеклянном цилиндре. При выполнении анализа применяли одетый на шток перфорированный пластмассовый диск диаметром 55 мм и толщиной 5 мм, цилиндр мерный вместимостью 1000 мл, резиновую пробку под горлышко мерного цилиндра с отверстием для штока диска (диаметр отверстия в резиновой пробке должен быть больше диаметра штока). Диск имел 40 отверстий диаметром 4,5 мм. В центре перфорированного диска был прилеплен шток диаметром 5 мм и длиной 500 мм с ручкой. В мерный цилиндр наливали 200 мл исследуемой пробы так, чтобы не образовывалась пена. Далее цилиндр закрывали резиновой пробкой со вставленным в нее штоком перфорированного диска. Затем с помощью этого диска 20 равномерными ударами в течение 20 секунд взбалтывали пену. При каждом ударе перфорированный диск поднимали до верхней отметки мерного цилиндра и снова опускали до дна. По окончании взбивания пены диск оставляли на дне цилиндра. Через 3 минуты после окончания взбивания пены линейкой измеряли высоту слоя пены в миллиметрах. За высоту слоя пены принимали высоту плотного слоя пены, не учитывая пиков, образующихся на стенке цилиндра при обтекании. За результат анализа принимали среднее арифметическое значение из пяти параллельных определений.

Определение концентрации АПАВ, которыми и являются соли алкилбензолсульфоновой кислоты (алкилбензолсульфонаты), производили по методике, доработанной для определения высоких концентраций АПАВ, характерных для производственных сточных вод текстильных предприятий. За основу была взята методика, описанная в [7]. Метод основан на том, что анионактивные ПАВ образуют с красителем «Метиленовый синий» комплексные ассоциаты, растворимые в хлороформе с образованием синих растворов. Сам данный краситель в хлороформе не растворяется. Для выполнения анализа брали 100 мл пробы и заливали в делительную воронку, вместимостью 250 мл. К исследуемой пробе приливали 30 мл фосфатного буферного раствора, 15 мл нейтрального раствора красителя «Метиленовый синий» и 15 мл хлороформа. Осторожно взбалтывали 1 минуту и давали постоять 1 минуту для расслоения жидкости. Затем сливали нижний слой хлороформа в другую такую же делительную воронку, в которую предварительно налито было 130 мл дистиллированной воды и 15 мл кислого раствора красителя «Метиленовый синий». Содержимое второй воронки взбалтывали так же, как и содержимое первой, потом давали жидкости расслоиться и сливали нижний хлороформный слой через маленькую воронку, в которую предварительно был помещен тампон ваты, пропитанный хлороформом, в мерную колбу вместимостью 50 мл. В первую делительную воронку наливали еще 10 мл хлороформа и взбалтывали 1 минуту для осуществления экстракции хлороформом красителя «Метиленовый синий» из первой воронки, затем нижний слой хлороформа, образовавшийся через 1 минуту пребывания в покое, сливали во вторую делительную воронку. Вторую воронку также взбалтывали в течение 1 минуты и затем оставляли в покое на одну минуту, далее сливали нижний хлороформный слой через маленькую воронку с помещенным в нее и пропитанным хлороформом ватным тампоном в мерную 50 мл колбу.

Далее наливали еще 10 мл хлороформа в первую делительную воронку и повторяли описанные выше операции для осуществления экстракции красителя «Метиленовый синий», находящегося в делительных воронках. Затем аналогичным образом осуществляли заключительную экстракцию порцией хлороформа 5 мл. В результате выполнения вышеописанных действий в мерной колбе собралось около 40 мл хлороформных экстрактов. После этого доливали со-

держимое 50 мл колбы до метки хлороформом и перемешивали. Окрашенный хлороформный раствор из мерной колбы переносили в кварцевую кювету, имеющую длину оптического пути 10 мм, поместив во вторую такую же кварцевую кювету раствор холостого опыта. Раствор холостого опыта получали путем экстрагирования хлороформом 100 мл дистиллированной воды по вышеописанной методике. Измерение проводили на спектрофотометре СФ-2000 и фиксировали значение оптической плотности на длине волны 650 нм. Результат определения находили по калибровочному графику. Для построения калибровочного графика были взяты растворы алкилбензолсульфоната лития с известной концентрацией.

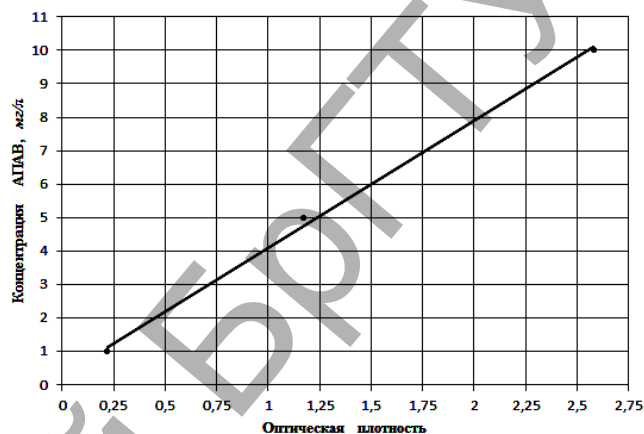


Рисунок 2 – Калибровочный график определения концентрации анионактивных ПАВ

**Экспериментальная часть.** Основной целью данной работы было исследование деструкции АПАВ методом озонирования. На рисунке 3 представлена зависимость концентрации анионактивного ПАВ алкилбензолсульфоната от удельной дозы озона ( $мг/мг$ ), вводимой в раствор.

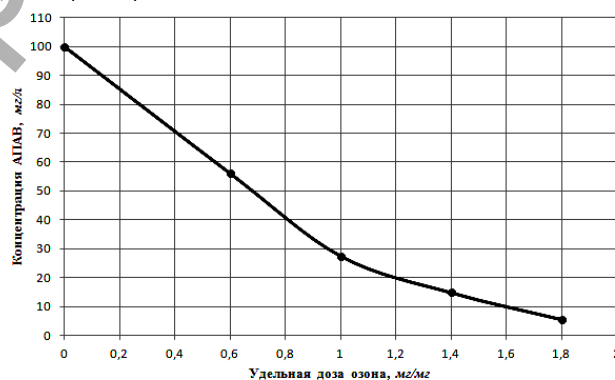


Рисунок 3 – Концентрация АПАВ в зависимости от удельной дозы озона

Как видно из рисунка 3, снижение концентрации анионактивных ПАВ, представленных алкилбензолсульфонатом лития, до удельной дозы 1  $мг/мг$  идет практически линейно. При удельных дозах озона более 1  $мг/мг$  вещества кривизна графика уменьшается. Это можно объяснить тем, что вначале деструкции подвергаются преимущественно ароматические кольца молекулы алкилбензолсульфоната, а затем, когда все ароматические кольца данного АПАВ окислены озоном, начинают окисляться алкильные остатки молекулы алкилбензолсульфоната, которые не имеют ненасыщенных связей и поэтому являются более стойкими к окислению озоном. В целом, деструкция алкилбензолсульфоната с помощью озона высокоэффективна, т. к. удалось снизить концентрацию данного АПАВ со 100 до 5,5  $мг/л$ , т. е. приблизительно в 18 раз.

На рисунке 4 представлены спектры поглощения, полученные в диапазоне длин волн от 200 до 400 нм, исходного раствора ал-

килбензолсульфоната лития и растворов данного вещества, обработанных различными удельными дозами озона.

Как видно из рисунка 4, исходный спектр поглощения алкилбензолсульфоната имеет выраженный экстремум на длине волны 258 нм, обусловленным поглощением бензольного остатка молекулы. При обработке озонем данный экстремум становится менее выраженным, а начиная с удельной дозы озона 0,25 мг/мг вещества, экстремум перестает прослеживаться, но при этом общая интенсивность спектра поглощения растет. Это объясняется тем, что бензольная структура, имеющая двойные связи, в первую очередь взаимодействует с озоном и разрушается, при этом образуются окиссоединения (альдегиды, кетоны), имеющие значительное поглощение в УФ-области, поэтому интенсивность поглощения растворов в УФ-области увеличивается с увеличением применяемой удельной дозы озона.

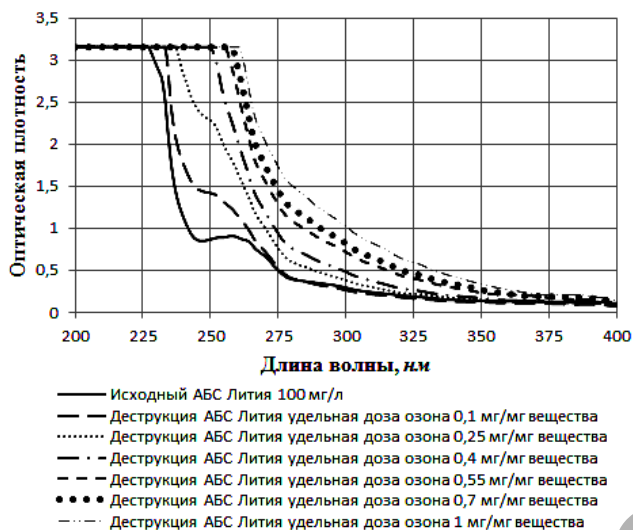


Рисунок 4 – УФ-спектры алкилбензолсульфоната с концентрацией 100 мг/л, обработанного различными удельными дозами озона

Для уточнения механизма деструкции исследуемого АПАВ с образованием окиссоединений производилось определение показателя ХПК исходного и обработанных различными удельными дозами озона растворов. График зависимости показателя ХПК от удельной дозы озона при деструкции алкилбензолсульфоната представлен на рисунке 5.

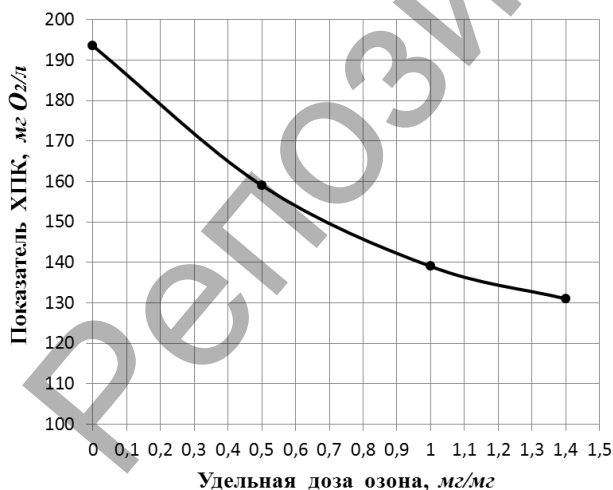


Рисунок 5 – Зависимость показателя ХПК исследуемых растворов АПАВ от удельной дозы озона

Как показывают данные, представленные на рисунке 5, озон эффективно снижает показатель ХПК при окислении алкилбензолсульфоната, эффективность использования озона при деструкции

данного вещества снижается с увеличением удельной дозы озона, а при удельных дозах озона больше 1 мг/мг вещества наблюдается низкая эффективность снижения показателя ХПК при озонировании. Это объясняется образованием все более стойких к окислению озон-окиссоединений вплоть до органических кислот с увеличением удельной дозы озона. При введении удельной дозы озона 0,5 мг/мг вещества в раствор было введено 50 мг озона, при этом показатель ХПК снизился на 34,5 мг O<sub>2</sub>/л, таким образом 70% кислорода, содержащегося во введенном озоне, участвовало в окислении. Чтобы обеспечить удельную дозу озона 1 мг/мг вещества на 100 мг исследуемого АПАВ, было введено 100 мг озона, в результате показатель ХПК снизился на 54,5 мг O<sub>2</sub>/л, т. е. почти 55% кислорода, введенного с озоном, присоединилось к обрабатываемому веществу. При введении удельной дозы озона 1,4 мг/мг вещества показатель ХПК снизился на 62,5 мг O<sub>2</sub>/л, т.е. около 45% кислорода, введенного в виде озона, участвовало в окислении. Поскольку абсолютное снижение показателя ХПК при введении удельной дозы озона 1 мг/мг вещества озона составило 54,5 мг O<sub>2</sub>/л, а при введении удельной дозы озона 1,4 мг/мг вещества — 62,5 мг O<sub>2</sub>/л, дополнительное увеличение удельной дозы озона больше 1 мг/мг вещества при обработке алкилбензолсульфоната для снижения показателя ХПК являлось не очень эффективным.

На заключительном этапе исследований изучалось изменение вспенивающей способности растворов алкилбензолсульфоната, обработанных различными удельными дозами озона. Полученные данные показаны на рисунке 6.

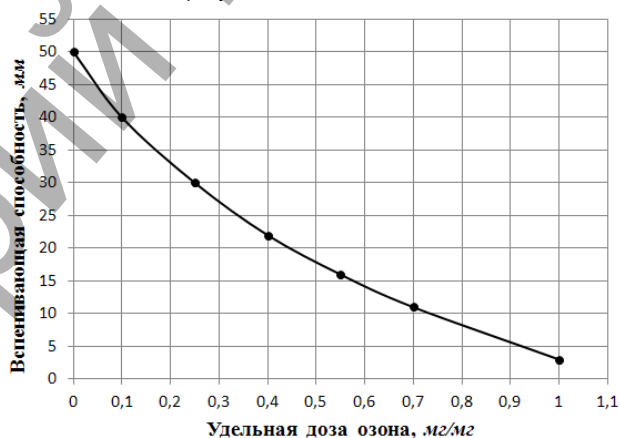


Рисунок 6 – Зависимость вспенивающей способности алкилбензолсульфоната от удельной дозы озона

Как видно из данных, представленных на рисунке 5, вспенивающая способность также быстро снижается с увеличением удельной дозы озона. Если исходный раствор алкилбензолсульфоната при концентрации 100 мг/л имел вспенивающую способность 50 мм, то обработанный удельной дозой озона 1 мг/мг вещества практически не пенится. Это говорит о том, что обработка озонем эффективна для снижения вспенивающей способности технологических растворов, что может быть полезным при повторном использовании промывных вод для отделки и промывки ткани.

**Заключение.** В результате выполненных исследований было установлено, что озон эффективен для деструкции анионоактивных ПАВ, в частности алкилбензолсульфоната, в водных растворах. С увеличением удельной дозы озона при обработке водного раствора алкилбензолсульфоната наблюдается уменьшение вспенивающей способности, концентрации АПАВ, показателя ХПК. При удельной дозе озона 1 мг/мг вещества вспенивающая способность алкилбензолсульфоната приближается к нулю, а при удельной дозе озона 1,8 мг/мг вещества концентрация АПАВ снижается приблизительно в 18 раз, что свидетельствует о глубокой деструкции алкилбензолсульфоната. Интенсивность поглощения растворов в УФ-области увеличивается с увеличением удельной дозы озона, что объясняется образованием окиссоединений (альдегидов, кетонов), имеющих

значительно поглощение в УФ-области спектра. Образование оксисоединений подтверждается также тем, что показатель ХПК снижается при увеличении удельной дозы озона. Глубокая деструкция озоном алкилбензосульфата, широко применяемого на текстильных предприятиях в качестве текстильно-вспомогательного вещества, подтверждает высокую эффективность метода озонирования для очистки сточных вод текстильных предприятий от АПАВ. Это означает, что озон может эффективно удалять из сточных вод текстильных предприятий не только красители, но и текстильно-вспомогательные вещества.

#### СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Васильев, Г.В. Водное хозяйство и очистка сточных вод предприятий текстильной промышленности / Г.В. Васильев, Ю.М. Ласков, Е.Г. Васильева. – М.: Легкая индустрия, 1976. – 224 с.
2. Хвала, А. Текстильные вспомогательные вещества : в 2 ч. : Справочное пособие : пер. с нем / А. Хвала, В. Ангер, К Хвала. – М.: Легпромбытиздат, 1991. – Ч. 1. – 432 с.
3. Разумовский, С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков. – М.: Наука, 1974. – 172 с.
4. Белов, С.Г. Исследование эффективности применения озона для очистки сточных вод от органических загрязнений различных классов / С.Г. Белов, Г.О. Наумчик // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2014. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 72–78.
5. Житенев, Б.Н. Спектрометрические исследования влияния дозы озона на степень деструкции красителей в водных растворах / Б.Н. Житенев, С.Г. Белов, Г.О. Наумчик // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2012. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 26–32.
6. Белов, С.Г. Разработка метода точного дозирования высоких удельных доз озона при обработке воды / С.Г. Белов, Г.О. Наумчик // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2011. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 73–81.
7. Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 447 с.
8. Крикунова, К.Ф. Технический анализ при отделке тканей и трикотажных изделий: учебник для техникумов / К.Ф. Крикунова, И.В. Крикунова. – М.: Легпромбытиздат, 1989. – 256 с.

Материал поступил в редакцию 21.06.2018

#### **BELOV S.G., NAUMCHIK G.O. Wastewater treatment of textile plants from surface-active agents by means of ozonizing**

The article gives the evidence of the destruction of lithium alkylbenzolsulfonate by means of ozonizing. This substance is typical of a wide variety of surface-active agents which take 70% of all surface-active agents used at textile plants. The alkylbenzolsulfonate salt with the line structure of alkyl balance has a good alleviative and a high washing capacity therefore is a part of many auxiliary textile decorative substances. The article gives the data about the experimental research of the influence of ozonizing of alkylbenzolsulfonate solution on such important indicators as concentration, foaming capacity, chemical oxygen uptake, which show that deep destruction of this substance while ozonizing is possible. There are absorption spectra of water solutions of lithium alkylbenzolsulfonate which were processed by different doses of ozone, which, in its turn, prove the destruction of this substance accompanied by the formation of oxe-compounds (aldehydes, ketones). High effectiveness of ozonizing for purification of water of textile plants from anionic surface-active agents, used at these plants, is proved.