

При сравнении схем, приведенных на рисунке 3 и на рисунке 4, видно, что рациональная схема позволяет значительно сократить объем потребляемой свежей воды и уменьшить объем образующихся сточных вод. В результате уменьшаются размеры очистных сооружений предприятия, упрощается процесс очистки сточных вод, и, что особенно важно, достигается большой экономический эффект, поскольку в настоящее время цена на воду для промышленных предприятий может достигать 5000 белорусских рублей (с учетом канализации).

К примеру, водопотребление ОАО «Брестский чулочный комбинат» составляет порядка 600 м³/сут. В перспективе планируется увеличить водопотребление до 1100 м³/сут. Из данного объема сточных вод хозяйственно-бытовой сток составляет всего лишь 40...50 м³/сут, остальное — технологический сток. По расчетам авторов статьи, в рамках данного предприятия при осуществлении схемы, представленной на рисунке 3, возможно сэкономить 300...500 м³/сут. В стоимостном выражении это может составить 1...3 миллиона белорусских рублей в сутки. Очевидно, что такой экономический эффект способен окупить даже значительные капитальные вложения в организацию рациональной схемы использования воды, включающей в себя такие относительно дорогостоящие методы очистки воды, как озонирование, УФ-обработка, методы окисления по радикальному механизму.

Заключение

1. В настоящее время в связи с удорожанием водных ресурсов появляется необходимость в их более рациональном использо-

вании, особенно в такой водоемкой отрасли промышленности, как текстильная.

2. Для осуществления схемы повторного использования воды наряду с другими методами очистки очень эффективными являются методы продвинутого окисления по радикальному механизму, позволяющие разрушать даже самые стойкие органические загрязнения, трудно удаляемые другими методами.
3. Единственный путь снижения водопотребления текстильных предприятий — переход на схемы повторного использования воды в технологических процессах.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кричевский, Г.Е. Химическая технология текстильных материалов / Г.Е. Кричевский, М.В.Корчагин, А.В.Сенахов. — М.: Легпромбытиздат, 1985. — 640 с.
2. Ефимов, А.Я. Очистка сточных вод предприятий легкой промышленности / А.Я. Ефимов, И.М.Таварткиладзе, Л.И. Ткаченко. — Киев: Техника, 1985. — 230 с.
3. Мунтер, Райн. Очистка промышленных стоков / Райн Мунтер // Использование и менеджмент водных ресурсов. Программа Балтийского университета — Уппсальский университет, 2003. — С. 219–236.
4. Разумовский, С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков. — М.: Наука, 1974. — 172 с.

Материал поступил в редакцию 18.05.09

ZHITENEV B.N., BELOV S.G., NAUMCHIK G.O., STOROZHUK N.J., LJUBCHUK J.E. Application of destructive methods of sewage treatment of the enterprises of the textile industry for creation of technologies of their reuse

The article deals with the problems of the purification of sewage of the factories of textile industry. The methods of purification used in the given branch have been reviewed in the article. Special emphasis has been laid on the usage of the method of advanced oxidation according to the radical mechanism. The article gives data of experimental research proving the effectiveness of the method of oxidation according to the radical mechanism. The comparison of the traditional scheme of using water at textile factories with the more rational scheme of providing the reuse of water has been done. The economic efficiency of a rational scheme of waterusage has been estimated in the article.

УДК 628.523

Житенёв Б.Н., Белов С.Г., Радюк А.В.

УДАЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ТЕКСТИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ

Введение. Текстильная промышленность характеризуется высоким потреблением энергоресурсов, воды, химических материалов, и является сильным источником загрязнения окружающей среды, в частности — водного бассейна. При производстве 1 т готовой ткани образуется: на льнокомбинатах бытовых тканей — 260–350 м³ сточных вод, на хлопчатобумажных комбинатах бельевых и одежных тканей 270 м³, на камвольно-суконных комбинатах с цехом крашения волокна — 478 м³, на тонкосуконных фабриках с цехом крашения волокна — 545 м³ [1].

Производственные сточные воды текстильных предприятий содержат широкий спектр трудноудаляемых загрязнений: примеси суровых тканей, остатки волокон, шлихтующие препараты, красители, ТВВ, щелочи, кислоты, синтетические поверхностно активные вещества (СПАВ), тяжелые металлы, органические растворители, формальдегид и др. Для очистки сточных вод текстильных предприятий используются различные методы очистки: нейтрализация, коагуляция, флотация, экстракция, сорбция, гиперфильтрация, электрохимическая, биологическая очистка [2]. Одним из наиболее эффективных методов является электрокоагуляция.

Для применения метода электрокоагуляции требуется относительно высокие затраты электроэнергии и металла (алюминия или железа) в качестве расходного материала для растворимых анодов.

Но, несмотря на эти недостатки, данный метод отличается высокой эффективностью при удалении органических растворимых загрязнений и взвешенных веществ, простой конструкцией установки для его осуществления, высокой надёжностью. Поэтому в условиях реального производства применение метода электрокоагуляции во многих случаях более предпочтительно по сравнению с другими методами [3].

К примеру, на ОАО «Брестский чулочный комбинат» для снижения цветности сточных вод используются дорогостоящие препараты: «РЕДУТЕКС - БОР», «РЕДУТЕКС - РАП» швейцарского производства. Однако эффект от их применения является неустойчивым, поскольку данные вещества обладают восстановительными свойствами, а восстановленные, обесцвеченные формы красителей при дальнейшем окислении кислородом воздуха, попадающим в сточные воды при технологических операциях могут опять превращаться в исходные окрашенные формы. Более эффективным методом обесцвечивания сточных вод является применение сильных окислителей, полностью разрушающих хромофорные группы молекул красителей. Но как применение восстановителей, так и применение окислителей не решает важной проблемы очистки сточных вод текстильных предприятий - снижения ХПК. Решение данной проблемы возможно только при использовании методов обратного осмоса, адсорбционных методов, реагентной коагуляции и электрокоагуляции.

Радюк Александр Викторович, студент группы 0-9-4, специальность водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов Брестского государственного технического университета.
Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

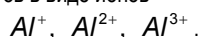
Как указывалось выше, электрокоагуляция по сравнению с адсорбционными методами и методом обратного осмоса отличается большей простотой, надёжностью и не требует трудоёмких операций промывки и регенерации загрузки. По сравнению с реагентной коагуляцией (солями железа или алюминия) электрокоагуляция не увеличивает концентрацию анионов (хлоридов, сульфатов), по которым существуют нормативы ПДК для сточных вод.

Существует несколько способов электрохимической очистки сточных вод: электрофлотация, электрокоагуляция с нерастворимыми анодами, электрокоагуляция с растворимыми анодами. В данном исследовании проверялась эффективность метода электрокоагуляции с растворимыми анодами из листового алюминия для удаления красителей из сточных вод.

Методика исследований. Растворение алюминиевого электрода можно представить в виде четырех процессов. К первому можно отнести собственно электрохимическую реакцию с участием электронов:



Известно [4], что если в реакции участвуют три электрона, то процесс может протекать по одному из трех возможных путей: в реакции участвуют сразу три электрона, или, иными словами, электрохимическое превращение осуществляется в одну стадию; переход может происходить в две стадии, т.е. в реакции участвует вначале два электрона, а затем третий или наоборот и, наконец, реакция протекает в три стадии. Более вероятными являются одно-электронные переходы (трехстадийный процесс) с образованием промежуточных продуктов в виде ионов



Торможение на каждой из указанных стадий может быть различным: одна из них, наиболее замедленная, будет ограничивать скорость всей электродной реакции. Сдвиг потенциала, обусловленный замедлением электрохимической реакции, представляет собой электрохимическое перенапряжение, которое является одной из составляющих частей поляризации электрода, способной вызвать пассивацию алюминиевого анода.

Вторым процессом, протекающим при анодном растворении алюминия, является разрушение кристаллической решетки с переходом ионов алюминия в раствор. Энергия удаления отдельного структурного элемента кристаллической решетки зависит от места, которое он занимает на поверхности кристалла. Наименее прочно связаны структурные элементы, расположенные в углах кристалла, где каждый из них окружен только тремя ближайшими такими же элементами. Перевод такого структурного элемента решетки кристалла в раствор облегчается еще и потому, что к нему может подойти наибольшее число молекул воды, поскольку три его стороны обращены к жидкой фазе. Анодное растворение металла облегчается при появлении дефектов и нарушений в структуре решетки, в том числе и дислокаций [4].

После выхода иона алюминия в раствор происходит третий процесс: химическая реакция протекает около электрода, образуются вначале гидрокомплексы, затем протекает гидролиз [5].

Замедление на стадии химической реакции вызывает так называемое химическое или реакционное перенапряжение, являющееся составной частью поляризации электрода при анодном растворении алюминия. В процессе очистки воды концентрации катионов металлов относительно малые, и их гидролиз протекает практически мгновенно. Таким образом, в результате растворения алюминия, замедление на стадии химической реакции маловероятно и удельный вес реакционного перенапряжения в поляризации электрода невелик.

Последним процессом электрохимической реакции, протекающей при анодном растворении алюминия, является стадия транспортировки продуктов реакции от электрода в раствор. Диффузия гидроксокомплексов, имеющих значительные размеры, маловероятна, их транспортировка в основном осуществляется за счет перемешивания раствора и, частично, ввиду турбулентности, возникающей при выделении газов на электроде. В результате замедления про-

цесса транспортировки продуктов реакции возникает диффузионное перенапряжение, смещающее потенциал анода в положительную сторону.

Процесс растворения алюминиевого анода в значительной степени зависит от анионного состава обрабатываемой воды.

Исследовалось влияние хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов на процесс растворения алюминиевого анода. Электрод зачищался наждачной бумагой, обезжиривался, затем проводили электролиз в растворах хлорида, сульфата и гидрокарбоната натрия.

На рис. 1 представлена фотография поверхности электрода после растворения в хлоридных средах, из рисунка видно, что электрод растворяется равномерно по всей площади.

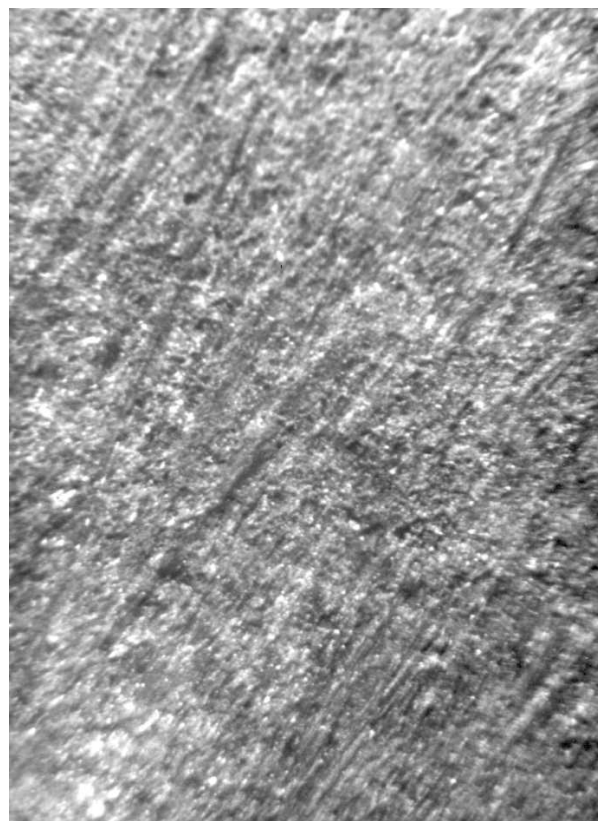


Рис. 1. Поверхность электрода после электролиза в растворе, содержащем 300 мг/л хлоридов (увеличено в 100 раз)

Иное воздействие оказывают гидрокарбонат-ионы. Увеличение их концентрации приводит к образованию на поверхности плотных, обладающих высокими изоляционными свойствами, оксидных пленок, препятствующих растворению металла, на рисунке 2 представлена микрофотография поверхности алюминиевого анода после электролиза в растворе гидрокарбонатов. Преобладающая часть поверхности металла не растворяется (параллельные полосы на фотографии - следы после зачистки электрода). Лишь в отдельных местах наблюдается пробой пленки, приводящий к увеличению плотности тока в локальных областях, обильному газовыделению и частичному разрушению анода. Большая часть электрода находится в пассивном состоянии.

Сульфат-ионы занимают промежуточное положение между хлоридами и гидрокарбонатами по своему воздействию на алюминиевый анод, изменение их концентрации не оказывает столь значительного влияния как рассмотренные выше анионы. Однако в сульфатных средах алюминиевый анод растворяется плохо и процесс разрушения кристаллической решетки весьма напоминает, как и в гидрокарбонатных средах, питтинговую коррозию. В присутствии сульфатов площадь коррозионных язв несколько больше (рис. 3).

Таким образом, процесс электрокоагуляции наиболее эффективен в среде с преобладанием хлорид-ионов. В качестве объекта исследований для обесцвечивания производственных сточных вод

электрокоагуляцией использовался раствор красителя, моделирующий по цветности реальные производственные сточные воды, поступающие на очистные сооружения ОАО «Брестский чулочный комбинат». По данным этого предприятия, на локальные очистные сооружения поступают сточные воды с цветностью 1:250 (по кратности разбавления). Допускаемая цветность сточных вод к сбросу в коммунальную канализацию составляет 1:20 (по кратности разбавления). Также учитывалась концентрация хлоридов (400–500 мг/л) в сточных водах предприятия. В соответствии с этими данными был приготовлен раствор красителя прямой алый светопрочный с концентрацией 15 мг/л, содержащий также 500 мг/л хлорида натрия.

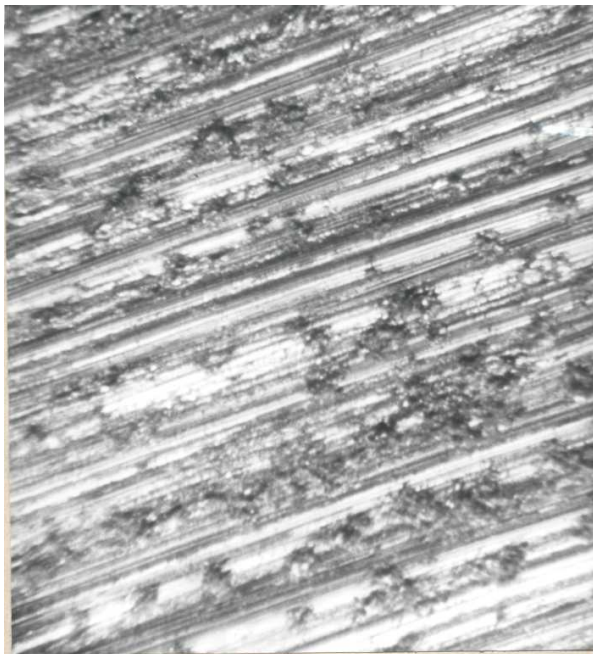


Рис. 2. Поверхность электрода после электролиза в растворе, содержащем 300 мг/л гидрокарбонатов (увеличено в 100 раз)

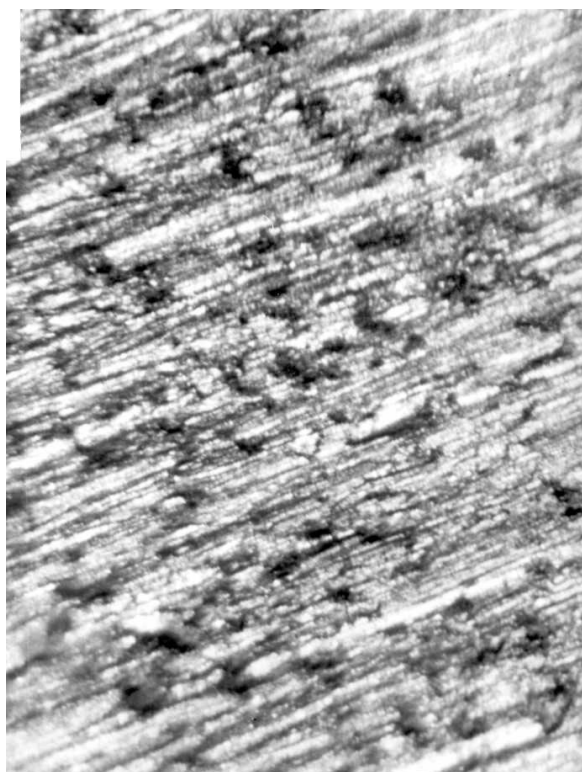


Рис. 3. Поверхность электрода после электролиза в растворе, содержащем 300 мг/л сульфатов (увеличено в 100 раз)

Оптическая плотность данного раствора красителя составляла: 1,2 (что соответствовало цветности по кратности разбавления 1:250). Цветность по кратности разбавления 1:20 (допустимая к сбросу в коммунальную канализацию) соответствовала оптической плотности 0,09. Выбор данного класса красителей обоснован тем, что значительную часть красителей, используемых на ОАО «Брестский чулочный комбинат», составляют именно прямые красители, используемые для крашения пряжи и изделий из хлопчатобумажных и искусственных волокон.

Установка для осуществления метода электрокоагуляции представляет собой стеклянный сосуд, в котором плоскопараллельно расположены четыре пластины из листового алюминия толщиной: 1 мм, длиной погруженной части электрода: 108 мм, шириной: 30 мм. Общая площадь межэлектродного пространства составляет: 97,2 см². Установка подключена к источнику постоянного напряжения величиной 14 вольт, сила тока измерялась прибором ТЛ – 4М. Напряжение в данных экспериментах не варьировалось, сила тока измерялась в течение каждого эксперимента несколько раз, после чего находилось усредненное значение. Объем раствора красителя подвергаемого электрокоагуляции, составлял 700 см³.

Каждый эксперимент выполнялся в следующей последовательности: 700 см³ раствора красителя с исходной концентрацией 15 мг/л заливалось в установку, после чего на электроды подавалось постоянное напряжение и начинался отчет времени эксперимента, также снимались показания амперметра. Через заданное время источник питания отключался, проводилась фильтрация и определялась оптическая плотность фильтрата с помощью прибора ФЭК-56М.

Было установлено, что для красителя прямой алый светопрочный максимум поглощения находится в видимой области спектра в диапазоне 440 нм, что соответствует светофильтру №4 ФЭК-56М. Был построен калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации для данного красителя и светофильтра № 4 в диапазоне от 1–30 мг/л – рис. 1, с помощью которого в дальнейшем определялась оптическая плотность и соответственно концентрация обработанного раствора красителя.

Особо необходимо остановиться на описании методики подготовки пробы раствора после электрокоагуляции перед определением его оптической плотности. Сложность заключается в том, что перед определением оптической плотности обработанного раствора из него необходимо удалить образующиеся в процессе коагуляции нерастворимые вещества: скоагулировавший краситель и нерастворимые продукты его разрушения, гидроксид алюминия. При этом использовать в качестве фильтрующих материалов фильтровальную бумагу или иные материалы, состоящие из целлюлозных волокон, нельзя, поскольку к данным материалам прямые красители обладают сродством, то есть избирательно поглощаются данными материалами из растворов, что приводит к значительной погрешности при дальнейшем определении оптической плотности. Поэтому для удаления нерастворимых примесей использовались керамические фильтры Шотта. Фильтрация осуществлялась под пониженным давлением с помощью вакуум-насоса.



Рис. 4. Общий вид установки для фильтрации под вакуумом

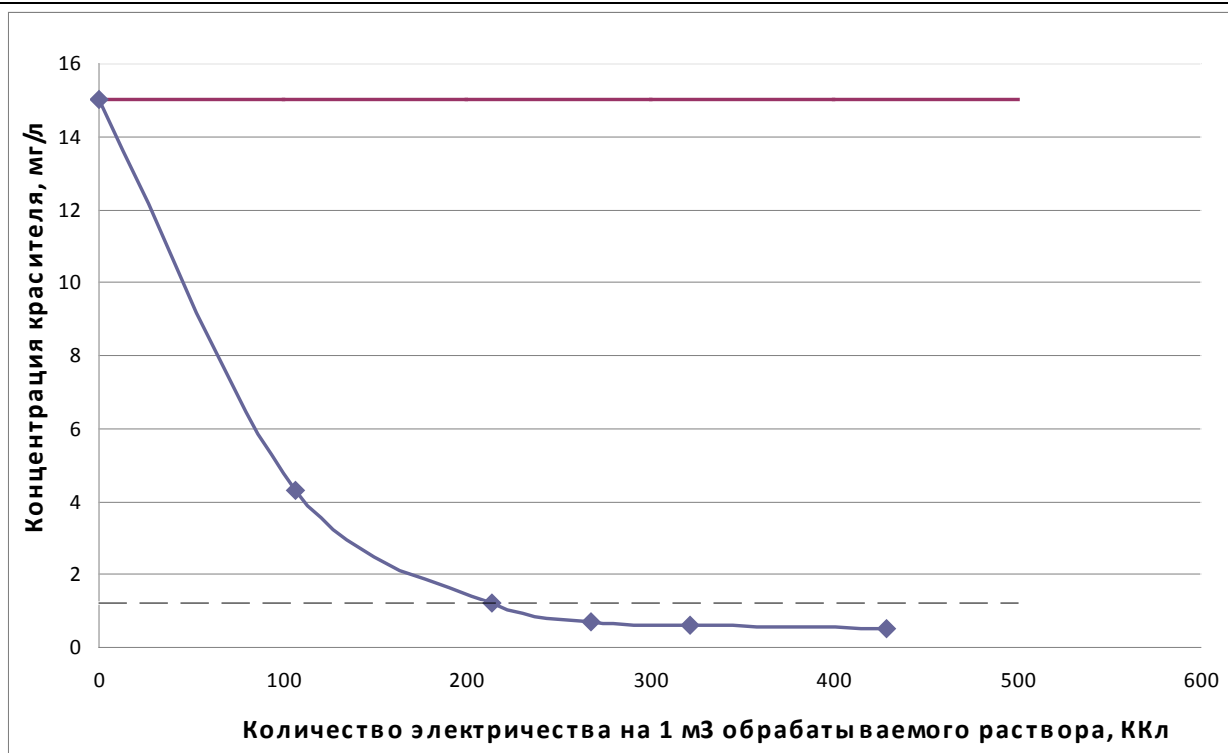


Рис. 5. Зависимость концентрации красителя от удельного количества электричества

В выполненных экспериментах исследовалось влияние количества электричества на единицу объёма обрабатываемого раствора с постоянной исходной концентрацией красителя 15 мг/л. Поскольку ток, проходящий через установку, во всех опытах оставался практически постоянным, варьирование количества электричества, проходящего через раствор, осуществлялось изменением времени проведения электрокоагуляции. Исследовался диапазон от 1 до 20 минут, что соответствовало количеству электричества, пропущенного через раствор, 15–300 Кл на 700 см³ раствора. В пересчете на 1 м³ это составляет 21,4–428,6 ККл/м³. Результаты экспериментов представлены на рисунке 5.

Экспериментальные данные, представленные на рисунке 2, показывают, что с увеличением удельного количества электричества концентрация красителя в обработанном растворе вначале быстро уменьшается, но после достижения значения около 1,2 мг/л уменьшение концентрации замедляется. Это свидетельствует о том, что применение метода электрокоагуляции наиболее эффективно для обесцвечивания сточных вод с высоким содержанием красителя. При этом концентрация красителя в обрабатываемом растворе падала до значения 1 мг/л (что соответствует цветности по кратности разбавления 1:20) при пропуске порядка 220 ККулон на 1 м³.

Заключение

1. Наиболее эффективно процесс растворения алюминиевого анода протекает в растворе с преобладанием хлорид-ионов.
2. Способ электрокоагуляции позволяет эффективно снижать цветность производственных сточных вод текстильных предприятий, обусловленную прямыми красителями, до показателей, допустимых к сбросу в коммунальную канализацию.

3. Наибольший эффект, около 96% при удалении прямых красителей из сточных вод при применении метода электрокоагуляции с растворимыми алюминиевыми анодами наблюдается при затратах электричества в интервале 215–430 ККл/м³ обрабатываемого раствора.
4. Метод электрокоагуляции легко осуществить в производственных условиях, для его проведения не требуются дефицитные материалы, сложное оборудование. При применении в производственных условиях на установках непрерывного принципа действия затраты электроэнергии на обесцвечивание 1 м³ сточных вод, содержащих прямые красители, составят 0,25–0,5 кВт·ч/ м³ обрабатываемого раствора.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности / Совет Экон. взаимопомощи ВНИИ водоснабжения, канализации, гидротехн. сооружений и инж. гидрологии. – М.: Стройиздат, 1982. – 528 с.
2. Яковлев, С.В. Водоотведение и очистка сточных вод / С.В. Яковлев, Ю.В. Воронов. – М.: Изд-во ассоциации строительных вузов, 2002. – 703 с.
3. Кульский, Л.А. Очистка воды электрокоагуляцией / Л.А. Кульский, П.П. Строкач [и др.]. – К.: Будзівельник, 1978. – 112 с.
4. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1975. – 586 с.
5. Очистка воды коагулянтами / Е.Д. Бабенков. – М.: Наука, 1977. – 375 с.

Материал поступил в редакцию 19.05.09

ZHITENEV B.N., BELOV S.G., RADYUK A.V. Removal colorants from sewage textile industry by method of electrocoagulation

The results of experiments about solution aluminium anode in solutes with different anion composition are introduced in this work. There are shows that process more efficiency in electrolytes with excess of chlorides. Industrial sewage by textile fabricator have stage color, with the relative importance of different colorants. Method of electrocoagulation may be used successfully for removal of this pollutants. The results of experiments prove the effect of removal colorants on 96% with cost of electricity from 215 to 430 kilocalorie/m³.