

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ энергетических воздействий для глубокой доочистки **ОКРАШЕННЫХ РАСТВОРОВ**

Рассмотрены закономерности процесса обесцвечивания растворов красителей при воздействии ультразвуковой кавитации и фотохимической обработки. Показана возможность глубокой очистки сточных вод.

Введение

Одной из наиболее острых экологических проблем до сих пор остается загрязнение объектов окружающей среды красителями, содержащимися в промышленных сточных водах (СВ) текстильных предприятий [1]. Данные производства потребляют значительное количество воды, основная часть которой используется при красильно-отделочных операциях. В процессе производства может образовываться до 50–430 м³ СВ на одну тонну окрашенной продукции [2], основными загрязнителями в которых являются красители и поверхностно-активные вещества. В зависимости от класса красителя, вида окрашиваемого материала и других факторов в СВ переходит 5–50 % исходного количества красителя [3]. Потребление красителей во всем мире постоянно растет. В 1978 г. в мире было произведено около 450 тыс. т различных красителей [4], а в 1991 г. мировое производство только азокрасителей оценивалось в 668 тыс. т [5]. Одновременно с ростом потребления красителей возросло количество окрашенных СВ, которые попадают в окружающую среду как при производстве красителей, так и после крашения различных материалов.

Окрашенные СВ влияют на кислородный режим водоемов и угнетают процессы естественного самоочищения вследствие поглощения солнечного света и нарушения процессов фотосинтеза. Исследователями Иркутского государственного университета было установлено, что красители оказывают негативное влияние на естественное самоочищение водоема уже при концентрации в воде более 0,001 мг/л [6], а при концентрации более 0,1 мг/л

влияют на кислородный режим воды, ХПК, БПК₅, особенно на процессы аммонификации и нитрификации в воде [7]. Кроме того, красители относят к ядам локального действия [8], которые оказывают токсическое, канцерогенное, мутагенное воздействие на флору и фауну водоема [9, 10]. Следует отметить, что предельно допустимые концентрации (ПДК) красителей в воде относительно низки и составляют от 10 до 0,0025 мг/л [11]. Исходя из выше сказанного, их содержание в воде не должно превышать уровень ПДК, а также один из нормируемых показателей СВ – цветность [12].

Красители всех классов, кроме сернистых, являются трудно биохимически окисляемыми соединениями, вследствие чего необходим поиск новых более перспективных технологий очистки [13].

Обесцвечивание окрашенных СВ может быть проведено либо путем выделения молекул красителя из вод без изменения их химической структуры, либо путем разложения хромофорной группы красителя непосредственно в водной среде.

Все сепарационные методы обесцвечивания воды (коагуляция–флокуляция, электрокоагуляция, адсорбция, мембранное выделение) приводят к образованию твердых или жидких вторичных отходов, не обеспечивают глубокую очистку СВ. Деструкционные методы весьма привлекательны для обесцвечивания окрашенных СВ, так как не образуют вторичных загрязнений, однако глубокая деструкция требует применения высокоактивных физико-химических воздействий.

Наиболее подробно изучены методы деструктивного обесцвечивания стоков, использующие различные окислители – хлор, озон, пероксид водорода [13]. Дороговизна реагентов, относительно низкие скорости окисления при малых концентрациях красителей обусловили их малое распространение в промышленности.

А.В. Сизов*,

аспирант кафедры инженерной химии и прикладной экологии, Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна (СПбГУТД)

В.П. Панов,

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой инженерной химии и прикладной экологии, Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна (СПбГУТД)

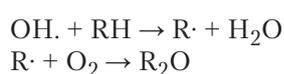
* Адрес для корреспонденции: avsizov2010@mail.ru

Целью данной работы являлось исследование перспективных энергохимических методов воздействия для обесцвечивания окрашенных растворов с параллельным введением пероксида водорода.

Результаты и их обсуждение

В последние годы исследователи уделяют большое внимание изучению закономерностей процессов фотохимической деструкции красителей с использованием ультрафиолетового излучения с длиной волны менее 300 нм, чаще всего 254 нм. Поглощение квантов ультрафиолетового (УФ) излучения может вызывать необратимые изменения в структуре молекул красителей вплоть до полной минерализации. Однако такой способ обесцвечивания пока не нашел широкого практического применения из-за достаточно больших энергетических затрат и недостаточной изученности [1]. Совместное воздействие УФ излучения и окислителя на СВ, содержащую красители, увеличивает скорость деструкции органических загрязнений воды. При использовании в качестве окислителя H_2O_2 синергизм действия в большинстве случаев объясняют образованием активных радикалов (ОН.), которые воздействуют затем на загрязняющие вещества. Константы взаимодействия ОН. с органическими соединениями оценивают в 10^7-10^{10} моль⁻¹/с⁻¹ [14].

Воздействие ОН. на органические вещества может приводить к отрыву мобильного атома водорода от органического соединения с образованием радикала, который при взаимодействии с O_2 образует пероксид-радикал.



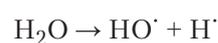
Далее инициируются реакции окисления, минерализации, в результате которых образуются диоксид углерода, вода и минеральные кислоты.

Однако недостаточная изученность механизмов фотохимической деструкции сложных органических веществ, кинетики и полноты процессов, возможность образования токсичных промежуточных продуктов при использовании различных окислителей сдерживают их практическое использование при принципиальной возможности применения данных процессов для обезвреживания органических примесей СВ.

Развитие исследований по использованию методов ультразвуковой очистки СВ, накопление экспериментальных данных по дей-

ствию ультразвука (УЗ) на органические и биологические объекты в жидких средах обусловила интерес к возможному применению данного метода для глубокой доочистки окрашенных растворов. Современная техника генерирования УЗ волн позволяет получать плотность энергии порядка 10^3-10^6 Вт/см³ при интенсивности 10^5 Вт/см², что может обеспечить интенсивное протекание процессов деструкции. Эти величины на много порядков превышают плотность энергии, достигнутую при использовании других физических методов воздействия. При генерировании УЗ колебаний происходит кавитация через образование, рост и разрушение пузырьков или пустот в жидкости под действием флуктуаций и давления. Кавитация может вызывать дегазацию жидкости, инициирование свободно-радикальных реакций, ускорять химические реакции благодаря облегчению смешения реагентов, повышать скорость эмульгирования, ускорять диффузионные процессы, удалять и разрушать микроорганизмы и др. Наиболее важным результатом кавитации для очистки СВ является инициирование образования гидроксильного радикала, одного из самых сильных окислителей.

Воздействие УЗ объясняют участием пузырьков, наполненных паром жидкости, и/или растворенных летучих веществ в процессах очистки. Газообразные молекулы воды, попавшие в растущие микропузырьки, разрушаются, как при пиролизе, образуя радикальные высокоактивные частицы, в том числе гидроксильные радикалы [15].



При УЗ обработке в образце создаются условия автоклавирования (т.е. высокая температура и давление) на микроскопическом



уровне. В настоящее время нет единого мнения по физическому объяснению фазы разрушения кавитационных пузырьков. Авторы [16] предполагают, что происходит очень быстрое «местное перегревание», а сжатие газа и пара в пузырьках является адиабатическим процессом. Поэтому непосредственно перед разрушением пузырьков температура и давление в них могут достигать значений 4000–5000 К и 0,2–0,5 МПа, соответственно. Короткое время перегревания (менее 10 мкс) свидетельствует об экстремально высокой скорости нагревания и охлаждения (порядка 10^{10} К/с).

В этой связи представляется интересным исследование возможностей использования УЗ кавитации в процессах глубокого обесцвечивания окрашенных СВ, содержащих различные виды красителей. Нами изучены некоторые закономерности доочистки окрашенных СВ с использованием УЗ кавитации небольшой мощности при частоте 35 кГц. В работе использованы растворы красителей прямого чисто-голубого (рис. 1), катионно-красного 2С (рис. 2) при температуре 20 °С и содержании красителя в исходном растворе 5 мг/дм³ при pH 7 и процесса обесцвечивания при интенсивности УЗ кавитации 0,15 Вт/см².

Исследована кинетика и глубина обесцвечивания растворов красителей при одновременном воздействии УФ света (длина волны 254 нм, интенсивность 16 мДж/см²) и введении окислителя.

Измерения интенсивности окраски растворов контролировали фотоколориметрическим методом на спектрофотометре СФ–2000. Концентрацию пероксида водорода определяли по средствам йодометрического и перманганатометрического титрования. Продукты деструкции красителя исследовали на спектрометре AVANCE 600 методом ЯМР спектроскопии.

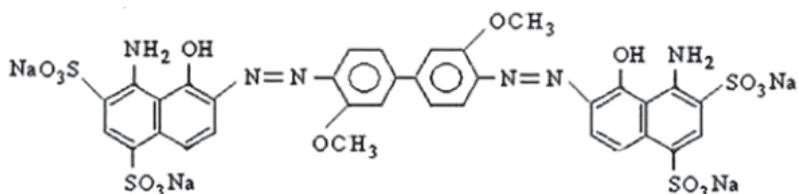


Рис. 1. Краситель прямой чисто-голубой.

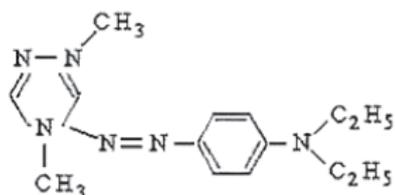


Рис. 2. Краситель катионный красный 2С.

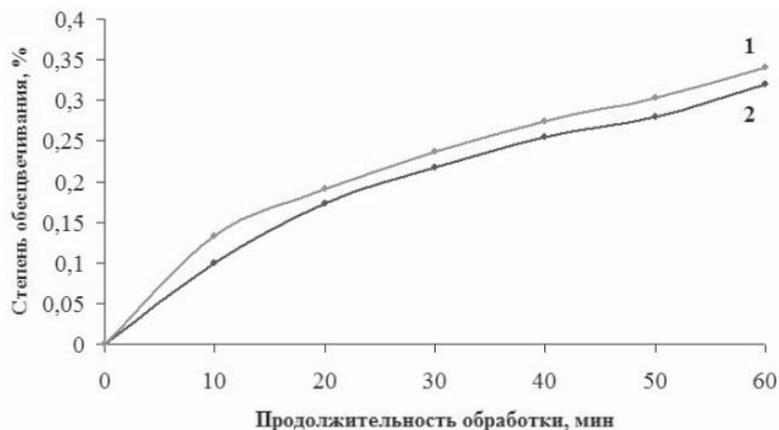


Рис. 3. Обесцвечивание растворов красителей при воздействии ультразвука.

1 – катионный красный 2С, 2 – прямой чисто-голубой.

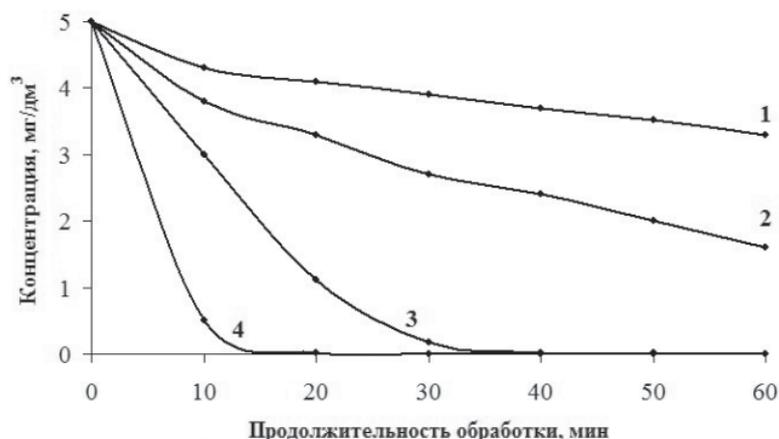


Рис. 4. Изменение остаточной концентрации красителя катионного красного 2С в растворе (С, мг/дм³) во времени (t, мин) при воздействии разных факторов.

1 – ультразвук; 2 – ультрафиолетовое излучение и ультразвук; 3 – ультрафиолетовое излучение и H₂O₂; 4 – ультрафиолетовое излучение, ультразвук и H₂O₂.

Согласно проведенным исследованиям степень обесцвечивания растворов красителей при воздействии УЗ кавитацией в течение 40–60 мин достигает только 35 % (рис. 3). Интенсифицировать процесс возможно при увеличении мощности УЗ воздействия [17]. При одновременном использовании УФ излучения и УЗ наблюдается некоторое ускорение процесса обесцвечивания (рис. 4, кривая 2)

При введении в раствор H₂O₂ в дозах 10 мг/дм³ и обработке его УФ облучением процесс обесцвечивания интенсифицируется и ПДК для рыбохозяйственных водоемов (0,04 мг/дм³) достигается за 30–40 мин. Если же параллельно с УФ облучением на окрашенные растворы воздействовать и УЗ кавитацией, то продолжительность обработки до достижения ПДК сокращается более чем в 2 раза.

После проведенной совместной обработки раствора УФ облучением, УЗ кавитацией были исследованы продукты деструкции красителя катионного красного 2С, изображенные на спектре до обработки красителя - ярко выражены пики групп: С-N₂ (рис. 5, кривая 1), -СН₃ (рис. 5, кривая 4), ароматических групп (рис. 5, кривая 2), группы декстрина (рис. 5, кривая 3).

После проведения совместной обработки раствора УФ облучением и УЗ кавитацией данные пики исчезли. Спектр (рис. 6), свидетельствует о том, что краситель и компоненты, входящие в состав исходного красителя до обработки, возможно, разлагаются до низкомолекулярных предельных углеводородов, которые легко биологически окисляются.

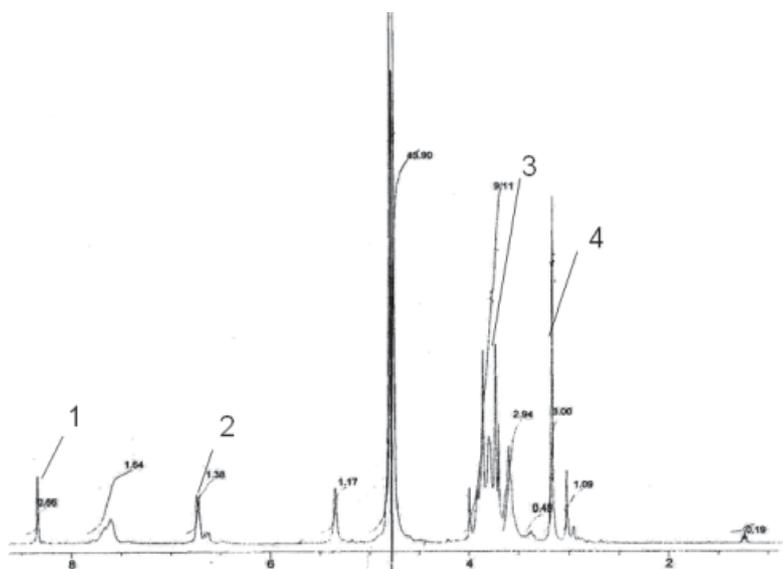


Рис. 5. ЯМР спектр красителя катионного красного 2С до обработки.

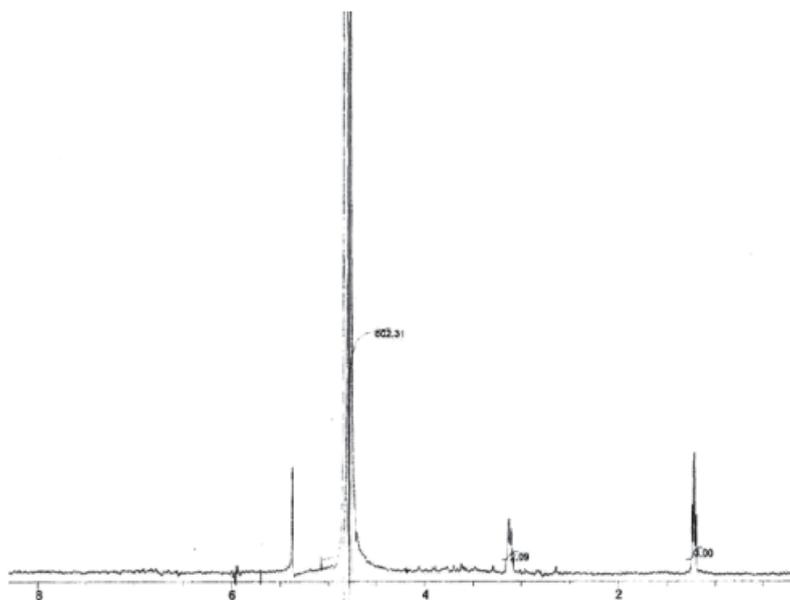


Рис. 6. ЯМР спектр красителя катионного красного 2С после обработки.

Таблица 1

Затраты на электроэнергию

Наименование оборудования	Мощность кВт	Время работы, ч	Расход энергии, кВт/ч
УФ лампа	0,015	0,3	0,005
УЗ ванна	0,2	0,3	0,7
ИТОГО			0,705

По результатам работы проведена экономическая оценка применения метода УФ воздействия, а также метода совместной УЗ и УФ обработки.

Затраты на обесцвечивание 1 м³ отработанного красильного раствора рассчитываем на примере красителя катионного красного 2С при оптимальных дозах окислителей. Концентрация красителя 5 мг/дм³, пероксида водорода 10 мг/дм³. Обесцвечивание происходит УФ лучами в присутствии УЗ. Степень обесцвечивания достигает 99,8 % за 20 мин обработки (рис. 4 кр. 4). Расходы на пероксид водорода составили 0,34 руб. при его стоимости 34 руб. за 1 кг продукции. Затраты на электроэнергию приведены в табл. 1.

Общие затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

$$Z_э = K_{И} \cdot M \cdot Ц = 0,8 \cdot 0,705 \cdot 2,87 = 1,6 \text{ руб.}$$

где: $K_{И}$ – коэффициент использования мощности ($K_{И}=0,8$);

M – расход энергии, кВт/ч;

$Ц$ – цена за 1 кВт/ч энергии, руб. ($Ц=2,87$ руб.)

Общие затраты на сырье и электроэнергию составляют:

$$0,34 + 1,6 = 1,94 \text{ руб.}$$

При расчете метода УФ обработки без применения УЗ концентрация красителя составляла 5 мг/дм³, пероксида водорода 10 мг/дм³. Степень обесцвечивания составляет 77%, которая достигается за 20 мин обработки. Расходы на пероксид водорода составили 0,34 руб. при его стоимости 34 руб за 1 кг продукции. Затраты на электроэнергию приведены в табл. 2.

Общие затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

$$Z_э = K_{И} \cdot M \cdot Ц = 0,8 \cdot 0,02 \cdot 2,87 = 0,05 \text{ руб.}$$

где $K_{И}$ – коэффициент использования мощности ($K_{И}=0,8$);

M – расход энергии, кВт/ч;

$Ц$ – цена за 1 кВт/ч энергии, руб. ($Ц=2,87$ руб.)

Таблица 2

Затраты на электроэнергию

Наименование оборудования	Мощность кВт	Время работы, ч	Расход энергии, кВт/ч
УФ лампа	0,015	0,7	0,02
Итого		0,02	

Общие затраты на сырье и электроэнергию составляют:

$$0,34 + 0,05 = 0,39 \text{ руб.}$$

Таким образом, проведенный экономический анализ показал, что наиболее экономически целесообразным является вариант обесцвечивания необходимого объема отработанного красильного раствора, где не используется УЗ. В этом случае затраты на обесцвечивание составляют 0,39 руб. на 1 м³ раствора, что на 1,55 руб. меньше, чем при использовании УЗ. Но если учитывать степень обесцвечивания, предпочтительным является первый вариант. Краситель имеет высокую степень обесцвечивания при использовании в процессе деструкции УЗ, она составляет 99,8 %, что на 22,8 % больше, чем без его применения.

Ожидаемый экономический эффект при объеме СВ 350 тыс. м³ в год составляет:

$$\text{Э} = 1,55 \times 350000 = 542500 \text{ руб. в год.}$$

Заключение

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о целесообразности использования энергетических методов воздействия на СВ для достижения глубокой их очистки от красителей.

Применение данного метода для доочистки окрашенных растворов на предприятиях текстильной и легкой промышленности является перспективным, так как он позволяет достигать ПДК по красителям при небольшой продолжительности процесса.

Глубина процесса, необходимая продолжительность обработки для достижения ПДК зависят от мощности энергетических воздействий, типа красителей, используемого окислителя. Вместе с тем необходимо более подробное изучение влияния механизма процесса и состава продуктов деструкции при энергохимическом воздействии на окрашенные СВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (ГК № 02.740.11.0271)

Литература

1. Спицкий С.В. Фотокаталитическое обесцвечивание окрашенных сточных вод / С.В. Спицкий, Л.Я. Терещенко, Р.Ф. Витковская // Экология и промышленность России. 2003. Вып. 8. С. 32 - 34.
2. Yontem Z. Textile industry sectoral study // Country Turkey. Ankara, UNEP, 2002. P. 81
3. Easton J.R. The dye maker's view // Colour in dyehouse effluent. Society of Dyers and Colourists, Nottingham, 1995. P 9-21.
4. Ollgaard H. Et al. Survey of azo-colorants in Denmark: consumption, use, health and environmental aspects, Denmark, 1998. P 10-23.
5. Воронов Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод. Учебник для вузов / Ю.В. Воронов, С.В. Яковлев. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. 704 с.
6. Васильев Г.В. Очистка сточных вод пред-



приятий текстильной промышленности. М.: Легкая индустрия, 1969. 233 с.

7. Вредные вещества в промышленности / Под ред. Н.В. Лазарева, Э.Р. Левиной. Л.: Химия, 1976. Т. 2. С. 624.

8. Грушко Л.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах Л.: Химия, 1982. С. 181

9. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. С-Пб.: Крисмас, 1998. 354 с.

10. Королев А.А. НАЗВАНИЕ статьи / А.А. Королев, Е.Н. Агарева // Гигиена и санитария. 1983. Вып. 1. С. 14-16.

11. Пугачев Е.А. Методы и средства защиты окружающей природной среды в легкой промышленности [М.: Легпромбытиздат, 1998. 240 с.

12. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984. 245 с.

13. Galvez I.B. Solar detoxification // I. B. Galvez, S.M. Rodriguez // Part of the world

Ключевые слова:

ультразвуковая
кавитация,
обесцвечивание,
глубокая очистка,
синергетический
эффект

solar program 1996–2005. UNESCO, 2001. P. 235.

14. Buxton G.V., Critical review of rate constants for reaction of hydrated electron and hydroxyl radical in aqueous solution / G.V. Buxton, G.L. Greenstock // Y. Phys. Chem. Ref. Acte. 1998. V. 17. P. 513–588.

15. Serpone N. Sonochemical Degradation of Phenol in Dilute Aqueous Solutions: Comparison of the Reaction Rates at 20 and 487 kHz / Serpone N., Terzian R., Hidaka H., Pelizzetti E. // J. Phys. Chem. 1994. N 98. P. 2634–2640.

16. Dahlem O. Use of ultrasound in water treatment / Dahlem O., Demaiffe V., Halloin V. // J. of Wat. Chem. and Techn. 1998. V. 44. N 12. P. 2724 – 2728.

17. Панов А.П. Ультразвуковая очистка прецизионных деталей. М.: Машиностроение, 1984. 87 с.



A. V. Sizov, V. P. Panov

USAGE OF ENERGY DEPOSITION FOR DEEP POST-TREATMENT OF COLOR SOLUTIONS

Decolouration principles of dye solutions have been analyzed under ultrasonic cavitation and

photochemical influence. Possibility of deep sewage treatment has been shown.

Key words: ultrasonic cavitation, decolouration, deep clearing, synergetic effect