

ЛОКАЛЬНАЯ очистка СТОЧНЫХ ВОД процесса **КРАШЕНИЯ** КОЖЕВЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Приводятся данные исследований по очистке водного раствора от анионного красителя Acid brown 348. Предложена двухступенчатая схема очистки, включающая коагуляционное извлечение основной массы загрязняющих веществ реагентом на основе полиоксихлорида алюминия Аква-Ауратом™30 с последующим каталитическим окислением пероксидом водорода.



Введение

Одной из приоритетных задач в области охраны окружающей среды является снижение поступления токсичных веществ со сточными водами (СВ) и не утилизируемыми отходами промышленных предприятий в биосферу. Особое место занимают предприятия по производству и выделке кож, т.к. использование токсичных химических реагентов (соли тяжелых металлов, фенолсодержащие соединения, растворители, кислоты, красители и др.), высокое потребление воды и энергии обусловили устойчивую тенденцию к перемещению кожевенных производств из Европы на Восток, в том числе и в Россию.

Анализ литературных данных показывает, что очистка СВ на большинстве предприятий данной отрасли осуществляется с использованием традиционных технологий и подходов, а именно путем разделения СВ на два потока (отработанные растворы дубления и прочие воды) с последующим выде-

М.С. Хандархаева*, кандидат технических наук, научный сотрудник, ФГБУН Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук

М.Р. Сизых, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук

лением хрома (III) одним из регенерационных методов, дальнейшим усреднением всех вод и их очисткой на единой линии сооружений с применением флотации и отстаивания. Очищенные промстоки, зачастую содержащие загрязняющие вещества в концентрациях, значительно превышающих предельно допустимые значения, подаются в городской коллектор. Состав и концентрация загрязнений СВ зависят от профиля и производительности предприятий.

Учитывая, что на многих предприятиях очистные станции работают малоэффективно, вопрос организации эффективной локальной очистки становится актуальным. Практика разбавления СВ свежей водой до достижения требуемых нормативов предельно-допустимых сбросов ведет к превышению нормы расхода воды на предприятии. С другой стороны, изменение порядка расчета за превышение нормативов на сброс предусматривает поэтапно увеличивающиеся коэффициенты от 5- до 100-кратного значения (до 2016 г.) [1].

Одними из приоритетных загрязнителей СВ кожевенных производств являются органические красители, обработка кото-

*Адрес для корреспонденции: abat@binm.bscnet.ru

рых из рабочих растворов не превышает 50 %. Причем в связи с необходимостью проведения неоднократных промывок объемы окрашенных СВ значительны. Примеси, содержащиеся в образующихся СВ, являются токсичными и биохимически трудноокисляемыми, что обуславливает высокую опасность и сложность их обезвреживания [2].

Целью данной работы являлись разработка технологии локальной очистки СВ процесса крашения кожевенных предприятий.

Материалы и методы исследования

Эксперименты проводились на модельных растворах коммерческого красителя для кож анионного темно-коричневого Acid brown 348 ($C_{16}H_{12}N_3NaO_4S$) фирмы «Семес» концентрацией 1 г/дм³. В качестве коагулянтов использовали $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ марки «х.ч.» и Аква-Аурат™30. Оптимальную дозу реагентов устанавливали методом пробной коагуляции, используя 10 % растворы реагентов. После добавления коагулянта раствор интенсивно перемешивали в течение 1-3 мин, корректировали pH до значений, соответствующих оптимальным значениям интенсивного хлопьеобразования в зависимости от типа используемого коагулянта и отстаивали в течение 30 мин.

Изучение процессов каталитической деструкции красителя проводили в статических условиях в стеклянном реакторе

А.А. Батоева,
доктор технических наук, доцент, заведующая
Лабораторией инженерной экологии, ФГБУН Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук

объемом 150 мл с перемешиванием и барботированием воздуха в присутствии пероксида водорода. В качестве катализатора при обработке реагентом Фентона использовали ионы Fe^{2+} . Для введения катионов Fe^{2+} *in situ* без эквивалентного введения анионов использовали процессы химического растворения железосодержащей загрузки (Fe^0) — чугунной дроби мелких фракций (1-2) массой 4 г. Перекись водорода дозировали в виде 1 % раствора. Время контакта раствора с загрузкой составляло 30 и 60 мин. После проведения эксперимента очищенную воду подщелачивали до pH 8 и отфильтровывали.

Концентрацию красителей определяли фотометрическим методом на приборе UV-VIS Agilent 8453 при характеристической длине волны (коэффициент экстинкции $\epsilon_{384nm} = 2013 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Одним из важнейших показателей, характеризующих суммарное содержание в воде органических веществ по количеству израсходованного на окисление химически связанного кислорода, является химическое потребление кислорода (ХПК), которое определяли бихроматным ускоренным методом [3]. Корректировку реакции среды осуществляли растворами H_2SO_4 и NaOH. Все эксперименты проводились при постоянной температуре $25 \pm 0,2$ °C.

Результаты и их обсуждение

Наиболее широкое распространение в технологиях очистки СВ от красителей получили реагентные методы, т.к. они достаточно эффективны и просты и могут применяться в широком диапазоне концентраций при любых расходах СВ. Для очистки производственных СВ долгое время применяли и применяют до настоящего времени преимущественно сернокислый алюминий и соли железа. Соли железа, как коагулянты, имеют ряд преимуществ перед солями алюминия: лучшее действие при низких температурах воды; более широкая область оптимальных значений pH среды; большая прочность и гидравлическая крупность хлопьев; возможность использовать для вод различного солевого состава и т.д. Однако при использовании солей железа образуется значительный объем осадка мелкодисперсной структуры, что создает трудности при отстаивании и обезвоживании.

Одними из современных коагулянтов являются реагенты на основе полиоксихлорида алюминия, которые выпускаются в виде двух товарных форм: в виде растворов —

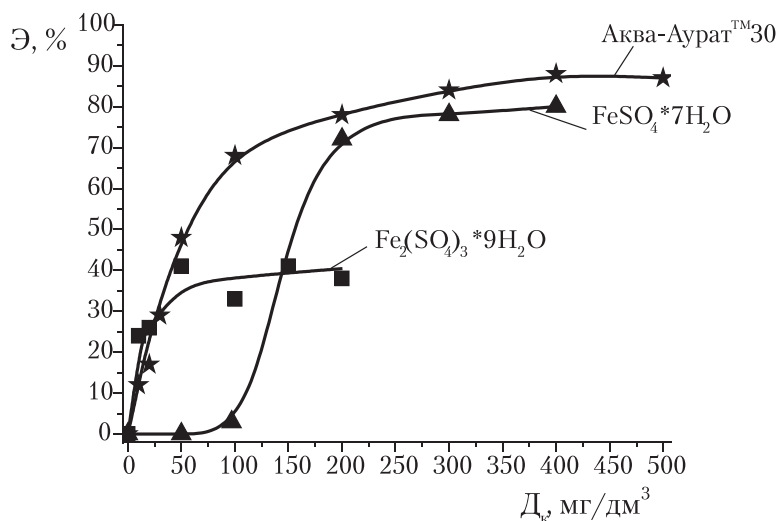


Рис. 1. Эффективность коагуляционного извлечения красителя Acid brown 348 в зависимости от типа и дозы коагулянта (pH_{исх} 6,4).

Таблица 1

Эффективность обесцвечивания раствора красителя и удельный расход реагентов

Реагент	Эффективность очистки, %	Расход реагента, г/г красителя
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	40	0,25
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	72	1,00
Аква-Аурат™30	78	0,68

«Аква-Аурат™10», «Аква-Аурат™14», «Аква-Аурат™18» и в виде кристаллического порошка — «Аква-Аурат™30». Данные коагулянты легко растворяются в воде при комнатной температуре, с ростом температуры растворимость повышается.

Экспериментально установлено, что при использовании в качестве коагулянта $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ эффективность обесцвечивания раствора красителя не превышает 40 %. Применение $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ позволяет достичь эффективности обесцвечивания 72 % при дозах коагулянта (Дк) более 200 мг/дм³. При Дк < 200 мг/дм³ эффективность обработки резко снижается, что требует точности дозировки реагента. При использовании Аква-Аурата™30 оптимальная доза составляет 100÷200 мг/дм³ при эффективности, равной 69-78 %.

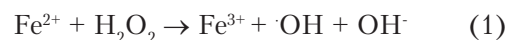
Учитывая удельный расход реагентов на удаление 1 г красителя и достигаемую эффективность очистки (табл. 1), в качестве коагулянта для извлечения основной массы загрязняющих веществ, с нашей точки зрения, целесообразнее выбрать Аква-Аурат™30.

Таблица 2

Эффективность двухступенчатой очистки растворов от красителей

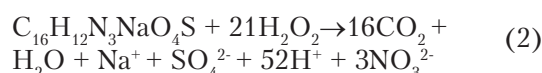
Процесс	Реагент	t, мин	С, мг/дм ³		Э, % по обесцвечиванию	ХПК, мгО /дм ³		Э, % по ХПК
			исх.	кон.		исх.	кон.	
Коагуляция	Аква-Аурат™30	30	1000	260	78	930	223	76
Окисление	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	30	260	36	96	223	111	88
		60		13			99	

При необходимости более глубокой очистки возможно реализовать окисление пероксидом водорода в присутствии ионов Fe^{2+} (generated *in situ*), так называемый реагент Фентона [4]. При этом происходит каталитическое разложение перекиси водорода с образованием высоко реакционных частиц активированного кислорода, в первую очередь гидроксильных радикалов $\cdot\text{OH}$, которые являются сильными окисляющими агентами (реакция 1):



При использовании металлического железа вместо его солей основным преимуществом является снижение стоимости процесса и общей минерализации вод. При этом происходит эффективное окисление органического субстрата при меньших концентрациях катализатора [5]. Впоследствии за счет окисления кислородом воздуха Fe^{2+} происходит образование активных коагулянтов в форме гидроксо соединений Fe^{3+} , тем самым создаются условия для сорбционного удаления из обрабатываемой воды продуктов неполного разложения органических соединений [6].

Расход окислителя составил 100 % от стехиометрически необходимого (21 моль H_2O_2 на 1 моль красителя согласно гипотетическому уравнению реакции 2):



Результаты эксперимента по двухступенчатой очистке растворов от красителей представлены в табл. 2. Эффективность очистки по обесцвечиванию составила 99 %, по ХПК — 92 %.

Очищенную воду можно применять для промывки после процесса крашения, что позволит внедрить на предприятии повторно-оборотную систему водоснабжения, тем самым сократить водопотребление.

Заключение

На основании выполненных исследований предложена двухступенчатая схема локальной очистки стоков крашения кожевенного полуфабриката. На первом этапе рекомендуется проводить коагуляционное извлечение основной массы загрязняющих веществ с использованием Аква-Аурата™30, а на втором этапе окисление пероксидом водорода в присутствии Fe^0 . Очищенную воду можно применять в системе повторно-оборотного водоснабжения.

Литература

1. Проект постановления Правительства Российской Федерации «Об утверждении Порядка исчисления и взимания платы за не-

гативное воздействие на окружающую среду» Электронный ресурс: <http://www.eco-nn.ru/library/doc/prj2273.html>.

2. Когановский А.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, Р.М. Марутовский, И.Г. Рода. М.: Химия, 1983. 288 с.

3. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

4. Barb W.G. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I — The ferrous ion reaction / W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave // *Trans Faraday Soc.* 1951. V. 47. P. 462-500.

5. Bremner D.H. Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide / D. H. Bremner, A. E. Burgess, D. Houlemare, K.- C. Namkung // *Applied Catalysis B: Environmental.* — 2006. — Vol. 63. — P. 15–19.

6. Батоева А.А. Гальванокоагуляционное извлечение фенолов из водных растворов // А.А.Батоева, Д.Б. Жалсанова, О.В. Цыденова, А.А. Рязанцев // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2001. №9. С. 3-7.



M.S. Khandarkhaeva, M.R. Sizykh, A.A. Batoeva

LOCAL TREATMENT OF WASTE-WATER OF DYING PROCESS IN LEATHER INDUSTRY

The article represents data on water treatment from anionic dye Acid brown 348. A double-stage treatment scheme was suggested. It contains coagulation extraction of most part of pollutants using a reagent based on aluminum polyoxochloride Aqua-Aurat™30 and catalytic oxidation by hydrogen peroxide. The state of the system is characterized as critical according to anthropogenic eutrophication rate.

Key words: local treatment of wastewater of dying process, leather industry, reagent coagulation, coagulant dosage, iron peroxide oxidation methods