

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Предложен метод очистки сточных вод, образующихся в процессе производства водно-дисперсионной эмали, методом коагуляции с последующей фильтрацией. В качестве коагулянтов использовались $FeCl_3$ и полиалюминий хлорид при дозировках 1 г/л и 2 г/л, соответственно. Указанные коагулянты в равной степени показали свою эффективность и пригодность для очистки сточных вод предварительно установленного состава методами микроскопии и ИК-Фурье спектроскопии.

Введение

Бурное развитие за последние 20 лет производства и потребления водно-дисперсионных лакокрасочных материалов (ЛКМ), рост их популярности благодаря экологическим характеристикам и безопасности применения позволяет прогнозировать дальнейшее развитие этой сферы промышленности в ближайшие годы. Одной из существенных проблем производств, связанных с изготовлением водно-дисперсионной лакокрасочной продукции, является образование и утилизация промышленных сточных вод, образующихся, как правило, на стадии промывки оборудования и содержащих в себе компоненты, которые входят в состав производимых ЛКМ. Необходимо осознавать, что в условиях конкурентной среды лакокрасочным производствам приходится выпускать широчайший ассортимент продукции, который меняется под воздействием сезонных колебаний потребительского спроса, а также других непрогнозируемых факторов, например, связанных с участием в тендерах на право осуществлять торговые поставки или, возможно, активной сбытовой политикой конкурирующих компаний, выпускающих аналогичные по назначению ЛКМ. Таким образом, состав сточных вод, образующихся при производстве водно-дисперсионных ЛКМ, является непостоянным и варьируется в широких пределах в зависимо-

сти от вида производимой в конкретный момент продукции.

Как известно, в состав водно-дисперсионных ЛКМ входят многочисленные компоненты органической и неорганической природы, такие как дисперсии сополимеров с различным (часто сложным) мономерным составом, диспергаторы, органические и неорганические пигменты и наполнители, загустители, пеногасители, консерванты, антифризы и др. всевозможные добавки, являющиеся, в свою очередь, композициями, состоящими из смеси нескольких органических соединений. Суспензия, которую представляют собой сточные воды после промывки лакокрасочного оборудования, седиментационно чрезвычайно устойчива благодаря соответствующей технологии измельчения пигментов и наполнителей. В составе ЛКМ присутствуют антифлокулирующие добавки, которые обеспечивают необратимость такой суспензии в течение довольно длительного времени. Такие стоки не соответствуют санитарным нормам и правилам приема их в городскую канализацию, а также создают опасность засорения коллекторов и, как следствие, возможный выход из строя системы муниципальных стоков.

Решение проблемы очистки сточных вод, образующихся при производстве водно-дисперсионных ЛКМ, является сложной задачей в силу ряда причин, одной из которых является необходимость размещения станции локальной очистки рядом с производством. Отсюда возникает требование к компактности станции, а также возможность ее модернизации в случае изменения состава этих стоков. Успешное разрешение этой проблемы снизит экологические риски современных предприятий и обеспечит дальнейшее развитие лакокрасочной отрасли.

Материалы и методы исследования

Существует два источника отбора пробы и анализа промывной воды. В первом случае промывная вода отбирается из бака, куда направляются промывные воды

Р.Ф. Витковская*,

доктор технических наук, профессор кафедры инженерной химии и промышленной экологии, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

И.В. Кочуров,

технолог, ЗАО Новбытхим

*Адрес для корреспонденции: rvit@sutd.ru

от оборудования, размещенного на производстве и производящего водно-дисперсионную лакокрасочную продукцию. В этом случае точно определить состав воды не представляется возможным, кроме как использовать затратные по времени и ресурсам традиционные аналитические методы. Во втором случае сточная вода может отбираться непосредственно из оборудования, которое подвергается промывке. В этом случае, определив массовую долю нелетучих веществ, можно рассчитать состав воды исходя из рецептуры, по которой осуществлялась загрузка последней партии ЛКМ. В настоящей работе мы используем второй метод отбора проб сточной воды, полученной после производства эмали для пола. В табл. 1 приведены результаты расчетов

Ключевые слова: сточные воды, очистка, водно-дисперсионная эмаль, коагуляция

состава сточной воды, исходя из массовой доли нелетучих веществ 2,9 %.

Расчеты проводились по формулам:

$$\omega_{\text{нвэ}i} = \omega_{\text{э}i} \cdot \omega_{\text{нв}i}$$

$$\omega_{\text{с}i} = (\omega_{\text{с}}/\omega_{\text{э}}) \cdot \omega_{\text{э}i}$$

$$\omega_{\text{нвс}i} = (\omega_{\text{с}}/\omega_{\text{э}}) \cdot \omega_{\text{нвэ}i}$$

где $\omega_{\text{нвэ}i}$ — вклад массовой доли нелетучих веществ i компонента в эмали, $\omega_{\text{э}i}$ — массовая доля i компонента в эмали, $\omega_{\text{нв}i}$ — массовая доля нелетучих веществ в i компоненте, $\omega_{\text{с}i}$ — массовая доля i компонента стока, $\omega_{\text{нвс}i}$ — вклад массовой доли нелетучих веществ i компонента в стоке, $\omega_{\text{с}}$ — массовая доля нелетучих веществ стока, $\omega_{\text{э}}$ — массовая доля нелетучих веществ эмали.

Внешний вид сточной воды можно охарактеризовать следующим образом: непрозрачная жидкость, светло-коричневого цвета

Таблица 1

Расчет состава сточной воды, исходя из рецептуры эмали для пола

№ п/п	Наименование компонента	% масс нелетучий $\omega_{\text{нв}i}$	Эмаль		Сточная вода	
			% масс $\omega_{\text{э}i}$	% масс нелетучий $\omega_{\text{нвэ}i}$	% масс $\omega_{\text{с}i}$	% масс нелетучий $\omega_{\text{нвс}i}$
1	Вода	0,00	22,77	0,00	1,721	0,000
2	Триполифосфат натрия	100,00	0,10	0,10	0,008	0,008
3	Натриевая соль полиакриловой к-ты	20,00	1,40	0,28	0,106	0,021
4	Пенегаситель на основе минерал масла	100,00	0,20	0,20	0,015	0,015
5	Тарный консервант	0,00	0,20	0,00	0,015	0,000
6	Пигмент железистоокисный	100,00	9,98	9,98	0,754	0,754
7	Слюда 5 мкм	100,00	5,99	5,99	0,453	0,453
8	Органобентонит	100,00	0,20	0,20	0,015	0,015
9	Добавка розлива 348	100,00	0,30	0,30	0,023	0,023
10	Этиленгликоль	0,00	5,99	0,00	0,453	0,000
11	Загуститель на основе полимочевины	100,00	0,30	0,30	0,023	0,023
12	Дисперсия на основе метилметакрилата	41,00	43,93	18,01	3,321	1,362
13	Пенегаситель на основе силикона	100,00	0,10	0,10	0,008	0,008
14	Бутилдигликоляцетат	0,00	3,19	0,00	0,241	0,000
15	Дибутилфталат	100,00	1,76	1,76	0,133	0,133
17	Метилгидроксиэтилцеллюлоза	100,00	0,07	0,07	0,005	0,005
18	Аммиак 25 % водный	0,00	0,12	0,00	0,009	0,000
19	Антисептик	50,00	0,30	0,15	0,023	0,011
20	Дисперсия восковая	30,00	2,80	0,84	0,212	0,064
21	Загуститель полиуретановый	26,00	0,30	0,08	0,023	0,006
	Вода промывочная	0,00	0,00	0,00	92,440	0,000
	Итого:		100,00	38,36	100,00	2,900

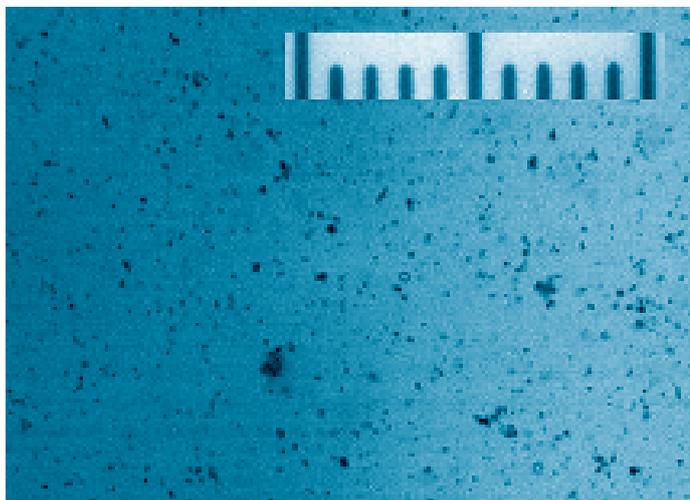


Рис. 1. Образец сточной воды с 100-кратным увеличением.

(цвет может меняться в зависимости от цвета ЛКМ, после изготовления которого осуществляется промывка оборудования). рН сточной воды обычно составляет 8–9.

Материалы и методы исследования

Массовая доля нелетучих веществ определялась по ГОСТ 17537.

Размер частиц наполнителей и пигментов, а также образуемых в процессе коагуляции флюкул оценивалась с помощью оптического микроскопа ЛабоМед-3, («Labor microscopes») со 100-кратным объективом и цифровым фотоаппаратом Olympus E-420.

Содержание органических веществ в сточной воде оценивалось с помощью ИК-спектров, получаемых на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-1201 с приставкой МНПВО-36 (приставка многократного нарушенного полного отражения горизонтального типа с кюветой из селенида цинка) («Мониторинг»).

Результаты и их обсуждение

Для лучшего понимания природы загрязняющих вещества и дальнейшего выбора метода очистки первоначально использовали метод микроскопии.

Анализируя снимок (рис. 1) видим, что исследуемая сточная вода является суспензией, в которой присутствуют частицы различной природы, а именно смесь различных пигментов и наполнителей, причем размеры этих частиц колеблются от 1 до 5 мкм. Однако следует учитывать возможность микроскопии регистрировать объекты не менее 0,5-1 мкм. Еще более мелкие частицы, если

они существуют, обнаруживаются другими методами, например, турбидиметрией, т.е. мутномерами [2]. Тем не менее, метод микроскопии удобен для качественного определения состояния суспензии, кроме того, он оперативен, т.к. требует минимальных затрат времени на его проведение.

Исходя из данных, приведенных в табл. 1, содержание пигментов и наполнителей в воде составляет суммарно около 1,25 %, органических веществ — около 3 %, куда входят диспергатор, пеногаситель, загустители, коалесцент, пластификатор, дисперсии, антифриз и др. Указанные вещества либо растворены в воде, либо существуют в виде дисперсий, размер частиц которых 0,1-0,15 мкм, поэтому для их регистрации необходим другой метод.

Нами предложен метод оценки содержания органических веществ в сточной воде с помощью ИК-Фурье спектроскопии (рис. 2).

Как известно, большинство органических соединений имеют узкие и довольно сильные полосы поглощения в инфракрасной области в диапазоне от 900 до 1500 см^{-1} тогда как вода в этой области спектра имеет незначительное поглощение. Например, группы $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ поглощают в районе 1460 см^{-1} , группы $-\text{C}(<)-\text{O}-$ — в районе 1000–1310 см^{-1} , а $>\text{C}=\text{O}$ — 1650–1750 см^{-1} [1].

В настоящее время известно много методов, применяемых для очистки сточных вод, в том числе относящихся к сильно загрязненным водам, которые образуются в процессе деятельности производственных предприя-

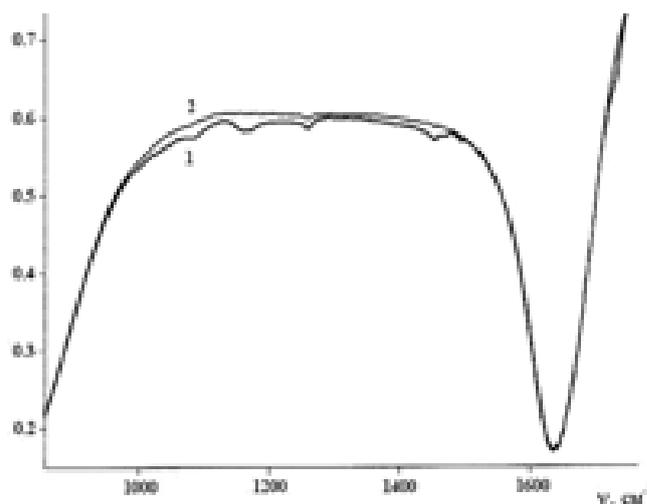


Рис. 2. ИК-Фурье спектры сточной и дистиллированной воды. 1 — сточная вода; 2 — дистиллированная вода.

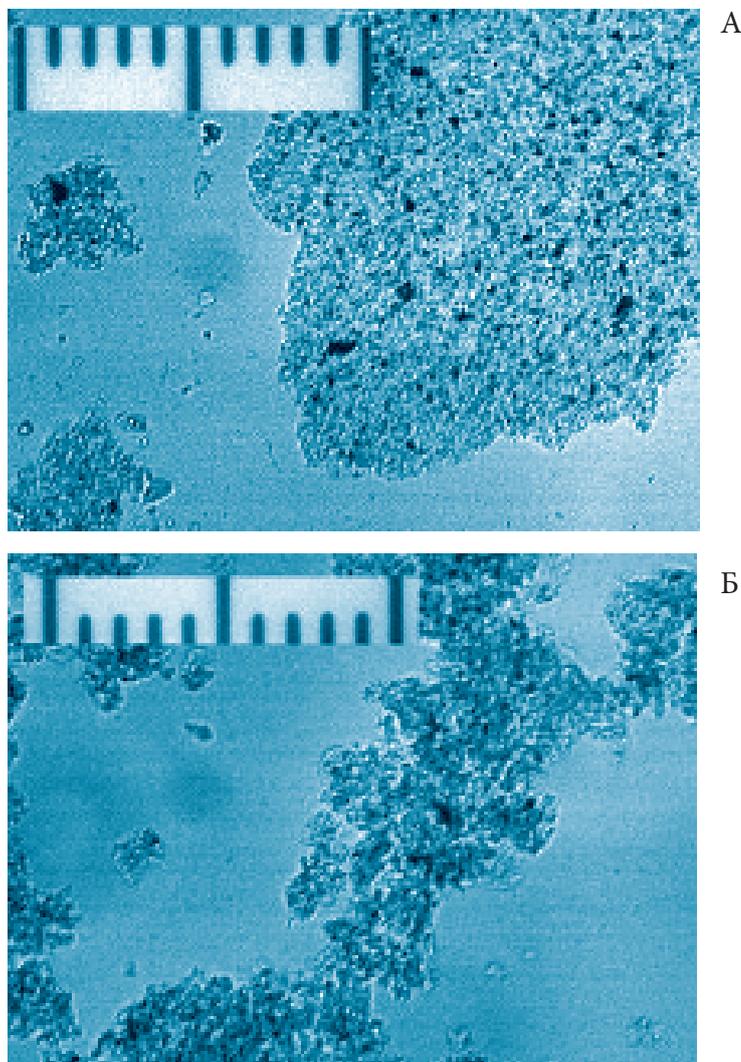


Рис. 3. Образцы сточной воды с 100х увеличением, обработанные:
 а) FeCl_3 в количестве 1 г/л и технологическими параметрами согласно [2];
 б) полиалюминий хлоридом в количестве 2 г/л и технологическими параметрами согласно [2].

тий, в частности, лакокрасочной отрасли [2, 3]. Наиболее распространенным и экономически обоснованным методом очистки признается метод коагуляции. Поисковые работы по очистке сточной воды с помощью бинарного агента жидкого стекла и хлористого кальция с последующей фильтрацией показал хорошую эффективность очистки сточной воды, однако содержал ряд недостатков. Поэтому для дальнейших исследований использованы коагулянты: хлорное железо (FeCl_3) с концентрацией 1 г/л и полиалюминий хлорид Kemira PAX® XL-100 (2 г/л).

В результате обработки сточных вод указанными коагулянтами (рис. 3) образовались флоккулы размером от 30 мкм до >100 мкм. Обработанная суспензия разделялась на

А
 фильтре «Белая лента». Фильтрат визуально представлял собой бесцветную прозрачную жидкость.

Согласно рис. 4 эффективность очистки сточных вод коагулянтами как FeCl_3 , так и полиалюминий хлоридом соизмерима. Поглощения в области 1150 см^{-1} свидетельствуют, по-видимому, об остаточном содержании соединений, имеющих в своей молекуле группы $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, т.е. это, вероятно, простые эфиры и спирты, к которым относятся этиленгликоль, бутилдигликольацетат, а также отсутствует поглощение в области 1730 см^{-1} , указывающее на группы $>\text{C}=\text{O}$. Эти группы встречаются в акриловых дисперсиях, бутилдигликольацетате, дибутилфталате и, возможно, в других добавках. Таким образом, с большой долей вероятности можно утверждать, что остаточное содержание органических веществ в очищенной воде обусловлено наличием в ней этиленгликоля, расчетное количество которого 0,46 % масс. (табл. 1).

Сравнение ИК-спектров очищенной и дистиллированной воды и 1 % раствора этиленгликоля подтвердило наше предположение.

Заключение

Для решения проблемы очистки промышленных вод, получаемых при производстве водно-дисперсионных ЛКМ во время промывки оборудования, был выбран наиболее технологически и экономически приемлемый для небольших промышленных лакокрасочных предприятий метод коагуляции с последующей фильтрацией [2]. Исследована эффективность коагуляции при обработке промышленной воды коагулянтами FeCl_3 и полиалюминий хлоридом в концентрации 1 г/л и 2 г/л, соответственно. Проведенные исследования подтвердили эффективность указанных коагулянтов для обработки сточной воды, получаемой после промывки оборудования, производящего ЛКМ.

В настоящей работе был предложен вариант для решения проблемы локальной очистки сточных вод, получаемых при производстве водно-дисперсионных ЛКМ во время промывки оборудования. Зная исходную рецептуру ЛКМ, после изготовления которого образуется сточная вода, измерив массовую долю нелетучих веществ в воде, которую необходимо очистить, рассчитывается состав сточной воды. Это позволя-

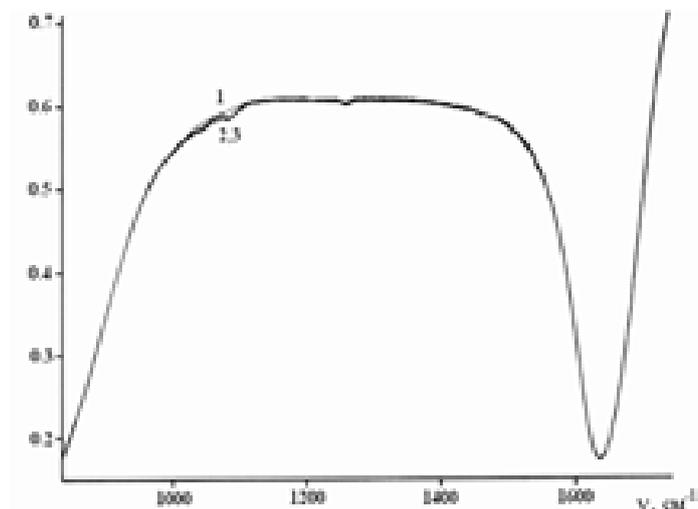


Рис. 4. ИК-Фурье спектры дистиллированной и сточной воды, обработанной коагулянтами FeCl_3 и полиалюминий хлоридом и отфильтрованной воды.
 1 – дистиллированная вода; 2 – обработанная FeCl_3 (1 г/л);
 3 – обработанная полиалюминий хлоридом (2 г/л).

ет прогнозировать наличие остаточных органических соединений, не затрагиваемых процессом коагуляции, в очищенной промышленной воде, что, в свою очередь, по-

зволяет с меньшими затратами разрешать вопрос ее утилизации. В процессе обработки и очистки воды можно применять физико-химические методы (микроскопия, ИК-Фурье спектроскопия), характеризующиеся малыми материальными и временными затратами, позволяющие оперативно проводить измерения и, таким образом, практически в реальном времени следить за процессом очистки сточной воды.

Литература

1. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича / Преч Э., Бюльман Ф., Аффольгер К. М.: Мир БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 440 с.
2. Dvletoglou O. Coagulation for treatment of paint industry wastewater / Dvletoglou O., Philippopoulos C., Grigoropoulou H. // J. Environ. Sci. Heal. Part A. 2002. V. A 37. №. 7. P. 1361–1377.
3. Eremektar G. Coagulation-flocculation of wastewaters from a water-based paint and allied products industry and its effect on inert COD / Eremektar G., Goksen S., Germirli Babuna F., Dogruel // J. Environ. Sci. Heal. Part A. 2006. V. A 41. P. 1843–1852.

R.F. Vitkovskaya, I.V. Kochurov

TREATMENT OF WASTE WATER FORMED IN PAINT MANUFACTURE

In the present study treatment of waste water formed in a process of water-based paint manufacture was made by coagulation and subsequent filtration methods. FeCl_3 and polyaluminium chloride were used as coagulants at dosage of 1 g/L and 2 g/L respectively. The mentioned coagulants showed the effectiveness and suitability for treatment of waste water in which case water composition was previously detected by microscopic techniques and infrared spectroscopy.

Key words: waste water, treatment, water-based enamel, coagulation