

УДК 677.027.4+502.35

**ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД
ОТ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
С ПОМОЩЬЮ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ**

**THE CONDITIONS OF WASTEWATER TREATMENT
FROM WATER SOLUBLE DYES
WITH FIBER-FORMING POLYMERS**

А.Е. ТРЕТЬЯКОВА, Е.А. ЧЕРНОГОРЦЕВ, В.В. САФОНОВ
A.E. TRETYAKOVA, E.A. CHERNOGORTSEV, V.V. SAFONOV

(Московский государственный университет дизайна и технологии)
(Moscow State University of Design and Technology)
E-mail: svv@staff.msta.ac.ru

Одна из важнейших проблем современного этапа развития производства – необходимость создания надежных заслонов, исключающих проникновение промышленных отходов в гидросферу. Серьезную опасность загрязнения водоемов отходами красильно-отделочного производства представляют в первую очередь синтетические красители. Предлагается использовать способ фильтрации различными волокнообразующими сорбентами, модифицированными комплексообразующими соединениями с целью повышения поглощающей способности по отношению к водорастворимым красителям.

One of the most important problems of the present stage of development of production – need of creation of the reliable barriers excluding penetration of indus-

trial wastes into the hydrosphere. Serious danger of pollution of reservoirs waste of tinctorial and finishing production is constituted first of all by synthetic dyes. It is offered to use a way of a filtration various fibrous sorbents modified by complex connections with the purpose of increase of the absorbing ability in relation to water-soluble dyes.

Ключевые слова: волокнистые сорбенты, полипропилен, катионообменные волокна, катионы металлов, прямой краситель, кислотный краситель, сточные воды.

Keywords: fibrous sorbents, polypropylene, fibers of cation exchange, cations of metals, direct dye, acid dye, sewage.

Сточные воды являются источником загрязнения окружающей природной среды, а также распространения различных заболеваний и эпидемий. Поэтому очень важно все сточные воды целенаправленно отводить, а главное очищать, чтобы устранить все негативные последствия от воздействия сточных вод [1], [2].

Выброс синтетических красителей ведет к образованию загрязненной сточной воды, характерной особенностью которой является интенсивная окраска. Окрашивание воды в водоеме, помимо негативного влияния на его кислородный режим, способствует угнетению процесса самоочищения вследствие изменения светопрозрачности воды и нарушения процессов фотосинтеза. Содержание в сточных водах красителей, окислителей, реагентов, ПАВ приводит к гибели в водоемах организмов, населяющих их, и изменению органолептических свойств. Поэтому применяются различные методы очистки сточных вод, в том числе фильтрование, коагуляция, флокуляция, электрокоагуляция, электрофлотация и электрохимическая деструкция, для снижения содержания в них красителей, применяемых в производстве.

Методы очистки сточных вод можно разделить на механические, химические, физико-химические и биологические. Когда же они применяются вместе, то метод очистки и обезвреживания сточных вод называется комбинированным. Применение того или иного метода в каждом конкретном случае определяется характером загрязнения и степенью вредности примесей. Загрязненные сточные воды очищают

также с помощью ультразвука, озона, ионообменных смол и высокого давления, хорошо зарекомендовала себя очистка путем хлорирования [3].

Метод фильтрации наиболее часто используется во многих технологических схемах очистки сточных промышленных вод для снижения содержания взвешенных дисперсных частиц и извлечения ряда загрязнителей, а эффективность его зависит от типа фильтрующей загрузки. Все применяемые фильтрующие материалы должны удовлетворять следующим требованиям: обладать высокой механической прочностью, химической и термической стойкостью, высокой пористостью, хорошими адгезионными свойствами по отношению к удаляемым загрязнениям. Кроме того, они должны легко регенерироваться и иметь относительно низкую стоимость.

Фильтрующие элементы из волокнообразующих полимеров нашли очень большое распространение в процессах микрофильтрации. Мало того, им отведена особая роль в технологическом процессе, так как именно эти элементы чаще всего служат своеобразной защитой мембранных элементов (микрофильтрационных, ультрафильтрационных, обратноосмотических). Существуют три основных разновидности фильтрующих элементов из волокнообразующих полимеров: навитые (намоточные) фильтры, фильтры из термоскрепленных волокон полимеров, фильтры из химически (или термохимически) связанных волокон полимеров.

В настоящее время наибольшее распространение получили две технологии про-

изводства нетканых фильтрующих материалов и картриджей из них: spunbond – спанбонд (от англ. spun – скрученный и bond – связь) и melt blown – мелтблаун (от англ. melt – плавиться, плавка и blown – выдувной). В качестве сырья при производстве нетканых материалов по технологии спанбонд используются волокнообразующие полимеры с широким молекулярно-массовым распределением, такие как: полипропилен (ПП), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полиамид (ПА) и другие. А для производства фильтров чаще всего используется полипропилен, поскольку он позволяет получать наиболее плотное распределение волокон в слое, обеспечивает высокую выработку волокон в перерасчете на килограмм сырья, обладает хорошей термической и химической стойкостью по отношению к фильтруемым средам [4].

В данной работе использовались три вида наиболее доступных в бытовых условиях фильтров: из полипропиленовых волокон (ПП), катионообменного материала на базе полиамидных волокон (Кат-об) и в качестве сравнения с перечисленными волокнистыми сорбентами – угольный фильтр на основе активированного кокосового угля (АУ).

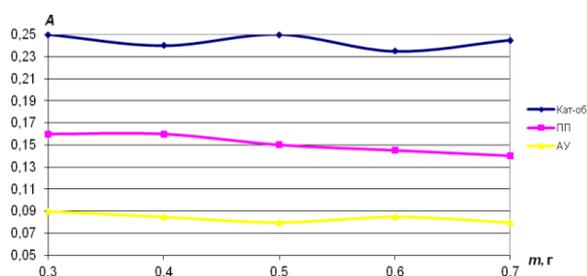


Рис. 1

Видно, что с увеличением массы значительного скачка по очистке раствора от прямого красителя не прослеживается, поэтому, исходя из экономических соображений, предложена эффективная масса сорбента, равная 0,5 г.

Что касается очистки раствора сорбционным методом от кислотного ярко-красного антрахинонового, то можно отметить по вышеизложенной зависимости снижение оптической плотности в точках,

Модельные растворы сточной воды готовили на базе остаточных ванн после крашения шерсти кислотными красителями (на примере кислотного ярко-красного антрахинонового) и после крашения хлопчатобумажной бязи прямыми красителями (на примере прямого ярко-оранжевого). Выбор различных классов красителей обусловлен их особенностью выбираемости окрашиваемым субстратом из красильной ванны: кислотные выбираются до 95...98%, а прямые, напротив, имеют довольно низкий показатель – примерно 30%.

Для определения эффективных условий сорбции сорбентом красителя из водного раствора определялись следующие факторы.

1. Эффективная масса сорбента в пределах интервала 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 г на 50 мл раствора. На рис. 1 (выбор эффективной массы сорбента в процессе удаления из раствора прямого ярко-оранжевого) и рис. 2 (выбор эффективной массы сорбента в процессе удаления из раствора кислотного ярко-красного антрахинонового) представлена зависимость оптической плотности A остаточной ванны красильного раствора от массы сорбента.

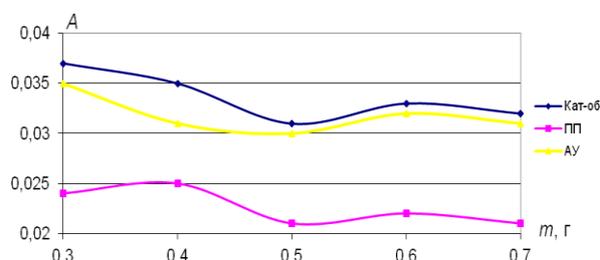


Рис. 2

соответствующих 0,5 и 0,7 г. И в этом случае эффективной массой сорбента так же принята 0,5 г.

2. Время сорбции определялось следующим образом: краситель с выбранной массой сорбента 0,5 г фильтруют на аппарате для встряхивания в течение 10, 15, 30, 40 и 50 мин (рис. 3 – выбор эффективного времени сорбции исследуемыми сорбентами в процессе удаления из раствора прямого ярко-оранжевого и рис. 4 – выбор

эффективного времени сорбции исследуемыми сорбентами в процессе удаления из

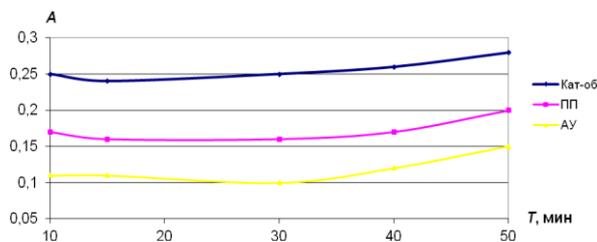


Рис. 3

По данным двух диаграмм принято решение – взять за эффективное время сорбции прямого и кислотного красителей 30 мин, так как при дальнейшей фильтрации показатель оптической плотности модельных растворов начинает повышаться.

3. Эффективное значение рН-среды выбирали в диапазоне 3, 5, 7, 9, 11 и 13 при выбранных массе сорбента и времени

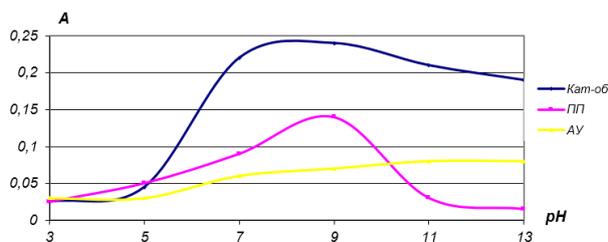


Рис. 5

Полученные зависимости свидетельствуют, что в кислой среде проходит максимально возможное поглощение красителя выбранными сорбентами, поэтому в качестве оптимальной среды рН выбран интервал 3...5.

Следует отметить, что в выбранных условиях эффективность очистки модельных растворов сточной воды волокнообразующими полимерами на базе ПП и Кат-об либо сопоставима (в случае прямого красителя), либо более эффективна (в случае кислотного красителя). По этой причине дальнейшие исследования уже проводили только с волокнообразующими полимерами, являющимися основой для сорбентов.

В целях повышения эффективности полипропиленовых и катионообменных

раствора кислотного ярко-красного антрахинонового).

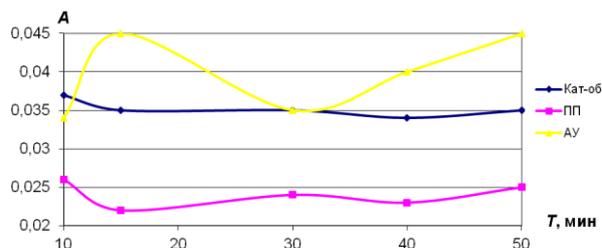


Рис. 4

сорбции (рис. 5 – выбор эффективной среды рН сорбции исследуемыми сорбентами в процессе удаления из раствора прямого ярко-оранжевого и рис. 6 – выбор эффективной среды рН сорбции исследуемыми сорбентами в процессе удаления из раствора кислотного ярко-красного антрахинонового).

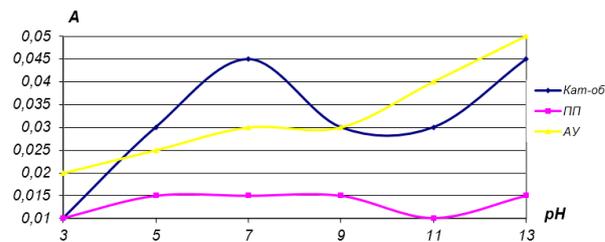


Рис. 6

фильтров предложено модифицировать волокна ионами р- и d- металлов, например Al^{+3} , Cu^{+2} , Mn^{+2} и Fe^{+2} . Известно, что катионы металлов со степенью окисления, равной двум и более, обладают высоким координационным числом 4 и более. Это позволяет образовывать разнообразные комплексы по строению и прочности с лигандами различной природы. В качестве лигандов в данном случае могут выступать волокна за счет взаимодействия с функциональными группами, а также красители, которые могут взаимодействовать с катионом металла. Предполагается также специфическая сорбция катионов металлов в структуру волокнистого сорбента. Таким образом возможно образование достаточно сложной комплексной системы типа

сэндвича: краситель-металл-волокно в исследуемых модифицированных сорбентах из волокнообразующих фильтров.

В целом выдвинуто предположение, что наличие катионов металлов позволит повысить число центров сорбции, а следовательно, позволит и эффективней улавливать краситель из сточных вод за счет образования дополнительных центров сорбции. Добавка соли соответствующего металла берется 0,01; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 % от массы волокна. Далее проводится очистка сточной ванны модифицированными волокнами при ранее выбранных условиях.

Высокая степень очистки ($A=0$ при $C_{Me}=0,3...0,5$ % от массы волокна) достигается при добавлении соли меди в количестве 0,5% от массы волокна как при очистке от прямого, так и от кислотного красителей, при этом большая эффективность прослеживается при использовании ПП сорбента. Полипропиленовый фильтр в данном случае удаляет краситель эффективнее катионообменного.

При очистке от прямого красителя модифицированными марганцем сорбентами ПП становится менее эффективно, чем Кат-об, при этом показатель оптической плотности не достигает нулевого рубежа ($A=0,005...0,01$ при $C_{Me}=0,3...0,5\%$ от массы волокна).

Примерно схожая картина наблюдается и при использовании катионов железа

($A=0,005...0,01$ при $C_{Me}=0,05...0,1$ % от массы волокна).

Модифицирование катионами алюминия при очистке модельного раствора от прямого красителя малоэффективно. У полипропиленовых волокон значительно падает степень очистки при увеличении концентрации алюминия ($A=0,015...0,03$ при $C_{Me}=0,01...0,05$ % от массы волокна). При очистке от кислотного красителя фильтры проявляют себя лучше ($A=0,005...0,01$ при $C_{Me}=0,01...0,05$ % от массы волокна).

Для получения общей оценки воздействия катионов металлов на сорбционные способности используемых фильтров (ПП и Кат-об) построены зависимости оптической плотности от радиусов катионов металлов $A=f(r_{Me}^{n+})$ (рис. 7 – очистка модельного стока от прямого ярко-оранжевого волокнообразующими сорбентами, модифицированными катионами металлов, рис. 8 – очистка модельного стока от кислотного ярко-красного антрахинонового волокнообразующими сорбентами, модифицированными катионами металлов). Это позволит определить возможность и эффективность применения катионов металлов в фильтрации сточных вод. Выбраны результаты очистки модельной сточной воды от красителей при содержании катионов металлов на сорбентах 0,3% от массы волокна.

$$\Gamma_{Al^{3+}} = 0,0221 \text{ нм}; \Gamma_{Cu^{2+}} = 0,0324 \text{ нм}; \Gamma_{Fe^{2+}} = 0,0373 \text{ нм}; \Gamma_{Mn^{2+}} = 0,0392 \text{ нм}.$$

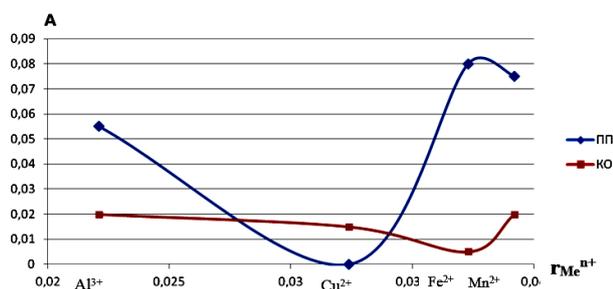


Рис. 7

Видно, что катионы Cu^{2+} , находящиеся в структуре сорбентов, обеспечивают максимальную возможность очистки сточной воды от водорастворимых красителей, что

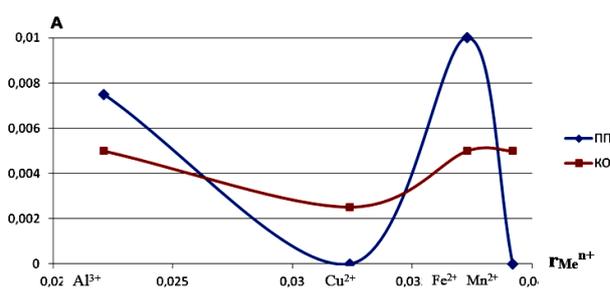


Рис. 8

наиболее ярко выражено в случае ПП. В целом отмечается следующая тенденция по мере уменьшения эффективности:

ПП: $\text{Cu}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$.

Кат-об: $\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Al}^{3+} = \text{Mn}^{2+}$.

В случае кислотного ярко-красного антрахинонового можно также отметить высокую эффективность очистки от красителя сточной воды сорбентом на основе ПП в присутствии катионов Cu^{2+} и Mn^{2+} . Прслеживается следующая тенденция по мере уменьшения эффективности:

ПП: $\text{Cu}^{2+} = \text{Mn}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{2+}$.

Кат-об: $\text{Cu}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$.

Таким образом, можно сказать, что в структуру волокнистого сорбента целесообразно вводить катионы поливалентных металлов, поскольку с их помощью можно повысить КОВ (коэффициент очистки сточных вод). В случае ПП такой подход модификации сорбента более действенен, что, по-видимому, связано со строением волокон. На ПП сорбенте введенные катионы выполняют роль дополнительных центров сорбции, захватывающих молекулы красителей, как это происходит в случае ионов Cu^{2+} , Mn^{2+} и Al^{3+} . В случае Кат-об на сорбенте уже находятся функциональные группы, ориентированные на "захват" именно катионов, поэтому получается "мешающий" фон для удерживания молекул красителей, из-за чего КО по эффективности уступает ПП-сорбенту.

ЛИТЕРАТУРА

1. Очистка природных и сточных вод // Сб. научн. тр. ОАО "НИИ ВОДГЕО" / Науч. ред. В.Н. Швецов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2009.
2. Александров В.И., Захарова А.А., Кручинина Н.Е., Бахшиева Л.Т., Салтыкова В.С. Локальная очистка сточных вод от красителей / Дизайн и технологии. – 2014, №40(82). С. 42...46.
3. Домрачева В.А., Шийрав Г. Адсорбционное извлечение ионов тяжелых металлов углеродными сорбентами в статических условиях // Цветные металлы. – 2013, №1. С. 43...48.
4. Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты защиты гидросферы. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2004.

REFERENCES

1. Ochistka prirodnyh i stochnyh vod // Sb. nauchn. tr. ОАО "NII VODGEO" / Nauch. red. V.N. Shvecov // Vodosnabzhenie i sanitarnaja tehnika. – 2009.
2. Aleksandrov V.I., Zaharova A.A., Kruchinina N.E., Bahshieva L.T., Saltykova V.S. Lokal'naja ochistka stochnyh vod ot krasitelej / Dizajn i tehnologii. – 2014, №40(82). S. 42...46.
3. Domracheva V.A., Shijrav G. Adsorbcionnoe izvlechenie ionov tjazhelyh metallov uglerodnymi sorbentami v staticheskikh uslovijah // Cvetnye metally. – 2013, №1. S. 43...48.
4. Vetoshkin A.G. Processy i apparaty zashhity gidrosfery. – Penza: Izd-vo Penz. gos. un-ta, 2004.

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов. Поступила 05.12.15.