

УДК 628.316.12

ВЫЯВЛЕНИЕ ФАКТОРОВ, РАЗРУШАЮЩИХ ЭМУЛЬСИИ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

¹Москвичева Е.В., ¹Москвичева А.В., ¹Игнаткина Д.О., ²Сидякин П.А., ²Янукян Э.Г.,
²Щитов Д.В., ²Ибрагимова З.К.

¹ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет», Волгоград, e-mail: viv_vgasu@mail.ru;

²ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет»,
Пятигорск, e-mail: sidyakin_74@mail.ru

Целью работы являлось выявление факторов, разрушающих эмульсии водно-дисперсионных лакокрасочных материалов в сточных водах. Произведен поиск условий очистки сточных вод от загрязняющих компонентов с использованием модельных и реальных растворов. Выявлены оптимальные условия разрушения дисперсной системы под действием физико-химических факторов (перемешивание, нагревание, охлаждение, изменение pH). Полученные данные подтвердили факт седиментационной устойчивости, которая обусловлена броуновским движением мелкодисперсных частиц. Определено, что присутствие в дисперсной системе коалесцента ($C_{10,5}H_{21,0}$) несколько повышает эффективность очистки, так как его основная функция это размягчение полимерной частицы. Полученные результаты позволили провести поиск оптимальных условий разрушения дисперсной системы под действием физико-химических факторов (перемешивание, нагревание, охлаждение, изменение pH).

Ключевые слова: сточные воды, модельный раствор, дисперсная система, безреагентная очистка

IDENTIFICATION OF FACTORS DAMAGING EMULSION WATER-DISPERSION PAINT MATERIALS IN WASTEWATER

¹Moskvicheva E.V., ¹Moskvicheva A.V., ¹Ignatkina D.O., ²Sidyakin P.A.,
²Yanukyan E.G., ²Schitov D.V., ²Ibragimova Z.K.

¹Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering, Volgograd,
e-mail: viv_vgasu@mail.ru;

²North-Caucasus Federal University, Pjatigorsk, e-mail: sidyakin_74@mail.ru

The purpose was to identify the factors destroying the emulsion waterborne paint materials in wastewater. Searched terms wastewater from contaminating components using model and real solutions. The optimal conditions for the destruction of the disperse system under the influence of physico-chemical factors (mixing, heating, cooling, pH change). The data obtained confirmed the sedimentation stability, which is due to Brownian motion of fine particles. Determined that the presence of a dispersed system coalescent ($C_{10,5}H_{21,0}$) somewhat increases the cleaning efficiency, as its main function is to soften the polymer particles. The results allowed to conduct a search of optimum conditions destruction disperse system under the influence of physico-chemical factors (mixing, heating, cooling, pH change).

Keywords: wastewater, model solution, disperse system, reagentless treatment

Эффективное использование воды на промышленных предприятиях возможно при наличии единой системы водного хозяйства, включающей водоснабжение, водоотведение, очистку сточных вод, их подготовку для технического водоснабжения, исключающей сброс в водные объекты и городские канализационные сети, дальнейшее использование компонентов-загрязнителей, в качестве вторичного сырья. Предприятия, выпускающие водно-дисперсионные лакокрасочные материалы, относятся к крупным водопользователям, расходующим воду питьевого назначения на технологические и хозяйственные нужды.

Потребление воды зависит от производительности предприятия, организации производственного цикла и ассортимента

продукции. Для предприятий, выпускающих ВД-ЛКМ, отраслевой норматив удельного водопотребления составляет $0,4 \text{ м}^3$ на тонну продукции, а удельное водоотведение $0,3 \text{ м}^3/\text{т}$. Таким образом, по показателям удельного водопотребления и водоотведения конкретные предприятия, выпускающие ВД-ЛКМ, не уступают другим предприятиям лакокрасочной промышленности.

Вода, потребляемая в производственном цикле, безвозвратно расходуется при изготовлении продукции, но большая часть после использования для мойки оборудования, возвратной тары. В условиях жесткой конкуренции на рынке сбыта готовой продукции предприятия отрасли вынуждены расширять ассортимент выпускаемой продукции и развивать сопутствующие про-

изводства, в связи с этим водопотребление и водоотведение на предприятии возрастают. Лакокрасочные предприятия, создающие ВД-ЛКМ, относились к разряду экологически благополучных в связи с отсутствием химического синтеза. Создание ВД-ЛКМ проходит в результате смешивания при определенных условиях готовых компонентов по типовым рецептурам. Высокий уровень водопотребления на данных предприятиях не был предметом обсуждения. Сточные воды могли сбрасываться от них без предварительной очистки в городскую канализацию, водный объект, вывозиться на полигон-могильник. Отсутствие жестких нормативов и требований к качеству отводимых сточных вод не создавало предпосылок для разработки систем очистки сточных вод лакокрасочных предприятий, создающих ВД-ЛКМ. Это косвенно подтверждается отсутствием научных разработок по данной проблеме. Положение резко изменилось после принятия в 1992 г. «Закона об охране окружающей природной среды» и известного постановления Правительства РФ № 632 от 28.08.92 г. «Об утверждении порядка определения платы и ее предельных размеров за загрязнение природной среды, размещение отходов, другие виды вредного воздействия, пользования природными ресурсами и тарифах за загрязнение природной среды».

Потребляемая предприятиями вода стала достаточно ценным природным ресурсом. Плата за водопользование и сброс сточных вод, в особенности штрафы за превышение допустимых к сбросу концентраций загрязнений, удорожают производство.

Необходимо заметить, что сточные воды от производства ВД-ЛКМ не подлежат сбросу в городскую канализационную сеть без очистки в связи с их сильной токсичностью. Более того, рассматриваемые сточные воды при сбросе в городские сети водоотведения могут вызывать устойчивое пленкообразование на стенках труб и, как следствие, засоры, а также нарушить процессы биологической очистки на городских канализационных очистных сооружениях. Хорошо известно, что системы очистки сточных вод во многом индивидуальны. На это указывает и многообразие известных схем очистки, хотя количество используемых процессов (методов) очистки весьма ограничено. Для каждого типа промстоков необходимо проведение научных исследований по изучению особенностей поведения загрязнений в процессах очистки и выбору наиболее целесообразных методов очистки и режимов работы оборудования, обеспечивающих высокий эффект изъятия загрязне-

ний. Задача создания техники и технологии очистки сточных вод лакокрасочных предприятий состоит в выборе рациональных методов очистки и совершенствовании этих методов применительно к составу загрязняющих веществ и их содержанию в стоках и с учетом динамики образования сточных вод. При этом остается вопрос целесообразности применения либо сложных систем очистки общего стока, либо локальных

В рассматриваемой отрасли на большинстве предприятий отсутствуют замкнутые системы водоснабжения на основе малоотходных технологий, позволяющие не только очищенную воду, а но и выделенные загрязнители в качестве вторично-го сырья [6].

Результаты исследования и их обсуждение

Для разработки малоотходной безреагентной технологии очистки обозначенных сточных вод нами проведены исследования химических и структурных свойств компонентов. В таблице приведены данные по содержанию в сточных водах основных загрязнителей предприятий, выпускающих ВД-ЛКМ. Из них видно, что показатели загрязненности многократно превышают допустимые к сбросу в городскую канализацию значения (если вместо значения ПДК указан прочерк, то сброс данного соединения в водные объекты является недопустимым).

Сточные воды представляют собой мутно-белую жидкость с резким запахом. Образец отобранной пробы сточных вод представлен на рис. 1.

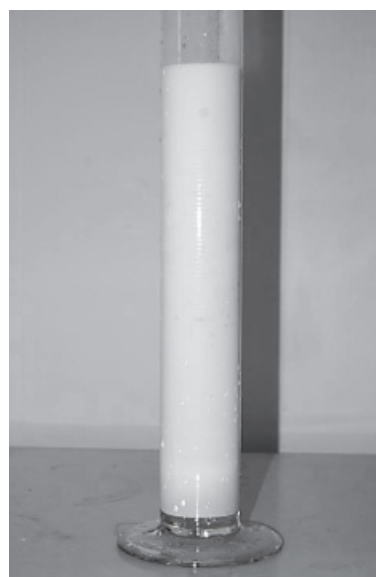


Рис. 1. Сточные воды производства ВД-ЛКМ

Физико-химический состав сточных вод производства ВД-ЛКМ

Наименование компонентов-загрязнителей	Концентрация, г/л	ПДК, мг/л	Класс опасности	Состояние в воде	Размер частиц, мкм	Мутность, NTU
Стирол-акриловая дисперсия (дисперсия сополимера н-бутилакрилата и стирола)	57,95	0,01	3	не раств.	0,1–0,15	4875
Диспергатор (полифосфат натрия $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$)	5,5	3,5	3	раств.	–	
Коалесцент (уайт-спирит, $\text{C}_{10,5}\text{H}_{21,0}$)	7,75	–	4	раств.	–	
Консервант (формальдегид, CH_2O)	0,5	0,05	2	раств.	–	
Пеногаситель (минеральное масло ИД-20)	5,5	–	3	не раств.	–	
Алюмосиликатные полые микросферы (SiO_2 : 50–60%; Al_2O_3 : 25–35%; Fe_2O_3 : 1,5–2,5%; CaO : 0,1–1,5%; MgO : 0,1–1,5%; K_2O : 0,2–2,9%; Na_2O : 0,3–1,5%.)	20,72	–	4	не раств.	10–125	
Диоксид титана (TiO_2)	10,75	0,1	4	не раств.	0,3–0,4	
Мел (кальцит, CaCO_3)	9,55	–	–	не раств.	2–4	

При проведении исследований нами определен гранулометрический состав сточных вод производства ВД-ЛКМ. На рис. 2 содержатся данные о распре-

лении числа частиц по размерам, полученные путем измерений размеров исследуемых частиц на микроскопическом оборудовании.

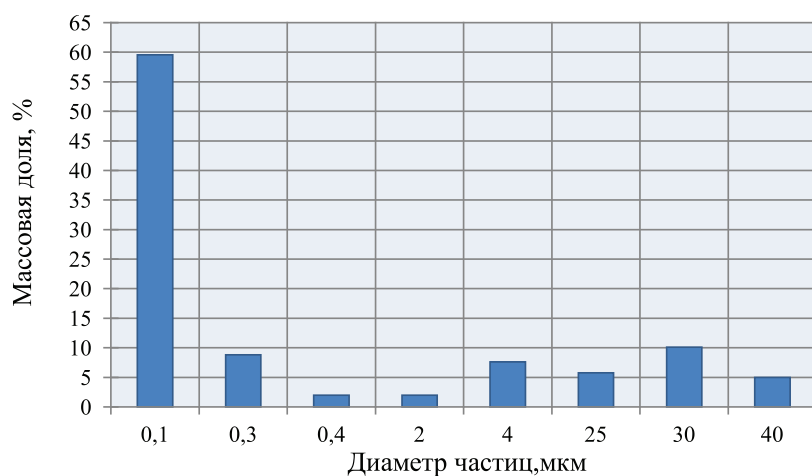


Рис. 2. Гранулометрический состав сточных вод производства ВД-ЛКМ

Из рис. 2 видно, что распределение числа частиц по размерам носит ярко выраженный асимметричный характер. Подавляющее число частиц попало на границу измерений – 0,1 мкм. Это свидетельствует о том, что значительная часть загрязнений представлена в воде мелкими частицами, в том числе и коллоидной степени дисперсности. На долю частиц размером менее 2 мкм приходится 68%. На частицы размером 25–40 мкм приходится 22%, однако

свойства крупных частиц не позволяют им выступать в качестве ядер агрегации для более мелких. Полученные данные позволяют судить о возможности применения безреагентных методов очистки для частиц крупностью от 25 мкм.

Однако данная система имеет более мелкодисперсный состав, и безреагентная очистка, по-видимому, будет проходить неэффективно. Если принимать во внимание только гранулометрический состав дан-

ной дисперсной системы, то теоретически можно выделить только до 22% крупнодисперсных примесей на стадии предварительной очистки.

Наиболее распространенным методом предварительной безреагентной очистки является отстаивание. Однако границей применения данного метода являются частицы размерами 5–10 мкм. Для безреагентного извлечения устойчивых загрязняющих компонентов необходимо определить условия разрушения дисперсной системы, укрупнить частицы.

Способ извлечения из сточных вод вредных примесей выбирается в соответствии с физико-химическими свойствами этих примесей и их ценностью. Наиболее прогрессивным является так называемое «мягкое» извлечение, при котором максимально сохраняются физико-химические свойства, что позволяет использовать эти загрязнители повторно в производстве [3, 4, 8].

Учитывая вышеуказанное, для разработки малоотходной технологии очистки сточных вод предприятий, выпускающих ВД-ЛКМ, придерживались принципа мягкого извлечения загрязнителей.

Поиск условий очистки сточных вод осуществлялся с использованием модельных и реальных растворов. Восемь модельных растворов охватывают перечень заявленных загрязняющих компонентов, весь диапазон их концентраций. Также учитывалась возможность взаимного влияния загрязняющих компонентов в составе единой дисперсной системы.

В независимой лаборатории были получены доказательства, подтверждающие устойчивость дисперсной системы в процессе отстаивания.

Все последующие опыты по отстаиванию проводились непосредственно в помещении предприятия для избежания изменения дисперсного состава сточных вод в процессе их транспортировки. Всего было проведено восемь опытов.

Модельные растворы готовились на предприятии и диспергировались в диссольвере (высокоскоростной миксер). Далее создавались условия образования сточных вод. Температура растворов при процессе отстаивания составляла 18–20°C.

Седиментационные кривые кинетики отстаивания – (Э) от (τ) были получены экспериментально по общепринятой методике [7]: где Э – эффективность осаждения взвешенных веществ, %; τ – продолжительность отстаивания, мин. Анализы по выявлению эффективности очистки сточных вод по взвешенным веществам были проведены согласно стандартным методикам [2, 5]. Пробы воды отбирались строго из середины высоты слоя отстаивания.

Для анализа эффективности очистки проводилось измерение мутности [1] с помощью турбидиметра фирмы НАСН, типа 2100AN. Мутность измерялась в нефелометрических единицах мутности NTU. На рис. 3 изображены кривые отстаивания по всем модельным растворам.

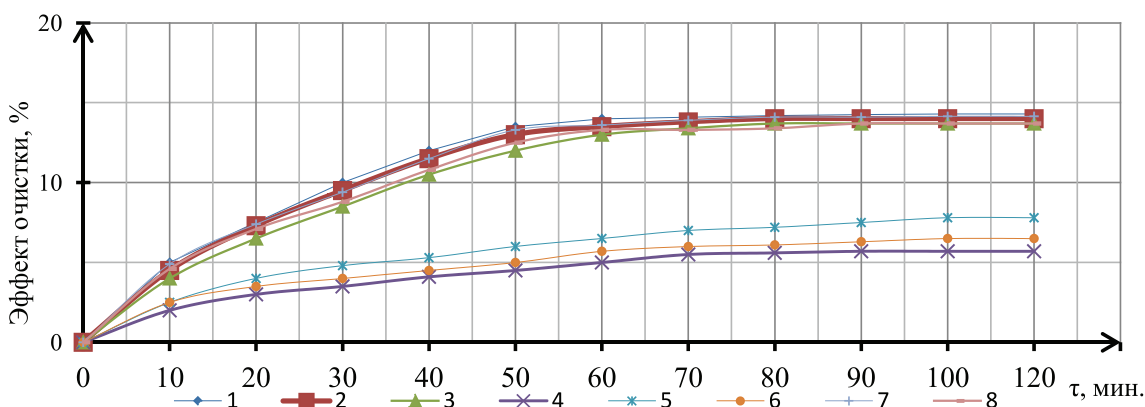


Рис. 3. Зависимость эффекта очистки от времени отстаивания: (1-8-модельные растворы)

Необходимо отметить, что лабораторные результаты и результаты, полученные непосредственно на предприятии, являются идентичными.

Из рассмотренного графика можно сделать ряд выводов:

– Эффект осветления зависит от продолжительности отстаивания и от первоначальной концентрации грубодисперсных примесей.

– Экспериментально подтверждена устойчивость мелкодисперсной части

загрязнителей, однако небольшой эффект очистки модельных растворов № 4–6 обусловлен механическим воздействием в процессе формирования сточных вод (промывка оборудования под давлением).

Вместе с опытами по кинетике отстаивания проводился опыт по исследованию изменения дисперсного состава растворов при отстаивании, что позволило исследовать процесс и определить границы его при-

менимости. При проведении опыта вместе с пробами, отбираемыми для проведения химического анализа, отбирали пробы для анализа дисперсного состава.

Исследование дисперсного состава подтверждает (рис. 4), что в процессе отстаивания были выделены в основном крупнодисперсные примеси (алюмосиликатные микросферы). Ввиду низкой плотности частиц микросферы поднимались на поверхность.

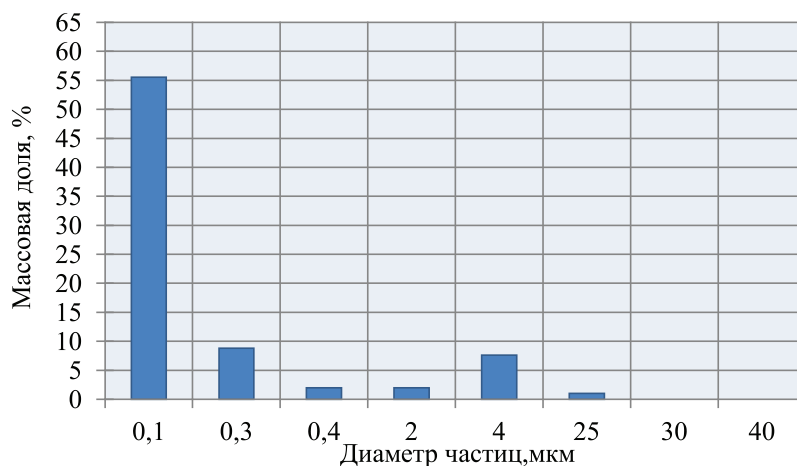


Рис. 4. Гранулометрический состав модельного раствора № 2

Таким образом, полученные данные подтвердили факт седиментационной устойчивости, которая обусловлена броуновским движением мелкодисперсных частиц. Агрегативная устойчивость обусловлена присутствием стабилизатора на поверхности частицы. Необходимо отметить, что присутствие в дисперсной системе коалесцента ($C_{10,5}H_{21,0}$) несколько повышает эффективность очистки, так как его основная функция это размягчение полимерной частицы.

Выводы

1. Анализ существующих методов очистки сточных вод предприятий, занимающихся выпуском водно-дисперсионных лакокрасочных материалов, показал, что основным методом очистки сточных вод от ВД-ЛКМ является применение коагулянтов. Однако, несмотря на высокую степень очистки сточных вод, реагентный метод не дает возможность использовать извлеченные загрязнители в качестве вторичного сырья.

2. Экспериментально установлено влияние физико-химических факторов на седиментационную и агрегативную устой-

чивость компонентов ВД-ЛКМ в сточных водах. Впервые экспериментально определены температурные факторы и фактор перемешивания, которые способствуют потере устойчивости компонентов ВД-ЛКМ в сточных водах:

– при температуре прогрева растворов до $500^{\circ}C$ при $\tau = 20$ мин достигается эффект очистки 62–64 %;

– при температуре замораживания $-10^{\circ}C$ и времени пребывания в замороженном состоянии в течение 20 мин эффект очистки составляет;

– определены градиент скорости перемешивания $G = 600 \text{ с}^{-1}$ и продолжительность перемешивания $\tau = 20$ мин, при которых эффективность очистки составляет 21–24 %.

3. Эффект осветления зависит от продолжительности отстаивания и от первоначальной концентрации грубодисперсных примесей.

4. Установлено, что присутствие в дисперсной системе коалесцента ($C_{10,5}H_{21,0}$) несколько повышает эффективность очистки, так как его основная функция это размягчение полимерной частицы.

Список литературы

1. Барковский В.Ф. и др. Физико-химические методы анализа: учебник для техникумов. – М.: Высш.школа, 1972. – 344 с.
2. Ласков Ю.М., Цачев Ц., Трунова Н.А., Стефанова Р. Методика проведения экспериментов по очистке сточных и природных вод физико-химическими методами. – София, 1990. – С. 8–16.
3. Лихачев, Н.И. Канализация населённых мест и промышленных предприятий / Н.И. Лихачев, И.И. Ларин, С.А. Хаскин и др.; под общ. ред. В.Н. Самохина. – 2-е изд., перераб и доп. – М.: Стройиздат, 1981. – 639 с.
4. Максимов В.Ф. Очистка и рекуперация промышленных выбросов / В.Ф. Максимов, Е.А. Винокурова и др.: учебник для вузов. – М.: Лесн. пром-сть, 1989. – 416 с.
5. Отраслевой сборник методик проведения химического анализа веществ, применяемых в легкой промышленности содержащихся в сточной воде. – М.: ЦНИИТЭИ Легкой промышленности, 1988. – С. 8–9, 24–33, 57–64, 93–101, 107–108, 120–124, 161.
6. Потоловский Р.В., Москвичева Е.В., и др. Особенности очистки сточных вод, содержащих водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения (ВД-ЛКМ) // Вестник Волгогр. гос. арх.-строит. ун-та. Сер.: Стр-во и архит. – 2011. – Вып. 25(44). – С. 294–299.
7. Яковлев, С.В., Калицун В.И. Механическая очистка сточных вод. – М.: Стройиздат, 1977. – 200 с.
8. Nalco Chemical Company / под ред. И. Кеммер, Н. Френк // В 4х частях. – Изд-во McGraw-Hill.

References

1. Barkovskij, V.F. i dr. Fiziko-himicheskie metody analiza. Uchebnik dlja tehnikumov. M., Vyssh.shkola, 1972. 344 p.
2. Laskov, Ju.M., Cachev C., Trunova N.A., Stefanova R. Metodika pro-vedenija jeksperimentov po ochildke stochnyh

i prirodnyh vod fiziko-himicheskimi metodami. Sofija, 1990. pp. 8–16.

3. Lihachev, N.I. Kanalizacija naseljonnyh mest i promyshlennyh predpriyatij / N.I. Lihachev, I.I.Larin, S.A.Haskin i dr.; Pod obshh.red. V.N. Samohina. 2-e izd.,pererab i dop. M.: Strojizdat, 1981. 639 p.

4. Maksimov V.F. Ochildka i rekuperacija promyshlennyh vybrosov / Maksimov V.F., Vinokurova E.A. i dr.: Uchebnik dlja vuzov. M.: Lesn.prom-st', 1989. 416 p.

5. Otrasleyvoj sbornik metodik provedenija himicheskogo analiza veshhestv, primenjaemyh v legkoj promyshlennosti soderzhashhihsja v stochnoj vode. M.: CNITJel Legkoj promyshlennosti, 1988. pp. 8–9, 24–33, 57–64, 93–101, 107–108, 120–124, 161.

6. Potolovskij R.V., Moskvicheva E.V., i dr. Osobennosti ochildki stochnyh vod, soderzhashhih vodno-dispersionnye akrilovyje lakokrasochnye materialy stroitel'nogo naznachenija (VD-LKM) // Vestnik Volgogr. gos. arh. stroit. un-ta.Ser.:Str-vo i arhit. 2011. Vyp. 25(44). pp. 294–299.

7. Jakovlev S.V., Kalicun V.I. Mehanicheskaja ochildka stochnyh vod. M.: Strojizdat, 1977. 200 p.

8. Nalco Chemical Company. Pod red. I. Kemmer, N. Frenk V 4h chastjah. Izd-vo MsGraw-Hill.

Рецензенты:

Першин И.М., д.т.н., профессор, заместитель директора филиала Северо-Кавказского федерального университета по научной работе, заведующий кафедрой управления в технических и биомедицинских системах, г. Пятигорск;

Малков А.В., д.т.н., профессор, директор ООО «Нарзан-гидоресурсы», г. Пятигорск.
Работа поступила в редакцию 23.09.2014.