

КИЇВСЬКИЙ ІНЖЕНЕРНО-БУДІВЕЛЬНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

ІВАНЕНКО Сергій Юрійович

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ДЕСТРУКТИВНОЇ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД  
ФАРБУВАЛЬНО-ОЗДОБЛЮВАЛЬНИХ ПІДПРИЄМСТВ

05.23.04 - Водопостачання, каналізація, будівельні  
системи охорони водних ресурсів

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

*ИВ*

Київ - 1992

Робота виконана в Київському інженерно-будівельному інституті.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, ведучий науковий співробітник Ткаченко Л.І.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор Клименко Н.А.  
кандидат технічних наук, науковий співробітник-консультант Президії АН України Сліпченко О.В.

Провідна установа: Державний інститут по проєктуванню підприємств текстильної промисловості АП ДПІ-5

Захист дисертації відбудеться "16" грудня 1992 р. о 13<sup>00</sup> год. на засіданні спеціалізованої ради К 068.05.08 у Київському інженерно-будівельному інституті за адресою: 252037, Київ-37, Повітрофлотський пр., 31.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці КІБІ.

Автореферат розісланий "16" листопада 1992 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради  
канд.техн.наук, професор

В.Ф. Накорчевська

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00816823 (S)

ДВ-26, 190

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

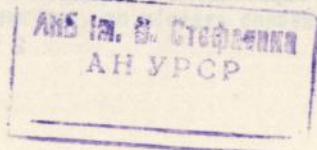
Актуальність теми. Останнім часом в зв'язку з погіршенням екологічної ситуації в нашій країні все більшого значення набувають заходи, спрямовані на запобігання забруднення водойм відходами промислового виробництва.

Фарбувально-оздоблювальні підприємства текстильної промисловості є одними з найбільших споживачів води. Пройшовши різні технологічні процеси, вода забруднюється великою кількістю різних домішок таких як: барвники, синтетичні поверхньо-активні речовини (СПАР), текстильні допоміжні речовини (ТДР). Оскільки більшість з цих речовин негативно впливають на процеси подальшої біологічної очистки, необхідні ефективні методи вилучення цих речовин перед скиданням стічних вод на міські очисні споруди.

Існуючі методи очистки стічних вод фарбувально-оздоблювальних підприємств, які є ефективними з точки зору вилучення забруднень, мають істотні недоліки. Застосування методів, пов'язаних з вилученням забруднень із стічних вод, приводить до утворення великої кількості концентрованих забруднень у вигляді осадків, розсолів, концентратів, обробка яких потребує значних матеріальних витрат. Методи, побудовані на деструкції забруднень безпосередньо в стічних водах, є досить енергоємними, що перешкоджає їх широкому застосуванню. В той же час ці методи забезпечують високий ефект очистки, що в більшості випадків є одним з головних вимог, які ставляться до очисних споруд.

Мета роботи. Інтенсифікація деструктивних методів очистки стічних вод фарбувально-оздоблювальних підприємств для зниження їхньої енергоємності та підвищення ефекту очистки.

Основні задачі досліджень. Для досягнення поставленої мети



необхідно вирішити такі основні задачі:

- Визначення найбільш ефективних деструктивних методів знебарвлення стічних вод, що містять барвники.

- Розробка способів інтенсифікації процесу деструктивноі очистки стічних вод.

- Розробка комбінованого методу очистки стічних вод фарбувально-оздоблювальних підприємств, побудованого на раціональному поєднанні різних деструктивних методів.

- Дослідження процесу знебарвлення стічних вод в протиточному реакторі озонування барботажного типу.

- Техніко-економічна оцінка прийнятих рішень.

Наукова новизна роботи. Досліджена та виявлена можливість інтенсифікації деструктивноі очистки стічних вод фарбувально-оздоблювальних підприємств за рахунок сумісного використання методів електрохімічної обробки та озонування.

Визначена раціональна область використання та умови переходу від електрохімічної обробки до озонування при реалізації комбінованого метода знебарвлення стічних вод.

Запропонован та досліджен метод інтенсифікації електрохімічної обробки забарвлених стічних вод за рахунок раціонального використання  $NaCl$ , що знаходиться у стічних водах.

Виявлені причини зміни ефективності процесу озонування стічних вод фарбувально-оздоблювальних підприємств при різних величинах рН середовища в діапазоні 2-11.

Знайдено емпіричне рівняння, яке описує зміну концентрації барвника по висоті реактора озонування барботажного типу з обмеженим поздовжнім перемішуванням.

Практична цінність роботи. Розроблена та випробовуна в умовах виробництва технологічна схема комбінованого метода знебарв-

лення стічних вод фарбувально-оздоблювальних підприємств. Результати досліджень та методика інженерного розрахунку використані інститутами УкрДІПРОМісцпром м. Харків та ДПІ-5 м. Київ при виконанні проєктів очисних споруд підприємств легкої промисловості.

Апробація роботи. Основні результати досліджень доповідалися на 48-52 науково-практичних конференціях Київського інженерно-будівельного інституту, 1987-1991 рр., республіканській науково-практичній конференції "Підвищення ефективності роботи систем водопостачання та водовідведення населених місць та промислових підприємств", 1988 р., м. Рівне, всесоюзній науково-технічній нараді "Очистка природних та стічних вод", 1989 р., м. Москва, міжреспубліканській науково-технічній конференції "Інтенсифікація процесів обробки питної, стічних вод та осаду", 1990 р., м. Волгоград, науково-технічних конференціях Харківського інженерно-будівельного інституту, 1989, 1990 рр., другій всесоюзній конференції "Озон. Здобуття та використання", 1991 р., м. Москва, науково-технічній конференції "Технічні системи та соціально-правові принципи екологічної безпеки", 1990 р., м. Ленінград, науково-практичній конференції "Нові досягнення науки і техніки в практиці використання водних ресурсів на підприємствах легкої промисловості", 1992 р., м. Київ.

По темі дисертації опубліковано 10 робіт, в тому числі отримано 2 авторських посвідчення на винахід та 1 позитивне рішення про видачу авторського посвідчення.

На захист виносяться такі основні положення:

- Результати порівняльних досліджень по визначенню ефективності знебарвлення стічних вод електрохімічним методом та озонуванням.

- Раціональна схема очистки стічних вод, що містять барвники,

електрохімічним методом.

- Спосіб інтенсифікації процесу озонування забарвлених стічних вод за рахунок коректування рН середовища.

- Комбінований метод знебарвлення стічних вод, побудований на сумісному застосуванні електрохімічної обробки та озонування.

- Результати досліджень процесу знебарвлення стічних вод в протиточному реакторі озонування барботажного типу з обмеженим поздовжнім перемішуванням.

- Методика інженерного розрахунку реактора озонування барботажного типу з обмеженим поздовжнім перемішуванням.

- Техніко-економічні показники комбінованого метода очистки стічних вод фарбувально-оздоблювальних підприємств.

Обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, шести глав, висновків, списку використаної літератури (148 найменування). Загальний обсяг дисертації 150 сторінок, в число яких входить 112 сторінок машинописного тексту, 32 малюнків, 6 таблиць.

## З М І С Т   Р О Б О Т И

Дано обґрунтування актуальності розглядаемого напрямку, охарактеризовані основні положення дисертаційної роботи, які виносяться на захист.

У першій главі на базі літературного огляду дається критична оцінка сучасного стану питання знебарвлення стічних вод фарбувально-оздоблювального виробництва.

Найбільш поширеними є фізико-хімічні методи очистки, які забезпечують вилучення забруднень із стічних вод (реагентна обробка, флотація, фільтрування, електрокоагуляція, сорбція), а також

деструктивні методи (електроокислювання, озонування, обробка хлором). Ці методи можуть бути досить ефективними для очистки стічних вод від барвників, СПАР та ТДР, але їх використання обмежено можливостями кожного з методів у певному діапазоні концентрації та складу забруднень.

Значне місце в технології знебарвлення стічних вод фарбувально-оздоблювальних підприємств займають методи окислювально-відновлювальної деструкції. Перевага цих методів у відсутності концентрованих забруднень, які вимагають додаткової обробки.

Для окислювальної деструкції барвників можуть бути використані такі речовини як кисень, перекис водню, хлор, озон, або застосоване електрохімічне окислювання.

Одним з найбільш перспективних є метод окислювально-відновлювальної деструкції шляхом електролізу на нерозчинних електродах. Хлор, кисень та водень, які утворюються при електрохімічному розкладі води та хлориду натрію, який потрапляє в стічні води після фарбування, ефективно діють на молекулу барвника, викликаючи її деструкцію. Цей метод може забезпечувати досить високий ефект знебарвлення, але, як показує аналіз літературних даних, він не є універсальним і його ефективність залежить від структури барвника. Крім того, в традиційних схемах реалізації електрохімічної деструкції нераціонально використовується хлорид натрію, який є в стічних водах, що вимагає вживання великої кількості солі.

Найчистішим в екологічному відношенні і дуже ефективним окислювачем є озон. По-перше, він може окислювати найстійкіші хімічні сполуки. По-друге, з часом він перетворюється в водному середовищі на кисень і тому відпадає необхідність вилучення з води залишків окислювача, як при використанні хлору.

2-9-92

Одним з важливих та суперечних питань в технології озонування стічних вод залишається вплив рН середовища на процес очистки. Немає досліджень відносно зміни ефективності обробки стічних вод озоном в широкому діапазоні рН, що не дає можливості зробити висновки відносно оптимальних умов проведення озонування. Також не досліджені причини, які викликають зміну ефективності цього процесу при різних значеннях рН.

Оскільки електрохімічна обробка та озонування є досить ефективними методами знебарвлення стічних вод, але в той же час вони вимагають значних енергетичних витрат, великий інтерес мають роботи, спрямовані на інтенсифікацію цих процесів з метою зниження їхньої енергоємності. Існуючі методи інтенсифікації деструктивної очистки, такі як використання  $\gamma$ -випромінювання, ультразвуку, катализаторів дуже складні у застосуванні або економічно недоцільні у масштабі промисловості.

Значний інтерес викликають також порівняльні дослідження з метою визначення, який з двох методів (електрохімічна обробка або озонування) є найбільш ефективним з точки зору знебарвлення стічних вод, а також виявлення можливості розробки комбінованого методу очистки, який раціонально поєднує переваги обох методів.

Одним з можливих напрямів інтенсифікації процесу озонування стічних вод є розробка оптимальної конструкції споруджень для змішування обробляемих стічних вод та озоно-повітряної суміші. Існуючі математичні моделі процесу озонування в реакторі барботажного типу не можуть бути використані при розробці нових конструкцій апаратів тому, що не ураховують зміни концентрації барвника та озону по висоті реактора. Тому вважається за доцільне експериментальне дослідження кінетичних закономірностей процесу озонування в барботажному реакторі.

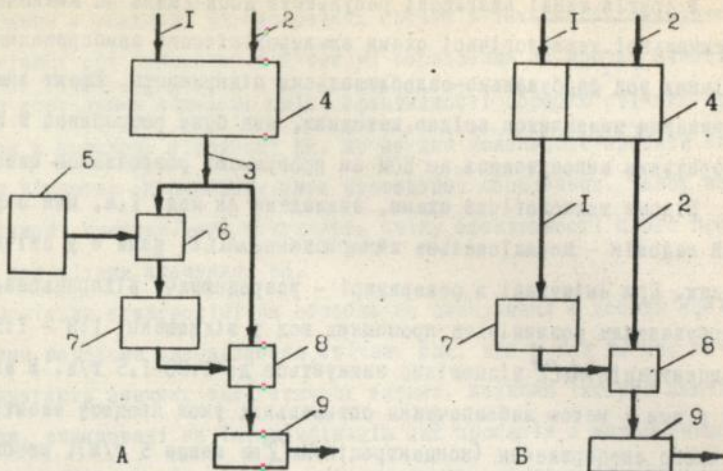
У другій главі викладені результати досліджень по визначенню оптимальної технологічної схеми електрохімічного знебарвлення стічних вод фарбувально-оздоблювальних підприємств. Ефект знебарвлення визначався згідно методики, яка була розроблена в КІБІ. Розрахунки виконувались на ЕОМ за програмою, розробленою автором.

Відома технологічна схема, викладена на мал. 1,а, має серйозний недолік - нераціональне використання  $NaCl$ , який є у стічних водах. При змішуванні в резервуарі - усереднювачі відпрацьованих фарбувальних розчинів та промивних вод у відношенні 1:3 - 1:5 концентрація  $NaCl$  відповідно знижується до 0,83-1,5 г/л. В зв'язку з цим з метою забезпечення оптимальних умов процесу електрохімічного знебарвлення (концентрація  $NaCl$  не менше 5 г/л), необхідно додатково вводити розчин солі.

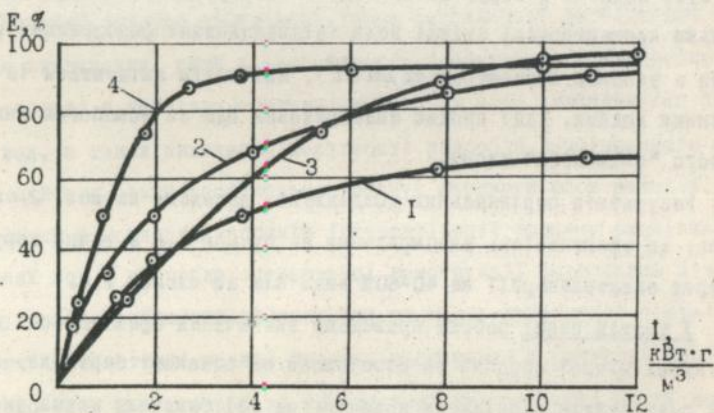
Для підвищення ефективності та спрощення електрохімічного методу знебарвлення нами була запропонована схема обробки мал. 1,б. Її суть полягає в тому, що обробці в електролизері підлягають тільки концентровані стічні води (відпрацьовані фарбувальні розчини з високою концентрацією  $NaCl$ ), які потім змішуються із промивними водами. Далі процес знебарвлення йде за допомогою залишкового "активного" хлору.

Результати порівняльних досліджень, наведені на мал. 2, свідчать, що ефективність знебарвлення за схемою 1,б з точки зору витрат електроенергії на 40-60% вища ніж за схемою 1,а.

У третій главі роботи проведено визначення ефективності дії електрохімічної обробки та озонування на однакові барвники. Аналіз результатів досліджень показав, що усі барвники можна умовно розділити на три групи. До першої групи належать барвники, які більш ефективно знебарвлюються електрохімічним методом, до другої - озonom. До третьої групи належать барвники, для яких на



Мал.1. Технологічні схеми знебарвлення стічних вод електрохімічним методом: А-за відомим методом; Б - за методом, запропонованим автором; 1-відроблені фарбувальні розчини; 2- промивні води; 3-суміш потоків 1 та 2; 4-усереднювач; 5-реакгентне господарство; 6,8-змішувач; 7-електролізер; 9-контактний резервуар

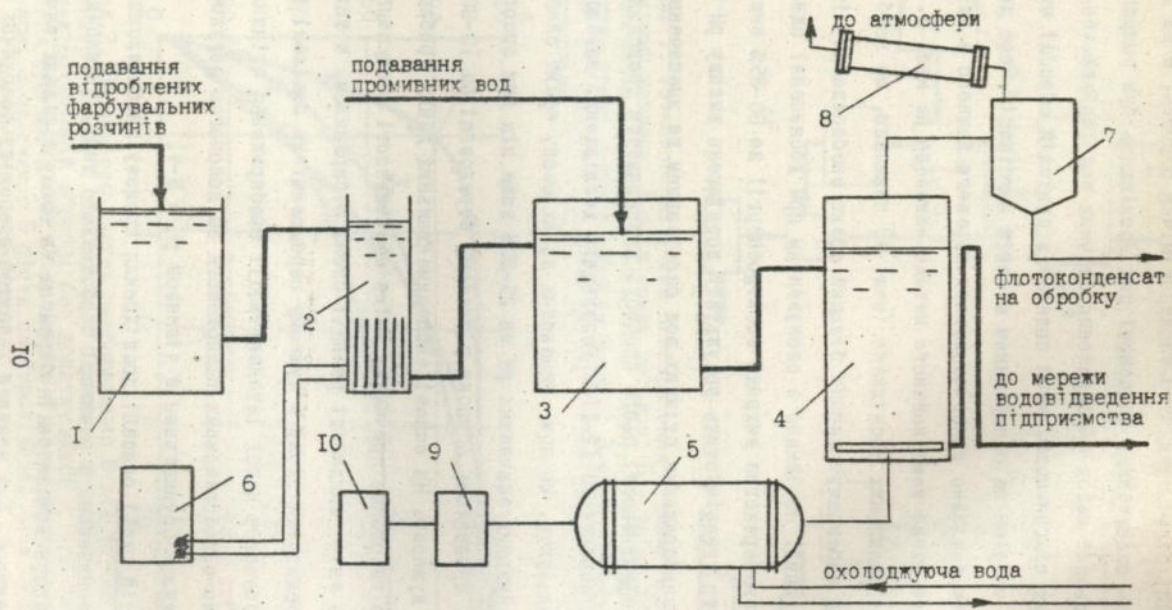


Мал.2. Залежність ефекту знебарвлення  $E$  від питомих витрат електроенергії  $I$  для розчину барвника прямиї чорної 2С при електрохімічній обробці без додатку  $NaCl$ : 1-за схемою А після електролізера; 2-за схемою А після контактної резервуара; 3-за схемою Б після електролізера; 4-за схемою Б після контактної резервуара

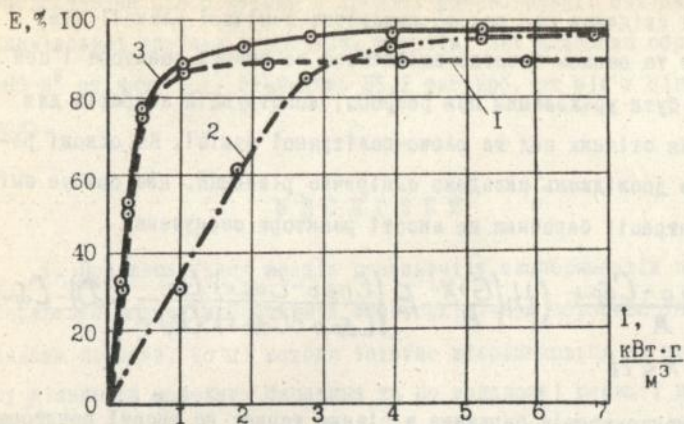
першому етапі більш ефективною електрохімічна обробка, а на другому етапі – озонування. На основі цих досліджень був запропонований комбінований метод знебарвлення стічних вод фарбувально-оздоблювальних підприємств, який полягає в сумісній обробці електрохімічним методом та озонуванням в такій комбінації, яка дозволяє найбільш доцільно використовувати переваги кожного з методів. Технологічна схема комбінованого метода наведена на мал. 3. Результати порівняльних досліджень (мал. 4) показали, що комбінований метод забезпечує значно більший ефект знебарвлення ніж електрохімічний. Порівняно з озонуванням при досягненні однакового ефекту знебарвлення витрати електроенергії на 30-35% нижче.

Четверта глава містить результати досліджень впливу рН середовища на знебарвлення стічних вод озонуванням та визначення причин зміни ефективності цього процесу. Експерименти проводились в широкому діапазоні рН (2-11). Результати досліджень, наведені на мал. 5, показують, що при однакових дозах озону ефект знебарвлення при низьких значеннях рН на 25-30% вище ніж при високих. Крім того, тривалість обробки у кислому середовищі на 10-30% менше, ніж в лужному. На основі експериментальних даних зроблен висновок, що головними причинами зміни ефективності озонування при зміні рН є зміна швидкості реакції озону з барвником, а також значні перевитрати озону в лужному середовищі на нецільові реакції. Запропонований метод інтенсифікації знебарвлення стічних вод фарбувально-оздоблювальних підприємств за допомогою регулювання рН середовища. Оптимальним є діапазон рН = 3-4.

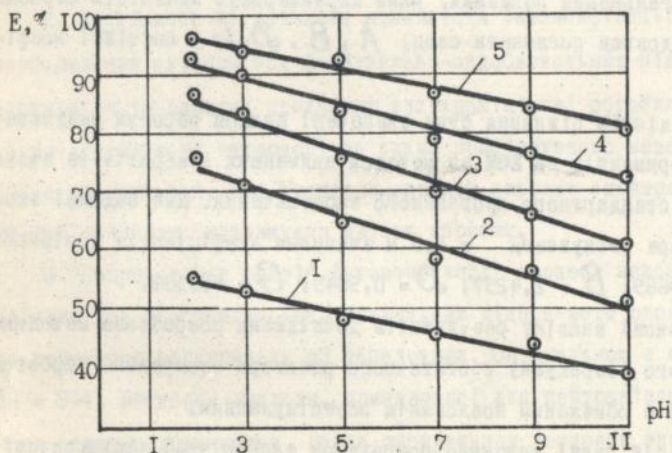
В п'ятій главі описані дослідження процесу знебарвлення стічних вод озонуванням в реакторі барботажного типу. Експериментально визначалась концентрація барвника та озону в різних точках по висоті реактора. Був виявлен характер розподілу реагуючих речо-



Мал.3. Технологічна схема знебарвлення стічних вод комбінованим методом  
 1-резервуар сильнозабруднених стічних вод; 2-електролізер; 3-резервуар слабозабруднених стічних вод; 4-реактор озонування; 5-генератор озону; 6-випрямляч; 7-піногаситель; 8-розкладач озону; 9-блок підготовки повітря; 10-компресор



Мал.4. Залежність ефекту знебарвлення E від питомих витрат електроенергії I при обробці реальних стічних вод, які містять суміш барвників прямиї алій, прямиї чорній 2С та прямиї синій КУ с/п: 1-електрохімічним методом; 2-озонуванням; 3-комбінованим методом



Мал.5. Залежність ефекту знебарвлення E від pH середовища для розчину барвника прямиї алій при різних дозах озону: 1-50 мг/л; 2-75 мг/л; 3-100 мг/л; 4-125 мг/л; 5-150 мг/л

вин, який свідчить про те, що швидкість хімічної реакції між барвником та озоном істотно змінюється по висоті реактора і цей факт має бути урахованим при розробці конструкції апаратів для змішування стічних вод та озono-повітряної суміші. На основі результатів досліджень складено емпіричне рівняння, яке описує зміну концентрації барвника по висоті реактора озонування

$$C' = -\frac{C_{бр.о} - C_{бр.к}}{A} \cdot \left( th \left( \frac{G \cdot X}{H} - B \frac{(C_{оз.о} - C_{оз.к}) \cdot Q_{оз}}{(C_{бр.о} - C_{бр.к}) \cdot Q_{бр.д}} \right) - D \right) - C_{бр.к};$$

$$0 < X < H$$

де  $C'$  - концентрація барвника в різних точках по висоті реактора;  $C_{оз.о}$  та  $C_{оз.к}$  - відповідно початкова та кінцева концентрація озону;  $C_{бр.о}$  та  $C_{бр.к}$  - відповідно початкова та кінцева концентрація барвника;  $Q_{бр.т}$  та  $Q_{оз}$  - об'ємна швидкість подавання відповідно барвника та озону;  $H$  - висота реактора;  $X$  - вертикальна координата;  $L$  - узагальнений показник, який характеризує здатність оброблюваного середовища поглинати озон;  $A, B, D, G$  - постійні коефіцієнти.

Коефіцієнти рівняння були визначені шляхом обробки результатів експериментів на ЕОМ за методом найменших квадратів із застосуванням стандартного програмного забезпечення. Для заданої висоти реактора озонування = 1,5 м значення коефіцієнтів дорівнюють:

$$A = 1,9689; B = 2,4257; D = 0,9845; G = 4,8504.$$

На основі аналізу результатів досліджень розроблена методика інженерного розрахунку протиточного реактора озонування барботажного типу в обмеженим позовжнім перемішуванням.

В шостій главі виконано розрахунок економічної ефективності використання комбінованого методу знебарвлення стічних вод фарбувально-оздоблювальних підприємств. Очікуваний економічний ефект

застосування цього методу в проєкті реконструкції очисних споруд Харківської фабрики спортивних виробів, які щодобово обробляють 480 м<sup>3</sup> стічних вод, становить 35,2 тис.крб. на рік в цінах 1989 року.

## В И С Н О В К И

1. Порівнювальний аналіз результатів експериментів по знебарвленню розчинів барвників електрохімічною обробкою та озонуванням показав, що ці методи істотно відрізняються по вибірковому діянню на молекулу барвника та по швидкості реакції на різних етапах деструкції. Ця різниця полягає в тому, що при електрохімічній обробці руйнування початкової структури барвника проходить більш інтенсивно ніж доокислювання продуктів реакції, а при озонуванні ці процеси проходять паралельно з однаковою інтенсивністю.

2. Досліджена та доказана можливість інтенсифікації процесу знебарвлення стічних вод фарбувально-оздоблювальних підприємств завдяки раціональному поєднанню електрохімічної обробки та озонування. Розроблена технологічна схема комбінованого метода знебарвлення стічних вод, яка дозволяє знизити витрати електроенергії на 25-35% одночасно підвищуючи якість обробки.

3. Запропонован спосіб інтенсифікації процесу знебарвлення стічних вод фарбувально-оздоблювальних підприємств озонуванням за допомогою регулювання рН середовища. Оптимальною є величина рН = 3-4. Введення кислоти, призначеної для нейтралізації загального стоку підприємства, перед озонуванням дозволяє знизити дозу озону на 20-35%. Виявлені причини впливу величини рН на ефективність процесу знебарвлення стічних вод озонуванням, які полягають

у підвищенні швидкості реакції озону з барвником та зниженні флоридат озону на нецілві реакції у кислому середовищі.

4. Розроблена оптимальна технологічна схема електрохімічного знебарвлення стічних вод фарбувально-оздоблювальних підприємств на основі раціонального використання хлориду натрію, який є в стічних водах. Формування потоків обробляемих стічних вод з урахуванням концентрації в них *мас* дозволяє знизити енерговміст електрохімічного знебарвлення на 15-20% при відсутності додаткових витрат хлориду натрію.

5. Складено емпіричне рівняння, яке описує зміну концентрації барвника по висоті протиточного реактора озонування барботажного типу з обмеженим поздовжнім перемішуванням.

6. На основі аналізу результатів експериментів по визначенню концентрації барвника та озону по висоті реактора встановлено, що інтенсифікація процесу озонування стічних вод фарбувально-оздоблювальних підприємств може бути досягнута завдяки секціонуванню реактора, поступового введення озono-повітряної суміші та організації системи рекуперації залишкового озону.

7. Розроблена методика інженерного розрахунку протиточного реактора озонування барботажного типу з обмеженим поздовжнім перемішуванням.

8. Очікуєий економічний ефект від застосування комбінованого методу знебарвлення стічних вод в проєкті реконструкції очисних споруд Харківської фабрики спортивних виробів становить 85,2 тис.крб. на рік в цінах 1989 року.

Основні положення дисертації викладені в таких роботах:

1. Иваненко С.Ю., Ткаченко Л.И. Окислительная деструкция красителей в сточных водах // Тез. докл. научно-практической конференции. Повышение эффективности работы систем водоснабжения и водоотведения населенных мест и промышленных предприятий. - Ровно: УИИВХ, 1988. - С. 118.

2. Ткаченко Л.И., Иваненко С.Ю. Обесцвечивание озонном сточных вод пряжекрасильного производства // Тез. докл. научно-технического совещания. Очистка природных и сточных вод. - Москва: ВНИИ ВОДГЕО, 1989. - С. 43-44.

3. Ткаченко Л.И., Иваненко С.Ю. Деструктивное обесцвечивание сточных вод красильно-отделочных предприятий комбинированным методом // Тез. докл. межреспубликанской научно-технической конференции. Интенсификация процессов обработки питьевой, сточных вод и осадка. - Волгоград.: ВИСИ, ВДНТ, 1990. - С. 43-44.

4. А.с. 1577251 СССР МКИ<sup>4</sup> С 02 F 1/46. Способ очистки сточных вод /Ткаченко Л.И., Иваненко С.Ю. - Оpubл. 07.07.90. Бюл. № 25.

5. Ткаченко Л.И., Иваненко С.Ю. Знебарвлення стічних вод пряжефарбувального виробництва // Легка промисловість. - Київ: Техніка, 1990. - № 4. - С. 35-37.

6. Ткаченко Л.И., Иваненко С.Ю. Озонирование сточных вод пряжекрасильного производства // Межузовский тематический сборник. Исследования в области водоснабжения, канализации, вентиляции и кондиционирования воздуха. - Ленинград.: ЛИСИ, 1991. -

7. А.с. 1662949 СССР МКИ<sup>4</sup> С 02 F 1/78. Способ очистки сточных вод от органических красителей. /Ткаченко Л.И., Иваненко С.Ю., Василенко А.А. - Оpubл. 15.07-91. Бюл. № 26.

8. Ткаченко Л.И., Иваненко С.Ю. Интенсификация озонирования

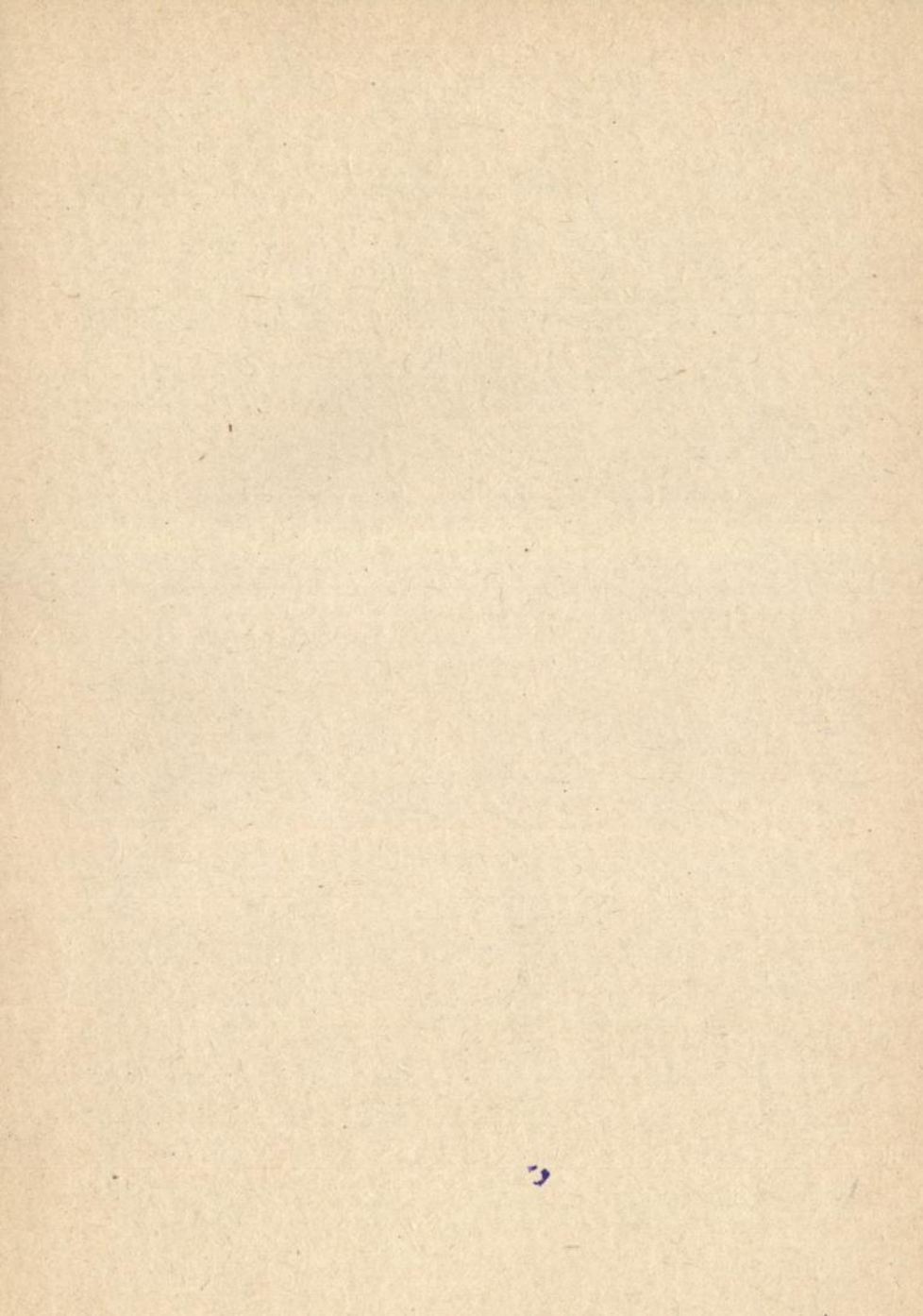
ния сточных вод, содержащих прямые красители // Тез. докл. второй Всесоюзной конференции. Озон. Получение и применение. - Москва.: МГУ, 1991. - С. 203-204.

9. Иваненко С.Ю. Исследование влияния pH на эффективность обесцвечивания окрашенных сточных вод озоном // Тез. докл. научно-практической конференции. - Киев: КИСИ, 1991. - С. 44.

10. Иваненко С.Ю., Ткаченко Л.И. Обработка сточных вод красильно-отделочных предприятий с применением методов электроокисления и озонирования // Тез. докл. научно-практической конференции. Новые достижения науки и техники в практике использования водных ресурсов на предприятиях легкой промышленности. - Киев: РДЭНТП, 1992. - С. 25.

Підл. до друку 06.11.92 . Формат 60×84<sup>1/16</sup>. Папір друк. № 3 .  
Друк офсетний. Умов. друк. арк. 0,93 . Умов. фарб.-відбиток 1,16 .  
Обл.-вид. арк. 1,0 . Тираж 100 . Зам. № 4-92 . Безплатно.

РОВО «Укрвузполіграф».  
252151, Київ, вул. Волинська, 60.



Безплатно

ЛВ 26.190

**АВ 26.190**