



УДК 628.543:621.359.7

О. С. Хрипунова, Ю. Э. Зевацкий  
Санкт-Петербургский государственный электротехнический  
университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

И. В. Кочуров  
АО «Новбытхим»

## Комбинированный метод с использованием реагентной и электрокоагуляции для очистки сточных вод производства водно-дисперсионных лакокрасочных материалов

*Был изучен комбинированный метод с использованием реагентной и электро-коагуляции для очистки сточных вод, образующихся в процессе производства водно-дисперсионных лакокрасочных материалов, на примере модельного стока, который получали при соответствующем разбавлении эмали для пола. На основе полученных результатов сделан вывод о том, что использование комбинированного метода имеет ряд преимуществ по сравнению с классическим методом электрокоагуляции.*

### Электрокоагуляция, производство водно-дисперсионных лакокрасочных материалов, очистка сточной воды

Водно-дисперсионные лакокрасочные материалы (ВД ЛКМ) находят широкое распространение благодаря таким свойствам, как экологичность, безопасность, удобство применения, так как вместо токсичных растворителей в составе содержат воду. Производство такого рода лакокрасочных материалов сопряжено с образованием сточных вод, возникающих, как правило, на стадии промывки технологического оборудования.

Образующаяся сточная вода представляет собой разбавленный водой лакокрасочный материал и содержит в своем составе:

- пигменты, наполнители, органобентониты в виде суспензии;
- полимерные дисперсии;
- растворимые и нерастворимые в воде коалесценты, гликолевые растворители, пластификаторы;
- загустители в виде растворимых в воде полимеров;
- другие добавки, такие как диспергаторы, биоциды, пеногасители, добавки, снижающие поверхностное натяжение и т. д.

Входящие в состав сточной воды пигменты и полимерные дисперсии стабилизированы, поэтому отстаивание оказывается неэффективным. Длительное хранение сточной воды приводит к ее заражению микроорганизмами и делает невозможным повторное ее использование в производстве. Состав сточной воды не является постоянным, так как ассортимент производимой лакокрасочной продукции может быть достаточно широким (по товарным позициям, цветовым характеристикам, степени блеска образуемого покрытия и т. п.). Поэтому, принимая во внимание вышеперечисленные свойства сточной воды, образующейся при производстве ВД ЛКМ, авторами предложен комбинированный метод очистки, использующий принципы реагентной и электрокоагуляции.

**Свойства сточной воды.** По внешнему виду полученная сточная вода представляет собой непрозрачную жидкость (рис. 1, а). При рассмотрении под микроскопом хорошо различаются частицы суспензии размером от 1 до 10 мкм (рис. 1, б).

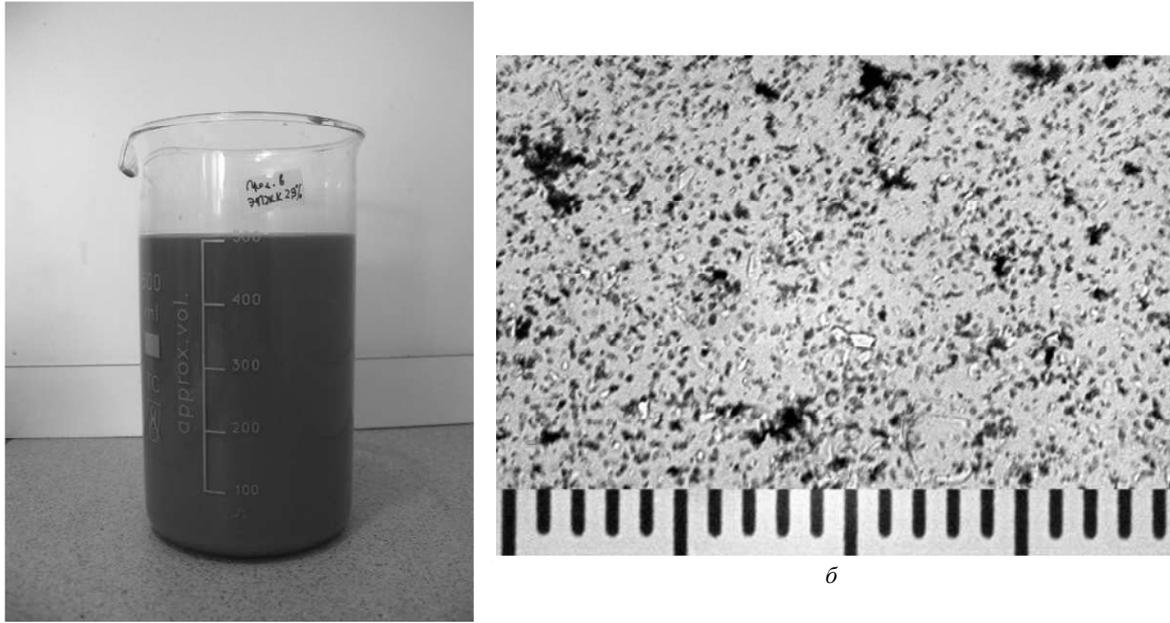


Рис. 1

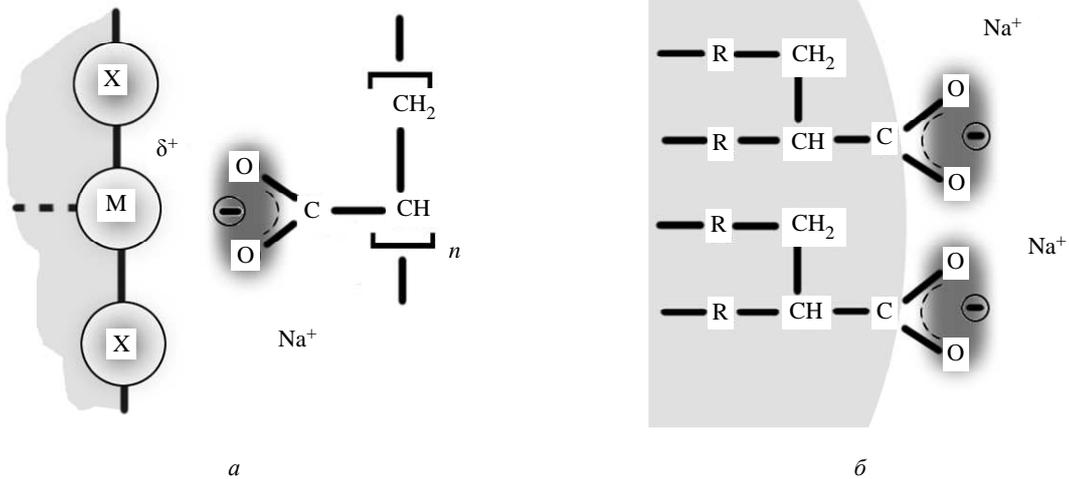


Рис. 2

Устойчивость коллоидной системы объясняется системой анионной стабилизации частиц, схематично изображенной на рис. 2. Частицы пигментов и наполнителей стабилизированы диспергатором, как правило, на основе натриевой соли полиакриловой кислоты (рис. 2, а), а частицы полимерной дисперсии имеют собственную систему стабилизации благодаря вшитым в полимерную цепочку и ориентированным наружу молекулам акриловой кислоты, которые также нейтрализуются натриевой щелочью (рис. 2, б).

Предполагается, что на поверхности коллоидных частиц формируется отрицательно заряженный электростатический слой, препятствующий их взаимному слипанию, укрупнению и, в конечном счете, осаждению (рис. 3).

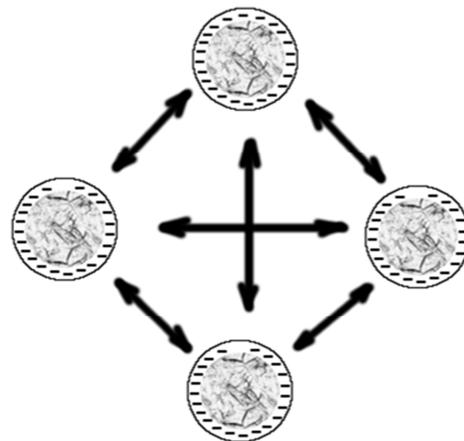
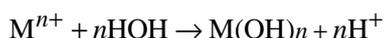


Рис. 3

**Принципы очистки сточной воды производства ВД ЛКМ.** Принцип очистки сточной воды, образующейся при производстве ВД ЛКМ, состоит во введении в коллоидную систему небольших количеств солей поливалентных ионов металлов, как правило, железа или алюминия [1], которые гидролизуются в воде с образованием гидроксидов металлов, в свою очередь, способствующих слипанию частиц суспензии между собой с образованием флоккул, способных осесть под действием силы тяжести. Процесс осаждения коллоидных частиц, таким образом, приобретает необратимый характер, благодаря чему становится возможным отделение твердой фазы от жидкой посредством отстаивания, флотации, фильтрования и т. д.

Необходимо также отметить, что наряду с классическим методом реагентной коагуляции, заключающимся в добавлении в сточную воду солей железа или алюминия, существует относительно новый метод очистки сточной воды производства ВД ЛКМ (чему свидетельствует ряд публикаций [2], [3]) – метод электрокоагуляции, при котором гидроксид алюминия образуется посредством корроирования материала анода под действием постоянного электрического тока [3, с. 355].

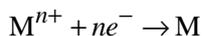
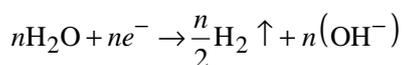
При добавлении в сточную воду классических коагулянтов протекает процесс гидролиза с образованием гидроксидов металлов по уравнению



При электрокоагуляции протекают процессы:



– на аноде;



– на катоде.

Имеется мнение, что гидроксиды металла материала анода, образующиеся при электрокоагуляции, несут на себе частичный положительный заряд и способствуют так называемой взаимной коагуляции с отрицательно заряженными анионно-стабилизированными частицами (рис. 4).

При электрокоагуляции формирование флоккул происходит на границе раздела фаз «газ–жидкость»,

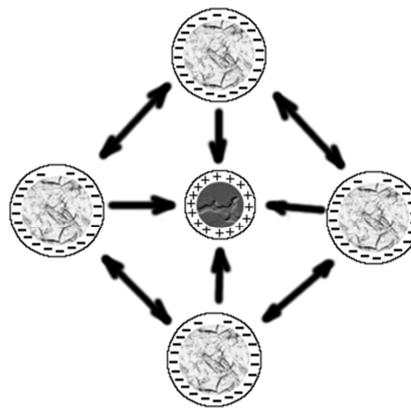


Рис. 4

поэтому размер образующихся скоагулировавших частиц оказывается значительным, а процесс разделения системы «твердое вещество/жидкость» идет гораздо быстрее. Положительные стороны двух различных методов очистки сточной воды лакокрасочного производства – классического реагентного и электрокоагуляции – авторы постарались использовать для достижения максимальной эффективности очистки обрабатываемой воды.

**Процедура комбинированного метода очистки.** Для проведения исследований был приготовлен модельный сток, состоящий из 60.8 мл (7.6 %) желто-коричневой эмали для пола и 739.2 мл (92.4 %) дистиллированной воды, путем смешения в стеклянном лабораторном стакане при тщательном перемешивании лабораторной мешалкой в течение 30 мин с частотой вращения 500 об/мин. После перемешивания измеряли рН модельного стока и его электропроводимость. Далее в модельный сток добавлялся реагент – сульфат железа (II) –  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Количество реагента, добавляемое в модельный сток, составляло: 0.425; 0.5; 0.625; 0.750; 0.875 и 1 г/л. После добавления реагента полученный раствор ставился на 30 мин для перемешивания с частотой вращения 300 об/мин. После перемешивания раствору давали отстояться в течение 30 мин. Перед проведением электрокоагуляции электроды помещали в раствор, содержащий хлорид натрия (NaCl) в количестве 0.2 г/л в дистиллированной воде, и пропускали электрический ток до установления постоянного напряжения при заданном токе, что свидетельствовало об активированном состоянии электродов. После того как модельный сток с реагентом отстоялись установленное вре-

мя, измеряли рН раствора и его электропроводность. Далее активированные электроды помещали в модельный сток и проводили электрокоагуляцию в течение 20 мин ( $0.42 \text{ А} \cdot \text{ч/л}$ ), при частоте вращения мешалки 300 об/мин и силе тока ( $I$ ) 1 А. После завершения электрокоагуляции, модельный сток отстаивался в течение 30 мин без перемешивания.

Очищенную воду отделяли фильтрованием через бумажный фильтр «Белая лента». После фильтрации измеряли рН полученной очищенной воды и ее электропроводность, а также определяли массу сухого остатка, отделяемого на фильтре шлама путем высушивания в термостате при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Экспериментальная установка.** Очистка сточной воды методом электрокоагуляции осуществлялась на лабораторной установке, схематично изображенной на рис. 5.

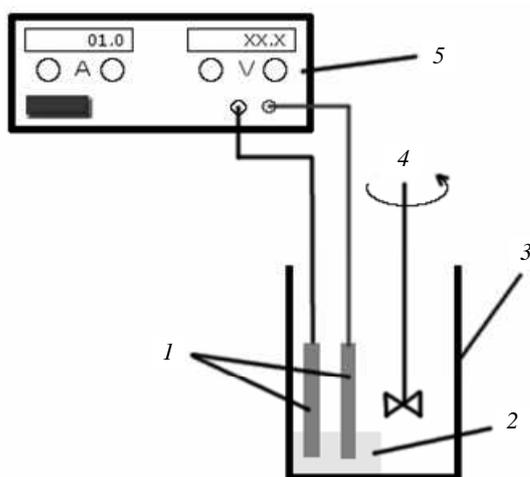


Рис. 5

Электроды 1 изготовлены из электротехнического алюминия АД-31 и имеют размеры  $60 \times 75 \text{ мм}$ , расстояние между электродами 10 мм. Электроды изогнуты радиально, крепятся на фторопластовой подставке 2, подключены к источнику постоянного тока 5 (Mustech НУ5020Е) и помещаются в стеклянный стакан 3. В процессе электрокоагуляции перемешивание осуществляется с помощью мешалки 4 (перемешивающее верхнеприводное устройство ES8300D).

Плотность тока рассчитывается по формуле

$$j = \frac{I}{S_{el}},$$

где  $I$  – пропускаемый ток, А;  $S_{el}$  – эффективная площадь межэлектродного пространства. Плотность тока составила  $j = 1/(0.006 \cdot 0.075) = 222 \text{ А/м}^2$ .

**Экспериментальные измерения.** Для определения рН использовали карманный рН-тестер Kellymeter PH009 (I), имеющий диапазон измерения от 0 до 14 рН, шаг измерения 0.1 рН и точность 0.1 рН.

Для определения электропроводности раствора применяли TDS&EC тестер Kellymeter TD-4, измеряющий проводимость в пределах от 0 до 9999 мкСм/см с шагом измерения 1 мкСм/см и точностью 2 %.

Коэффициент пропускания светового потока 980 нм в очищенной сточной воде определяли с помощью колориметра фотоэлектрического концентрационного КФК-2.

Содержания остаточного железа в очищенной сточной воде определяли с помощью фотометра Milwaukee MW14, имеющего диапазон измерения от 0 до 5 мг/л, с ценой деления 0.01 мг/л и точностью  $\pm 0.04$  при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

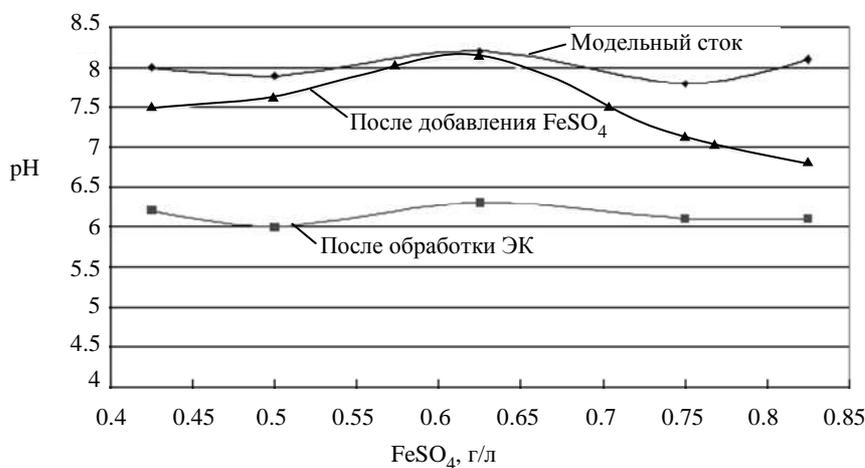


Рис. 6

Массовую долю нелетучих веществ в шламе определяли с помощью весов настольных технических ПетВес ТВ-1,1К с ценой деления 0.1 г и точностью  $\pm 0.1$  г.

**Изменение pH** в процессе обработки модельного стока и в зависимости от количества добавляемого сульфата железа (II) приведено на рис. 6.

Согласно диаграмме (рис. 6) можно сделать вывод, что добавление сульфата железа (II) вызывает в обрабатываемой воде понижение pH, тогда как процесс электрокоагуляции подщелачивает систему и даже почти восстанавливает pH при дозировке сульфата железа (II) 0.625 г/л. Тем не менее, при дозировке сульфата железа (II) 1 г/л снижение pH в очищенном модельном стоке оказывается самым существенным.

**Изменения проводимости** модельного стока и очищенного комбинированным методом с применением сульфата железа (II) и электрокоагуляции представлены на рис. 7.

На диаграмме (рис. 7) видно, что после обработки модельный сток имеет большую проводимость, что собственно и необходимо для нормального ведения процесса электрокоагуляции, так как низкая проводимость обрабатываемой воды требует подачи более высокого напряжения на электроды (при сохранении установленного тока), что, в свою очередь, влечет за собой увеличение энергозатрат.

**Изменение прозрачности очищенного модельного стока.** Изменение коэффициента пропускания светового потока длиной 980 нм (прозрачности) в очищенном модельном стоке в зави-

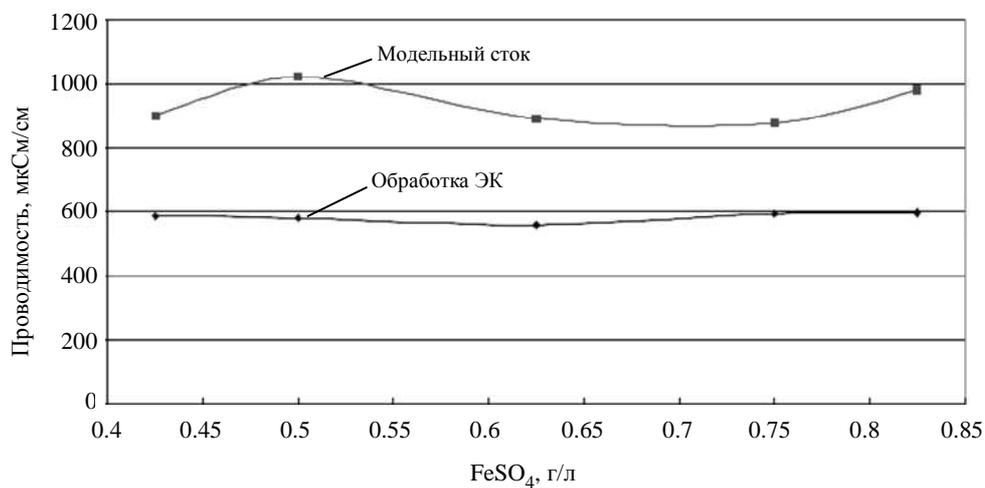


Рис. 7

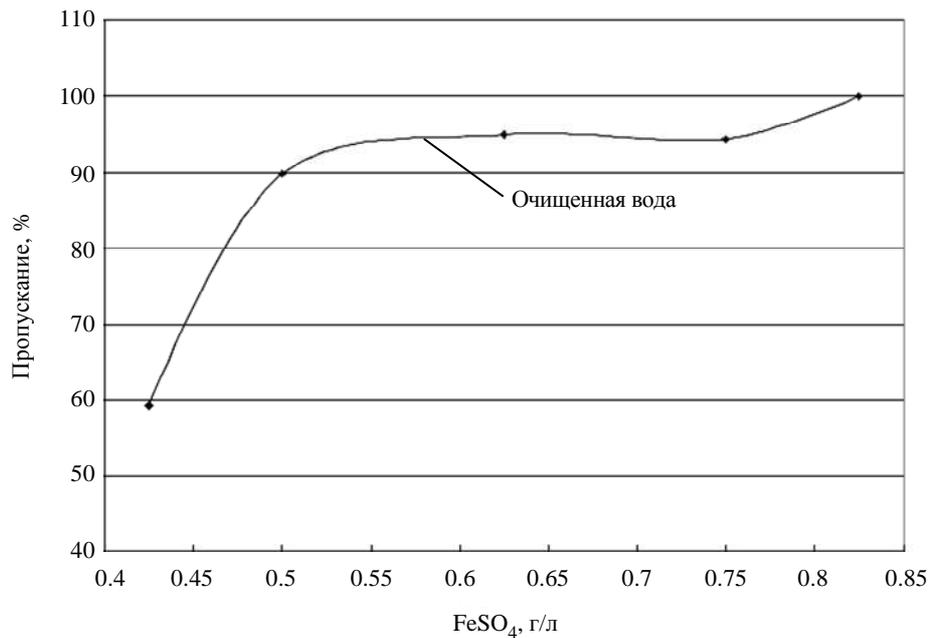


Рис. 8

симости от дозировки сульфата железа (II) изображено на рис. 8.

На основании данных графика (рис. 8) можно сделать вывод, что увеличение дозировки сульфата железа в обрабатываемом модельном стоке приводит к увеличению прозрачности последнего, очищенного комбинированным методом.

**Изменение содержания железа в очищенном модельном стоке** в зависимости от дозировки сульфата железа (II) приводится на рис. 9.

График (рис. 9) показывает, что при дозировках сульфата железа (II) до 0.625 г/л железо в очищенном модельном стоке практически отсутствует (либо содержание незначительно), а при дозировках сульфата железа (II) свыше 0.625 г/л стремительно растет и превышает допустимую норму 1.1 г/л.

**Изменение содержания твердых веществ в отделяемом на фильтре шламе** в зависимости от дозировки сульфата железа (II) показано на рис. 10.

Исходя из графика (рис. 10), можно сделать вывод, что наиболее плотный шлам образуется при

дозировке сульфата железа (II) 0.625 г/л, что очень важно с точки зрения его дальнейшей переработки.

**Экономические расчеты.** Себестоимость обработки сточной воды включает в себя стоимость материалов (реагенты, материал электродов) и электроэнергию, затрачиваемую на перемешивание и электрохимическое корродирование материала электродов.

Оптимальное количество сульфата железа (II) составляет 0.625 г/л или 625 г/т.

Количество растворенного алюминия  $m_{Al}$  [г] рассчитывается по закону Фарадея:

$$m_{Al} = \frac{ItM}{zFV} = \frac{1 \cdot 1200 \cdot 27}{3 \cdot 96486 \cdot 0.8} = 0.140 \text{ г/л},$$

где  $I$  – пропускаемый ток, А;  $t$  – время проведения процесса электрокоагуляции, с;  $M$  – молярная масса алюминия, г/моль;  $z$  – число переносимых электронов при анодическом растворении материала электрода (для алюминия 3);  $F$  – константа Фарадея, Кл/моль;  $V$  – объем сосуда, л.

Соответствующие расчеты приведены в таблице (цены на электричество, реагент и алюми-

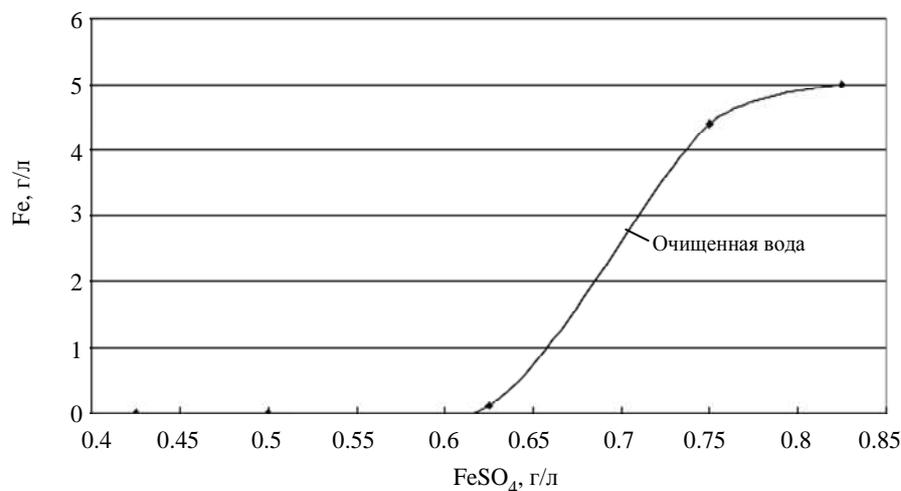


Рис. 9

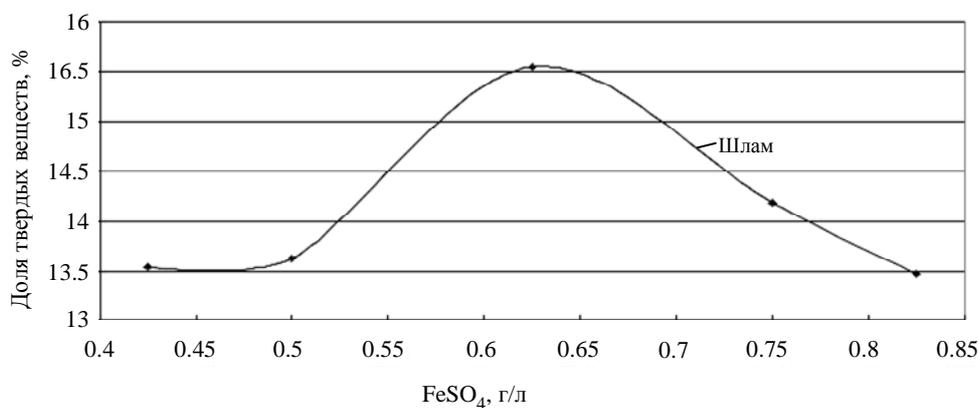


Рис. 10

ний АД-31 соответствуют уровню цен на 2016 г. в Санкт-Петербурге).

Электроэнергия  $N$  [кВт · ч], затрачиваемая на анодическое растворение алюминия, рассчитывается исходя из количества ампер-часов на литр обрабатываемого стока и подаваемого напряжения (в среднем около 20 В, КПД источника тока пренебрегаем):  $N = 0.42 \cdot 20 \cdot 1000 = 8400 \text{ В} \cdot \text{ч} = 8.4 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ .

Себестоимость обработки 1 т сточной воды, образующейся при производстве ВД ЛКМ, комбинированным методом очистки (реагентной и электрокоагуляцией) по состоянию цен на электричество и соответствующие материалы в 2016 г. составляет 84.62 р.

В работе был изучен комбинированный метод с использованием реагентной и электрокоагуляции для очистки сточных вод, образующихся в процессе производства ВД ЛКМ, на примере модельного стока, который получали при соответствующем разбавлении эмали для пола. Несмотря на то что при добавлении реагента сульфата железа (II) довольно существенно снижается рН, после проведения процесса электрокоагуляции рН обрабатываемой воды восстанавливается и остается в пределах нормы. Добавление реагента увеличивает проводимость модельного стока, что обеспечивает необходимые технологические параметры для проведения процесса электрокоагуляции. Увеличение дозировки сульфата железа (II) способствует увели-

очень важно для дальнейшей его переработки. Таким образом, оптимальной дозировкой сульфата железа (II) является значение 0.625 г/л. Уменьшение дозировки сульфата железа (II) приводит к ухудшению качества очищенной воды, увеличение – к появлению сверхнормативных значений содержания железа в очищенной воде.

В [2]–[4] применялись методы только электрокоагуляции, поэтому есть основания полагать, что комбинированный метод предложен впервые.

Совмещение реагентной и электрокоагуляции при комбинированном методе очистки сточной воды дает ряд преимуществ:

- увеличивается проводимость среды, что облегчает проведение процесса электрокоагуляции;
- не требуется применение хлорида натрия в качестве электролита, использовавшегося в [2], [4], что снижает риск выделения молекулярного хлора вследствие чрезвычайно легкого окисления хлорид-ионов на аноде;
- снижается расход электричества на коррозию материала электродов (алюминия АД-31);
- снижается расход алюминия;
- снижается себестоимость обработки сточной воды.

Тем не менее, применение комбинированного метода очистки сточной воды требует более тщательного контроля количества применяемого реагента, так как его избыток приводит к появлению железа в очищенной сточной воде.

№ п/п	Расходный материал	Единица измерения	Количество	Цена, р./ед. изм.	Стоимость, р./т
Реагентная обработка					
1	Сульфат железа (II) (железный купорос)	кг	0.625	15.74	9.84
2	Перемешивание	кВт	0.75	4.5	3.38
Электрокоагуляция					
3	Алюминий АД-31	кг	0.14	240.00	33.60
4	Электроэнергия, затрачиваемая на анодическое растворение алюминия	кВт	8.4	4.50	37.80
	Итого:				84.62

чению прозрачности очищенной воды. Увеличение дозировки сульфата железа имеет смысл только до 0.625 г/л, после чего в очищенной воде появляется железо свыше допустимой нормы (1.1 мг/л). Найдено, что при дозировке сульфата железа (II) 0.625 г/л отделяемый на фильтре шлам содержит максимальное количество твердых веществ, что

Согласно ранее полученным данным из [4], очищенная сточная вода, образующаяся в процессе производства ВД ЛКМ, используется для промывки оборудования, а также в последующих циклах производства, отделяемый шлам – в производстве сопутствующей продукции.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dovletoglou O., Philippopoulos K., Grigoropoulou H. Coagulation for treatment of paint industry wastewater // J. of Environmental Science and Health. Pt. A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering. 2002. Vol. A37, № 7. P. 1361–1377.
2. Holt P. K., Barton G. W., Mitchell C. A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology // ELSEVIER Chemosphere. 2005. № 59. P. 355–367.
3. Abdurrahman Akyol. Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation // Desalination. 2012. № 285. P. 91–99.
4. Кочуров И. В., Витковская Р. Ф. Использование метода электрокоагуляции для очистки сточной воды производства лакокрасочных материалов // Технологии легкой промышленности. 2015. № 2. С. 33–39.

O. S. Khripunova, Yu. E. Zevatskii  
Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

I. V. Kochurov  
NOVBYTCHEM Company

### THE COMBINED METHOD WITH THE USE OF CHEMICAL AND ELECTRO-COAGULATION FOR WATER BASED PAINT WASTEWATER TREATMENT

*In the present work were studied the combined method with the use of chemical and electro-coagulation to treat waste water generated in the process of production of water-based paints, on the model of runoff, which was obtained by appropriate dilution of the enamel for the floor. On the basis of the obtained results it is concluded that the combined approach has several advantages compared to the classical electrocoagulation.*

**Electrocoagulation, the production of water-based paint, wastewater treatment**

УДК 54.062

Я. Н. Марков, О. С. Хрипунова, Ю. Э. Зевацкий  
Санкт-Петербургский государственный электротехнический  
университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

И. В. Кочуров, А. В. Селитренников  
АО «Новбытхим»

### Применение кондуктометрического экспресс-метода для определения содержания органического углерода и оценки ХПК в очищенной комбинированным методом сточной воде производства водно-дисперсионных лакокрасочных материалов

*Предложен метод анализа органического углерода в воде, в основе которого лежит жидкофазное окисление органических веществ бихроматом калия в сернокислой среде с последующей кондуктометрической регистрацией выделившегося углекислого газа. Метод использовали для оценки химического потребления кислорода сточных вод производства красок.*

**Органический углерод, ХПК, сточные воды, кондуктометрический анализ**

Водно-дисперсионные лакокрасочные материалы (ВД ЛКМ), получившие широкое распространение относительно недавно (в 1980-х гг.), приобрели свою популярность благодаря таким характеристикам, как экологичность и безопасность при использовании. Однако производство