

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ, ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Н.И. Миташова¹

В.А. Волков²

А.А. Агеев³

В.А. Смирнова⁴

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ БЫТОВОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ НАСЕЛЕНИЯ

В статье обобщены данные по составу сточных вод от некоторых предприятий бытового обслуживания населения и рассмотрены возможные пути снижения токсичности сточных вод, например выпениванием или флотационно-фильтрационным методом, а также заменой части СМС при стирке на пеноконденсат после его обеззараживания. Определена токсикологическая опасность сточных вод по воздействию на прорастание пшеницы.

Ключевые слова: экология, экологическая безопасность, токсичность, поверхностно-активные вещества, сточная вода, выпенивание, пеноконденсат, моющие средства.

N.I. Mitashova

V.A. Volkov

A.A. Ageev

V.A. Smirnova

ECOLOGICAL AND TOXICOLOGICAL SAFETY OF SEWAGE AT PUBLIC SERVICE ENTERPRISES

The paper gives a survey of data on the composition of sewage from some enterprises of public service of population. Possible measures for a reduction of ecological pressure on the environment are also analysed. Among them there are various ways for purifying sewage, i.e. by foaming out or flotation-filtration or by substitution of a part of synthetic washing materials during washing process by foam condensate after their disinfection. A toxicological danger of sewage for wheat sprouting is also studied.

Keywords: ecology, ecological safety, toxicity, surface-active substances, sewage, outfoaming, foam condensate, washing substances.

Услуги по химической чистке, стирке и подкрашиванию текстильных изделий, выделка и облагораживание кожи и меха или помыв автомо-

¹ Кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, доцент Московского государственного университета инженерной экологии.

² Доктор химических наук, профессор, профессор кафедры аналитической, физической и коллоидной химии Московского государственного текстильного университета им. А.Н. Косыгина.

³ Доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией физической химии поверхностных явлений и свойств дисперсных систем НОУ ВПО «Российский новый университет».

⁴ Аспирантка Московского государственного текстильного университета им. А.Н. Косыгина.

билей, т.е. ни одно из наиболее массовых направлений бытового обслуживания населения невозможно без применения моющих средств, основу которых составляют поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Несмотря на широкий спектр применения, ПАВ оказывают негативное воздействие на экологию и организм человека. Значительную часть антропогенной нагрузки, приходящейся на поверхностные водные объекты, составляют сточные воды, содержащие синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), которые входят в состав всех хозяйственно-бытовых и большинства промышленных сточных вод. Попадая в водоемы,

ПАВ активно участвуют в процессах перераспределения и трансформации других загрязняющих веществ (таких, как канцерогенные вещества, пестициды, нефтепродукты, тяжелые металлы и др.), активируя их токсическое действие. С ПАВ связано 6–30% меди, 3–12% свинца и 4–50% ртути в коллоидной и растворенной формах. Незначительной концентрации ПАВ (0,05–0,10 мг/дм³) в воде достаточно, чтобы активировать токсичные вещества, способствуя их проникновению в организм человека.

Большинство ПАВ и продукты их распада токсичны для различных групп гидробионтов: микроорганизмов (0,8–4,0 мг/дм³), водорослей (0,5–6,0 мг/дм³), беспозвоночных (0,01–0,9 мг/дм³) даже в малых концентрациях, особенно при хроническом воздействии. ПАВ способны накапливаться в организме и вызывать необратимые патологические изменения [1].

В этой связи, целью проводимой авторами работы было выявление токсичности сточных вод, содержащих ПАВ, образующихся при функционировании предприятий бытового обслуживания населения, и разработка способов снижения вредного воздействия их на окружающую среду. На первой стадии такого исследования необходимо было провести анализ сточных вод предприятий бытового обслуживания населения.

В таблице 1 приведен состав сточных вод промышленных прачечных, сточных вод от участков крашения, сточных вод от станций помыва автомобилей.

Таблица 1
Состав сточных вод от некоторых предприятий бытового обслуживания населения

Усредненный состав сточной воды				
Показатель	Величина показателя			ПДК в горколлекторе
	I	II	III	
Цвет	Мутно-белый	Светло-фиолетовый	Грязно-серый	Без цвета
Запах, баллов	Очень сильный запах отдушки СМС, (5)	2–3	2–3	0–1
pH	9–11	7,5–8	8,25	6,6–8,5
Окраска (по разведению)	1:3	1:25	1:10–12	1:15

Прозрачность по шрифту, см	6	17	5,5	> 20
ХПК			2600	800
СПАВ, мг/ дм ³	20		28	2,5
Мутность, мг/дм ³	155	53,1		2
Тяжелые металлы (комплексно), моль/дм ³	отсутствуют	2,5·10		110
Железо общее, мг/дм ³	0,1	0,1–0,2		0,3
Хлориды (ионы), мг/дм ³	50	10		350
Сульфаты (ионы), мг/дм ³	500	350		500
взвешенные мг/дм ³	387,5	132,8	1000–2500	1000
Нефтепродукты, мг/дм ³			150	4

Примечание: сточные воды I – прачечных [2], II – красильных участков [3], III – станций помыва автомобилей [4]

Из приведенных в таблице 1 данных видно, что сточные воды от стирки, подкрашивания и помыва автомобилей по многим показателям удовлетворяют требованиям для сброса в городские очистные сооружения. Но такие показатели, как содержание ПАВ-компонентов моющих средств, превышает нормы и поэтому для снижения экологической нагрузки на окружающую среду и уменьшения опасности попадания ПАВ в организм человека с питьевой водой такие воды требуется подвергать очистке от этого загрязнения, поскольку синтетические ПАВ являются токсичными веществами как для гидробионтов, так и для человека [5].

Для очистки сточной воды от станций помыва автомобилей авторами была разработана флотационно-фильтрационная установка, позволяющая удалять загрязнения такой воды (нефтепродукты и ПАВ), доводя ее до кондиций, позволяющих сбрасывать очищенную воду в городскую канализацию [6].

Пенную флотацию и фракционирование загрязнений сточных вод небольших по объему сточных вод предприятий удобно проводить на установке, схема которой показана на рис. 1 [7]. В качестве генератора пены используется паковка из полипропиленовых нитей. Такой способ можно использовать в том случае, если нет необходимости удалять взвешенные и дисперсные загрязнения, которые в избытке образуются, например на станциях по помыву автомобилей.

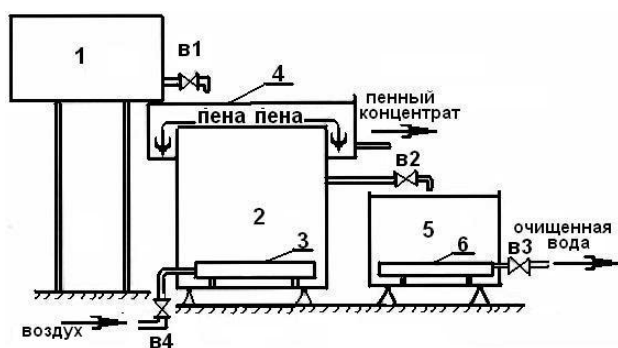


Рис. 1. Схема пенного флотатора с генератором пены и фильтром в виде паковки [7]. Обозначения: 1 – емкость для сточной воды, 2 – пеногенератор, 3 – намотка из полипропиленовых нитей, 4 – сборник пеноконденсата, 5 – сборник воды после выпенивания, 6 – фильтр в виде намотки из полипропиленовых нитей, в1, в2, в3, в4 – вентили.

При пенной флотации загрязняющих веществ, поверхностно-активных или связанных с ними, происходит фракционирование загрязнений [8]. В первую очередь происходит выделение наиболее поверхностно-активных компонентов, а в сточной воде остаются менее активные. Это уже положительно сказывается на снижении вредного воздействия остаточных количеств ПАВ в сбрасываемых сточных водах. Другой весьма эффективный способ снижения вредного воздействия сточных вод, содержащих ПАВ, это повторное использование пенного конденсата в качестве замены некоторого количества СМС при стирке в прачечных. Естественно, что пенный конденсат требуется обеззараживать перед повторным использованием. Такая технология стирки была разработана Н.И. Миташовой еще в середине 80-х годов прошлого столетия и была рекомендована к использованию не только в Российской Федерации, но и в других республиках Советского Союза, например в Казахстане [9]. Отметим, что состав пенного конденсата не соответствует составу исходного использованного СМС и, как правило, содержит меньшее количество неионогенных ПАВ, а в отходящей сточной воде количество неионогенных ПАВ будет повышенным.

Отдельно следует остановиться на составе сточных вод предприятий, использующих технологию аквачистки. В таблице 2 приведен состав сточных вод технологических линий, использующих различную технологию аквачистки. Анализируя данные, приведенные в таблице 2, нужно отметить, что общим для всех технологических процессов аквачистки является повы-

шенное содержание поверхностно-активных веществ в сточной воде, что связано с высокой концентрацией моющих средств, необходимых для осуществления этой технологии.

Можно отметить, что количество ПАВ в сточных водах от аквачистки, независимо от применяемой технологии, во много раз превышает нормативы сброса сточных вод в канализацию, что указывает на необходимость обязательного процесса локальной очистки таких вод перед их сбросом. Такой эффект связан с тем, что при аквачистке используют препараты в концентрациях, существенно превышающих таковую при стирке текстильных изделий.

Таблица 2

Усредненный состав сточной воды от аппаратов аквачистки

Показатель	Величина показателя			ПДКв горколлекторе
	I	II	III	
Запах, баллов	0	1	2	0–1
pH	6–6,5	8,0	6,0	6,6–8,5
Цветность (по разведению)	1:10	1:100	1:7	1:16
Прозрачность по шрифту, см	3,5–8,0	1,05	3,5	>20
ХПК	1450–2500	1300	1456	800
СПАВ, мг/дм ³	94–850	3140	41	2,5
Мутность, мг/дм ³		870	270	2
Железо общее, мг/дм ³		0,1	0,65	0,3
Хлориды (ионы), мг/дм ³	2,4–2,6	74	22	350
Сульфаты (ионы), мг/дм ³	6–7	105	50	500
взвешенные мг/дм ³	280–350	1600	550	1000

Примечание: сточные воды: I – усредненный состав стоков при использовании отечественных технологий, II – усредненный состав стоков при использовании немецкой технологии GBM Elektrochimika, III – усредненный состав стоков при использовании американской технологии «Сьюд лайф»

Токсичность сточных вод определяли в соответствии с методическими рекомендациями МР 2.1.7.2297-07. Было установлено, что сточная вода после стирки и первого полоскания является токсичной и соответствует третьему классу опасности (опасные). Третье полоскание не является токсичным и принадлежит к четвертому классу опасности. После очистки сточной воды от стирки современными коагулянтами и флокулянтами вода становится нетоксичной и может

быть использована повторно. Найдено также, что на образцах бязи после стирки содержится до 0,19 мг/см² АПАВ, а на кожаной ткани после аквастилки – до 1,2 мг/см², что свидетельствует о значительном превышении концентрации АПАВ на изделиях. Соответствующий норматив в России составляет 0,05 мг/см² поверхности изделия. Отметим, что ПАВ через кожу могут попадать в организм человека и оказывать вредное воздействие.

Зависимость концентрации ПАВ в промывной воде после полоскания на промышленных стиральных машинах приведена на рис. 2 и рис. 3. По результатам определения концентрации неионогенного ПАВ в промывных водах полоскания (экспериментальные точки показаны квадратиками) после обработки зависимости полиномом второго порядка была выявлена зависимость, формула которой приведена на рисунке 2. Расчет показал хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных (расчетные данные показаны треугольниками) с коэффициентом регрессии, равным 1.

Из приведенных на рисунке 2 данных следует, что неионогенное ПАВ (нПАВ) трудно удаляется при полоскании текстильных изделий, что связано с проникновением нПАВ внутрь волокон при стирке. Очевидно, что только часть адсорбированного ПАВ будет располагаться на поверхности волокон и именно эта часть моющего средства и будет удаляться при полоскании. После удаления внешнего слоя неионогенного ПАВ промывными водами возникает градиент концентрации нПАВ и будет происходить диффузия молекул из объема волокон на поверхность раздела фаз волокно – раствор вплоть до установления равновесия. Но для этого потребуется достаточно длительный промежуток времени, существенно больший, нежели время полоскания (5–7 минут), поэтому равновесия при диффузии ПАВ и формировании адсорбционного слоя на внешней поверхности волокон не достигается. Но после каждого полоскания и центрифугирования (отжима) некоторое количество нПАВ будет вытесняться на поверхность ткани с остаточной влагой и отмываться с последующей промывкой.

Поскольку количество нПАВ в волокнах будет снижаться, то градиент концентрации также уменьшится, и с каждым полосканием (после достижения максимума на кривой зависимости концентрации раствора нПАВ от количества промывок-полосканий) количество удаляемого ПАВ будет снижаться до тех пор, пока все вещество, перешедшее внутрь волокон во время

стирки, не будет удалено. Расчет показывает, что это произойдет после восьмого полоскания. Достичь этого можно и за меньшее количество полосканий, увеличивая продолжительность каждого из них. Вместе с тем, следует отметить, что процесс адсорбции неионогенных ПАВ сопровождается их фракционированием [8]. В первую очередь будут вымываться те фракции, которые имеют наибольшую гидрофильность, т.е. наибольшую степень оксигетилирования.

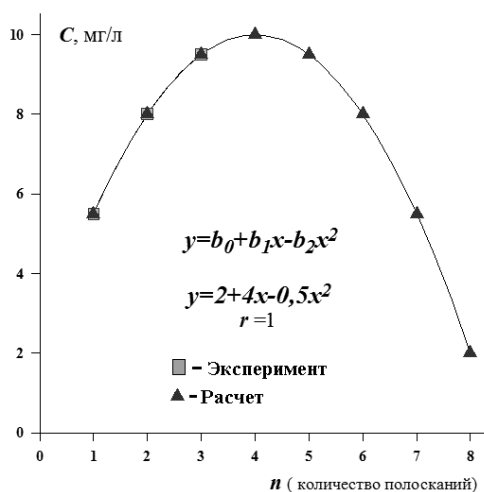


Рис. 2. Зависимость концентрации неионогенного ПАВ (неонол АФ-9-8) в промывной воде после полоскания от количества полосканий

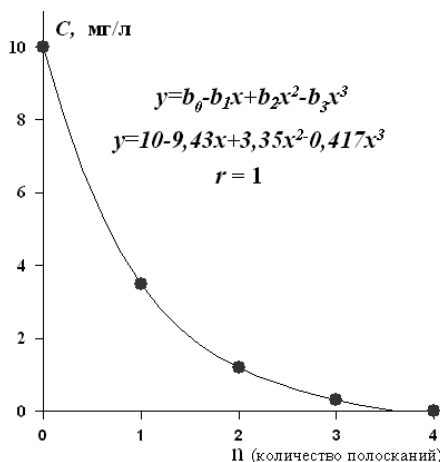


Рис. 3. Влияние количества полосканий на содержание анионактивного ПАВ (додецилсульфонат натрия) в промывной воде

Совершенно другая картина наблюдается при вымывании анионактивных ПАВ. Эти вещества в силу одинакового заряда молекул и поверхности волокон не способны проникать глу-

боку внутрь волокна и поэтому вымываются с тканей практически полностью за три полоскания – время трех полосканий примерно соответствует времени стирки, за которое формируется адсорбционный слой АПАВ.

На рис. 3 показано изменение концентрации анионактивного ПАВ при полоскании текстильных изделий. Из приведенных на этом рисунке данных видно, что после третьего полоскания промывные воды практически не содержат анионного ПАВ. Следовательно, того времени, которое затрачивается на три полоскания, достаточно для удаления всех молекул анионактивного ПАВ, локализованного на внешней поверхности волокон текстильных материалов в виде адсорбционного слоя во время стирки. Именно поэтому исследования адсорбции ПАВ на тканях показывают, что неионогенные ПАВ способны формировать полимолекулярные слои, а анионактивные – исключительно мономолекулярные [10]. Косвенно можно рассчитать адсорбцию по количеству вымытого с ткани ПАВ, только надо проводить отмывку тканей от ПАВ до постоянного значения поверхностного натяжения, соответствующего поверхностному натяжению чистой воды.

В качестве критерия токсичности определялась всхожесть семян, обработанных сточной водой, очищенной сточной водой по сравнению с водопроводной. ПАВ, адсорбируясь на поверхности клеточных мембран, коренным образом изменяют их проводимость по отношению к воде и питательным веществам, в результате чего прекращается их прорастание и развитие. Этот метод является одним из наиболее показательных и не требует проведения экспериментов на животных или использования биохимического люминесцентного метода на бактериях.

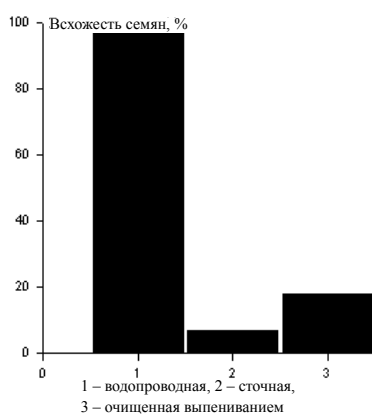


Рис. 4. Влияние качества воды на всхожесть семян пшеницы. Вода: 1 – водопроводная, 2 – сточная от стирки, 3 – очищенная выпениванием сточная вода

Было установлено, что сточная вода после стирки и первого полоскания является токсичной и соответствует третьему классу опасности (опасные). Третье полоскание не является токсичным и принадлежит к четвертому классу опасности. Была также исследована возможность очистки сточных вод после замачивания и собственно стирки с использованием коагулянтов нового поколения (Аква-Аурат-30 и Водалс). Очищенный сток стирки также можно использовать повторно, проведя корректировку pH и дезинфекцию. Полученные результаты указывают на необходимость проведения экологической сертификации препаратов, используемых для стирки и химчистки.

Очевидно, что, очищая сточную воду прачечной от ПАВ и сопутствующих веществ, например от комплексонов, и проведя дезинфекцию ее, можно добиться такого качества оборотной воды, которое позволит использовать ее повторно, например на стадии замачивания белья.

Литература

1. Остроумов, С.А. Биологические эффекты при воздействии поверхностно-активных веществ на организмы. – М. : МАКС Пресс, 2001. – 334 с.
2. Волков, В.А., Агеев, А.А., Миташова, Н.И., Кибалов, М.С. Адсорбция и моющее действие поверхностно-активных веществ в процессе стирки // Вестник Хмельницкого национального университета Украины. – 2011. – № 4. – С. 147–154.
3. Миташова, Н.И. Экспериментальная очистка сточных вод крашения // Современная химчистка и прачечная. – 2011. – № 6. – С. 26–29.
4. Миташова, Н.И. Технология защиты окружающей среды от предприятий городского хозяйства. – М. : МГУИЭ, 2004.
5. Миташова, Н.И., Волков, В.А., Курючина, Л.С. Токсичность препаратов, применяемых при стирке и химчистке: в сб. тез. докл. Международной конф. «Текстиль 2011». – М. : МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2011. – С. 143–144.
6. Кочетов, О.С., Волков, В.А., Колаева, Л.В. Флотационно-фильтрационная установка. Патент № 2357926 от 29.11.2007 опубл. 10.026.09.
7. Панин, И.Н., Николаев, С.Д., Разумеев, К.Э. и др. Извлечение синтетических поверхностно-активных веществ из сточных вод при помощи текстильных аэракторов и фильтров, на базе специальных мотальных паковок : в кн. «Текстильные фильтры». – М. : МГТУ, 2009. – С. 111–116.
8. Волков, В.А. Пенная очистка и фракционирование неионогенных ПАВ : в сб. тезисы докл.

II Всесоюзн. конф. «Пены». – Шебекино, ВНИИ-ПАВ, 1979. – С. 36–37.

9. Миташова, Н.И. Рекомендации по повторному использованию остаточных красильных растворов и промывных вод от стирки на

предприятиях химчистки и крашения одежды. – Алма-Ата : КАЗГИПРОНИИбыт, 1984. – 17 с.

10. Агеев, А.А., Волков, В.А. Поверхностные явления и дисперсные системы в производстве текстильных материалов и химических волокон. – М. : МГТУ, 2004. – 465 с.