

## Комбинирование ультразвуковой обработки и озонирования для очистки сточных вод красильных производств

М. В. Пилипенко<sup>1</sup>, А. В. Дубина<sup>2</sup>, В. В. Лихавицкий<sup>3</sup>



М. В. Пилипенко



А. В. Дубина



В. В. Лихавицкий

<sup>1</sup> Пилипенко Марина Васильевна, аспирант, РУП «Центральный научно-исследовательский институт комплексного использования водных ресурсов»

220086, Беларусь, г. Минск, ул. Славинского, 1, корп. 2, тел.: +375 29 150-34-70, e-mail: marinaby@yandex.ru

<sup>2</sup> Дубина Александр Валентинович, ассистент кафедры промышленной экологии, Белорусский государственный технологический университет

220006, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, тел.: +375 29 638-22-12, e-mail: streetrman@mail.ru

<sup>3</sup> Лихавицкий Виталий Викторович, заместитель директора, ТЧУП «Куолити»

220012, Беларусь, г. Минск, ул. Толбухина, 12, тел.: +375 29 304-39-44, e-mail: likh@tut.by

**Для цитирования:** Пилипенко М. В., Дубина А. В., Лихавицкий В. В. Комбинирование ультразвуковой обработки и озонирования для очистки сточных вод красильных производств // Водоснабжение и санитарная техника. 2023. № 2. С. 53–58. DOI: 10.35776/VST.2023.02.07.

Представлены результаты исследования эффективности очистки модельных и реальных сточных вод красильно-отделочных производств комбинированием ультразвуковой обработки и озонирования. Изучено влияние времени обработки, концентрации озона в газовой смеси на эффективность очистки. Эффективность очистки оценивали по оптической плотности и ХПК. В результате исследований было показано повышение эффективности очистки сточной воды

до 12% при комбинировании флотации озонородоносной смесью вместо воздуха с ультразвуковой обработкой. Данный эффект может быть связан, в первую очередь, с диспергированием пузырьков озонородоносной смеси, что приводит к увеличению их суммарной поверхности и, соответственно, к увеличению кинетики массообмена – растворения озона.

**Ключевые слова:** крашение тканей, сточная вода, озон, флотация, краситель.

## Combining ultrasonic treatment and ozonation for wastewater treatment of dyeing plants

M. V. Pilipenko<sup>1</sup>, A. V. Dubina<sup>2</sup>, V. V. Likhavitskii<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Pilipenko Marina, Ph. D. Candidate, RUE «Central Research Institute for the Integrated Use of Water Resources» Block 2, 1 Slavinskogo St., Minsk, 220086, Belarus, tel.: +375 29 150-34-70, e-mail: marinaby@yandex.ru

<sup>2</sup> Dubina Aleksandr, Assistant of the Department of Industrial Ecology, Belarusian State Technological University 13a Sverdlova St., Minsk, 220006, Belarus, tel.: +375 29 638-22-12, e-mail: streetrman@mail.ru

<sup>3</sup> Likhavitskii Vitalii, Deputy Director, TPUE Kuoliti

12 Tolbukhina St., Minsk, 220012, Belarus, tel.: +375 29 304-39-44, e-mail: likh@tut.by

**For citation:** Pilipenko M. V., Dubina A. V., Likhavitskii V. V. Combining ultrasonic treatment and ozonation for wastewater treatment of dyeing plants. *Vodosnabzhenie i Sanitarnaya Tekhnika*, 2023, no. 2, pp. 53–58. DOI: 10.35776/VST.2023.02.07. (In Russian).

The results of studying the efficiency of purification of model and real wastewater from dyeing and finishing works by combining ultrasonic treatment and ozonation are presented. The effect of the treatment time, ozone concentration in the gas mixture on the purification efficiency has been studied. The purification efficiency was evaluated by optical density and COD. As a result of the study up to 12% increase in the efficiency of wastewater treatment was shown while combining flotation with ozone-air mixture instead of air with ultrasonic treatment. This effect can be associated, first of all, with the dispersion of ozone-air mixture bubbles that results in an increase in the surface area, and, accordingly, in an increase in the kinetics of mass transfer – ozone dissolution.

**Key words:** fabric dyeing, wastewater, ozone, flotation, dye.

### Введение

Сточные воды красильно-отделочных производств отличаются широким компонентным составом, зависящим в первую очередь от вида окрашиваемых тканей. Данные сточные воды имеют интенсивную окраску и содержат высокие концентрации красителей, ПАВ, хлоридов и др. На красильно-отделочных производствах и в цехах выделяют два потока производственных сточных вод: первый поток – сточные воды активного крашения, второй поток – подготовка полотна к крашению и промывке.

Основной задачей очистки сточных вод является снижение концентрации СПАВ и красителей, а также интенсивности окраски по разведению до бесцветной (не более 1/5). На обследованных нами предприятиях для очистки сточных вод широкое распространение нашли методы электрокоагуляции с последующей пневматической или электрохимической флотацией, либо только использование флотационных установок. Следует отметить, что применяемый в качестве флокулянта полиакриламид несущественно повышает степень очистки по взвешенным веществам из-за присутствия в сточной воде значительного количества поверхностно-активных веществ, наличие которых, в свою очередь, замедляет процесс образования продуктов гидролиза коагулянтов.

Анализ литературных источников показывает, что в качестве перспективных на сегодняшний день рассматриваются комбинированные системы очистки сточных вод красильно-отделочных производств [1–3], а также использование способов, позволяющих интенсифицировать существующие методы очистки. К ним относятся озонирование [4], ультразвуковая обработка [5] и гидродинамическая кавитация [6]. В современных литературных источниках отмечаются позитивные эффекты при использовании ультразвука для очистки сточных вод от красителей и ПАВ, что инициирует дополнительные флотационные и коагуляционные эффекты [7], активизирует тепло- и массообменные процессы [8].

Сама по себе ультразвуковая обработка не отличается высокой эффективностью, в то время как она может интенсифицировать другие методы. Например, в сочетании с электрокоа-

гуляцией позволяет предотвращать осаждение загрязнений на поверхности электродов [7]. Комбинированное применение ультразвуковой обработки и озона исследовано в работах [9–11]. Изучено влияние мощности излучателя и времени обработки на деструкцию ПАВ [9]. Показано, что при увеличении мощности с 20 до 40 Вт эффективное время деструкции снижается с 15 до 5 минут. В свою очередь использование озона также перспективно в системах очистки водных сред. Комбинация озонирования с  $H_2O_2$ , ультрафиолетовым излучением, катализаторами, ультразвуковой обработкой приводит к усилению образования гидроксильных радикалов и повышению эффективности процесса очистки [12].

В данной работе представлены результаты исследования по комбинированной очистке сточных вод красильно-отделочных производств с использованием ультразвуковой обработки и флотации озонном.

### Методика исследований

Оценку эффективности очистки проводили на производственной сточной воде. Состав сточной воды: водородный показатель (рН) 7,26, взвешенные вещества 487,5 мг/л, хлориды 1681,25 мг/л, сульфаты 245,8 мг/л, нефтепродукты 0,39 мг/л, АПАВ 2,11 мг/л, ХПК 327,5 мг/л, сухой остаток 906,5 мг/л, железо 3,46 мг/л. Температура обрабатываемой сточной воды  $21 \pm 2$  °С. Объем обрабатываемой воды 1 л, высота слоя жидкости 20 см.

Для ультразвуковой обработки (кавитации) использовали ультразвуковую установку с пьезоэлектрическим излучателем ИЛ 100–6/1 производства фирмы «ИНЛАБ» (Россия). Мощность установки 630 Вт, рабочая частота  $22 \pm 10\%$  кГц, амплитуда колебаний не менее 40 мкм. Интенсивность звуковых колебаний в условиях эксперимента составляла 79 Вт/см<sup>2</sup>.

Для пневматической флотации озонном использовали два озонатора: ВГО-15 ( $2,7 \text{ г O}_3/\text{м}^3$ ) и Pinuslongaeva F1 ( $8,3 \text{ г O}_3/\text{м}^3$ ) с возможностью регулирования концентрации озона на выходе и расхода газовой смеси. Расход озонозооной смеси на выходе из генератора озона устанавливался постоянным 6,25 л/мин. Таким образом, удельный расход озонозооной смеси состав-

лял 6,25 л/(л·мин). Для диспергирования газовой смеси использовали керамические аэраторы. Процесс флотации проводили периодически с шагом 15 мин. После каждого периода осуществлялся отбор пробы и удаление флотошлама.

Определение эффективности очистки сточной воды проводили по оптической плотности с пересчетом в действительную концентрацию. Для определения оптической плотности использовали спектрофотометр ПЭ-5300ви. Максимальное поглощение для сточной воды наблюдается при длине волны 300 нм. Эффективность очистки реальной сточной воды оценивали по показателю ХПК (экспресс-методика). Обработку результатов проводили при помощи программного обеспечения MatLab.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены модели, полученные на основании экспериментальных результатов очистки сточной воды по оптической

плотности (рис. 1) и ХПК (рис. 2) соответственно.

Были получены уравнения регрессии, описывающие эффективность очистки по оптической плотности ( $Ef_D$ ) и ХПК ( $Ef_{ХПК}$ ) в зависимости от концентрации озона в озонозооной смеси (0–8,3 г/м<sup>3</sup>) и времени обработки (0–30 мин). Коэффициент детерминации модели (1) составляет 0,9862, модели (2) – 0,9904 соответственно.

$$Ef_D = -5,499 + 25,85t + 1,113C_{O_3} - 15,04t^2 + 2,713tC_{O_3} - 0,03245C_{O_3}^2 + 2,757t^3 - 0,3304t^2C_{O_3} - 0,04265tC_{O_3}^2 + 0,0003C_{O_3}^3 - 0,1579t^4 + 0,0152t^3C_{O_3} + 0,00156t^2C_{O_3}^2 + 0,0002625tC_{O_3}^3; \quad (1)$$

$$Ef_{ХПК} = -0,8188 + 6,614t + 0,1214C_{O_3} - 4,696t^2 + 0,7712tC_{O_3} + 0,01073C_{O_3}^2 + 0,9399t^3 - 0,1128t^2C_{O_3} - 0,00531tC_{O_3}^2 - 0,000146C_{O_3}^3 - 0,05674t^4 + 0,006015t^3C_{O_3} + 0,0002454t^2C_{O_3}^2 + 1,258 \cdot 10^{-5}tC_{O_3}^3; \quad (2)$$

где  $t$  – время обработки, мин;  $C_{O_3}$  – концентрация озона в озонозооной смеси, г/м<sup>3</sup>.

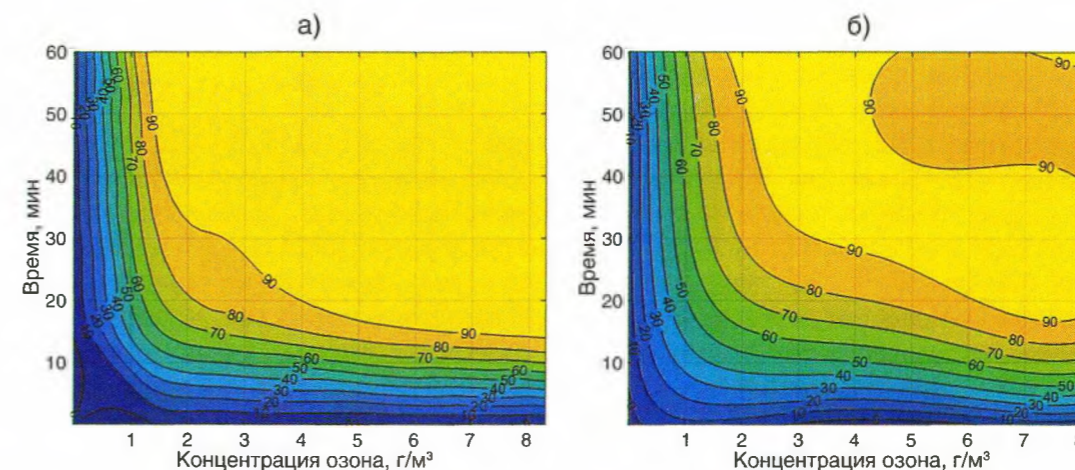


Рис. 1. Эффективность очистки по оптической плотности в зависимости от концентрации озона в озонозооной смеси и времени обработки  
а – экспериментальные данные; б – результаты моделирования

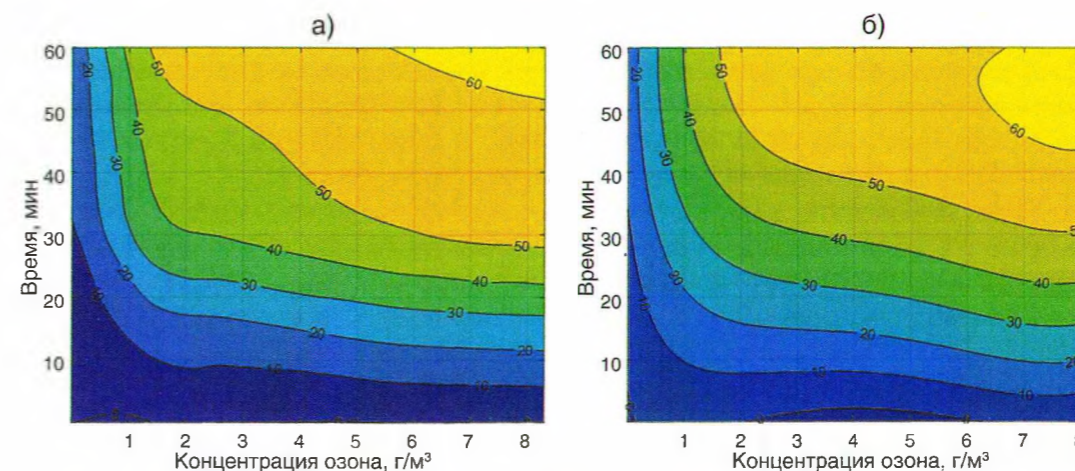


Рис. 2. Эффективность очистки по ХПК в зависимости от концентрации озона в озонозооной смеси и времени обработки  
а – экспериментальные данные; б – результаты моделирования

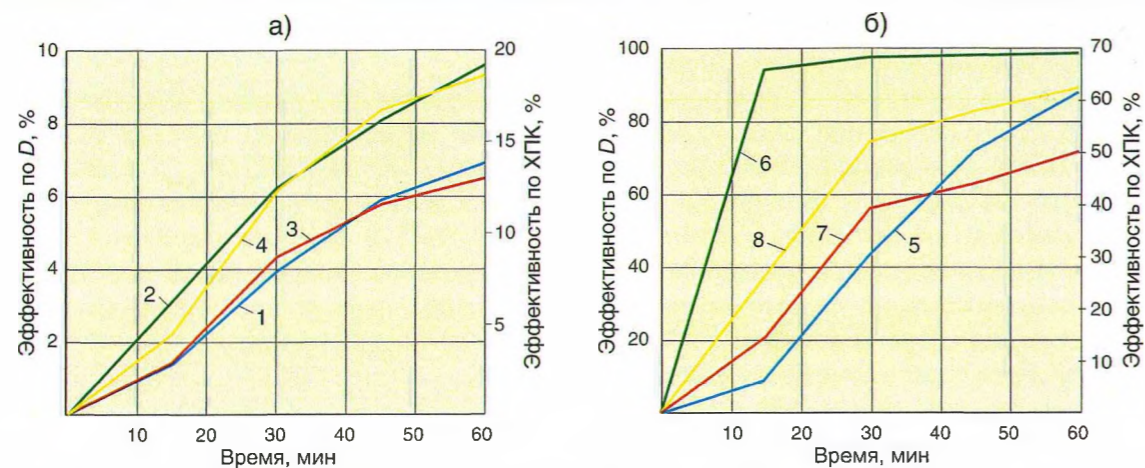


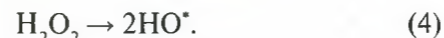
Рис. 3. Эффективность очистки сточных вод предприятия по оптической плотности  $D$  и ХПК при расходе озонозвоздушной смеси  $8,3 \text{ г/м}^3$

а – комбинация ультразвука с воздушной флотацией; б – комбинация ультразвука с флотацией озонном; 1 –  $D$  (ультразвук); 2 –  $D$  (воздушная флотация); 3 – ХПК (ультразвук); 4 – ХПК (воздушная флотация); 5 –  $D$  (озон); 6 –  $D$  (озон + ультразвук); 7 – ХПК (озон); 8 – ХПК (озон + ультразвук)

Полученные результаты (рис. 3, а) показывают, что использование ультразвука для очистки сточных вод дает более низкие значения эффективности в сравнении с воздушной флотацией. Несмотря на то что в процессе ультразвуковой обработки образуются нано- и микроразмерные пузырьки (разрывы сплошности среды), они достаточно быстро схлопываются. То есть основное влияние на растворенные красители и СПАВ происходит за счет высвобождаемой энергии от схлопывания пузырьков, за счет чего и возникает разрыв связей. Известно, что наименьшую энергию имеют связи гетероатом–гетероатом, углерод–гетероатом. Как раз данные связи и отвечают за хромофорные свойства красителей. В процессе пневматической флотации образуется значительно больший рой пузырьков, несмотря на их размеры в несколько миллиметров [13; 14]. Таким образом, флотация в сравнении с ультразвуковой обработкой является более эффективной.

Результаты исследований по очистке сточных вод, при установленном расходе озонозвоздушной смеси  $6,25 \text{ л/(л·мин)}$ , показали эффективность на уровне  $98,8\%$  по оптической плотности и  $62,3\%$  по ХПК. Добавление ультразвуковой обработки в процессе флотации озонном привело к повышению эффективности очистки на  $10,9\%$  по оптической плотности и на  $12\%$  по ХПК (рис. 3, б). Более высокая эффективность по оптической плотности в сравнении с эффективностью очистки по ХПК показывает, что в процессе комбинированной очистки при выбранных условиях в первую очередь происходит отщепление хромофорных групп красителей, отвечающих за окраску. В то же время органические молекулы

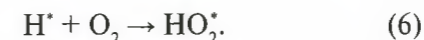
красителей и ПАВ разлагаются не полностью. В процессе озонирования происходит окисление как самим растворенным озонном, так и образующимися радикалами по реакциям:



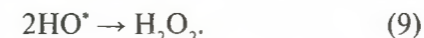
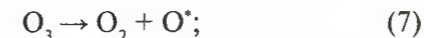
Повышение эффективности комбинированного подхода с использованием ультразвукового воздействия и озонирования можно объяснить тем, что во время ультразвуковой обработки происходит диспергирование флотационных пузырьков, тем самым увеличивая суммарную площадь пузырьков и, соответственно, повышая эффективность растворения озона в обрабатываемой сточной воде. Это отражается на графиках (рис. 1 и 2). Видно, что использование ультразвука приводит к почти в три раза меньшему времени растворения озона, с  $15$  [13–16] до  $5$  минут, что видно из рис. 3, б по эффективности очистки. Также синергическое усиление связано с разложением  $\text{O}_3$  в схлопывающихся пузырьках (ультразвуковая кавитация) с образованием дополнительных свободных радикалов [17].

Синергический эффект увеличения разложения озона при ультразвуковой обработке отмечается авторами [18]. В процессе ультразвуковой обработки высокой мощности на частотах от  $20$  до  $100 \text{ кГц}$  появляется эффект кавитации – образование пузырьков за счет разрыва сплошности среды. Кроме того, в жидкой фазе возникают явления сильного сдвига, которые могут приводить к образованию радикалов, включая  $\text{OH}^\bullet$  и  $\text{H}^\bullet$ , которые окисляют органические загрязнители в объеме раствора.

При ультразвуковой кавитации вода разлагается на гидроксильные и гидропероксильные радикалы по следующим реакциям:



Сочетание ультразвуковой кавитации с озонированием увеличивает образование  $\text{OH}^\bullet$ -радикалов из-за разложения озона, которое происходит в паровой фазе кавитационного пузырька следующим образом:



Авторы [19] и [20] также отмечали, что высокая эффективность озонирования в комбинации с ультразвуком достигается за счет более высокого массообменного эффекта. Кроме того, сочетание ультразвука с озонированием может исключить образование высокотоксичных промежуточных соединений [18].

#### Выводы

Результаты проведенных исследований показали, что в условиях эксперимента ультразвуковая обработка привела к повышению эффективности флотации озонном до  $12\%$ . Данный эффект может быть связан, в первую очередь, с диспергированием пузырьков озонозвоздушной смеси, что приводит к увеличению их суммарной поверхности и, соответственно, к увеличению кинетики массообмена – растворения озона.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Choi M., et al. Removal of pharmaceutical residue in municipal wastewater by DAF (dissolved air flotation) – MBR (membrane bioreactor) and ozone oxidation. *Water Science and Technology*, 2012, v. 66 (12), pp. 2546–2555.
- Oliveira G. A., et al. Combined system for wastewater treatment: ozonization and coagulation via tannin-based agent for harvesting microalgae by dissolved air flotation. *Environmental Technology*, 2022, v. 43 (9), pp. 1370–1380.
- Lee B. H., et al. Dissolved ozone flotation (DOF) – a promising technology in municipal wastewater treatment. *Desalination*, 2008, v. 225 (1–3), pp. 260–273.
- Романовский В. И., Лихавицкий В. В., Пилипенко М. В. Сравнительный анализ методов очистки сточных вод от красителей // Вода Magazine. 2016. № 12 (112). С. 54–58. Romanovski V. I., Likhavitskii V. V., Pilipenko M. V. [Comparative analysis of the methods of removing dyes from wastewater]. *Voda Magazine*, 2016, no. 12 (112), pp. 54–58. (In Russian).
- Киршанкова Е. В. Ультразвуковая электрокоагуляционная очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ. Дисс. ... кандидата технических наук. – М., 2006. 151 с. Kirshankova E. V. *Ul'trazvukovaia elektrokoagulyatsionnaia oshistka stochnykh vod ot poverkhnostno-aktivnykh veshchestv* [Removing surface-active substances from wastewater by ultrasonic electrocoagulation. Synopsis of a thesis for Ph. D. degree in Engineering. Moscow, 2006, 151 p.].
- Das S., Bhat A. P., Gogate P. R. Degradation of dyes using hydrodynamic cavitation: Process overview and cost estimation. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, v. 42, 102126.
- Moradi M., Vasseghian Y., Arabzade H., Khaneghah A. M. Various wastewaters treatment by sono-electrocoagulation process: a comprehensive review of operational parameters and future outlook. *Chemosphere*, 2021, v. 263, 128314.
- Wang B., Shi W., Zhang H., Ren H., Xiong M. Promoting the ozone-liquid mass transfer through external physical fields and their applications in wastewater treatment: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, v. 9 (5), 106115.
- Ji G., Zhang B., Wu Y. Combined ultrasound/ozone degradation of carbazole in APG1214 surfactant solution. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, v. 225, pp. 1–7.
- Ince N. H., Tezcanli G. Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation. *Dyes and Pigments*, 2021, v. 49 (3), pp. 145–153.
- He Z., Lin L., Song S., Xia M., Xu L., Ying H., Chen J. Mineralization of CI Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism. *Separation and Purification Technology*, 2008, v. 62 (2), pp. 376–381.
- Rekhate C. V., Srivastava J. K. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater: a review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2020, v. 3, 100031.
- Романовский В. И., Лихавицкий В. В., Гуринович А. Д. Исследование растворимости озона в воде по высоте столба жидкости // Труды БГТУ. 2015. № 3 (176). Химия и технология неорганических веществ. С. 113–118. Romanovski V. I., Likhavitskii V. V., Gurinovich A. D. [Study of ozone solubility in water by the height of the liquid column]. *Writings of BSTU*, 2015, no. 3 (176), *Chemistry and Technology of Inorganic Substances*, pp. 113–118. (In Russian).
- Романовский В. И., Лихавицкий В. В., Рымовская М. В., Гуринович А. Д. Определение основных параметров дезинфекции и обеззараживания озонном сооружений питьевого водоснабжения // Труды БГТУ. 2015. № 3 (176). Химия и технология неорганических веществ. С. 108–112. Romanovski V. I., Likhavitskii V. V., Rymovskaia M. V., Gurinovich A. D. [Determination of the main parameters of ozone disinfection of drinking water supply facilities].

*Writings of BSTU*, 2015, no. 3 (176), *Chemistry and Technology of Inorganic Substances*, pp. 108–112. (In Russian).

15. Романовский В. И., Рымовская М. В., Бессонова Ю. Н., Ковалевская А. М., Лихавицкий В. В. Анализ эффективности дезинфекции сооружений питьевого водоснабжения с использованием хлорсодержащих дезинфицирующих средств и озона // Вестник БрГТУ. 2015. № 2 (92). Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. С. 68–71.  
Romanovski V. I., Rymovskaia M. V., Bessonova Iu. N., Kovalevskaia A. M., Likhavitskii V. V. [Analysis of the effectiveness of disinfection of drinking water supply facilities using chlorine-containing disinfectants and ozone]. *Vestnik BrSTU*, 2015, no. 2 (92), *Water Engineering, Thermal Power Engineering and Geoecology*, pp. 68–71. (In Russian).
16. Романовский В. И., Бессонова Ю. Н. Сравнительный анализ способов дезинфекции водозаборных скважин и сооружений водоснабжения // Перспективы развития и организационно-экономические проблемы управления производством: материалы международной научно-технической конференции. В 2 томах. Т 1. / Белорусский национальный технический университет. – Минск: Право и экономика, 2015. С. 211–226.  
Romanovski V. I., Bessonova Iu. N. [Comparative analysis of disinfection methods for water wells and water supply facilities]. *Proceedings of Development Prospects and Organizational and Economic Problems of Industrial Management International Scientific-Technical Conference*. In 2 volumes. V. 1: Belorussian National Technical University. Minsk, Law and Economics, 2015, pp. 211–226. (In Russian).
17. Mischopoulou M., Naidis P., Kalamaras S., Kotsopoulos T. A., Samaras P. Effect of ultrasonic and ozonation pretreatment on methane production potential of raw molasses wastewater. *Renewable Energy*, 2016, v. 96, pp. 1078–1085.
18. Anandan S., Ponnusamy V. K., Ashokkumar M. A review on hybrid techniques for the degradation of organic pollutants in aqueous environment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, v. 67, 105130.
19. Ziylan A., Ince N. H. Catalytic ozonation of ibuprofen with ultrasound and Fe-based catalysts. *Catalysis Today*, 2015, v. 240, pp. 2–8.
20. Ziylan-Yavas A., Ince N. H. Catalytic ozonation of paracetamol using commercial and Pt-supported nanocomposites of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: the impact of ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, v. 40, pp. 175–182.



## Добро пожаловать!

**ГК АУРАТ приглашает принять участие**

**в Международной научно-практической  
конференции ТЕХНОВОД 2023**

**г. Кисловодск, отель «Ария», 18–21 апреля 2023 г.**

**по организационным вопросам обращаться**

**+7 (916) 130-56-96, +7 (499) 553-91-67 – Кожуханцева Ирина (ГК АУРАТ)**

**e-mail: kia@aurat.ru**

**по вопросам публикации статей в сборник**

**+7 (8635) 26-05-46 – Денисова Анастасия**

**e-mail: 65613@mail.ru**

