УДК 556:628.345

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СМЕШАННЫХ КОАГУЛЯНТОВ ПРИ ОЧИСТКЕ СВИНЦОВОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД АККУМУЛЯТОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Качалова Г.С.

ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет (учебное подразделение Строительный институт)», Тюмень, e-mail: galinakachalova@mail.ru

Предметом исследования явились модельные сточные воды, состав и свойства которых максимально приближены к реальным сточным водам АО «Тюменский аккумуляторный завод». Их мутность составила 315 ЕФМ, содержание свинца – 580 мг/л. В качестве смешанного коагулянта был выбран: $\text{FeCl}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с оптимальной дозой 2,5 мл и соотношениях: 1:1 (1,25 мл и 1,25 мл); 2:1 (1,64 мл и 0,86 мл); 1:2 (0,86 мл и 1,64 мл); в качестве флокулянтов были использованы: Praestol 650 TR; Flopam FO 4440 SH; $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{mSiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$. Исследования показали, что очистка сточной воды от свинца, после коагуляционно-флокуляционного процесса, для каждого соотношения смешанного коагулянта достигает максимальных результатов с разными флокулянтами: в соотношении 1:2 максимальная очистка достигается с флокулянтом Praestol 650 TR, для соотношения 2:1 – с жидким стеклом ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{mSiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$) и с Flopam FO 4440 SH, и для соотношения 1:1 – с жидким стеклом ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{mSiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$). После сорбционного процесса доочистки можно сделать вывод, что максимальная очистка при соотношениях смешанного коагулянта 1:2 и 2:1 проходит с флокулянтом жидкое стекло ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{mSiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$). В соотношении 1:1 с флокулянтом Praestol 650 TR, а флокулянт Flopam FO 4440 SH не показал особой эффективности в очистке со смешанным коагулянтом, но наименьшее значение концентрации свинца имел при соотношении 1:1. Работа имеет непосредственную практическую значимость, так как ее результаты могут быть использованы для усовершенствования процессов очистки сточных вод на Тюменском аккумуляторном заводе.

Ключевые слова: смешанный коагулянт, флокулянт, сточные воды, мутность, сорбция, содержание свинца, оптическая плотность, мутность

INVESTIGATION OF EFFICIENCY OF MIXED COAGULANTS IN TREATMENT OF LEAD-CONTAINING WASTE WATER OF ACCUMULATOR PRODUCTION

Kachalova G.S.

Department of General and Special Chemistry, the Industrial University, Tyumen, e-mail: galinakachalova@mail.ru

The subject of the study was model waste water, the composition and properties of which are as close as possible to the real waste water of JSC «Tyumen Battery Plant». Their turbidity was 315 EFM, lead content – 580 mg/l. As the mixed coagulant it was chosen: $\text{FeCl}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ with an optimum dose of 2.5 ml and ratios: 1:1 (1.25 ml and 1.25 ml); 2:1 (1.64 ml and 0.86 ml); 1:2 (0.86 ml and 1.64 ml); Praestol 650 TR were used as flocculants; Flopam FO 4440 SH; $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{mSiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$. Researches showed that purification of waste water of lead, after a coagulative flocculation process, for each ratio of the mixed coagulant achieves the maximum results with different flocculants: in the ratio 1:2 maximum cleaning are reached with flocculant Praestol 650 TR, for a ratio 2:1 – with liquid glass ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{mSiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$) both with Flopam FO 4440 SH, and for a ratio 1:1 – with liquid glass ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{mSiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$). After the sorption post-treatment process, it can be concluded that the maximum purification at the mixed coagulant ratios of 1:2 and 2:1 passes with flocculant liquid glass ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{mSiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$). In a 1:1 ratio with Praestol 650 TR flocculant and Flopam FO 4440 SH flocculant showed no particular efficiency in mixed coagulant purification, but the lowest lead concentration was 1:1. The work is of immediate practical importance, as its results can be used to improve wastewater treatment processes at the «Tyumen Battery Plant».

Keywords: mixed coagulant, flocculant, waste water, turbidity, sorption, lead content, optical density, turbidity

Очистка сточных вод является одной из главных экологических проблем промышленности. Предприятия Тюменской области также пытаются решить эту проблему. Большая часть образующихся сточных вод на предприятии (75 %) идёт на повторное использование и не наносит вред окружающей среде. Но часть сточных вод поступает в очистные сооружения города, и им требуется очистка от различных видов загрязнений. Основным процессом очистки сточных вод на АО «Тюменский

аккумуляторный завод» является коагуляция. Недостаток системы водоочистки на заводе заключается в подаче реагентов без предварительного определения оптимальной дозы реагентов для очистки сточных вод.

Цель исследования: изучение эффективности смешанного коагулянта в различных соотношениях с флокулянтами, расчёт и подбор оптимальных доз смешанных коагулянтов и флокулянтов, исследование процесса сорбционной доочистки.

Смешанный алюможелезный коагулянт представляет собой смесь растворов FeCl_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в основном в массовом соотношении 1:1, однако пропорция может изменяться в зависимости от условий работы очистных сооружений и характеристик сточных вод. Максимальное отношение хлорного железа к сульфату алюминия составляет 2:1, также возможно соотношение 1:2, когда сульфата алюминия в 2 раза больше, в таком соотношении редко используют данный смешанный коагулянт. Применение смешанного коагулянта значительно снижает расход реагентов, хлопья осаждаются равномерно, очищенные воды не дают отложений. Составные части алюможелезного коагулянта можно вводить в сточные воды как по отдельности, так и предварительно смешав [1]. Алюможелезосодержащий смешанный коагулянт даёт максимальный эффект очистки при высокой мутности воды и при этом он безопасен при очистке питьевой воды, поскольку содержание алюминия после очистки не превышает ПДК 0,025 мг/л [2]. Смешанные коагулянты дают сильный эффект при очистке сточных вод, поскольку расширяется область оптимальных значений pH, благодаря продуктам гидролиза коагулянтов и их физико-химическим свойствам. При очистке воды смешанным коагулянтом не выделяются осадки оксида железа, хлопья осаждаются равномернее, чем при использовании коагулянтов по раздельности.

Зачастую методов коагуляции и флокуляции недостаточно для глубокой очистки сточных вод, поэтому дополнительно применяются сорбционные методы. Сорбционные методы считаются одними из наиболее эффективных способов глубокой очистки сточных вод. Главное отличительное качество сорбционной очистки – возможность извлечь необходимое вещество из многокомпонентной смеси даже при малых концентрациях загрязнителя [3, 4]. На АО «Тюменский аккумуляторный завод» внедрена система доочистки сорбентом от тяжелых металлов производства ПО «Искра», в качестве загрузки используется сорбент КФГМ-7. КФГМ-7 – керамический фильтрующий гранулированный материал. Он представлен в виде гранул от белого и светло-серого до розового цвета размером 1,5–2,5 мм. Изготавливается сорбент из высококачественного каолина марки КАХ-2, который подвергается грануляции, дегидратации и специальной обработке. В основе состава

КФГМ-7: Al_2O_3 (35–36%), SiO_2 (48–50%), MgO (0,6%), Na_2O (0,4–0,6%), Fe_2O_3 (0,5–1,0%), CaO (0,8%), TiO_2 (0,7%). Основное назначение КФГМ-7 – очистка вод от тяжелых металлов, а также от взвешенных веществ и других примесей [5].

Материалы и методы исследования

Усовершенствованы методики приготовления модельных сточных вод АО «Аккумуляторный завод», методики проведения процесса коагуляции и флокуляции, использованы методы определения мутности (фотоколориметрический метод), кислотности (титриметрический анализ), содержания свинца (фотоколориметрический метод) [6].

В качестве смешанного коагулянта был выбран: $\text{FeCl}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с оптимальной дозой 2,5 мл и соотношениях: 1:1 (1,25 мл и 1,25 мл); 2:1 (1,64 мл и 0,86 мл); 1:2 (0,86 мл и 1,64 мл); в качестве флокулянтов были использованы: Praestol 650 TR; Flofram FO 4440 SH; $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Для приготовления модельных сточных вод в мерные цилиндры на 500 мл помещали навеску свинцовой пасты массой 250 мг и 250 мг нитрата свинца, доводили раствор до метки дистиллированной водой. Для нейтрализации стоков добавляли 1,5 мл раствора 10%-ного раствора Na_2CO_3 . Значение pH модельных вод после нейтрализации составило 8,32, что находится в допустимых пределах.

Для определения мутности модельных сточных вод пользовались методикой ГОСТ Р 57164-2016. Для этого измерили оптическую плотность вод при длине волны падающего излучения 530 нм с кюветами с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм.

Значение оптической плотности составило 3,683.

Для перехода от оптической плотности к мутности построили калибровочный график по стандартному образцу мутности (формазинная суспензия) ГСО 7271-96.

Определение содержания свинца в модельных водах проводили плумбоновым методом согласно ГОСТ 18293-72 [7]. Сущность метода заключается в образовании соединения свинца с плумбоном, имеющего желто-оранжевый цвет. Предварительно свинец экстрагируется дитизоном в четыреххлористом углероде.

Измерение оптической плотности рабочего раствора свинца проводили относительно холостой пробы на КФК-3-01- «ЗОМЗ» при длине волны падающего излучения

490 нм с кюветами с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. Значение оптической плотности составило 0,124. Чтобы перейти от оптической плотности раствора к концентрации ионов свинца, необходимо было построить калибровочный график по стандартному образцу состава раствора ионов свинца ГСО 7252-96.

Методика процесса коагулирования с последующим флокулированием: все коагулянты готовили в виде 5%-ого раствора. В приготовленные сточные воды с помощью мерной пипетки добавляли коагулянт и через некоторое время флокулянт. После 30-минутного отстаивания погружали мерную пипетку на глубину ниже уровня жидкости на 5 см для забора пробы. Эти же действия повторяли ещё через 60 мин. Затем во всех взятых пробах определяли оптическую плотность на фотометре КФК-3-01-«ЗОМЗ». Для перевода оптической плотности на мутность построили калибровочный график по стандартному образцу мутности (формазиновая суспензия) ГОСТ Р 57164-2016.

Методика процесса доочистки модельных сточных вод сорбционным методом: для проведения сорбционной доочистки на производстве используется блок доочистки от тяжелых металлов производства ПО «Искра» с загрузкой сорбента КФГМ-7. Чтобы приблизить проведение сорбционной очистки к промышленным условиям, было решено проводить процесс сорбции в динамических условиях с использованием КФГМ-7. Оптимальная скорость фильтрации для сорбента КФГМ-7 – до 4 м/ч, минимальная высота слоя при фильтрации –

0,7 м. Задали скорость капания 3,3 м/ч при высоте слоя сорбента 0,7 м. Для процесса сорбционной доочистки брали образцы сточной воды, после коагулирования с последующим флокулированием и пропускали их через лабораторную установку.

Результаты исследования и их обсуждение

В ходе исследования было выявлено наиболее эффективное соотношение смешанного коагулянта, им является соотношение $\text{FeCl}_3 : \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - 2:1$, так как при нём и любом из добавленных флокулянтов в сточных водах наблюдаются самые минимальные значения остаточной мутности, относительно двух других соотношений.

Подобрана оптимальная доза смешанного коагулянта: FeCl_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при соотношении 2:1 (1,66 мл и 0,84 мл), 2,5 мл коагулянта. Измерение оптической плотности проводили по истечении 30 мин, 90 мин. Данные представлены на рис. 1.

Для проведения процесса флокуляции выбрали три различных типа флокулянтов: катионные флокулянты Praestol 650 TR, Flopam FO 4440 SH и неорганический флокулянт (неионогенный) – жидкое стекло $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Все флокулянты готовили в виде 0,1% раствора. Praestol 650 TR и Flopam FO 4440 SH представлены в форме гранул, а жидкое стекло – в жидкой фазе. Произвели пересчет дозы флокулянта на его объем, необходимый на 500 мл сточной воды. На основании литературных данных приняли оптимальную дозу флокулянта равную 1 мл при объеме 0,1%-ного раствора на 500 мл.

Рис. 1. Изменение оптической плотности при различных дозах смешанного коагулянта $\text{FeCl}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при соотношении 2:1

Рис. 2. Изменение мутности для смешанного коагулянта $FeCl_3 + Al_2(SO_4)_3$ в соотношении 1:1 при различных используемых флокулянтах

Рис. 3. Изменение мутности для смешанного коагулянта $FeCl_3 + Al_2(SO_4)_3$ в соотношении 2:1 при различных используемых флокулянтах

Рис. 4. Изменение мутности для смешанного коагулянта $FeCl_3 + Al_2(SO_4)_3$ в соотношении 1:2 при различных используемых флокулянтах

Исследование эффективности смешанного коагулянта в различных соотношениях с флокулянтами: смешанный коагулянт $\text{FeCl}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ исследовался в соотношениях 1:1 (рис. 2), 2:1 (рис. 3), 1:2 (рис. 4).

При соотношении коагулянта 1:2 максимальное понижение мутности достигается с флокулянтom Praestol 650 TR и минимальное понижение – с жидким стеклом, связано это с тем, что при повышенном содержании сульфата алюминия, в соотношении 1:2, в результате гидролиза образуется гидроокись алюминия в виде осадка, которая в свою очередь является амфотерной. Поскольку при гидролизе

силиката натрия образуется гидроксид натрия, то есть щелочная среда, происходит растворение осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$, вследствие чего коагулянт теряет свою эффективность (рис. 4).

Определение содержания свинца в модельных сточных водах после коагуляционно-флокуляционного процесса и сорбции: на определение свинца были взяты пробы модельных сточных вод со смешанным коагулянтom и флокулянтom, после коагуляционно-флокуляционного процесса и после сорбции. Смешанный коагулянт представлен в разных соотношениях 1:1, 1:2, 2:1. Результаты представлены на рис. 5, 6.

Рис. 5. Сравнение концентрации остаточного свинца после коагуляционно-флокуляционного процесса при разных соотношениях коагулянта

Рис. 6. Сравнение концентрации остаточного свинца после сорбционного процесса доочистки при разных соотношениях коагулянта

В результате исследования можно сделать вывод, что очистка свинца после процесса коагулирования для каждого соотношения смешанного коагулянта достигает максимальных результатов с разными флокулянтами. То есть в соотношении 1:2 максимальная очистка достигается с флокулянтom Praestol 650 TR, для соотношения 2:1 максимальная очистка была с жидким стеклом и с Flopam FO 4440 SH, и для соотношения 1:1 максимальная очистка с жидким стеклом ($\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (рис. 5).

После сорбционного процесса очистки можно сделать вывод, что максимальная очистка при соотношениях смешанного коагулянта 1:2 и 2:1 проходит с флокулянтom Praestol 650 TR, с флокулянтom Flopam FO 4440 SH смешанный коагулянт не показал особой эффективности в очистке (рис. 6).

Выводы

В ходе исследования было выявлено наиболее эффективное соотношение смешанного коагулянта, им является соотношение 2:1, так как при нём и любом из добавленных флокулянтов в сточных водах наблюдаются самые минимальные значения остаточной мутности, относительно двух других соотношений. Исследования показали, что очистка сточной воды от свинца после коагуляционно-флокуляционного процесса для каждого соотношения смешанного коагулянта достигает максимальных результатов с разными флокулянтами: в соотношении 1:2 – с флокулянтom Praestol 650 TR, для соотношения 2:1 – с ($\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и с Flopam FO 4440 SH, и для соотношения 1:1 – с ($\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). После сорбционного процесса доочистки можно сделать вывод, что максимальная очистка при соотношениях смешанного коагулянта 1:2 и 2:1 происходит с флокулянтom ($\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$),

соотношении 1:1 – с флокулянтom Praestol 650 TR, а флокулянт Flopam FO 4440 SH не показал особой эффективности в очистке со смешанным коагулянтom, но наименьшее значение концентрации свинца имел при соотношении 1:1. Результаты работы могут быть использованы для усовершенствования процессов очистки сточных вод на Тюменском аккумуляторном заводе.

Список литературы / References

1. Обзор рынка неорганических коагулянтов в России и Казахстане. 3-е изд. М.: ООО ИГ ИНФОМАЙН, 2015. 134 с.
2. The review of the market of inorganic coagulants in Russia and Kazakhstan. the 3rd prod. M.: LLC IS INFOMAYN, 2015. 134 p. (in Russian).
3. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Минздрав России, 2003. 173 с.
4. Воронов Ю.В., Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод. М.: Изд. Ассоциации строительных вузов, 2006. 704 с.
5. Voronov Yu.V., Yakovlev S.V. Water disposal and sewage treatment. M.: Izd. Assotsiatsii stroitel'nykh vuzov, 2006. 704 p. (in Russian).
6. Качалова Г.С. Коагуляционно-сорбционная очистка сточных вод // Вода и экология: проблемы и решения. 2019. № 2 (78). С. 32–39. DOI: 10.23968/2305-3488.2019.24.2.32-39.
7. Kachalova G.S. Coagulation-sorption treatment of waste water // Water and ecology: problems and solutions. 2019. № 2 (78). P. 32–39 (in Russian).
8. Тюменский аккумуляторный завод [Электронный ресурс]. URL: <http://www.tyumen-battery.ru/index.php> (дата обращения: 01.10.2019).
9. Tyumen Battery Plant [Electronic Resource]. URL: <http://www.tyumen-battery.ru/index.php> (date of access: 01.10.2019). (in Russian).
10. Качалова Г.С. Использование современных коагулянтов и флокулянтов в процессе коагулирования сточных вод // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. № 2. С. 23–27.
11. Kachalova G.S. Use of modern coagulants and flocculant in the course of a koagulirovaniye of sewage // Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy. 2018. № 2. P. 23–27 (in Russian).
12. ПНД Ф 14.1:2.54-96 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации свинца в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом с дитизином [Электронный ресурс]. URL: https://standartgost.ru/g/ПНД_Ф_14.1:2.54-96 (дата обращения: 12.10.2019).