

УДК 556.5:628.345

**ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ РЕАГЕНТОВ
ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД АККУМУЛЯТОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА****Качалова Г.С.***ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет**(учебное подразделение Строительный институт)», Тюмень, e-mail: galinakachalova@mail.ru*

Исследования проводили с использованием искусственно созданных сточных вод, по составу и свойствам повторяющих сточные воды АО «Тюменский аккумуляторный завод». Цель – сравнительная оценка эффективности действия различных типов флокулянтов в сочетании с определённым коагулянтом на процесс очистки сточных вод, проведение процесса сорбционной доочистки до и после коагуляции с последующим определением остаточного содержания свинца. Используемые флокулянты марки Flopam: Flopam 4125 SH, 4440 SH, флокулянты марки Praestol: Praestol 2531 TR, 650 TR, флокулянт жидкое стекло $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Используемые коагулянты: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, смесь коагулянтов FeCl_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (1:1), (2:1), акватикс. В ходе работы были приготовлены модельные сточные воды АО «Тюменский аккумуляторный завод» и выбраны наиболее эффективные сочетания коагулянт – флокулянт для извлечения взвешенных, коллоидных частиц и ионов свинца из сточных вод. Для всех реагентов определены оптимальные дозы. Использован метод динамической сорбции на сорбенте КФГМ-7 для дополнительной очистки сточных вод от ионов свинца. Наибольший эффект получен при коагулировании с использованием FeSO_4 в качестве коагулянта с оптимальной дозой 150 мг/л при добавлении флокулянта марки Flopam 4125 (2 мг/л). Мутность вод составила 4–5 ЕМФ. При проведении динамической сорбции концентрация ионов свинца при использовании в качестве флокулянта $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (жидкое стекло) с коагулянтом FeSO_4 составила 0,01 мг/л, что значительно меньше максимально-допустимых концентраций свинца в сточных водах, поступающих на сброс. Результаты исследования могут быть использованы в технологии обработки используемых вод аккумуляторного производства.

Ключевые слова: модельные сточные воды, коагулянты, флокулянты, дозы реагентов, мутность, содержание свинца, сорбент, доочистка

**SELECTION OF OPTIMAL COMBINATION OF REAGENTS FOR TREATMENT
OF WASTE WATER OF ACCUMULATOR PRODUCTION****Kachalova G.S.***Department of General and Special Chemistry, the Industrial University, Tyumen,**e-mail: galinakachalova@mail.ru*

Studies were carried out using artificially created waste water, on the composition and properties of JSC «Tyumen Battery Plant» repeating waste water. The aim is a comparative evaluation of effectiveness of action of different types of flocculants in combination with a certain coagulant on the process of waste water treatment, carrying out the process of sorption post-treatment before and after coagulation with subsequent determination of residual content of lead. The used Flopam brand flocculants: Flopam 4125 SH, 4440 SH, Praestol brand flocculants: Praestol 2531 TR, 650 TR, flocculant Na_2O liquid glass $\cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. The used coagulants: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, mix of FeCl_3 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (1:1), (2:1) coagulants, aquatic. During the work, model waste water of JSC «Tyumen Battery Plant» was prepared and the most effective combinations of coagulant-flocculant were selected for extraction of suspended, colloidal particles and lead ions from waste water. Optimal doses are determined for all reagents. Method of dynamic sorption on КФГМ-7 sorbent is used for additional treatment of waste water from lead ions. The greatest effect was obtained by coagulation using FeSO_4 as a coagulant at an optimal dose of 150 mg/L by adding Flopam 4125 (2mg/L). Water turbidity was 4-5 EMF. In dynamic sorption, the concentration of lead ions when $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (liquid glass) with coagulant FeSO_4 was used as a flocculant was 0.01mg/l, which is significantly less than the maximum permissible concentrations of lead in the waste water entering the discharge. The results of the study can be used in the technology of processing used water of battery production.

Keywords: model wastewater, coagulants, flocculants, reagent doses, turbidity, lead content, sorbent, post-cleaning

Производство аккумуляторных батарей требует большого количества воды, в которую в процессе производства поступают различные загрязнители. На АО «Тюменский аккумуляторный завод» применяется рециркуляция воды, то есть приблизительно 75% отработанных сточных вод подается на очистные сооружения, а после очистки и извлечения ценных компонентов вновь возвращаются в производственный цикл.

Замкнутый цикл производства не только препятствует загрязнению окружающей среды, но и может приносить экономическую выгоду в виде извлечения побочных продуктов и экономии воды [1, 2]. С целью осветления сточных вод на АО «Тюменский аккумуляторный завод» используются методы коагуляции с последующей флокуляцией и сорбционной доочисткой с целью удаления ионов свинца.

Цель исследования – сравнительная оценка эффективности действия различных типов флокулянтов в сочетании с определенным коагулянтом в процессе очистки сточных вод, проведение процесса сорбционной доочистки до и после коагуляции с последующим определением остаточного содержания Pb^{2+} . Проведенные исследования имеют рекомендательный характер для технологического процесса обработки используемых вод аккумуляторного производства.

Материалы и методы исследования

В работе использовались коагулянты: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, смесь коагулянтов $FeCl_3$ и $Al_2(SO_4)_3$ (1:1), аквавикс (полиоксихлорид алюминия) [3, 4].

Используемые флокулянты – марки Praestol (Праестол) и Flopam (Флопам), а также жидкое стекло $Na_2O \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$. Исследовали следующие флокулянты марки Flopam: Flopam 4115 SH, 4125 SH, 4140 SH, 4440 SH, флокулянты марки Praestol: Praestol 2531 TR, 650 TR.

Флокулянт Praestol – продукция совместного российско-германского производства ЗАО «Компания «Москва – Штокхаузен – Пермь» (MSP). Флокулянты Praestol появились на международном рынке в 1998 г., используются во многих областях промышленности [5]. Это водорастворимый полимер на основе полиакриламида, относится к неионогенным флокулянтам. Анионные марки флокулянтов Praestol являются сополимерами акриламида с сомономерами акрилата, которые придают полимерам в водном растворе отрицательный заряд т.е. анионноактивный характер. Катионные флокулянты Praestol – сополимеры акриламида с катионными сомономерами, обладающим положительными зарядами. Флокулянты Praestol обладают сильным сродством к поверхностям коллоидов и мелкодисперсных частиц в сложных дисперсных системах. В зависимости от ионогенности они образуют или водородные мостики, или электростатически взаимодействуют с зарядами частиц и вызывают их дестабилизацию – это принцип действия анионных и катионных марок. В результате соединения большого количества отдельных частиц ведет к образованию объемных макрохлопьев, способных к седиментации или флотации. Оптимальность действия флокулянта определяется природой частиц, pH, электрической проводимостью, жесткостью, содержанием поверхностно-актив-

ных веществ и т.д. Флокулянт работает при pH от 1 до 14, эффективен в слабых и насыщенных солевых растворах при температурах от 0°C до 100°C. Praestol 2530 TR – проявляет среднюю анионную активность, а Praestol 650 TR – среднюю катионную активность.

Флокулянты Flopam – продукция компании SNF Floergert, которая является одной из ведущих в мире компаний по производству флокулянтов и коагулянтов. SNF Floergert производит полный спектр флокулянтов. Флокулянты Flopam интенсифицируют процесс коагулирования, способствуют увеличению образовавшихся хлопьев и последующему их удалению. Они также выступают в роли неионогенных, анионных и катионных. Неионогенный флокулянт Flopam – это растворимый полиакриламид. Анионный же синтезируют сополимеризацией мономера акриламида с акрилатом натрия. Катионный – сополимеризацией акриламида с метилхлоридом. Флокулянты этой марки позволяют уменьшить дозу коагулянтов, необходимых для дестабилизации коллоидной суспензии, но в то же время увеличить эффективность обработки сточных вод. Флокулянты марки Flopam 4115 SH, 4125 SH, 4140 SH, 4440 SH – катионные флокулянты низкой и средней активности [6].

Активная кремниевая кислота – анионный полимер – флокулянт, синтезируемый конденсацией низкомолекулярных кремниевых кислот, степень полимеризации, свойства растворов флокулянта АК определяются способами получения, условиями хранения растворов и др. Флокулянт АК получают из жидкого стекла – водного раствора $Na_2O \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$. Существует понятие силикатного модуля (M) – молярное отношение SiO_2/Na_2O . Наиболее эффективно жидкое стекло с $M > 2,9$.

Сущность механизма действия флокулянта АК – взаимодействие с положительно заряженными коллоидными частицами коагулянта и коллоидных частиц и, как результат, интенсификация образования макрохлопьев. Эффективность действия данного флокулянта максимальна при pH = 5,5. Рекомендуемая доза флокулянта АК 2–3 мг/л [7].

Для свинцовосодержащих сточных вод аккумуляторного производства свинец является наиболее опасным загрязнителем [8]. Для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования предельно допустимая концентрация свинца составляет 0,01 мг/л, для воды цен-

трализованных систем питьевого водоснабжения – 0,03 мг/л, класс опасности – 2 [9]. Для очистки сточных вод от ионов свинца дополнительно применяются сорбционные методы. Процесс сорбции исследовался на керамическом фильтрующем гранулированном материале КФГМ-7, который используется на АО «Тюменский аккумуляторный завод» [2].

Методика приготовления модельных сточных вод: для приготовления модельных сточных вод в пять мерных цилиндров на 500 мл поместили навеску свинцовой пасты массой 250 мг и 250 мг нитрата свинца, довели до метки водой. Для нейтрализации стоков добавили 1,5 мл раствора Na_2CO_3 . Значение pH модельных вод после нейтрализации составило 8,3, что находится в допустимых пределах [10].

Методика определения мутности: использовали нефелометрический метод – ГОСТ Р 57164-2016. Измерили оптическую плотность вод на фотометре КФК-3-01-«ЗОМЗ» при длине волны падающего излучения 530 нм с кюветами с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. Так как оптическая плотность сточных вод не является показателем качества воды, перевели ее в показатель мутности. Для перехода от оптической плотности к мутности построили калибровочный график по стандартному образцу мутности (формазиновая суспензия) ГСО 7271-96 [4].

Методика исследования эффективности действия флокулянтов: в мерные цилиндры вместимостью 500 мл с приготовленными сточными водами последовательно с помощью мерной пипетки добавляли коагулянт и с помощью мерной пробирки по истечению 5 мин – флокулянты. После 30 мин отстаивания и после 90 мин отстаивания во все цилиндры погружали мерные пипетки на глубину ниже уровня жидкости на 10 см для забора пробы. На основании предыдущих исследований доза коагулянтов составляла от 100 до 300 мг/л в виде 5%-ного водного раствора, доза флокулянта 1 мл 0,1%-ного раствора на 500 мл сточной воды (2мг/л) [10]. Во всех пробах измеряли значение оптической плотности на фотометре КФК-3-01-«ЗОМЗ» при длине волны падающего излучения 530 нм с кюветами с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм по методике ГОСТ Р 57164-2016.

Методика исследования процесса сорбции: процесс сорбции проводили в динамических условиях с использованием сорбента КФГМ-7. Задали скорость капания 3,3 м/ч при высоте слоя сорбента 0,7 м. Для про-

цесса сорбционной доочистки брали образцы сточной воды, после коагулирования – флокулирования и пропускали их через лабораторную установку [10].

Методика определения содержания свинца: содержание свинца в модельных водах проводили плумбоновым методом согласно ГОСТ 18293-72. Суть метода заключается в образовании соединения свинца с плумбоном, имеющего желто-оранжевый цвет. Предварительно свинец экстрагируется дитизоном в четыреххлористом углеороде. Измеряли оптическую плотность рабочего раствора свинца относительно холостой пробы на КФК-3-01 – «ЗОМЗ» при длине волны падающего излучения 490 нм с кюветами с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм [11].

Результаты исследования и их обсуждение

Данные по исследованию эффективности действия флокулянтов марки Praestol с различными коагулянтами представлены на рис. 1.

Из зависимости, изображенной на рис. 2, можно предположить, что флокулянт Praestol 2531TR – анионный средней активности, в большей степени снижает мутность, поскольку удаляемые катионы Pb^{2+} имеют положительный заряд по сравнению с флокулянтом Praestol 650 TR, который в свою очередь является катионным. Причем наибольшее снижение мутности наблюдалось при коагулянте FeSO_4 с оптимальной дозой 3 мл, по сравнению со смешанным коагулянтом FeCl_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в соотношениях 1:1 и 2:1.

Данные по исследованию эффективности действия флокулянтов марки Floram с различными коагулянтами представлены на рис. 2.

Из анализа зависимости изображенной на рис. 2, видно, что при коагулянте FeSO_4 (3 мл) и флокулянте Floram 4125, являющемся катионным, наблюдается резкое снижение мутности сразу после внесения коагулянта и дальше процесс затухает. При смешанном коагулянте $\text{FeCl}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (1:1) и флокулянте Floram 4440 наблюдается незначительное снижение мутности. Это можно объяснить тем, что флокулянты, являясь катионными, слабо влияют на содержание катионов (Pb^{2+}). Разница в абсолютном снижении мутности зависит от используемых коагулянтов. Флокулянт марки Floram 4440 более эффективен с коагулянтом FeSO_4 .

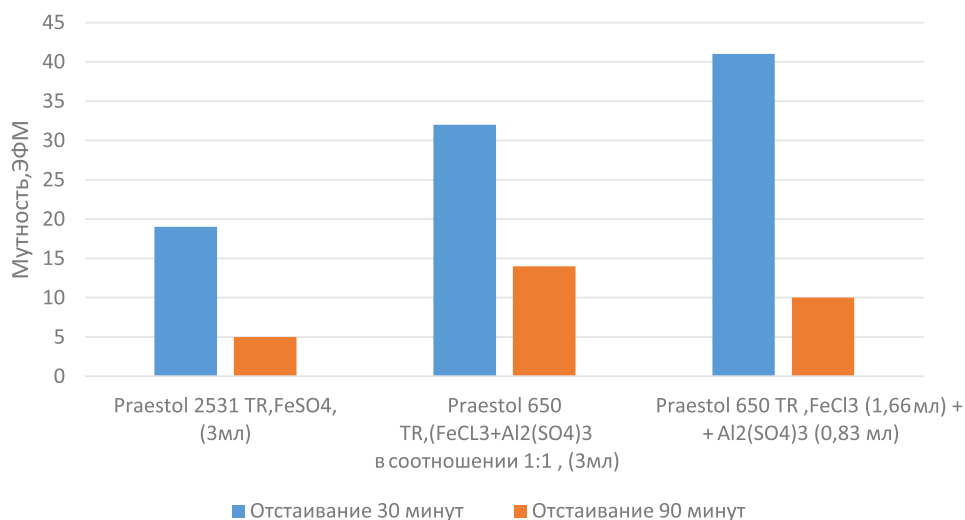


Рис. 1. Изменение мутности вод с использованием флокулянтов марки Praestol при различных коагулянтах

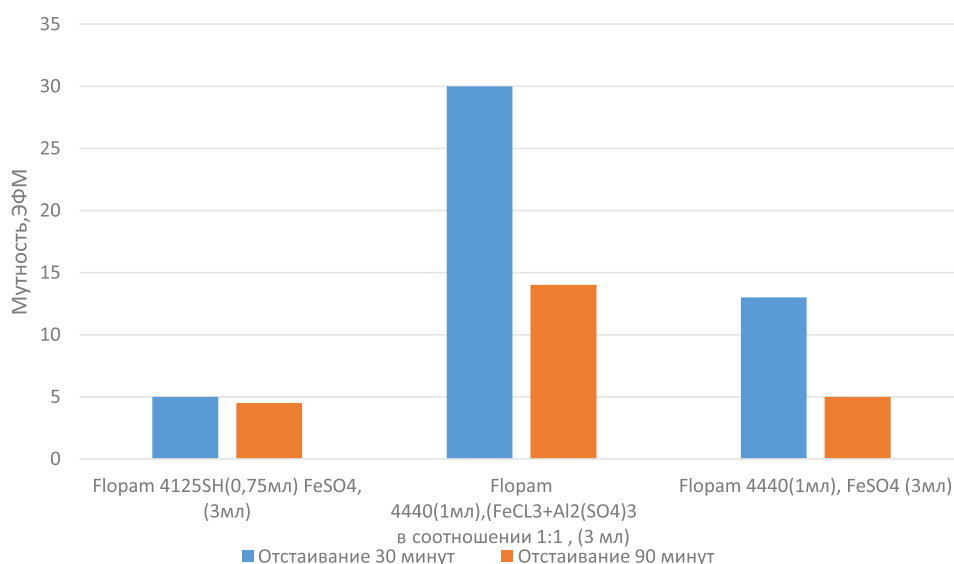


Рис. 2. Изменение мутности вод с использованием флокулянтов марки Flopat при различных коагулянтах

Данные по исследованию эффективности действия флокулянта $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с различными коагулянтами представлены на рис. 3.

Флокулянт $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (жидкое стекло) – это неиногенный флокулянт. Наиболее эффективен в сочетании со смешанным коагулянтом $\text{FeCl}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (1:1). По сравнению с ранее используемыми флокулянтами жидкое стекло дает наибольшее понижение мутности. Самый низкий эффект с коагулянтом Эквитал, поскольку

он представляет собой водный раствор полиоксихлорида алюминия и в соединении с жидким стеклом, который при гидролизе дает щелочную среду, неэффективен, так как осадок гидроксида алюминия, образующийся в свою очередь при гидролизе сульфата алюминия, растворим в щелочных средах.

Данные по исследованию содержания свинца в сточных водах после коагулирования – флокулирования и сорбции представлены на рис. 4.

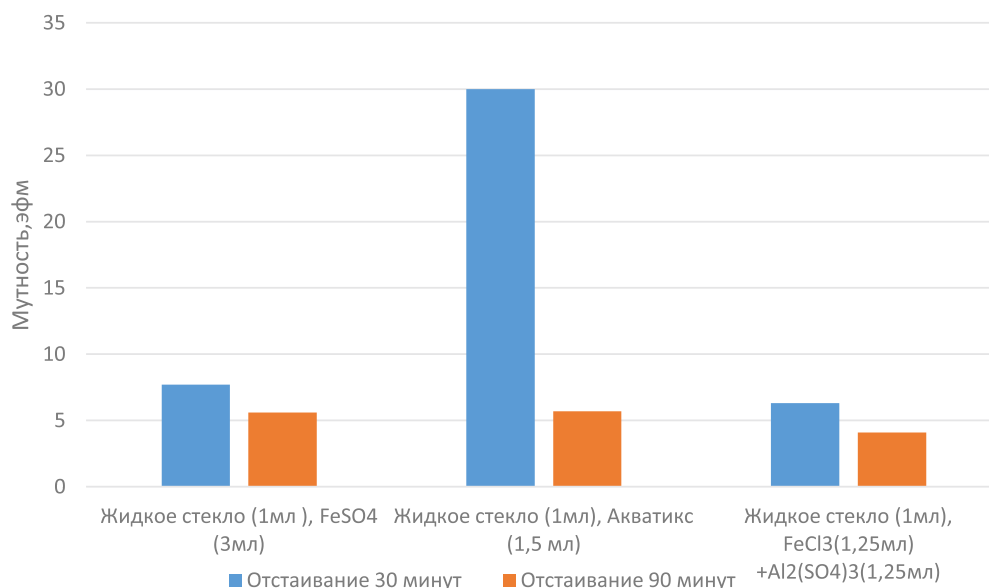


Рис. 3. Изменение мутности вод для флокулянта $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (жидкое стекло) при различных коагулянтах

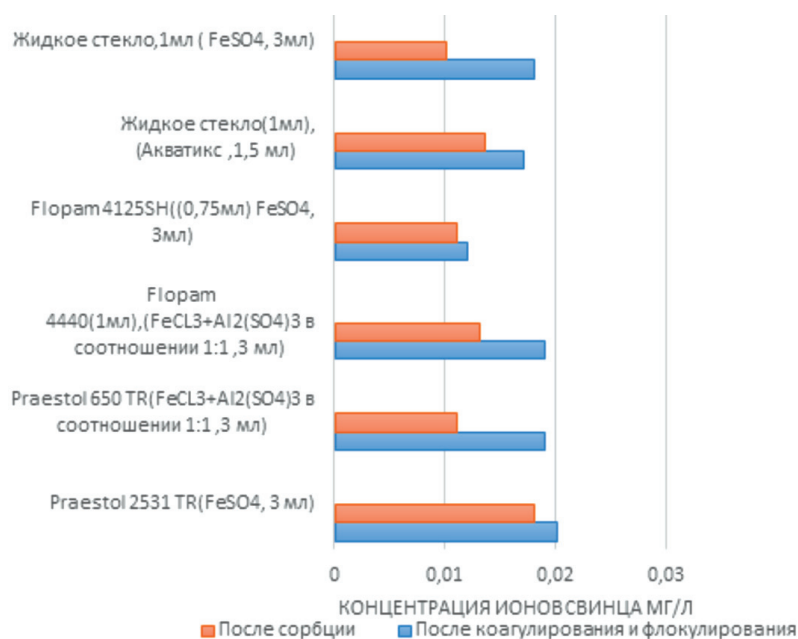


Рис. 4. Изменение концентраций свинца после коагулирования флокулирования и сорбции

Исходя из данной диаграммы можем сделать вывод, что самым эффективным флокулянтом для выведения Pb^{2+} является $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (жидкое стекло) в сочетании с коагулянтом FeSO_4 , этот факт можно объяснить тем, что жидкое стекло – анионный флокулянт, который активно взаимодействует с катионами свинца.

Заключение

На основании проведённых исследований можно сделать вывод, что извлечение из сточной воды свинца, после коагуляции – флокуляции, для каждого сочетания коагулянт – флокулянт достигает максимальных результатов с разными реагентами. Наи-

лучшие результаты были достигнуты после коагуляции – флокуляции сточных вод с использованием FeSO_4 с оптимальной дозой 150 мг/л при добавлении флокулянта марки Flopam 4125 SH (2 мг/л).

После проведения динамической сорбции концентрация ионов свинца при использовании в качестве флокулянта $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (жидкое стекло) с коагулянт FeSO_4 составила 0,01 мг/л. Данная схема очистки более эффективна, чем та, что в данный момент используется на АО «Тюменский аккумуляторный завод», так как значительно повышает качество сточных вод за счет использования более современных реагентов в их оптимальных дозах.

На основании проведённых исследований можно сделать вывод, что сочетание коагулянт – флокулянт имеет решающее значение для результата очистки сточных вод. Особенно важен исходный состав сточных вод и предварительные экспериментальные исследования для каждого конкретного случая.

Результаты исследования могут быть использованы в технологии обработки используемых вод аккумуляторного производства.

Список литературы / References

1. Тюменский аккумуляторный завод. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.tyumen-battery.ru/index.php> (дата обращения: 12.12.2019).
2. Tyumen Battery Plant [Electronic Resource]. URL: <http://www.tyumen-battery.ru/index.php> (date of access: 12.12.2019) (in Russian).
3. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов / Пер. с англ. С.А. Маслова. М.: Металлургия, 1985. 408 с.
4. Sittig M. Recovery of metals and inorganic compounds from waste / Per. s angl. S.A. Maslova. M.: Metallurgiya, 1985. 408 p. (in Russian).
5. Очистка сточных вод промышленных предприятий: учебное пособие / сост. Т.И. Халтурина. Красноярск: СФУ, 2014. 164 с.
6. Industrial Wastewater Treatment: Tutorial / sost. T.I. Khalturnina. Krasnoyarsk: SFU, 2014. 164 p. (in Russian).
7. Качалова Г.С. Усовершенствование технологии обработки сточных вод аккумуляторного производства (на примере АО «Тюменский Аккумуляторный завод») // Успехи современного естествознания. 2019. № 6. С. 67–73.
8. Kachalova G.S. Improvement of the technology of treatment of waste water of battery production (on the example of JSC «Tyumen Battery Plant») // Advances in current natural sciences. 2019. № 6. P. 67–73 (in Russian).
9. Производитель флокулянта Праестол. [Электронный ресурс]. URL: <https://matsura.ru/index.php/home/17-praestol/53-proizvoditel-flokulyanta-praestol-praestol> (дата обращения: 12.12.2019).
10. Producer of the Prayestol flokulyant. [Electronic resource]. URL: <https://matsura.ru/index.php/home/17-praestol/53-proizvoditel-flokulyanta-praestol-praestol> (date of access: 12.12.2019) (in Russian).
11. Теория применения флокулянтов. [Электронный ресурс]. URL: http://floculant.ru/content/files/Teoriya_primeneniya.pdf (дата обращения: 12.12.2019).
12. Theory of application of flocculants. [Electronic resource]. URL: http://floculant.ru/content/files/Teoriya_primeneniya.pdf (date of access: 12.12.2019) (in Russian).
13. Физико-химические основы процесса флокуляции. [Электронный ресурс]. URL: https://studopedia.ru/5_25281_fiziko-himicheskie-osnovi-protsesta-flokulyatsii.html (дата обращения: 12.12.2019).
14. Physical and chemical bases of process of flocculation. [Electronic resource]. URL: https://studopedia.ru/5_25281_fiziko-himicheskie-osnovi-protsesta-flokulyatsii.html (date of access: 12.12.2019) (in Russian).
15. Егорова Г.Л., Худолей В.В. Свинец в окружающей среде: опасность для здоровья детей и её предупреждение. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.eco.nw.ru/lib/data/06/1/120106.htm> (дата обращения: 12.12.2019).
16. Egorova G.L., Khudolay V.V. Lead in the environment: danger to children 's health and its warning. [Electronic resource]. URL: <http://www.eco.nw.ru/lib/data/06/1/120106.htm> (date of access: 12.12.2019) (in Russian).
17. 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.
18. 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.
19. Kachalova G.S. Coagulation-sorption treatment of wastewater // Voda i ekologiya: problemy i resheniya. 2019. № 2 (78). P. 32–39 (in Russian).
20. 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: 12.12.2019).