

УДК 628.316.12

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА В СИСТЕМЕ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПТИЦЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА

Старостина И.В., Локтионова Е.В., Порожнюк Л.А., Лупандина Н.С.,
Кiryushina Н.Ю., Писклов М.А., Лушников А.С.

*ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»,
Белгород, e-mail: starostinairinav@yandex.ru*

На сегодняшний день для всего человечества актуальна проблема очистки сточных вод мясо- и птицеперерабатывающей промышленности. Более 70% загрязняющих веществ сточных вод мясокомбинатов представляют собой жирно-белковые комплексы, подверженные аэробному окислению и образованию веществ, обладающих скверным запахом. Концентрация взвешенных веществ производственных стоков может достигать 7300 мг/дм³. Рассмотрена возможность использования реагента, полученного в результате кислотной модификации саморассыпающегося электросталеплавильного шлака. В качестве модифицирующего реагента использовали концентрированную серную кислоту. Модифицированный продукт подвергли сушке до постоянной массы при температуре не выше 55 °С, а затем измельчали до порошкообразного состояния. В результате кислотной обработки электросталеплавильного шлака ОЭМК гидравлического охлаждения происходит выщелачивание основных оксидов с образованием кристаллов дигидрата сульфата кальция, сульфата железа и коллоидной кремниевой кислоты. Коагуляция высокодисперсной кремнекислоты происходит на поверхности частиц двудородного гипса в момент его кристаллизации, что способствует формированию высокодисперсной структуры CaSO₄·2H₂O с высокой степенью аморфизации. Это позволяет использовать полученный реагент в качестве железокремниевый флокулянт-коагулянт в системе очистки сточных вод многокомпонентного состава. Железо-кремниевый коагулянт-флокулянт использовали для очистки сточных вод цеха убой птицеперерабатывающего производства ЗАО «Приосколье» с химическим потреблением кислорода (ХПК) 7350 мг/дм³ и начальной мутностью 349 NTU. Окончание процесса коагуляции и формирование осадка происходит после 13 мин отстаивания. Показано, что полученный реагент при расходе – 1,0 г/дм³ обеспечивает эффективность очистки сточных вод 87%.

Ключевые слова: многокомпонентные сточные воды, птицеперерабатывающее производство, агропромышленный комплекс, сталеплавильный шлак, железокремниевый флокулянт-коагулянт

APPLICATION OF MODIFIED STEELMAKING SLAG IN POULTRY-PROCESSING INDUSTRIAL WASTEWATERS PURIFICATION SYSTEM

Starostina I.V., Loktionova E.V., Porozhnyuk L.A., Lupandina N.S.,
Kuryushina N.Yu., Pisklov M.A., Lushnikov A.S.

*Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod,
e-mail: starostinairinav@yandex.ru*

Currently the problem of meat-processing and poultry-processing industrial wastewaters purification is rather urgent. Over 70% of pollutants in meat-processing plants' wastewaters are fat-protein complexes, prone to aerobic oxidation and to formation of substances, which have offensive odor. The concentration of suspended matter in such industrial wastewaters can amount to 7300 mg/dm³. The possibility of using a reagent, obtained as a result of slaking electric-furnace steelmaking slag acidic modification, has been considered. As a modifying reagent the concentrated sulfuric acid was used. The modified product was dried to constant mass at temperature no more than 55 °C and then ground to powdery condition. The acidic treatment of OEMW hydraulically-cooled electric-furnace steelmaking slag results in leaching of basic oxides with the formation of crystals of calcium sulfate dehydrate, ferrous sulfate and colloidal silicic acid. Coagulation of finely-dispersed silicic acid takes place on the surface of calcium sulfate dihydrate particles at the moment of its crystallization, which promotes the formation of finely-dispersed structure of CaSO₄·2H₂O with high amorphization degree. This allows using the obtained reagent as a ferrosilicon flocculant-coagulant in multicomponent wastewaters purification system. The ferrosilicon flocculant-coagulant was used for purifying wastewaters from the slaughter room of poultry-processing plant of ZAO «Prioskolye» with COD 7350 mg/dm³ and initial turbidity 349 NTU. The end of coagulation process and the sediment formation are observed after 13 minutes of settling. It is demonstrated that the obtained reagent at consumption rate – 1.0 g/dm³ provides wastewater purification efficiency – 87%.

Keywords: multicomponent wastewaters, poultry-processing industry, agro-industrial complex, steelmaking slag, ferrosilicon flocculant-coagulant

Сточные воды мясоперерабатывающих производств представляют собой сложные многокомпонентные системы и характеризуются как высококонцентрированные

по содержанию органических загрязнений, к которым относятся в основном кровь, частицы мяса, жиры, кожа, навоз, каньга, шерсть, остатки продукции. К неорганиче-

ским загрязняющим компонентам относятся песок, глина, моющие средства, нитраты и хлориды натрия. Все стоки мясопереработки включают производственные и бытовые сточные воды.

По виду загрязняющих веществ и их содержанию все сточные воды мясоперерабатывающих комбинатов можно разделить на шесть основных потоков, которые представлены в табл. 1.

Из общего объема сточных вод объем производственных стоков составляет 70–75%, не содержащих жир – 4–8%, а условно чистых – 14–18% [1, 2].

Содержание взвешенных веществ в стоках варьируется в значительных пределах – от 500 до 7300 мг/дм³. По фазово-дисперсному составу взвешенные вещества можно разделить на несколько групп: грубодисперсные взвеси, на долю которых приходится 20% от общего количества, надколлоидные – около 40%, коллоидные – около 20% и растворимые примеси 20%. Более 70% загрязняющих веществ представляют собой жиро-белковые комплексы, подверженные аэробным процессам окисления, что сопровождается образованием летучих веществ с неприятным запахом [3–5]. Кроме того, наличие в стоках компонентов крови придает им высокую цветность – от темно-серого до красно-бурого [6].

При поступлении сточных вод мясоперерабатывающих предприятий в канализационную сеть органические вещества склеивают загрязнения и прилипают к стенкам каналов, что приводит к снижению скорости потока и образованию застоев. Кроме

того, в подобных стоках содержится большое количество особо опасных патогенных микроорганизмов – кишечная палочка, яйца глистов, сибирская язва и др. Таким образом, сброс таких вод в городскую канализацию или природные объекты без надлежащей очистки является недопустимым правонарушением.

Доведение концентрации загрязняющих веществ до законодательно установленных нормативов осуществляют на очистных сооружениях (рис. 1), включающих несколько этапов (табл. 2) [7].

Для ускорения осветления стоков и формирования осадка из взвешенных веществ при отстаивании или повышения эффективности флотационных установок используют физико-химические процессы коагуляции и флокуляции, что предполагает использование соответствующих реагентов – коагулянтов (соединений железа и алюминия) и флокулянтов (высокомолекулярных органических соединений). В работе [8] показано, что наиболее предпочтительно применение хлорного железа, поскольку высокая эффективность (95%) достигается в широких диапазонах расхода и уровня pH среды, однако данный коагулянт обладает сильным корродирующим эффектом. Результаты исследований, представленные в работе [9], показали, что наилучший результат получен при использовании в качестве коагулянта Al₂(SO₄)₃ с расходом 50 мл/дм³ без корректировки pH. Однако при этом отмечается высокое содержание остаточного алюминия – 0,41 мг/дм³.



Рис. 1. Типовая схема очистных сооружений мясоперерабатывающих предприятий

Таблица 1

Классификация сточных вод мясокомбинатов

№ п/п	Источник образования	Основные компоненты
I	Предубойные загоны	Навоз, супеси, суглинки, остатки комбикормов
II	Убойные цеха	Каныга, жир, кровь, кусочки живой ткани
III	Цех разделки и переработки мяса	Органические загрязнители – жир, кровь, шерсть, шкура; неорганические – преимущественно нерастворимые примеси.
IV	Смесь – санитарная бойня, изолятор, карантин	Жир, кровь, остатки ткани, шерсть, патогенная микрофлора
V	Остальные стоки комбината, включая производства медицинских и технических препаратов	Моющие средства, хлористый натрий, сегменты живой ткани
VI	Котельные и силовые установки, теплообменные аппараты, вакуум-насосы	Условно чистые стоки – незагрязненные.

Таблица 2

Этапы очистки стоков мясоперерабатывающей промышленности

Наименование этапа	Характеристика процесса очистки
Механическая очистка	Использование усреднителей, решеток и жируловителей
Реагентная обработка	Использование химических реагентов для извлечения растворенных и коллоидных загрязнителей
Флотационная обработка	Обволакивание пузырьками воздуха хлопьев с загрязняющими веществами и образование слоя пены на поверхности воды
Биологическая очистка	Удаление органических соединений с использованием аэробных и анаэробных микроорганизмов
Обеззараживание	Использование озоновой и ультрафиолетовой дезинфекции для дальнейшего сброса в водоем

В качестве коагулянтов все чаще используются комбинированные коагулянты-флокулянты, полученные в результате кислотной модификации железо- или алюминий-содержащих материалов как природного, так и техногенного происхождения [10, 11].

Известно получение железо-алюминий-содержащих коагулянтов путем выщелачивания оксидов железа и алюминия из глины и золы раствором серной кислоты в условиях повышенных температур (100–120 °С) [12].

В работе [13] проведена оценка эффективности применения алюмосиликатного коагулянта, полученного в результате разложения нефелинового концентрата 20–30%-ным раствором серной кислоты. Показано, что полученный реагент эффективен при осаждении тонких взвесей буровых глин, взвесей из сливов флотомашин и оборотной воды апатитового производства и может быть использован для очистки промышленных и коммунальных сточных вод.

Ранее проведенные исследования [14, 15] показали эффективность использования же-

лезокремниевый флокулянт-коагулянт (ЖКФК) – продукта кислотной модификации шлака ОЭМК для очистки модельных эмульсий. Показано, что в качестве модификатора использовали 1Н раствор серной кислоты. И полученный порошкообразный реагент обеспечивает эффективность очистки модельной эмульсии 99,3 %.

Цель исследования – рассмотрение возможности использования реагента, полученного в результате кислотной модификации саморассыпающегося электросталеплавильного шлака, для очистки реальных стоков цеха убоя мясоперерабатывающего предприятия.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали высокоосновный, саморассыпающийся шлак электросталеплавильного производства Оскольского электрометаллургического комбината (ОЭМК) (г. Старый Оскол), полученный по гидравлической технологии охлаждения.

Таблица 3

Химический состав шлака ОЭМК

Содержание, мас. %							Модуль основности, M_o
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _{общ.}	MnO	MgO	Cr ₂ O ₃	
40,0–48,3	20,0–27,2	2,3–6,3	7,0–15,5	0,5–6,0	6,0–12,0	0,1–2,0	1,7–2,0

Гидравлическая технология охлаждения, используемая в настоящее время на комбинате, основана на распылении воды после первичной кристаллизации шлака (при достижении температуры поверхности расплава около 600–650°C) с целью интенсификации процесса охлаждения. В результате чего происходит окмкование частиц шлака с образованием смеси из пылевидных частиц и крупных конгломератов. Химический состав и некоторые технологические свойства шлака представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 4

Технологические характеристики шлака ОЭМК

Показатель	Значение
Истинная плотность частиц, кг/м ³	3200
Содержание (CaO+MgO) _{актив.} , %	2,4–3,6
Удельная поверхность, м ² /кг	170–210

Шлак ОЭМК относится к саморассыпавшемуся, подверженному в процессе охлаждения полиморфному превращению

двухкальциевого силиката (C₂S) из β- в γ-модификацию, что сопровождается увеличением объема кристаллической решетки на 13%, приводит к растрескиванию и рассыпанию монолита шлака в порошок. Минералогический состав шлака по результатам рентгенофазового анализа представлен следующими основными минералами: γ-C₂S (шеннонит), вюстит, периклаз, ферриты кальция, портландит и некоторое количество свободной извести, что обеспечивает щелочную среду водной вытяжки (pH = 11,0–12,5). В качестве модифицирующего реагента использовали концентрированную серную кислоту. После модификации шлака полученный продукт подвергали сушке до постоянной массы при температуре не выше 55 °С, что обусловлено образованием сульфатов кальция различной степени обводненности в продукте модификации [14], далее измельчали до порошкообразного состояния и использовали в качестве комбинированного коагулянта-флокулянта. Минералогический состав продукта химической модификации шлака ОЭМК представлен на рис. 2.

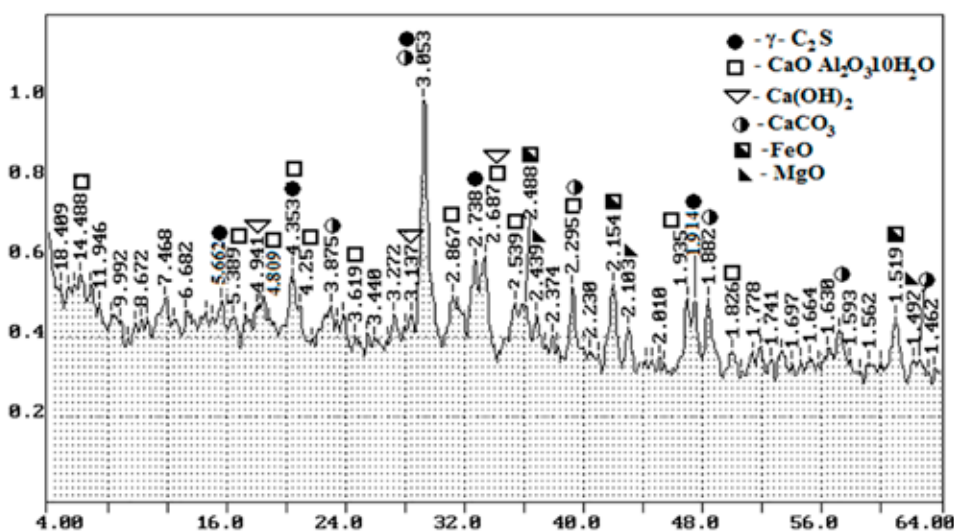


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) продукта химической модификации шлака ОЭМК гидравлического охлаждения

Таблица 5

Химический состав сточной воды цеха убоя птицепереработки

ХПК, мг О/дм ³	БПК _{полн} , мг О ₂ /дм ³	Взвешенные вещества, мг/дм ³	Жиры, мг/дм ³	Цветность, град.	Мутность, NTU
7350	3420	310	21,5	6870	349

В результате кислотной обработки электросталеплавильного шлака ОЭМК гидравлического охлаждения происходит выщелачивание основных оксидов с образованием кристаллов дигидрата сульфата кальция, сульфата железа и коллоидной кремниевой кислоты. Коагуляция высокодисперсной кремнекислоты происходит на поверхности частиц двухводного гипса в момент его кристаллизации, что способствует формированию высокодисперсной структуры $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с высокой степенью аморфизации. Это позволяет использовать полученный реагент в качестве комбинированного флокулянта-коагулянта в системе очистки сточных вод сложного состава.

В качестве водной среды использовали сточную воду цеха убоя птицеперерабатывающего производства ЗАО «Приосколье» (Белгородская область), характеристики которой представлены в табл. 5.

Осветление сточных вод осуществляли методом отстаивания. Эффективность очистки оценивали по изменению мутности сточной воды. Фиксировали также динамику образования осадка в процессе отстаивания. Мутность водной среды до и после

очистки определяли на портативном турбидиметре-мутномере HANNA HI 98307.

Результаты исследования и их обсуждение

Сточная вода цеха убоя птицеперерабатывающего производства характеризуется высокой цветностью и седиментационной устойчивостью. В пробах на протяжении всего отстаивания в течение нескольких часов отсутствовала четкая граница раздела осветленного слоя воды и осадка. Для ускорения процесса осветления воды и формирования осадка экспериментальным путем подбирали оптимальный расход комбинированного флокулянта-коагулянта. Исследуемый сток помещали в химические стаканы емкостью 500 см³, добавляли в качестве флокулянта-коагулянта различные массы модифицированного шлака (от 0,15 до 0,4 г), доводили значение pH среды до 8,5–9,0 единиц 2N раствором NaOH. Перемешивание осуществляли магнитной мешалкой – в течение первых двух минут быстрое перемешивание и еще восемь минут – медленное. Далее полученную смесь переливали в цилиндры и наблюдали за процессом коагуляции с течением времени.

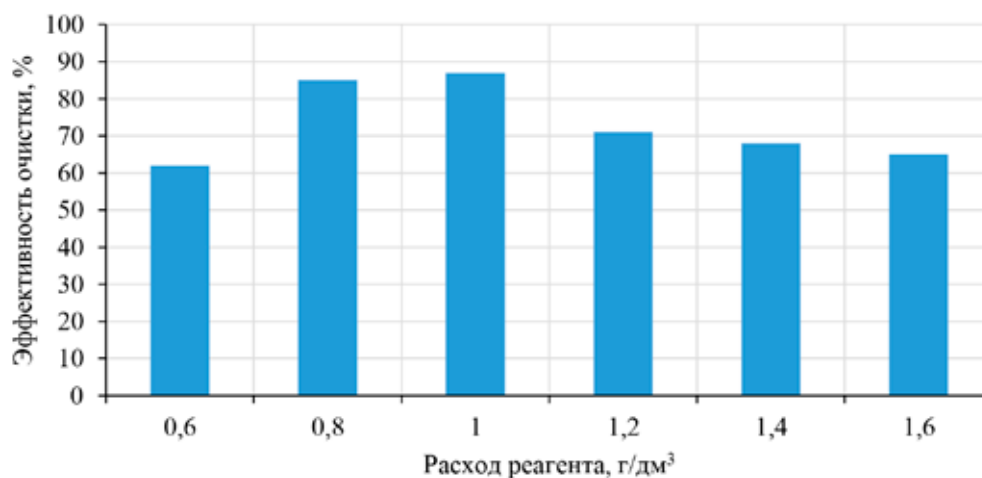


Рис. 3. Зависимость эффективности очистки сточных вод от расхода реагента – модифицированного шлака ОЭМК

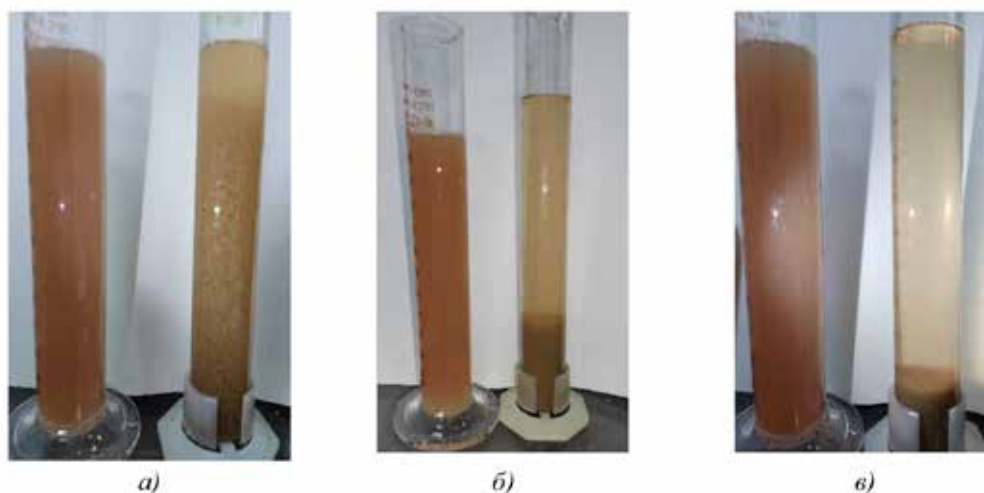


Рис. 4. Динамика изменения высоты осадка при использовании полученного комбинированного флокулянта-коагулянта с расходом 1 г/дм^3 , через: а) 2 минуты, б) 8 минут, в) 13 минут отстаивания

Через 60 мин отстаивания отбирали пробу с верхнего слоя воды на глубине 30 мм и определяли ее мутность, концентрацию взвешенных веществ. Оптимальной считалась доза реагента, при которой содержание взвешенных веществ в верхнем слое исследуемой воды после 60-минутного отстаивания было минимальным. Результаты эффективности очистки по взвешенным веществам представлены на рис. 3.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что максимальное значение эффективности очистки (87%) достигается при добавлении в качестве флокулянта-коагулянта шлама ОЭМК, модифицированного серной кислотой, в количестве $0,25 \text{ г}$ на 250 см^3 сточной воды, что составляет 1 г/дм^3 .

На рис. 4 представлена динамика процесса коагуляции при оптимальном расходе флокулянта-коагулянта – 1 г/дм^3 . На рис. 4, а, отчетливо видно начало хлопьеобразования на второй минуте отстаивания стока в цилиндре и последующее осаждение взвешенных веществ. Окончание процесса коагуляции и формирование осадка происходит после 13 минут отстаивания (рис. 4, в).

Заключение

Полученные результаты позволяют рекомендовать использование реагента – продукта кислотной модификации саморассыпающегося сталеплавильного шлама в качестве комбинированного флокулянта-

коагулянта для очистки многокомпонентных сточных вод птицеперерабатывающих предприятий.

Работа выполнена в рамках реализации федеральной программы поддержки университетов «Приоритет 2030» с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

Список литературы

1. Пальгунов Н.В., Абрамов А.Н. Очистка сточных вод мясоперерабатывающих заводов // Экология и промышленность России. 2000. № 16. С. 4–6.
2. Натыничик Т.М., Левшук О.Н., Засимович Т.И. Значение и уровни очистки сточных вод на мясоперерабатывающих предприятиях // Инновационные подходы в ветеринарной и зоотехнической науке и практике: материалы Международной научно-практической интернет-конференции (Ставрополь, 1–5 февраля 2016 г.). Ставрополь, 2016. С. 518–524.
3. Боковикова Т.Н., Пирузян А.В., Марченко Л.А., Найденов Ю.В. Сравнительная оценка возможности применения различных сорбентов для очистки производственных сточных вод мясоперерабатывающих предприятий // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2009. № 6. С. 102–105.
4. Собгайда Н.А., Данилова Е.А. Очистка сточных вод малых предприятий мясоперерабатывающей промышленности // Экология и промышленность России. 2005. № 2. С. 18–20.
5. Степанов С.В., Беляков А.В. Очистка сточных вод предприятий пищевой промышленности с применением модульных очистных сооружений высокой заводской готовности // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. Строительные технологии / Под ред. М.В. Шувалова, А.А. Пищулева, А.К. Стрелкова. Самара: Издательство Самарский государственный технический университет, 2020. С. 231–243.
6. Комаров В.И., Мануйлова Т.А. Проблемы экологии в пищевой промышленности // Экология и промышленность России. 2002. № 11. С. 4–7.

7. Сатыбалдиева Д.К., Намазбекова Ж.Б. Очистка сточных вод мясоперерабатывающих предприятий // Вестник Кыргызского государственного университета строительства, транспорта и архитектуры им. Н. Исанова. 2014. № 4. С. 77–80.
8. Махлай К.А., Цейтлин М.А., Райко В.Ф. Очистка сточных вод убойного цеха птицефабрики коагуляцией // Вісник НТУ «ХП». 2019. № 10 (1335). С. 101–108.
9. Степанов С.В., Солкина О.С., Авдеенков П.П., Беляков А.В., Степанов А.С. Механические и физико-химические методы очистки сточных вод рыбоперерабатывающей промышленности // Градостроительство и архитектура. 2021. Т. 11. № 1 (42). С. 63–71.
10. Vasilenko T.A., Koltun A.A. Chemical aspects of the obtaining of iron-containing coagulant-flocculant from electric steel melting slag from wastewater treatment. *Solid State Phenomena*. 2017. Т. 265. P. 403–409.
11. Свергузова С.В., Сапронова Ж.А., Святченко А.В. Технология получения железосодержащего коагулянта из отходов сталеплавильного производства для очистки ливневых вод // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. № 12. С. 160–164.
12. Ханин А.Б., Иванов А.Д., Будыкина Т.А. Способ получения коагулянта // Патент № 2 122 975. 1998. Заявка 97103975/25.
13. Веляев Ю.О., Майоров Д.В., Матвеев В.А. Исследования эффективности применения алломосиликатного коагулянта на основе нефелина // Водоснабжение и санитарная техника. 2013. № 3–1. С. 32–37.
14. Старостина И.В., Кирюшина Н.Ю., Локтионова Е.В., Матушкина А.В. Получение железокремниевое флокулянта-коагулянта из отхода металлургического производства и его применение в процессе очистки эмульгированных сточных вод // Экология и промышленность России. 2022. Т. 26. № 7. С. 20–25.
15. Старостина И.В., Пендюрин Е.А., Локтионова Е.В., Лушников А.С., Матушкина Э.В. Использование композиционного флокулянта-коагулянта, полученного на основе сталеплавильного шлака, для очистки модельных эмульсий личиночного масла мухи Черная львинка (*Hermetia illucens*) // Научные технологии и инновации (XXIV научные чтения: сборник докладов Международной научно-практической конференции (Белгород, 21–22 октября 2021 г.). Белгород: Изд-во БГТУ, 2021. С. 333–340.