

УДК 628.316.13
DOI 10.17513/use.38241

РЕАГЕНТНАЯ ОБРАБОТКА ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД АЛЮМОСОДЕРЖАЩИМИ КОМПЛЕКСНЫМИ КОАГУЛЯНТАМИ-ФЛОКУЛЯНТАМИ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Старостина И.В., Локтионова Е.В., Кирюшина Н.Ю., Макридина Ю.Л., Лифинцев А.Н.
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова»,
Белгород, e-mail: starostinairinav@yandex.ru

Аннотация. Городские сточные воды формируются как результат использования воды в бытовых, промышленных и коммерческих целях, а также включают атмосферные осадки. В 2021 г. сброс сточных вод в поверхностные водные объекты Белгородской области составил 148,29 млн м³, в том числе загрязненных – 60,56 млн м³, нормативно-чистых без очистки – 33,49 млн м³, нормативно-очищенных – 57,70 млн м³. Общая мощность очистных сооружений перед сбросом в водные объекты составляет 232,67 млн м³, однако многие очистные сооружения региона работают недостаточно эффективно. Основными причинами неэффективной работы очистных сооружений являются морально устаревшие конструкции, перегрузка по гидравлике и по концентрации загрязняющих веществ, поступающих на очистку сточных вод, нарушение технологических регламентов при эксплуатации сооружений. Использование комбинированных коагулянтов-флокулянтов в системах очистки сточных вод может способствовать более устойчивому управлению водными ресурсами. Но одним из недостатков использования алюмосодержащих коагулянтов является снижение уровня pH очищенных стоков, что связано с процессом их гидролиза и выделением в жидкую фазу соответствующих кислот. В работе представлены результаты использования комбинированного алюмосилицевого коагулянта-флокулянта (АКФ) в системе очистки городских сточных вод для снижения взвешенных веществ в стоках, отобранных на стадии механической очистки – после решеток и песколовок. С целью корректирования pH очищенных стоков рассматривается введение в состав АКФ карбоната кальция – тонкомолотого отсева дробления известняка цеха обжига извести АО «ОЭМК им. А.А. Угарова» (г. Старый Оскол Белгородской области). Показано, что для очистки отобранных проб сточных вод ГУП «Белводоканал» (после решеток и песколовок) в качестве реагента может быть рекомендована смесь АКФ и порошкообразного известняка при соотношении по массе 1:0,4 и общим расходом 1,4 г/дм³. Это обеспечивает значения эффективности очистки по мутности 71,13 и 68,76% при pH очищенных стоков 6,76 и 6,73 соответственно.

Ключевые слова: городские сточные воды, взвешенные вещества, комбинированные коагулянты-флокулянты, алюмосилицевый флокулянт-коагулянт, мутность, эффективность очистки

Работа выполнена в рамках реализации федеральной программы поддержки университетов «Приоритет 2030» с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий Белгородского государственного технологического университета имени В.Г. Шухова.

REAGENT TREATMENT OF MUNICIPAL WASTEWATER ALUMINUM-CONTAINING COMPLEX COAGULANTS-FLOCCULANTS IN LABORATORY CONDITIONS

Starostina I.V., Loktionova E.V., Kiryushina N.Yu., Makridina Yu.L., Lifintsev A.N.
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov,
Belgorod, e-mail: starostinairinav@yandex.ru

Annotation. Municipal wastewater is generated as a result of the use of water for domestic, industrial and commercial purposes, as well as precipitation. In 2021, the discharge of wastewater into surface water bodies of the Belgorod region amounted to 148.29 million m³, including polluted – 60.56 million m³, standard-clean without treatment – 33.49 million m³, standard-treated – 57, 70 million m³. The total capacity of treatment facilities before discharge into water bodies is 232.67 million m³, however, many treatment facilities in the region do not operate efficiently enough. The main reasons for the ineffective operation of treatment facilities are obsolete structures, overload in hydraulics and the concentration of pollutants entering wastewater treatment, and violation of technological regulations during the operation of facilities. The use of combined coagulant-flocculants in wastewater treatment systems can contribute to more sustainable water resource management. But one of the disadvantages of using aluminum-containing coagulants is a decrease in the pH level of treated wastewater, which is associated with the process of their hydrolysis and the release of corresponding acids into the liquid phase. The paper presents the results of using a combined aluminum-silicon coagulant-flocculant (ASF) in a municipal wastewater treatment system to reduce suspended solids in wastewater collected at the stage of mechanical treatment – after screens and sand traps. In order to adjust the pH of treated wastewater, the introduction of calcium carbonate into the ASF composition is considered – finely ground screenings from crushing limestone from the lime burning shop of JSC “OEMK”, Stary Oskol, Belgorod region. It has been shown that for the purification of selected wastewater samples from the State Unitary Enterprise “Belvodokanal” – after gratings and sand traps, a mixture of ASF and powdered limestone with a mass ratio of 1:0.4 and a total consumption of 1.4 g/dm³ can be recommended as a reagent. This provides turbidity treatment efficiency values of 71.13% and 68.76% at a pH of treated wastewater of 6.76 and 6.73, respectively.

Keywords: municipal wastewater, suspended solids, combined coagulants-flocculants, aluminum-silicon flocculant-coagulant, turbidity, treatment efficiency

The work was carried out within the framework of the federal program for supporting universities “Priority 2030” using equipment based on the High Technology Center of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Городские сточные воды представляют собой жидкие среды, которые формируются как результат использования воды в бытовых, промышленных и коммерческих целях, включая атмосферные осадки. В состав сточных вод входят различные загрязнители, представляющие собой опасность для окружающей среды и здоровья человека, поэтому очистка сточных вод перед возвращением в природную среду или использованием повторно обязательна.

Городские сточные воды могут быть очень разнообразными по своему составу, в зависимости от характеристик конкретного города, его инфраструктуры, населения и промышленных предприятий, уровня потребления воды и уровня инфильтрации [1]. Общий состав и содержание основных компонентов и загрязнителей, которые часто присутствуют в составе городских сточных вод, представлены в табл. 1.

Процесс очистки городских сточных вод включает в себя несколько этапов – механический, физико-химический, биологический и обеззараживание. Среди физико-химических методов широкое распространение получили коагуляционные и флокуляционные процессы. Коагуляция основана на агрегации дисперсных частиц, которая происходит в результате изменения их структуры и заряда под влиянием электролитов. В качестве коагулянтов используют алюминий- и железосодержащие соединения, которые в результате гидролиза взаимодействуют с коллоидными или грубодисперсными загрязняющими веществами, образуя хлопья. В роли флокулянтов выступают высокомо-

лекулярные соединения, например полиакриламид ПАА, полиамин ПА, способствующие образованию агрегатов за счет объединения нескольких частиц через флокулы химически связанного полимера. Безусловным преимуществом использования коагулянтов является высокая эффективность, широкий спектр применения для обработки разных видов жидких сред, включая питьевую воду, ливневые и промышленные сточные воды.

Известна технология концентрированного коагулирования с использованием высокоградиентного перемешивания сульфата алюминия и полиоксихлорида алюминия [3]. Смешение воды, обработанной коагулянтами, со сжатым воздухом размерами 1,5–2 мм осуществляли с перепадом давления от $0,3 \cdot 10^5$ до $4,0 \cdot 10^5$ Па. Экономия сульфата алюминия составляет 30%. В процессах очистки питьевой и промышленных вод положительно зарекомендовали себя коагулянты, полученные солянокислотным разложением алюмосодержащего сырья – красноцветной глины Гиссарского месторождения и содержащие в своем составе Al_2O_3 – 31,5–32,1%, Fe_2O_3 – 95,4–96,7% [4].

Современные исследования показывают, что с целью увеличения эффективности процесса и снижения эксплуатационных затрат все большее применение находят комбинированные коагулянты-флокулянты [5–8].

Основной тенденцией использования коагулянтов-флокулянтов в России является переход на алюмокремниевые коагулянты-флокулянты (АКФК).

Таблица 1

Типичный средний состав загрязнений в коммунальных стоках [2]

| Параметр | Значение |
|---|----------|
| Полное биологическое потребление кислорода (БПК _{полн.}), мг O_2 /дм ³ | 230–530 |
| Химическое потребление кислорода (ХПК), мг O /дм ³ | 320–740 |
| Общий органический углерод, мг C /дм ³ | 90–210 |
| Углеводы, мг/дм ³ | 15–40 |
| Белки, мг/дм ³ | 11–25 |
| Жирные кислоты, мг/дм ³ | 25–65 |
| Жиры, мг/дм ³ | 11–25 |
| Взвешенные вещества, мг/дм ³ | 190–450 |
| Медь, мг/дм ³ | 40–100 |
| Железо, мг/дм ³ | 600–1500 |
| Марганец, мг/дм ³ | 60–150 |
| Цинк, мг/дм ³ | 130–300 |

АКФК представляют собой класс химических реагентов, которые объединяют в себе свойства как алюминиевых коагулянтов, так и кремниевых флокулянтов. Согласно [9] активная кремниевая увеличивает молекулярную массу образующихся хлопьевидных продуктов гидролиза соединений алюминия за счет слабого электростатического взаимодействия и взаимной конденсации гидроксида алюминия и мономеров кремниевой кислоты с образованием крупных агломератов, связанных кислородными мостиками типа Si-O-Al. Это способствует ускорению осаждения сформировавшихся конгломератов, образованию осадка и очистки сточных вод.

Эти реагенты используются в системах водоподготовки и водоотведения для улучшения коагуляции и флокуляции, что позволяет обеспечить более высокое качество очищенной воды и является ключевым фактором в поддержании здоровья человека и экологической стабильности. Кроме того, их применение может снизить затраты на химические реагенты и снизить общую себестоимость процессов очистки воды.

К недостаткам использования железо- и алюминийсодержащих коагулянтов в системе очистки сточных вод относится значительное снижение уровня pH очищенных стоков, что связано с процессом их гидролиза и выделением в жидкую фазу соответствующих кислот. Это особенно важно в тех случаях, когда очищенные стоки направляют на последующую стадию – биологическую очистку, где снижение уровня pH может привести к гибели биоценоза активного ила, поэтому pH среды строго контролируется в интервале 6,5–8. Кроме того, согласно литературным данным [10, 11], образование слабокислого раствора приводит

к торможению самого процесса коагуляции, в результате чего соединения алюминия не участвуют в образовании осадка и остаются в растворе в ионной форме. В случае применения комбинированных реагентов – коагулянтов-флокулянтов в слабокислой среде в качестве осадкообразователя выступает преимущественно кремниевая кислота.

Поэтому корректировка составов порошкообразных коагулянтов-флокулянтов с целью обеспечения нейтрального уровня pH очищенных вод является актуальной задачей.

Материалы и методы исследования

Для очистки сточных вод использовали порошкообразный алюмокремниевый комплексный коагулянт-флокулянт (далее АКФ), предоставленный ООО «Промышленная компания «Юго-Запад-Химпром»», г. Белгород. Химический состав и физико-химические свойства АКФ представлены в табл. 2 и 3.

В качестве водных сред использовали реальные сточные воды (СВ), отобранные на станции канализации городских очистных сооружений (ОС) ГУП «Водоканал» (г. Белгород). Отбор проб осуществляли 05.12.2023 г. на стадии механической очистки, после решеток (№ 1) и песколовков (№ 2), в объеме по 50 дм³ каждого вида с исходными показателями: мутность 146,5 NTU и 161 NTU, pH 7,56 и 7,54 соответственно. Отобранные пробы в течение 1 ч были доставлены в лабораторию БГТУ им. В.Г. Шухова, где производили опытные испытания.

Эффективность использования реагентов для осветления проб городских сточных вод оценивали по снижению мутности и значениям pH очищенной воды. Мутность анализируемых проб воды определяли на портативном турбидиметре-мутномере HANNA HI 98307.

Таблица 2

Химический состав АКФ, мас. %

| | | | | | | | | |
|------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|------|------|-------------------------------|--------|
| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ ²⁻ | п.п.п. |
| 25,43 | 16,47 | 9,51 | 3,04 | 1,25 | 0,70 | 0,24 | 43,10 | 0,26 |

Таблица 3

Физико-химические свойства АКФ

| № п/п | Технологическая характеристика | Значение |
|-------|--|------------------|
| 1 | Преобладающий размер частиц, мкм | 40–100 |
| 2 | Остаток, нерастворимый в воде, мас. % | не более 2,2–2,7 |
| 3 | Плотность (истинная) частиц АКФ, кг/м ³ | 2580 |
| 4 | Насыпная плотность, кг/м ³ | 1210–1310 |

Экспериментальные исследования по реагентной очистке проб городских сточных вод проводили следующим образом: в стеклянный стакан помещали 1000 см³ воды и навеску используемых материалов. Полученную смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки при температуре 20 °С: время интенсивного перемешивания со скоростью 300 мин⁻¹ – 3 мин, медленно со скоростью 60 мин⁻¹ – 12 мин. Далее пробы переливали в цилиндры и отстаивали в течение 1 ч. Исследования проводили в трехкратной повторности. Эффективность очистки рассчитывали по формуле

$$\Xi = ((M_n \text{ и } M_k) / M_n) \cdot 100\%,$$

где M_n и M_k – мутность сточной воды до и после очистки соответственно, NTU.

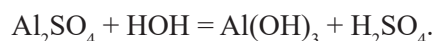
Результаты исследования и их обсуждение

Исследования по эффективности очистки проб сточных вод проводили методом пробного коагулирования, который заключался в обработке очищаемой воды разными составами и расходами реагентов в специально откалиброванных цилиндрах при одинаковом стандартном режиме смешения и хлопьеобразования. После отстаивания системы в течение 1 ч из верхней, очищенной части образца отбирали пробу для анализа на содержание основных параметров. Мутность – один из важных критериев качества воды, поэтому в ходе эксперимента эффективность использования коагулянта-флокулянта оценивали по изменению показателей мутности и pH среды. Результаты эксперимента представлены в табл. 4.

Установлено, что при увеличении расхода реагента мутность сточной воды уменьшается, что является результатом наращивания коагуляционно-флокуляционной или сгустительной активности реагента, а также увеличению количества связей коагулянта со взвешенными веществами. Увеличение

дозы АКФ не обеспечивает требуемого значения pH, то есть при расходе АКФ с 0,4 до 2,0 г/дм³ pH очищенных проб сточных вод, отобранных как после решеток, так и после песколовков, снижается с 6,54 до 4,16 и с 6,5 до 4,19, при этом эффективность очистки снизилась с 81,7 до 68,00% и с 82,9 до 75,0% соответственно.

Поскольку в состав АКФ входит сульфат алюминия и кремниевая кислота, то после его введения в сточную воду и растворения происходит гидролиз сульфата алюминия с образованием хлопьевидных продуктов по схеме



С увеличением расхода реагента АКФ до 2 г/дм³ pH очищаемого образца снижается, то есть происходит процесс закисления, часть алюминия остается в ионной форме и не участвует в процессе коагуляции, что отражается на снижении эффективности очистки по мутности до 68 и 75% для проб после решеток и песколовков соответственно.

Следовательно, в состав АКФ необходимо введение корректирующих материалов, имеющих щелочной показатель, которые способны принять избыточные ионы водорода (H⁺) и увеличить концентрацию ионов гидроксида (OH⁻), что приведет к реакции нейтрализации и повышению pH.

Далее, в качестве корректирующей добавки рассматривали использование отсева дробления известняка (размер частиц 0–20 мм) цеха обжига извести АО «Оскольский электрометаллургический комбинат им. А.А. Угарова» (г. Старый Оскол Белгородской области). Химический состав отсева известняка: (CaCO₃ + MgCO₃) – 96,5%, в том числе MgCO₃ – не более 3,0±0,1; SiO₂ – не более 3,5%. Отсев измельчали до порошкообразного состояния, гранулометрический состав характеризовался остатком на сите 0,14–5 мас. %.

Таблица 4

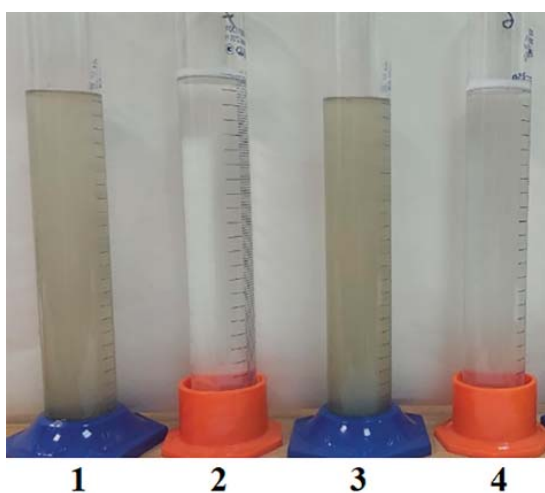
Влияние расхода АКФ на некоторые характеристики осветленной воды

| № п/п | Расход АКФ, г/дм ³ | pH среды | | Мутность, NTU | | Эффективность, % | |
|-------|-------------------------------|----------|------|---------------|-------|------------------|------|
| | | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 1 | 0,4 | 6,54 | 6,50 | 26,81 | 27,53 | 81,7 | 82,9 |
| 2 | 0,6 | 6,45 | 6,42 | 29,08 | 28,66 | 80,15 | 82,2 |
| 3 | 0,8 | 6,18 | 6,19 | 29,88 | 29,30 | 79,6 | 81,8 |
| 4 | 1,0 | 5,70 | 5,71 | 44,1 | 35,26 | 69,9 | 78,1 |
| 5 | 2,0 | 4,16 | 4,19 | 46,88 | 40,25 | 68,00 | 75,0 |

Таблица 5

Влияние состава реагента на параметры очищенной сточной воды

| № п/п | Расход АКФ, г/дм ³ | Расход известняка, г/дм ³ | рН среды | | Мутность, NTU | | Эффективность очистки, % | |
|-------|-------------------------------|--------------------------------------|----------|------|---------------|-------|--------------------------|-------|
| | | | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 1 | 1,0 | 0,4 | 6,76 | 6,73 | 42,30 | 50,30 | 71,13 | 68,76 |
| 2 | | 1,0 | 6,87 | 6,72 | 42,90 | 38,60 | 70,72 | 76,40 |
| 3 | 2,0 | 0,4 | 6,42 | 6,48 | 52,50 | 46,00 | 64,16 | 68,60 |
| 4 | | 1,0 | 6,48 | 6,52 | 46,00 | 38,90 | 68,60 | 75,84 |
| 5 | 3,0 | 0,4 | 4,94 | 4,85 | 53,16 | 55,21 | 63,71 | 65,71 |
| 6 | | 1,0 | 5,41 | 5,35 | 30,90 | 33,90 | 78,91 | 78,94 |



Результаты использования известняка в составе АКФ (опыт № 2 по табл. 5) для очистки сточных вод:
1, 2 – после решеток до и после очистки;
3, 4 – после песколовков до и после очистки

Полученный порошок известняка в различных количествах вводили в очищаемые образцы сточной воды совместно с АКФ. Полученные результаты представлены в табл. 5 и на рис. 1.

Представленные результаты показали, что использование в качестве корректирующей добавки измельченного отсева известняка является перспективным, поскольку способствует повышению уровня рН очищенных проб. В качестве оптимальных расходов рассматриваемых компонентов – АКФ и известняка, для сточных вод ГУП «Белводоканал», отобранных на стадии механической очистки, можно рекомендовать 1,0 и 0,4 г/дм³ соответственно. Это обеспечивает значения эффективности очистки по величине мутности – 71,13 и 68,76% при значениях рН 6,76 и 6,73 для стоков,

отобранных после решеток и песколовков соответственно. Повышение дозы известняка до 1,0 г/дм³ обеспечивает незначительное увеличение эффективности очистки – до 76,4% для стоков после песколовки, что, учитывая значительный расход материала, является нецелесообразным.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали перспективность использования тонкодисперсного известняка в качестве регулятора кислотности очищенных стоков в составе порошкообразных комбинированных алюмокремниевых коагулянтов-флокулянтов. Использование известняка в количестве 0,4 г/дм³ совместно с АКФ (1 г/дм³) обеспечивает эффективность осветления – 71,13 и 68,76% при значениях рН 6,76 и 6,73 для городских сточных вод, отобранных на этапе механической очистки, после решеток и песколовков, станции канализации городских очистных сооружений (ОС) ГУП «Водоканал» (г. Белгород) соответственно.

Список литературы

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Белгородской области в 2021 году». Правительство Белгородской области, Министерство природопользования Белгородской области. Белгород, 2022. 233 с.
2. Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э. Очистка сточных вод. М.: Мир, 2006. 480 с.
3. Гришин Б.М. и др. Реагентная обработка поверхностных природных вод алюмосодержащими коагулянтами: монография. Пенза: ПГУАС, 2016. 140 с.
4. Гафуров М.З., Мирзоев Б., Давлатмиров Дж., Табарова М. Получение коагулянтов из местного сырья и производственных отходов // Вестник ТТУ им. академ. М.С. Осими. 2010. № 4. С. 27–29.
5. Wang R. et al. Flocculant Containing Silicon, Aluminum, and Starch for Sewage Treatment // Journal of Chemical Engineering of Japan. 2020. Т. 53, № 10. С. 592–598.
6. Kudryavtsev P.G., Kudryavtsev N.P. Treatment of natural surface waters using new composite flocculants-coagulants //

Actual problems of natural sciences: modern scientific discussions. 2020. T. January. P. 93–148.

7. 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. T. 265. P. 403–409.

8. 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.

9. Веляев Ю.О. Исследование эффективности коагулянтов, полученных на основе природного алюмо- и желе-

зосодержащего сырья, в процессах очистки промышленных вод некоторых предприятий Курской области // *Auditorium. Электронный научный журнал Курского государственного университета*. 2017. № 4 (16).

10. Моргунов А.Ф., Кручинин Н.Е., Тимашева Н.А., Моргунов П.А. Коллоидно-химические закономерности очистки вод алюмокремниевым флокулянт-коагулянт // *Химия и химическая технология*. 2006. Т. 49. Вып. 4. С. 20–24.

11. Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е. Комплексные коагулянты очистки сточных вод гальванического производства // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2019. Т. 27, № 4. С. 43–49.