

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ РЕАГЕНТНОЙ ОЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Н. В. Левчук

*К. т. н., доцент, доцент кафедры инженерной экологии и химии
Брестского государственного технического университета, Брест, Беларусь, e-mail: 961896@bstu.by*

Реферат

Объектом исследования является сточная вода, образующаяся в процессе соления рыбы, содержащая взвешенные вещества, фосфаты, хлориды, органические загрязнения и др., а также сточная вода, образующаяся после промывки используемого на производстве оборудования и технологических емкостей. Сточная вода, в соответствии с установленными требованиями, подвергается обработке химическими реагентами, где в качестве коагулянта используется коагулянт серии KEMIRAPAX 20 (раствор полиоксихлорида алюминия на основе Al^{3+}).

Цель работы: для более экономичного использования полиоксихлорида алюминия на основе стехиометрических расчетов уравнений реакции подобрать оптимальную дозу коагулянта, необходимую для интенсификации процессов хлопьеобразования, с учетом pH сточной воды, определить расход щелочи и условия ее дозирования в обрабатываемую воду.

Ключевые слова: сточная вода, процесс хлопьеобразования, расход щелочи, химические реагенты.

SOME ISSUES OF REAGENT TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTEWATER FROM FOOD INDUSTRY

N. V. Levchuk

Abstract

The object of the study is wastewater generated during the salting of fish, containing suspended solids, phosphates, chlorides, organic contaminants, etc., as well as wastewater generated after washing the equipment used in the production and process tanks. Waste water, in accordance with the established requirements, is treated with chemical reagents, where the coagulant of the KEMIRA PAX 20 series (a solution of aluminum polyoxchloride based on Al^{3+}) is used as a coagulant.

The purpose of the work: for more economical use of aluminum polyoxchloride, based on stoichiometric calculations of reaction equations, select the optimal dose of coagulant necessary to intensify the processes of flocculation, taking into account the pH of the waste water, determine the alkali consumption and the conditions for its dosing into the treated water.

Keywords: waste water, flocculation process, alkali consumption, chemical reagents.

Введение

Реагентная очистка сточных вод на промышленных предприятиях в настоящее время относится к одному из наиболее эффективных методов удаления загрязняющих веществ различной степени дисперсности, а также к эффективному способу обработки осадков сточных вод, но является одним из самых дорогостоящих методов очистки воды. К реагентной очистке относится процесс коагуляции, представляющий собой химическую стадию растворения и гидролиза реагента, а также, сложный процесс физико-химического взаимодействия примесей и продуктов гидролиза реагента.

Коагулянтами, как правило, являются соли железа и алюминия, образованные сильными кислотами. В настоящее время алюминий-содержащие коагулянты различного состава, такого как $Al(OH)_3Cl_b$, $Al_2(OH)_aCl_{(6-a)}$, в зависимости от способа и технологии производства, получили широкое распространение в нашей стране, России и Европе. Выбор коагулянта производится с учетом химического состава коагулянта, а также свойств и качества обрабатываемой воды. Одним из важных факторов, влияющих на процесс коагуляции, является водородный показатель (pH сточной воды и pH раствора коагулянта), так как значение pH сточных вод, допустимых к отведению в сеть бытовой канализации, находится в пределах от 6,5 до 8,5. Следует учитывать то, что при выборе коагулянта недостаточно руководствоваться сведениями о производителе, данными сертификатов качества о представленной продукции и ее стоимости.

Как отметили выше, при выборе неорганического коагулянта важно учитывать pH обрабатываемой воды, так как кислые коагулянты представляют собой соли сильных кислот и слабых оснований и при диссоциации выделяют в воду ион H^+ (к ним относятся $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, полиоксихлорид алюминия, а щелочные, являющиеся солями сильных оснований и слабых кислот, выделяют гидроксильный ион OH^-).

Коагулянты, содержащие железо, образуют гидроксид железа $Fe(OH)_3$, практически не растворимый в интервале pH от 4 до 14, а алюминиевые (алюминий – амфолит) – гидроксид алюминия

$Al(OH)_3$, растворим при низких (ниже 3–4) и высоких (более 8–9) значениях pH. В первом случае в кислой среде в воде появляются катионы Al^{3+} , во втором, в щелочной – анионы AlO_2^- [1]. В наших исследованиях использование более дешевых железосодержащих аналогов невозможно по санитарно-гигиеническим соображениям, из-за высокого содержания железа в сточной воде, что было исследовано в производственной лаборатории ООО «Санта Бремор».

Важным фактором в процессе формирования зародышей коллоидных частиц являются процессы гидролиза солей коагулянтов, в частности, катионы основных солей алюминия $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_2^+$ присоединяют гидроксильные анионы и могут переходить в гидроксид $Al(OH)_3$, вызывая коагуляцию отрицательно заряженных коллоидов загрязнений.

В соответствии с литературными источниками в кислой среде, где имеется избыток H^+ , диссоциация солей алюминия идет плохо, а строение мицеллы гидроксида алюминия может быть следующим: $\{[mAl(OH)_3 \cdot 2n Al(OH)_2^+ (2n - x) SO_4^{2-} \cdot xNa^+]\}$. Коллоидные частицы гидроксида и основных солей алюминия в нейтральной и слабокислой среде вследствие сорбции катионов водорода и алюминия имеют положительные заряды. Поэтому процесс коагуляции этих коллоидов улучшается при увеличении концентрации в воде поливалентных анионов, в частности SO_4^{2-} , которые для положительно заряженных коллоидов являются противоионами. На производстве для соления морепродуктов используется пищевая соль $NaCl$, содержание хлоридов в сточной воде высокое – 3600 мг/дм³. Повышение концентрации в воде одновалентных анионов, например Cl^- , в меньшей степени стимулирует коагуляцию [2]. Следовательно, в сточной воде с показателями pH ~ от 6 до 7, имеющей в своем составе высокое содержание хлоридов, процесс коагуляции замедляется.

Гидроксильный ион OH^- затрудняет диссоциацию солей при высоких значениях pH, и в щелочной среде мицелла золя гидроксида алюминия может иметь вид: $\{[mAl(OH)_3 \cdot nAlO_2^- (n - x) Na^+ \cdot xNa^+]\}$. При высоких значениях pH коллоидные частицы гидроксида алюминия имеют отрицательные заряды за счет сорбции алюминатных ионов

AlO_2^- ; в этом случае коагуляция стимулируется катионами. При значениях pH > 8,5–9 образуются растворимые алюминаты. Следовательно, можно предположить, что если некоторая часть нейтрально заряженных частиц, стабилизированных в щелочной среде, приобретает отрицательный заряд, то в присутствии катионов металлов эти частицы теряют агрегативную устойчивость.

В нашей работе исследование коагулирующей способности реагента проводилось с использованием полиоксихлорида алюминия (коагулянт серии KEMIRAPAX 20). Полиоксихлорид алюминия, используемый на производстве, является дорогостоящим реагентом, поставляемым из Польши в виде 20 % или 40% раствора соли $(Al(OH)_aCl_b, Al_2(OH)_aCl_{(6-a)})$. На производстве совместно с коагулянтом используется полимерный флокулянт Superfloc A150 и едкий натр для подщелачивания кислого стока, поскольку нормативное значение pH сточной воды предприятия достигается введением 50 % раствора щелочи NaOH.

Нашей задачей являлось изучение коагулирующих свойств полиоксихлорида алюминия и влияние характера среды на процессы коагуляции в сточной воде предприятия без использования флокулянта при более высоких значениях pH = 8–9,5, чем при нейтрализации кислого стока, производственных сточных вод от 5,5 до 6,5–7.

В работе были проведены расчеты по уравнениям химических реакций взаимодействия основных солей, образованных гидроксидом алюминия и щелочи, которые позволили установить их оптимальное соотношение. Проведена серия экспериментов по применению результатов стехиометрических расчетов уравнений реакций (формула 1, 2) [3].

Результаты исследований

Учитывая вышеизложенный материал, можно сделать вывод о том, что при введении коагулянта в обрабатываемую воду необходимо учитывать диапазон значений pH, способствующих максимальному процессу коагуляции и образованию осадка. Определить, при каком значении pH процесс хлопьеобразования, при введении полиоксихлорида алюминия, проходит наиболее интенсивно, а также то, что при выборе коагулянта необходимо учитывать качественный состав производственной сточной воды, в частности, присутствие поливалентных и одновалентных катионов и анионов и температуру обрабатываемой воды.

С целью изучения коагулирующей способности коагулянта полиоксихлорида алюминия в нашей работе использовалась сточная производственная вода предприятия пищевой промышленности ООО «Санта Бремор». Исследовались два вида стока: тузлук – отработанный концентрированный солевой раствор, используемый для соления рыбы, и сточная вода, поступающая на вторую ступень очистки во флотатор из смесителей расхода, представляющая собой смесь промывной воды, образующейся после мойки производственного оборудования и воды из тузлучных емкостей.

Коагулянт серии KEMIRAPAX 20, используемый на предприятии, представляет собой ~ 20 % раствор полиоксихлорида алюминия, общая химическая формула которого $Al(OH)_aCl_b + H_2O$, где $a + b = 3$. Плотность раствора полиоксихлорида алюминия – 1,270 г/см³, содержание Al^{3+} – ~ 5,9 %; Al_2O_3 – ~ 11,1 %.

Изучив теоретический материал, можно сделать следующие предположения:

- поскольку обрабатываемая сточная вода имеет значение pH от 4,9–6,5 и избыток одновалентных ионов Cl^- в меньшей степени способствует дестабилизации коллоидных частиц их осаждению, т. е. следует увеличить показатель pH;
- коагулянт, подвергаясь гидролизу в слабощелочной среде, может образовывать ионы $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$, а также $Al(OH)_3$, которые являются основой формирования коллоидных частиц, золи которых имеют положительный заряд и при агрегации коагулируют, а затем выпадают в осадок. В таком водном растворе мицелла золя может иметь вид: $\{[mAl(OH)_3]nAl(OH)_2^+(2n-x)SO_4^{2-}\}^{x+}xSO_4^{2-}$;
- коагулянт, образуя положительно заряженные золи, в присутствии отрицательно заряженных зольей, находящихся в сточной воде, дестабилизирует устойчивые коллоидные частицы, участвуя в процессе взаимной коагуляции.

Так как сточная вода имеет значение pH, приблизительно равное 5, что не соответствует санитарно-гигиеническим нормативам, для сброса сточных вод в сеть бытовой канализации значение pH

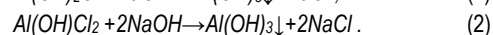
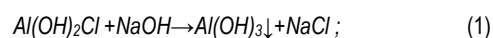
корректируют 50-м % раствором щелочи. Расход щелочи составляет ~ 7,5 л/ч, и на производстве процесс коагуляции и образования флотошлама осуществляется, преимущественно, введением флокулянта Superfloc A150.

Таким образом, интенсифицируя процесс коагуляции добавлением щелочи, можно снизить количество вводимого в обрабатываемую воду дорогостоящего флокулянта, который дозируется во флотатор в количестве 600 л/ч, причем 0,1 % раствор флокулянта готовится заранее, т. к. раствор полимерного материала имеет сроки хранения и должен предварительно созреть (процесс набухания полимера).

При исследовании процессов коагуляции нами было установлено, что повышение pH обрабатываемой воды приводит к интенсификации процесса коагуляции, образованию более крупных хлопьев и ускорению процессов седиментации образующегося осадка.

Как известно, при диссоциации основных солей алюминия образуются гидроксо- и дигидроксо- катионы алюминия, способные присоединять гидроксильную группу OH⁻, образуя первоначально зародыши мицелл золя гидроксида алюминия.

Процесс образования гидроксида алюминия, при полном гидролизе может происходить при реакции взаимодействия со щелочью по уравнениям 1, 2:



Однако необходимо учесть то, что при избытке щелочи образуются растворимые комплексные соли, такие как $Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$.

Проведя расчеты по уравнениям реакции, можно определить количество щелочи, необходимой для образования гидроксида алюминия, и на основании расчетов определить дозу щелочи, необходимую для интенсификации процесса коагуляции.

На производстве произведен подбор дозы коагулянта и pH сточных вод для получения достаточной степени осветления сточных вод: доза коагулянта: 0,3–0,4 л/м³, доза NaOH 50 %: 0,2–0,3 л/м³ (в зависимости от типа и дозы коагулянта), доза Superfloc A150: 5–7 г/м³, оптимальный pH: 6,5–6,7. При часовом расходе сточной воды, равным 60000 л/ч, расходуется 15 л/ч коагулянта и, примерно, 7,5 л/ч щелочи, так как раствор щелочи дозируется автоматически и количество NaOH зависит от значений pH производственного стока.

По нашим расчетам, количество щелочи, соответствующее количеству коагулянта, по уравнению 1 составляет 6,75 л/ч, по уравнению 2 доза щелочи соответствующая дозе коагулянта, составляет 11,25 л/ч.

Таким образом, в зависимости от содержания солей алюминия в составе полиоксихлорида алюминия количество щелочи, приходящее на количество коагулянта, должно соответствовать расчетным параметрам. Это способствует более рациональному подходу к дозированию реагентов, их экономии и снижению стоимости процесса очистки в целом.

Однако при дозировании коагулянта не учитываются оптимальные условия процессов хлопьеобразования, т. е. диапазон pH стока и способы введения коагулянта в обрабатываемую сточную воду, в частности в тузлук и промывную воду производства.

Поскольку на производстве дозирование щелочи производится только с учетом корректировки pH, необходимо экспериментально определять количество NaOH, дозируемой в обрабатываемую воду. Так как на производстве в среднем дозируется 7,5 л/ч щелочи на 15 л/ч полиоксихлорида алюминия, то при большем содержании дигидроксохлорида алюминия эта доза может быть избыточной, что приводит к образованию растворимых комплексных соединений алюминия. С другой стороны, при большем содержании гидроксохлоридов алюминия – 7,5 л/ч, расход щелочи является недостаточным для интенсификации процесса коагуляции из-за избытка хлоридов, как было описано в теоретической части.

В работе были поставлены серии экспериментов по влиянию pH среды на процессы коагуляции в сточной воде предприятия. Предварительно исследовали влияние увеличения дозы коагулянта на процесс хлопьеобразования. Дозу увеличивали соответственно в 2, 4, 6 раз. Увеличение дозы коагулянта практически не оказывает влияния на процесс хлопьеобразования, так как сам коагулянт имеет значение pH = 1, что способствует образованию растворимых соединений алюминия.

Проведена серия экспериментов по сравнению процессов коагуляции и седиментации сточной воды из смесителя и емкости для

сбора тузлука. Предварительно в исследуемой воде определяли значение pH и подщелачивали до pH = 7 и 9,5. При pH = 9,5 процессы хлопьеобразования и седиментации идут интенсивнее (Рисунок 1, 2).



Рисунок 1 – Сточная вода: pH – 5,8 и pH – 9,5 (начало коагуляции через 5 мин.)



Рисунок 2 – Сточная вода: pH – 5,8 и pH – 9,5 (коагуляции через 15 мин.)

В тузлуке процесс хлопьеобразования идет быстрее, хлопья более крупные (Рисунок 3, 4). На предприятии тузлук, по мере накопления емкостей, дозируется в смеситель без добавления реагентов, после удаления на сите грубодисперсных примесей.

Проведена серия экспериментов по изучению влияния температуры на процесс хлопьеобразования и седиментации. Понижение температуры снижает скорость процессов хлопьеобразования в исследуемой воде, хлопья мелкие седиментируют медленно, даже при увеличении pH до 7 и выше. Проведена серия экспериментов по влиянию pH на исследуемую воду в интервале комнатных температур. Исследуемую воду подкисляли раствором HCl 0,1 н., до pH = 4,5 и подщелачивали до pH = 7 и 8,5. Процесс хлопьеобразования интенсивно протекает в щелочной среде. Необходимо отметить, что этот процесс идет без добавления флокулянта.

С целью сравнения процессов коагуляции мы провели серию экспериментов с добавлением в исследуемую сточную воду без корректировки pH незначительного количества активированного угля. Процесс хлопьеобразования начинается сразу после добавления реагента, без использования щелочи. Что позволяет сделать вывод о проведении экспериментов по возможности подбора и внедрения в процесс очистки химический реагентов с учетом их стоимости, количества и условий дозирования на производствах, где производится химическая очистка.

Химические процессы, происходящие при обработке воды коагулянтами, перевода коллоиды из растворенного в труднорастворимое состояние, позволяют на следующих этапах очистки удалить их более простыми физико-механическими способами, например в центрифуге.



Рисунок 3 – Тузлук: pH – 5,2 и pH – 9,5 (начало коагуляции)



Рисунок 4 – Тузлук: pH – 5,2 и pH – 9,5 (через 15 мин.)

Заключение

1. Физико-химический процесс обработки сточной воды основывается на введении реагентов коагулянта КЕМИРАПАХ 20 (25 % раствор полиоксихлорида алюминия) и флокулянта Superfloc A150 (0,1% раствор твердого полимера).

2. Введение реагента производится в трубный блок флотатора: в первый смеситель одновременно подается 50-й % раствор коагулянта и раствор щелочи; во второй статический смеситель – раствор флокулянта, расходы которых соответственно равны: 15 л/ч; 7,5 л/ч и 600 л/ч.
3. На основании литературных источников установлено, что процесс введения реагентов оказывает влияние на процессы коагуляции и флокуляции, а сам процесс коагуляции зависит от условий процесса очистки, в частности, от температуры и pH среды.
4. В работе было установлено, что процесс коагуляции с использованием полиоксихлорида алюминия интенсивнее протекает в щелочной среде, при pH от 8 до 8,5. При увеличении pH свыше 8,5 начинается процесс растворения гидроксида алюминия, образующегося при взаимодействии NaOH и Al(OH)₃Cl₂, что препятствует процессу коагуляции, поскольку нерастворимый гидроксид алюминия переходит в растворимые комплексные соединения.
5. По уравнениям реакции взаимодействия основных солей алюминия с NaOH можно рассчитать оптимальную дозу щелочи, необходимую для образования Al(OH)₃ в производственных условиях, способствующую интенсификации процесса коагуляции.
6. Учитывая рассмотренные выше пункты, можно рекомендовать предприятиям, использующим эти же реагенты, более рациональные способы введения реагентов, улучшающих качество очистки воды в целом и интенсифицирующим процесс коагуляции в частности. Поскольку последовательность введения реагентов в обрабатываемую воду и способы введения реагентов являются важным фактором в процессе обработки воды, следует рассмотреть возможность дозирования коагулянта и щелочи одновременно, в соотношениях, рассчитываемых на основании уравнений реакций.
7. Подбор и рациональное введение реагентов позволяет снизить их объемы и себестоимость процессов очистки воды.

Список цитированных источников

1. Воловник, Г. И. Водоотведение промышленных предприятий : учеб. пособие / Г. И. Воловник, Л. Д. Терехов, Е. Л. Терехова. – Хабаровск : Изд-во ДВГУПС, 2008. – 411 с.
2. Реагентная обработка поверхностных природных вод алюмосодержащими коагулянтами: моногр. / Б. М. Гришин [и др.]. – Пенза : ПГУАС, 2016. – 140 с.
3. Добрунов, А. Е. Исследование коагулирующих свойств полиоксихлорида алюминия / А. Е. Добрунов ; науч. рук. Н. В. Левчук // Сборник конкурсных научных работ студентов и магистрантов : в 2 частях / Министерство образования Республики Беларусь, Брестский государственный технический университет ; редкол.: Н. Н. Шалобита [и др.]. – Брест : БрГТУ, 2021. – Часть 1. – С. 18–21.
4. Организация строительного производства = Арганізацыя будаўнічай вытворчасці : ТКР 45-1.03-161-2009 (02250). – Введ. 01.05.2010. – Минск : Минстройархитектуры, 2014. – 52 с.
5. Дикман, Л. Г. Организация строительного производства: учебник для строительных вузов / Л. Г. Дикман. – изд. 6-е перераб. и доп. – М. : АСВ, 2012. – 588 с.

References

1. Volovnik, G. I. Vodootvedenie promyshlennykh predpriyatij : ucheb. posobie / G. I. Volovnik, L. D. Terekhov, E. L. Terekhova. – Habarovsk : Izd-vo DVGUPS, 2008. – 411 s.
2. Reagentnaya obrabotka poverhnostnykh prirodnykh vod alyumosoderzhashchimi koagulyantami: monogr. / B. M. Grishin [i dr.]. – Penza : PGUAS, 2016. – 140 s.
3. Dobrunov, A. E. Issledovanie koaguliruyushchih svojstv polioksihlorida alyuminiya / A. E. Dobrunov ; nauch. ruk. N. V. Levchuk // Sbornik konkursnykh nauchnykh rabot studentov i magistrantov : v 2 chastyah / Ministerstvo obrazovaniya Respubliki Belarus', Brestskij gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet ; redkol.: N. N. Shalobyta [i dr.]. – Brest : BrGTU, 2021. – Chast' 1. – S. 18–21.
4. Organizaciya stroitel'nogo proizvodstva = Arhanizacyya budaynichaj vytvorchasci : TKP 45-1.03-161-2009 (02250). – Vved. 01.05.2010. – Minsk : Minstrojarkhitektury, 2014. – 52 s.
5. Dikman, L. G. Organizaciya stroitel'nogo proizvodstva: uchebnik dlya stroitel'nykh vuzov / L. G. Dikman. – izd. 6-e pererab. i dop. – M. : ASV, 2012. – 588 s.

Материал поступил в редакцию 09.06.2022