

УДК 628.3

КОАГУЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ

Морозенко М.И., Никулина С.Н., Черняев С.И.

*Калужский филиал ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет
им. Н.Э. Баумана», Калуга, e-mail: fn2kf@bk.ru*

В данной работе исследуется реагентный способ удаления фосфат-ионов из сточной воды очистных сооружений металлургического предприятия с последующей доочисткой в биологической зоне. Исследована коагуляционная очистка сточных вод металлургического производства с использованием растворов полиоксихлорида алюминия («Аква Аурат-30»), оксихлорида алюминия, сульфата железа III (FERIX), гидроксида кальция. Для практического применения в технологии очистки хозяйственно-бытовой сточной воды определены расходы используемых реагентов. Выявлен диапазон изменения концентрации фосфат-ионов при использовании исследуемых реагентов. Для исследований использовали сточную воду металлургического предприятия, прошедшую стадию биологической очистки (после вторичного отстойника). Объем индивидуальных проб для экспериментов составлял 400 миллилитров. В ходе работы произведена сравнительная характеристика коагулянтов, использованных для очистки сточных вод, исследовано влияние коагулянтов и их концентрации на глубину очистки от фосфора.

Ключевые слова: сточные воды, очистные сооружения, коагулянт

COAGULATIVE TREATMENT OF THE WASTE WATERS OF METALLURGICAL FACTORY

Morozenko M.I., Nikulina S.N., Chernyaev S.I.

*Kaluga Branch of «Moscow State Technical University named after N.Ye. Bauman», Kaluga,
e-mail: fn2kf@bk.ru*

In this research the reagent method of phosphate-ions removal out of waste waters of treatment facilities is researched. Coagulative treatment of sewage is researched with use of polyoxochloride of aluminum («Aurate-30 Aqua»), oxychloride of aluminum, sulfate of iron III (FERIX), calcium hydroxide. For practical application of sewage water treatment the quantity of used reagents is calculated. The range of concentration of phosphate-ions after application of reagents is revealed. In this research waste water of iron and steel plant after biological treatment was used. The amount of individual samples was 400 milliliters. In the course of research the comparative analysis of the coagulants, applied for waste waters treatment, was carried out. The relation of coagulants and their concentration on the purification of waste water from phosphorus was analyzed.

Keywords: waste water, treatment facilities, coagulant

Качественное состояние многих природных водоемов в настоящее время оценивается специалистами, как неблагоприятное, ввиду их высокой подверженности антропогенному влиянию, приводящему к дальнейшему снижению их ассимилирующей способности. Основными источниками загрязнения водных объектов, которые ухудшают качество вод и нарушают нормальные условия жизнедеятельности гидробионтов, являются сбросы промышленных сточных вод. В настоящее время многие водоемы мира из-за загрязнения утратили свое значение как источники рыбохозяйственного и санитарно-бытового водопользования. В течение длительного исторического периода, при проектировании и строительстве населенных пунктов, промышленных предприятий и объектов инфраструктуры, их возможное негативное влияние на состояние окружающей природной среды, в целом, а также ухудшение качества вод в естественных и гидравлически взаимо-

связанных между собой водоемах, практически не исследовались и не учитывались. Проблема очистки промышленных стоков, а также водоподготовки для технических и хозяйственно-питьевых нужд с каждым годом приобретает все более актуальное значение [2, 3, 7].

Промышленные сточные воды загрязнены в основном отходами и выбросами производства. Количественный и качественный состав их разнообразен и зависит от отрасли промышленности и происходящих технологических процессов. Требования к качеству сточных вод также различны и зависят от того, что произойдет с ними впоследствии, будут ли они использованы повторно, предназначаются ли они для сброса в городские очистные сооружения или поверхностные водоемы [1, 6]. Промышленные предприятия металлургической отрасли относятся к числу производств, оказывающих негативное воздействие на состояние водных бассейнов. Несмотря на принимаемые го-

сударством и специалистами меры правового, организационного, технико-технологического, санитарного и экономического воздействия, которые позволяют снижать объемы промышленных сбросов, а также содержащихся в них загрязняющих веществ, полностью исключить их попадание в окружающую природную среду пока не удастся. Именно поэтому качественное состояние многих природных водоемов в настоящее время оценивается специалистами как неблагоприятное ввиду их высокой подверженности антропогенному влиянию, приводящему к дальнейшему снижению их ассимилирующей способности [5].

Черная металлургия – один из крупнейших потребителей воды. Суточный оборот воды на отдельных предприятиях достигает 3 млн м³ и более. Из этого количества около 48% приходится на охлаждение оборудования, 26% – на очистку газов, 12% – обработку и отделку металла, 11% – гидравлическую транспортировку и 3% – на прочие нужды. Безвозвратные потери, связанные с испарением и каплеуносом в системах оборотного водоснабжения, с приготовлением химически очищенной воды, с потерями в технологических процессах, составляют 6–8%. Остальная вода в виде стоков возвращается в водоемы. Около 60–70% сточных вод относятся к «условно чистым» стокам, т.е. имеющим только повышенную температуру. Остальные сточные воды (30–40%) загрязнены различными примесями и вредными соединениями. При сбросе загрязненных сточных вод металлургических заводов в водоеме повышается количество взвешенных частиц, значительная часть которых осаждается вблизи места спуска, повышается температура воды, ухудшается кислородный режим, образуется маслянистая пленка на поверхности воды. Если в поступающих стоках содержатся кислоты, то повышается и кислотность воды, нарушается ход биологических процессов. Все это может привести к гибели водных организмов и нарушению естественных процессов самоочищения водоемов [10].

Река Истья берет начало в Московской области. Ее общая протяженность составляет 56 км и впадает в реку Нару в районе д. Сухоносорова на восточной границе Калужской области. Ширина русла реки в районе г. Балабаново составляет около 7–8 м, средняя глубина колеблется в пределах 0,8–1,0 м. Скорость течения составляет около 0,3 м/с. Ширина долины реки варьирует в пределах 1–2 км. Глубина вреза речной долины составляет более 20 метров. Берега реки крутые, местами обрывистые. Ширина поймы в районе городской черты незначительная. Питание

реки происходит за счет атмосферных осадков и разгрузки подземных вод.

Несмотря на проводимые защитные и охранные мероприятия, в настоящее время экологический статус реки неуклонно снижается. Уровень загрязнения реки Истья в Боровском районе соответствует третьему классу (умеренно загрязненные). Самым значимым источником загрязнения является деятельность человека, в частности сточные воды, поступающие от предприятий. Большая часть русла реки расположена в промышленной части города, поэтому загрязнение водного объекта носит систематический характер. Выпуск производственно-бытовых сточных вод осуществляется в ручей без названия – приток р. Истья после очистных сооружений биологической очистки и обеззараживания. Водоохранная зона ручья – 50 м; береговая защитная полоса – 50 м; береговая полоса – 20 м. Расстояние от места сброса до береговой линии – 13 м. Выпуск сточных вод в водный объект оголовком не оборудован, от места выпуска до ручья берег укреплен каменной наброской. Диаметр канализационного коллектора на выпуске – 100 мм.

В настоящее время увеличение структуры очистных сооружений предприятия ООО «НЛМК–Калуга» планируется за счет присоединения абонентов с. Ворсино, расположенного на севере Боровского района Калужской области, вблизи её границы с г. Москвой. Проектная производительность очистных сооружений составит 600 м³/сут.

Химическая лаборатория предприятия ООО «НЛМК–Калуга» ежемесячно проводит контроль содержания загрязнителей в сточных водах. Очистка от фосфора происходит неудовлетворительно, так как среднее значение фосфора (фосфатов) составляет 1,0 мг/л вместо требуемого значения 0,2 мг/л [5].

Зона биологической очистки является уязвимой в технологическом процессе, при этом самым распространенным биогенным загрязнителем является фосфор. В настоящее время известны два способа, позволяющие произвести удаление фосфора из сточной воды: биологический и химический. Биологический метод более предпочтителен, однако осуществляемая им дефосфатизация позволяет снизить концентрацию фосфора лишь до величины 1 мг/л, а уровень ПДК составляет 0,2 мг/л. Такое превышение концентраций можно объяснить локацией предприятий металлургической отрасли. Превышение в сточных водах загрязнений биогенного происхождения во многом, возможно, связано с недостаточно очищенными коммунальными стоками села Ворсино.

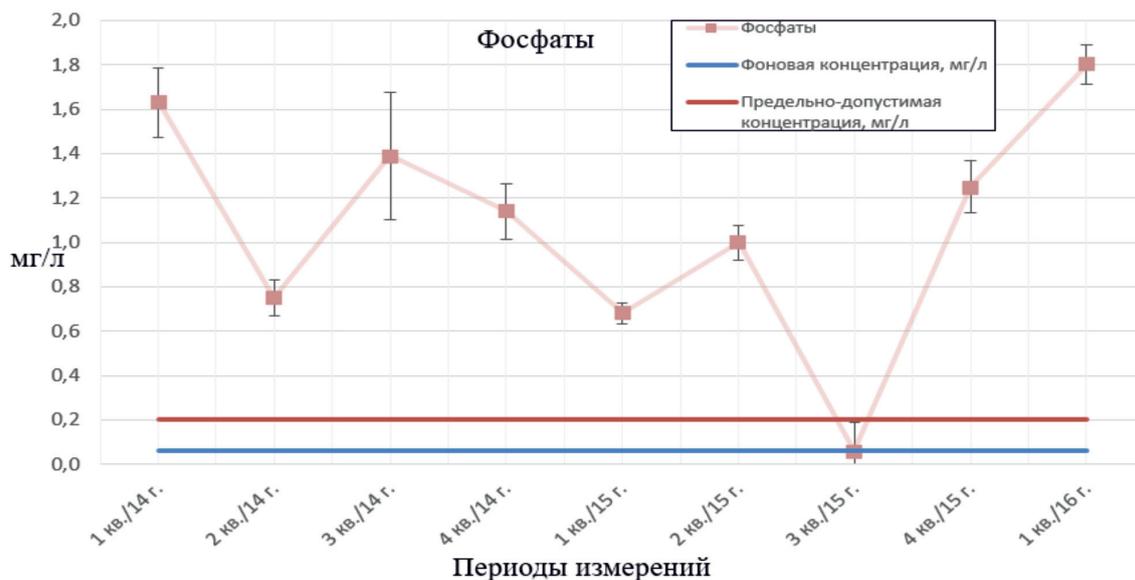


Рис. 1. Изменение концентрации фосфат-ионов

Таблица 1

Характеристика коагулянтов

Наименование коагулянта	Нормативно-технический документ	Наименование показателя	Количественный показатель
«Аква АураТ-30»	ТУ 2163-069-00205067-2007	Массовая доля оксида алюминия (Al_2O_3), %	30 + 3,0
		Массовая доля хлора (Cl), %	35,0 + 5,0
		Массовая доля железа (Fe), % не более	0,03
		Массовая доля свинца (Pb), % не более	0,003
		Массовая доля кадмия (Cd), % не более	0,001
Оксихлорид алюминия водный раствор $Al_2(OH)_5Cl$	ТУ 216350-002-39928758-02	Основность	5/6
		Массовая доля алюминия, %	(10 ± 1)
		Массовая доля $Al_2O_{3,2\%}$	(17,0 – 20,8)
		Массовая доля хлоридов, %	(6,2 ± 0,5)
Сульфат железа III (FERIX)	В 406:97 AWWA	Массовая доля железа (Fe^{3+}), %	19,5 + 1,0
		Массовая доля железа (Fe^{2+}), %	1,0
		Массовая доля сульфатов (SO_4^{2-}), %	54,0 + 2,0

Химический метод удаления фосфора основан на применении реагентов (коагулянтов), способных образовывать нерастворимые соли фосфорной кислоты. При этом эффективность различных реагентов вариативна и в действительных условиях может отличаться от заявленной [1, 4].

Показатели изменения концентрации фосфат-ионов в стоках, представленные на рис. 1, свидетельствуют о превышении ими фоновых значений и ПДК. Изменение содержания загрязнителя происходит в осциллирующем режиме и лишь в 3-м квар-

тале 2015 г. достигло значения ПДК, что, с наибольшей вероятностью, обусловлено нерациональным использованием подобранного коагулянта – периодически (при снижении количества «легкой» органики в поступающих на биологическую очистку сточных водах, снижении эффективности денитрификации и др. неблагоприятных условиях) эффективность биологической дефосфотации снижается.

В данной работе исследуется реагентный способ удаления фосфат-ионов из сточных вод очистных сооружений ООО

«НЛМК-Калуга» с последующей доочисткой в биологической зоне. В качестве реагентов использовали следующие коагулянты: полиоксихлорид алюминия («Аква Аурат-30»); оксихлорид алюминия водный раствор $Al_2(OH)_5Cl$; сульфат железа III (FERIX); гидроксид кальция. Состав коагулянтов представлен в табл. 1.

В связи с отсутствием доступности современного коагулянта гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК) $4CaO \times Al_2O_3 \times mCO_2 \times 11H_2O$, было проведено осаждение гидроксидом кальция для наглядности возможного применения подобного коагулянта.

Растворы для проведения лабораторного исследования были приготовлены путем растворения порошкообразных коагулянтов в дистиллированной воде до рабочих концентраций (0,1% по массе). Для исследований использовали сточную воду предприятия ООО «НЛМК-Калуга», прошедшую стадию биологической очистки (после вторичного отстойника). Объем единичных проб для экспериментов составлял 400 мл.

Для определения оптимальной дозы коагулянта были выполнены следующие

мероприятия: измерена температура, водородный показатель, исходная концентрация фосфатов; в стеклянные цилиндры емкостью 500 мл было залито по 400 мл неочищенной воды; в каждый цилиндр добавляли растворы различных коагулянтов; производили интенсивное перемешивание в течение 2 мин (стадия гидролиза); затем прекращали перемешивание, при этом стадия образования и роста хлопьев составляла 5–15 минут, стадия осаждения – 20 минут; оценивали скорость образования и осаждения хлопьев (через 20 минут), а также определяли плотность образовавшегося осадка (через 1,6 часа). Длительность отстаивания определена, исходя из расчетного времени отстаивания на биологических очистных сооружениях ООО «НЛМК-Калуга» с учетом увеличения производительности и в соответствии с формулой [9]:

$$t = W/q,$$

где W – объем зоны отстаивания, m^3 ; q – расход сточных вод, $m^3/ч$. Таким образом длительность отстаивания составила

$$t = 52/32,08 = 1,6 \text{ ч.}$$

Таблица 2

Общие результаты измерений концентрации фосфат-ионов в образцах сточной воды

№ п/п	Коагулянт	Концентрация фосфат-ионов при различном стехиометрическом соотношении коагулянта				
		2,4	3,4	5,0	10,0	15,0
1	«Аква-Аурат 30»	0,67 ± 0,07	0,47 ± 0,06	0,3 ± 0,033	0,16 ± 0,02	0,09 ± 0,01
2	$Al_2(OH)_5Cl$	0,71 ± 0,08	0,53 ± 0,06	0,38 ± 0,04	0,24 ± 0,03	–
3	$Ca(OH)_2$	1,07 ± 0,12	0,95 ± 0,10	0,59 ± 0,07	0,41 ± 0,06	–
4	FERIX	–	–	0,42 ± 0,04	–	–

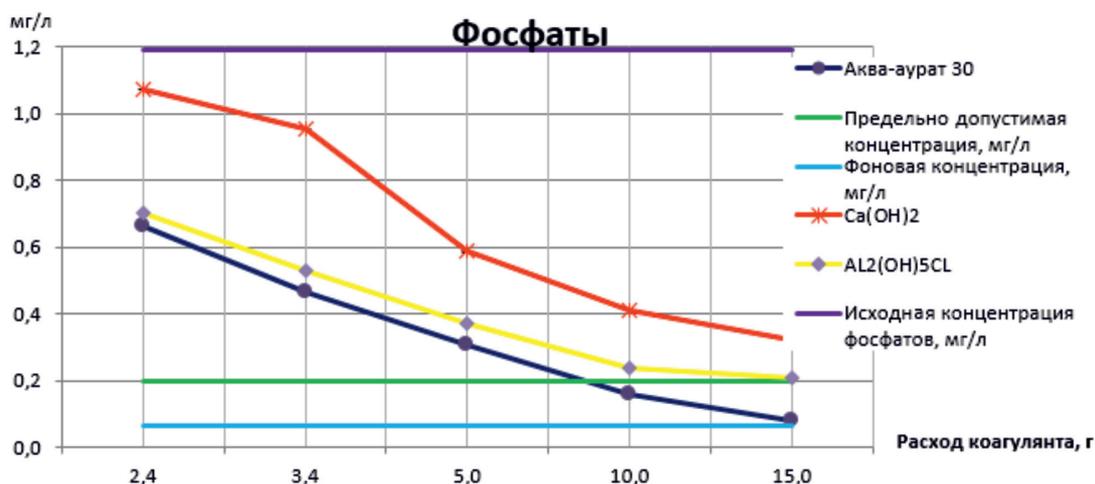


Рис. 2. Изменение концентрации фосфат-ионов при использовании коагулянтов

Эксперимент по исследованию образцов воды, проведенный в лабораторных условиях с применением типовых приборов, позволил с требуемой точностью определить воздействие коагулянтов (и их концентраций) на глубину очистки от фосфора.

Аналитическое определение фосфатов в пробах проводили в аккредитованной лаборатории ФГБУ «ЦЛАТИ по ЦФО» филиал «ЦЛАТИ по Калужской области». Использовали методику ПНД Ф 14.1:2:4.112-97 для выполнения измерений фосфат-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом восстановлением аскорбиновой кислотой. Измерения выполнялись на фотоколориметре КФК-2МП. Расчет концентрации фосфата проводился с использованием градуировочного графика (по стандартным растворам). Исходная концентрация фосфат-ионов в воде по результатам анализов составила 1,19 мг/л. Исследования проводились с четырьмя коагулянтами, наиболее часто применяемыми в настоящее время в России, причем два из них на основе алюминия, один на основе железа, а также, в качестве контрольной модели использовался гидроксид кальция для вероятной возможности сравнения с гидрокарбоалюминатом кальция. Обработка полученных результатов традиционно осуществлялась посредством табличного процессора MS Excel [5, 8]. Результаты анализов определения остаточной концентрации фосфат-ионов в исследуемых пробах представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Как видно из данных, представленных в таблице, эффективность коагулянта «Аква-Аурат 30» выше других, в том числе и оксихлорида, что напрямую связано с массовой долей алюминия в коагулянте.

Процесс коагуляции и осаждения проходил неодинаково при использовании различных коагулянтов. Для соединений алюминия было характерно образование мелких хлопьев, осаждение происходило с высокой скоростью. Иная картина наблюдалась при добавлении коагулянта на основе железа. С увеличением концентрации коагулянта на основе железа количество образующегося рыхлого осадка также увеличивалось, что давало возможность протеканию соосаждения фосфатов с высокими концентрациями. Результаты эксперимента согласуются с физико-химическими особенностями протекающего осаждения в растворах.

Также в ходе работы было выявлено, что эффективным и экономически более целесообразным в современных условиях рынка химических реагентов будет применение не «Аква-Аурат 30», а его одноосновного

аналога – водного оксихлорида алюминия. Была проведена оценка количества коагулянта, необходимого для очистки суточного объема сточной воды до требуемых нормативов. Суточное количество удаляемого фосфора составляет 0,7 кг. В соответствии со стандартом АТW-DVWK 131E на 1 кг удаляемого фосфора необходимо ввести 1,3 кг алюминия. Таким образом, доза коагулянта в исследуемых условиях (раствора оксихлорида алюминия в пересчете на сухое вещество) составит 10,1 кг/сут. Для коагулянта «Аква Аурат-30» эта величина составит 5,74 кг/сут.

По полученным результатам анализов, для целей практического использования в технологической цепочке очистки хозяйственно-бытовых сточных вод, проведен расчет оптимального расхода коагулянта, необходимый для доведения содержания фосфатов до нормативных. Произведена сравнительная характеристика коагулянтов, использованных для очистки сточных вод. Результаты экспериментальных работ показали высокую эффективность очистки сточных вод при использовании коагулянтов.

В ходе проведенных исследований были получены следующие результаты: выявлен диапазон изменения концентрации фосфат-ионов при использовании в качестве реагентов «Аква Аурат-30», $Al_2(OH)_5Cl$, $Ca(OH)_2$, FERIX. Для практического применения в технологии очистки хозяйственно-бытовой сточной воды определены расходы используемых реагентов; экспериментально подтверждено снижение содержания фосфатов до нормативных показателей при 3,4 кратном избытке реагента. Максимальная глубина осаждения фосфора составила 0,09 мг/л при 15-кратном превышении стехиометрической дозы коагулянта; установлено, что эффективность коагулянтов на основе алюминия выше, чем на основе железа; выявлено, что эффективность применения биологического метода дефосфатизации повышается при раздельном проведении процессов нитрификации и дефосфатизации; определена глубина очистки при использовании выбранного реагента – остаточная концентрация фосфора, в лабораторных условиях составляет 0,53 мг/м³, что удовлетворяет нормативным значениям сброса в канализационные сети.

Список литературы

1. Власенкова Е.В., Морозенко М.И. Исследование коагулянтов для очистки фосфорсодержащих сточных вод // Состояние и охрана окружающей среды в Калуге: Сборник материалов. – Калуга: Издательство ООО Фирма «Экоаналитика», 2016. – С. 55–56.
2. Гудков А.Г. Механическая очистка сточных вод. – Вологда: ВоГТУ, 2013. – 152 с.

3. Доможир В.В., Никулина С.Н., Шахматова Н.А. Качество родниковой воды из источников, расположенных на территории современного промышленно развитого региона России // *Наукоемкие технологии*. – 2016. – № 9. – С. 56–65.

4. Кусачева С.А., Морозенко М.И., Черняев С.И., Жукова Ю.М. Фундаментальные и прикладные аспекты производства биоэлектрической энергии // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 6–3. – С. 479–484.

5. Морозенко М.И., Никулина С.Н., Черняев С.И. Исследование концентраций загрязняющих веществ в сточных водах металлургического предприятия // *Современные наукоемкие технологии*. – 2016. – № 10–2. – С. 271–278.

6. Очистка промышленных сточных вод [Электронный ресурс]. // Портал «Биокомфорт 74»: сайт. – URL: http://www.biokomfort74.ru/service/Системы_очистки_промышленных_сточных_вод/ (дата обращения: 24.09.2016).

7. Постановление Правительства Российской Федерации от 12.06.2003 № 344 «Нормативы платы за сброс загрязняющих веществ в водные объекты» (в ред. постановления Правительства РФ от 01.07.2005 № 410). URL: http://www.6pl.ru/stok/pprf_344.htm (дата обращения 17.04.2016).

8. Семенов М.Г., Черняев С.И. Функции пользователя в Excel 2013: разработка приложений нечеткой логики // *Успехи современного естествознания*. – 2014. – № 3. – С. 114–117.

9. Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э. Очистка сточных вод: Биологические и химические процессы. – М.: Мир, 2014. – 480 с.

10. Чубуков О.А., Кошечкин Д.Н. Воздействие человека на среду обитания / *Материалы X Всероссийского конкурса молодежи образовательных и научных организаций на лучшую работу «Моя законотворческая инициатива»*. – Государственная Дума ФС РФ, НС «ИНТЕГРАЦИЯ». – М., 2015. – С. 443.

References

1. Vlasenkova E.V., Morozenko M.I. Issledovanie koagulyantov dlja ochistki fosforsoderzhashhih stochnyh vod // *Sos-*

tojanie i ohrana okruzhajushhej sredy v Kaluge: Sbornik materialov. Kaluga: Izdatelstvo OOO Firma «Jekoanalitika», 2016. pp. 55–56.

2. Gudkov A.G. *Mehanicheskaja ochistka stochnyh vod*. Vologda: VoGTU, 2013. 152 p.

3. Domozhir V.V., Nikulina S.N., Shahmatova N.A. *Kachestvo rodnikovej vody iz istochnikov, raspolozhennyh na territorii sovremennogo promyshlenno razvitogo regiona Rossii* // *Naukoemkie tehnologii*. 2016. no. 9. pp. 56–65.

4. Kusacheva S.A., Morozenko M.I., Chernjaev S.I., Zhukova Ju.M. *Fundamentalnye i prikladnye aspekty proizvodstva biojelektricheskoy jenerгии* // *Fundamentalnye issledovaniya*. 2015. no. 6–3. pp. 479–484.

5. Morozenko M.I., Nikulina S.N., Chernjaev S.I. *Issledovanie koncentracij zagryaznjajushhih veshhestv v stochnyh vodah metallurgicheskogo predpriyatija* // *Sovremennye naukoemkie tehnologii*. 2016. no. 10–2. pp. 271–278.

6. *Ochistka promyshlennyh stochnyh vod [Elektronnyj resurs]*. // Portal «Biokomfort 74»: sajt. URL: http://www.biokomfort74.ru/service/Sistemy_ochistki_promyshlennyh_stochnyh_vod/ (data obrashhenija: 24.09.2016).

7. *Postanovlenie Pravitelstva Rossijskoj Federacii ot 12.06.2003 no. 344 «Normativy platy za sbros zagryaznjajushhih veshhestv v vodnye obekty»* (v red. postanovlenija Pravitelstva RF ot 01.07.2005 no. 410). URL.: http://www.6pl.ru/stok/pprf_344.htm (data obrashhenija 17.04.2016).

8. Semenenko M.G., Chernjaev S.I. *Funkcii polzovatelja v Excel 2013: razrabotka prilozhenij nechetkoj logiki* // *Uspehi sovremennogo estestvoznaniya*. 2014. no. 3. pp. 114–117.

9. Hencе M., Armojes P., Lja-Kur-Jansen J., Arvan Je. *Ochistka stochnyh vod: Biologicheskije i himicheskije processy*. M.: Mir, 2014. 480 p.

10. Chubukov O.A., Koshechkin D.N. *Vozdejstvie cheloveka na sredu obitanija / Materialy H Vserossijskogo konkursa molodezhi obrazovatelnyh i nauchnyh organizacij na luchshuju rabotu «Moja zakonotvorcheskaja iniciativa»*. Gosudarstvennaja Duma FS RF, NS «INTEGRACIJa». M., 2015. pp. 443.