

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕАГЕНТНОЙ ОБРАБОТКИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

*Е. С. Дремичева**, *А. С. Гаврилов*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Казанский государственный энергетический университет,
г. Казань, Россия, *e-mail: lenysha@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2019 г.

Аннотация – Приведены результаты экспериментальных исследований кинетики осаждения избыточного активного ила, который составляет основную часть осадков сточных вод, в большом объеме образующихся после очистки воды на городских станциях биологической очистки. Образцы активного ила подвергали осаждению в присутствии химических реагентов с целью коагуляции и флокуляции твердых частиц, которые необходимо отделить от водной фазы. Для повышения эффективности разделения использовали в качестве коагулянтов сульфаты железа и алюминия, хлорид магния, а в качестве флокулянтов – крахмал и праестол. Продемонстрировано, что среди коагулянтов, способствующих разрушению гидратной оболочки избыточного активного ила, наилучший результат показал сульфат железа, в то время как применение хлорида магния было неэффективно. Установлена доза сернокислого железа, необходимая для коагуляции осадков. Полученные результаты можно использовать при рассмотрении путей дальнейшей переработки, размещения и утилизации осадков сточных вод.

Ключевые слова: избыточный активный ил, коагулянты, флокулянты, эффективность разделения, доза реагентов.

STUDY OF EFFECTIVENESS OF CHEMICAL TREATMENT OF SEWAGE SLUDGE

*E. S. Dremicheva**, *and A. S. Gavrilov*

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
Kazan State Power Engineering University, Kazan', Russia,
*e-mail: lenysha@mail.ru

Received April 20, 2019

Abstract – The paper presents results of experimental studies on kinetics of deposition of surplus activated sludge, which constitutes the main part of sewage sludge produced in bulk at municipal biological water treatment stations. Samples of activated sludge have been deposited in the presence of chemical reagents aiming at coagulating and flocculating solid particles followed by their separation from the aqueous phase. With a focus on increasing separation efficiency, iron(II) and aluminum sulfates along with magnesium chloride have been applied as coagulants, and starch and praestol – as flocculants. It has been demonstrated that among the coagulants that contribute to the destruction of the hydrated shell of the surplus activated sludge, ferrous sulfate shows the best result, while the use of magnesium chloride is ineffective. The effective dose of ferrous sulfate required for coagulating the sediments has been determined. The data obtained can be used when considering ways for further processing, disposal and utilization of the sewage sludge.

Keywords: surplus activated sludge, coagulants, flocculants, separation efficiency, dose of reagents.

ВВЕДЕНИЕ

Важным элементом устойчивого развития общества является рациональное и эффективное использование природных и энергетических ресурсов, в том числе и промышленных отходов. Переработка отходов не только предотвращает загрязнение окружающей среды, но и экономически целесообразна. Кроме того, в геополитическом отношении Россия связана с Европейским Союзом (ЕС) программой Стратегического Сотрудничества [1]. В соответствии с этой программой, политика ЕС направлена на уменьшение количества отходов и на максимально полную их утилизацию. Безопасный сброс отходов в окружающую среду рассматривается только в качестве крайнего средства. При помощи этой программы ЕС вносит вклад не только в защиту окружающей среды, но и в сохранение первичных природных ресурсов (первичной энергии, первичных материалов).

Известно, что в процессе очистки сточных вод образуется большое количество отходов и осадков. Осадки состоят из твердых частиц органического и минерального происхождения и воды с растворенными в ней веществами.

Проблема обработки осадков, в том числе избыточного активного ила, и их утилизации на протяжении последних десятилетий является весьма актуальной, и пока не найдены универсальные пути решения этой задачи. По-прежнему многотоннажные отходы утилизируются лишь в малой степени, а их основное количество складывается на полигонах. В этой связи крайне актуальны новые технические решения в виде практических технологий по обработке и утилизации различных отходов. Принципиально важное значение имеет решение инженерных проблем, касающихся обезвоживания осадков сточных вод, в том числе и избыточного активного ила [2].

Осадки, выделяемые при биологической очистке сточных вод, по своему химическому составу относятся к ценным органическим отходам. Однако сырые осадки характеризуются высокой влажностью (до 99%) и являются опасными в санитарном и эпидемиологическом отношении, в связи с этим они нуждаются в переработке, на первой стадии которой выполняется их обезвоживание. Процесс удаления влаги из осадков сопровождается затратой определенной энергии, величина которой зависит от формы связи молекул воды с осадком и от свойств самого осадка. Наиболее полная классификация форм связи влаги с твердыми частицами была предложена акад. П.А. Ребиндером [3]. Основываясь на данной классификации, академик С.В. Яковлев полагает, что влага в структуре осадка может находиться:

- в свободной форме (при этом влагу можно практически полностью удалить с помощью механических методов и естественной сушки);
- в форме физико-механической связи (удаление влаги может быть выполнено в аппаратах, принцип действия которых основан на перепаде давления и/или нагревании);
- в форме химической связи (такая влага может быть удалена в процессе сжигания осадка) [4].

Одним из распространенных способов разрушения коллоидной структуры осадка органического происхождения и увеличения его водоотдачи является его кондиционирование перед перекачиванием на иловые площадки. В настоящее время перспективным методом кондиционирования является тепловая обработка, т.е. нагревание осадка до температуры 150–200°C и последующая выдержка в течение 0,5–2 ч. В результате такой обработки происходит резкое изменение структуры осадка, а именно денатурация, распад и растворение органических веществ, в основном белков, что положительно влияет на водоотдачу и его обезвреживание. К существенным недостаткам данного метода, ограничивающим его использование, относятся необходимость наличия реактора, сложное конструктивное оформление процесса, большие энергетические затраты, высокая концентрация органических загрязнений в фильтрате [5].

В качестве метода кондиционирования осадков наибольшее распространение получила реагентная обработка, она предполагает использование для обработки осадков неорганических реагентов, как правило, коагулянтов, или органических высокомолекулярных соединений (полиэлектролитов). Реагентный метод кондиционирования изменяет структуру осадка и улучшает его способность отдавать влагу, не требует затрат энергии, в отличие от теплового кондиционирования и жидкофазного окисления. К достоинствам данного метода следует также отнести хорошие санитарные условия эксплуатации сооружений и низкие затраты на транспортировку осадка и реагентов [6, 7].

Основную часть осадков сточных вод составляет избыточный активный ил. Сухое вещество активного ила состоит из 70...90% органических и 30...10% неорганических веществ. В сыром виде ил представляет собой амфотерную коллоидную систему, которая при рН 4...9 заряжена отрицательно. Осадки такого типа относятся к трудно фильтруемым суспензиям и плохо отдают воду при подсушивании [8].

В соответствии с *классической технологической схемой* очистки сточных вод на очистных сооружениях, в первичных отстойниках образуется сырой осадок. Влажность удаляемого сырого осадка составляет 97–96 %. Избыточный активный ил откачивается в иловую насосную станцию. Концентрация откачиваемого избыточного активного ила составляет 3–4 г/л, влажность 99,7–99,6 %. Смесь сырого осадка, избыточного активного ила и плавающих веществ подается через измельчители на уплотнители осадка. Уплотненный осадок подается на центрифуги для обезвоживания. Для кондиционирования осадков, т.е. для улучшения их водоотдающей способности, в саму центрифугу вводится рабочий раствор высокомолекулярного синтетического флокулянта катионного типа. Марка флокулянта подбирается в ходе опытно-промышленных испытаний. Приготовленный концентрированный раствор флокулянта подается в центрифугу, после которой уплотненный осадок направляется на иловые площадки.

Цель данной работы состояла в изучении зависимости эффективности реагентной обработки избыточного активного ила, составляющего основную часть осадков сточных вод, от вида реагента и его дозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы избыточного ила, отобранного с очистных сооружений г. Зеленодольск, которые предназначены для очистки бытовых сточных вод. Отбор проб ила выполняли в соответствии с методикой [9], хранение проб осуществляли не более 24 ч при температуре 3÷4°С. Пробы активного избыточного ила имели следующие усредненные характеристики: влажность – 97,45%, зольность – 1,7%, плотность – 948 кг/м³, концентрация сухого вещества – 92,4 г/м³.

В качестве коагулянтов в работе были использованы сульфаты железа FeSO₄·7H₂O и алюминия Al₂(SO₄)₃·18H₂O, а также хлорид магния MgCl₂·6H₂O, а также флокулянты – крахмал и праестол марки Praestol 611 BC (кат.).

Все экспериментальные исследования проводились с использованием государственных стандартов в лабораторных условиях при температуре 20°С, давлении 100 кПа и относительной влажности воздуха 45%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование кинетики осаждения исходного избыточного ила

Наиболее простым и экономически целесообразным способом первичной обработки осадков сточных вод является их уплотнение под действием гравитационных сил, широкому распространению которого способствует самопроизвольное разделение воды и взвешенных веществ, однако скорость этого разделения определяется формой связи влаги с частицами осадка. Максимально быстро происходит разделение осадков, содержащих свободную влагу. Однако в случае коллоидных систем разделение под действием сил гравитации происходит с малыми скоростями, кроме того при длительном нахождении в бескислородной среде осадки имеют склонность к загниванию. Согласно СНиП, осадки не рекомендуется уплотнять более 3 часов. Поэтому в данной работе проводили исследования и в дальнейшем сравнивали значения эффективности самопроизвольного разделения исходного осадка избыточного ила и осадка, кондиционированного реагентами.

Скорости разделения суспензий определяются кинетикой осаждения взвешенных веществ путем построения кинетических кривых осаждения. Исследованиями установлено, что при осаждении взвесей из воды происходит их агломерация, и условия подобия осаждения взвесей (равенство эффектов осветления) соблюдаются при:

$$h_1 / \tau_1 = h_2 / \tau_2 ,$$

где h_1 и h_2 – высота сосудов, в которых происходит процесс осветления до значения эффекта осветления, равного 50%; τ_1 и τ_2 – продолжительность

осветления. Под эффектом осветления подразумевают относительное количество выпавшей из суспензии взвеси.

Кривые кинетики осаждения хорошо описываются следующим уравнением общего вида:

$$\mathcal{E}_\tau = (\tau/120)^{a/\tau} \mathcal{E}_{120},$$

где \mathcal{E}_{120} и \mathcal{E}_τ – эффекты осветления воды при продолжительности отстаивания соответственно τ и 120 мин; a – коэффициент, зависящий от свойств взвесей, концентрации их в воде и высоты столба воды.

Коэффициент a устанавливается опытным путем и рассчитывается по формуле:

$$a = \frac{\lg \tau_2 - \lg \tau_1}{\lg h_2 - \lg h_1}.$$

Величина \mathcal{E}_{120} может быть вычислена с использованием данных, определяемых при контроле качества осветленной воды, по формуле:

$$\mathcal{E}_{120} = \frac{C_0 - C_{120}}{C_0} \cdot 100, \%$$

где C_0 – концентрация взвесей в исходной воде; C_{120} – концентрация взвесей в воде после отстаивания воды в течение 120 мин; $C_0 - C_{120}$ – количество оседающих веществ.

Таким образом, для построения кривой кинетики осаждения взвесей достаточно определить значение коэффициента a .

Изучение кинетики седиментации проводилось гравиметрическим методом при помощи цилиндров. Высота слоя суспензии в цилиндрах составляла $H_c = 320$ мм [10].

Тщательно перемешанная магнитной мешалкой суспензия переливалась в мерный цилиндр, и далее замерялись время и высота слоя надильной воды, и рассчитывался эффект осветления. Замеры проводили каждые 5–10 минут в течение 1 ч для получения более четкой картины. Результаты представлены на рис. 1.

Исследование осаждения избыточного ила в присутствии реагентов – коагулянтов и флокулянтов

На следующем этапе работы исследовали эффект разделения избыточного активного ила (ИАИ) методом осаждения в присутствии коагулянтов и флокулянтов.

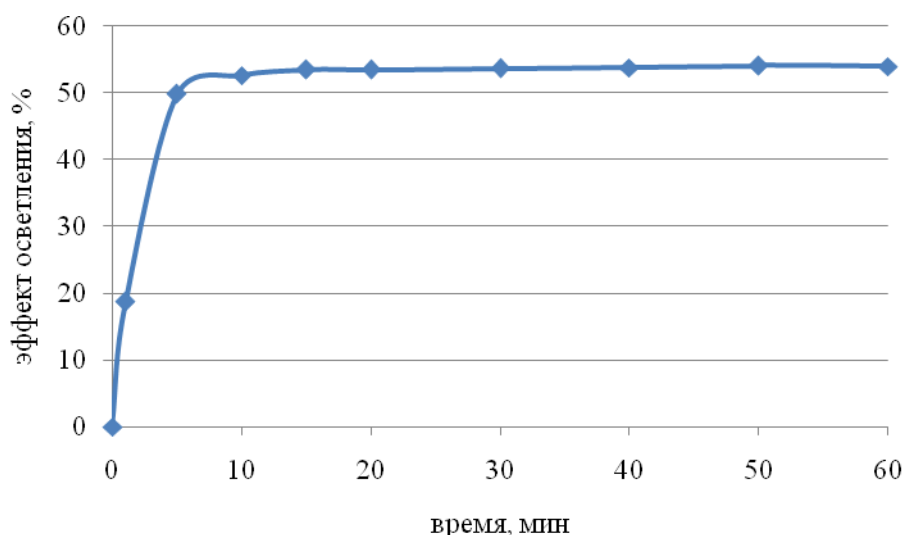


Рис. 1. Кривая осадения исходной пробы активного ила.

Реагентную обработку коагулянтами и флокулянтами минерального и органического происхождения применили для уменьшения влажности осадка. Для этого обычно применяют минеральные реагенты – соли железа (Fe^{3+}), алюминия (Al^{3+}), а также известь (CaO), причем наиболее широко используется хлорное железо (FeCl_3), применяемое в сочетании с известью. Кроме того, для обезвоживания осадков сточных вод широкое применение получили синтетические флокулянты – полиакриламид и сополимеры на его основе, которые образуют плотные агрегаты, обладающие высокой прочностью к усилию сдвига. Однако осадки биологической очистки сточных вод в основном содержат отрицательно заряженные частицы, поэтому для флокуляции таких осадков требуются флокулянты катионного типа. Катионные флокулянты образуют дополнительные химические связи между положительно заряженными катионами полимера и отрицательными анионами на поверхности частиц загрязнений. Помимо образования дополнительных связей, положительно заряженные катионы нейтрализуют отрицательный заряд взвешенных частиц, отталкивающий их друг от друга, что еще больше активизирует процесс их объединения с образованием флоккул. Широкую известность получили флокулянты катионного типа ВА-2, ВА-3, ВПК-101, ВПК-402 и др. Различные типы этих веществ подбираются индивидуально в зависимости от условий осадения и характеристик осадка.

В данной работе в качестве коагулянтов использовались сульфаты железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, а также хлорид магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В качестве флокулянтов для обезвоживания ИАИ с очистных сооружений г. Зеленодольск было предложено проверить свойства альтернативных реагентов – крахмала, природного флокулянта – высшего полисахарида и престола (Praestol 611 BC (кат.)), который изготавливается в катионном, анионном и неионном виде. Данные флокулянты чаще применяются для очистки сточных вод и для интенсификации коагуляции при водоподготовке. Для полной реакции ИАИ с реагентами проводили непрерывное перемешивание проб в

течение 1 ч магнитной мешалкой с числом оборотов 1500 об/мин. Коагулянты использовали в виде водных растворов в диапазоне концентраций 1–10%, флокулянты – как 0,1–1% водные растворы. В эксперименте реагенты были взяты в концентрации 1%. Результаты экспериментов по определению эффективности разделения проб ИАИ приведены на рис. 2.

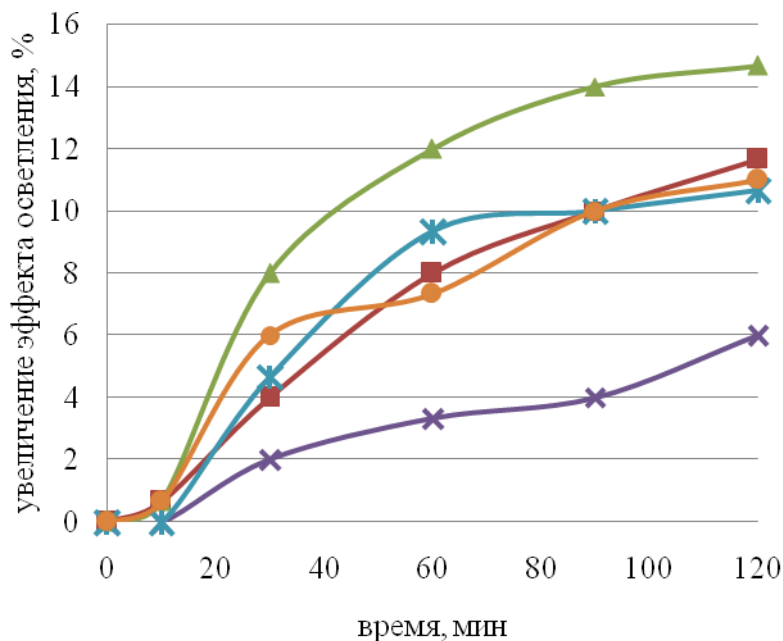


Рис. 2. Увеличение эффективности разделения проб ИАИ относительно исходной пробы в зависимости от времени при применении различных коагулянтов и флокулянтов: ■ – Al₂(SO₄)₃; ▲ – FeSO₄; × – MgCl₂; ж – крахмал; ● – праестол.

Как видно из рисунка, при времени отстаивания 120 мин наибольший эффект осветления показал сульфат железа(II) – 14,5%. Сульфат алюминия, крахмал и праестол показали практически идентичные результаты в диапазоне 10,5–11,5%; хлорид магния увеличивал эффективность незначительно (6%) по сравнению с осаждением без добавления реагентов.

Низкие значения эффективности сульфата алюминия можно объяснить тем, что процессы обработки алюминийсодержащими коагулянтами производятся в узком интервале pH (pH = 6,2–6,5), в то время как известно, что значения pH ИАИ находится в диапазоне от 4 до 9.

Хлорид магния обладает низкой коагулирующей способностью, по-видимому, в связи с низким зарядом иона магния (+2), кроме того, очистка солями магния производится при pH = 11, поэтому вместе с MgCl₂ необходим ввод дополнительных реагентов.

Крахмал в качестве флокулянта обладает слабой флокулирующей способностью в нейтральной среде, но эта способность существенно улучшается в сильнощелочных растворах (pH > 10). В зависимости от степени сбраживания или содержания органической субстанции лучшее хлопьеобразование дают марки Праестол с катионной активностью. Здесь

существует эмпирическое правило: чем сильнее степень сбраживания, тем ниже требуемая катионоактивность. При сыром осадке, активном иле или смешанном шламе наиболее подходящими являются флокулянты марки Праестол с высокой катионной активностью. Преобладающая часть активного ила требует повышенную степень катионоактивности. Этим, по-видимому, можно объяснить то, что выбор Praestol 611 BC (кат.) для обезвоживания данного типа осадков в нашем исследовании не дал удовлетворительных результатов.

Таким образом, для разрушения гидратной оболочки ИАИ в качестве коагулянта в дальнейших экспериментах применяли сульфат железа.

Дозы химических реагентов, необходимые для коагуляции осадков, зависят от удельного сопротивления фильтрации осадков: чем оно выше, тем больше реагентов требуется для его снижения. Доза сернокислого железа в каждом конкретном случае устанавливалась экспериментальным путем и варьировалась от 1 до 10 мл 1%-ного раствора $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на 150 мл осадка. Эксперимент проводился аналогично с замером времени осаждения и толщины слоя осадка. Результаты представлены на рис. 3.

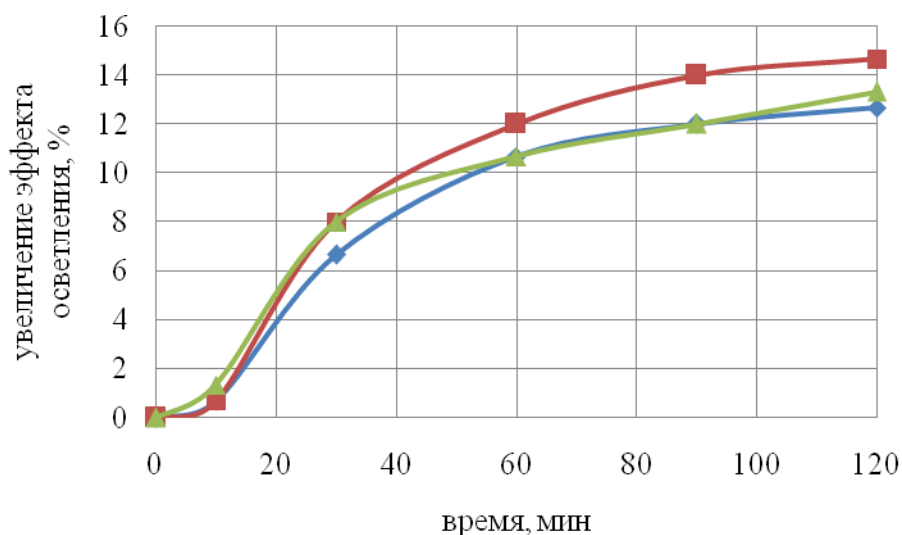


Рис. 3. Увеличение эффективности разделения влажного осадка относительно исходной пробы в зависимости от времени и дозы сульфата железа: ♦ – 1 мл; ■ – 5 мл; ▲ – 10 мл.

Эксперименты показали, что оптимальный показатель эффективности реагентной обработки избыточного активного ила, при котором разделение идет стабильно, соответствует эксперименту с применением соотношения 5 мл 1%-ного раствора $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на 150 мл осадка. Дальнейшее увеличение дозы коагулянта на скорость обезвоживания не влияет, поэтому для 1%-ного раствора $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ оптимальной дозой целесообразно считать 5 мл на 150 мл осадка.

Кроме того, предполагается, что выбранный реагент может быть применен на аналогичных городских биологических очистных сооружениях для обработки избыточного активного ила с высокой концентрацией

органических загрязнений в фильтрате. Для сооружений с содержанием антропогенных токсикантов различной природы (нефтепродуктов, пестицидов, ПАВ, тяжелых металлов и т.д.) необходимо проводить аналогичные исследования с целью выбора оптимальных условий обезвоживания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведены исследования эффективности реагентной обработки избыточного активного ила, содержащегося в осадках сточных вод с очистных сооружений. Изучена кинетика седиментации проб ила и построена кривая осаждения.

Проведены эксперименты по разделению твердых частиц осадка и воды в отсутствие и присутствии коагулянтов – сульфатов железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, хлорида магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и флокулянтов – крахмала и праестола (Praestol 611 BC (кат.)). Получено, что наилучшие результаты показал сульфат железа, а использование хлорида магния неэффективно.

Поскольку затраты на реагенты для коагуляции осадков составляют основную часть эксплуатационных затрат по обезвоживанию осадков сточных вод, доза коагулянта должна быть минимальной и в то же время обеспечивать достаточную производительность аппаратов разделения, что и было главным условием, которого придерживались в проведенных исследованиях.

Полученные данные для зольности активного ила показали, что разовое внесение реагентов не оказывает значительного влияния на увеличение количества минеральной части осадков. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что применение указанных реагентов является не только эффективным, но и универсальным методом для улучшения водоотдающих характеристик активного ила. На основе полученных данных по улучшению степени осаждения и уплотнения осадков сточных вод будут рассматриваться пути дальнейшей переработки, размещения и утилизации осадков сточных вод, образующихся на станциях очистки воды.

Список литературы:

1. Пинаев В.Е., Чернышев Д.А. // Интернет-журнал «Науковедение». 2014. № 4. <https://naukovedenie.ru/PDF/04EVN414.pdf> (дата обращения 31.03.2019).
2. Ксенофонтов Б.С. // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 9. С. 4. DOI: 10.18412/1816-0395-2018-9-4-7.
3. Моран Э., Плеханов А.В., Лобанов Ф.И. // Водоснабжение и санитарная техника. 2017. № 6. С. 47.
4. Сибиева Л.М., Ежкова Д.В., Сироткин А.С., Вдовина Т.В. // Вода: химия и экология. 2017. № 7 (109). С. 31.
5. Гапоненков И.А., Федорова О.А. // Вестник МГТУ. 2013. Т. 16. № 4. С. 681.
6. Сизых М.Р. // Вестник Бурятского государственного университета. 2013. № 3. С. 17.
7. Вербовский О.В. Дис. ... канд. техн. наук. Ровно: Укр. гос. акад. водного хозяйства, 1996.
8. Стрекалова Д.О., Савелова Е.А. // Аллея науки. 2018. Т. 2. № 3 (19). С. 385.
9. ФР 1.31.2008.04397 «Методика выполнения измерений массовой концентрации активного ила». М.: Акварос, 2008.

10. Дремичева Е.С., Гаврилов А.С. // Химическая безопасность. 2018. Том 2. № 2. С. 286. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14122.

References:

1. Pinaev V.E., Chernyshev D.A. // Online magazine «Naukovedenie» [Science]. 2014. No. 4. <https://naukovedenie.ru/PDF/04EVDN414.pdf> (accessed 31.03.2019) [in Russian].
2. Ksenofontov B.S. // *Ecologiya i promishlennost' Rossii* [Ecology and industry of Russia]. 2018. V. 22. No. 9. P. 4 [in Russian]. DOI: 10.18412/1816-0395-2018-9-4-7.
3. Moran E., Plekhanov A.V., Lobanov F.I. // *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika* [Watersupply and sanitary equipment]. 2017. No. 6. P. 47 [in Russian].
4. Sibieva L.M., Ezhkova D.V., Sirotkin A.S., Vdovina T.V. // *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: chemistry and ecology]. 2017. No. 7 (109). P. 31 [in Russian].
5. Gaponenkov I.A., Fedorova O.A. // *Vestnik MGTU* [Bulletin of MSTU]. 2013. V. 16. No. 4. P. 681 [in Russian].
6. Szykh M.R. // *Vestnik Buryatskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Buryat State University]. 2013. No. 3. С. 17 [in Russian].
7. Verbovskiy O.V. PhD Thesis (Engineering). Rovno: Ukr. State Acad. Water Management, 1996 [in Ukrainian].
8. Strekalova D.O., Savelova E.A. // *Alleya Nauki* [Alley of Science]. 2018. V. 2. No. 3 (19). P. 385 [in Russian].
9. FR 1.31.2008.04397. Methods for measuring mass concentration of active sludge. Moscow: Akvaros, 2008 [in Russian].
10. Dremicheva E.S., Gavrilov A.S. // *Him. bezop.* 2018. V. 2. No. 2. P. 286 [in Russian]. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14122.