

УДК 628.3

DOI: 10.15372/ChUR2020244

Комплексные коагулянты в процессах очистки сточных вод молочной промышленности

Е. Н. КУЗИН, Н. Е. КРУЧИНИНА, Я. В. ТЯГЛОВА, П. С. ГРОМОВЫХ

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва (Россия)**E-mail: e.n.kuzin@muctr.ru*

(Поступила 24.10.19; после доработки 13.01.20)

Аннотация

Комплексные коагулянты – развивающееся и весьма перспективное направление процессов очистки природных и сточных вод. Несмотря на несколько большую стоимость, комплексные коагулянты лишены недостатков многих классических коагулянтов и показывают высокую эффективность очистки воды от металлов, жиров, нефтепродуктов и взвешенных веществ, а также существенно снижают содержание растворенных органических веществ (показатель химического потребления кислорода). Наиболее простой способ получения комплексных коагулянтов – введение добавки продуктов гидролиза соединений титана в состав классических реагентов на основе солей алюминия или железа. В качестве источника соединений титана могут выступать растворимые соли или диоксид титана. Сточные воды молочной промышленности содержат большое количество растворенных органических веществ и эмульгированных жиров, в связи с этим их очистка представляет одну из наиболее сложных задач. Пробная коагуляционная очистка модельной сточной воды, содержащей молочную сыворотку, показала высокую эффективность применения комплексных титансодержащих реагентов. Установлено, что комплексные коагулянты превосходили по эффективности традиционные реагенты в среднем на 10–12 %, при этом скорость фильтрации полученных осадков выше в 1.2–1.5 раза. Осадок имел более рыхлую структуру, не забивал поры фильтрующего материала и легко обезвоживался. Испытания лучших образцов комплексных реагентов на объединенных хозяйственно-бытовых и промышленных сточных водах молокоперерабатывающего предприятия Московской области подтвердили их высокие коагуляционные характеристики по отношению к наиболее распространенным загрязняющим веществам, а ускорение процессов фильтрации осадка позволит значительно сократить капитальные затраты на строительство локальных очистных сооружений. Остаточное содержание ионов титана в воде при использовании всей линейки модифицированных коагулянтов не превышало допустимое значение, установленное для водных объектов рыбохозяйственного значения.

Ключевые слова: водоочистка, сточные воды, комплексный коагулянт

ВВЕДЕНИЕ

Сложность процесса очистки сточных вод предприятий пищевой промышленности обусловлена присутствием в таких водах широкого спектра загрязняющих веществ. Предприятия молочной промышленности имеют, как правило, несколько отдельных систем водоотведения. Так, большинство из них обычно включает следующие системы отведения сточных вод [1, 2]:

– ливневая канализация (сток атмосферных осадков с территории предприятия) отличается высоким содержанием взвешенных веществ, а в ряде случаев и нефтепродуктов, ПАВ и других загрязняющих веществ;

– хозяйственно-бытовая канализация (от административно-хозяйственных зданий) характеризуется средним содержанием взвешенных веществ, однако включающих значительные количества биологически окисляемых органиче-

ских соединений. Данный тип сточных вод обычно характеризуются высокими показателями химического и биологического потребления кислорода (ХПК и БПК соответственно), а также содержанием растворенных соединений азота и фосфора;

– производственная канализация, состав сточных вод которой зависит, в первую очередь, от технологии производства предприятия, а значения показателей могут существенно отличаться в течение суток. Так, например, сточные воды цехов по переработке молочной продукции характеризуются высокими содержаниями жиров (в т. ч. эмульгированных), взвешенных веществ, а также высокими значениями ХПК и БПК.

Процесс очистки сточных вод, поступающих с предприятий по переработке молока, обычно ведут на городских станциях глубокой биологической очистки. Однако, с учетом чрезвычайно высокого уровня загрязненности, перед отправкой на городские станции данные сточные воды в обязательном порядке проходят стадию предварительной очистки на локальных очистных сооружениях.

По принятой схеме в состав локальных очистных сооружений входят [1, 2]:

- предварительная механическая очистка (жироловки; решетки; песколовки);
- коагуляционная очистка в сочетании с флоатацией;
- финишная механическая очистка (песчаные, полимерные фильтры).

В качестве реагентов обычно используют растворы известкового молока для коррекции рН и перевода части жирных кислот в нерастворимую форму в сочетании с коагуляцией солями алюминия или железа. Коагулянты на основе указанных соединений достаточно давно используются в процессах очистки подобных сточных вод, несмотря на то, что эффективность очистки с их использованием не превышает 30–40 %, а доза реагента порой может достигать 1–2 г/л [3]. Помимо этого, использование алюминий- или железосодержащих коагулянтов имеет ряд существенных ограничений. Соединения железа могут образовывать органические комплексы, а растворы коагулянта обладают высокой коррозионной активностью. К тому же при использовании коагулянтов на основе соединений железа образуется большое количество труднофильтруемого осадка [4]. Коагулянты на основе соединений алюминия малоэффективны в холодной воде, имеют узкий ра-

бочий диапазон рН, а предельно допустимая концентрация (ПДК) остаточного алюминия для воды водоемов рыбохозяйственного назначения достаточно мала (0.04 мг/л) [5], что во многом сдерживает их применение при очистке сточных вод. Поэтому представляет большой интерес поиск новых эффективных реагентов с улучшенными свойствами.

В этом аспекте заслуживают внимание альтернативные коагулянты на основе соединений титана и кремния. Алюмокремниевые коагулянты-флокулянты (АКФК), получаемые из побочных продуктов апатит-нефелиновой флотации, обладают синергическим эффектом солей алюминия в качестве коагулянта и активной кремниевой кислоты, отвечающей за флокуляционные свойства. Эффективность АКФК значительно превосходит традиционные реагенты, а стоимость примерно в 3–4 раза ниже стоимости сульфата алюминия [6–8]. Несмотря на это, склонность раствора реагента к поликонденсации (гелированию), низкое содержание активного компонента (менее 2 %) и кислая реакция среды раствора АКФК (рН <1) значительно ограничивают сферу его практического применения. Титансодержащие реагенты показали высокую эффективность в процессах очистки сточных вод с высоким содержанием растворенных органических соединений и взвешенных веществ [9–14], однако их значительная стоимость не позволяет применять их повсеместно.

Выходом из данной ситуации может стать использование комплексных титансодержащих реагентов на базе традиционных коагулянтов [15–17]. Введение в состав алюминий- или железосодержащих коагулянтов добавки продуктов гидролиза соединений титана (ПГСТ) позволяет значительно повысить эффективность, а также нивелировать недостатки традиционных реагентов. Ввиду незначительного содержания ПГСТ (до 10 мас. % от общей дозы коагулянта) стоимость комплексных реагентов лишь незначительно выше коагулянтов на основе алюминия или железа.

Цель настоящей работы – оценка возможности использования комплексных титансодержащих коагулянтов (КК) в процессах очистки сточных вод молочной промышленности. Для достижения поставленной цели исследовано влияние различных форм и доз ПГСТ на эффективность очистки модельной воды, определены показатели фильтрации осадков, полученных при использовании КК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы КК получали введением ПГСТ в водные растворы сульфата и (окси)хлорида алюминия или железа (квалификация “тех.”, производитель Kemira, Финляндия). Доля ПГСТ в растворах коагулянтов составляла 10 мас. % в пересчете на оксиды [15].

Модельную сточную воду получали диспергированием отходов молочного производства (сыворожка, обрат) в водопроводной воде в течение 1 ч.

В качестве образцов сравнения использованы традиционные реагенты – коагулянты на основе сульфата алюминия, оксихлорида алюминия, хлорида железа (III), сульфата железа (II).

Моделирование коагуляционной очистки проводили с помощью лабораторного флокулятора FC4S (Velp Scientifica, Италия): фаза быстрой коагуляции – 2 мин (150 об/мин), фаза хлопьеобразования – 8 мин (10 об/мин), время отстаивания пробы – 30 мин.

Оценку эффективности проводили по изменению показателей цветности в исходной и очищенной сточных водах с использованием портативного спектрофотометра DR 2800 (Hach Lange, США), откалиброванного по хром-кобальтовой шкале, а также по содержанию взвешенных веществ с помощью портативного турбидиметра (мутномера) HI 98307 (Hanna Instruments, Германия) с пересчетом на каолин. Все измерения проводились на предварительно декантированной пробе.

Остаточное содержание ионов коагулянта (Al, Fe, Ti) определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра микроволновой плазмы “Спектро-Скай” (ГК “Скайград”, Россия).

Скорость фильтрации осадка рассчитывали, измеряя объем фильтрата, полученного в процессе пропускания обработанной коагулянтами

воды через фильтр “красная лента” с размером пор 5–7 мкм в течение 1 мин.

Содержание жиров определяли с помощью концентратомера КН-2М (ООО «ПЭП “СИБЭКОПРИБОР”», Россия)

Содержание растворенных органических соединений проводили арбитражным методом определения ХПК в соответствии с ГОСТ 31859–2012 “Вода. Метод определения химического потребления кислорода”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе эксперимента была определена эффективная доза реагентов, позволяющих максимально снизить показатели мутности и цветности модельной воды. Исходное содержание взвешенных веществ составляло 500 мг/л, а цветность – 385 град по хром-кобальтовой шкале. Данные по эффективности очистки при использовании различных коагулянтов представлены в табл. 1.

Видно, что для достижения высокой степени очистки необходимы достаточно высокие дозы коагулянтов. Хлорид титана (IV) показал эффективность, эквивалентную традиционным реагентам, при этом его доза была примерно в 1.25–1.5 раза ниже, что хорошо согласуется с литературными данными [18]. С учетом низкой эффективности сульфата железа (II) было принято решение отказаться от использования данного реагента в дальнейших экспериментах.

На втором этапе было оценено влияние добавки ПГСТ на эффективность очистки модельной воды различными традиционными реагентами (рис. 1). В качестве модифицирующей добавки использовался гидроксид титана (IV), полученный в процессе гидролиза сульфата ти-

ТАБЛИЦА 1

Эффективность очистки модельной воды при использовании различных коагулянтов

Коагулянт	Доза коагулянта в пересчете на сумму оксидов (Me_xO_y), мг/л	Максимальная эффективность очистки, %	
		Взвешенные вещества	Цветность
Оксихлорид алюминия	140	95.2	94.1
Сульфат алюминия	128	99.2	98.9
Хлорид железа (III)	143	98.4	98.1
Сульфат железа (II)	200	47.1	37.3
Сульфат титанила	176	93.3	92.4
Хлорид титана (IV)	96	97.1	94.5

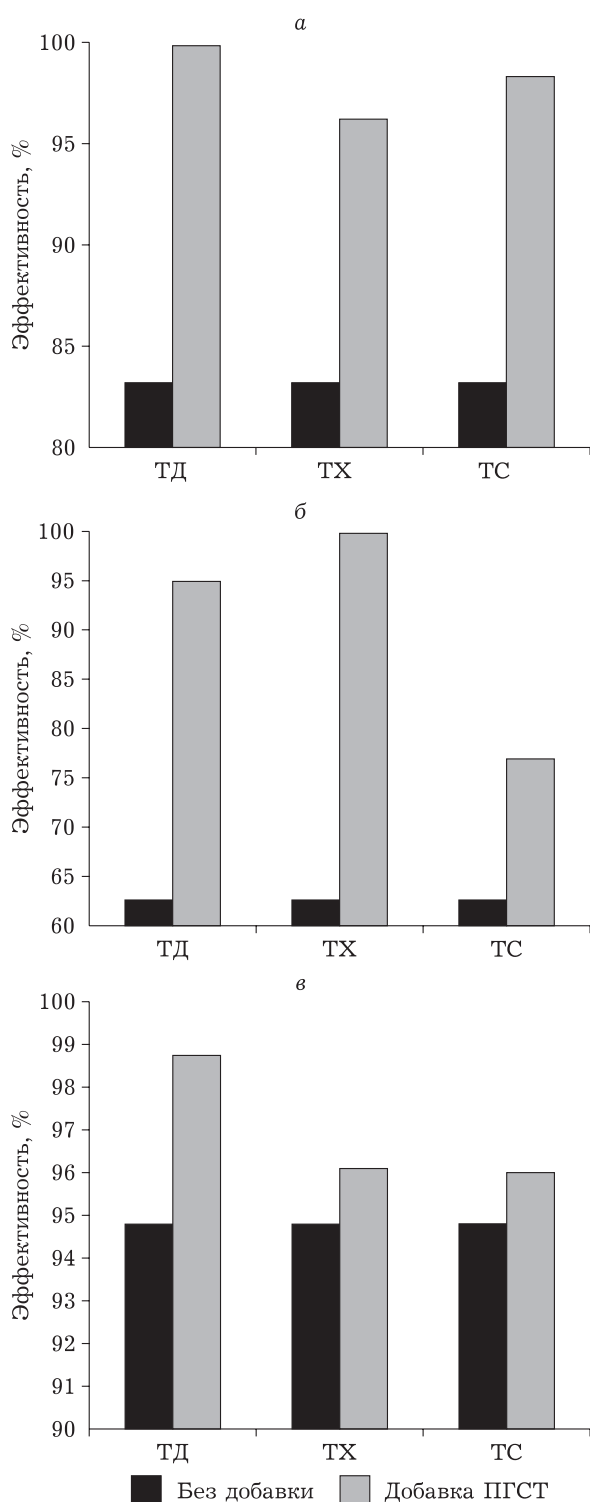


Рис. 1. Влияние модифицирующей добавки ПГСТ на эффективность очистки модельной воды оксихлоридом алюминия (а), сульфатом алюминия (б) и хлоридом железа (III) (в).

титана (ТС) или хлорида титана (IV) (ТХ), а также диоксид титана в форме рутила (ТД).

Из представленных данных следует, что введение в состав традиционных коагулянтов ПГСТ

ТАБЛИЦА 2

Влияние модифицирующей добавки на скорость фильтрования осадков

Реагент	Скорость фильтрования, мл/мин			
	Без добавки	Модифицирующая добавка		
		ТД	ТХ	ТС
Оксихлорид алюминия	70	105	120	90
Сульфат алюминия	70	110	80	110
Хлорид железа (III)	60	100	150	95

позволяет существенно повысить эффективность очистки. Вероятно, это обусловлено явлениями поликоденсации и флокуляции на поверхности соединений титана [19], а также явлениями зародышеобразования на отрицательно заряженной поверхности ПГСТ [4, 5].

На третьей стадии эксперимента была проведена оценка влияния соединений титана на скорость фильтрования полученных осадков (табл. 2).

Видно, что добавка ПГСТ в составе КК позволяет значительно интенсифицировать процесс фильтрования осадков. Данное явление можно объяснить образованием крупных хлопьев осадка с меньшим содержанием влаги.

На заключительном этапе исследований сравнивалась эффективность комплексных реагентов в процессах очистки сточной воды (объединенные бытовые и производственные сточные воды) молокоперерабатывающего предприятия Московской области. Состав сточной воды, прошедшей стадию предварительной очистки в радиальной жироловке, приведен в табл. 3.

Средняя эффективная доза коагулянтов составляла 100 мг/л по сумме оксидов металлов. Данные по химическому составу очищенной воды представлены в табл. 3.

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что образцы модифицированных реагентов превосходят по своей эффективности традиционные реагенты примерно на 10–12 %, при этом скорость фильтрования осадков при использовании комплексных реагентов увеличивалась в 1.2–1.5 раза. Повышенная эффективность коагулянтов, модифицированных ТД, как наиболее вероятным ПГСТ, объясняется развитой поверхностью частиц TiO_2 , способных к адсорбции загрязняющих веществ. Помимо этого, данные частицы несут отрицательный заряд на своей поверхности и выступают в роли зародышеобразователей. Модифицированные ТХ

ТАБЛИЦА 3

Эффективность очистки объединенных хозяйственно-бытовых и производственных сточных вод молокоперерабатывающего предприятия

Реагент	ХПК, мг О/л	Взвешенные вещества, мг/л	Жиры, мг/л	рН	Al, мг/л	Fe, мг/л	Ti, мг/л	Скорость фильтрации, мл/мин
Исходная вода	1065	175.40	17.2	6.54	0.001	0.17	0.001	48
Оксихлорид алюминия	525	0.23	4.2	6.49	0.210	0.11	0.001	68
То же + ТХ	458	0.11	3.1	6.22	0.040	0.05	0.030	117
То же + ТС	441	0.15	4.1	6.35	0.050	0.09	0.070	92
То же + ТД	401	0.12	2.7	6.48	0.040	0.07	0.010	110
Сульфат алюминия	559	0.31	6.3	6.40	0.330	0.12	0.001	62
То же + ТХ	486	0.21	3.6	6.09	0.110	0.06	0.050	83
То же + ТС	502	0.21	4.3	6.29	0.060	0.10	0.090	101
То же + ТД	425	0.14	2.9	6.38	0.060	0.07	0.010	117
Хлорид железа (III)	574	0.33	6.9	6.33	0.001	0.35	0.001	65
То же + ТХ	499	0.29	3.9	6.01	0.001	0.21	0.090	126
То же + ТС	528	0.24	4.6	6.38	0.001	0.28	0.110	96
То же + ТД	433	0.16	3.3	6.35	0.001	0.18	0.020	106

Примечание. ХПК – химическое потребление кислорода, ТС – сульфат титанила, ТХ – хлорид титана (IV), ТД – диоксид титана.

коагулянты оказались более активными по сравнению с ТС, что, вероятно, вызвано специфическим механизмом гидролиза хлоридных и сульфатных солей [11, 12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных можно сделать вывод, что использование ПГСТ в качестве добавки к традиционным реагентам (комплексные титансодержащие коагулянты) позволяет интенсифицировать процесс очистки сточных вод молочного производств. Добавка соединений титана в количестве 2.5–7.5 мас. % от массы модифицируемого традиционного реагента позволяют увеличить их эффективность на 10–12 %.

Для максимального повышения эффективности очистки рекомендуется использовать ПГСТ, образующиеся при гидролизе хлорида титана (IV) непосредственно в процессе коагуляции. Введение в состав продукта диоксида титана, полученного при прокаливании гидроксида титана (IV), также способствует значительному повышению эффективности очистки и скорости фильтрации воды.

Испытания полученных образцов на реальной сточной воде подтвердили их повышенную эффективность по сравнению с традиционными реагентами. Помимо отмеченных преимуществ, зафиксировано снижение объема образующе-

гося осадка и увеличение скорости его фильтрации.

Образцы комплексных коагулянтов могут быть получены непосредственно на производстве смешением солей титана и алюминия/железа, а также в результате переработки промышленных титансодержащих отходов на базе существующих технологий [20, 21].

Работа выполнена в рамках программы поддержки молодых ученых-преподавателей РХТУ им. Д. И. Менделеева (Заявка № 3-2020-013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Мазуряк О. Н. Очистка сточных вод молокозаводов // Современные технологии в строительстве. Теория и практика. 2016. Т. 1. С. 432–440.
- Полетаева М. А., Осадчая О. С., Рузаева Н. А. Пути решения проблемы очистки сточных вод молочного предприятия // Ползунов. вестн. 2013. № 1. С. 273–275.
- Гетманцев С. В., Нечаев И. А., Гандурина Л. В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами. М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов (АСВ), 2008. 271 с.
- Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1997. 347 с.
- Драгинский В. Л., Алексеева Л. П., Гетманцев С. В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. М.: Наука, 2005. 576 с.
- Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Получение отвержденных форм алюмокремниевого коагулянта и их использование в процессах водоочистки и водоподготовки // Цветные металлы. 2016. № 10. С. 8–13.

- 7 Кручинина Н. Е. АКФК как альтернатива традиционным коагулянтам в процессах водоочистки и водоподготовки // Экология производства. 2006. № 2. С. 46–50.
- 8 Веляев Ю. О., Майоров Д. В., Захаров К. В. Исследование и разработка усовершенствованной технологии получения алюмокремниевого коагулянта-флокулянта на основе сернокислотного вскрытия нефелина // Хим. технология. 2011. № 10. С. 614–620.
- 9 Huang X., Gao B., Wang Y., Yue Q., Li Q., Zhang Y. Coagulation performance and flocs properties of a new composite coagulant: Polytitanium-silicate-sulfate // Chem. Eng. J. 2014. Vol. 245. P. 173–179.
- 10 Zhao Y. X., Phuntsho S., Gao B. Y., Huang X., Qi Q. B., Yue Q. Y., Wang Y., Kim J.-H., Shon H. K. Preparation and characterization of novel polytitanium tetrachloride coagulant for water purification // Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 47, No. 22. P. 12966–12975.
- 11 Zhao Y. X., Gao B. Y., Zhang G. Z., Qi Q. B., Wang Y., Phuntsho S., Kim J.-H., Shon H. K., Yue Q. Y., Li Q. Coagulation and sludge recovery using titanium tetrachloride as coagulant for real water treatment: A comparison against traditional aluminum and iron salts // Separation and Purification Technology. 2014. Vol. 130. P. 19–27
- 12 Chekli L., Eripret C., Park S. H., Tabatabai S. A. A., Vronska O., Tamburic B., Kim J. H., Shon H. K. Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride (PTC) compared with titanium tetrachloride ($TiCl_4$) and ferric chloride ($FeCl_3$) in algal turbid water // Sep. Purif. Technol. 2017. Vol. 175. P. 99–106.
- 13 Zhao Y. X., Gao B. Y., Cao B. C., Yang Z. L., Yue Q. Y., Shon H. K., Kim J.-H. Comparison of coagulation behavior and floc characteristics of titanium tetrachloride ($TiCl_4$) and polyaluminum chloride (PACl) with surface water treatment // Chem. Eng. J. 2011. Vol. 166. P. 544–550.
- 14 Zhao Y. X., Gao B. Y., Shon H. K., Kim J.-H., Yue Q. Y., Wang Y. Floc characteristics of titanium tetrachloride ($TiCl_4$) compared with aluminum and iron salts in humic acid-kaolin synthetic water treatment // Sep. Purif. Technol. 2011. Vol. 81. P. 332–338.
- 15 Zhao Y., Gao B., Shon H., Cao B., Kim J. H. Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts // J. Hazard. Mater. 2011. Vol. 185. P. 1536–1542.
- 16 Shon H., Vigneswaran S., Kandasamy J., Zareie M., Kim J., Cho D., Kim J. H. Preparation and characterization of titanium dioxide (TiO_2) from sludge produced by $TiCl_4$ flocculation with $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ and $Ca(OH)_2$ coagulant aids in wastewater // Sep. Sci. Technol. 2009. Vol. 44. P. 1525–1543.
- 17 Измайлова Н. Л. Исследование коагулирующей способности композиционных коагулянтов на основе солей титана и алюминия по отношению к компонентам бумажной массы // Тезисы конференции XVII МЭСК – 2012 “Экология России и сопредельных территорий”. Т. 1. Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2012. С. 109–110.
- 18 Кручинина Н. Е., Кузин Е. Н., Азопков С. В. Использование коагулянтов на основе хлоридов титана и кремния в процессах очистки фильтрата полигона твердых коммунальных отходов // Хим. пром-сть сегодня. 2017. № 8. С. 36–40.
- 19 Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига, 2007. 309 с.
- 20 Герасимова Л. Г., Щукина Е. С., Майоров Д. В. Исследования по созданию безотходной технологии титановых дубителей из сфенового концентрата // Вестн. Мурман. гос. техн. ун-та. 2011. Т. 14, № 4. С. 774–777.
- 21 Копьев Д. Ю., Садыхов Г. Б., Гончаренко Т. В., Олюнина Т. В., Леонтьев Л. И. К вопросу об использовании лейкоксенового концентрата для производства пигментного диоксида титана сернокислотным способом / V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ’16. Сб. тез. докл. сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 3-х т. Волгоград, 2016. С. 246–247.