

Повышение эффективности коагулирования в процессах очистки сточных вод

Рецензия эксперта на статью получена
15.02.2021 [The expert review on the article
received on February 15, 2021].

Загрязнение водной сферы стойкими органическими веществами представляет большую проблему для многих стран и территорий. При этом многие органические вещества целенаправленно создаются стойкими к воздействию природных факторов. Например, синтетические красители, отделочные препараты и другие химические вещества, используемые при производстве тканей [1–2].

Решениями проблемы являются сокращение сброса этих веществ со сточными водами и применение эффективных методов извлечения данных веществ из воды. Среди процессов очистки воды от стойких органических веществ наиболее экологичными являются разделительные процессы. Они обеспечивают реальную очистку воды в результате извлечения загрязнителей [3–4].

Однако только разделительными методами невозможно очистить воду от растворённых, коллоидных и микродиспергированных загрязнителей, присутствующих в сточных водах текстильных и многих других предприятий. Для извлечения этих групп загрязнителей используют разные методы очистки воды [5].

Метод коагулирования минеральными солями металлов имеет обширную область применения в процессах очистки коммунальных и промышленных сточных вод, в том числе для очистки воды от стойких органических веществ [6–8]. Основным недостатком метода коагулирования минеральными солями производственных сточных вод состоит в необходимости применения больших доз реагентов для извлечения загрязняющих веществ. Это типично для процессов очистки сточных вод от стойких органических веществ. Большие дозы коагулянтов и обусловленная этим необходимость

Решениями проблемы загрязнения водной сферы стойкими органическими веществами являются сокращение сброса этих веществ и применение эффективных методов извлечения данных веществ из воды

реагентного корректирования величины рН приводят к повышению минерализации очищенной воды и увеличению количества осадков. С другой стороны, расширение применения компактных установок очистки воды обусловило возможность реализации более сложных технологических приёмов коагулирования.

Значительный интерес в этой связи представляют процессы с возвратами взаимодействующих сред [9].

В процессах коагулирования сточных вод, наряду с разными механизмами коагуляции, загрязняющие вещества извлекаются также в результате взаимодействия с малорастворимыми гидроксидами металла коагулянтов. По опыту коагулирования известно, что многие загрязняющие вещества извлекаются в том числе и в результате сорбции поверхностью гидроксидов [10, 11]. Для подобных аквасистем описание процесса очистки воды минеральными коагулянтами может быть основано на теории коагуляционно-адсорбционных взаимодействий (коасорбции). Цель исследования состояла в определении возможности снижения доз минеральных коагулянтов и сопутствующих реагентов при заданной эффективности извлечения стойких загрязняющих веществ путём противоточного переноса твёрдой фазы осадка на предыдущие ступени разделения на основе закономерностей коасорбции.

УДК 628.316.13. Номер научной специальности: 05.23.04.

Повышение эффективности коагулирования в процессах очистки сточных вод

Е. В. Алексеев, д.т.н., профессор, кафедра «Водоснабжение и водоотведение», Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)

Очистка сточных вод, содержащих стойкие органические вещества, наиболее эффективна при их извлечении из воды. Применение только разделительных методов не может обеспечить достаточную эффективность. Значительно лучшие результаты достигаются при комбинировании метода коагулирования стойких органических загрязнителей с последующими разделительными процессами. Это требует применения больших доз реагентов и приводит к большому количеству обводнённых отходов от процессов очистки воды. Цель исследований состояла в определении возможности снижения доз минеральных коагулянтов и сопутствующих реагентов при достаточной эффективности извлечения стойких загрязняющих веществ путём противоточного переноса твёрдой фазы осадка на предыдущие ступени разделения.

Ключевые слова: сточные воды, стойкие органические загрязнители, синтетические красители, коагулирование, осадок, противоточный возврат.

UDC 628.316.13. Scientific specialty number: 05.23.04.

Increasing the efficiency of coagulation in wastewater treatment processes

Ev. V. Alekseev, Doctor of Technical Sciences, Professor, the Department of Water Supply and Water Disposal, National Research University Moscow State University of Civil Engineering (NRU MGSU)

Treatment of wastewater containing persistent organic matter is most effective when it is removed from the water. The use of separation methods alone cannot provide sufficient efficiency. Significantly better results are achieved by combining the method of coagulating persistent organic pollutants with subsequent separation processes. This will require the use of large doses of reagents and will lead to a large amount of watered waste from water treatment processes. The aim of the research was to determine the possibility of reducing the doses of mineral coagulants and related reagents with sufficient efficiency in the extraction of persistent pollutants by countercurrent transfer of the solid phase of the sediment to the previous separation stages.

Key words: wastewater, persistent organic pollutants, synthetic dyes, coagulation, sludge, countercurrent return.



Основной раздел

Для теоретического обоснования возможности наиболее полного использования реагентов в технологии коагулирования сточных вод необходимую формализацию процесса очистки воды целесообразно выполнить с использованием уравнения изотермы Ленгмюра (Langmuir), отражающим коагсорбционный процесс в широком интервале концентраций [12]:

$$S_x = S_{\infty} \frac{K_i X_i}{1 + K_i X_i}, \quad (1)$$

где S_x — удельная коагсорбция извлекаемого вещества, г/г; S_{∞} — предельное значение коагсорбции, г/г; K_i — константа коагсорбционного равновесия; X_i — равновесная концентрация, г/м³.

Извлечение загрязняющих веществ из воды в процессе коагсорбции может быть представлено уравнением материального баланса вида:

$$-QdC = GdS_x, \quad (2)$$

где Q — расход сточных вод, м³/с; C — массовая концентрация загрязняющих веществ, г/м³; G — массовая скорость дозирования коагулянта, г/с.

Интегрирование уравнения материального баланса на интервале решения целевой задачи очистки воды (C_{en} ; C_{ex})

$$G \int_0^{S_{ex}} dS_x = Q \int_{C_{en}}^{C_{ex}} dC \quad (3)$$

может быть найдена величина массовой скорости извлечения загрязняющих веществ по следующей формуле:

$$GS_{ex} = -Q(C_{ex} - C_{en}), \quad (4)$$

где C_{en} — содержание загрязняющих веществ в воде, поступающей на очистку, г/м³; C_{ex} — содержание загрязняющих веществ в воде после очистки, соответствующее равновесному значению, г/м³; S_{ex} — удельная коагсорбция загрязняющих ве-

ществ [г/г], соответствующая остаточному содержанию их в очищенной воде C_{ex} . При стабильной технологии коагулирования, когда потоки Q_w и G постоянны по величине, уравнение (3) может быть представлено в виде:

$$\frac{G}{Q} = \frac{C_{en} - C_{ex}}{S_{ex}}. \quad (5)$$

Выражение (5) представляет собой уравнение рабочей линии процесса извлечения загрязняющих веществ. Отношение G/Q является удельным расходом коагулянта, обеспечивающим скорость изъятия загрязняющих веществ (4). Соответственно, для достижения заданной остаточной концентрации загрязняющих веществ в очищенной воде C_{ex} минимальная доза коагулянта D_k может быть определена по выражению:

$$D_k = \frac{C_{en} - C_{ex}}{S_{ex}}, \quad (6)$$

где D_k — доза коагулянта, г/м³.

Минимальная доза коагулянта, обеспечивающая заданную эффективность очистки воды, в соответствии с уравнением (6), должна быть определена для соответствующего минимального значения удельной коагсорбции. Это обуславливает необходимость применения больших доз коагулянтов и сопутствующих реагентов.

Теоретически, снижение необходимой дозы реагентов может быть достигнуто при увеличении удельной коагсорбции и уменьшении разности начальной и конечной концентраций загрязняющих веществ. Практически это может быть достигнуто путём многократных контактов отделяемого концентрата гидроксидов коагулянта со сточной водой при постоянном увеличении равновесной концентрации. В этой связи практический интерес представляют процессы с возвратами взаимодействующих сред.

Теоретически, снижение необходимой дозы реагентов может быть достигнуто при увеличении удельной коагсорбции и уменьшении разности начальной и конечной концентраций загрязняющих веществ

Реализация принципа возврата взаимодействующих потоков может быть осуществлена путём многократного отделения и переноса образовавшегося осадка в обрабатываемую воду по направлению, противоположному движению воды. Схема многоступенчатого процесса коагулирования воды с противоточным переносом отделённой дисперсной фазы приведена на рис. 1.

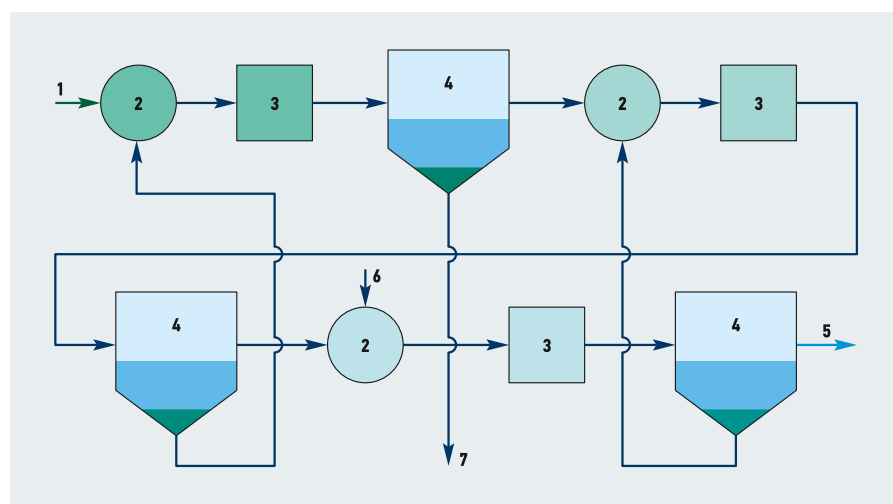


Рис. 1. Принципиальная схема многоступенчатого процесса коагулирования воды с противоточным переносом отделяемого осадка (1 и 5 — подача сточных вод и отведение очищенной воды; 2 — смеситель; 3 — камера флокуляции; 4 — разделительное сооружение; 6 — подача коагулянта; 7 — отвод осадка на обработку)

Противоточный перенос образовавшегося осадка может быть n -кратным. В этом случае необходимо назначить интервалы изменения концентрации загрязняющих веществ ($\Delta C = C_n - C_{n-1}$), а интегрирование уравнения (2) следует выполнить в пределах заданных интервалов концентраций:

$$-Q \int_{C_{n-1}}^{C_n} dC = G \int_{S_{n-1}}^{S_n} dS \quad (7)$$

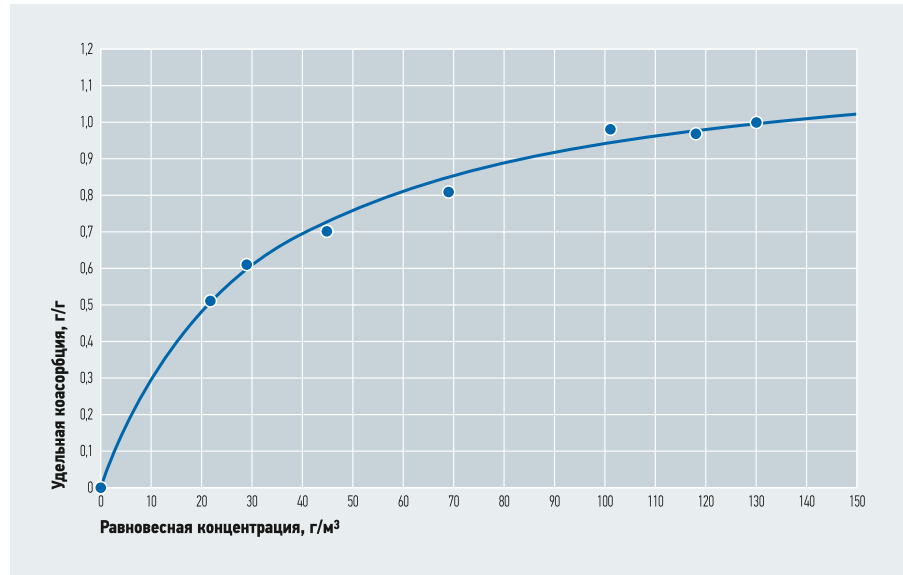
При постоянстве потоков Q_w и G в заданном интервале концентраций загрязняющих веществ на n -й ступени (ΔC) приходим к следующему выражению:

$$1 - \frac{G}{Q} = \frac{C_{n-1} - C_n}{S_{n-1} - S_n}, \quad (8)$$

где S_{n-1} и S_n — величины удельной коа сорбции загрязняющих веществ при равновесных концентрациях на концах интервала (C_n ; C_{n-1}) соответствующей ступени; n — число ступеней разделения; $(n - 1)$ — число переносов твёрдой фазы осадка.

Формула (8) представляет собой уравнение участка рабочей линии процесса коагулирования на заданном интервале концентраций загрязняющих веществ ΔC , а отношение G/Q есть средняя доза коагулянта на этом интервале.

По этому уравнению видно, что с увеличением ступеней дозирования ход процесса извлечения загрязняющих веществ теоретически приближается к значениям изотермы, что означает практически полное использование сорбционной ёмкости реагента и, соответственно, минимальный его расход.



:: Рис. 2. Влияние равновесной концентрации на величину удельной коа сорбции красителей

Соответственно, для каждой ступени разделения доза коагулянта может быть определена по уравнению:

$$D_k = -\frac{C_{n-1} - C_n}{S_{n-1} - S_n}, \quad (9)$$

здесь $C_n = C_{ex}$ и $S_n = a_{ex}$.

Однако аналитическое решение конечного уравнения (9) представляет трудность вследствие взаимозависимости C_n и S_n на конкретных ступенях разделения.

Результаты реализации одно- и двухкратного коагулирования сточных вод, содержащих синтетические красители,

приведены на рис. 2–4. Результаты пробного коагулирования исследуемой воды разными дозами реагентов представлены в табл. 1. Полученные значения остаточных концентраций красителей при однократном введении коагулянта аппроксимированы уравнением изотермы Ленгмюра вида:

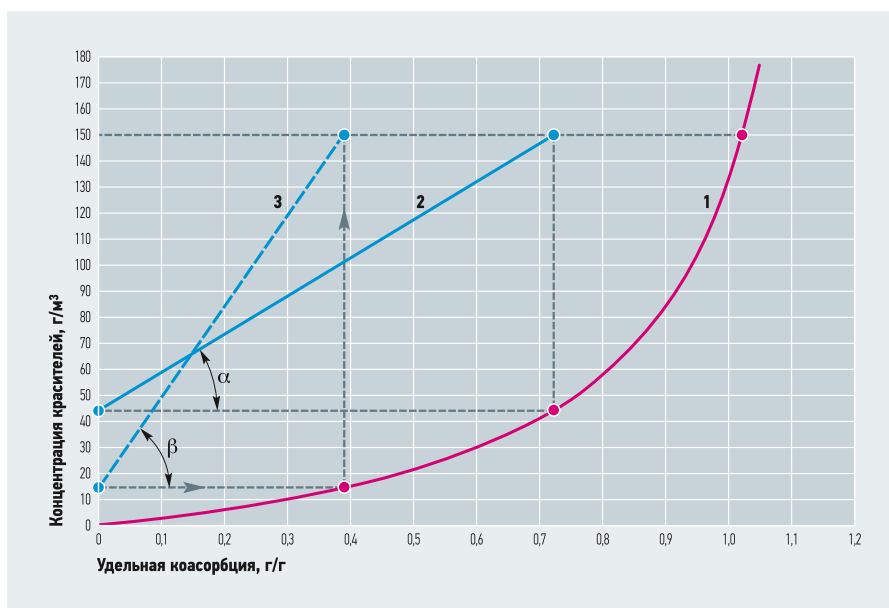
$$S_x = \frac{0,04 X_i}{1 + 0,0323 X_i}, \quad (10)$$

Графическая интерпретация изотермы коа сорбции по Ленгмюру приведена на рис. 2.

:: Влияние дозы коагулянта на снижение содержания красителей

табл. 1

Показатели	Доза коагулянта, г/м³						
	0	20	35	50	100	150	250
Остаточное содержание красителей C_{ex} (равновесное значение X_i), г/м³	150	130	118	101	69	45	29



:: Рис. 3. Линии процесса одноступенчатого коагулирования красителей (1 — равновесная линия процесса; 2 — рабочая линия процесса однократного коагулирования дозой $D_k = 150$ г/м³; 3 — гипотетическая рабочая линия процесса однократного коагулирования дозой $D_k = 330$ г/м³)

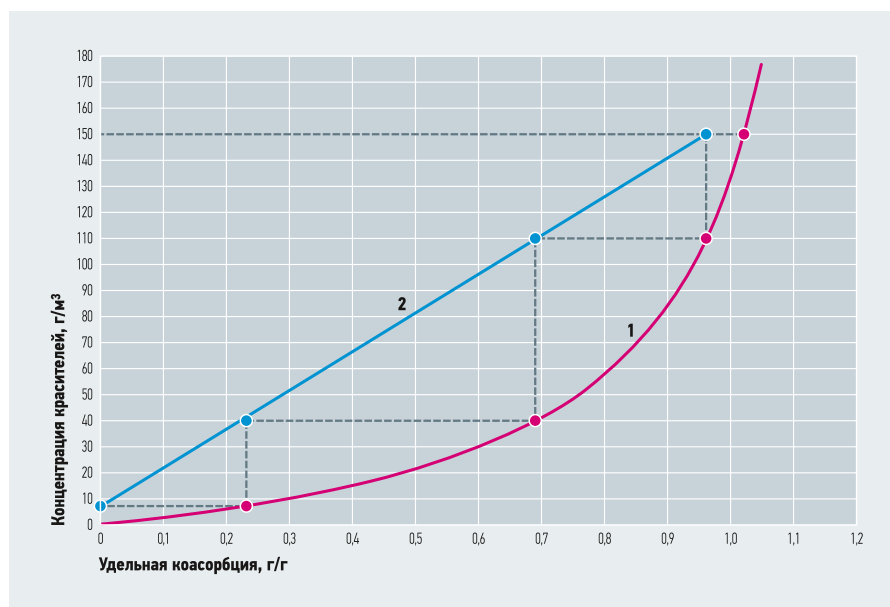
Поскольку решение целевой задачи очистки воды заключается в максимально возможном извлечении загрязняющих веществ, то целевая равновесная концентрация должна быть минимальной. По изотерме видно, что минимальному значению равновесной концентрации будет соответствовать также минимальное значение удельной коа сорбции, что обуславливает необходимость применения больших доз реагентов.

Для рассматриваемого примера уравнение линии равновесия будет иметь следующий вид:

$$X_i = 1,55 \times 10^4 \frac{S_x}{617 - 500 S_x}, \quad (11)$$

где X_i — равновесная концентрация красителей в воде, г/м³; S_x — удельная коа сорбция красителей [г/г], соответствующая равновесной концентрации X_i .

Линии процесса одноступенчатого коагулирования красителей показаны на рис. 3.



:: Рис. 4. Линии процесса очистки воды от красителей по трёхступенчатой схеме коагулирования с двукратным противоточным переносом осадка (1 — равновесная линия процесса коагулирования; 2 — рабочая линия процесса двукратного коагулирования с дозой $D_k = 150 \text{ г/м}^3$)

Линия равновесия (кривая 1) устанавливает взаимосвязь между содержанием извлекаемого вещества в воде и в составе образовавшегося осадка. Например, для режима одноступенчатого коагулирования раствора красителей с фиксированной дозой коагулянта 150 г/м^3 равновесная и рабочая линии процесса соответствуют линиям 1 и 2 (рис. 3).

В соответствии с уравнением (9), наклон рабочей линии на угол α задаёт величину необходимой дозы коагулянта. Соответственно, доза коагулянта равна тангенсу угла наклона рабочей линии.

В общем случае очистки воды коагулированием удельная коасорбция загрязняющих веществ ($\Delta C/D_k$) теоретически не может быть ниже линии равновесия для соответствующей равновесной концентрации. Приближение рабочей линии к равновесной характеризует большую полноту использования коагулянта. Так, начальное значение рабочей линии одноступенчатого коагулирования (линия 2) располагается в области значений концентрации красителей в конце процесса $C_{ex} = 45 \text{ г/м}^3$, что соответствует величине удельной коасорбции по формуле (10), равной $0,73 \text{ г/г}$. Это обуславливает малую степень использования сорбционной ёмкости гидроксидного осадка коагулянта. Практически это означает, что при необходимости осуществления более глубокой очистки воды потребуются значительно большие дозы реагентов. Например, процесс очистки воды аналогичного состава до $C_{ex} = 15 \text{ г/м}^3$ иллюстрируется рабочей линией (линия 3), расположенной под углом $\beta > \alpha$, что соответствует увеличению необходимой дозы коагулянта до 330 г/м^3 .

Проведение процесса коагулирования по трёхступенчатой схеме с двукратным

переносом твёрдой фазы осадка по противоточной схеме обеспечивает возможность значительного сокращения расхода реагентов при сопоставимых дозах и достижении значительной эффективности очистки воды (рис. 4).

Анализ результатов (рис. 4) показывает, что при двукратном противоточном переносе твёрдой фазы осадка сорбционная ёмкость осадка гидроксида алюминия используется практически полностью. Сравнение результатов коагулирования в интервале доз $D_k = 150\text{--}200 \text{ г/м}^3$ с коагулированием по одноступенчатой схеме (рис. 1) в полной мере подтверждает преимущества технологии противоточного переноса гидроксильных осадков коагулирования, как по эффективности очистки воды, так и по расходу реагентов. Так, коагулирование дозой $D_k = 150 \text{ г/м}^3$ с двукратным переносом осадка в аналогичных условиях снижает содержание красителей до $6,5 \text{ г/м}^3$ против 45 г/м^3 при однократном коагулировании.

Процесс двухступенчатого коагулирования с однократным переносом осадка занимает промежуточное положение между рассмотренными. Он показывает меньшую эффективность извлечения загрязняющих веществ и экономию реагентов, что обусловлено большим градиентом концентрации загрязнителей. Однако эта схема обеспечивает эффективную стабилизацию процессов коасорбции и седиментации осадка.

Очистка сточных вод методом коагулирования обладает значительной универсальностью в отношении загрязняющих веществ разного происхождения

Заключение

Очистка сточных вод методом коагулирования обладает значительной универсальностью в отношении загрязняющих веществ разного происхождения вследствие многофакторности взаимодействия с коагулянтами.

Применение технологии коагулирования сопровождается формированием концентрированных отходов, содержащих извлечённые загрязнения и пропорциональных непосредственно дозам использованных реагентов.

Применение многоступенчатого процесса коагулирования на основе рассчитанного по изотермам коасорбции конечного числа ступеней разделения и возвратов твёрдой фазы осадка обеспечивает наибольшую эффективность очистки воды при минимально достаточном расходе реагентов.

1. Majcen A. Le Marechal, Krianec B., Vajnhandl S., Volmajer J. Textile finishing industry as an important source of organic pollutants. Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention — Environmental and Analytical Update. InTech. 2012. Pp. 26–54.
2. Алексеев Е.В. Экологические аспекты очистки сточных вод, содержащих биологически стойкие органические вещества // Вода и экология: проблемы и решения, 2015. №4. С. 68–79.
3. Zaharia C., Suteu D. Textile organic dyes characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents — a critical overview. Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention — Environmental and Analytical Update. InTech. 2012. Pp. 55–86.
4. Sojkaledakowicz J., Koprowski T., Machnowski W., Knudsen H. Membrane filtration of textile dyehouse wastewater for technological water reuse. Desalination. 1998. Vol. 119. Issues 1–3. Pp. 1–10.
5. Chandrakant R. Holkar, Ananda J. Jadhav, Dipak V. Pinjari, Naresh M. Mahamuni, Aniruddha B. Pandit. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. Journal of Environmental Management. 2016. Vol. 182. Pp. 351–366.
6. Gonzalez T., Dominguez J., Beltran-Heredia J., Garcia H., Snachez-Lavado F. Aluminum sulfate as coagulant for highly polluted cork processing wastewater: evaluation of settleability parameters and design of a clarifier-thickener unit. Journal of Hazardous Materials. 2007. Vol. 148. Pp. 6–14.
7. Michel M.M., Tytkowska M., Reczek L., Trach Y., Siwiec T. Technological conditions for the coagulation of wastewater from cosmetic industry. Journal of Ecological Engineering. 2019. Vol. 20. Issue 5. Pp. 78–85.
8. Седова Е.Л., Воронцов К.Р., Буркова С.А. Влияние условий коагуляционной обработки на эффективность очистки лигнинсодержащей сточной воды по данным планированного эксперимента // Лесной журнал, 2019. Вып. 4. С. 159–167.
9. Алексеев Е.В. Принципы противоточного использования реагентов в технологии очистки сточных вод // Водоснабжение и канализация, 2010. №6. С. 62–68.
10. Al-Qodah Z. Adsorption of dyes using shale oil ash. Water Research. 2000. No. 34. Pp. 4295–4303.
11. Mona A. Abdel-Fatah, Sherif H.O., Agour Fatma, Hawash S.I. Textile wastewater treatment by chemical coagulation technology. Global Journal of Advance Engineering Technology and Sciences. 2015. No. 2. Pp. 20–28.
12. Ayari F., Srasra E., Trabelsi-Aydi M. Low-cost adsorbents for a dye uptake from contaminated water modeling of adsorption isotherms: the Langmuir, Freundlich and Elovich models. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2008. No. 6. Pp. 76–86.

References — see page 78.

Increasing the efficiency of coagulation in wastewater treatment processes. Pp. 14–17.

Ev.V. Alekseev, Doctor of Technical Sciences, Professor, the Department of Water Supply and Water Disposal, National Research University Moscow State University of Civil Engineering (NRU MGUSU)

1. Majcen A. Le Marechal, B. Krianec, S. Vajnhandl, J. Volmajer. Textile finishing industry as an important source of organic pollutants. Organic pollutants ten years after the Stockholm Convention — Environmental and Analytical Update. InTech. 2012. Pp. 26–54.
2. E.V. Alekseev. *Jekologicheskie aspekty ochistki stochnyh vod, sodержashhih biologicheski stojkie organicheskie veshhestva* [Environmental aspects of wastewater treatment containing biologically persistent organic substances]. *Voda i jekologija: problemy i reshenija* ["Water and ecology: problems and solutions" Magazine]. 2015. No. 4. Pp. 68–79. [In Russian]
3. C. Zaharia, D. Suteu. Textile organic dyes characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents — a critical overview. Organic pollutants ten years after the Stockholm Convention — Environmental and Analytical Update. InTech. 2012. Pp. 55–86.
4. J. Sojkalewakowicz, T. Koprowski, W. Machnowski, H. Knudsen. Membrane filtration of textile dyehouse wastewater for technological water reuse. Desalination. 1998. Vol. 119. Issues 1–3. Pp. 1–10.
5. Chandrakant R. Holkar, Ananda J. Jadhav, Dipak V. Pinjari, Naresh M. Mahamuni, Aniruddha B. Pandit. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. Journal of Environmental Management. 2016. Vol. 182. Pp. 351–366.
6. T. Gonzalez, J. Dominguez, J. Beltran-Heredia, H. Garcia, F. Snachez-Lavado. Aluminum sulfate as coagulant for highly polluted cork processing wastewater: evaluation of settleability parameters and design of a clarifier-thickener unit. Journal of Hazardous Materials. 2007. Vol. 148. Pp. 6–14.
7. M.M. Michel, M. Tytkowska, L. Reczek, Y. Trach, T. Siwiec. Technological conditions for the coagulation of wastewater from cosmetic industry. Journal of Ecological Engineering. 2019. Vol. 20. Issue 5. Pp. 78–85.
8. E.L. Sedova, K.R. Voroncov, S.A. Burkova. *Vlijanie uslovij koaguljacionnoj obrabotki na jekfektivnost' ochistki ligninsoderzhashhej stochnoj vody po dannym planirovannogo jeksperimenta* [Influence of conditions of coagulation treatment on the efficiency of purification of lignin-containing waste water according to the data of the planned experiment]. *Lesnoj zhurnal* [Journal of forestry management of the Russia Federation]. 2019. Issue 4. Pp. 159–167. [In Russian]
9. Alekseev E.V. *Principy protivotochnogo ispol'zovanija reagentov v tehnologii ochistki stochnyh vod* [Principles of countercurrent use of reagents in wastewater treatment technology]. *Vodosnabzhenie i kanalizacija* ["Water supply and sewerage" Magazine]. 2010. No. 6. Pp. 62–68. [In Russian]
10. Z. Al-Qodah. Adsorption of dyes using shale oil ash. Water Research. 2000. No. 34. Pp. 4295–4303.
11. Mona A. Abdel-Fatah, H.O. Sherif, Fatma Agour, S.I. Hawash. Textile wastewater treatment by chemical coagulation technology. Global Journal of Advance Engineering Technology and Sciences. 2015. No. 2. Pp. 20–28.
12. F. Ayari, E. Srasra, M. Trabelsi-Aydi. Low-cost adsorbents for a dye uptake from contaminated water modeling of adsorption isotherms: the Langmuir, Freundlich and Elovich models. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2008. No. 6. Pp. 76–86.