

Л.Г. СПИРИДОНОВА**ИССЛЕДОВАНИЕ КОАГУЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ
ТИТАНОСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАМА***TESTING OF COAGULATING PROPERTIES OF TITANIFEROUS SLUDGE*

Статья посвящена вопросам очистки производственных сточных вод с применением реагентов, полученных из отходов производств. Исследованы состав и свойства отхода, образующегося при производстве титановых изделий, содержащего ионы титана, алюминия и железа. Произведено моделирование процесса получения реагента на основе титанового шлама, исследованы его коагулирующие свойства. При моделировании процесса получения особое внимание уделено удалению присутствующих в шламе фторидов. Показана эффективность действия полученного титанового коагулянта в сравнении с известным реагентом «Аква-Аурат™30». Экспериментально подтверждено, что для производства коагулянта следует использовать шлам, отобранный в месте его непосредственного образования. Сделан вывод о возможности применения титанового шлама для получения реагента и дальнейшего его использования для очистки производственных сточных вод.

Ключевые слова: титаносодержащий шлам, кислотная вытяжка, коагулянт, очистка сточных вод, отходы металлургических предприятий.

Исследования коагулирующих свойств отходов промышленных предприятий являются актуальными, поскольку применение в качестве реагентов отходов позволит решить сразу две задачи: снизить затраты на производство коагулянтов и утилизировать имеющиеся отходы предприятий.

Для очистки сточных вод могут применяться отходы различных металлургических предприятий, теплоэлектростанций, осадки сточных вод, отходы химических отраслей промышленности и др. Использование отходов промышленности в качестве реагентов позволит получить коагулянты комплексного действия, которые в ряде случаев могут обладать большей эффективностью, чем известные и широко применяемые соли алюминия и железа [1,2,12,13].

Существует множество публикаций на данную тему, что подтверждает актуальность задачи использования отходов в процессе водоочистки [3-6, 15].

The article is devoted to the issues of industrial wastewater treatment using reagents received from productions wastes. The structure and properties of waste formed by production of titanium products containing ions of the titan, aluminum and iron are investigated. Modeling the process of receiving the reagent based on titanium sludge is made, its coagulating properties are investigated. During receiving process, modeling special attention is paid to removal of the fluorides, which are present at sludge. Efficiency of the received titanic coagulant in comparison with known «Аква-Аурат™30» reagent is shown. It is experimentally confirmed that for production of a coagulant it is necessary to use the sludge, which is selected, in a place of its direct education. It is made a conclusion about the possibility of titanium sludge use for receiving reagent and its further use for purification of industrial sewage.

Key words: titaniferous sludge, acid extract, coagulant, wastewater treatment, waste of metallurgical enterprises.

Вызывают особый интерес коагулянты на основе соединений титана, поскольку, в соответствии с правилом Шульца-Гарди, чем выше валентность иона, тем ниже значение его порога коагуляции, следовательно ионы титана, у которого валентность выше, чем у ионов алюминия и железа, будут иметь большую коагулирующую способность [7].

В водной среде соединения титана образуют сложные полимерные системы с большим набором различных абсорбционных центров и микропор. При гидролизе раствора двуокиси титана в системе формируются полиядерные гидроксокомплексы металла, обладающие адсорбционными и ионообменными свойствами, проявление которых зависит от многих факторов: pH системы, заряда загрязняющих воду ионов. Природа металла такова, что, при значениях pH, характерных для природных и большинства сточных вод, титан образует нерас-

творимые соединения, что связано с более высоким значением ионного потенциала, чем у алюминия и железа, следовательно, в очищенной воде практически не будет наблюдаться остаточных концентраций титана [8, 14].

Поскольку чистые соли титана являются дорогим сырьем для производства коагулянтов, применение титаносодержащих отходов промышленности позволит использовать все достоинства титанового реагента с меньшими затратами на его получение [19, 16].

В данной статье изложены результаты изучения коагулирующих способностей отхода производства титановых изделий. Травильные растворы, образующиеся на предприятии и содержащие в своем составе ионы титана, алюминия и железа, обрабатываются известью, выпавший осадок хранится в шламонакопителях [11, 17].

Для анализа на содержание коагулирующих ионов были отобраны пробы шлама из 4-х точек его складирования: из отстойника, в точке сброса шлама в шламонакопитель, из шламонакопителя со сроком складирования более 0,5 лет, из шламонакопителя со сроком складирования более 7 лет.

Наибольшее количество полезных для коагуляции ионов наблюдалось в шламе, отобранном из отстойника и в точке сброса в шламонакопитель. В шламе, отобранном из отстойника, содержится до 20 % ионов титана, до 13 % ионов алюминия и до 3 % ионов железа. В шламе, отобранном в точке сброса в шламонакопитель содержится ионов титана до 10 %, ионов алюминия до 7,5 % и ионов железа до 1 % [9].

Рентгеноструктурным анализом установлено, что ионы титана, алюминия и железа находятся в шламе в виде гидроксидов [10, 18-23].

Для изучения возможности использования титанового шлама в качестве сырья для получения коагулянтов проанализирован состав водных и кислотных вытяжек из шлама. Водные вытяжки содержали незначительное количество ионов титана, алюминия и железа. Анализ кислотных вытяжек показал, что, наряду с полезными для процесса коагуляции ионами Al, Fe, Ca и Ti, присутствуют ионы F, которые необходимо выделить перед получением коагулянта.

На основе анализа вышеприведенных данных в дальнейших исследованиях использовали для получения коагулянта шлам, отобранный из отстойника и в точке сброса осадка в шламонакопитель, поскольку в них наблюдалось максимальное содержание ионов титана, а также алюминия и железа.

Рабочие растворы реагентов для анализа в лаборатории были приготовлены следующим образом:

- 1) титаносодержащий шлам, отобранный из отстойника и обработанный серной кислотой ($\text{Ш}_{\text{ОТСТ}} + \text{H}_2\text{SO}_4$);
- 2) титаносодержащий шлам, отобранный в точке сброса и обработанный серной кислотой ($\text{Ш}_{\text{Т.СБР}} + \text{H}_2\text{SO}_4$);
- 3) раствор (1), обработанный раствором щелочи (KOH) до появления осадка ($\text{Ш}_{\text{ОТСТ}} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Щ}$);
- 4) раствор (2), обработанный раствором щелочи (KOH) до появления осадка ($\text{Ш}_{\text{Т.СБР}} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Щ}$);

Показатели состава реагентов, приготовленных в соответствии с пп. 1 и 2, приведены в табл. 1, пп. 2 и 3 – в табл. 2.

На основании анализа данных табл. 1 и 2 следует, что при повышении pH раствора реагента титан выпадает в осадок, при этом практически все фториды остаются в растворе.

Таблица 1

Показатели состава реагентов, приготовленных из титаносодержащих шламов

| Проба | Технология приготовления реагента | pH | Fe ^{общ} | Ca ²⁺ | Ti ⁴⁺ | F ⁻ |
|-------|---|-----|--------------------|------------------|------------------|----------------|
| | | | мг/дм ³ | | | |
| 1 | $\text{Ш}_{\text{ОТСТ}} + \text{H}_2\text{SO}_4$ | 1,2 | 14,60 | 160,3 | 44,4 | 42,9 |
| 2 | $\text{Ш}_{\text{Т.СБР}} + \text{H}_2\text{SO}_4$ | 1,2 | 34,70 | 485,0 | 144,0 | 44,3 |

Таблица 2

Влияние подщелачивания кислотных вытяжек на содержание Ti и F

| Проба | Технология получения реагента | pH | Ti ⁴⁺ | F ⁻ |
|-------|--|-----|--------------------|----------------|
| | | | мг/дм ³ | |
| 5 | $\text{Ш}_{\text{ОТСТ}} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Щ}$ | 5,0 | 0,01 | 42,9 |
| 6 | $\text{Ш}_{\text{Т.СБР}} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Щ}$ | 6,4 | 0,01 | 44,6 |

Таким образом, выделение титана в виде гидроксидов и отделение их от технологически сопутствующих фторидов можно осуществлять нейтрализацией продуктов кислотных вытяжек из шлама до pH 5 – 6,5 с последующим использованием осадка в качестве реагента.

Для исследования коагулирующих свойств титаносодержащего реагента была проведена пробная коагуляция производственных сточных вод. Для пробной коагуляции реагенты были приготовлены следующим образом:

Ш_{ОТСТ}¹² - шлам из отстойника (10 мл) + H₂SO₄ (20 мл) механически перемешивали 20 мин, затем доводили водопроводной водой до отметки 0,5 л, после подщелачивали КОН до выпадения осадка (pH=11,63). Далее осадок отделяли от жидкости отстаиванием и фильтрованием, затем растворяли в серной кислоте до получения pH раствора 2,02, при котором произошло полное растворение осадка. При этом осадок состоял из мелких хлопьев, рыхлый, с желтоватым оттенком и занимал 1/5 объема.

Ш_{ОТСТ}²² - шлам из отстойника (20 мл) + H₂SO₄ (30 мл) выдерживали при механическом перемешивании 20 мин, затем доводили водой до отметки 0,5 л, после подщелачивали КОН до выпадения осадка (pH=3,85), который отделяли от воды и дозировали в обрабатываемую сточную воду.

Ш_{Т.СБР}¹² – шлам в точке сброса (10 г) + H₂SO₄ (20 мл) выдерживали при механическом перемешивании 20 мин, доводили водой до отметки 0,5 л; затем подщелачивали КОН до появления хлопьев (pH=11,63), после чего добавляли серную кислоту до растворения осадка, pH – 1,77. Объем осадка – 1/2 от объема пробы.

Ш_{Т.СБР}²² – шлам в точке сброса (20 г) + H₂SO₄ (30 мл) выдерживали при механическом перемешивании 20 мин, доводили водой до отметки 0,5 л; затем подщелачивали КОН до появления хлопьев, pH=8,05, отделяли от воды, после чего дозировали в обрабатываемые сточные воды.

Исходная вода – химически загрязненные производственные сточные воды завода «Ростсельмаш», г. Ростов-на-Дону.

Пробное коагулирование проводили следующим образом: в цилиндры объемом 1 л наливали исходную воду, дозировали коагулянты, затем в течение 2 мин осуществляли «быстрое» перемешивание, 8 мин - «медленное» перемешивание, отстаивали жидкость в течение 30 мин. Эффективность процесса коагуляции оценивали по прозрачности воды, определенной по шрифту Снеллена.

Результаты исследований приведены в табл. 3.

Хлопьеобразование наблюдалось во всех пробах, хлопья мелкие, медленно оседают, за исклю-

Таблица 3

Показатели эффективности очистки производственных сточных вод модельными растворами титанового коагулянта

| Вид используемого коагулянта | Доза коагулянта, мг Ti на 1 л пробы | Прозрачность по шрифту Снеллена, см |
|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Исходная вода | Без коагулянта | 2 |
| Ш _{ОТСТ} ¹² | 5 | 5 |
| | 10 | 8 |
| | 20 | 15 |
| Ш _{ОТСТ} ²² | 5 | 6 |
| | 10 | 8 |
| | 20 | 10 |
| Ш _{Т.СБР} ¹² | 5 | 4 |
| | 10 | 12 |
| | 20 | 8 |
| Ш _{Т.СБР} ²² | 5 | 4 |
| | 10 | 4 |
| | 20 | 7 |
| «Аква-Аурат TM 30» | 3,6 | 4 |
| | 7,2 | 8 |

чением $Ш_{Т.СБР}^{12}$ с дозами 10 и 20 мг Тi, где хлопья были более крупные, часть хлопьев находилось во взвешенном состоянии во всех пробах.

Введение ПАА дозой 1,5 мг/л во всех случаях увеличивало прозрачность обработанной пробы на 2-3 см.

Эффективность действия приготовленных титановых коагулянтов сравнивали с широко применяемым коагулянтом «Аква-АуратTM30». Показатели эффективности «Аква-АуратаTM30» и коагулянтов на основе шлама титана в сравниваемых условиях весьма близки (таблица 3), что указывает на принципиальную применимость титановых коагулянтов для сточных вод данного состава. Следует отметить, что наилучшими коагулирующими свойствами обладает титановый шлам, полученный в месте его непосредственного образования, т. е. из отстойника локальных очистных сооружений. Это, по существу, подтверждает известный теоретический и практический вывод о том, что свежеприготовленный коагулянт более эффективен, чем «старый» (образование

олл – мостиков, гелеобразование и, как следствие, уменьшение поверхностной энергии коагулянтов). Причем коагулянт, полученный по технологии $Ш_{ОТС}^{12}$, более эффективен, чем по $Ш_{ОТС}^{22}$. Данный факт можно объяснить тем, что при приготовлении реагента $Ш_{ОТС}^{12}$ осадок в виде гидроксидов титана растворяли в серной кислоте, а значит гидроксид титана переводили в сульфат титана, что и объясняет его более эффективное действие.

Для лучшего варианта по прозрачности 15 см ($Ш_{ОТС}^{12}$, доза 20 мг/л) были определены остаточные концентрации компонентов шлама в очищенной воде (табл. 4).

На следующем этапе производили исследования эффективности очистки производственных сточных вод модельными растворами реагентов, приготовленных по технологии, приведенной в п.1, с механическим диспергированием коагулянтов. Диспергирование смесей проводилось на установке «Термомикс» с насадкой в течение 3 мин при 3000 мин⁻¹.

Таблица 4

| Коагулянт по варианту технологии | Остаточные концентрации в очищенной воде, мг /л | | | | | | | |
|----------------------------------|---|------------------|------------------|-------------------|------------------|----------------|-----------|------|
| | Ti ⁴⁺ | Cr ⁶⁺ | Ni ²⁺ | Fe ^{ОБШ} | Al ³⁺ | F ⁻ | взв. в-ва | pH |
| $Ш_{ОТС}^{12}$ | 0,01 | 0,01 | 0,04 | 0,12 | 0,23 | 0,08 | 18,6 | 6,88 |

Таблица 5

| Реагент | Доза реагента, мг активного вещества на 1 л пробы | Прозрачность по шрифту Снеллена, см | pH растворов |
|---|---|-------------------------------------|--------------|
| Исходная вода | Без коагулянта | 0,3 | 7,83 |
| Исходная вода | После 30 мин отстаивания | 1,5 | 7,83 |
| «Аква-Аурат TM 30» | 12 | 5,5 | 7,79 |
| «Аква-Аурат TM 30» + ВПК-402 | 12 | 6 | 7,90 |
| $Ш_{ОТС}^{12}$ (дисп) | 5 | 16 | 6,25 |
| | 10 | 4 | 5,84 |
| | 20 | 3,5 | 2,45 |
| | 10 | 4 | 6,33 |
| | 20 | 6 | 5,69 |
| $Ш_{ОТС}^{12}$ (дисп)+ ВПК | 5 | 18 | 6,12 |
| | 10 | 6 | 5,67 |
| | 20 | 3 | 2,86 |
| $Ш_{ОТС}^{12}$ +ВПК (дисп) | 5 | 18 | 6,36 |
| | 10 | 4 | 4,48 |
| | 20 | 3,5 | 2,42 |

Результаты приведены в табл. 5.

Обозначения растворов реагентов, принятые в табл. 5:

Ш_{ОТСГ} 1² (дисп) – диспергированный раствор титанового коагулянта;

Ш_{ОТСГ} 1² (дисп)+ ВПК – диспергированный раствор титанового коагулянта с введением отдельно приготовленного флокулянта ВПК-402;

Ш_{ОТСГ} 1²+ВПК (дисп) – диспергированный раствор титанового коагулянта совместно с флокулянтом ВПК-402.

Хлопьеобразование наблюдалось во всех пробах, хлопья крупные. Можно отметить большую эффективность реагентов из титанового шлама по сравнению с «Аква-Аурат™ 30», а также влияние рН на осаждение взвешенных веществ. При добавлении флокулянта ВПК-402 наблюдалось укрупнение хлопьев и осветление, причем более эффективно при совместном диспергировании титана и ВПК.

Вывод. Полученные результаты указывают на возможность применения отхода, содержащего ионы титана для первичной физико-химической очистки производственных сточных вод с последующей их доочисткой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Касиков А.Г. Очистка промышленных сточных вод с использованием отходов производства // Экология промышленного производства. 2006. №4. С. 28-36.
2. Елхова В.Д., Лучинина Л.А., Абдрахимов Ю.Р. Очистка сточных вод с применением коагулянтов, полученных из отходов производства // Матер. Всерос. науч.-практич. конф. «Окружающая природная среда и экологическое образование и воспитание» (21-22 февр. 2001 г.). Пенза: Изд-во Приволж. Дома знаний, 2001. С. 75-76.
3. Баян Е.М., Спиридонова Л.Г., Лесников И.И., Смирнова В.Н., Сергеева Д.П., Механич А.В. Использование промышленных отходов для очистки жиросодержащих сточных вод // Строительство-2008: материалы Международной научно-практической конференции. Ростов-н/Д: Рост. гос. строит. ун-т, 2008. С. 71-72.
4. Серпокрьлов Н.С., Сизов А.А., Каменев Я.Ю. Методика выбора технологии очистки периодических сбросов сточных вод // Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. 2012. Вып. №4(8). С. 71-76.
5. Яковлева Е.В. Сравнительная оценка эффективности и гидродинамики применения отходов производства алюминия и алюминийсодержащих реагентов для очистки сточных вод // Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. 2013. Вып. №4. Совершенствование систем водоснабжения и водоотведения по очистке природных и сточных вод. С. 100-104.
6. Спиридонова Л.Г., Гризодуб Н.Н., Вильсон Е.В., Серпокрьлов Н.С. Региональные реагенты для очистки сточных вод // Водоснабжение и канализация. 2013. № 2. С. 58-62.
7. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977. 355 с.
8. Прошкин В.С., Колобов Г.А. Синтез комплексных титансодержащих коагулянтов из продуктов и отходов металлургических производств // Цветная металлургия, Известия вузов. 1999. № 2. С. 21-26.
9. Гризодуб Н.Н., Спиридонова Л.Г. Получение реагента для обработки вод из титансодержащего шлама [Электронный ресурс] // Международный научно-исследовательский журнал. 2012. Режим доступа: <http://research-journal.org/featured/poluchenie-reagenta-dlya-obrabotki-vod-iz-titanosoderzhashhego-shlama/>, свободный. Загл. с экрана.
10. Вильсон Е.В. Аналитические методы определения составов продуктов гидролиза коагулянта // Известия РГСУ. Ростов-н/Д, 2003. №7. С. 134-141.
11. Грачева А.А., Паничкина Ю.А., Кулик И.А., Спиридонова Л.Г., Серпокрьлов Н.С. Лабораторная проработка технологических схем очистки концентрированных производственных сточных вод // Технология очистки воды «Техновод - 2008»: материалы 4 Междунар. науч.-практ. конф., г. Калуга, 26-29 февр. 2008 г. / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. (НПИ). Новочеркасск: «ОНИКС+». 2008. С. 220-224.
12. Серпокрьлов Н.С., Вильсон Е.В., Баринов М.Ю., Грачева А.А., Марочкин А.А., Гетманцев С.В. Использование шламов очистки сточных вод для получения коагулянтов // Сб. докладов 5-й междунар. конгр. по управлению отходами и природоохранными технологиями «ВейсТек – 2007», 29 мая – 1 июня. М., 2007. С. 364-365.
13. Гетманцев С.В. Комбинированная технология производства высокоэффективных коагулянтов // Водоснабжение и сан. техника. 2001. №3. С. 8-10.
14. Серпокрьлов, Н.С., Вильсон Е.В., Царева М.Н., Горин В.Н., Садовников А.Ф. // Технологические аспекты применения оксихлоридов алюминия в очистке и доочистке сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2003. №2. С. 22-26.
15. Серпокрьлов Н.С. Вильсон Е.В., Земченко Г.Н. Эколого-экономические аспекты реагентной обработки воды // Водоснабжение и санитарная техника. 2005. №8. С. 20-24.
16. Губанов Л.Н., Зверева А.Ю., Зверева В.И. Рециклирование материалов из твердых бытовых отходов и осадков сточных вод // Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. 2013. Вып. №2(10). С. 61-64.
17. Лысов В.А., Бутко Д.А., Рыльцева Ю.А. Изучение перспективы использования осадка водопроводных станций г. Ростова-на-Дону в качестве почвогрунтов // Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. 2013. Вып. №4(12). С. 33-36.
18. Спиридонова Л.Г. Отработка режимов очистки сточных вод птицефабрики по переработке мяса инде-

ек // Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. 2013. Вып. №4(12). С. 60-63.

19. Буцева Л.Н., Варезкин Ю.М., Гандурина Л.В. и др. Использование отходов производства кремнийорганических соединений для очистки промышленных сточных вод // Химическая технология. 2005. № 2. С. 44-46.

20. Кичигин В.И., Стрелков А.К., Цытин А.В. Локальная очистка производственных сточных вод Самарского резервуарного завода перед сбросом в городскую канализацию // Водоснабжение и сан. техника. 2011. № 9, ч. 2. С. 59-62.

21. Стрелков А.К., Теплых С.Ю., Носова Е.Г. Схемы и методы удаления хрома из сточных вод. Germany: LAP Lambert, 2013. 163 с.

22. Стрелков А.К., Егорова Ю.А. Сравнительный расчет экономической эффективности коагуляционной водообработки реагентом ПОХА "Аква-Аурат™30" и сульфатом алюминия техническим на НФС-1 за 2009-2010 гг. // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: материалы 69-й Всероссийской конференции по итогам НИР за 2011 год / СГАСУ. Самара, 2012. С. 255-257.

Об авторе:

СПИРИДОНОВА Лариса Гурамовна

Инженер-технолог ООО «Акватрат»

344082, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Московская, 17,

тел. (863) 269-51-12

E-mail: spiridonova-larisa1985@yandex.ru

23. Стрелков А.К., Кичигин В.И. Исследование общих закономерностей работы сооружений по очистке сточных вод // Совершенствование систем водоснабжения и водоотведения по очистке природных и сточных вод: Межвузовский сб. науч. тр. / СГАСУ. Самара, 2005. С. 149-159.

© Спиридонова Л.Г., 2015

SPIRIDONOVA Larisa

Prodation Engineer LLC «Akvatrat»

344082, Russia, Rostov-on-Don, Moskovskaya str., 17,

tel. (863) 269-51-12

E-mail: spiridonova-larisa1985@yandex.ru

Для цитирования: Спиридонова Л.Г. Исследование коагулирующих свойств титаносодержащего шлама // Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. 2015. Вып. № 2 (19). С. 54-59. DOI: 10.17673/Vestnik.2015.02.9

For citation: Spiridonova L.G. Testing of Coagulating Properties of Titaniferous Sludge // Vestnik SGASU. Gradostroitelstvo i arhitektura [Vestnik of SSUACE. Town Planning and Architecture]. 2015. №2 (19). Pp. 54-59. DOI: 10.17673/Vestnik.2015.02.9 (in Russian)