

УДК 628.161.3

**Евгений Александрович Карпычев**

ФГБОУВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина», кандидат технических наук, доцент кафедры химии и химических технологий в энергетике, Россия, Иваново, телефон: (4932) 26-96-09, e-mail: karpuchev3108@bk.ru

## **Определение сорбционных характеристик шлама гидроксидов алюминия, образующегося на стадии предочистки ВПУ**

### **Авторское резюме**

**Состояние вопроса.** Актуальной задачей проводимого исследования является описание свойств образующегося при коагуляции шлама в зависимости от типа источника водоснабжения, а именно определение сорбционной емкости шлама по основным удаляемым из воды компонентам (соединения железа, органические вещества и соединения кремниевой кислоты). Данный показатель позволяет напрямую определить эффективность применения коагуляции: при сравнении реальных значений этого показателя с практически достижимыми значениями можно сделать вывод о недостатке или избытке подаваемого на обработку коагулянта.

**Материалы и методы.** Для расчета удельных сорбционных емкостей шлама использованы следующие показатели: содержание органических соединений, массовая концентрация соединений кремниевой кислоты в пересчете на  $\text{SiO}_2$  и массовая концентрация соединений железа в пересчете на Fe. Определение содержания конечных компонентов после высушивания и прокаливания шлама, растворения полученного минерального остатка в растворе осуществлено с использованием общепринятых методик анализа воды.

**Результаты.** Впервые предложена методика определения удельных сорбционных емкостей шлама гидроксидов алюминия по органическим соединениям, соединениям железа в пересчете на Fe, соединениям кремниевой кислоты в пересчете на  $\text{SiO}_2$ . Предложена классификация природных маломутных вод с увеличенным содержанием железоорганических соединений. В рамках предложенной классификации вод получены ранее не определяемые фактические удельные сорбционные емкости шлама, а также даны рекомендации по достижению практических значений сорбционных характеристик шлама.

**Выводы.** Предложенный метод расчета сорбционных емкостей шлама гидроксидов алюминия и сам показатель сорбционной емкости шлама рекомендуется использовать как параметр, определяющий условия и эффективность применения технологии коагуляции сульфатом алюминия. Избыточные дозы коагулянта, обеспечивающие сорбционную емкость шлама, большую по сравнению с рекомендуемыми значениями, приводят к значительному перерасходу реагента и к увеличению расхода продувочной воды. Зная это, можно предусмотреть мероприятия, позволяющие привести сорбционную емкость шлама к практически достижимым значениям, например, за счёт подкисления воды.

**Ключевые слова:** классификация природных вод, маломутные воды с повышенным содержанием железоорганических соединений, коагуляция природной воды, удельная сорбционная емкость шлама

**Evgenii Alexandrovich Karpuchev**

Ivanovo State Power Engineering University, Candidate of Engineering Sciences, (PhD), Associate Professor of Chemistry and Chemical Technologies in Energy Department, Russia, Ivanovo, telephone (4932) 26-96-09, e-mail: karpuchev3108@bk.ru

## **Determination of sorption characteristics of aluminum hydroxide sludge formed at the stage of pre-purification of water treatment plant**

### **Abstract**

**Background.** An urgent task of the research is to describe the properties of the sludge formed during coagulation depending on the type of water supply source. Namely, the aim is to study the sorption capacity of the sludge for the main components removed from the water (iron compounds, organic substances, and silicic acid compounds). This indicator allows you to directly determine the effectiveness of the coagulation. When

comparing the actual values of this indicator with practically obtainable values, one can say about the lack or excess of the coagulant supplied for processing.

**Materials and methods.** To calculate the specific sorption capacities of the sludge, the following indicators have been used: organic content, the weight concentration of silicic acid compounds in terms of  $\text{SiO}_2$  and the weight concentration of iron compounds in terms of Fe. After drying and calcining the sludge, the resulting mineral residue has been dissolved in the solution, and the content of the final components was determined. Conventional water analysis methods have been applied.

**Results.** For the first time, a method is proposed to determine the specific sorption capacities of aluminum hydroxide sludge for organic compounds, for iron compounds in terms of Fe, for silicic acid compounds in terms of  $\text{SiO}_2$ . A classification of natural low-turbidity waters with an increased content of iron-organic compounds is proposed. Within the framework of the proposed classification of waters, the authors have obtained previously undetermined actual specific sorption capacities of the sludge. Recommendations have been given to get practical importance values of the sorption characteristics of the sludge.

**Conclusions.** The proposed method to calculate the sorption capacity of aluminum hydroxide sludge and index of sorption capacity of the sludge are recommended to be used as a parameter that determines the conditions and efficiency of application of the aluminum sulfate coagulation technology. Excessive doses of the coagulant that provide a sorption capacity of the sludge greater than the recommended values, lead to an excessive consumption of both the reagent itself and purge water. Thus, some measures can be taken to bring the sorption capacity of the sludge to practically achievable values, for example, aquatic acidification.

**Key words:** classification of natural waters, low-turbidity waters with a high content of iron-organic compounds, coagulation of natural waters, specific sorption capacity of sludge

**DOI:** 10.17588/2072-2672.2022.2.015-020

**Введение.** Процесс коагуляции природных вод в значительной степени зависит от качества самой воды (солесодержание, щелочность, содержание органических примесей, содержание соединений железа) и от технологических факторов, в особенности от дозы коагулянта, показателя  $\text{pH}_{25}$  коагулированной воды и температуры. По-прежнему единственным основным способом подбора технологии предварительной очистки и ее оптимальных режимных параметров остается пробная коагуляция.

В ряде литературных источников [1, 2] для удобства классификации применяемых технологий коагулирования их принято разделять на классы.

С учетом существующих классификаций и специфики применения коагуляции в области водоподготовки энергетики предлагается более универсальная система классификации природных маломутных вод с увеличенным содержанием железно-органических соединений по химическому состав (табл. 1). С использованием пред-

ложенной классификации удобнее объяснить причины увеличенных или уменьшенных значений фактической удельной сорбционной емкости шлама, а также предложить для каждого типа природных вод наиболее оптимальные режимные условия ведения коагуляционной обработки.

Для вод первого и второго типов условия применения коагуляционной обработки более удобные (способность воды к коагуляции, увеличенные значения щелочного резерва), так как они характеризуются меньшими значениями окисляемости и содержания соединений железа, а большее содержание солей благотворно влияет на процесс коагуляции [3, 4]. Однако и для данных типов вод характерны свои особенности, например необходимость применения повышенных доз коагулянта для обеспечения требуемых значений  $\text{pH}_{25}$  коагулированной воды. Это приводит к значительному выделению углекислоты, усиливающей процессы флотации в осветлителях.

Таблица 1. Разделение маломутных вод с увеличенным содержанием железноорганических соединений на группы (классы) по составу примесей

Тип поверхностного источника воды	Минерализация, мг/л	$\text{Щ}_0$ , мг-экв/л	Ок, мгО/л	Массовая концентрация соединений железа в пересчете на Fe, мг/л
1	более 250	от 2,5 до 4,5	от 7,0 до 12,0	от 0,4 до 1,0
2	от 100 до 250	от 1,5 до 2,0	от 9,0 до 20,0	от 0,7 до 1,0
3	менее 100	от 0,5 до 1,0	от 7,0 до 20,0	от 0,6 до 1,5

Маломинерализованные воды третьего типа отличаются более высокими значениями окисляемости, содержания соединений железа и, как следствие, высокой цветностью. Обработка этих вод методом коагуляции сульфатом алюминия зачастую вызывает трудности и в значительной степени зависит от режимных факторов, таких как доза коагулянта, показатель  $pH_{25}$  и сложность его поддержания и регулирования в рекомендуемом диапазоне 5,5–6,5 в условиях пониженных значений щелочности исходной воды [3].

Ко всем имеющимся средствам оценки применения сульфата алюминия в системах водоподготовки требуется дополнительный параметр, позволяющий оценить эффективность применения технологии коагуляции.

Определение сорбционной емкости (далее, удельной сорбционной емкости) шлама гидроксидов алюминия по органическим веществам, соединениям железа, соединениям кремниевой кислоты необходимо для уточнения практически необходимых доз сульфата алюминия. Показатель удельной сорбционной емкости шлама позволяет определить фактическое количество примеси воды, которое сорбируется одним мг-экв образующегося в процессе коагуляции гидроксида алюминия  $Al(OH)_3$ .

Подобные показатели сорбционной емкости непосредственно к процессу коагуляции природных вод ранее не применялись и не рассматривались. Наибольшее количество опубликованных трудов в основном посвящено использованию шламов водоподготовительных установок для сорбции нефтепродуктов и очистки сточных вод [5–7].

**Методы исследования.** Основным критерием опытного подбора дозы коагулянта при пробных коагуляциях является либо цветность, либо окисляемость воды. Эмпирическая формула, устанавливающая связь между окисляемостью исходной воды и рекомендуемой дозой коагулянта ( $D_k$ , мг-экв/дм<sup>3</sup>), имеет вид

$$D_k = 0,07 \cdot Ok, \quad (1)$$

где  $Ok$  – перманганатная окисляемость обрабатываемой воды, мгО/л.

Данная формула фактически устанавливает рекомендуемый расход коагулянта и ожидаемую сорбционную емкость

гидроксида алюминия по органическим соединениям.

Согласно (1), полезная удельная сорбционная емкость шлама гидроксида алюминия по органическому веществу составит

$$EШ_{орг}^{полезн} = \frac{1}{0,07 \cdot \mathcal{E}_{Al(OH)_3}} = 0,55 \frac{мгО}{мг-экв}, \quad (2)$$

где  $\mathcal{E}_{Al(OH)_3}$  – эквивалентная масса гидроксида алюминия, равная 26 мг/мг-экв.

С использованием литературы [8] была установлена формула для оценки содержания органических веществ (гуматов) в составе перманганатной окисляемости воды:

$$C^{орг} = 2,15 \cdot Ok. \quad (3)$$

С учетом (3) полезная удельная сорбционная емкость шлама по органическому веществу гуматов составит

$$EШ_{орг}^{полезн} = \frac{C^{орг}}{D_k} = \frac{2,15}{0,07} = 30,7 \frac{мг}{мг-экв}. \quad (4)$$

Фактическую сорбционную емкость шлама по органическому веществу, по соединениям железа в пересчете на Fe, по соединениям кремниевой кислоты в пересчете на  $SiO_2$  можно определить с использованием химического анализа образовавшегося в результате коагуляции шлама.

Для оценки содержания органических веществ рекомендуется использовать показатель потери массы при прокаливании (ПП), мг. В этом случае фактическая сорбционная емкость шлама по органическому веществу рассчитывается следующим образом:

- в пересчете на 1 мг шлама

$$EШ_{орг}^{факт} = \frac{C^{орг}}{D_k} = \frac{ПП}{МО}, \frac{мг}{мг}; \quad (5)$$

- в пересчете на 1 мг-экв  $Al(OH)_3$

$$EШ_{орг}^{факт} = \frac{ПП \cdot 26}{МО}, \frac{мг}{мг-экв}, \quad (6)$$

где МО – минеральный остаток после прокаливании шлама исследуемой навески шлама, мг; ПП – потери массы при прокаливании шлама исследуемой навески шлама, мг; 26 – эквивалентная масса гидроксида алюминия, мг/мг-экв.

Для оценки содержания соединений железа рекомендуется использовать массовую концентрацию соединений железа в

пересчете на Fe, мг/л. В этом случае фактическая сорбционная емкость шлама по соединениям железа в пересчете на Fe рассчитывается следующим образом:

- в пересчете на 1 мг шлама

$$EШ_{Fe}^{факт} = \frac{C^{Fe} V}{MO^п}, \frac{мг}{мг}; \quad (7)$$

- в пересчете на 1 мг-экв Al(OH)<sub>3</sub>

$$EШ_{Fe}^{факт} = \frac{C^{Fe} V \cdot 26}{MO^п}, \frac{мг}{мг-экв}, \quad (8)$$

где MO<sup>п</sup> – проба минерального остатка, полученного после прокаливания шлама, мг; C<sup>Fe</sup> – массовая концентрация соединений железа в пересчете на Fe, мг/л; V – объем исследуемой пробы воды, л.

Для оценки содержания соединений кремниевой кислоты рекомендуется использовать массовую концентрацию соединений кремниевой кислоты в пересчете на SiO<sub>2</sub>, мг/л. В этом случае фактическая сорбционная емкость шлама по соединениям кремниевой кислоты в пересчете на SiO<sub>2</sub> рассчитывается следующим образом:

- в пересчете на 1 мг шлама

$$EШ_{SiO_2}^{факт} = \frac{m^{SiO_2}}{MO^п}, \frac{мг}{мг}; \quad (9)$$

- в пересчете на 1 мг-экв Al(OH)<sub>3</sub>

$$EШ_{SiO_2}^{факт} = \frac{m^{SiO_2} \cdot 26}{MO^п}, \frac{мг}{мг-экв}, \quad (10)$$

где MO<sup>п</sup> – проба минерального остатка, полученного после прокаливания шлама, мг; m<sup>SiO<sub>2</sub></sup> – масса SiO<sub>2</sub>, полученная при прокаливании беззольного фильтра, мг.

Показатели качества: ПП, массовая концентрация соединений железа, массовая концентрация соединений кремниевой кислоты – определялись в подготовленных пробах шлама.

Пробы шлама были отобраны из систем предварительной очистки воды, поддерживающих режим коагуляции. В качестве объектов исследования выбраны предприятия, использующие в качестве исходной воды поверхностные источники, входящие в перечень предложенной классификации (см. табл. 1).

Образцы шлама подвергались просушиванию в сушильном шкафу при температуре 110 °С до сохранения постоянной массы, а их хранение перед непосред-

ственным анализом осуществлялось в лабораторных условиях в эксикаторе.

Потери при прокаливании определялись путем сжигания и прокаливания навески шлама в муфельной печи при температуре 850 °С. Далее следовало гравиметрическое измерение массы оставшегося минерального остатка. Разница между исходной массой навески и минеральным остатком и является потерями при прокаливании.

Далее навеска минерального остатка подвергалась растворению в концентрированной соляной кислоте с трехкратным упариванием. Полученный раствор отфильтровывался через беззольный фильтр.

Беззольный фильтр сжигался в муфельной печи при температуре 900 °С и определялась масса несгоревшего остатка, который считается как нерастворимый остаток. В состав нерастворимого осадка входит только SiO<sub>2</sub>, так как компоненты кремниевой кислоты не растворимы в соляной кислоте.

Для определения массовой концентрации соединений железа в пересчете на Fe использовался метод определения ионов железа в соответствии с ГОСТ 23268.11-78. Анализу подвергался отфильтрованный раствор, полученный при растворении навески минерального остатка шлама.

**Результаты исследования.** Исследованы шламы, полученные при коагуляции следующих вод:

– вода типа 1 – р. Ухтоhma (г. Комсомольск, Ивановские ПГУ, осветлители ВТИ-350, в режиме коагуляции и в режиме коагуляции с флокулянтom марки AN 923 PWG);

– вода типа 2 – р. Шексна (г. Череповец, ПАО «Северсталь», ТЭЦ-ПВС УГЭ, горизонтальные осветлители максимальной производительностью 300 м<sup>3</sup>/ч, в режиме коагуляции и в режиме коагуляции с флокулянтom Праестол 853 BC);

– вода типа 3 – оз. Нигозеро (г. Кондопога, ТЭС КБК, горизонтальные осветлители проектной максимальной производительностью 300 м<sup>3</sup>/ч, в режиме коагуляции с подщелачиванием).

Основные результаты исследований удельных сорбционных емкостей шламов гидроксида алюминия приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты определения фактических удельных сорбционных емкостей шламов (в пересчете на гидроксид алюминия)

Источник водоснабжения и условия коагуляции		$E_{орг}^{факт}$ , г/г (г/г-экв)	$E_{Fe}^{факт}$ , г/г (г/г-экв)	$E_{SiO_2}^{факт}$ , г/г (г/г-экв)
р. Ухтохма, тип 1, г. Комсомольск, Ивановские ПГУ (доза коагулянта 2,0 мг-экв/дм <sup>3</sup> ; щелочность, исходной воды 3,4 мг-экв/дм <sup>3</sup> )	без флокулянта	0,92 (23,92)	0,122 (3,17)	0,269 (7,00)
	с флокулянтом AN 923 PWG	1,00 (26,00)	0,214 (5,56)	0,195 (5,07)
	без флокулянта	0,75 (19,5)	0,045 (1,17)	-
р. Шексна, тип 2, г. Череповец, ПАО «Северсталь» (доза коагулянта 1,0 мг-экв/дм <sup>3</sup> ; щелочность, исходной воды 1,5 мг-экв/дм <sup>3</sup> )	без флокулянта	1,35 (35,1)	0,051 (1,33)	0,294 (7,64)
	с флокулянтом Праестол 853 BC	1,54 (40,04)	0,058 (1,51)	0,348 (9,05)
оз. Нигозеро, тип 3, г. Кондопога, КБК (доза коагулянта 0,6 мг-экв/дм <sup>3</sup> ; щелочность, исходной воды 0,16 мг-экв/дм <sup>3</sup> )	без флокулянта	2,24 (58,24)	0,094 (1,79)	0,091 (2,37)

*Примечание.* Результаты расчета фактических удельных сорбционных емкостей шламов при коагуляции вод сульфатом алюминия приведены в пересчете на гидроксид алюминия. При малых значениях pH образуется шлам, состоящий из гидроксида алюминия и его основных сульфатов. По этой причине данные таблицы для вод типа 3 являются оценочными.

Результаты исследования сорбционных характеристик шламов гидроксида алюминия (табл. 2) показывают следующее:

1) практически наблюдаемая удельная сорбционная емкость шлама по органическим веществам  $E_{орг}^{факт}$  при коагуляции увеличивается при увеличении номера типа воды (следовательно, ее щелочности и солесодержания). Значение  $E_{орг}^{факт}$  для вод типа 1 немного меньше, чем значение емкости, рассчитанной по эмпирической формуле (4), используемой для определения рекомендуемой дозы коагулянта. Для вод типов 2 и 3 значение  $E_{орг}^{факт}$  существенно больше, чем для вод типа 1. Это свидетельствует о наличии большего избытка коагулянта, требующегося для установления уменьшенного значения  $pH_{25}$  вод типа 1. Обоснованием этого предположения является возможность равноэффективной коагуляционной очистки воды р. Увудь на Ивановской ТЭЦ-2 как при обработке воды сульфатом алюминия с дозой 1,2 мг-экв/дм<sup>3</sup>, так и при совместной обработке воды сульфатом алюминия с дозой 0,8 мг-экв/дм<sup>3</sup> и серной кислотой с дозой 0,4 мг-экв/дм<sup>3</sup>. В данном случае экономия коагулянта и соответствующее уменьшение выхода шлама гидроксида алюминия (ориентировочно на 30 %) могут быть достигнуты при подкислении исходной воды серной кислотой;

2) большее значение удельной сорбционной емкости по органическим веществам и, соответственно, экономия коагулянта (и щелочи при необходимости подщелачивания воды) достигаются при коагуляционной обработке маломинерализованных вод (например, воды из оз. Нигозеро) за счет проведения коагуляции сульфатом алюминия с уменьшенной на 25 % дозой по отношению к рекомендованной дозе, определяемой формулой (1), и меньших значениях  $pH_{25}$  коагулированной воды;

3) удельная сорбционная емкость шлама по соединениям железа  $E_{Fe}^{факт}$  при коагуляции увеличивается при увеличении номера типа воды (следовательно, ее щелочности и солесодержания). Этот опытный результат не противоречит факту симбатности и пропорциональности уменьшений окисляемости и железосодержания вод при коагуляции. При увеличении доли железоорганики в общей массе органических соединений ее сорбция усилена и увеличены значения  $E_{Fe}^{факт}$ .

При коагуляционной обработке сульфатом алюминия вод типа 2, как и для вод типа 1, фактические значения оптимальных доз также больше рекомендованной дозы, рассчитанной по (1). Это объясняется большей эффективностью коагуляции при уменьшенных значениях  $pH_{25}$ . Уменьшение доз сульфата алюминия при использовании серной кислоты с сохранением оптимального уменьшенного значения показана

теля рН<sub>25</sub> способствует для всех ВПУ уменьшению выхода шлама, а для ВПУ, работающих по технологии ионитного обессоливания маломинерализованной воды, обеспечивает также меньшую потребность в кислоте и гидроксиде натрия для регенерации.

**Выводы.** Полученные значения сорбционных емкостей шлама по органическому веществу для вод второго и третьего типов избыточны по сравнению с полезной удельной сорбционной емкостью шлама соответственно на 22,1 и 89,6 %. Прослеживается взаимосвязь сорбционных емкостей по органическим веществам, соединениям железа и соединениям кремниевой кислоты, так как все эти компоненты входят в состав гуминовых веществ и коллоидных примесей. Полученные результаты свидетельствуют об избыточном количестве коагулянта и возможности снизить затраты на реагенты. Действительно, при стоимости 18-водного сульфата алюминия 2775 руб/кг-экв (25000 руб/т) и стоимости технической 92 %-й серной кислоты 323 руб/кг-экв (6600 руб/т) прямые эксплуатационные затраты на приобретение реагентов меньше при комбинированной обработке воды сульфатом алюминия и серной кислотой. Возможность снижения затрат при уменьшении потребления коагулянта существует при коагуляционной обработке вод с увеличенной щелочностью и относительно небольшой окисляемостью. К таким водам можно отнести, например, воду р. Уводь (Ивановская ТЭЦ-2, ВПУ подпитки теплосети) и продувочные воды многих систем оборотного охлаждения с градирнями, используемые в качестве исходных вод ВПУ.

#### Список литературы

1. **Гетманцев С.В.** Система выбора эффективных технологий очистки природных вод с применением алюмосодержащих коагулянтов // *Водоснабжение и санитарная техника*. – 2011. – Вып. 8. – С. 4–9.

2. **Широкова В.А.** Классификации природных вод: прошлое, настоящее, будущее // *Вестник ТГУ*. – 2013. – Вып. 3. – С. 1023–1027.

3. **Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Гетманцев С.В.** Коагуляция в технологии очистки природных вод. Науч. изд. – М., 2005. – 576 с.

4. **Гетманцев С.В., Гандурина Л.В., Сычев А.В.** Сравнение эффективности алюмосодержащих коагулянтов при очистке мутных речных вод // *Водоснабжение и сан. техника*. – 2012. – № 4. – С. 44–46.

5. **Николаева Л.А., Голубчиков М.А.** Влияние природы гидрофобизатора на сорбционную емкость шлама осветлителей ТЭС // *Вода: химия и экология*. – 2011. – № 10. – С. 46–49.

6. **Николаева Л.А., Исхакова Р.Я.** Очистка оборотных и сточных вод ТЭС от нефтепродуктов модифицированным шламом водоподготовки // *Теплоэнергетика*. – 2017. – № 6. – С. 72–78. DOI: 10.1134/S0040363617060042

7. **Николаева Л.А., Недзвецкая Р.Я.** Исследование утилизации шлама водоподготовки ТЭС в качестве сорбента при биологической очистке сточных вод промышленных предприятий // *Вода: химия и экология*. – 2012. – № 8. – С. 80–84.

8. **Лурье Ю.Ю.** Унифицированные методы анализа вод. – М.: Изд-во «Химия», 1973. – 376 с.

#### References

1. Getmantsev, S.V. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika*, 2011, issue 8, pp. 4–9.

2. Shirokova, V.A. *Vestnik TGU*, 2013, issue 3, pp. 1023–1027.

3. Draginskiy, V.L., Alekseeva, L.P., Getmantsev, S.V. *Koagulyatsiya v tekhnologii ochistki prirodnykh vod* [Coagulation in natural water treatment technology]. Moscow, 2005. 576 p.

4. Getmantsev, S.V., Gandurina, L.V., Sychev, A.V. *Vodosnabzhenie i san. tekhnika*, 2012, no. 4, pp. 44–46.

5. Nikolaeva, L.A., Golubchikov, M.A. *Voda: khimiya i ekologiya*, 2011, no. 10, pp. 46–49.

6. Nikolaeva, L.A., Iskhakova, R.Ya. *Teploenergetika*, 2017, no. 6, pp. 72–78. DOI: 10.1134/S0040363617060042

7. Nikolaeva, L.A., Nedzvetskaya, R.Ya. *Voda: khimiya i ekologiya*, 2012, no. 8, pp. 80–84.

8. Lur'e, Yu.Yu. *Unifitsirovannyye metody analiza vod* [Unified methods for water analysis]. Moscow: Izdatel'stvo «Khimiya», 1973. 376 p.