

**ИНЖЕНЕРНЫЕ СИСТЕМЫ
ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ
НАСЕЛЕННЫХ МЕСТ,
ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ.
ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ
БЕЗОПАСНОСТЬ
СТРОИТЕЛЬСТВА**



УДК 628.336

Т.И. ХАЛТУРИНА, Е.Л. ВОЙТОВ, М.М. ОРЛОВА, О.В. ЧУРБАКОВА

**КОМПЛЕКСНАЯ ОБРАБОТКА
СМЕШАННОГО ОСАДКА МАСЛОЭМУЛЬСИОННЫХ
И КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫХ СТОЧНЫХ ВОД
МЕТАЛЛООБРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

Решением вопросов по предотвращению негативного воздействия на окружающую среду является внедрение малоотходных технологических процессов. Сложной проблемой считается обезвоживание гидроокисных осадков, образующихся при очистке сточных вод на металлообрабатывающих предприятиях. Целью работы ставилось изучение комплексной обработки смешанного осадка маслоэмульсионных и кислотно-щелочных сточных вод металлообрабатывающих предприятий виброакустическим озвучиванием и флокуляцией Праестоном 150TR для интенсификации обезвоживания. Объекты исследований – смешанные осадки металлообрабатывающих предприятий.

К л ю ч е в ы е с л о в а: осадок, сточные воды, флокулянт Праестол 150TR, виброакустическое озвучивание, рентгенофазовый и термогравиметрический анализы.

DOI 10.32683/0536-1052-2019-725-5-71-80

Обработка смешанных осадков маслоэмульсионных и кислотно-щелочных сточных вод предприятий металлообработки является сложной проблемой, не получившей еще окончательного решения [1, 2]. Осадки представляют собой коллоидную суспензию, обладающую плохими водоотдающими свойствами. Они имеют большие объемы, высокую влажность, неоднородный состав и содержат органические вещества. Исследование натурального смешанного осадка маслоэмульсионных и кислотно-щелочных стоков Красноярского металлургического завода проведено в научно-исследовательской лаборатории Сибирского федерального университета.

Характеристика образца смешанного осадка маслоэмульсионных и кислотно-щелочных сточных вод представлена в табл. 1.

По результатам изучения свойств осадка видно, что он имеет большое значение удельного сопротивления фильтрации, высокую зольность и обладает меньшим содержанием органических примесей.

Для определения состава и структуры смешанного осадка был проведен рентгенофазовый анализ [3]. Съемка рентгенограмм осуществлялась на автома-

© Халтурина Т.И., Войтов Е.Л., Орлова М.М., Чурбакова О.В., 2019

Таблица 1. Характеристика смешанного осадка маслоэмульсионных и кислотно-щелочных сточных вод

Вид осадка	Плотность, г/см ³	Влажность, %	Сухой остаток после просушивания, г/дм ³	Прокаленный остаток, г/дм ³	Потери при прокаливании, %	Зольность, %	Потери при прокаливании, г/дм ³	Удельное сопротивление фильтрации, см/г
Натуральный осадок	0,95	98,5	14,99	10,0	33,3	66,7	4,99	490·10 ¹⁰

тизированном дифрактометрическом оборудовании фирмы Shimadzu XRD-7000S (излучение CuK₂). РФА проводился с использованием информационно-поисковой системы рентгенофазовой идентификации материалов (ИПС ФИ), совмещающей качественный и полуколичественный (по методу корундовых чисел) анализ. Для полуколичественного РСА применялся метод фундаментальных параметров (волновой рентгенофлуоресцентный спектрометр фирмы Shimadzu XRF-1800). На рис. 1 показана рентгенограмма осадка, состоящего в основном из полимерных модификаций оксида алюминия, соединений кальция CaCO₃ и кварцита SiO₂. Рентгенограмма указывает на то, что представляет собой скоагулированный коллоид гидроокиси алюминия с адсорбированными частицами эмульгированных нефтепродуктов и взвешенных веществ.

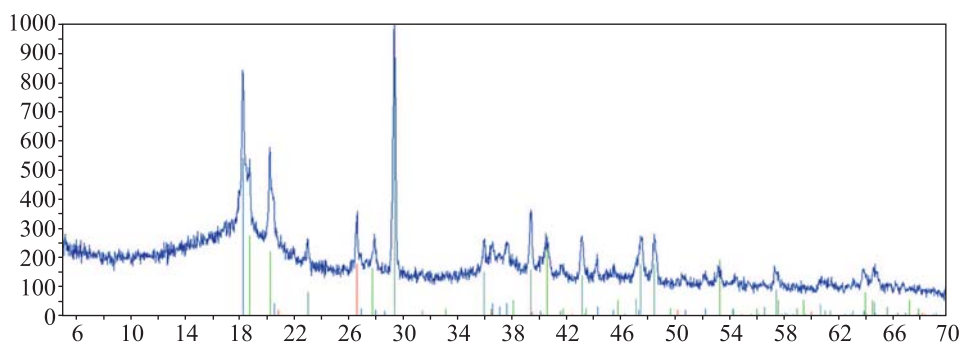


Рис. 1. Рентгенограмма смешанного осадка

В табл. 2 приведен элементный состав натурального совместного осадка маслоэмульсионных и кислотно-щелочных стоков.

Таблица 2. Элементный состав натурального совместного осадка

Наименование элемента	O	C	H	Si	Al	Ca
Содержание элемента, %	57,6	3,08	2,69	2,17	24,0	10,3

С помощью термического анализа был изучен состав осадка на синхронном анализаторе SDT Q600, совмещенном с ИК-Фурье спектрометром Nicolet 380, оборудованном TGA FT-IR интерфейсом. Данный комплекс позволял одновременно получать данные ДТА, ТГ и состав выделяющейся газовой фазы. Съемку термограммы осуществляли со скоростью 20 К/мин в атмосфере воздуха до 900 °С и скоростью продувки воздуха 50 мл/мин. На рис. 2 представлена термограмма смешанного осадка.

Для улучшения водоотдающих свойств осадков сточных вод используют флокулянты [4–8]. Благодаря наличию ионогенных групп флокулянты

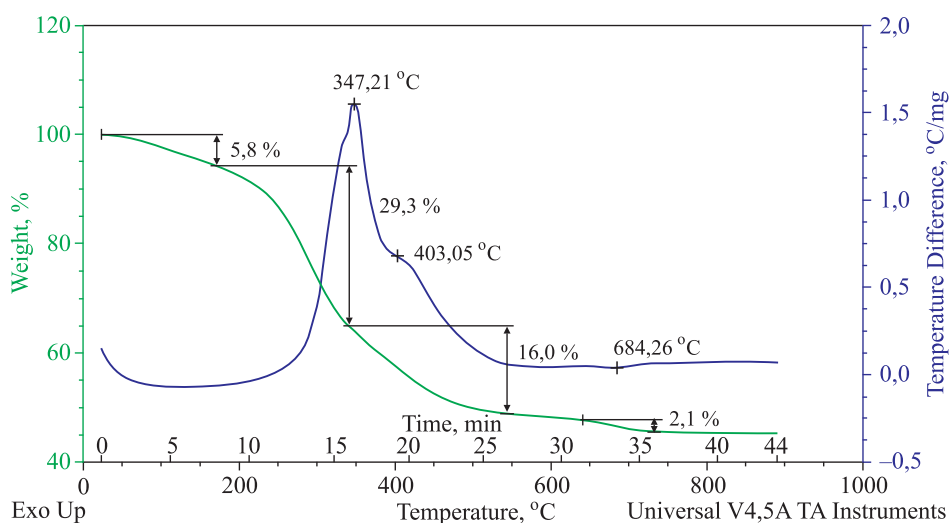


Рис. 2. Термограмма смешанного осадка

являются полиэлектролитами и диссоциируют в воде на ионы. В зависимости от природы ионогенных групп полиион катионного флокулянта, образующийся при диссоциации, имеет положительный заряд. Частицы эмульгированных масел, входящих в состав осадка, заряжены отрицательно, поэтому наиболее рационально использовать для обработки катионные флокулянты. Сущность их действия заключается в ускорении процесса образования и повышения прочности коллоидных структур, а также связывании микрохлопьев в крупные агрегаты. Было исследовано воздействие флокулянта Праестол 150TR на изменение структуры и состава смешанного осадка при проведении рентгенофазового и дифференциально-термического анализов. В работе были получены рентгенограмма (рис. 3) и термограмма, представленная на рис. 4.

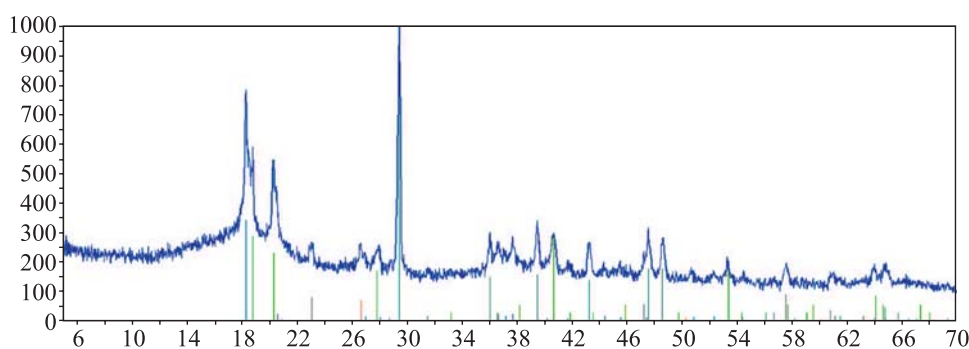


Рис. 3. Рентгенограмма осадка, обработанного флокулянтном Праестол 150TR

В табл. 3 приведен элементный состав составляющих компонентов смешанного осадка маслоэмульсионных и кислотно-щелочных сточных вод, обработанного флокулянтном.

Также с помощью термического анализа был изучен состав смешанного осадка на синхронном анализаторе SDT Q600.

При сравнении термограмм, представленных на рис. 2 и 4, видно, что при нагревании образцов осадков в диапазоне температур 50–170 °С происходит

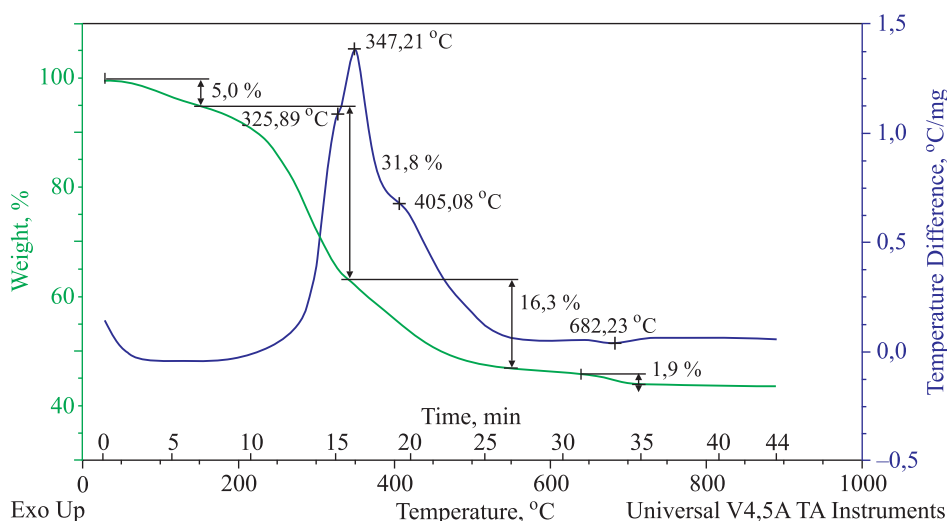


Рис. 4. Термограмма осадка после обработки флокулянтom Праестоl 150TR

Таблица 3. Элементный состав осадка, обработанного флокулянтom Праестоl 150TR

Наименование элемента	O	C	H	Si	Al	Ca
Содержание элемента, %	57,4	3,38	2,68	1,18	23,9	11,2

выделение воды с эндотермическими эффектами при $t = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ в объеме 5,6–5,8 % на этой стадии. При дальнейшем нагревании в диапазоне 200–400 $^{\circ}\text{C}$ происходит выделение воды, связанное с полиморфными превращениями оксигидратных форм алюминия и углекислого газа. Данный процесс сопровождается выделением тепла (экзотермический эффект) при $t = 347,2\text{--}351,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Данные процессы связаны с разложением органики, входящей в состав осадков при потере массы, равной 29,3–23,4 %. При последующем нагревании в области температур 403,1–408,1 $^{\circ}\text{C}$ и $t = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит потеря массы, равной 13,5–16 %, и дальнейшем нагревании в диапазоне 682,2–684,3 $^{\circ}\text{C}$ при потере массы, равной 1,7–2,1 %, наблюдается разложение кальцита.

Определение состава осадка также было проведено с помощью дифференциально-термического анализа на приборе NETZSCH STA 449 F1, в диапазоне 30/20 (К/мин)/1000 в режиме ДСК–ТГ, а термограммы осадка при использовании прибора дифрактометра D8 ADVANCE немецкой фирмы Bruker AXS показаны на рис. 5 и 6.

Анализ кривых ДСК (рис. 5, 6) показывает, что на образцах исходного осадка и осадка, обработанного флокулянтom, наблюдаются отличия по ширине пиков и значениям максимальной температуры: при $t = 109,5$ и $121,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ эндоэффекты объясняются дегидратацией; при $t = 293,3$ и $308,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ экзоэффекты связаны с полиморфными превращениями оксигидратных форм алюминия. При $t = 329,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ также наблюдается дегидратация и образование бемита; при $t = 408,0$; $471,1$ и $478,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ экзоэффекты характерны для сгорания масел. Термогравиметрические кривые (ТГ) показывают, что все основные

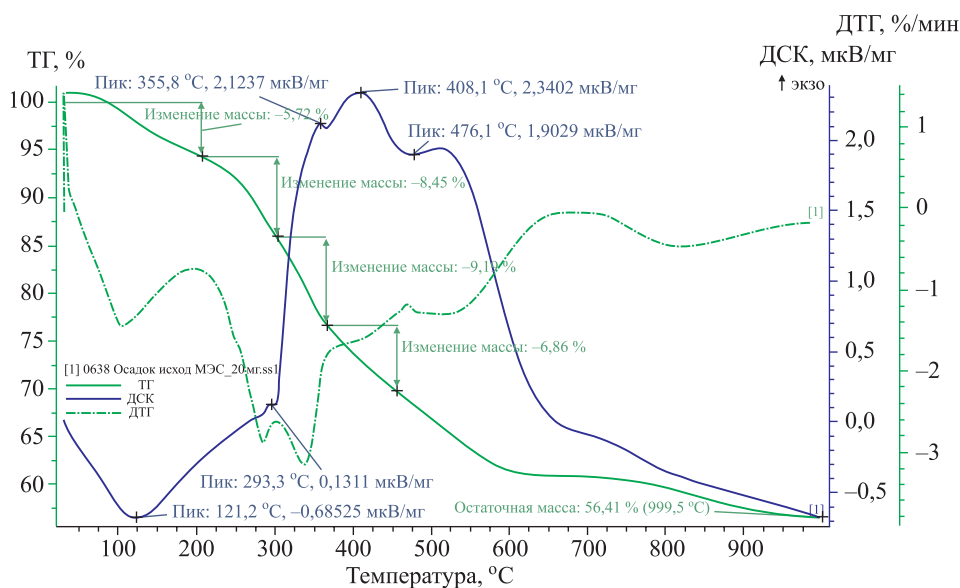


Рис. 5. Термограмма смешанного осадка маслоэмульсионных и кислотно-щелочных сточных вод

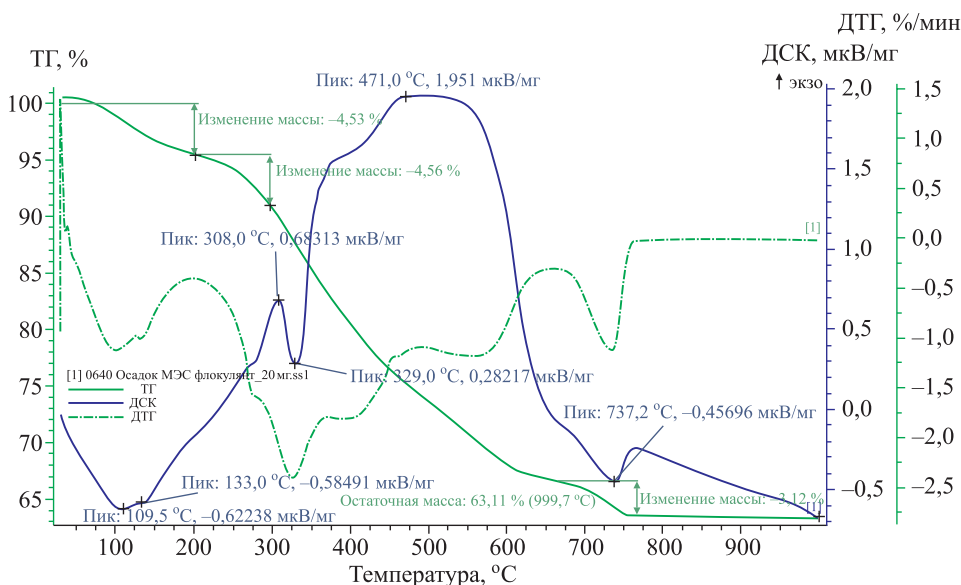


Рис. 6. Термограмма осадка после обработки флокулянтom Праестол 150TR

тепловые эффекты сопровождаются изменением массы образцов осадка. Для осадка, обработанного флокулянтom Праестол 150TR, наблюдается термический эффект при $t = 737,2$ °C, характерный для разложения карбонатов, в отличие от исходного осадка. Остаточная масса осадка, обработанного Праестол 150TR, составляет 63,3 %, в то время как для исходного осадка – 56,4 %, что указывает на меньшее значение его замасленности после обработки [9].

Действие катионного флокулянта Праестол 150TR объясняется тем, что гидроокисные осадки, содержащие эмульгированные частицы масел, образуют рыхлые структуры, возникающие из частиц с неравномерным распределе-

нием электрокинетического потенциала на поверхности твердой фазы. Ориентированное слипание частиц приводит к образованию замкнутых полос-тей, что и объясняет низкую водоотдачу натуральных осадков. Молекулы катионного флокулянта стягивают отрицательно заряженные частицы масел, приближая их друг к другу и способствуя их отделению от осадка, при этом изменяется структура хлопьев.

Экспериментальные исследования показали, что оптимальная доза флокулянта Праестол 150TR составляет 2,5 мг/дм³, или 0,008 % от массы сухого вещества, при этом удельное сопротивление осадка фильтрации снижается в 4 раза за счет изменения их структуры. Известно [10], что обезвоживание осадков можно интенсифицировать, подвергая смешанный осадок виброакустическому озвучиванию и последующей электрокоагуляции. Однако данный способ характеризуется расходом электроэнергии. В настоящей работе было проведено исследование комплексной обработки смешанного осадка маслоэмульсионных и кислотно-щелочных сточных вод металлообрабатывающих предприятий виброакустическим озвучиванием и последующей обработкой флокулянта Праестол 150TR.

Представлены результаты эксперимента по выбору оптимального режима виброакустического воздействия на смешанный осадок в табл. 4.

Таблица 4. Зависимость удельного сопротивления фильтрации до и после виброакустического воздействия

Свойства осадка	Исходный осадок	Виброакустическое воздействие			
		режим 1	режим 2	режим 3	режим 4
Удельное сопротивление фильтрации, $r \times 10^{10}$, см/г	490	234,5	251,0	339,6	351,8

Как видно из табл. 4, наиболее рациональным режимом воздействия является нижняя частота 60 Гц–0,8 кГц, верхняя частота 3 Гц–18 кГц.

Данные исследований по изучению влияния времени воздействия на свойства смешанного осадка показаны в табл. 5.

Таблица 5. Зависимость свойств осадка от времени воздействия

Время воздействия, мин	0	3	5	7	10	20
Удельное сопротивление фильтрации, $r \times 10^{10}$, см/г	490	234,5	213,2	123,4	131,0	137,1
Плотность, г/см ³	0,993	0,995	0,996	0,997	0,998	0,999
Влажность, %	98,4	97,8	97,45	97,22	97,13	97,17
Зольность, %	7,008	8,03	8,15	8,22	8,32	8,84

Результаты исследования показали, что удельное сопротивление фильтрации осадка после 7-минутной виброакустической обработки снижается в 4 раза. При последующей обработке осадка катионным флокулянта Праестол 150TR в дозе 2,5 мг/дм³, или 0,008 % от массы сухого вещества, наблюдалось дополнительное снижение значения удельного сопротивления фильтрации в 1,4 раза.

Для определения структуры осадков был проведен дифференциально-термический анализ. Термограммы осадков представлены на рис. 7, 8.

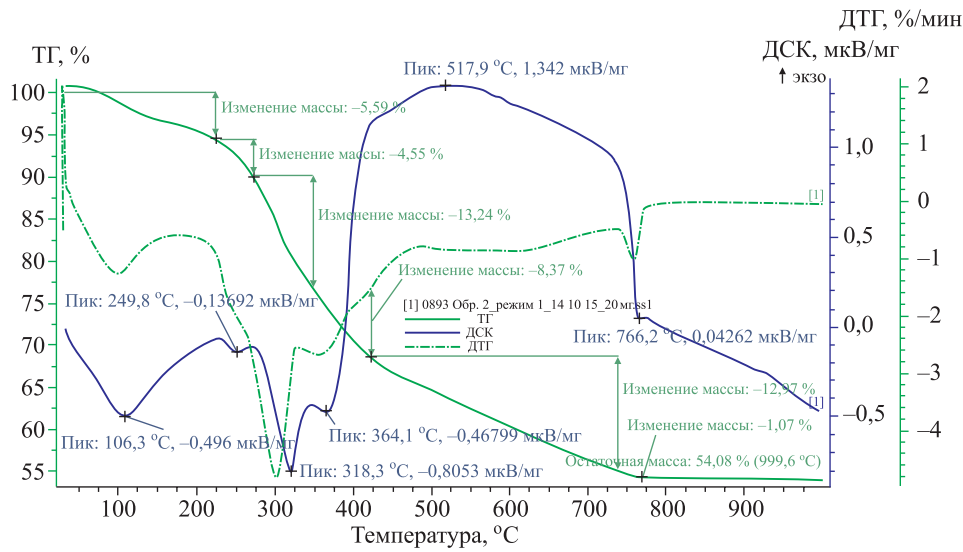


Рис. 7. Термограмма осадка КЩ и МЭС сточных вод после виброакустической обработки

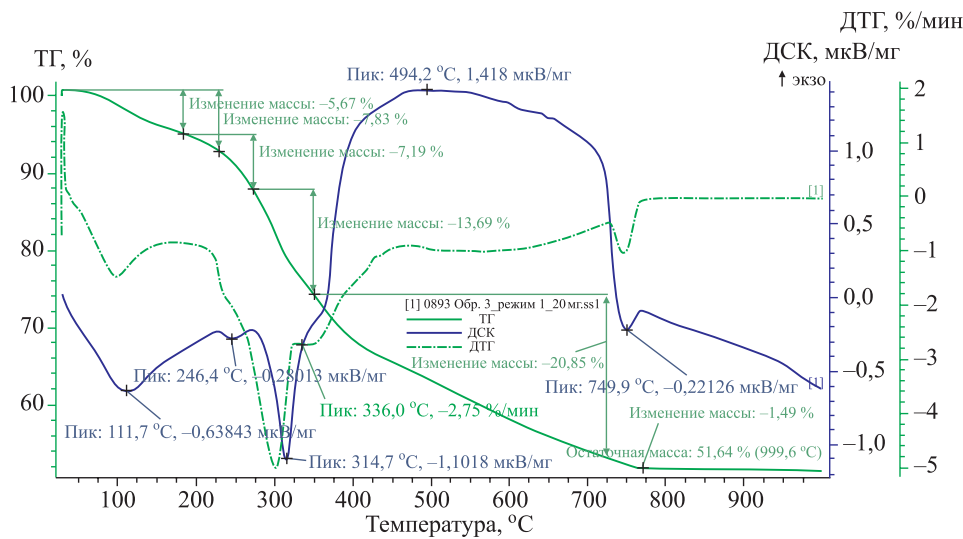


Рис. 8. Термограмма осадка КЩ и МЭС сточных вод после виброакустической обработки и дальнейшей обработки флокулянтom Праестол 150TR

Согласно анализу кривых ДСК, представленных на рис. 7 и 8, на образцах исходного осадка (см. рис. 2) и осадка после виброакустической обработки (рис. 7), а также осадка после виброакустического воздействия и дальнейшей обработки флокулянтom Праестол 150TR (рис. 8) наблюдаются отличия по ширине пиков и значениям максимальной температуры.

Термогравиметрические кривые (ТГ) показывают, что все основные тепловые эффекты сопровождаются изменением массы образцов осадка в зависимости от температуры. Уменьшение остаточной массы осадков объясняется изменением их структуры и свойств.

Интенсификация обезвоживания осадков позволит повысить производительность обезвоживающих аппаратов и снизить эксплуатационные затраты.

Вывод. В результате исследований определены свойства, составы и структуры смешанных осадков при добавлении флокулянта Праестол 150TR и изучена комплексная обработка виброакустическим озвучиванием и последующей флокуляцией Праестол 150TR осадков маслоэмульсионных и кислотнo-щелочных сточных вод металлообрабатывающих предприятий для интенсификации обезвоживания.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Халтурина Т.И., Хомутова Ю.В., Чурбакова О.В. Интенсификация процесса обезвоживания осадков металлообрабатывающих предприятий // Изв. вузов. Строительство. 2004. № 12. С. 69–72.
2. Халтурина Т.И., Уарова А.Н., Чурбакова О.В. Интенсификация обезвоживания осадков сточных вод металлообрабатывающих предприятий // Вестн. ИрГТУ. 2014. № 8 (91). С. 100–115.
3. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера, 2004. 256 с.
4. Туровский И.С. Обработка осадка сточных вод. М.: Стройиздат, 1988. 256 с.
5. Фестер Р. Новые флокулянты для обработки осадков и шламов // Сб. докл. Междунар. симпозиума. Новые технологии в обработке отходов и осадков сточных вод. М., 1992. С. 6–10.
6. Гандурин Л.В. Органические флокулянты и технологии очистки природных и промышленных сточных вод и обработки осадков: аналитический обзор. М.: ЗАО «ДАР/ВОДГЕО», 2001. 74 с.
7. Яковлев С.В., Аксенов В.И., Волков Л.С. Обезвоживание осадков сточных вод металлообрабатывающей промышленности. М.: Стройиздат, 1984. 98 с.
8. Чернобай В.В. Флокуляция осадков сточных вод // Экология производства. 2012. № 4. С. 74–76.
9. Иванова В.П., Касатов Б.П., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. М.: Недра, 1974. 399 с.
10. Пат. РФ № 2486140. Способ обработки осадков сточных вод. Т.И. Халтурина, Ю.В. Гаврилова, О.В. Чурбакова, Т.А. Курилина; опубл. 27.06.2013, Бюл. № 18.

Халтурина Тамара Ивановна, канд. хим. наук, проф.; E-mail: THal1965@yandex.ru
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Войтов Евгений Леонидович, д-р техн. наук, проф.; E-mail: viv@sibstrin.ru
Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)

Орлова Мария Михайловна, асп.; E-mail: mm.orlova@rambler.ru
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Чурбакова Ольга Викторовна, канд. техн. наук, доц.; E-mail: ochurbacova@mail.ru
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Получено после доработки 24.04.2019

Khalturina Tamara Ivanovna, PhD, Professor; E-mail: THal1965@yandex.ru
Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Voytov Evgeny Leonidovich, DSc, Professor; E-mail: viv@sibstrin.ru

Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin), Russia

Orlova Mariya Mikhaylovna Post-graduate Student.; E-mail: mm.orlova@rambler.ru

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Churbakova Ol'ga Viktorovna, PhD, Ass. Professor; E-mail: ochurbacova@mail.ru

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

COMPLEX TREATMENT OF THE MIXED SEDIMENTATION OF OIL EMULSION AND ACID-ALKALINE WASTEWATER OF METAL-WORKING ENTERPRISES

The solution to the issues of preventing the negative impact on the environment is the introduction of low-waste technological processes. A difficult problem is the dehydration of hydroxide precipitates formed during the treatment of wastewater at metal-working enterprises. The aim of the work was to study the complex processing of mixed sediments of oil emulsion and acid-base waste waters of metalworking enterprises by vibroacoustic sound and flocculation of Praestol 150TR to intensify dehydration. The object of the research was mixed precipitation of metalworking enterprises.

Key words: sludge, wastewater, Praestol 150TR flocculant, vibroacoustic sound, X-ray phase and thermogravimetric analyzes.

REFERENCES

1. **Khalturina T.I., Khomutova Yu.V., Churbakova O.V.** Intensifikatsiya protsessa obezvozhivaniya osadkov metallobrabatyvayushchikh predpriyatiy [Intensification of the process of sludge dewatering of metalworking enterprises]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo* [News of Higher Educational Institutions. Construction]. 2004. No. 12. Pp. 69–72. (in Russian)
2. **Khalturina T.I., Uarova A.N., Churbakova O.V.** Intensifikatsiya obezvozhivaniya osadkov stochnykh vod metallobrabatyvayushchikh predpriyatiy [Intensification of dehydration of rainfall of sewage of the metalworking enterprises]. *Vestnik IrGTU* [Messenger of IRGTU magazine]. 2014. No. 8 (91). Pp. 100–115. (in Russian)
3. **Brandon D., Kaplan U.** Mikrostruktura materialov. Metody issledovaniya i kontrolya [The microstructure of materials. Methods of research and control]. Moscow, Technosphere, 2004. 256 p. (in Russian)
4. **Turovskiy I.S.** Obrabotka osadka stochnykh vod [Sewage sludge treatment]. Moscow, Stroyizdat, 1988. 256 p. (in Russian)
5. **Fester R.** Novyye flokulyanty dlya obrabotki osadkov i shlamov. Sbornik dokladov Mezhdunarodnogo simpoziuma. Novyye tekhnologii v obrabotke otkhodov i osadkov stochnykh vod [New flokulyanta for processing of rainfall and slimes. Collection of reports of the International symposium. New technologies in processing of waste and rainfall of sewage]. Moscow, 1992. Pp. 6–10. (in Russian)
6. **Gandurina L.V.** Organicheskiye flokulyanty i tekhnologii ochistki prirodnykh i promyshlennykh stochnykh vod i obrabotki osadkov: analiticheskiy obzor [Organic flocculants and technologies for purification of natural and industrial wastewater and sludge treatment: an analytical review]. Moscow, DAR/VODGEO, 2001. 74 p. (in Russian)
7. **Yakovlev S.V., Aksenov V.I., Volkov L.S.** Obezvozhivaniye osadkov stochnykh vod metallobrabatyvayushchey promyshlennosti [Dehydration of sewage sludge from the metalworking industry]. Moscow, Stroyizdat, 1984. 98 p. (in Russian)

8. Chernobay V.V. Flokulyatsiya osadkov stochnykh vod [Flocculation of sewage sludge]. *Ekologiya proizvodstva* [Ecology of production]. 2012. No. 4. Pp. 74–76. (in Russian)
 9. Ivanova V.P., Kasatov B.P., Krasavina T.N., Rozinova E.L. *Termicheskiy analiz mineralov i gornykh porod* [Thermal analysis of minerals and rocks]. Moscow, Nedra, 1974. 399 p. (in Russian)
 10. Pat. No. 2486140 RU. Sposob obrabotki osadkov stochnykh vod [Method of processing of rainfall of sewage]. T.I. Khalturina, Yu.V. Gavrilova, O.V. Churbakova, T.A. Kurilina. Publ. 27.06.2013; Bull. No. 18. (in Russian)
-