

УДК 628.34:621

С.Г. ТРЕТЬЯКОВ, Т.И. ХАЛТУРИНА, Е.Л. ВОЙТОВ, О.В. ЧУРБАКОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ОСАДКОВ
МАСЛОЭМУЛЬСИОННЫХ СТОЧНЫХ ВОД
ОТРАБОТАННЫМИ ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ
ТРАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛООБРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

Представлены данные изучения процесса обработки маслоэмульсионных сточных вод и осадков отработанным щелочным раствором травления металлообрабатывающих предприятий. Для оптимизации процесса кондиционирования осадков и построения регулировочных диаграмм в программе Scilab проводилось ротатбельное планирование эксперимента по методу Бокса–Хантера и получены математические модели. В работе исследован процесс утилизации отработанных щелочных растворов травления как техногенного сырья в качестве реагента при кондиционировании осадков и для очистки маслоэмульсионных сточных вод. Эксперимент показал, что щелочной раствор травления может быть использован в качестве реагента для процесса очистки маслоэмульсионных стоков. Получены результаты по изучению состава осадка, обработанного щелочным раствором травления, с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ADVANCE-D8 в интервале углов 2θ 10–60.

Ключевые слова: осадок, сточные воды, эмульгированные нефтепродукты, кондиционирование, отработанный щелочной раствор травления, плановый эксперимент Бокса–Хантера, оптимизация, регулировочные диаграммы, рентгенофазовый метод.

DOI 10.32683/0536-1052-2021-745-1-43-49

Введение. При процессе очистки маслоэмульсионных сточных вод образуются большие объемы осадков в виде трудноразделяемых коллоидных суспензий, обладающих плохими водоотдающими свойствами. При подготовке осадков сточных вод к механическому обезвоживанию применяют реагентную обработку [1–6] для последующей утилизации [7–9]. Обезвоживание осадков имеет большое значение для дальнейшего рационального использования отработанных реагентов. Определение их оптимальной дозы представляет собой весьма сложную задачу.

Цель данной работы: получить математические модели процесса обработки осадка отработанными щелочными растворами травления как техногенного сырья и использовать его при очистке маслоэмульсионных сточных вод. Отработанные щелочные растворы содержат в основном NaOH, а также в небольшом количестве соли Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 . Плотность раствора составляет $\rho = 1,147 \text{ г/см}^3$, что соответствует 12,9 % концентрации раствора гидроксида натрия.

Материалы и методы. Исследования проводились на натуральных маслоэмульсионных стоках и осадках металлообрабатывающего предприятия ООО «Красноярский металлургический завод». На ООО «КраМЗ» при

© Третьяков С.Г., Халтурина Т.И., Войтов Е.Л., Чурбакова О.В., 2021

очистке маслоэмульсионных сточных вод образуются большие объемы гидроокисных осадков, содержащих гидроксид алюминия. Процесс кондиционирования осадка заключается в том, что в осадок вводят отработанный щелочной раствор, плотность которого составляет $\rho = 1,147 \text{ г/см}^3$ и соответствует 12,9 % концентрации. Эксперимент проводился следующим образом: в емкости наливался равный объем осадка (500 мл), добавлялся щелочной раствор в различных дозах, перемешивался в течение 5 мин на механической мешалке, затем осуществлялось отстаивание в течение 1,5 ч и определялись составы обработанного осадка. Анализ химического состава осадка обработанным щелочным раствором был изучен рентгенофазовым методом на дифрактометре ADVANCE-D8 в интервале углов 2θ 10–60. Концентрацию нефтепродуктов определяли с использованием концентратомера КН-2.

Планирование эксперимента проведено по методу Бокса–Хантера [10, 11]. В качестве факторов, от которых зависит процесс обработки осадка отработанным щелочным раствором, были выбраны следующие: x_1 – замасленность осадка, %; x_2 – температура процесса обработки осадка, °С; x_3 – водородный показатель. В качестве оценочных критериев были приняты: y_1 – остаточный объем осадка, % к исходному; y_2 – доза щелочи, г/г. Основной уровень, интервалы варьирования и границы области исследования приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные уровни и их интервалы варьирования

Фактор	Шаг изменения, Δx	x_0	+1,68	+1	-1	-1,68
x_1	15	55	85	70	40	25
x_2	15	35	65,2	50	25	9,32
x_3	1	12	13,68	13	11	10,32

В ходе математической обработки данных экспериментальных исследований были получены математические модели. Уравнения регрессии при кондиционировании осадков маслоэмульсионных сточных вод отработанным щелочным раствором имеют следующий вид:

$$y_1 = 1,22 + 1,55x_2 + 3,6x_3 + 1,94x_2x_3 - 0,42x_1^2 + 2,6x_3^2;$$

$$y_2 = 83,1 - 13,82x_1 - 19,54x_2 + 19,54x_3 + 10,8x_1x_2 - 9,05x_1^2 - 19,13x_2^2 - 14,34x_3^2.$$

Проведение планового эксперимента по методу Бокса–Хантера при исследовании процесса обработки осадка маслоэмульсионных стоков отработанным щелочным раствором позволило определить значимость факторов и их взаимное влияние.

Результаты и обсуждение. Результаты экспериментальных исследований были использованы для поиска оптимальных условий процесса кондиционирования осадков отработанными щелочными растворами в программе Scilab для построения регулировочных диаграмм в виде графиков линий уровня. Пунктирными линиями обозначен расход щелочи, г/г, а сплошными

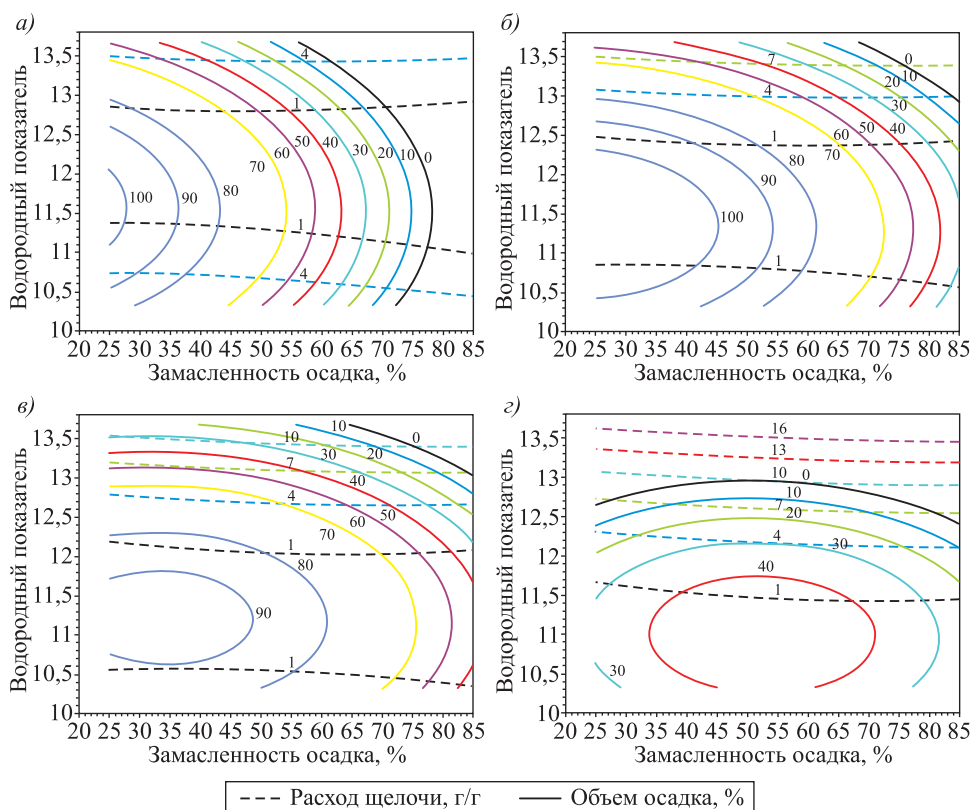


Рис. 1. Диаграмма выбора оптимального значения величины pH в зависимости от замасленности осадка при температуре 9,32 °C (а); 25 °C (б); 35 °C (в); 50 °C (г) кривыми линиями – объем осадка, %. Диаграммы процесса обработки осадков показаны на рис. 1.

Как видно из рис. 1, осадок с замасленностью 60–70 % рациональнее обрабатывать при pH = 11,4–12,8 и при температуре 9,32 °C (рис. 1, а).

При обработке осадка с замасленностью 70–80 % (рис. 1, б) и температуре процесса 25 °C оптимальные значения величины pH = 10,8–12,4.

Обработка при замасленности осадка 75–85 % (рис. 1, в) и при температуре процесса 35 °C рациональна, если pH = 10,5–12,2.

Так, при замасленности осадка 60–70 % (рис. 1, г) проводятся процессы обработки осадка щелочным раствором при $t = 50$ °C и pH = 11–11,5.

Диаграммы позволяют определить оптимальные значения водородного показателя при известной замасленности осадка и температуре.

Был проведен рентгенофазовый анализ для определения структуры и состава осадка [12], обработанного щелочным раствором на дифрактометре ADVANCE-D8 в интервале углов 2θ 10–60.

Дифрактограмма представлена на рис. 2.

После обработки осадка маслоэмульсионных сточных вод щелочным раствором на дифрактограмме показаны линии с $d = 1,869; 2,08; 2,475; 3,06$, указывающие на наличие CaCO_3 , линии с $d = 2,85; 2,33; 2,21; 1,99; 1,853; 1,749; 1,649; 1,566$ характерны для CaSO_4 . Линии с $d = 3,5$ и $3,45$ связаны с кварцитом SiO_2 . Наличие небольшого количества гиббсита $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ подтверждается линиями $d = 2,48; 2,21; 1,93; 1,64$.

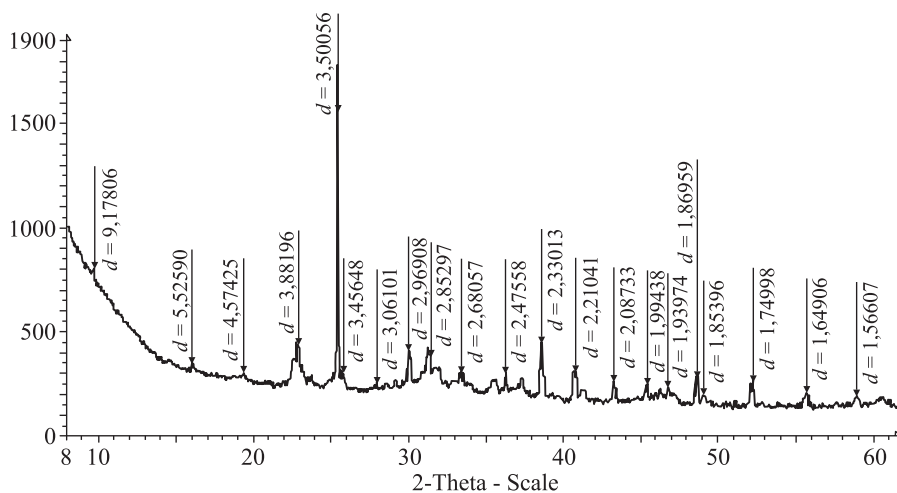


Рис. 2. Дифрактограмма осадка после обработки щелочным раствором

Таким образом, проведенный рентгенофазовый анализ позволил определить состав осадка после обработки щелочным раствором.

В нашей работе была изучена возможность утилизации отработанных щелочных растворов травления как техногенного сырья в качестве реагента при очистке сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты. Определение концентрации нефтепродуктов проводили с использованием концентромера КН-2. Данные, указанные в табл. 2, подтверждают утилизацию отработанных растворов травления.

Таблица 2. Результаты по определению оптимальной дозы щелочных отходов для очистки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты

$C_{\text{исх. н.п.}}$, мг/дм ³	Доза отходов, мл/дм ³	$C_{\text{ост. н.п.}}$, мг/дм ³	$V_{\text{ост.}}$, %
700	60	18,05	44
700	30	16,6	55
700	24	13,3	12
700	10	9,35	6
700	2	9,71	2

Обработка результатов экспериментальных данных была проведена в табличном процессоре Excel, что позволило построить графические зависимости (рис. 3) и получить уравнение аппроксимации.

Выводы. 1. Получена математическая модель процесса обработки осадка трудноразделяемых коллоидных суспензий для дальнейшей оптимизации.

2. Определены оптимальные режимы кондиционирования осадков маслoэмульсионных сточных вод.

3. Установлено, что осадок с замасленностью 60–70 % рациональнее обрабатывать при pH = 11,4–12,8 и при температуре 9,32 °С, при кондиционировании осадка с замасленностью 70–80 % и при температуре процесса 25 °С оптимальные значения величины pH = 10,8–12,4. При обработке осадка за-

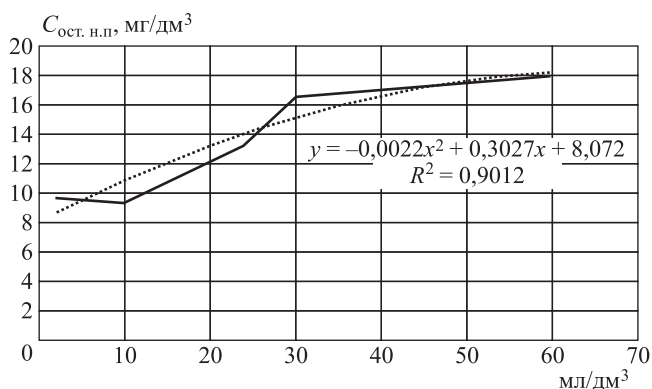


Рис. 3. Зависимость остаточной концентрации нефтепродуктов $C_{\text{ост. н.п.}}$, мг/дм³, от дозы щелочного раствора травления, мл/дм³

масленностью 75–85 % и температуре процесса 35 °С рациональным значением является величина pH = 10,5–12,2. Так, при замасленности осадка 60–70 % оптимально проводить процессы кондиционирования осадка отработанным щелочным раствором при $t = 50$ °С и pH = 11–11,5.

4. Рентгенофазовый анализ при использовании дифрактометра ADVANCE-D8 фирмы «Bruker AXS» показал, что в составе осадка после обработки щелочным раствором содержатся CaCO₃, CaSO₄, кварцит SiO₂ и небольшое количество гиббсита γ -Al(OH)₃.

5. Обоснована утилизация отработанных щелочных растворов травления при очистке маслоэмульсионных сточных вод.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Терещук А.И. Исследование и переработка осадков сточных вод. Львов: Высш. шк., 1988. С. 147.
2. Туровский И.С. Осадки сточных вод. Обезвоживание и обеззараживание. М.: ДеЛи принт, 2008. 375 с.
3. Халтурина Т.И., Чурбакова О.В. К вопросу кондиционирования и утилизации осадков промышленных сточных вод // Изв. вузов. Строительство. 2003. № 11. С. 89–92.
4. Халтурина Т.И., Стафейчук Л.В., Пчелкин А.Г., Пазенко Т.Я. Исследование возможности химического кондиционирования осадка // Журн. прикл. химии. 1980. № 12. С. 2747–2750.
5. Халтурина Т.И., Войтов Е.Л., Орлова М.М., Чурбакова О.В. Исследование процесса реагентного кондиционирования осадка маслоэмульсионных и кислотно-щелочных сточных вод металлообрабатывающих предприятий // Изв. вузов. Строительство. 2019. № 1. С. 61–71.
6. Халтурина Т.И., Войтов Е.Л., Третьяков С.Г., Чурбакова О.В. Оптимизация процесса кондиционирования смешанного осадка маслоэмульсионных и кислотно-щелочных сточных вод // Изв. вузов. Строительство. 2018. № 5. С. 80–90.
7. Соколов Л.И. Переработка и утилизация нефтесодержащих отходов: моногр. 2-е изд., испр. и доп. М.: Инфра-Инженерия, 2017. 160 с.
8. Кичигин В.И., Палагин Е.Д. Обработка и утилизация осадков природных и сточных вод. Самара, 2008. 204 с.
9. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. М.: Стройиздат, 1990. 352 с.

10. *Батрак А.П.* Планирование и организация эксперимента. Учеб. пособие. Красноярск: Изд-во СФУ, 2010. 60 с.
11. *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высш. шк., 1978. С. 99–114.
12. *Брандон Д., Каплан У.* Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера, 2004. 384 с.

Третьяков Сергей Геннадьевич, асп.; E-mail: tsg.18@mail.ru

Инженерно-строительный институт СФУ, г. Красноярск

Халтурина Тамара Ивановна, канд. хим. наук, проф.; E-mail: THal1965@yandex.ru

Инженерно-строительный институт СФУ, г. Красноярск

Войтов Евгений Леонидович, д-р техн. наук, доц.

Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)

Чурбакова Ольга Викторовна, канд. техн. наук, доц.; E-mail: ochurbacova@mail.ru

Политехнический институт СФУ, г. Красноярск

Получено 18.12.2020

Tret'yakov Sergey Gennadievich, Post-graduate Student; E-mail: tsg.18@mail.ru

School of Engineering and Construction of SFU, Krasnoyarsk, Russia

Khalturina Tamara Ivanovna, PhD, Professor; E-mail: THal1965@yandex.ru

School of Engineering and Construction of SFU, Krasnoyarsk, Russia

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

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

Churbakova Olga Viktorovna, PhD, Ass. Professor; E-mail: ochurbacova@mail.ru

Polytechnic Institute and Construction of SFU, Krasnoyarsk, Russia

STUDY OF CONDITIONING OF OIL-EMULSION WASTEWATER SEDIMENTS WITH SPENT ALKALINE ETCHING SOLUTIONS OF METALWORKING ENTERPRISES

In this article present data from the study of the process of processing oil-emulsion wastewater and precipitation, spent with an alkaline etching solution of Metalworking enterprises. To optimize the precipitation conditioning process and build regulating diagrams in the Scilab program, rotatable planning of the experiment was performed using the Box-Hunter method and mathematical models were obtained. In this work, the process of utilization of spent alkaline etching solutions as technogenic raw materials, as a reagent for precipitation conditioning and for oil-emulsion wastewater treatment is studied. The experiment showed that an alkaline etching solution can be used as a reagent for the process of cleaning oil-emulsion effluents. The results of studying the composition of the sediment treated with an alkaline etching solution were obtained using X-ray phase analysis on an ADVANCE-D8 diffractometer in the angle range 2θ 10–60.

Key words: sediment, waste water, emulsified petroleum products, conditioning, spent alkaline etching solution, planned Box-Hunter experiment, optimization, adjustment diagrams, X-ray phase method.

REFERENCES

1. *Tereshchuk A.I.* Issledovaniye i pererabotka osadkov stochnykh vod [Research and processing of sewage sludge]. Lvov: Higher school, 1988. P. 147. (in Russian)
2. *Turovskiy I.S.* Osadki stochnykh vod. Obezvozhivaniye i obezzarazhivaniye [Sewage Sludge. Dehydration and disinfection]. Moscow, 2008. 375 p. (in Russian)

3. *Khalturina T.I., Churbakova O.V.* K voprosu konditsionirovaniya i utilizatsii osadkov promyshlennykh stochnykh vod [On the issue of conditioning and utilization of industrial waste water precipitation]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo* [News of Higher Educational Institutions. Construction]. 2003. No. 11. Pp. 89–92. (in Russian)
4. *Khalturina T.I., Stafeychuk L.V., Pchelkin A.G., Pazenko T.Ya.* Issledovaniye vozmozhnosti khimicheskogo konditsionirovaniya osadka [Investigation of the possibility of chemical precipitation conditioning]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of applied chemistry]. 1980. No. 12. Pp. 2747–2750. (in Russian)
5. *Khalturina T.I., Voytov E.L., Orlova M.M., Churbakova O.V.* Issledovaniye protsessa reagentnogo konditsionirovaniya osadka masloemul'sionnykh i kislotno-shchelochnykh stochnykh vod metalloobrabatyvayushchikh predpriyatiy [Investigation of the process of reagent conditioning of sludge of oil-emulsion and acid-alkaline wastewater of Metalworking enterprises]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo* [News of Higher Educational Institutions. Construction]. 2019. No. 1. Pp. 61–71. (in Russian)
6. *Khalturina T.I., Voytov E.L., Tret'yakov S.G., Churbakova O.V.* Optimizatsiya protsessa konditsionirovaniya smeshannogo osadka masloemul'sionnykh i kislotno-shchelochnykh stochnykh vod [Optimization of the process of conditioning of mixed sludge of oil-emulsion and acid-alkaline wastewater]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo* [News of Higher Educational Institutions. Construction]. 2018. No. 5. Pp. 80–90. (in Russian)
7. *Sokolov L.I.* Pererabotka i utilizatsiya neftesoderzhashchikh otkhodov: monografiya [Processing and utilization of oil-containing waste: monograph]. Moscow, 2017. 160 p. (in Russian)
8. *Kichigin V.I., Palagin E.D.* Obrabotka i utilizatsiya osadkov prirodnykh i stochnykh vod [Processing and utilization of precipitation of natural and waste waters]. Samara, 2008. 204 p. (in Russian)
9. *Pal'gunov P.P., Sumarokov M.V.* Utilizatsiya promyshlennykh otkhodov [Utilization of industrial waste]. Moscow, Stroyizdat, 1990. 352 p. (in Russian)
10. *Batrak A.P.* Planirovaniye i organizatsiya eksperimenta. Uchebnoye posobiye [Planning and organization of the experiment. Study guide]. Krasnoyarsk, Publishing house of SFU, 2010. 60 p. (in Russian)
11. *Akhazarova S.L., Kafarov V.V.* Optimizatsiya eksperimenta v khimii i khimicheskoy tekhnologii [Optimization of the experiment in chemistry and chemical technology]. Moscow, Higher school, 1978. Pp. 99–114. (in Russian)
12. *Brandon D., Kaplan U.* Mikrostruktura materialov. Metody issledovaniya i kontrolya [Microstructure of materials. Methods of research and control]. Moscow, Technosphere, 2004. 384 p. (in Russian)