

УДК 628.336

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

**ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ОСАДКА,
ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ
МАСЛОЭМУЛЬСИОННЫХ СТОЧНЫХ ВОД**

Представлены данные исследований свойств и состава осадка, полученного при планировании эксперимента процесса электрокоагуляционной очистки маслоэмульсионных сточных вод предприятий металлообработки. Цель исследования: прогнозирование свойств осадка, образовавшегося при процессе электрохимического обезвреживания стока, содержащего эмульгированные нефтепродукты, и определение его состава и структуры. Обработка экспериментальных данных по методу Бокса–Хантера дала возможность получить уравнения регрессии для оптимизации процесса очистки нефтесодержащих сточных вод с целью прогнозирования свойств осадков. Проведена оптимизация процесса для получения регулировочных диаграмм, позволяющих минимизировать оценочные критерии свойств осадка для последующей его утилизации. Изучение структуры и состава осадка осуществлялось при проведении рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 ADVANCE и термogravиметрического анализа на приборе NETZSCH STA 449 F1.

К л ю ч е в ы е с л о в а: электрокоагуляция, планирование эксперимента, оптимизация, осадок, термogravиметрический анализ, рентгенофазовый метод, дифрактограмма, термограмма.

DOI 10.32683/0536-1052-2020-734-2-47-55

Охрана окружающей природной среды и рациональное использование природных ресурсов приобретают все большее значение для предотвращения загрязнения водоемов промышленными сточными водами и их осадками. В связи с разнообразием состава, свойств осадков сточных вод предприятий металлообработки необходимо прогнозирование для минимизации их количества при высокой эффективности очистки сточных вод и последующей утилизации. Этим и определяется актуальность данной работы.

Объектом исследования служили реальные осадки, полученные в процессе электрокоагуляции маслоэмульсионных стоков с алюминиевыми анодами. Учитывая региональные условия для металлообрабатывающих предприятий, выпускающих алюминиевый прокат (Красноярский алюминиевый завод, Братский алюминиевый завод и др.), экономически целесообразно для электрокоагуляционной обработки использовать алюминий, так как его себестоимость значительно ниже рыночной. Количество образующегося осадка зависит от качества обрабатываемой воды и режимов электрообработки.

Цель исследования: прогнозирование свойств осадка, полученного при процессе электрохимического обезвреживания стока, содержащего эмульгированные нефтепродукты. Изучение свойств осадка осуществляли с применением стандартных методик [1, 2]. Определение концентрации нефтепродуктов проводили с использованием концентратомера КН-2. Состав осадков,

© Халтурина Т.И., Орлова М.М., Войтов Е.Л., Чурбакова О.В., 2020

Таблица 1. Факторы и уровни варьирования

Уровни варьирования	X_1	X_2	X_3
X_0	700	30	2
+1	1000	45	3
-1	400	13	1
+1,68	1204	60	3,68
-1,68	196	3	0,3

образующихся при электрообработке сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, определяли с помощью термогравиметрического анализа на приборе NETZSCH STA 449 F1. Для исследования структуры осадка был применен рентгенофазовый метод анализа на дифрактометре D8-ADVANCE, немецкой фирмы «Bruker-AXS».

На предприятиях металлообработки в технологических процессах обра-

зуются сточные воды, содержащие эмульгированные нефтепродукты [3]. В литературных источниках [4–8] показано применение электрокоагуляции для очистки нефтесодержащих сточных вод, однако в недостаточной мере освещены вопросы определения свойств и состава осадка в зависимости от режимов электрокоагуляционной обработки для их утилизации.

Изучение технологического процесса очистки маслоэмульсионных сточных вод проводилось в динамических условиях на электрокоагуляторе с рабочим объемом 300 мл с плоскими алюминиевыми электродами, рабочая поверхность которых составляла 3,66 дм², а расстояние между пластинами 10 мм, при рН 6,8–7. Экспериментальные исследования процесса электрокоагуляции были проведены при планировании эксперимента по методу Бокса–Хантера [9–12]. В качестве факторов варьирования были приняты: x_1 – исходная концентрация маслоэмульсионных стоков, мг/дм³; x_2 – плотность тока, А/м²; x_3 – расход жидкости, дм³/мин.

Оценочными критериями являлись: y_1 – объем осадка, %; y_2 – замасленность, %; y_3 – остаточная концентрация нефтепродуктов, мг/дм³. По предварительным данным эксперимента были выбраны факторы и уровни варьирования, представленные в табл. 1.

При ротатбельном планировании были обработаны экспериментальные данные для получения математических моделей:

– для объема осадка

$$y_1 = 30,3230 - 0,00931x_1 - 0,16505x_2 - 9,4839x_3 + 0,00048x_1x_2 - 0,00128x_1x_3 + 0,035169x_2x_3 + 0,0000016x_1^2 + 0,00529x_2^2 + 0,6087x_3^2;$$

– для замасленности осадка

$$y_2 = 13,15758 + 0,1432x_1 - 0,78928x_2 + 16,27159x_3 + 0,0001x_1x_2 - 0,00039x_1x_3 + 0,0165x_2x_3 - 0,00009x_1^2 + 0,00147x_2^2 - 1,20468x_3^2;$$

– для остаточной концентрации нефтепродуктов

$$y_3 = 11,07618 + 0,025701x_1 - 0,55485x_2 - 0,3074x_3 - 0,00019x_1x_2 - 0,006515x_1x_3 + 0,1318x_2x_3 + 0,0000002x_1^2 + 0,0019x_2^2 - 0,02129x_3^2.$$

По уравнениям регрессии была проведена оптимизация диссоциативношаговым методом. При ранжировании значений параметров выхода y_1, y_2, y_3 были получены графические зависимости-диаграммы, позволяющие опреде-

лить области совместной оптимальности по объему осадка, замасленности и остаточной концентрации нефтепродуктов. Для определения рациональных режимов процесса электрообработки маслоэмульсионных сточных вод (МЭС) были сделаны расчеты в программе MATLAB для построения диаграмм, представленных на рис. 1. На регулировочных диаграммах процесса электрообработки МЭС показаны области совместной оптимальности по минимальным выходным параметрам для различных значений исходных концентраций нефтепродуктов. Диаграммы позволяют в зависимости от режимов обработки (плотности тока и расхода жидкости) прогнозировать свойства осадка.

Уравнения регрессии получены методом наименьших квадратов, программно-реализованным на Python 3.6, и построены регулировочные диаграммы в виде графиков линий уровня. Для повышения качества графика использовалась система LaTeX (подписи осей и типов линий). Далее на основе регулировочных диаграмм была проведена оптимизация для определения рациональных режимов процесса электрокоагуляции сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты. На регулировочных диаграммах (рис. 1) показаны изолинии по остаточной концентрации эмульгированных нефтепродуктов, объема осадка и замасленности.

Для определения состава осадков при электрокоагуляционной обработке был выполнен термогравиметрический анализ (ТГ) на приборе STA 449 F1 немецкой фирмы NETZSCH в атмосфере Ar, в диапазоне: 30/20,0 (К/мин)/1000, в режиме ДСК-ТГ, где ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия, ТГ – кривая изменения массы, %. С помощью ТГ метода измеряются изменения массы в зависимости от температуры или времени при определенных и контролируемых условиях. Наряду с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) термогравиметрия является признанным методом для анализа веществ. Термограмма осадка представлена на рис. 2.

Как видно из термограммы, пик при $t = 155,2$ °С – эндозффект объясняется дегидратацией (удаление слабосвязанной воды). При $t = 348,1$ °С наблюдаются полиморфные модификации тригидратов оксидов алюминия, образование промежуточного продукта ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), бёмита, нордстрандита и гиббсита, дегидратация, разложение бёмита и образование безводного оксида (Al_2O_3). Экзоэффекты при $t = 400-475$ °С характерны для сгорания масел. Пик при $843,8$ °С указывает на наличие соединений кальция. Остаточная масса осадка составляет 53,35 % [13].

Состав и структура осадка определены рентгенофазовым методом. Как следует из дифрактограммы на рис. 3, осадок маслоэмульсионных сточных вод, полученный в результате электрокоагуляционной обработки, представлен в основном различными модификациями оксидов Al_2O_3 : линии с $d = 3,48$; 2,46; 2,38; 2,08; 1,97; 1,6; 1,4; 1,37. Дифракционные максимумы с $d = 2,84$; 2,32; 2,2; 1,99; 1,86; 1,7; 1,645 характерны для $CaSO_4$. Интенсивные линии с $d = 3,03$; 2,77 показывают наличие $CaCO_3$ [14].

Таким образом, рентгенофазовый анализ позволил более точно определить состав осадка для последующей утилизации.

В Казахстане способом утилизации промышленных отходов является их использование как техногенного сырья в первую очередь строительного на-

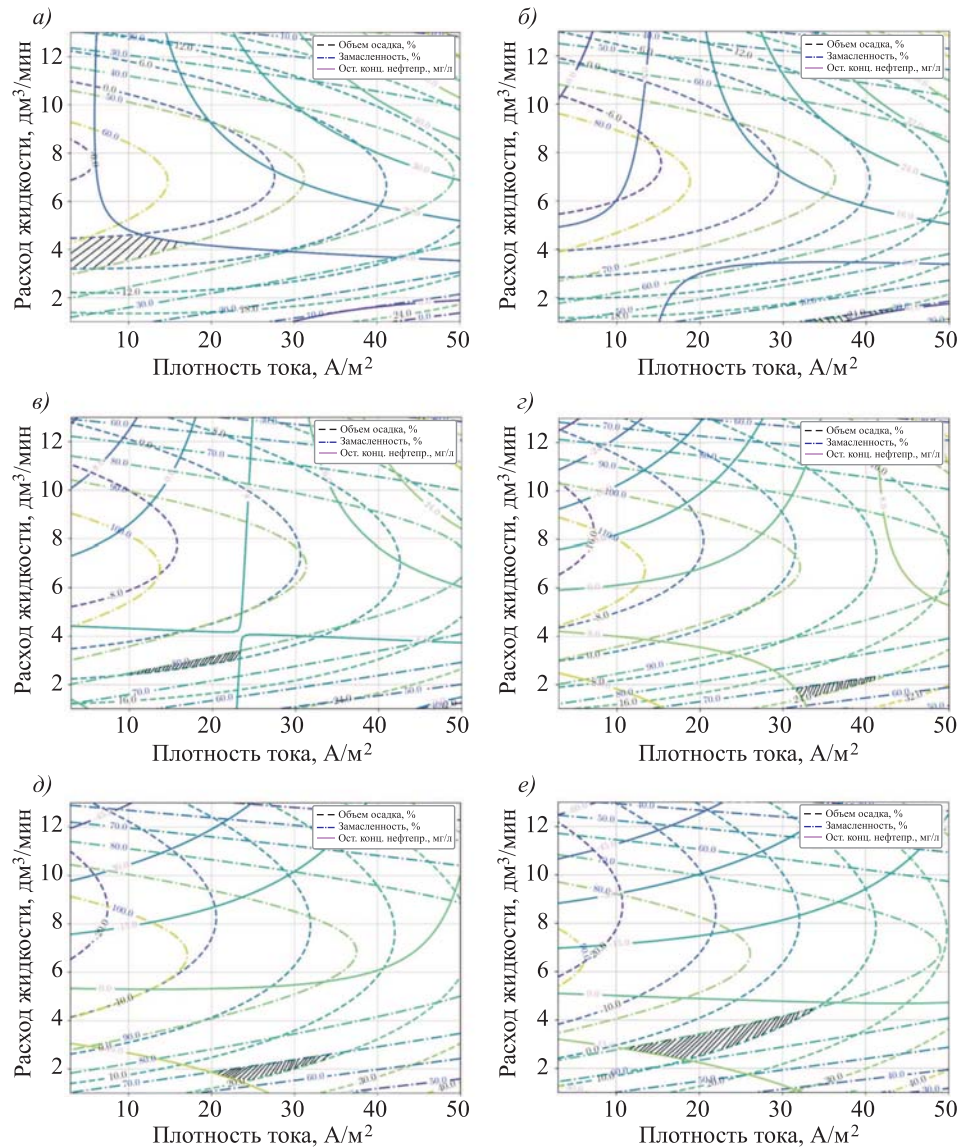


Рис. 1. Диаграмма для выбора оптимального режима при обработке МЭС стоков с концентрацией эмульгированных нефтепродуктов $C_{\text{нп}}^{\text{исх}} = 11 \text{ мг/дм}^3$ (а), $C_{\text{нп}}^{\text{исх}} = 196 \text{ мг/дм}^3$ (б), $C_{\text{нп}}^{\text{исх}} = 400 \text{ мг/дм}^3$ (в), $C_{\text{нп}}^{\text{исх}} = 700 \text{ мг/дм}^3$ (г), $C_{\text{нп}}^{\text{исх}} = 1000 \text{ мг/дм}^3$ (д), $C_{\text{нп}}^{\text{исх}} = 1204 \text{ мг/дм}^3$ (е)

значения. В работе изучена возможность применения отходов АО «Алюминий Казахстана» в производстве бетона [15, 16].

В настоящей работе были проведены исследования возможности утилизации осадка маслоэмульсионных сточных вод по определению влияния добавки осадка на прочность цементного камня для изучения свойств клинкера, его твердения и подбор оптимальной дозы осадка в качестве добавки. Были изготовлены образцы-балочки в соответствии с нормативными требованиями ГОСТ 10178–85¹. Размер образцов: ширина 40 мм, высота 40 мм и длина

¹ ГОСТ 10178–85. Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия (с изменениями N 1, 2).

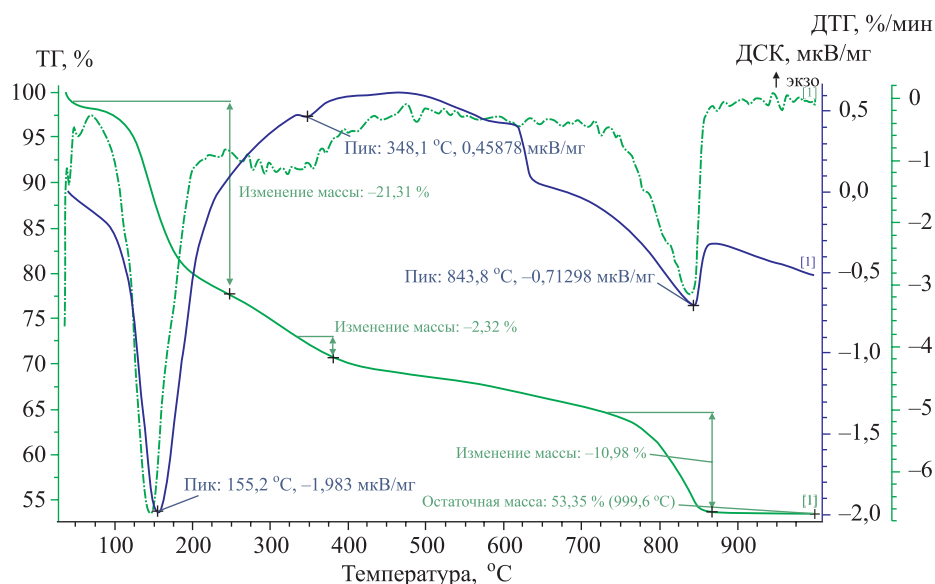


Рис. 2. Термограмма осадка электрокоагуляционной обработки маслоэмульсионных стоков (ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия, мкВ/мг; ТГ – кривая изменения массы, %; ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая, %/мин)

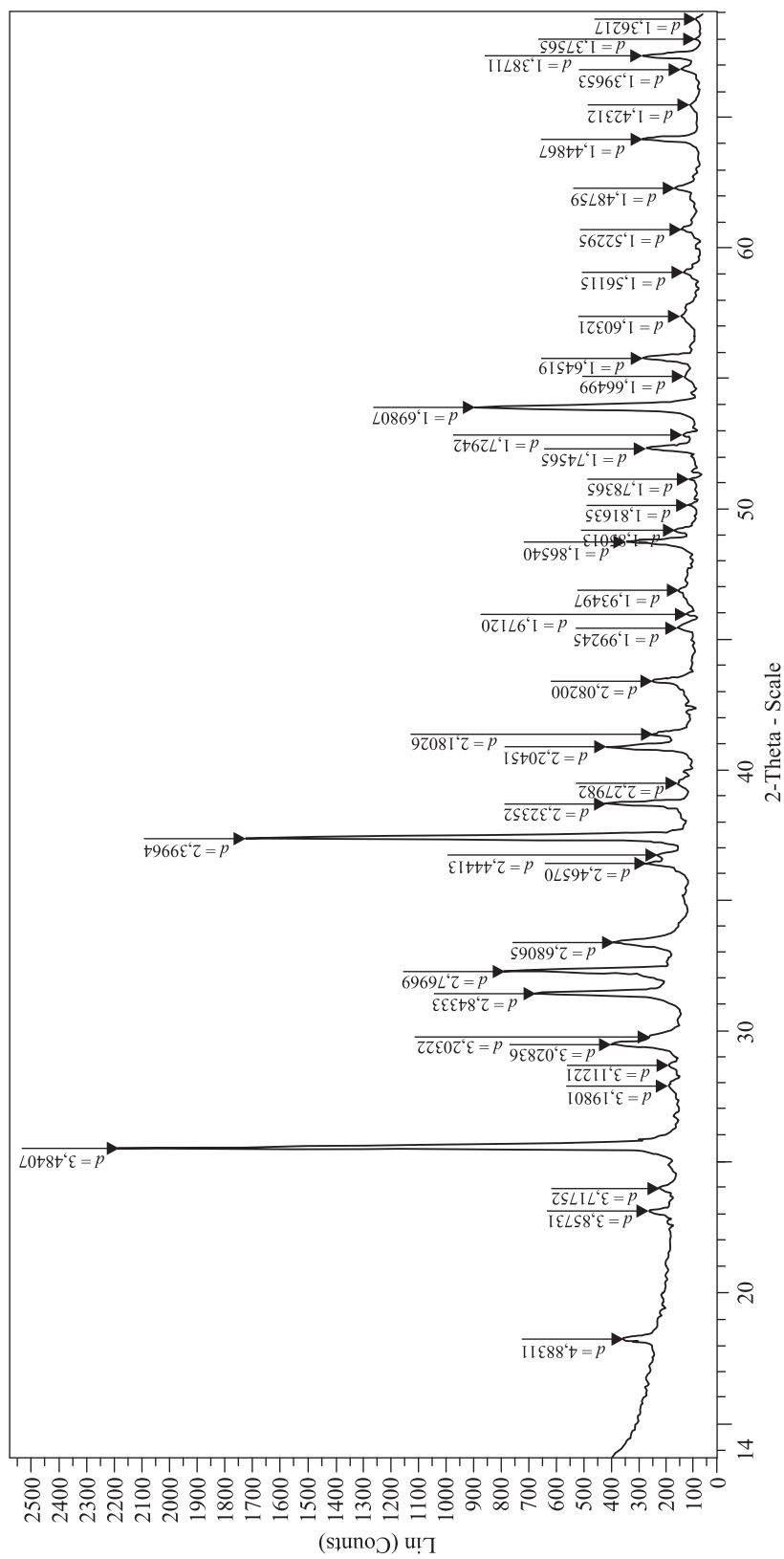
160 мм, с пропорцией раствора 1:3, в количестве трех образцов для испытания на 7, 14 и 28-е сутки. Условиями твердения были температура воздуха 20 °С, относительная влажность не менее 90 %. На поверхности образцов при визуальном осмотре трещин не обнаружено. Далее испытывали образцы на прочность (изгиб и сжатие). Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Проанализировав результаты исследования, можно сделать вывод, что образец с осадком МЭС на 7-е сутки в 1,7 раза превысил прочность при сжатии контрольного образца. На 28-е сутки прочность составляла 29,3 МПа, что выше, чем у контрольных образцов.

При изготовлении бетона заданной прочности введение добавки в количестве до 1 % от массы вяжущего вещества позволит сэкономить до 10 % цемента при изготовлении 1 м³ бетонной смеси. С экономической точки зрения, замена части цемента осадком в виде добавки значительно выгоднее. Также происходит утилизация осадка сточных вод, что обеспечивает улучшение экологической составляющей.

Таблица 2. Влияние количества добавки осадка на прочность цементного камня

Осадок	Количество добавки осадка, %	7-е сутки		14-е сутки		28-е сутки	
		$R_{изг}$, МПа	$R_{сж}$, МПа	$R_{изг}$, МПа	$R_{сж}$, МПа	$R_{изг}$, МПа	$R_{сж}$, МПа
Без осадка	0	2,13	7,3	3,4	11,1	4,4	14,6
Осадок МЭС	1	3,35	12,2	5,1	15,1	5,9	29,3
Осадок МЭС	2	2,65	9,3	3,8	11,1	4,7	28,1
Осадок МЭС	3	2,57	8,6	3,5	10,4	2,4	27,2



File: XTI Rerix MES+INF+Elektraw - Type: 2Th/Th locked - Start: 8,000° - End: 69,019° - Step: 0,007° - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 10 s - 2-Theta: 8,000° - Theta: 4,000
 Operations: Y Scale Min 1,458 | Smooth 0,150 | Strip kAlpha2 0,500 | Import

Рис. 3. Дифрактограмма осадка МЭС

Выводы. Результаты исследований при ротатабельном планировании эксперимента электрокоагуляции маслоэмульсионных сточных вод и построении графических интерпретаций в виде поверхностей позволили определить оптимальные режимы электрообработки стоков: плотность тока 25–40 А/м², расход жидкости 1,5–3 дм³/мин. Данные по изучению состава осадка термогравиметрическим методом на приборе NETZSCH STA 449 F1 в режиме: ДСК-ТГ, в атмосфере Ar, в диапазоне 30/20,0 (К/мин)/1000 будут использованы для разработки технологии его утилизации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Туровский И.С. Обработка осадка сточных вод. М.: Стройиздат, 1988. 146 с.
2. Терещук А.И. Исследование и переработка осадков сточных вод. Львов: Высш. шк., 1988. 147 с.
3. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности. М.: Стройиздат, 1987. 590 с.
4. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. М.: Стройиздат, 1987. С. 232–237.
5. Халтурина Т.И., Чурбакова О.В. К вопросу электрокоагуляционной очистки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты // Вестн. КрасГАУ. 2016. № 5. С. 91–99.
6. Халтурина Т.И., Козлова С.А., Чурбакова О.В., Третьяков С.Г. Оптимизация технологического процесса электрокоагуляционной обработки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты // Вестн. КрасГАУ. 2017. № 5. С. 51–58.
7. Халтурина Т.И., Руденко Т.М., Чурбакова О.В. Исследование технологии электрохимической обработки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты // Изв. вузов. Строительство. 2008. № 8. С. 56–60.
8. Соболева А.А. Оптимизация параметров электрокоагуляционного процесса на основании математического моделирования // Вестн. ИрГТУ. 2013. № 4. С. 117–123.
9. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высш. шк., 1978. С. 155–157.
10. Методы планирования и обработки результатов инженерного эксперимента: Конспект лекций (отдельные главы из учебника для вузов) / Н.А. Спиринов, В.В. Лавров. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. 257 с.
11. Джонсон Н., Лион Ф. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке: Методы планирования эксперимента. М.: Мир, 1981. 520 с.
12. Батрак А.П. Планирование и организация эксперимента: Учеб. пособие. Красноярск: Изд-во СФУ, 2010. 60 с.
13. Иванов В.П., Касатов Б.П., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. М.: Недра, 1974. 399 с.
14. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера, 2004. 384 с.
15. Касенов А.Ж., Тлеулесов А.К., Ахметбек А.Н. Производство бетона из отходов АО «Алюминий Казахстана» // Наука и техника Казахстана. 2018. № 1. С. 61–75.
16. Кудрышова Б.Ч., Станевич В.Т. Производство строительных материалов на основе промышленных отходов как экологическая доминанта развития современной экономики // Наука и техника Казахстана. 2014. № 1-2. С. 65–68.

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

Орлова Мария Михайловна, асп.; E-mail: mm.orlova@rambler.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)

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

Получено 27.01.2020

Khalturina Tamara Ivanovna, PhD, Professor; E-mail: Thal1965@yandex.ru
Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Orlova Maria Mihailovna, Post-graduate Student; E-mail.: mm.orlova@rambler.ru
Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Voytov Evgeniy Leonidovich, DSc, 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
Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

STUDY OF THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF SEDIMENT, FORMED IN THE ELECTROCOAGULATION PROCESS OF OIL-EMULSION WASTE WATERS

The studies data of sludge properties and composition, obtained during the design of an experiment for the electrocoagulation treatment process of oil-emulsion wastewater in metal-working enterprises are presented in the article. The objective is to predict the properties of sediment, obtained during the electrochemical neutralization process of runoff containing emulsified oil products and the determination of its composition and structure. The processing of experimental data by the Box-Hunter method made it possible to obtain regression equations in order to optimize the oily wastewater treatment, predicting the sediments' properties. The process was optimized to obtain control charts that minimize the estimated criteria for the sludge properties for its subsequent disposal. The study of the precipitate's structure and composition was carried out during x-ray phase analysis on a D8 ADVANCE diffractometer and thermogravimetric analysis on a NETZSCH STA 449 F1 instrument.

Key words: electrocoagulation, experiment planning, optimization, sediment, thermogravimetric analysis, X-ray phase method, diffractogram, thermogram.

REFERENCES

1. Turovskiy I.S. Obrabotka osadka stochnykh vod [Sewage sludge treatment]. Moscow, Stroyizdat, 1988. 146 p. (in Russian)
2. Tereshchuk A.I. Issledovanie i pererabotka osadkov stochnykh vod [Research and processing of sewage sludge]. Lviv, 1988. 147 p. (in Russian)
3. Ukрупnennye normy vodorpotrebleniya i vodootvedeniya dlya razlichnykh otrasley promyshlennosti [The integrated norms of water consumption and water disposal for various industries]. Moscow, Stroyizdat, 1987. 590 p. (in Russian)
4. Yakovlev S.V., Krasnoborodko I.G., Rogov V.M. Tekhnologiya elektrokhimicheskoy ochistki vody [Technology of electrochemical water treatment]. Moscow, Stroyizdat, 1987. Pp. 232–237. (in Russian)
5. Khalturina T.I., Churbakova O.V. K voprosu elektrokoagulyatsionnoy ochistki stochnykh vod, sodержashchikh emul'girovannye nefteprodukty [Issue of electrocoagulation wastewater treatment containing emulsified oil products]. Vestnik KrasGAU [Messenger KrasGAU]. 2016. No. 5. Pp. 91–99. (in Russian)

6. K h a l t u r i n a T.I., K o z l o v a S.A., C h u r b a k o v a O.V., T r e t y a k o v S.G. Optimizatsiya tekhnologicheskogo protsessa elektrokoagulyatsionnoy obrabotki stochnykh vod, sodержashchikh emul'gированные нефteпродукты [Technological process optimization of wastewater's electrocoagulation treatment containing emulsified oil products]. Vestnik KrasGAU [Messenger KrasGAU]. 2017. No. 5. Pp. 51–58. (in Russian)
7. K h a l t u r i n a T.I., R u d e n k o T.M., C h u r b a k o v a O.V. Issledovanie tekhnologii elektrokhimicheskoy obrabotki stochnykh vod, sodержashchikh emul'gированные нефteпродукты [Study of the wastewater's electrochemical treatment technology, containing emulsified oil products]. Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo [New of Higher Educational Institutions. Construction]. 2008. No. 8. Pp. 56–60. (in Russian)
8. S o b o l e v a A.A. Optimizatsiya parametrov elektrokoagulyatsionnogo protsessa na osnovanii matematicheskogo modelirovaniya [Optimization of the electrocoagulation process' parameters based on mathematical modeling]. Vestnik IrGTU [Messenger IrGTU]. 2013. No. 4. Pp. 117–123. (in Russian)
9. A k h n a z a r o v a S.L., K a f a r o v V.V. Optimizatsiya eksperimenta v khimii i khimicheskoy tekhnologii [Optimization of an experiment in chemistry and chemical technology]. Moscow, 1978. Pp. 155–157. (in Russian)
10. Metody planirovaniya i obrabotki rezul'tatov inzhener'nogo eksperimenta: Konspekt lektsiy (otdel'nye glavy iz uchebnika dlya vuzov) [Methods of planning and processing the results of an engineering experiment: Summary of lectures (separate chapters from a textbook for universities)]. Yekaterinburg: GOU VPO USTU-UPI, 2004. 257 p. (in Russian)
11. J o h n s o n N., L y o n F. Statistika i planirovanie eksperimenta v tekhnike i nauke: Metody planirovaniya eksperimenta [Statistics and experimental design in engineering and science: Methods of experimental design]. Moscow, 1981. 520 p. (in Russian)
12. B a t r a k A.P. Planirovanie i organizatsiya eksperimenta: Uchebnoe posobie [Planning and organization of the experiment. Textbook]. Krasnoyarsk: Publishing house of Siberian Federal University, 2010. 60 p. (in Russian)
13. I v a n o v a V.P., K a s a t o v B.P., K r a s a v i n a T.N., R o z i n o v a E.L. Termicheskii analiz mineralov i gornykh porod [Thermal analysis of minerals and rocks]. Moscow, 1974. 399 p. (in Russian)
14. B r a n d o n D., K a p l a n W. Mikrostruktura materialov. Metody issledovaniya i kontrolya [Microstructure of materials. Research and control methods]. Moscow, 2004. 384 p. (in Russian)
15. K a s e n o v A.Zh., T l e u l e s o v A.K., A k h m e t b e k A.N. Proizvodstvo betona iz otkhodov AO «Alyuminiy Kazakhstana» [Production of concrete from the waste of Kazakhstan JSC Aluminum]. Nauka i tekhnika Kazakhstana [Science and Technology of Kazakhstan]. 2018. No. 1. Pp. 61–75. (in Russian)
16. K u d r y s h o v a B.Ch., S t a n e v i c h V.T. Proizvodstvo stroitel'nykh materialov na osnove promyshlennykh otkhodov kak ekologicheskaya dominanta razvitiya sovremennoy ekonomiki [Production of building materials based on industrial waste as an environmental dominant in the development of the modern economy]. Nauka i tekhnika Kazakhstana [Science and Technology of Kazakhstan]. 2014. No. 1-2. Pp. 65–68. (in Russian)