

ВЛИЯНИЕ ПРИСАДОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СВОЙСТВА ОСАДКОВ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ
СТОЧНЫХ ВОД ЗАВОДОВ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ

*T.I. Khalturina, M.M. Orlova,
M.A. Vysotina, O.V. Churbakova*

INFLUENCE OF ADDITIVE MATERIALS ON THE PROPERTIES OF SEDIMENTS OF OILY WASTE
WATER FROM AGRICULTURAL MACHINERY PLANTS

Халтурина Т.И. – канд. хим. наук, проф. каф. инженерных систем зданий и сооружений Инженерно-строительного института Сибирского федерального университета, г. Красноярск. E-mail: THal1965@yandex.ru

Орлова М.М. – асп. каф. инженерных систем зданий и сооружений Инженерно-строительного института Сибирского федерального университета, г. Красноярск. E-mail: mm.orlova@rambler.ru

Высотина М.А. – магистрант каф. инженерных систем зданий и сооружений Инженерно-строительного института Сибирского федерального университета, г. Красноярск. E-mail: vma-21@mail.ru

Чурбакова О.В. – канд. техн. наук, доц. каф. инженерной экологии и безопасности жизнедеятельности Политехнического института Сибирского федерального университета, г. Красноярск. E-mail: ochurbacova@mail.ru

Khalturina T.I. – Cand. Chem. Sci., Prof., Chair of Engineering Systems of Buildings and Constructions, Construction Institute, Siberian Federal University, Krasnoyarsk. E-mail: THal1965@yandex.ru

Orlova M.M. – Post-Graduate Student, Chair of Engineering Systems of Buildings and Constructions, Construction Institute, Siberian Federal University, Krasnoyarsk. E-mail: mm.orlova@rambler.ru

Vysotina M.A. – Magistrate Student, Chair of Engineering Systems of Buildings and Constructions, Construction Institute, Siberian Federal University, Krasnoyarsk. E-mail: vma-21@mail.ru

Churbakova O.V. – Cand. Techn. Sci., Assoc. Prof., Chair of Engineering Ecology and Health Safety, Polytechnical Institute, Siberian Federal University, Krasnoyarsk. E-mail: ochurbacova@mail.ru

В статье представлены результаты исследований влияния присадочных материалов (доломита и вермикулита) на свойства осадков нефтесодержащих сточных вод заводов сельскохозяйственного машиностроения. Цель исследования: оптимизация процесса обработки осадка нефтесодержащих сточных вод доломитом и определение оптимальной дозы вермикулита для улучшения водоотдачи осадка. Изучение структуры и состава доломита осуществлялось при проведении рентгенофазового анализа на дифрактометре D8ADVANCE и термогравиметрического анализа на приборе NETZSCHSTA 449F1, а также применялись методы математической статистики с использованием пакетов прикладных программ. Изучен технологический процесс кондиционирования осадка нефтесодер-

жащих сточных вод при применении присадочных материалов доломита и вермикулита для изменения его структуры, а, следовательно, улучшения водоотдающих свойств. С помощью рентгенофазового и термогравиметрического анализа был определен состав и структура доломита. Получена математическая модель процесса обработки осадка доломитом и построены регулировочные диаграммы для минимизации оценочных критериев и последующей автоматизации. Были определены оптимальные значения по дозе вермикулита. Термогравиметрический анализ позволил изучить состав исходного осадка и осадка, обработанного вермикулитом. Установлено, что обработка осадка вермикулитом позволяет снизить удельное сопротивление фильтрации в 3,5 раза при добавлении оптималь-

ной дозы 110 мг/дм³, что объясняется изменением структуры осадка, позволяющей создать жесткий скелет на фильтровальной перегородке, приводящей к увеличению скорости фильтрации и улучшению условий отделения обезвоженного осадка. При обработке осадка нефтесодержащих сточных вод доломитом удельное сопротивление осадка фильтрации снижается в 6 раз, а вермикулитом – в 3,5 раза, что позволит увеличить производительность обезвоживающих аппаратов и снизить эксплуатационные затраты.

Ключевые слова: нефтепродукты, сточные воды, присадочные материалы, коагуляция, оптимизация, регулировочные диаграммы, осадок, термогравиметрический анализ, рентгенофазовый анализ.

The results of researches of filler materials (dolomite and vermiculite) influence on the properties of sediments of oil-containing sewage of plants of agricultural mechanical engineering are presented in the study. The research objective was the optimization of processing of sediments of oil-containing sewage dolomite and definition of an optimum dose of vermiculite for improvement of water return of sediments. Studying the structure and composition of dolomite was carried out carrying out the X-ray phase analysis on the D8ADVANCE diffractometer and the thermogravimetric analysis on NETZSCHSTA 449 F1 devices, and also methods of mathematical statistics with use of packages of applied programs were used. Technological process of conditioning of sediment of oil-containing sewage at use of filling materials of dolomite and vermiculite for change of its structure, and, therefore, the improvement of the water giving properties was studied. The contents and structure of dolomite was defined by the X-ray phase and thermogravimetric analysis. The mathematical model of processing of sediments received by dolomite and adjusting charts for minimization of estimated criteria and the subsequent automation were constructed. Optimum values were determined by a vermiculite dose. The thermogravimetric analysis allowed studying structure of the initial sediments and sediments processed by vermiculite. It is stated that processing of sediment vermiculite allows reducing the specific resistance of filtration by 3.5 times at addition of an optimum dose of 110

mg/dm³ explained by change of the structure of sediments allowing to create a rigid skeleton on the filtering partition leading to increase in speed of a filtration and improvement of conditions of office of the dehydrated sediment. When processing a sediment of oil-containing sewage dolomite the specific resistance of sediment of filtration decreases by 6 times, and vermiculite – 3.5 times allowing to increase the productivity of the dehydrating devices and to lower operational expenses.

Keywords: oil products, sewage, filler materials, coagulation, optimization, adjusting charts, precipitate, thermogravimetric analysis, X-ray phase analysis.

Введение. Для очистки нефтесодержащих сточных вод заводов сельскохозяйственного машиностроения применяют коагуляционные методы [1, 2], в процессе осуществления которых образуются гидроокисные осадки, относящиеся к труднофильтруемым суспензиям. Известно использование присадочных материалов для изменения жесткости структуры осадка и улучшения его водоотдающей способности, как основной прием подготовки к механическому обезвоживанию на центрифугах, вакуум-фильтрах и фильтрах-прессах [3, 4]. Присадочные, или вспомогательные материалы – это инертные, легко фильтрующиеся вещества, которые не изменяют заряда частиц осадка, но создают крупнопористую структуру.

Цель исследования: оптимизация процесса обработки осадка нефтесодержащих сточных вод доломитом и определение оптимальной дозы вермикулита для улучшения водоотдачи осадка.

Методы и результаты исследования. Изучение структуры и состава доломита осуществлялось при проведении рентгенофазового анализа на дифрактометре D8ADVANCE и термогравиметрического анализа на приборе NETZSCHSTA 449F1, а также применялись методы математической статистики с использованием пакетов прикладных программ. Изучен технологический процесс кондиционирования осадка нефтесодержащих сточных вод при применении присадочных материалов доломита и вермикулита для изменения его структуры, а, следовательно, улучшения водоотдающих свойств. С помощью рентгенофазового и термогравимет-

рического анализа был определен состав и структура доломита. Получена математическая модель процесса обработки осадка доломитом и построены регулировочные диаграммы для минимизации оценочных критериев и последующей автоматизации. В результате исследования были определены оптимальные значения по дозе вермикулита. Термогравиметрический анализ позволил изучить состав исходного осадка и обработанного вермикулитом.

В работе был изучен состав доломита Крутокачинского месторождения Красноярского края.

SiO₂ – 7,8 %; Al₂O₃ – 1,8; Fe₂O₃ – 1,6; CaO – 31,4; MgO – 17,5; П.П.П. (потери при прокаливании) – 39,9 %. Дифрактограмма доломита была получена при проведении рентгенофазового анализа на дифрактометре D8ADVANCE. Она представлена на рисунке 1. На дифрактограмме наблюдаются линии, характерные для кальцита CaCO₃ (d=2,09; 2,28; 3,02 Å), дифракционный максимум (d=3,34 Å) указывает на кварц SiO₂, а при d=1,78; 2,19; 2,4; 2,53; 2,67; 2,88; 3,68 Å линии соответствуют доломиту CaMg(CO₃)₂.

Lin (Counts)

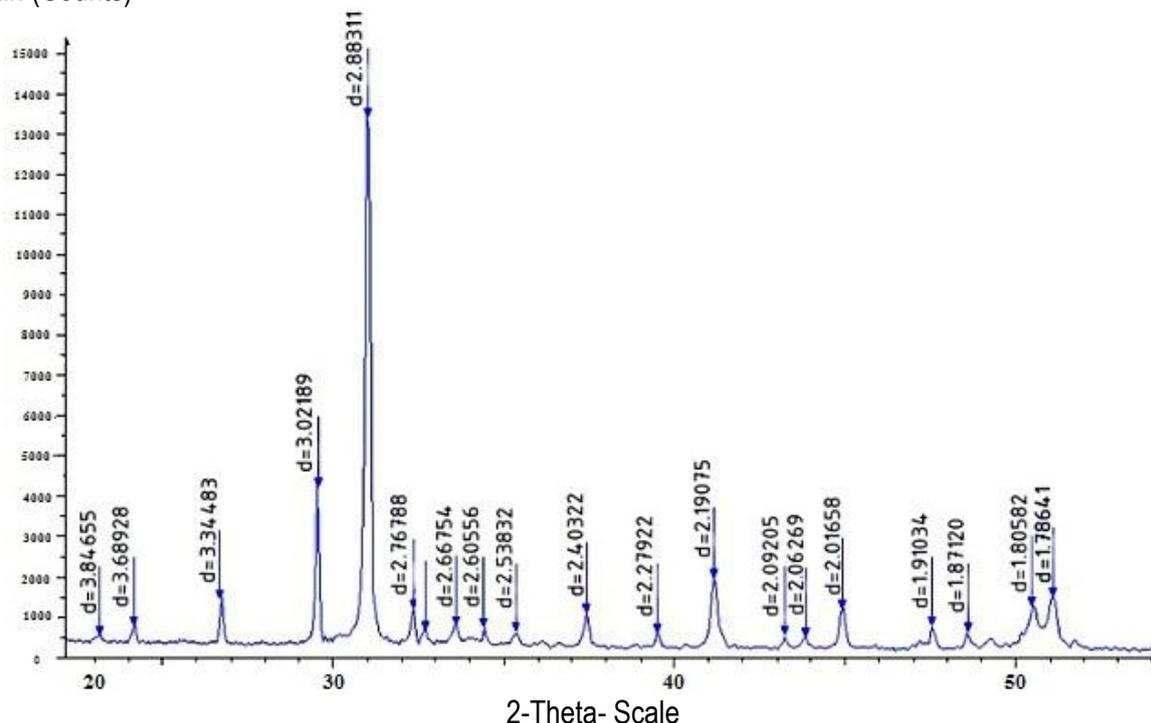
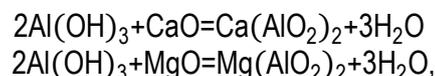


Рис. 1. Дифрактограмма доломита

Термический анализ доломита, выполненный на приборе NETSCHSTA 449F1, в диапазоне 30/100 (К/мин)/1000 в режиме ДСК-ТГ, позволил установить, что эндоэффекты при t = 766,6 °С и t = 800 °С характерны для соединений кальция и магния; при t = 820,0 °С термоэффект объясняется наличием продуктов разложения доломита – смеси окислов магния и кальция. Учитывая состав доломита, являющегося щелочным реагентом, при взаимодействии гидроокисного осадка нефтесодержащих сточных вод с ним происходят следующие реакции:



т. е. происходит образование алюминатов. Но одновременно доломит играет роль вспомогательного вещества – присадочного материала, создающего крупнопористую структуру.

На рисунке 2 представлена термограмма доломита.

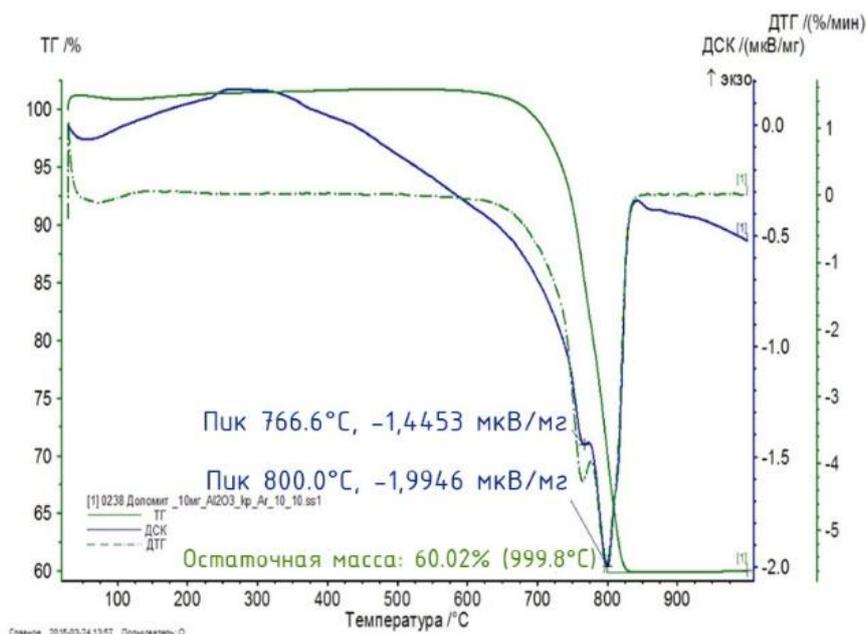


Рис. 2. Термограмма доломита

С целью выявления факторов, влияющих на процесс обработки осадка сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, был поставлен плановый эксперимент по методу Бокса и Хантера. В результате обсчета экспериментальных данных были получены уравнения регрессии методом наименьших квадратов, программно реализованных на Python 3.6. В качестве варьируемых параметров были приня-

ты: X_1 – масса органического вещества осадка, мг/дм³; X_2 – доза доломита, %; X_3 – температура t , °С. Оценочными критериями являлись: y_1 – удельное сопротивление осадка фильтрации $r \cdot 10^{10}$, см/г; y_2 – влажность осадка, %; y_3 – зольность осадка, %. Факторы, интервалы варьирования и границы области исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1

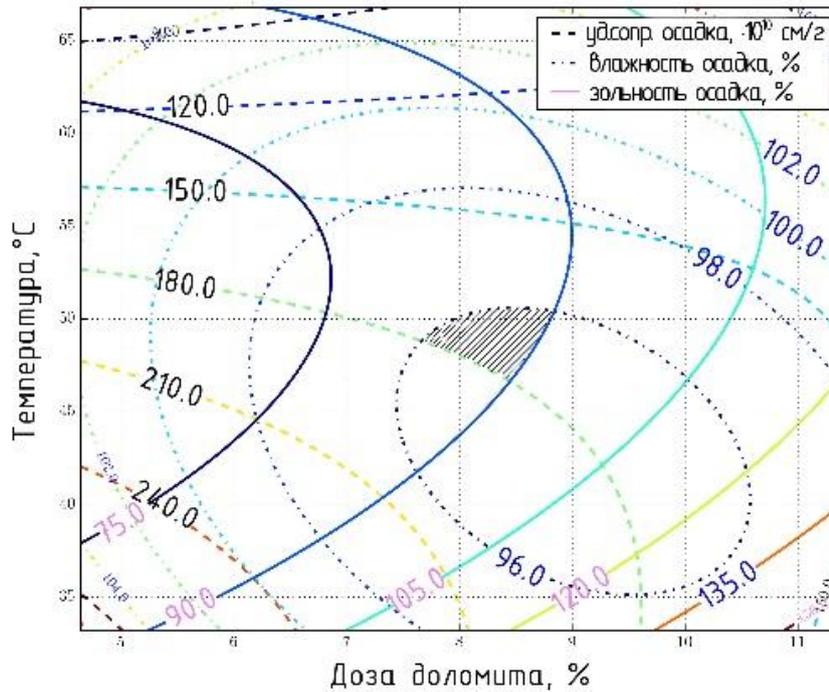
Факторы, интервалы варьирования и границы области исследований

Фактор	Интервал	+1,68	+1	0	-1	-1,68
x_1 , мг/л	300	1204	1000	700	400	196
x_2 , %	2	11,36	10	8	6	4,64
x_3 , °С	10	66,8	60	50	40	33,2

Значимость коэффициентов определялась по критерию Стьюдента для $p=0,05$. Адекватность уравнений регрессии проверялась по критерию Фишера. По уравнениям регрессии были построены регулировочные диаграммы в виде графиков линий уровня. Для повышения качества графиков использовалась система LaTeX (подписи осей и типов линий). Далее на основе

регулирующих диаграмм была проведена оптимизация для определения рациональных режимов процесса кондиционирования осадков нефтесодержащих сточных вод доломитом. На рисунке 3 представлены регулировочные диаграммы для проведения процесса в оптимальном режиме и последующей автоматизации.

Выходные параметры при массе органического вещества осадка 196.0 мг/дм³



Выходные параметры при массе органического вещества 400.0 мг/дм³

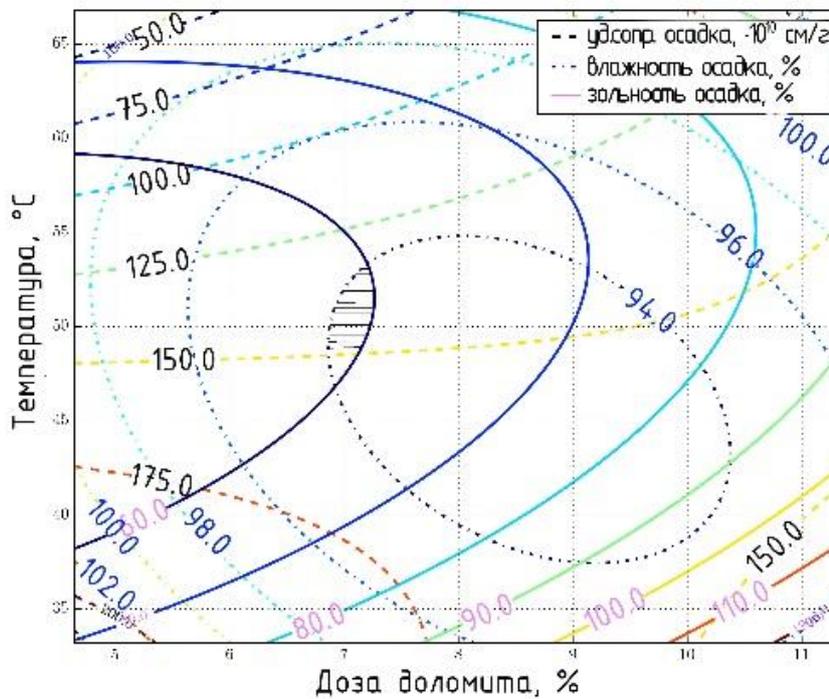
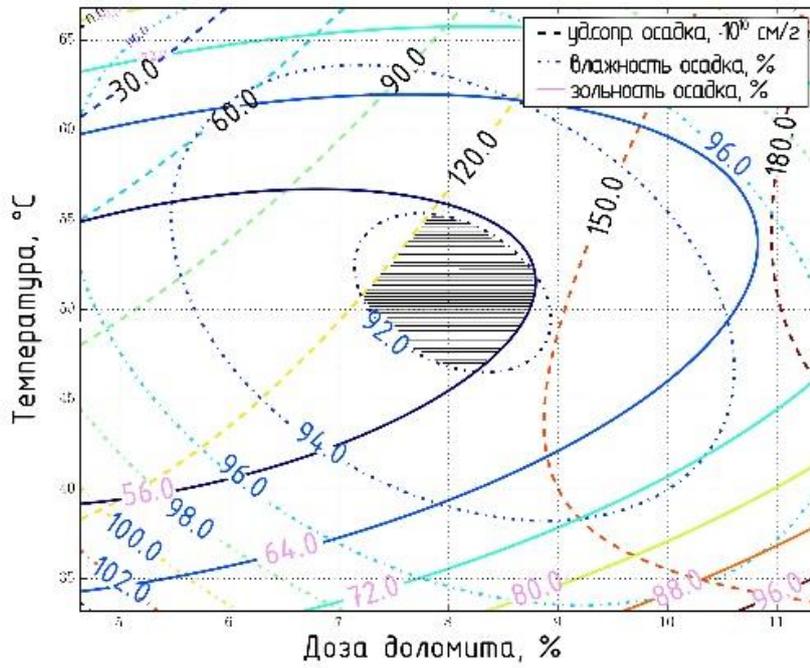
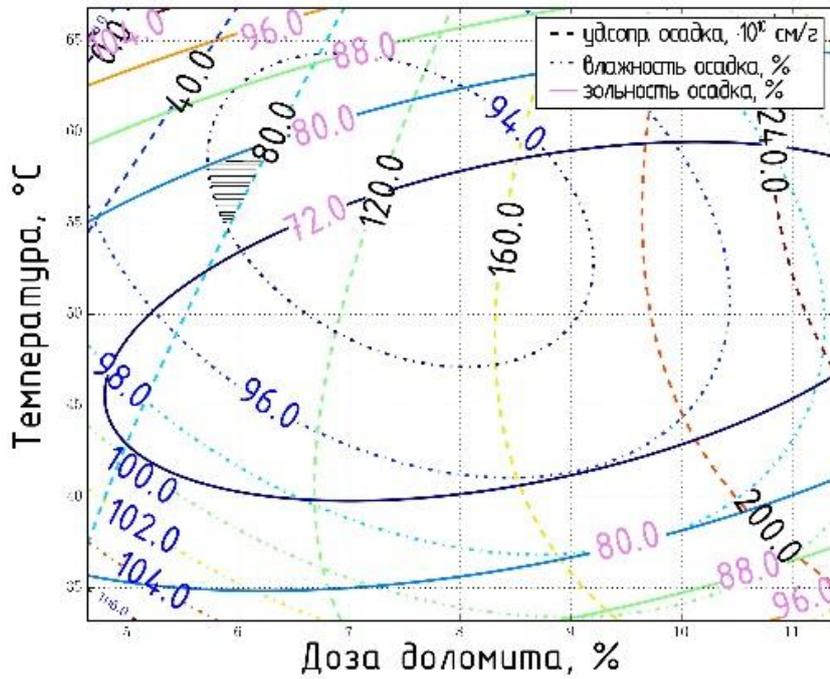


Рис. 3. Регулировочные диаграммы процесса кондиционирования осадков

Выходные параметры при массе органического вещества осадка 700.0 мг/дм³

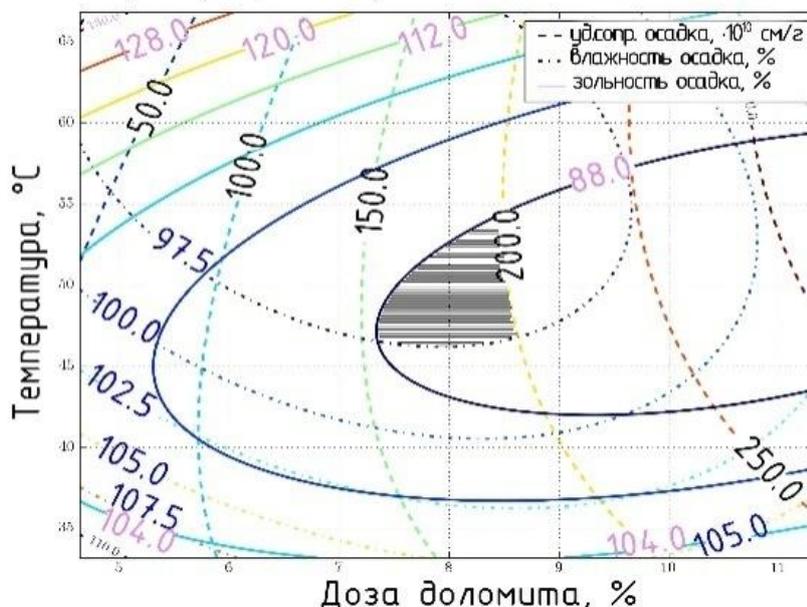


Выходные параметры при массе органического вещества осадка 1000.0 мг/дм³



Продолжение рис. 3

Выходные параметры при массе органического вещества осадка 1204.0 мг/дм³



Окончание рис. 3

На территории Красноярского края также находится Размановское месторождение вермикулита, который и был использован для ис-

следований в качестве присадочного материала. Химический анализ вермикулита представлен в таблице 2.

Таблица 2

Химический анализ вермикулита

Химическое вещество	Содержание химического вещества, %
SiO ₂	34,06
TiO ₂	1,00
Al ₂ O ₃	13,38
Fe ₂ O ₃	5,72
FeO	0,61
CaO	14,25
MgO	22,31
MnO	0,60
Na ₂ O	0,65
P ₂ O ₅	0,42
H ₂ O	7,00

Результаты экспериментальных исследований по обработке осадка вермикулитом и изучению его влияния на изменение удельного сопротивления фильтрации в зависимости от его дозы вермикулита показаны на рисунке 4.

Уставлено, что оптимальная доза для обработки осадка вермикулитом составляет 250 мг/дм³,

при этом удельное сопротивление фильтрации снижается в 4 раза, что объясняется изменением структуры осадка, позволяющей создать жесткий скелет на фильтровальной перегородке, приводящей к увеличению скорости фильтрации и улучшению условий отделения обезвоженного осадка.

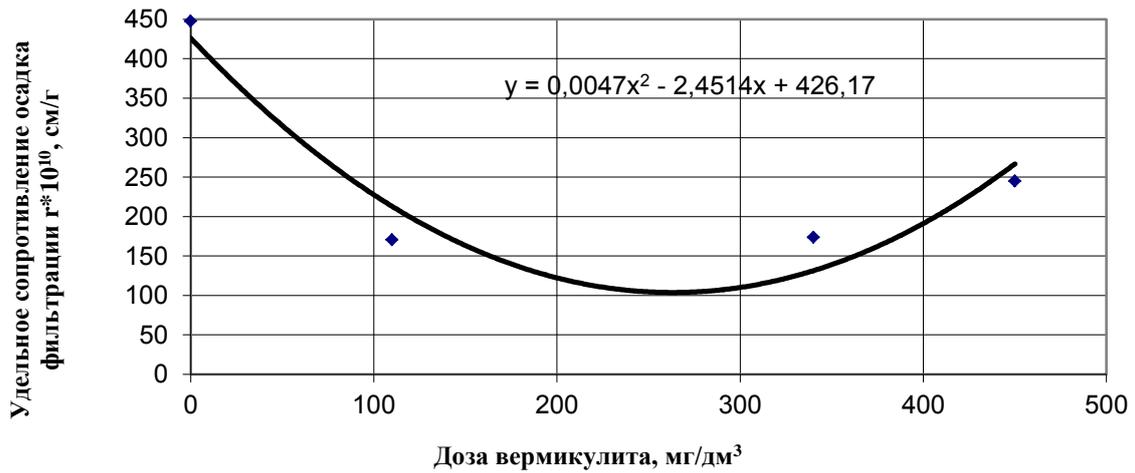


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления осадка фильтрации от дозы вермикулита

Был проведен термогравиметрический анализ для изучения состава исходного осадка и обработанного вермикулитом на приборе NETZSCH STA 449F1, в диапазоне 30/20,0 (к/мин)/1000 в режиме ДСК-ТГ.

Термограммы осадков исходного и обработанного вермикулитом представлены на рисунках 5 и 6.

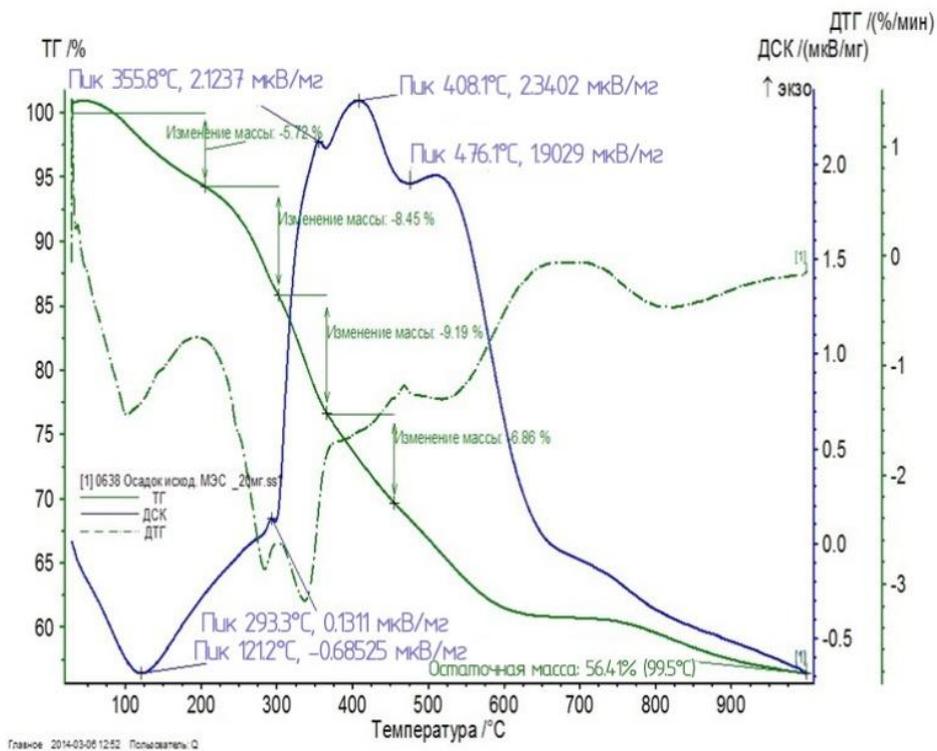


Рис. 5. Термограмма исходного осадка

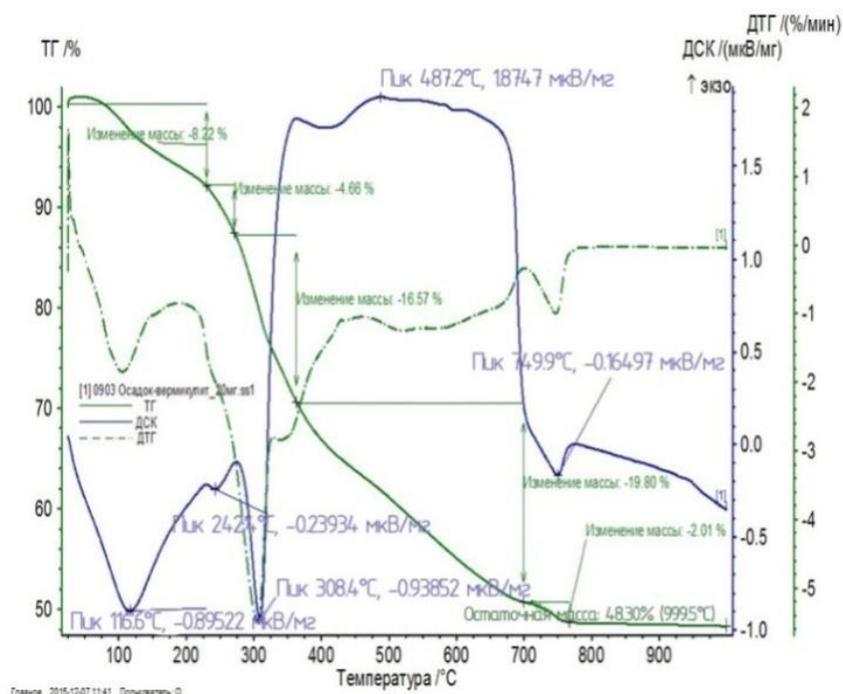


Рис. 6. Термограмма осадка, обработанного вермикулитом

При сопоставлении термограмм (рис. 5, 6) исходного осадка и осадка, обработанного вермикулитом, эндоэффекты при $t = 121,2$ °C и $t = 116,6$ °C показывают на удаление слабосвязанной воды, при $t = 293,3$ °C и $t = 310$ °C пики характерны для дегидратации, т. е. потери сорбционной воды при нагревании $Al(OH)_3$ и образование бемита $AlOOH$; при $t = 749,9$ °C наблюдается разложение $CaCO_3$. Экзоэффекты при $t = 355,8$ °C и $t = 408,1$ °C указывают на полиморфный переход оксигидратных форм алюминия, при $t = 242,4$ °C термоэффект соответствует кристобалиту SiO_2 . Из термогравиметрических кривых (ТГ) следует, что все основные тепловые эффекты сопровождаются изменением массы образцов осадка. Для осадка, обработанного присадочным материалом – вермикулитом, наблюдается термический эффект при $t = 749,9$ °C, характерный для кальцита, в отличие от исходного осадка. Остаточная масса осадка, обработанного вермикулитом, составляет 48,3 %, в то время как для исходного осадка – 60,83 %, что указывает на изменение его состава и свойств [6].

Выводы

1. В результате проведенных исследований и обсчета экспериментальных данных были получены уравнения регрессии методом наименьших квадратов, программно реализованных на Python 3.6. По уравнениям регрессии были построены регулировочные диаграммы в виде графиков линий уровня. Для повышения качества графиков использовалась система LaTeX. На основе регулировочных диаграмм была проведена оптимизация процесса кондиционирования осадков нефтесодержащих сточных вод доломитом. Установлено, что при обработке осадка доломитом удельное сопротивление фильтрации снижается в 6 раз.

2. Оптимальная доза для обработки осадка вермикулитом составляет 250 мг/дм³, при этом удельное сопротивление фильтрации снижается в 4 раза, что объясняется изменением структуры осадка, позволяющей создать жесткий скелет на фильтровальной перегородке, приводящей к увеличению скорости фильтрации и улучшению условий отделения обезвоженного осадка.

Литература

1. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности / ВНИИ ВодГЕО. – М.: Стройиздат, 1978. – 590 с.
2. Халтурина Т.И., Чурбакова О.В. К вопросу электрокоагуляционной очистки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты // Вестн. КрасГАУ. – 2016. – № 5. – С. 91–99.
3. Туровский И.С. Обработка осадка сточных вод. – М.: Стройиздат, 1988. – 146 с.
4. Халтурина Т.И., Хомутова Ю.В., Чурбакова О.В. Интенсификация процесса обезвоживания осадков металлообрабатывающих предприятий // Изв. вузов. Сер. «Строительство». – 2004. – № 12. – С. 69–72.
5. Большаков А.А. Использование местных минеральных и органических ресурсов в водоподготовке и очистке сточных вод // Изв. вузов. Сер. «Строительство». – 2002. – № 8. – С. 80–84.
6. Иванова В.П., Касатов Б.П., Красавина Т.Н. Термический анализ минералов и горных пород. – М.: Стройиздат, 1974. – 399 с.

Literatura

1. Ukrupnennye normy vodopotreblenija i vodootvedenija dlja razlichnyh otraslej promyshlennosti / VNII VodGEO. – M.: Strojizdat, 1978. – 590 s.
2. Halturina T.I., Churbakova O.V. K voprosu jelektrokoaguljacionnoj ochistki stochnyh vod, sodержashhih jemul'girovannye nefteprodukty // Vestn. KrasGAU. – 2016. – № 5. – S. 91–99.
3. Turovskij I.S. Obrabotka osadka stochnyh vod. – M.: Strojizdat, 1988. – 146 s.
4. Halturina T.I., Homutova Ju.V., Churbakova O.V. Intensifikacija processa obezvozhivaniya osadkov metalloobrabatyvajushhih predpriyatij // Izv. vuzov. Ser. «Stroitel'stvo». – 2004. – №12. – S. 69–72.
5. Bol'shakov A.A. Ispol'zovanie mestnyh mineral'nyh i organicheskih resursov v vodopodgotovke i ochistke stochnyh vod // Izv. vuzov. Ser. «Stroitel'stvo». – 2002. – № 8. – S. 80–84.
6. Ivanova V.P., Kasatov B.P., Krasavina T.N. Termicheskij analiz mineralov i gornyh porod. – M.: Strojizdat, 1974. – 399 s.

