

УДК 66.066.3

ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМИ КОЛЛОИДНЫМИ ЭМУЛЬСИЯМИ ЗА СЧЕТ ДЕСТРУКЦИИ МЕТОДОМ ЗНАКОПЕРЕМЕННОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

^{1,2}Попов В.Г., ²Диньмухаметова Л.С., ²Тягунова В.Г.

¹Орский гуманитарно-технологический институт (филиал)

ФГБОУ ВПО «Оренбургский государственный университет», Орск, e-mail: p_v_g@bk.ru;

²ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет путей сообщения», филиал в г. Орске, Орск, e-mail: michmen08@yandex.ru

В данной работе проанализированы результаты применения метода знакопеременного температурного воздействия (замораживание с последующим оттаиванием) для разрушения отработанных высокодисперсных систем на основе водоземulsionных смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), а также обработки указанным методом гидроокисных шламов с целью интенсификации процесса их обезвоживания для последующей утилизации. Обнаружено, что замораживание СОЖ, очищенной от примеси масел с последующим оттаиванием, позволяет более эффективно производить разрушение эмульсии по сравнению с такими методами, как разрушение электролитами или реагентной флотацией. В частности, знакопеременная термическая обработка СОЖ позволяет снизить ХПК практически в 5 раз. Оптимальным режимом обработки отработанной эмульсии является ее замораживание при температуре ниже минус 5 °С и оттаивание при температуре выше плюс 1 °С. Показано, что кондиционирование гидроокисных шламов станций нейтрализации кислотнo-щелочных сточных вод методом замораживания-оттаивания значительно улучшает их влаготдачу. Объем образующегося влажного осадка составляет 18–20% от первоначального объема пульпы, при этом удельное сопротивление фильтрованию радикально снижается с 2530 до 5. В результате подсушивания осадка образуется кристаллический сыпучий материал, пригодный для использования в качестве сырья в производстве строительных материалов.

Ключевые слова: очистка сточных вод, смазочно-охлаждающие жидкости, разложение эмульсии, кислотнo-щелочные стоки, шлам

TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTEWATER FROM HIGHLY DISPERSED COLLOIDAL EMULSIONS ORGANIC POLLUTANTS DUE THEIR DESTRUCTION BY EXPOSURE TO ALTERNATING TEMPERATURE

^{1,2}Popov V.G., ²Dinmukhametova L.S., ²Tyagunova V.G.

¹Orsk Humanitarian and Technological Institute (branch) of «Orenburg State University», Orsk, e-mail: p_v_g@bk.ru;

²Samara State Transport University, branch in Orsk, Orsk, e-mail: michmen08@yandex.ru

In this study the effectiveness of the method of thermal influence (freezing followed by thawing) for the destruction of stable industrial aqueous emulsions based on metalworking fluids, and the processing specified by method of hydro oxide sludge was investigated. It has been shown that the freezing of the emulsion previously freed from impurities of industrial oil results in partial demulsification forming the bleached emulsion and non-emulsified inclusions in the form of films. It was found that the freezing followed by thawing of hydro oxide sludge of station neutralization galvanic production leads to the formation of a wet cake, which amounts to 18–20% of the initial volume of the pulp. Formed as a result of heat treating of hydro oxide sludge the crystalline precipitate can be used in construction materials.

Keywords: metalworking fluids, emulsion, water treatment, sludge, freezing

Современные синтетические водоземulsionные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), широко используемые в промышленности и обладающие высокими технологическими характеристиками, представляют собой высокодисперсные коллоидные системы, характеризующиеся высокой степенью устойчивости [1–4]. В связи с этим достаточно часто возникают затруднения, связанные с разрушением отработанных эмульсий с целью их дальнейшей утилизации. Так, при разработке технологии очистки производственных сточных вод на одном из промышленных

предприятий Восточного Оренбуржья авторами был получен отрицательный результат при попытке разложения эмульсии в кислой среде. Таким образом, возникает необходимость разработки новых подходов для решения проблемы деэмульгирования высокодисперсных водных систем на основе СОЖ. Для решения данной проблемы был предложен способ разрушения отработанной эмульсии, основанный на термоциклическом воздействии. Суть данного метода заключается в том, что отработанная эмульсия, предварительно освобожденная от примесей индустриальных

масел, при определенных режимах подвергается замораживанию с последующим оттаиванием.

Метод знакопеременной термической обработки также опробован на нескольких предприятиях Восточного Оренбуржья с целью предварительной подготовки аморфных осадков станций нейтрализации кислотных сточных вод, образующихся в прокатных цехах металлургических предприятий и в гальванических цехах машиностроительного производства. В данном случае основная проблема утилизации гидроокисных осадков заключается в том, что они характеризуются высокой степенью дисперсности, низкой влаготдачей и высоким удельным сопротивлением фильтрованию. Так, влажность гидроокисных шламов, прошедших стадию гравитационного уплотнения, составляет 99,2–99,6%. Утилизация предполагает их предварительную подготовку, имеющую целью: улучшение его качественного состава и максимальное снижение объема для удобства транспортировки и складирования, а также дозирования в том производстве, где он по возможности может быть применен. Типовые проектные решения по подготовке гидроокисных шламов к утилизации заключаются в обезвоживании методом напорной или вакуумной фильтрации с использованием добавок, улучшающих их фильтрационные свойства. Однако образующийся кфк обычно имеет консистенцию глины и характеризуется влажностью не менее 80%, что затрудняет его дальнейшее промышленное использование.

Таким образом, целью данной работы является исследование возможности применения метода знакопеременных температурных воздействий для разрушения высокостабильных коллоидных систем на основе синтетических СОЖ, а также исследование эффективности использования данного метода для подготовки к утилизации гидроокисных шламов.

Материалы и методы исследования

Основные объекты исследования в работе – отработанные водоземulsionные СОЖ и шламовые гидроокисные осадки, как исходные, так и прошедшие термообработку. Для предварительной очистки поступающей из прямков литейных комплексов маслоэмульсионной смеси производили ее отстаивание при повышенных температурах.

Режим отстаивания СОЖ. Масло-эмульсионная смесь поступала в вертикальный цилиндрический отстойник, имеющий кожух с термоэлементами и системой автоматического поддержания заданной температуры. Подбор и оптимизацию режимов отстаивания осуществляли путем проведения предварительных лабораторных исследований в термостате, куда помещалась контрольная проба масло-эмульси-

онной смеси из прямков литейных комплексов [5]. Объем пробы составлял 3 л. Термостатирование смеси производили при температуре 30, 35 и 40 °С. С интервалом 8 часов производили замер высоты выделенного масла. Исследования проводили до того момента, пока толщина верхнего масляного слоя не переставала увеличиваться.

Режим термоциклирования СОЖ. Эмульсия, освобожденная от масла, подвергалась замораживанию с последующим оттаиванием в лабораторных условиях, а также в естественных условиях зимнего времени года в искусственном резервуаре, расположенном вне производственного помещения и защищенном от атмосферных осадков. Для оптимизации режимов обработки в лабораторных условиях использовали метод планирования эксперимента. В качестве аргументов принимали температуру и продолжительность процессов охлаждения и нагрева, критерием оптимизации выбрали степень очистки фильтрата СОЖ от органических веществ. Температуру охлаждения эмульсии принимали равной от минус 1 до минус 20, шаг варьирования – в интервале от минус 1 до минус 10–1 °С, ниже минус 10–5 °С. Температуру нагрева варьировали в интервале от 0 до плюс 20 °С с шагом 5 °С. Продолжительность изменяли в пределах от 1 до 5 часов с интервалом 1 час. Пробы эмульсионных стоков помещали в морозильные камеры, регистрировали время и температуру замораживания. После заданной продолжительности замораживания пробы помещали в термостат и выдерживали при различных температурах и различной продолжительности оттаивания. В естественных условиях эмульсия была заморожена при температуре минус 20 °С и оттаивала при температуре плюс 5 °С. В качестве основного показателя, характеризующего эффективность применения знакопеременной термической обработки эмульсионных стоков, использовали химическое потребление кислорода (ХПК).

Обработка и характеристика гидроокисных осадков. В случае разложения гидроокисного шлама после нейтрализации замораживание производили аналогичным образом в лабораторных условиях, а также в естественных условиях в зимний период. Высота налива пульпы составила 20 см. Для анализа эффективности утилизации гидроокисных шламов путем знакопеременной термической обработки определяли фильтруемость суспензии, состав декантированной воды – взвешенные вещества, сухой остаток, содержание химических элементов, общую жесткость, а также химический состав осадка. Количественной мерой фильтруемости принимали удельное сопротивление осадка. Лабораторная установка вакуумного фильтрования состояла из фильтровальной воронки с известной площадью фильтрования, вакуум-насоса, ресивера и мерной емкости для определения объема фильтрата. Время фильтрования определяли с помощью секундомера. Для контроля глубины разрежения использовали вакуумметр, установленный на ресивере. Удельное сопротивление осадков «R» рассчитывали по формуле

$$R = 2 \cdot P \cdot F^2 \cdot B / \mu \cdot C,$$

где P – вакуум фильтрации, гс/(см²·с); F – площадь фильтра, м²; μ – вязкость фильтрата, г/(см·с); C – концентрация твердого в пульпе, г/см³; B = t/V² – параметр, зависящий от условий опыта (здесь t – продолжительность фильтрации, с; V – объем фильтрата, см³).

Результаты исследований и их обсуждение

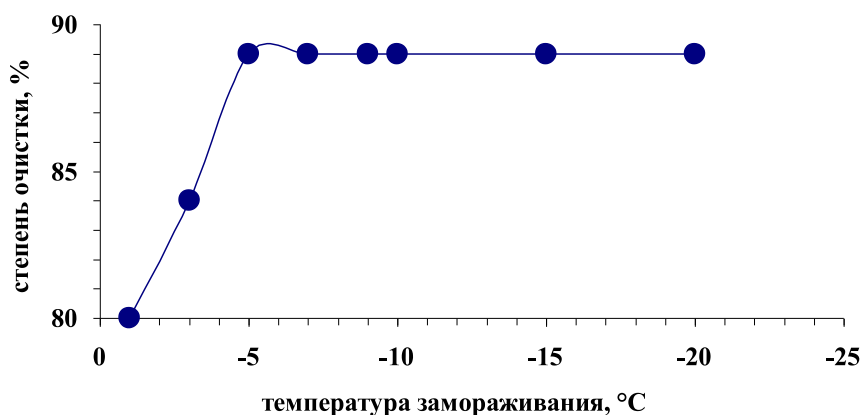
В ходе лабораторных исследований по разложению эмульсии на основе СОЖ было установлено, что оптимальным является следующий режим оттаивания масла – выдержка при температуре 40 °С в течение 8 часов. Результаты проведения знакопеременной термической обработки (ТО) отработанной водоземulsionной СОЖ показали, что основным определяющим параметром процесса деэмульгирования является температура, при которой производится замораживание исходной системы. Как следует из экспериментальных данных, приведенных на рисунке, в интервале температур от минус 1 до минус 5 наблюдается увеличение степени очистки системы, дальнейшее понижение температуры замораживания не приводит к какому-либо изменению.

Температура нагрева и продолжительность термических воздействий практически не влияет на выход процесса. Из представленных данных видно, что замораживание освобожденной от масла эмульсии наиболее целесообразно проводить при температуре ниже минус 5 °С. В результате температурной обработки наблюдалось частичное разрушение и осветление эмульсии. Если исходная эмульсия была непрозрачной и имела молочный вид, то после оттаивания произошло разделение коллоидной системы на осветленную эмульсию и неэмульгированные включения в виде пленок, которые отделяются при фильтровании. ХПК эмульсии снизился с 16460 мг О/л в исходной эмульсии до 3510 мг О/л в осветленной эмульсии (фильтрат), т.е. степень очистки сточной воды от органических веществ составила 89%. Прозрачность фильтрата со-

ставила 5 см. Анализ проб отработанной эмульсии после замораживания-оттаивания в естественных условиях показал идентичные результаты выхода. Для сравнительной оценки метода знакопеременной термической обработки с другими способами декомпозиции отработанных СОЖ использовали представленные в табл. 1 данные, на основании которых подтверждена эффективность разработанной технологии.

Как следует из данных табл. 1, применение для разрушения эмульсий СОЖ метода замораживания с последующим оттаиванием позволяет получить наилучшие результаты по сравнению с деэмульгированием соляной и серной кислотами, а также электролизной флотацией. Осветленная эмульсия, полученная в результате знакопеременной термической обработки, характеризуется наилучшей прозрачностью и обладает наименьшей величиной ХПК. Использование при реализации знакопеременной термической обработки предшествующего подкисления для исследуемой органической СОЖ не дало повышения эффективности процесса.

Результаты исследований по определению эффективности применения процесса знакопеременной термической обработки для предварительной обработки тонкодисперсных шламовых гидроокисных осадков с целью повышения их фильтрационных свойств представлены в табл. 2. Анализ этих данных позволяет сделать вывод, что знакопеременная температурная обработка гидроокисного шлама в лабораторных и естественных условиях позволяет в несколько раз уменьшить объем осадка и радикально снизить удельное сопротивление осадка фильтрованию.



Зависимость степени очистки отработанной водоземulsionной СОЖ от температуры замораживания при знакопеременной ТО

Таблица 1

Результаты разложения концентрированных эмульсий на основе синтетических СОЖ

Показатели качества	Разрушение соляной и серной кислотами	Электролизной флотацией	Обработка фосфорной кислотой + знакопеременной ТО [4]	Знакопеременной ТО
ХПК, мг О/л	13870	7800	3450	3510
Прозрачность, см	1,5	3,2	5	5
Степень очистки от органических соединений, %	16	53	90	89

Таблица 2

Влияние параметров режима термической обработки на объем осадка и его удельное сопротивление фильтрованию

№ п/п	Условия	Температура замораживания, °С	Продолжительность замораживания, ч	Температура оттаивания, °С	Продолжительность оттаивания, ч	Объем осадка после обработки, % от общего объема	Удельное сопротивление осадка фильтрованию, 10 ⁻¹⁰ г/см		
1	Лабораторные	-10	9	20	24	20	2530	8	
		-20	5	20	24			7	
		-30	4,5	20	24			7	
		-10	9	50	2			25	7
		-20	5	50	2			26	7
		-30	4,5	50	2			25	7
2	Естественные	(-5) – (-32)	3 месяца	0 – (+10)	1 месяц	20		5	

Так, если до обработки температурным воздействием гидроокисный шлам характеризовался величиной удельного сопротивления фильтрованию 2530 г/см, то после нее этот показатель снизился до 5–8 г/см. Для опыта в лабораторных условиях следует отметить, что эффективность выхода процесса повышается со снижением температуры замораживания; повышение температуры оттаивания не приводит к повышению эффективности процесса. Сопоставительным анализом результатов испытаний можно установить, что качественные показатели выхода процесса для оптимизированных лабораторных и естественных условий идентичны. В то же время можно отметить уменьшение удельного сопротивления осадка гидроокисного шлама в случае проведения длительных испытаний в естественных условиях. Этот эффект может определяться тем, что в естественных условиях происходило многократное замораживание и оттаивание шлама, и, таким образом, меньшее удельное сопротивление обусловлено количеством циклов замораживания. Наблюдения за состоянием гидро-

окисного шлама при замораживании-оттаивании в естественных природных условиях показали, что при замерзании происходит выделение структурной воды, коагуляция твердых частиц и осадок переходит из гелеобразного состояния в кристаллическое. Объем влажного осадка составляет 18–20% от первоначального объема пульпы. После оттаивания в летнее время кристаллический осадок плотным слоем оседает на дне резервуара. Декантация верхнего прозрачного слоя воды осуществляется в технологический водопровод.

Характеристика исходных и конечных продуктов:

- влажность исходного шлама 97,2%;
- влажность кристаллического осадка после декантации воды 67,2%;
- влажность кристаллического осадка, высушенного при температуре 20 °С, 52%;
- содержание металлов в осадке в расчете на сухое вещество: меди – 0,6–2,1%;
- цинка – 14–60%; железа – 7,6–35%; никеля – 0,2%; хрома трехвалентного – 0,06%;
- состав декантированной воды: взвешенные вещества – 15 мг/л; сухой оста-

ток – 356 мг/л; сульфаты – 165 мг/л; хлориды – 79,9 мг/л; ионы аммония – 1,75 мг/л; нитраты – 65,5 мг/л; железо общее – 0,4 мг/л; медь – 0,28 мг/л, цинк – 0,075 мг/л; жесткость общая – 4,75 мг/л.

Испытания, проведенные аккредитованной организацией, показали пригодность полученного осадка для использования в качестве добавок при производстве строительных изделий. Полученный осадок обладает хорошей сыпучестью и может легко дозироваться в технологических процессах с помощью стандартного оборудования.

Выводы

1. Установлено, что эффективным способом извлечения неэмульгированного масла из отработанных водных эмульсий на основе СОЖ является термостатирование при температуре 40 °С в течение 8 часов.

2. Показано, что для декомпозиции освобожденной от масла отработанной водной эмульсии на основе синтетических СОЖ наиболее целесообразно использовать метод термической обработки, заключающийся в замораживании эмульсии при температуре ниже минус 5 °С с последующим оттаиванием при температуре выше плюс 1 °С. Реализация данного метода при условии идентичного выхода процесса возможна как с применением специальной аппаратуры, так и естественным образом в зимнее время года. В итоге реализации описанных

режимов ХПК эмульсии снизился в 4,7 раза, степень очистки от органических веществ составила 89%.

3. Обнаружено, что использование метода знакопеременных температурных воздействий также оказывается эффективным для подготовки к утилизации гидроокисных шламов, образующихся в результате очистки производственных кислотно-щелочных сточных вод методом нейтрализации. Замораживание-оттаивание последних приводит к образованию влажного осадка, объем которого по сравнению с первоначальным объемом пульпы снижается более чем в 5 раз, удельное сопротивление фильтрованию – в 500 раз.

Список литературы

1. Заббаров Р.Р. Новые методы разрушения высокоустойчивых водо-углеводородных эмульсий: Автореферат дис. канд. техн. наук. – Казань, 2009. – 21 с.
2. Кудишова Л.А., Мясников С.К. Приготовление и разрушение эмульсий физическими и комбинированными методами. // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. 24, № 2(107). – С. 25–30.
3. Лобачева Г.К., Гучанова А.И., Платонов М.Ю., Смирнов А.А. Синтез и применение флокулянтов для очистки промышленных стоков, содержащих СОЖ // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. – 2011. – вып. 5. – С. 145–148.
4. Патент РФ RU2129990, 06.06.1995. Письменко В.Т., Карев Е.А., Булдаковская Л.И. Способ разложения синтетических и полусинтетических СОЖ.
5. Яблокова М.А., Бугров В.В., Хасаев Р.А. Современные технологии и оборудование для обезвреживания отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2014. – № 25. – С. 62–66.