

ОЧИСТКА ЦЕМЕНТОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНО-ОБОРОТНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ВОД

Современное оборудование для приготовления и транспортировки цементных растворов нуждается в профессиональном его обслуживании и, в первую очередь, в отмывании его от остатков цемента при прекращении работы [1, 2].

Возрастающие объемы вод, используемых для этих целей, требуют разработки технологий их очистки от взвешенных и растворенных веществ, коррекции pH, утилизации осадков и др. [3, 4]. Воды, образующиеся после мойки бетоносмесительного оборудования, представляют собой сложную двухфазную систему. [5, 6, 7]. Жидкая фаза таких вод является концентрированным раствором силикатов, алюминатов и ферритов кальция, натрия и калия, а также их щелочей [8, 9]. Твердая фаза, состоящая из нерастворенных частичек клинкера, присутствует в этих водах в значительных количествах и гидролизует в пределах растворимости отдельных ее компонентов. Нерастворимые частички клинкера в воде адсорбируют различные ионы, и их поверхность приобретает определенный ξ (дзета) потенциал, от величины которого зави-

Табл. 1. Свойства исходной сточной воды после мойки бетоносмесительного оборудования

Характеристика	Значение
Весовое содержание твердой фазы в суспензии	128 ± 3 г/л
Солесодержание надосадочной жидкости	$3,6 \pm 0,2$ г/л
Водородный показатель pH	$12,56 \pm 0,2$ ед. pH
Скорость осаждения частиц твердой фазы	$0,69 \pm 0,02$ мм/с.
Скорость образования пленки карбонатов на поверхности зеркала надосадочной жидкости	$1,8 \pm 2$ мг/см ² в сут.

сит агрегационная устойчивость суспензии [10, 11].

В данной работе изучались физико-химические характеристики сточных вод после мойки бетоносмесительного оборудования с целью дальнейшего использования этих характеристик при разработке процессов их очистки.

Исследованиям подвергали исходную суспензию, образующуюся в результате мойки водой бетоносмесительного и бетонотранспортного оборудования на узле мойки одной из крупных строительных организаций Санкт-Петербурга. Массовые показатели (содержание твердой фазы и солесодержание жидкой фазы) определялись гравиметрическим методом. Измерения водородного показателя pH (как воды, так и суспензий) проводили потенциомет-

рическим методом на pH-метре [9, 12]. Кислотно-основные свойства суспензий и растворов оценивали методом титрования с применением стандартной процедуры и оборудования [13]. Определение скорости оседания твердых частиц суспензии проводили в мерном цилиндре с высоты 200 мм [14].

Характеристики исходной сточной воды, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что исходная сточная вода содержит значительное количество взвешенных частиц и растворенных солей в жидкой фазе, имеет сильно щелочную реакцию и высокую скорость осаждения частиц твердой фазы.

При контакте с углекислым газом воздуха на поверхности надосадочной жидкости исходного продукта образовывалась пленка карбонатов белого цвета со скоростью $1,8 \pm 2$ мг/см² в сутки. При хранении исходного продукта в закрытой герметичной и полностью заполненной таре образование пленки карбонатов не происходило.

Осадок твердой фазы исходного продукта при длительном хранении в течение 1 месяца в условиях отсутствия перемешивания схватывался и цементировался в монолитный блок на дне сосуда, где он хранился.

Проверка возможности механической фильтрации исходного продукта через зернистый песчаный и картриджный фильтры

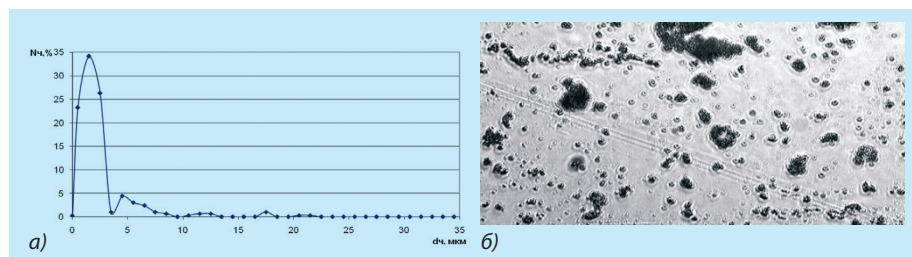


Рис. 1. Характеристики дисперсного состава одной из фракций (осажденной при $\tau = 20$ мин.) исходной суспензии сточной воды: а) зависимость количества частиц N_{ch} (в %) от их среднего диаметра d_{ch} (мкм), б) фотография образца фракции суспензии (в проходящем свете) с увеличением $\times 280$

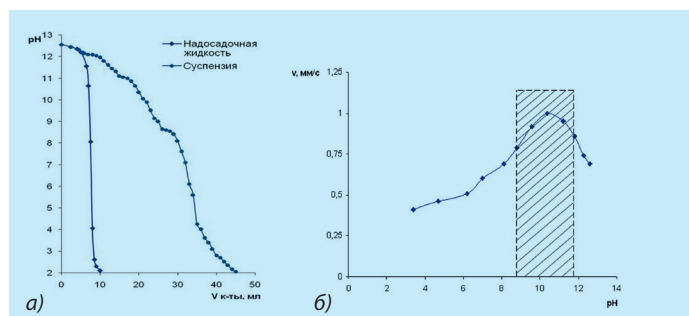


Рис. 2. Характеристики надосадочной жидкости и суспензии сточной воды при обработке ее HCl: а) кривые титрования 0,5 м раствором HCl (объем пробы — 50 мл), б) зависимость скорости оседания частиц твердой фазы от pH

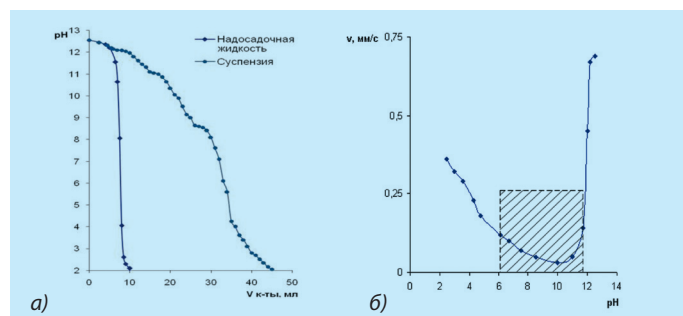


Рис. 3. Характеристики надосадочной жидкости и суспензии сточной воды при обработке ее H_2SO_4 : а) кривые титрования 0,5 м раствором H_2SO_4 (объем пробы — 50 мл), б) зависимость скорости оседания частиц твердой фазы от pH

Табл. 2. Сравнение эффективности различных способов химической обработки суспензии исходного продукта («-» — уменьшение, «+» — увеличение показателя по сравнению с показателем для исходной суспензии)

Характеристики	Исходная суспензия	Обработка									
		0,5 М HCl		0,5 М H ₂ SO ₄		0,5 М Н ₃ PO ₄		0,5 М NaHCO ₃		Газообразный CO ₂	
		Результат	% изм.	Результат	% изм.	Результат	% изм.	Результат	% изм.	Результат	% изм.
Концентрация твердой фазы суспензии, г/л	48,2	13,8	−71	52,6	+9	43,6	−10	36,5	−22	51,9	+8
Солесодержание надосадочной жидкости, г/л	3,6	38,52	+970	6,4	+78	1,85	−49	1,6	−60	1,97	−45
pH, ед. pH	12,56	6,5	−	5,6	−	6,5	−	9,3	−	12	−
Скорость осаджнния твердой фазы, мм/с.	0,69	0,5	−28	0,12	−83	0,06	−91	0,17	−75	0,13	−81
Диапазон pH полной агрегации, ед. pH	−	3,0		1,4		5,3		0,5		Полной агрегации нет	

не дала положительного результата. Даже при минимальных линейных скоростях движения жидкой фазы (менее 0,1 м/ч.) через слой кварцевого песка (фракция 0,3 ÷ 0,8 мм) происходил прокок твердой фазы суспензии в фильтр.

Следует отметить, что надосадочная жидкость исходного продукта является сильнощелочной и крайне агрессивной, что приводит к медленному растворению кварцевого песка и довольно существенному растворению алюмосиликатного песка (цеолитового и др.). Эти процессы при длительном контакте песка с жидкой фазой исходного продукта в процессе фильтрации могут существенно увеличивать солесодержание надосадочной жидкости.

Оценку дисперсного состава частиц твердой фазы суспензий проводили при помощи подсчета количества частиц заданного размера в поле зрения измерительного микроскопа в проходящем свете при различных увеличениях и определения линейных размеров этих частиц (по фотографиям в черно-белом монохромном изображении частиц) [15, 16]. Фотографии получали при помощи цифровой фотокамеры для микроскопа фирмы Webbers с чувствительным элементом 1,3 МПс, максимальным разрешением 1 280 x 1 024 Пс и USB-интерфейсом для вывода изображений на компьютер с целью их дальнейшей обработки. Калибровку микроскопа при всех увеличениях проводили при помощи объект-микрометра

проходящего света ОМП-1. После подсчета количества частиц (для каждой выборки не менее 100 штук) и определения их размеров по фотографиям строили зависимости (распределения) количества частиц по их размерам.

Исходная суспензия была подвергнута процедуре гидроседиментационного фракционирования, заключающейся в осаждении твердой фазы в дистиллированной воде в цилиндрических сосудах с высоты 120 мм в течение 1, 2,5, 5, 10 и 20 мин. [8, 10].

Более 20 мин. осаждения не проводились ввиду отсутствия в суспензии частиц, которые имели бы время осаждения более 20 мин.

Зависимости распределения частиц по размерам для этих фракций (рис. 1а) очень похожи друг на друга тем, что во всех фракциях наблюдаются частицы различных размеров (от 1 до 35 мкм), хотя основное их количество приходится на интервал 2 — 3 мкм. Такая ситуация, при том что частицы, осаждающиеся за время более 20 мин. практически нет в суспензии, говорит об интенсивной агрегации мелких частиц твердой фазы суспензии в более крупные хлопья, которые довольно быстро осаждаются. Фотографии препаратов (рис. 1б) подтверждают тот факт, что крупные частицы фракций на самом деле представляют собой агрегаты мелких частиц размером 2 — 5 мкм (для сравнения: время осаждения алюмосиликат-

ных частиц размером 2 — 3 мкм при pH = 6 — 7 составляет более 3 час.).

Визуальные наблюдения суспензии после интенсивного диспергирования подтверждают вышесказанное. Даже обычное перемешивание исходной суспензии (стеклянной палочкой или магнитной мешалкой) разбивает образующиеся хлопья до однородного гомогенного состояния, после чего вновь происходит интенсивное образование хлопьев и их дальнейшее седиментационное осаждение со скоростью 0,69 — 0,7 мм/сек. Высокое значение pH = 12,56 свидетельствует также о том, что в исходном продукте присутствуют щелочи типа NaOH и KOH, которые и позволяют достичь этого значения pH, т. к. величина pH насыщенного раствора Ca(OH)₂ составляет 12,41 ед. pH.

Поскольку исходный продукт является высокощелочной суспензией (pH = 12,56), то была проведена попытка его нейтрализации до значений pH, приемлемых для сброса воды в канализационный коллектор или повторного использования его жидкой фазы в качестве оборотной различными кислотами. В качестве кислот были взяты наиболее доступные и дешевые: соляная, серная и ортофосфорная. Применение серной и фосфорной кислот было продиктовано возможностью перевода в осадок части растворенного в воде кальция в виде нерастворимых гипса и фосфатов. Результаты титрования суспензии и надосадочного раствора этими кислотами представлены на рис. 2, 3 и 4.

Для всех трех случаев обработки исходной суспензии растворами кислот были получены седиментационные кривые (кривые осаждения), которые представляли собой зависимости скорости оседания частиц твердой фазы суспензии от величины pH.

Кривая титрования надосадочной жидкости соляной кислотой представляет собой кривую титрования сильной щелочи сильной одноосновной кислотой, причем образование твердой фазы (хлопьев) в этом случае не происходит (рис. 2). Титрование суспензии в этом случае представлено более сложной кривой, на которой можно выделить четыре области, причем увеличение скорости оседания частиц практически

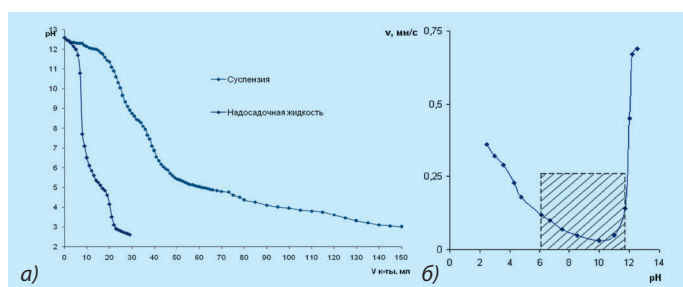


Рис. 4. Характеристики надосадочной жидкости и суспензии сточной воды при обработке ее H₃PO₄: а) кривые титрования 0,5 М раствором H₃PO₄ (объем пробы — 50 мл), б) зависимость скорости оседания частиц твердой фазы от pH

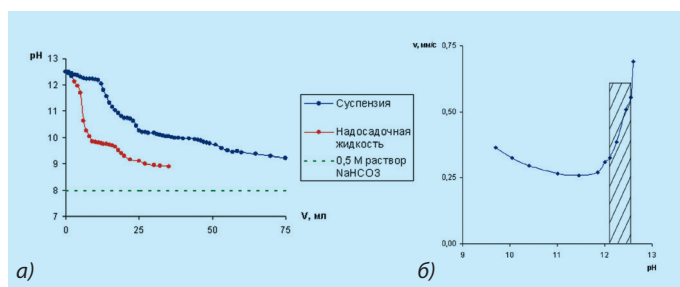


Рис. 5. Характеристики надосадочной жидкости и суспензии сточной воды при обработке ее NaHCO₃: а) кривые титрования 0,5 М раствором NaHCO₃ (объем пробы — 50 мл), б) зависимость скорости оседания частиц твердой фазы от pH

совпадает с областью полной агрегации частиц суспензии (т. е. области pH получения прозрачной жидкой фазы над фронтом седиментирующего осадка.)

Результаты титрования надосадочной жидкости и суспензии раствором серной кислоты (рис. 3) очень похожи на предыдущие для соляной, однако выпадение гипса, как следовало бы ожидать в данном случае, не происходит. Титрование суспензии представлено более сложной кривой, аналогичной кривой титрования раствором HCl.

На рис. 4 кривая титрования надосадочной жидкости ортофосфорной кислотой представляет собой кривую титрования сильной щелочи сильной двухосновной кислотой только на участке 1, а на участке 2 — уже как одноосновной кислотой. Такая ситуация связана с существованием в области высоких значений pH-иона HPO_4^{2-} , а в области низких значений pH-иона H_2PO_4^- , что дает характерный перегиб на кривой, который свидетельствует об образовании соединения $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, имеющего значительно большую растворимость, чем соединение CaHPO_4 . Это подтверждается визуальными наблюдениями образования осадка до значений $\text{pH} = 5,5-5,1$ и его полного растворения при более низких значениях pH.

Титрование суспензии в этом случае представлено более сложной кривой, на которой можно выделить пять областей.

Для серной и ортофосфорной кислот область полной агрегации соответствует нисходящей части кривой осаждения, то есть низким значениям скорости осаждения частиц твердой фазы суспензии.

Для уменьшения содержания жидкой фазы и оптимизации ее pH была также проведена обработка надосадочной жидкости и исходной суспензии раствором соды.

Обе кривые титрования имеют соответствующие перегибы (рис. 5), что свидетельствует о сложных процессах образования карбонатных фаз, происходящих как в жидкой фазе, так и на поверхности твердых частиц суспензии. Обе кривые апроксимационно (при увеличении количества NaHCO_3) стремятся к значению $\text{pH} = 7,98$ для 0,5 М раствора NaHCO_3 .

Следует отметить, что начало образования осадка в жидкой фазе при обработке содой происходит уже при $\text{pH} = 12,49-12,45$ (как и в случае обработки ортофосфорной кислотой), т. е. практически сразу после добавления раствора NaHCO_3 к водной фазе суспензии. Область полной агрегации в этом случае, как для серной и ортофосфорной кислот, соответствует нисходящей ветви кривой осаждения, однако довольно узка ($0,3-0,4$ ед. pH).

Обработку исходной суспензии и надосадочной жидкости газообразным CO_2 проводили путем барботажа воздуха в тече-

ние определенного времени. Процесс образования твердой фазы в надосадочной жидкости становится визуально заметным только через 20 мин. после начала барботажа воздуха и практически завершается через 8–10 часов обработки. Зависимость скорости осаждения частиц твердой фазы суспензии от времени обработки ее воздухом свидетельствует о непрерывном и значительном снижении скорости седimentации при небольшом уменьшении значения pH (всего на 0,6 ед. pH). Частицы твердой фазы суспензии при этом обладают малой агрегационной способностью, которая характерна для высокодисперсных мелкокристаллических карбонатов.

Проведенные исследования надосадочной жидкости и суспензии позволяют сравнить различные способы их обработки по таким параметрам, как эффективность осаждения твердой фазы суспензии, снижение общего содержания надосадочной жидкости, нейтрализация щелочного характера стоков, а также скорость проведения седиментационных процессов осаждения твердой фазы.

Результаты исследований по химической обработке сведены в табл. 2. Из таблицы видно, что обработка исходной суспензии соляной кислотой до нейтральной реакции приводит к сильному растворению осадка с одной стороны и, соответственно, к увеличению минерализации (содержания) надосадочной жидкости. Скорость оседания оставшейся массы взвешенных частиц уменьшается незначительно.

Обработка исходной суспензии серной кислотой хотя и дает небольшой прирост массы осадка, но значительно увеличивает содержание надосадочной жидкости. Оптимальное для образования гипса (CaSO_4) значение $\text{pH} = 5,5-5,6$ лежит все же в кислой области, а скорость седimentации твердой фазы суспензии уменьшается при этом довольно значительно.

Обработка исходной суспензии фосфорной кислотой вызывает небольшое уменьшение массы осадка, но значительно уменьшает содержание надосадочной жидкости. Скорость оседания частиц твердой фазы при этом минимальна.

Обработка суспензии раствором гидрокарбоната дает самые лучшие показатели процесса: минимальное содержание надосадочной жидкости, небольшое уменьшение массы осадка, хорошую кинетику образования осадка.

Обработка суспензии углекислым газом воздуха при его барботаже через жидкую фазу приводит к небольшому увеличению массы осадка и значительному снижению содержания надосадочной жидкости. Вместе с тем, при этом значения скоростей седimentации образовавшихся частиц карбонатов имеют небольшие

значения, а pH окончания процесса имеет сильно щелочной характер, и эффект достигается только при достаточно длительной обработке воды (т. е. при значительном расходе воздуха).

Приведенные результаты исследований могут быть использованы при разработке и проектировании конкретных узлов очистки сточных вод с учетом возможностей реальных производственных предприятий по накоплению и выпуску этих вод.

Н. И. ВАТИН, д. т. н., профессор,
В. Н. ЧЕЧЕВИЧКИН, к. х. н., доцент,
А. В. ЧЕЧЕВИЧКИН, инженер.
ГОУ Санкт-Петербургский государствен-
ный политехнический университет

Литература

1. Borger, J., Carrasquillo, R.L. and Fowler, D.W. Use of Recycled Wash Water and Returned Plastic Concrete in the Production of Fresh Concrete, *Advanced Cement Based Materials*, Nov. 1994, 1 (6), pp. 267–274.
2. Chini S.A., Mbwambo J.W. Environmentally friendly solutions for the disposal of concrete wash water from ready mixed concrete operations. CIB W89 Beijing International Conference, Okt. 1966, pp. 138–141.
3. Chatveera, B, Lertwattananuruk, P & Makul, N. 2006. Effect of sludge water from ready-mix concrete plant on properties and durability of concrete. *Cement and Concrete Composites*, 28: pp. 441–450.
4. Meininger, R.C. Recycling Mixer Wash Water- Its Effect on Ready Mixed Concrete, *National Ready Mixed Concrete Association, Technical Information Letter No. 298*, Silver Spring, MD, March 1973, p. 7.
5. Баженов Ю. М. «Технология бетона». — М., 1987 г.
6. Яковлев С. В., Карелин Я. А. и др. «Очистка производственных сточных вод». — М., 1979 г.
7. Крупные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности. — М., 1978 г.
8. Волконский Б. В., Макашов С. Д., Штейн-ерт Н. П. «Технологические, физико-механические и физико-химические исследования цементных материалов». — Л., 1978 г.
9. Некрасов Б. В. «Основы общей химии». Т. 1; М., 1970 г.
10. Раманандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж. «Наука о бетоне». — М., 1986 г.
11. Волконский Б. В., Судакас П. Г. Справочник по химии цемента. Л., 1989 г.
12. Баранова В. И., Бирик Е. Е. и др. «Практикум по коллоидной химии». — М., 1983 г.
13. Крешков А. П. «Основы аналитической химии». Т. 3; М., 1997 г.
14. Фролов Ю. Г. «Курс коллоидной химии». — Л., 1983 г.
15. Градус Л. Я. «Руководство по дисперсному анализу методом микроскопии». — М., 1979 г.
16. Коузов П. А., Скрябина Л. Я. «Методы определения свойств промышленных пылей». — Л., 1983 г.