

Очистка сточных вод узлов мойки бетоносмесительного и бетонотранспортного оборудования

*Д.т.н., профессор Н.И. Ватин;
к.х.н., доцент В.Н. Чечевичкин;
инженер А.В. Чечевичкин*;*

*ГОУ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет;
студентка Е.С. Шилова,*

ГОУ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)

Ключевые слова: бетон; стоки; загрязнение; бетоносмеситель; очистка; оборотные воды; частицы.

Современное оборудование для приготовления и транспортировки цементных растворов нуждается в профессиональном обслуживании и, в первую очередь, в отмывании его от остатков цемента после эксплуатации [1,2]. Возрастающие объемы вод, используемых для этих целей, требуют разработки технологий их очистки от взвешенных и растворенных веществ, коррекции pH, утилизации осадков и т.п. [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]. Твёрдая фаза, состоящая из нерастворённых частичек клинкера, присутствует в этих водах в значительных количествах и гидролизует в пределах растворимости отдельных её компонентов. Нерастворимые частички клинкера в воде адсорбируют различные ионы, их поверхность приобретает определённый ξ (дзета) потенциал, от величины которого зависит 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 реальном узле мойки одной из крупных строительных организаций Санкт-Петербурга.

Массовые показатели (содержание твёрдой фазы и солесодержание жидкой фазы) определялись гравиметрическим методом. Измерения водородного показателя pH (как воды, так и суспензий) проводили потенциометрическим 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 твёрдых частиц суспензии проводили в мерном цилиндре с высоты 200 мм [14].

Таблица 1. Свойства исходной сточной воды после мойки бетоносмесительного оборудования

№ п/п	Характеристика	Значение
1	Весовое содержание твёрдой фазы в суспензии	128±3 г/л
2	Солесодержание надосадочной жидкости	3,6±0,2 г/л
3	Водородный показатель pH	12,56±0,2 ед. pH
4	Скорость осаждения частиц твёрдой фазы	0,69±0,02 мм/с
5	Скорость образования пленки карбонатов на поверхности зеркала надосадочной жидкости	1,8÷2,0 мг/см ² в сутки

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

При контакте с углекислым газом воздуха на поверхности надосадочной жидкости исходного продукта образовывалась пленка карбонатов белого цвета со скоростью 1,8÷2,0 мг/см² в сутки. При хранении исходного продукта в герметично закрытой и полностью заполненной таре образование пленки карбонатов не происходило.

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

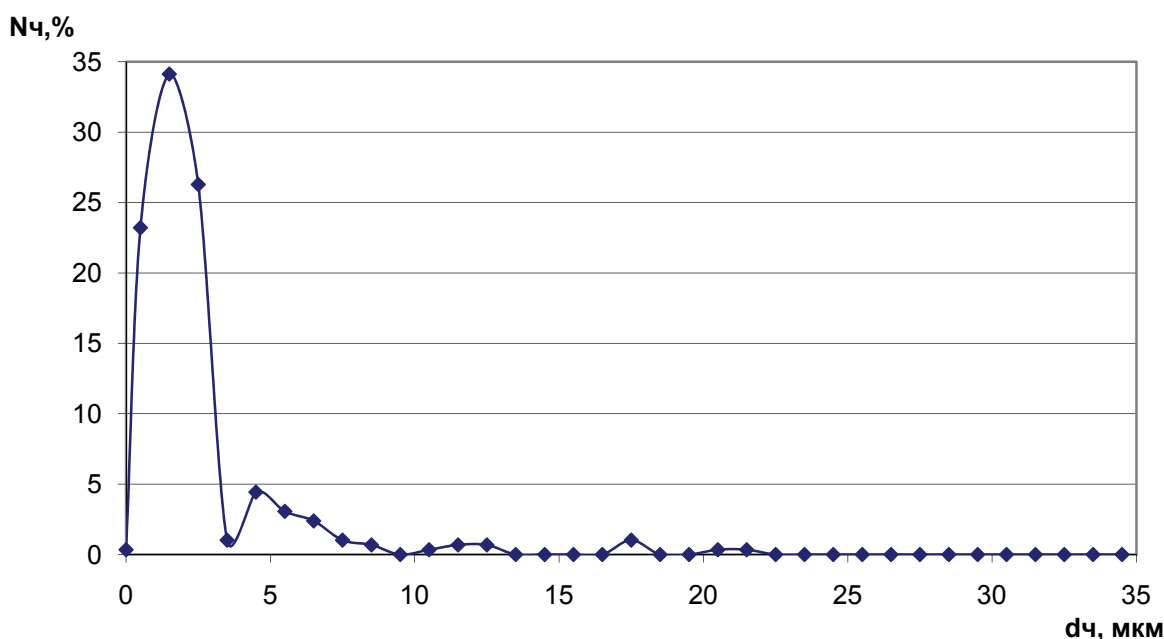
Проверка возможности механической фильтрации исходного продукта через зернистый песчаный и картриджный фильтры не дала положительного результата. Даже при минимальных линейных скоростях движения жидкой фазы (менее 0,1 м/час) через слой кварцевого песка (фракция 0,3÷0,8 мм) происходил проскок твердой 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 насадочной жидкости.

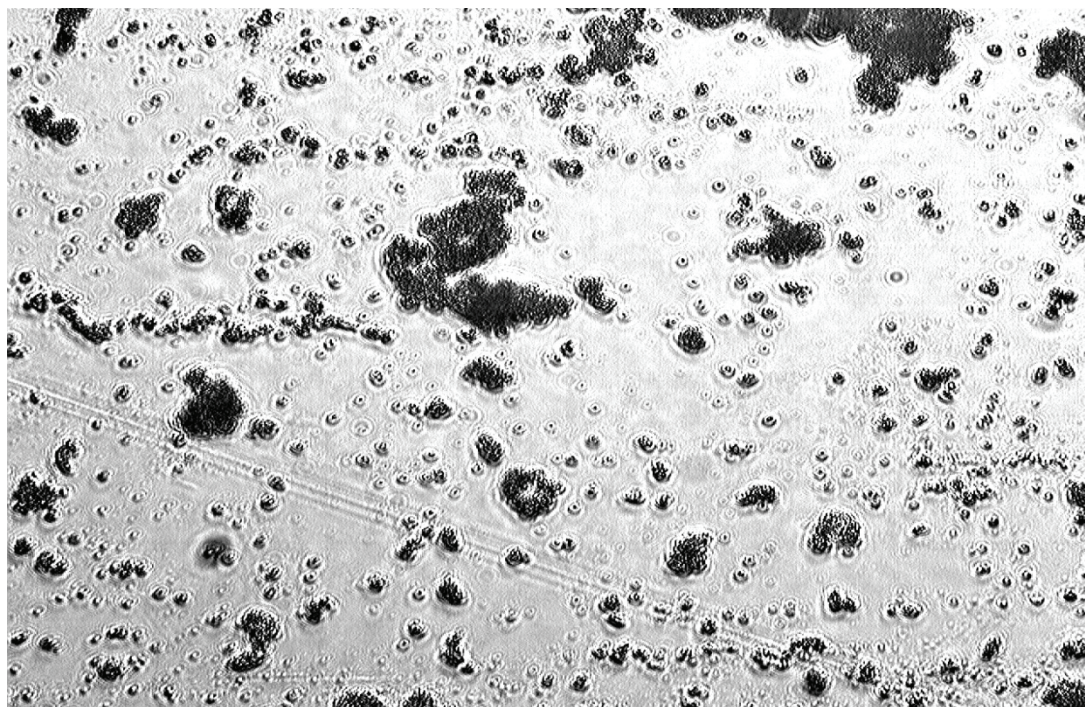
Оценку дисперсного состава частиц твердой фазы суспензий проводили при помощи подсчета количества частиц заданного размера в поле зрения измерительного микроскопа в проходящем свете при различных увеличениях и определения линейных размеров этих частиц (по фотографиям в черно-белом монохромном изображении частиц) [15,16]. Фотографии получали при помощи цифровой фотокамеры для микроскопа фирмы «Webbers» с чувствительным элементом 1,3 Мпс, максимальным разрешением 1280x1024 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 минут [8,10]. Более 20 минут осаждения не проводились ввиду отсутствия в суспензии частиц, которые имели бы время осаждения более 20 минут.

Зависимости распределения частиц по размерам для этих фракций (рис. 1а) очень похожи друг на друга: во всех фракциях наблюдаются частицы различных размеров (от 1 до 35 мкм), причем основное их количество приходится на интервал 2 – 3 мкм. Такая ситуация, притом что частиц, осаждающихся за время более 20 минут, 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 представляют собой агрегаты мелких частиц размером 2-5 мкм. (Для сравнения, время осаждения алюмосиликатных частиц размером 2-3 мкм, при pH=6-7, составляет более 3 часов).



а



б

Рисунок 1. Характеристики дисперсного состава одной из фракций (осажденной при $t = 20$ мин) исходной суспензии сточной воды:

**а – зависимость количества частиц $N_{ч}$ (в %) от их среднего диаметра $d_{ср}$ (мкм);
б – фотография образца фракции суспензии (в проходящем свете) с увеличением $\times 280$**

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 происходит интенсивное образование хлопьев вновь и их дальнейшее седиментационное осаждение со скоростью 0,69-0,70 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 ($pH=12,56$), 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 также 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, 4. Для всех трех случаев обработки исходной суспензии растворами кислот были получены седиментационные кривые (кривые осаждения), которые представляли из себя 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, причём образование твердой фазы (хлопьев) в этом случае не происходит (рис. 2). Титрование суспензии здесь представлено более сложной кривой, на которой можно выделить четыре области, причём увеличение скорости оседания частиц практически 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 кислоты, однако выпадение гипса, как следовало бы ожидать в данном случае, не происходит. Титрование суспензии представлено более сложной кривой, аналогичной кривой титрования раствором HCl .

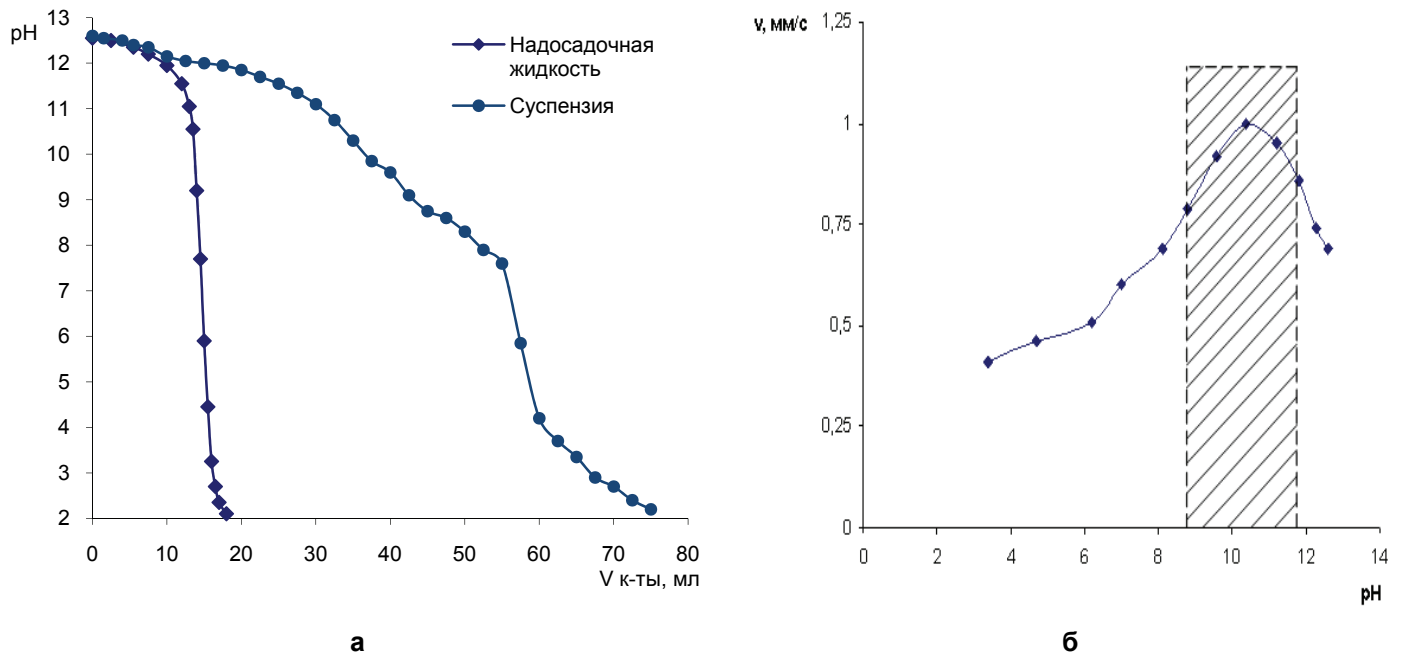


Рисунок 2. Характеристики насадочной жидкости и суспензии сточной воды при обработке её HCl:
 а – кривые титрования 0,5 м раствором HCl (объём пробы-50мл.);
 б – зависимость скорости оседания частиц твёрдой фазы от pH

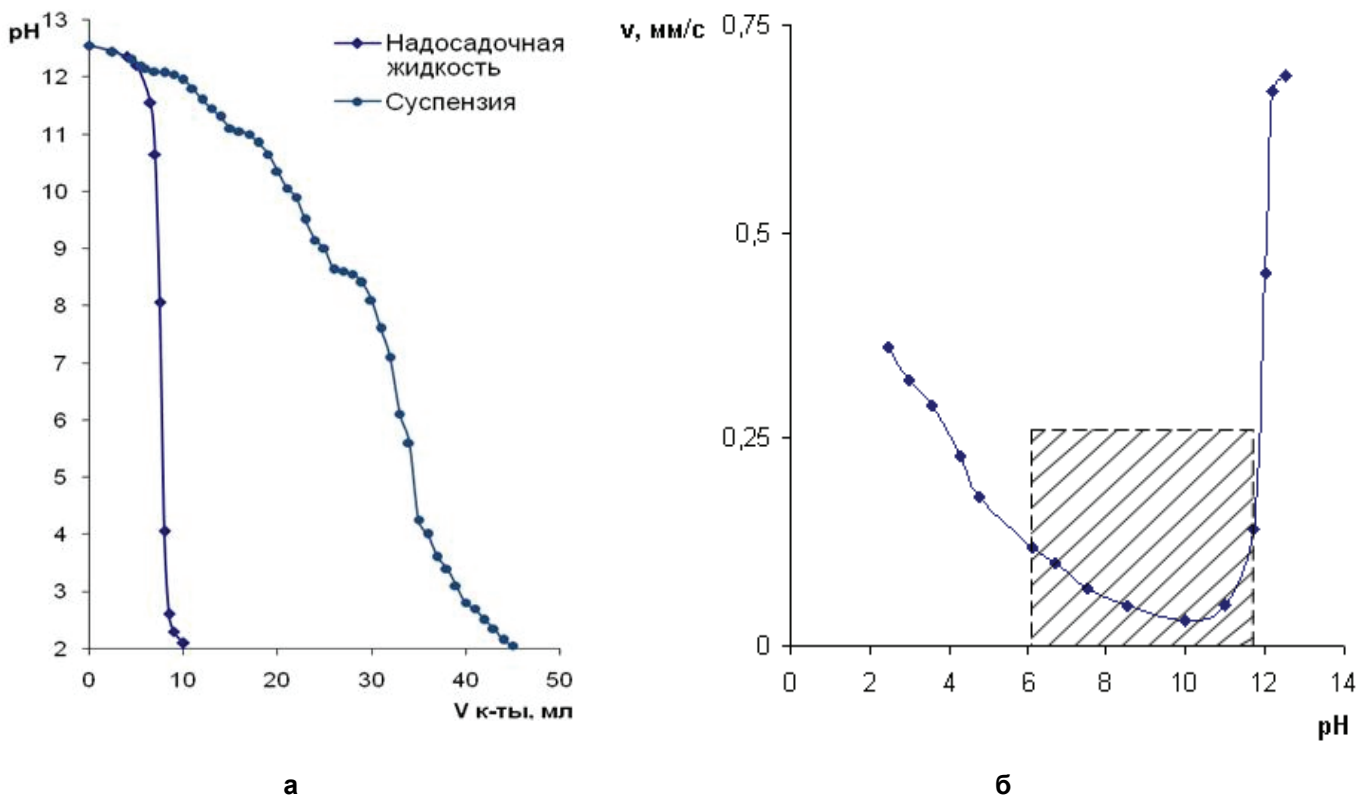
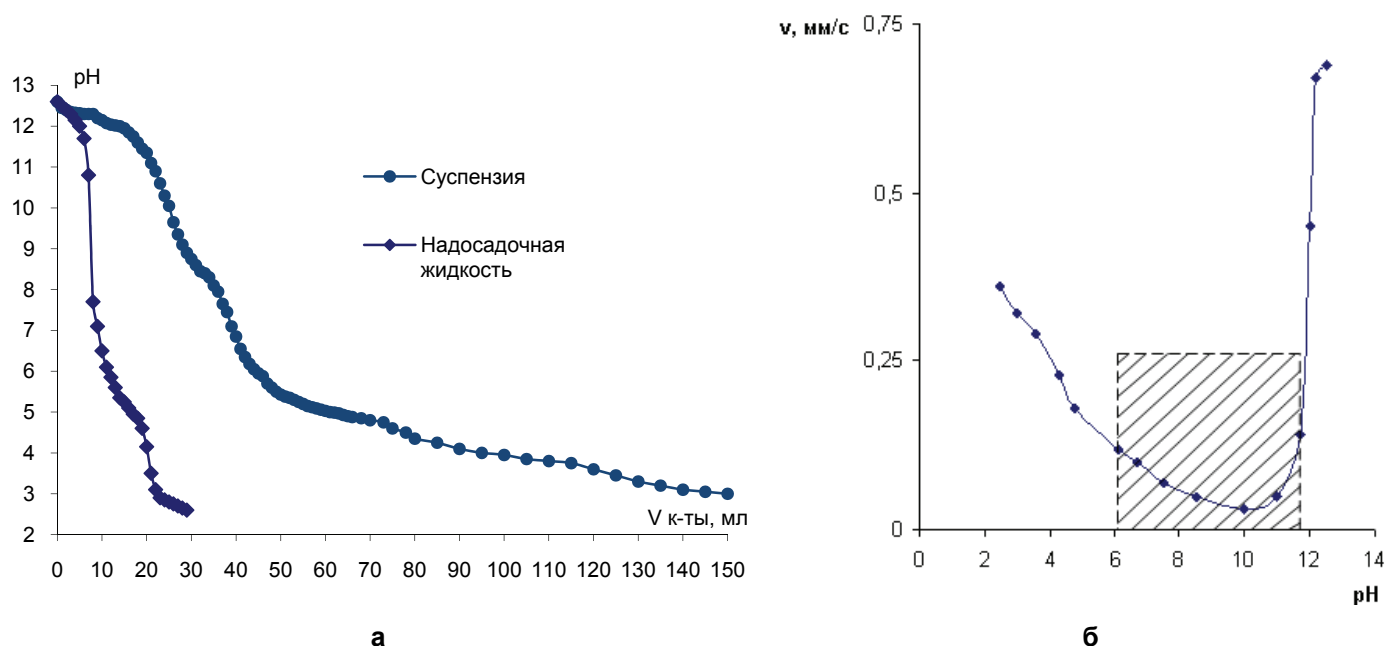


Рисунок 3. Характеристики насадочной жидкости и суспензии сточной воды при обработке её H₂SO₄:
 а – кривые титрования 0,5 м раствором H₂SO₄ (объём пробы-50мл.);
 б – зависимость скорости оседания частиц твёрдой фазы от pH



**Рисунок 4. Характеристики насадочной жидкости и суспензии сточной воды при обработке её H_3PO_4 :
 а – кривые титрования 0,5 м раствором H_3PO_4 (объём пробы – 50мл);
 б – зависимость скорости оседания частиц твёрдой фазы от pH**

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 (рис. 4).

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 даёт характерный перегиб на кривой, который свидетельствует об образовании соединения $Ca(H_2PO_4)_2$, имеющего значительно большую растворимость, чем соединение $CaHPO_4$. Это подтверждается визуальными наблюдениями образования осадка до значений 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.

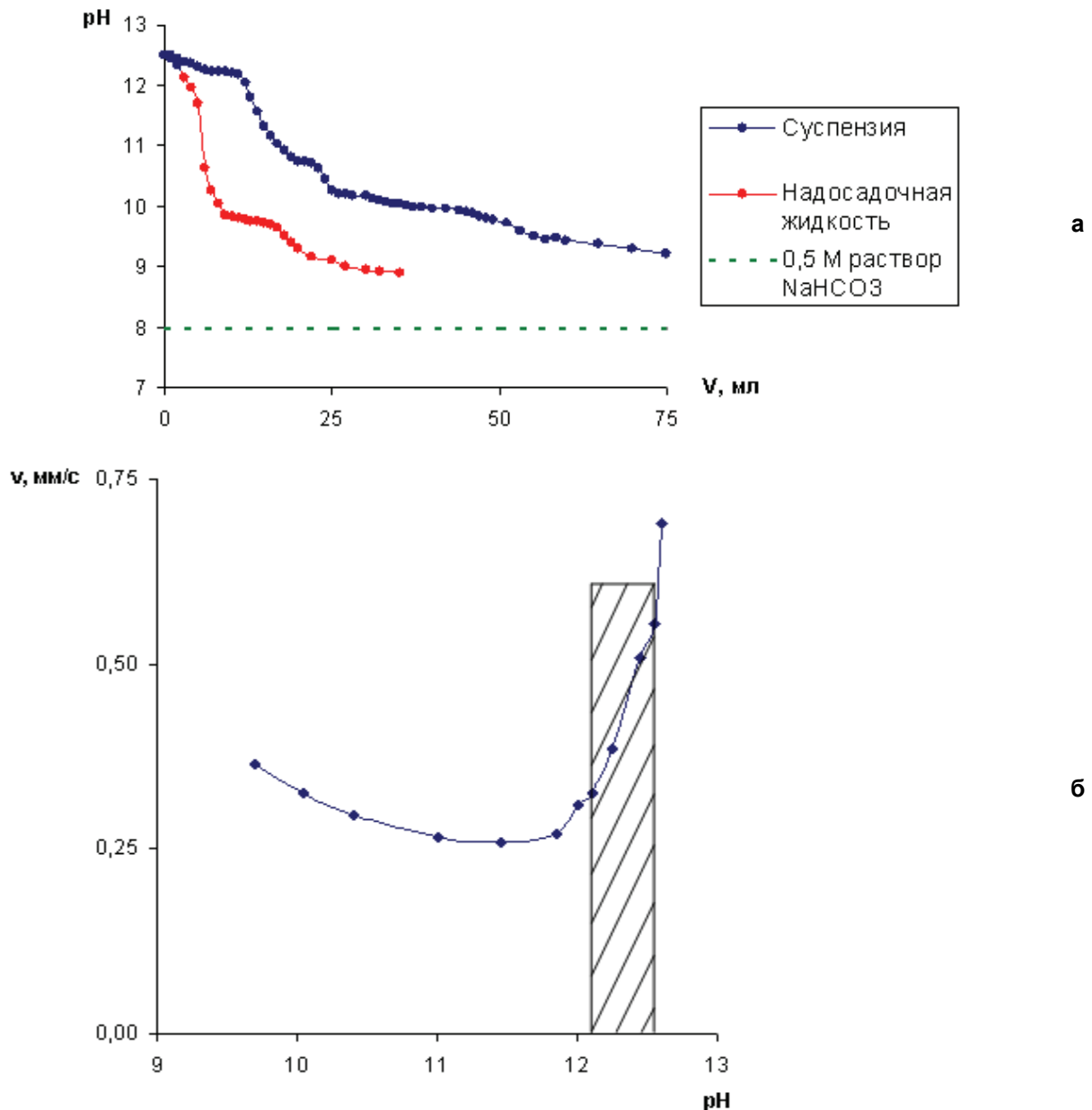
Для уменьшения солесодержания жидкой фазы и оптимизации ее pH была также проведена обработка надосадочной жидкости и исходной суспензии раствором соды.

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, аппроксимационно, (при увеличении количества $NaHCO_3$) стремятся к значению 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 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, так же 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 барботаж воздуха в течение определенного времени.

Процесс образования твердой фазы в надосадочной жидкости становится визуально заметным только через 20 минут после начала барботажа воздуха и практически завершается через 8-10 часов обработки.



**Рисунок 5. Характеристики насадочной жидкости и суспензии сточной воды при обработке её NaHCO_3 :
 а – кривые титрования 0,5 м раствором NaHCO_3 (Объём пробы – 50 мл);
 б – зависимость скорости оседания частиц твёрдой фазы от pH**

Зависимость скорости осаждения частиц твердой фазы суспензии от времени обработки ее воздухом свидетельствует о непрерывном и значительном уменьшении скорости седиментации 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.

Проведённые исследования насадочной жидкости и суспензии позволяют сравнить различные способы их обработки по таким параметрам, как эффективность осаждения твердой фазы суспензии, снижение общего солесодержания насадочной жидкости, нейтрализации щелочного характера стоков, а также скорости проведения седиментационных процессов осаждения твердой фазы.

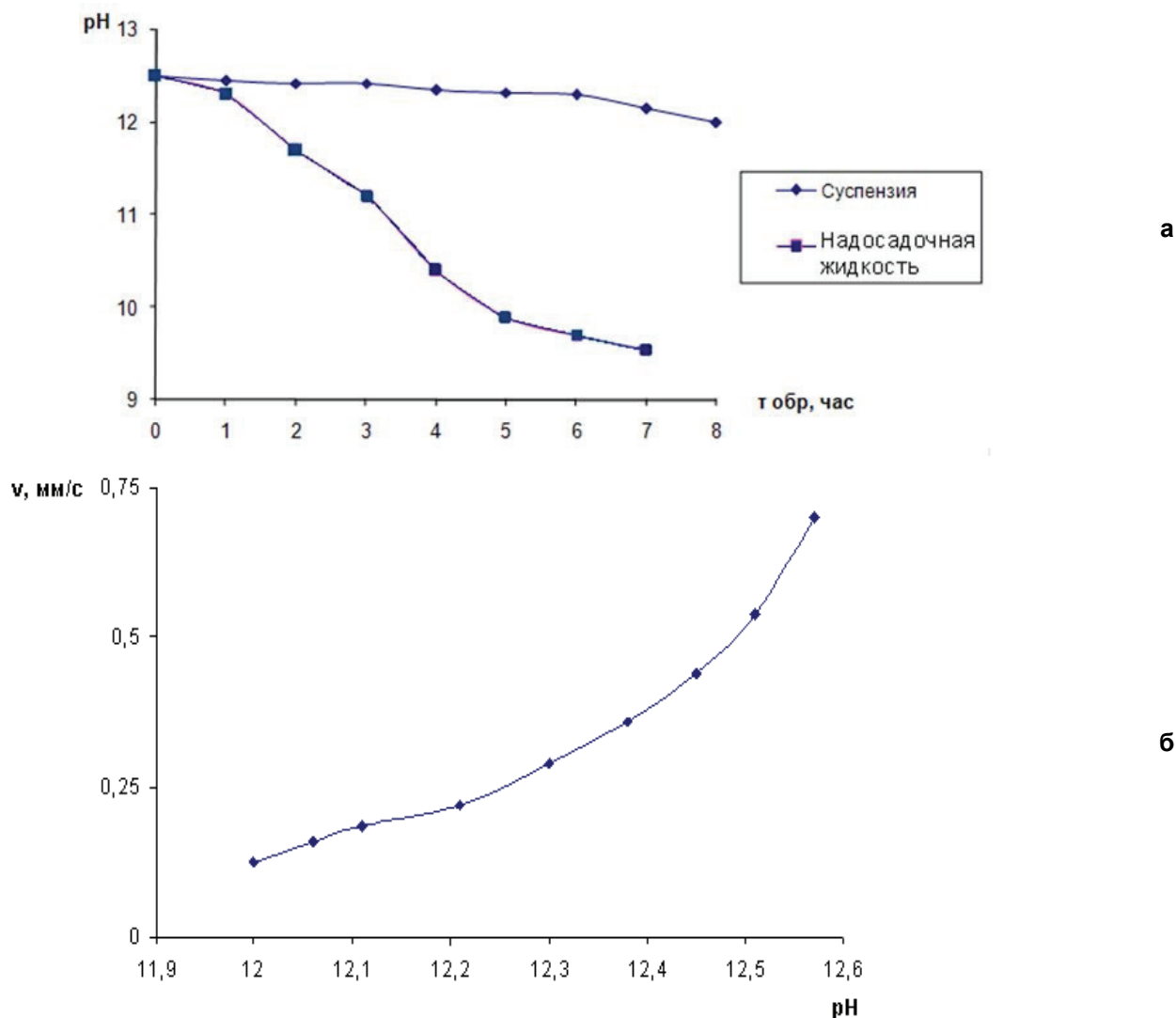


Рисунок 6. Характеристики насадочной жидкости и суспензии сточной воды при обработке её CO_2 : а – изменение pH во времени; б – зависимость скорости оседания частиц твёрдой фазы от pH

Таблица 2. Сравнение эффективности различных способов химической обработки суспензии исходного продукта

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

(-) – уменьшение, (+) – увеличение показателя по сравнению с показателем для исходной суспензии

Результаты исследований по химической обработке сведены в таблицу 2.

Из таблицы 2 видно, что обработка исходной суспензии соляной кислотой до нейтральной реакции приводит к сильному растворению осадка с одной стороны и соответственно к увеличению минерализации (солесодержания) надосадочной жидкости. Скорость оседания оставшейся массы взвешенных частиц уменьшается незначительно.

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

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

Обработка суспензии раствором гидрокарбоната даёт самые лучшие показатели процесса – минимальное солесодержание 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 солесодержания надосадочной жидкости. Вместе с тем, значения скоростей седиментации образовавшихся частиц карбонатов имеют небольшие значения, 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.

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 I (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, Lertwattanaruk, 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. 7 p.
5. Баженов Ю. М. Технология бетона. М. : Высшая школа, 1987. 415 с.
6. Яковлев С. В. и др. Очистка производственных сточных вод. М. : Стройиздат, 1979. 320 с.
7. Укрупнённые нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности. М. : Стройиздат, 1978. 590 с.
8. Волконский Б. В., Макашов С. Д., Штейерт Н. П. Технологические, физико-механические и физико-химические исследования цементных материалов. Л. : Стройиздат, 1978. 304 с.
9. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М. : Химия, 1970. Т.1. 519 с.
10. Раманандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж. Наука о бетоне. М. : Стройиздат, 1986. 278 с.
11. Волконский Б. В., Судакас П. Г. Справочник по химии цемента. Л. : Стройиздат, 1989. 224 с.
12. Баранова В. И., Бибик Е. Е. и др. Практикум по коллоидной химии. М. : Высшая школа, 1983. 216 с.
13. Крешков А. П. Основы аналитической химии. М. : Химия, 1997. Т. 3. 448 с.
14. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Л. : Химия, 1983. 448 с.
15. Градус Л. Я. Руководство по дисперсному анализу методом микроскопии. М. : Химия, 1979. 232 с.
16. Коузов П. А., Скрябина Л. Я. Методы определения свойств промышленных пылей. Л. : Химия, 1983. 143 с.

**Алексей Викторович Чечевичкин, Санкт-Петербург, Россия
Тел. раб.: +7(812) 535-99-39; эл. почта: filter-w@mail.ru*