

На правах рукописи

КУЗИН ЕВГЕНИЙ НИКОЛАЕВИЧ

**Технология коагулянтов на основе отходов апатит-нефелиновой
флотации в инженерной защите объектов окружающей
природной среды**

**05.17.01 – Технология неорганических веществ
03.02.08 - Экология (в химии и нефтехимии)**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2015

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева» (г. Москва) на кафедре промышленной экологии.

**Научный
руководитель:**

Доктор технических наук, профессор,
Кручинина Наталия Евгеньевна
Декан факультета биотехнологии и
промышленной экологии, заведующая
кафедрой промышленной экологии РХТУ
им. Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор,
Глушанкова Ирина Самуиловна,
профессор кафедры «Охрана окружающей
среды» Пермского национального
исследовательского политехнического
университета

Доктор технических наук
Гандурина Людмила Васильевна,
Главный научный сотрудник АО «НИИ
ВОДГЕО»

Ведущая организация:

Ивановский государственный химико-
технологический университет (ИГХТУ)

Защита состоится «23» декабря 2015 г. в 9 час.00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.204.05 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в актовом зале им. А. П. Бородина (Малый актовый зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат разослан «__»_____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.05
Кандидат химических наук, доцент

Яровая О. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований. Рост народонаселения и промышленных производств привели к возрастанию объемов сточных вод. Коагуляционная обработка воды является составляющей частью практически всех технологий водоочистки и водоподготовки. Актуальной представляется разработка новых высокоэффективных и дешевых алюминийсодержащих коагулянтов из отходов, каковыми являются, например, хвосты апатит-нефелиновой флотации в производстве апатитового концентрата. В настоящее время объем отходов, размещенных в хвостохранилищах АО «Апатит» (акватория оз. Имандра), исчисляется сотнями миллионов тонн. Размещенные на хранение открытым способом хвосты оказывают негативное влияние на экосистему Кольского полуострова за счет миграции загрязняющих веществ в водные объекты и почву. Ранее был разработан алюмокремниевый коагулянт-флокулянт (АКФК) на основе процесса сернокислотного вскрытия отходов апатитовой флотации (хвосты обогащения и нефелиновый концентрат). В настоящее время данный коагулянт не нашел широкого использования, поскольку жидкая форма реагента, а также его высокая кислотность ($\text{pH} \sim 1$) существенно осложняют процесс транспортировки и применения реагента. Эти недостатки могут быть устранены путем получения отвержденной раскисленной формы реагента. Промышленное производство этого недорогого, эффективного твердого коагулянта позволит существенно расширить область его практического применения и минимизировать негативное воздействие хвостохранилищ на природную среду Кольского полуострова.

Целью данной работы является разработка процесса получения новых коагулянтов на основе отходов апатит-нефелиновой флотации, обеспечивающих эффективную очистку сточных вод предприятий химической промышленности и природных вод для нужд питьевого водоснабжения.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**: 1) разработать технологии получения твердых форм АКФК на основе утилизации неорганических производственных отходов АО «Апатит»; 2) изучить свойства и эффективность коагулянтов в процессах водоочистки и водоподготовки; 3) провести сравнительную квалитетическую оценку коагулянтов по отношению к традиционно используемым; 4) провести эколого-экономический анализ предлагаемых решений.

Методы исследований. При моделировании процесса сушки использовали распылительную установку MiniSprayDryer В-290, ВУСНІ. Для подбора оптимальных параметров применяли математические и статистические методы обработки данных. В ходе работы использованы методы ИК-спектроскопии, спектрофотометрии, рентгенофазового и рентгенфлюоресцентного анализов, оптической и электронной микроскопии, энергодисперсионной спектрометрии. Определение поверхностно-структурных характеристик осуществляли методами ВЕТ и ВЈН. Измерения размеров коллоидных частиц

проводили методом лазерной дифракции, дзета-потенциала коллоидных частиц электрофоретическим методом. Эффективность коагуляции определяли на флокуляторе ЛЛТ 4.

Научная новизна:

- Изучены процессы кристаллизации коагулянтов из растворов, полученных вскрытием нефелин-содержащих отходов серной кислотой низкой концентрации (до 10 %), методами распылительной сушки и химической дегидратации. Исследован состав полученных коагулянтов.
- Установлено, что образующийся в процессе ускоренной полимеризации кремниевой кислоты кремнезем обладает свойствами адсорбента и зародышеобразователя, увеличивая эффективность водоочистки по нефтепродуктам и гумусовым веществам.
- Установлено, что отвержденные формы алюмокремниевого коагулянта по своей эффективности (при меньшей стоимости) не уступают (а в ряде случаев и превосходят) наиболее распространенные алюминийсодержащие коагулянты в процессах очистки вод различного происхождения.
- Предложена усовершенствованная квалиметрическая оценка качества алюминийсодержащих коагулянтов.

Практическая значимость:

- Предложена технология получения твердых коагулянтов из отходов апатит-нефелиновой флотации, способствующая минимизации антропогенного воздействия на экосистему Кольского полуострова .
- Смоделирован процесс получения твердых коагулянтов методом распылительной сушки растворов АКФК;
- Разработан метод отверждения растворов АКФК методом химической дегидратации. Подана заявка на патент на способ получения коагулянта;
- Получены и испытаны твердые коагулянты, обладающие повышенной коагуляционной эффективностью в процессах очистки вод различного происхождения;
- Проведены эколого-экономические расчеты, доказывающие перспективность производства и применения новых коагулянтов.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных по теме диссертации, планировании экспериментов, в обработке и систематизации результатов исследований, подготовке статей и участии в конференциях.

Положения, выносимые на защиту:

- Разработка технологии производства неорганических коагулянтов методами распылительной сушки и химической дегидратации;
- Определение количественного и качественного состава, свойств полученных продуктов;

- Оценка эффективности полученных коагулянтов по отношению к традиционно используемым;
- Модернизированная квалитетическая оценка качества коагулянтов

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 научных работ, в том числе 3 статьи в журналах перечня ВАК Минобрнауки РФ, подана заявка на патент на изобретение.

Апробация работы. Материалы, составляющие основное содержание работы, доложены на Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях - ММТТ-25» (Саратов, 2012); 47-49 Молодежных научно-технических конференциях «Молодежь XXI века – будущее Российской науки» (г. Электросталь 2013-2015 г.г.); XXI, XXIII Международных научных симпозиумах «Неделя горняка – 2013 и 2015 г.г. (г. Москва). Работа удостоена диплома молодежного научно-инновационного конкурса УМНИК – 2012, премии ОАО «Электростальский завод тяжелого машиностроения» (2011 г.)

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 4-х глав и выводов, изложена на 168 страницах машинописного текста, включая 51 рисунок, 59 таблиц. Библиографический список содержит 209 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ:

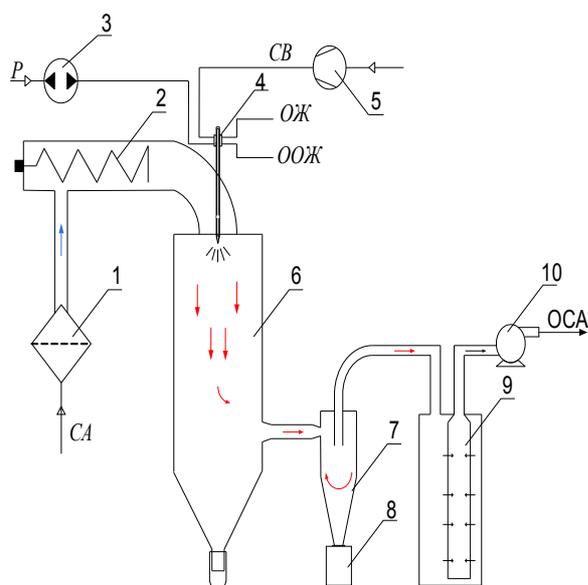
Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, ее научная новизна и практическая значимость.

В первом разделе «Обзор литературы» проанализированы основные направления переработки нефелинового концентрата (НК) щелочными и кислотными способами с получением различных товарных продуктов. Проведен анализ способов сушки растворов с различными свойствами. Рассмотрены основные закономерности коагуляции в процессах водоочистки и водоподготовки с использованием коагулянтов на основе соединений алюминия. Проанализирована эффективность наиболее распространенных коагулянтов.

Во втором разделе определены температурные границы процесса сушки и выход продукта в зависимости от температуры сушильного агента, его расхода и скорости подачи раствора на сушку. Исходный раствор АКФК, полученный вскрытием НК (хвостов) 10%-ной серной кислотой, содержал до 20 г/л по Al_2O_3 и активную кремниевую кислоту до 30 г/л по SiO_2 .

Установлено, что средний выход продукта в диапазоне температур сушки 100 – 170° составляет ~ 13 % от массы исходного раствора.

На установке распылительной сушки MiniSprayDryer B-290, ВÜСНІ (рис. 1) проведен полный факторный эксперимент с композиционным планом второго порядка и количеством экспериментов, равным 15. В таблице 1 приведены основные параметры варьирования условий эксперимента. Параметры «звездных точек» были приняты в диапазоне ± 1 . Образцы, полученные данным способом, будут обозначены в дальнейшем АКФК_{ТВ}.



1 – фильтр очистки входящего воздуха; 2– электрокалорифер; 3–встроенный перистальтический насос; 4 – пневматическая форсунка с охлаждающим контуром; 5 – компрессор; 6 – распылительная камера; 7 – циклон; 8 – ёмкость для сбора продукта; 9 – рукавный выходной фильтр; 10 – воздушный насос; СВ – сжатый воздух; ООЖ – отработанная охлаждающая жидкость; ОЖ – охлаждающая жидкость; ОСА – отработанный сушильный агент; P – раствор

Рисунок 1 - Схема установки распылительной суши MiniSprayDryer B-290, BÜCHI:

Таблица 1

Факторы и уровни их варьирования

Фактор	Значение X_j			Единицы измерения
	-1	0	+1	
Расход сушильного агента (X_1)	24	31	37	м ³ /ч
Температура сушильного агента на входе (X_2)	130	150	170	°С
Расход раствора АКФК (X_3)	0,09	0,12	0,15	г/с

В таблице 2 и на рисунке 2 представлены результаты сушки 1 килограмма раствора АКФК.

Таблица 2 – Выход сухого продукта в зависимости от параметров процесса.

	Параметр варьирования			Выход сухого продукта, г/л
	X_1	X_2	X_3	
1	1	1	1	114
2	-1	1	1	132
3	1	-1	1	135
4	-1	-1	1	48
5	1	1	-1	103
6	-1	1	-1	94
7	1	-1	-1	119
8	-1	-1	-1	104
9	1	0	0	133
10	-1	0	0	122
11	0	1	0	122
12	0	-1	0	128
13	0	0	1	122
14	0	0	-1	107
15	0	0	0	122

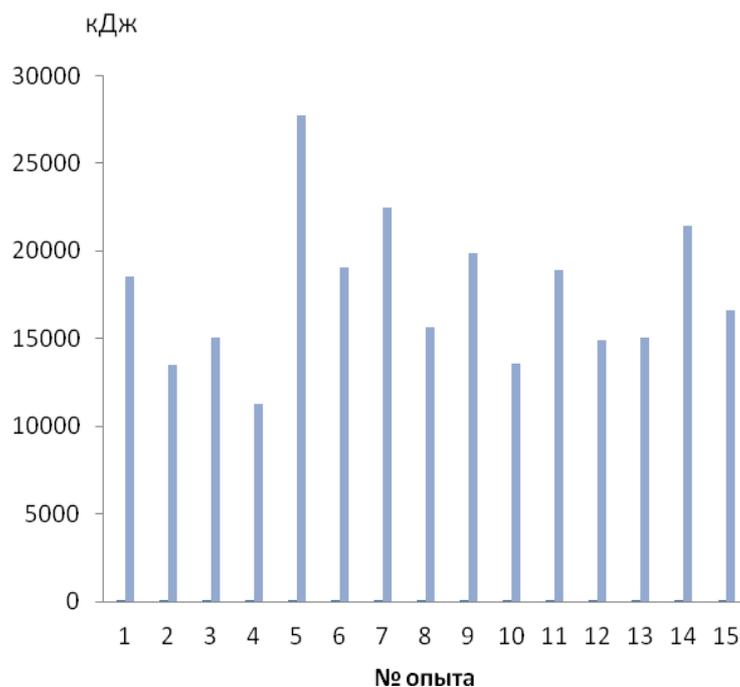


Рисунок 2 - Энергозатраты установки распылительной суши, кДж/л

В результате статистической обработки данных методом утопической точки была рассчитана точка компромисса: $X_1 = -1$ ($24 \text{ м}^3/\text{ч}$), $X_2 = 1$ ($170 \text{ }^\circ\text{C}$), $X_3 = 1$ ($0,15 \text{ г/с}$), которая соответствует опыту № 2, таблицы 2 (выход сухого АКФК $13,2 \text{ г}$, энергозатраты $1352,571 \text{ кДж/100 г}$ раствора). В последующем данные условия можно будет считать оптимальными для опытно-промышленного образца распылительной сушки растворов АКФК.

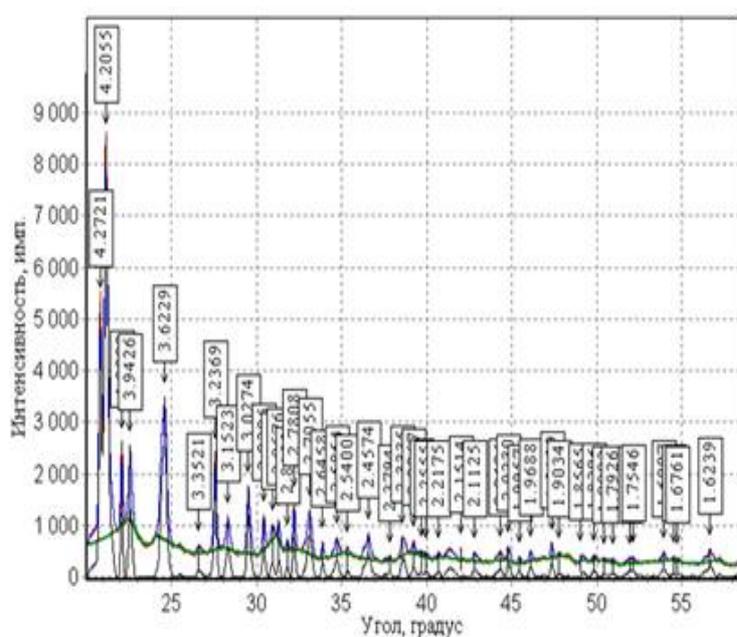
Из данных таблицы 3 видно, что содержание алюминия, отвечающего за коагуляционные свойства продукта, практически одинаково и не зависит от температуры сушки.

Элементный состав образцов, полученных при различных температурах, определенный с помощью рентгенофлуоресцентного анализа, представлен в таблице 3.

Таблица 3

Состав АКФК_{ТВ} в зависимости от температуры сушки

Температура сушки, $^\circ\text{C}$	Содержание, % $\pm 1\%$					
	O	Na, K	Al	Si	S	Fe
130	68,79	5,27	5,05	6,96	13,78	0,15
150	69,02	5,03	5,12	6,94	13,74	0,15
170	69,10	5,12	5,06	6,91	13,68	0,13



Данные о фазовом составе продукта (рисунок 3), полученные методом рентгенофазового анализа, подтвердили наличие в продукте алюмонатриевых (D 4,2055; 3,6229), алюмокалиевых квасцов (D 4,2721; 3,2369), диоксида кремния в виде α -кварца (D 3,9426; 2,7808), а также незначительного количества сульфата железа (D 3,1523; 2,2555).

Рисунок 3 - Рентгенограмма образца отвержденного АКФК

Определены основные свойства диоксида кремния, входящего в состав твердого продукта. Средний размер частиц SiO_2 в водном растворе АКФК_{ТВ} составил $300 - 350 \text{ мкм}$, дзета-потенциал коллоидного диоксида $-2,5 \text{ мВ}$, что значительно отличается от литературных данных (-33 мВ). Данное явление можно объяснить частичной нейтрализацией отрицательного заряда на поверхности диоксида кремния продуктами гидролиза соединений алюминия, несущих положительный заряд. Нейтрализация может оказать положительное влияние на общую эффективность процесса коагуляции за счет образования первичных зародышей. Таким образом, присутствующий в коагулянте диоксид кремния играет роль

замутнителя. Было отмечено, что SiO₂ в составе АКФК обладает сорбционными свойствами. По данным изотерм сорбции и десорбции азота было определено, что средний диаметр пор частиц SiO₂ составляет 24 нм, а удельная поверхность 79 м²/г. Теоретически диоксид кремния с данными параметрами может проявлять свойства сорбента по отношению к ряду веществ. Реакция среды растворов АКФК_{ТВ} лежит в диапазоне pH 5,2 – 5,4.

Наряду с сушкой был предложен метод отверждения раствора АКФК путем химической дегидратации, когда связывание воды в растворе достигается в результате взаимодействия избыточной серной кислоты в растворе АКФК с гидроксидом алюминия с образованием 18-водного гидрата сульфата алюминия по реакции



При этом количество образующегося кристаллогидрата должно быть достаточным для получения твердого продукта. При осушении раствора АКФК для образования необходимого количества кристаллогидрата в раствор АКФК предварительно добавляли Al(OH)₃, доукрепляя затем суспензию концентрированной серной кислотой

Использование серной кислоты с концентрацией ниже 40 % неэффективно, ввиду низкой скорости реакции, а также неполной нейтрализации гидроксида алюминия. Концентрированную серную кислоту добавляли в суспензию АКФК- Al(OH)₃ вплоть до достижения необходимой концентрации и в количестве на 1-3 % выше стехиометрического по отношению к внесенному гидроксиду алюминия. Результаты эксперимента представлены в таблице 4.

Таблица 4

Химическая дегидратация растворов АКФК

№ образца	H ₂ SO ₄ ,%	Примечания
1	40	Время затвердевания 20 мин. Продукт твердый, легко измельчаемый.
2	45	
3	50	Время затвердевания 10 мин. Продукт твердый, легко измельчаемый.

При самопроизвольном разогреве реакционной смеси температура повышается до 95° С; затвердевание продукта начинается в реакторе. Способ химической дегидратации может стать альтернативой процессу распылительной сушки. Наиболее перспективным представляется процесс в среде 50 %-ной серной кислоты. Выход сухого продукта по реакции составил ~ 2500 г сухого продукта из 1 л раствора АКФК. В дальнейшем данный продукт будет носить маркировку АКФК_{ДЕГИДР}.

Исследования состава АКФК_{ДЕГИДР} проводилось аналогично образцу АКФК_{ТВ}, полученному методом распылительной сушки. Исходя из литературных данных, в образцах, полученных данным способом, мог содержаться не прореагировавший гидроксид алюминия, ввиду чего определялось как общее содержание Al, так и содержание его водорастворимой формы. Данные об элементном составе образца АКФК_{ДЕГИДР} представлены в таблице 5.

Результаты элементного анализа АКФК_{ДЕГИДР}

	Содержание, % ±1%					
	O	Na, K	Al	Si	S	Fe
АКФК _{ДЕГИДР}	73,231	0,32	7,83	0,45	18,16	0,009
Водорастворимая форма, %	-	-	7,64	0,01	-	0,009

Из данных таблицы 5 видно, что практически весь алюминий в АКФК_{ДЕГИДР} находится в водорастворимом состоянии. Из полученных данных также можно сделать вывод, что растворы АКФК_{ДЕГИДР} ввиду отсутствия в их составе активной кремниевой кислоты не будут подвержены гелированию. Немаловажно, что раствор АКФК_{ДЕГИДР} имеет реакцию среды рН 4,1-4,5 вместо рН 1,1-1,3 в случае раствора АКФК, что является несомненным преимуществом нового коагулянта.

Изучение фазового состава АКФК_{ДЕГИДР} (рисунок 4) показало, что основным соединением в его составе является 18-ти водный кристаллогидрат сульфата алюминия (D 4,4287; 3,0129), диоксид кремния (D 3,0805), алюмонатриевые и алюмокалиевые квасцы (D 4,2824; 3,6468). Гидроксид алюминия в продукте обнаружен не был.

Структурные характеристики диоксида кремния в составе АКФК_{ДЕГИДР} имели следующие значения: удельная поверхность 172 м²/г, диаметр пор 4 нм. Данные характеристики свидетельствуют о возможности протекания процессов сорбции на поверхности частиц диоксида кремния, однако его низкая концентрация в 20%-ном растворе (1 - 2 мг/л) вероятно не может оказать влияние на эффективность коагуляции в процессах водоочистки.

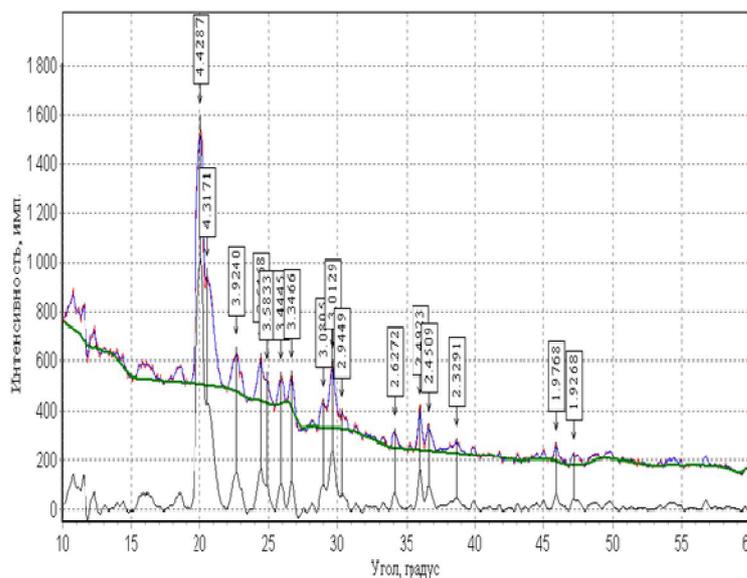


Рисунок 4 - Рентгенограмма АКФК_{ДЕГИДР}

Средний размер частиц SiO₂ в растворе АКФК_{ДЕГИДР} (10 до 100 мкм) и отрицательный дзета-потенциал (- 2,5 мВ) дают основания полагать, что частицы SiO₂ могут проявлять свойства замутнителя в коагуляционной системе.

В заключение предложена схема получения твердого АКФК_{ДЕГИДР} (рисунок 5).

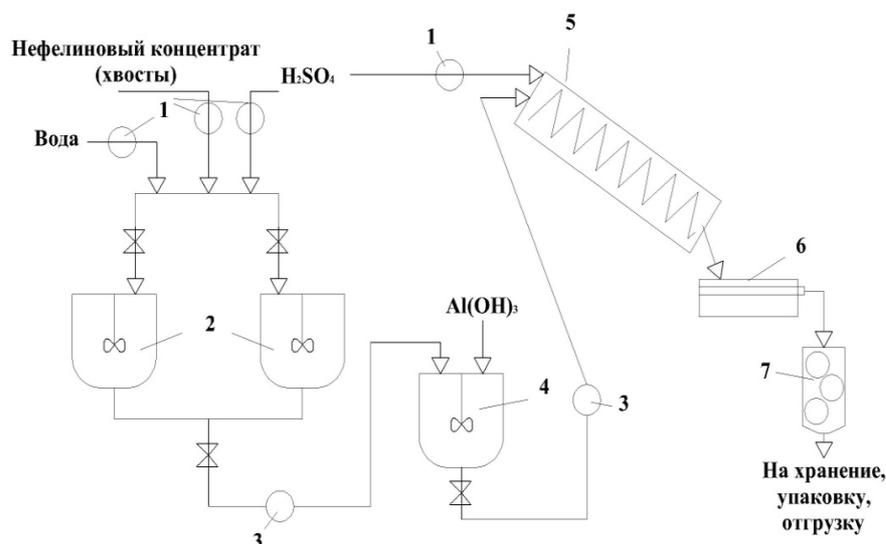


Рисунок 5 - Схема производства АКФКДЕГИДР.

1 – дозатор; 2 – реактор с пропеллерной мешалкой; 3 – насос; 4 - смеситель; 5 – шнековый реактор; 6 – лента-кристаллизатор; 7 – измельчитель сухого продукта.

В процессе исследования были проведены сравнительные испытания коагуляционной эффективности твердых и жидкой форм АКФК, сульфата алюминия и алюмокалиевых/натриевых квасцов в отношении взвешенных веществ, нефтепродуктов и цветности (рис. 6 и таблица 6). Исходная модельная вода имела следующие параметры: температура воды 22 °С, мутность 10,0 мг/л, цветность 65 град, рН 7,41, содержание нефтепродуктов 15,8 мг/л.

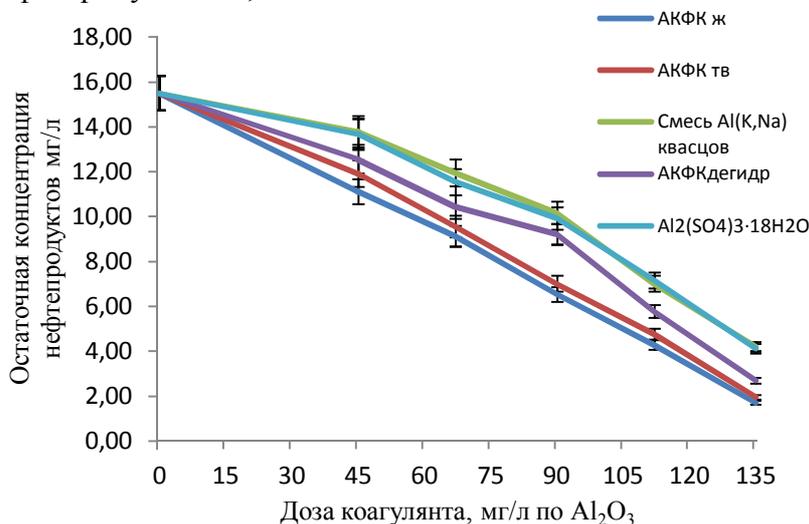


Рисунок 6 - Остаточные концентрации нефтепродуктов

Таблица 6
Остаточные концентрации загрязняющих веществ в модельной воде.

Тип коагулянта	Мутность мг/л		Цветность, град		рН
	Доза коагулянта по Al ₂ O ₃ , мг/л				
	20	25	20	25	
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	0,18±0,02	0,14±0,01	19±2	12±1	7,07
АКФК _{ТВ}	0,22±0,02	0,17±0,02	20±2	12±1	7,12
АКФК _Ж	0,20±0,02	0,11±0,01	18±2	10±1	6,94
АКФК _{ДЕГИДР}	0,17±0,02	0,12±0,01	16±2	11±1	7,15
Смесь квасцов	0,26±0,03	0,19±0,02	22±2	15±2	7,21

Как видно из представленных на рисунке 6 и в таблице 6 данных, эффективность коагуляционной очистки изменяется в ряду АКФК_Ж > АКФК_{ДЕГИДР} > АКФК_{ТВ} ≥ Al₂(SO₄)₃·18H₂O > смесь К,Na-квасцов.

Высокую эффективность раствора АКФК можно объяснить наличием в нем флокулянта (активной кремниевой кислоты). Достаточно высокую степень очистки модельной сточной воды от нефтепродуктов АКФК_{ТВ} можно обосновать наличием зародышей коагуляции за счет замутнителя (SiO₂) или же частиц SiO₂, обладающих, по данным экспериментальных исследований, сорбционными свойствами.

Оценку эффективности реагентов в процессах водоподготовки проводили также на реальной воде реки Яуза (таблица 7) и воде Химкинского водохранилища (таблица 8), являющимися источниками питьевого водоснабжения г. Москвы.

По имеющимся данным о технологии водоподготовки, применяемой на ОАО "Мосводоканал", первичными критериями оценки эффективности очистки воды являются показатели мутности и цветности.

Таблица 7.

Остаточные концентрации загрязняющих веществ (р.Яуза)

Тип коагулянта	Мутность мг/л		Цветность, град		рН
	Доза коагулянта по Al ₂ O ₃ , мг/л				
	15	20	15	20	
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	0,19±0,05	0,18±0,05	21±1	18±1	6,82
АКФК _{ТВ}	0,24±0,05	0,18±0,05	17±1	12±1	6,80
АКФК _Ж	0,18±0,05	0,13±0,05	18±1	10±1	6,59
АКФК _{ДЕГИДР}	0,20±0,05	0,13±0,05	19±1	11±1	6,84
Смесь квасцов	0,27±0,05	0,21±0,05	20±1	19±1	6,90

Температура воды 4 °С, мутность 7,25 мг/л, цветность 56 град, рН 7,11.

Из данных, приведенных в таблицах 7 и 8, следует, что эффективность очистки по взвешенным веществам (мутность) составила в среднем 97%, а по цветности 75-80 % для АКФК_Ж, АКФК_{ДЕГИДР}, 70 % для сульфата алюминия и АКФК_{ТВ}, 65% для квасцов. Показатель рН существенно не изменился. Все показатели очищенной воды (в том числе остаточное содержание Al) удовлетворяли нормам СанПин 2.1.4.1074-01 - Питьевая вода.

Таблица 8.

Остаточные концентрации загрязняющих веществ (Химкинское водохранилище)

Тип коагулянта	Мутность мг/л		Цветность, град		рН
	Доза коагулянта по Al ₂ O ₃ , мг/л				
	15	20	15	20	
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	0,35±0,05	0,27±0,05	19±1	14±1	6,01
АКФК _{ТВ}	0,50±0,05	0,34±0,05	18±1	14±1	6,12
АКФК _Ж	0,16±0,05	0,14±0,05	16±1	11±1	6,01
АКФК _{ДЕГИДР}	0,29±0,05	0,26±0,05	14±1	12±1	6,06
Смесь квасцов	0,40±0,05	0,35±0,05	18±1	18±1	6,09

Температура воды 18 °С, мутность 9,04 мг/л, цветность 46 град, рН 6,38.

Эффективность использования полученных форм АКФК в процессах очистки сточных вод промышленного происхождения проводили на объединенном и ливневом стоках промышленного предприятия г. Электросталь (химическое предприятие), сбрасываемым на городские очистные сооружения и в р. Марьинка соответственно. Согласно данным мониторинга, проводимого водоканалом г. Электросталь, приоритетными загрязняющими веществами, поступающими в городской коллектор, являются соединения железа, взвешенные вещества и нефтепродукты.

В таблице 9 приведены исходные параметры очищаемой воды по приоритетным показателям, требования, предъявляемые к стоку со стороны городских очистных сооружений (ПДК_{СБРОС}) и результаты коагуляционной очистки ливневого стока предприятия (таблица 10).

Таблица 9

Характеристика сбрасываемых сточных вод предприятия

Загрязняющее вещество	Хозяйственно-бытовая канализация		Ливневая канализация	
	Концентрация исх., мг/л	ПДК _{СБРОС} мг/л	Концентрация исх., мг/л	ПДК _{СБРОС} мг/л
Железо	10,17	1,19	1,12	0,3
Нефтепродукты (НП)	9,11	0,38	0,45	0,05
Взвешенные вещества	1323	600	317	17,75
pH	7,45	6,0-9,0	6,88	6,0-9,0

Таблица 10

Остаточные концентрации загрязняющих веществ, мг/л

Коагулянт	НП		Железо		Взвешенные вещества		pH
	Доза коагулянта по Al ₂ O ₃ , мг/л						
	25	30	25	30	25	30	
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	0,42±0,05	0,40±0,05	0,45±0,03	0,33±0,03	68±3	26±1	6,56
АКФК _{ТВ}	0,37±0,05	0,35±0,05	0,48±0,03	0,33±0,03	71±3	28±1	6,78
АКФК _Ж	0,37±0,05	0,34±0,05	0,44±0,03	0,30±0,03	59±3	22±1	6,54
АКФК _{ДЕГИДР}	0,42±0,05	0,42±0,05	0,47±0,03	0,35±0,03	66±3	24±1	6,72
Смесь квасцов	0,44±0,05	0,44±0,05	0,51±0,03	0,36±0,03	76±3	31±1	6,70

Из приведенных в таблице 10 данных видно, что наиболее эффективным по всем исследуемым веществам оказался АКФК_Ж, в то же время АКФК_{ТВ} и АКФК_{ДЕГИДР} по уровню эффективности были сопоставимы с сульфатом алюминия. Остаточный алюминий не превышал 0,03 мг/л по всем исследуемым образцам (ПДК_{р-х} – 0,04 мг/л)

В таблице 11 приведена эффективность очистки объединенного хозяйственно-бытового стока по нефтепродуктам и соединениям железа.

Таблица 11.

Эффективность очистки промышленного стока

Коагулянт	Эффективность очистки, %							
	Доза по Al_2O_3 , мг/л							
	Железо общее				Нефтепродукты			
	45	90	135	180	45	90	135	180
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	83±3	98±2	98±2	98±2	52±3	86±2	86±2	86±2
АКФК _{ТВ}	81±3	98±2	98±2	98±2	51±3	89±2	92±2	92±2
АКФК _Ж	83±3	97±2	98±2	98±2	50±3	89±2	93±2	92±2
АКФК _{ДЕГИДР}	83±3	97±2	98±2	98±2	50±3	86±2	86±2	86±2
Смесь квасцов	83±3	97±2	97±2	98±2	53±3	84±2	84±2	84±2

Как видно из данных таблицы 11, эффективность очистки сточных вод от ионов железа в среднем составила 98 % для всех исследуемых коагулянтов, обеспечив остаточное содержание соединений железа 0,2-0,3 мг/л. Остаточные концентрации взвешенных веществ находились на уровне 10 – 12 мг/л.

Установлено, что в отношении нефтепродуктов наиболее эффективно применение АКФК_{ТВ} и раствора АКФК, обеспечивающих остаточные концентрации нефтепродуктов ~ 0,6 мг/л. Для остальных реагентов этот показатель составил 1,2 – 1,4 мг/л. Несмотря на то, что достичь нормативов, установленных городскими очистными сооружениями не удалось, произошло существенное снижение содержания нефтепродуктов в стоке и, соответственно, снижение размера платежей за их превышение.

Для определения влияния коллоидного кремнезема на процесс коагуляционной очистки был исследован процесс хлопьеобразования при использовании различных реагентов. В модельную воду вводили различные коагулянты и измеряли изменения оптической плотности системы (признак коагуляции), а также размер образующихся агрегатов (хлопьев). Данные исследования приведены в таблице 12

Таблица 12

Оценка эффективности протекания коагуляции

Коагулянт	Оптическая плотность	Размер хлопьев, мКм	Средняя эффективность очистки, %
Исходная вода	0,45	100-350	
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	0,99	750-1250	88±1
АКФК _{ТВ}	1,12	1500-2000	92±1
АКФК ж	1,05	1500-2500	95±1
АКФК _{ДЕГИДР}	1,08	1250-2000	91±1
Смесь $Al(K,Na)$ квасцов	0,88	500-100	85±1

Отмечено, что размер хлопьев при использовании АКФК_{ТВ} и АКФК_{ДЕГИДР} значительно выше, чем при использовании сульфата алюминия или смеси квасцов, что обусловлено присутствием коллоидного кремнезема в процессе коагуляции

Третий раздел диссертации посвящен комплексной оценке качества коагулянтов квалитетическим методом. Для сравнения были рассмотрены 6 характеристик (показателей качества – ПК) для 7 образцов коагулянтов, приведенных в таблице 13. В качестве тестируемой системы была выбрана модельная сточная вода с заданным содержанием взвешенных веществ. Оценка эффективности проводилась методом пробной коагуляции до достижения максимальной эффективности очистки и минимальных остаточных концентраций ионов Al.

Определение приоритетных показателей качества проводили методом попарного сопоставления 4 экспертами. Эксперт выбирал параметр, по его мнению, наиболее важный в процессе коагуляционной очистки.

В дальнейшем ответы экспертов суммировались и по формуле 1 рассчитывалась частота предпочтения экспертом отдельного ПК (F_{qj}).

— , где k_{ij} – число предпочтений j-го параметра качества каждым экспертом, d – число суждений эксперта.

Таблица 13.

Показатели качества исследуемых коагулянтов

Коагулянт	Показатель качества					
	1	2	3	4	5	6
	Содержание Al_2O_3 , %	Цена, руб/кг	Доза мг/л по Al_2O_3	pH воды после очистки	Остаточное содержание Al, мг/л	Эффективность очистки, %
АКФК _{ТВ}	10	7,5	20	6,54	0,025	87,8
АКФК _{ДЕГИДР}	15,5	10,0	20	6,45	0,031	86,9
АКФК _Ж	2	5,5	20	6,43	0,025	89,9
АКВА-АУРАТ ¹⁰	10	19,5	25	6,59	0,040	82,5
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	16	10,0	25	6,81	0,040	82,3
ТК*	22	60,0	20	6,56	0,032	85,0
РАС*	10	32,5	25	6,29	0,040	83,9
Смесь квасцов	10	10,0	30	6,5	0,040	76,3

*ТК – титановый коагулянт производства ЗАО «Ситтек», РАС – полиоксихлорид алюминия

По формуле 2 рассчитывался взвешенный коэффициент каждого ПК (таблица.14).

— где n – число экспертов.

Данный коэффициент отражает значимость каждого отдельного показателя качества и его вклад в величину конечной оценки качества коагулянта.

Таблица 14.

Коэффициент весомости отдельных показателей качества.

Коэффициент предпочтения	Показатель качества					
	1	2	3	4	5	6
α_j	0,08	0,05	0,15	0,12	0,27	0,33

Для получения приведенных ПК к единой безразмерной величине каждый ПК умножался на весовой коэффициент. Безразмерные значения ПК приведены в таблице 15.

Комплексная оценка качества коагулянта с учетом значимости показателей проводилась по формулам 3 - 5:

Таблица 15

Приведенные показатели качества

ПК (j)	№ п/п	Показатель качества					
		1	2	3	4	5	6
АКФК _{ТВ}	1	0,008	0,037	0,150	0,109	0,267	0,293
АКФК _{ДЕГИДР}	2	0,013	0,028	0,150	0,107	0,215	0,290
АКФК _Ж	3	0,002	0,050	0,150	0,107	0,267	0,300
АКВА-АУРАТ	4	0,008	0,014	0,120	0,110	0,167	0,275
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	5	0,013	0,028	0,120	0,113	0,167	0,274
ТК	6	0,018	0,005	0,150	0,109	0,208	0,283
РАС	7	0,008	0,008	0,120	0,105	0,167	0,280
Смесь квасцов	8	0,008	0,028	0,100	0,108	0,167	0,254

Среднеарифметическая оценка качества

Модернизированная, квадратическая оценка качества:

$$\text{--- (3)}$$

$$\text{--- (5)}$$

Среднеквадратическая оценка качества:

Где, K_n^* - комплексная оценка показателя качества, q_{js} - приведенный показатель качества, m - число исследуемых ПК.

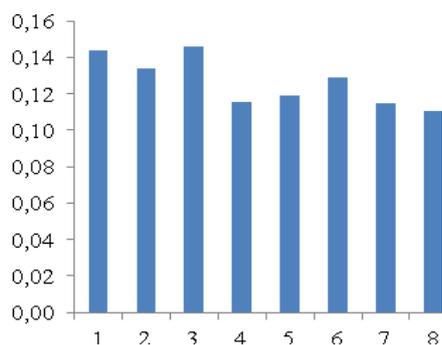


Рисунок 7. Среднеарифметическая оценка качества K_1

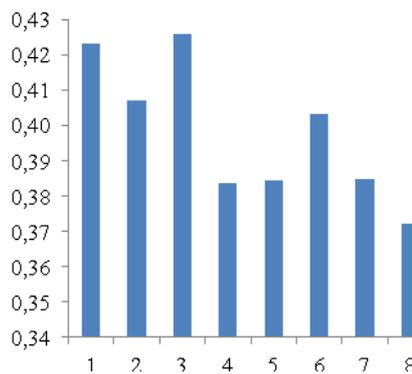


Рисунок 8. Среднеквадратичная оценка качества K_2 .

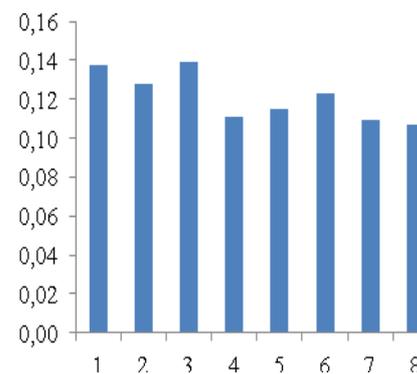


Рисунок 9. Модернизированная квадратичная оценка качества K_3

Результаты комплексной оценки качества коагулянтов, полученные по вышеприведенным формулам, представлены на диаграммах 7 – 9.

Как видно из диаграмм 7 – 9, наибольшие оценки качества получили АКФК_{ТВ} и раствор АКФК при том, что наибольший вклад в комплексную оценку дали такие показатели качества как эффективность и остаточное содержание Al. Необходимо учитывать, что анализ не затрагивает других ПК коагулянтов (доступность, условия хранения и др.).

В главе 4 приведен эколого-экономический анализ производства и применения отвержденных форм АКФК в процессах водоочистки и водоподготовки, включающий расчет реагентных и производственных затрат, предотвращенных платежей и ущербов при использовании новых коагулянтов в очистке стоков машиностроительного предприятия г. Электросталь.

Учитывая различные направления переработки нефелинового концентрата (хвостов) сернокислотными методами, предложена следующая комплексная схема их переработки (рисунок 10) с учетом полученных в ходе диссертационной работы данных

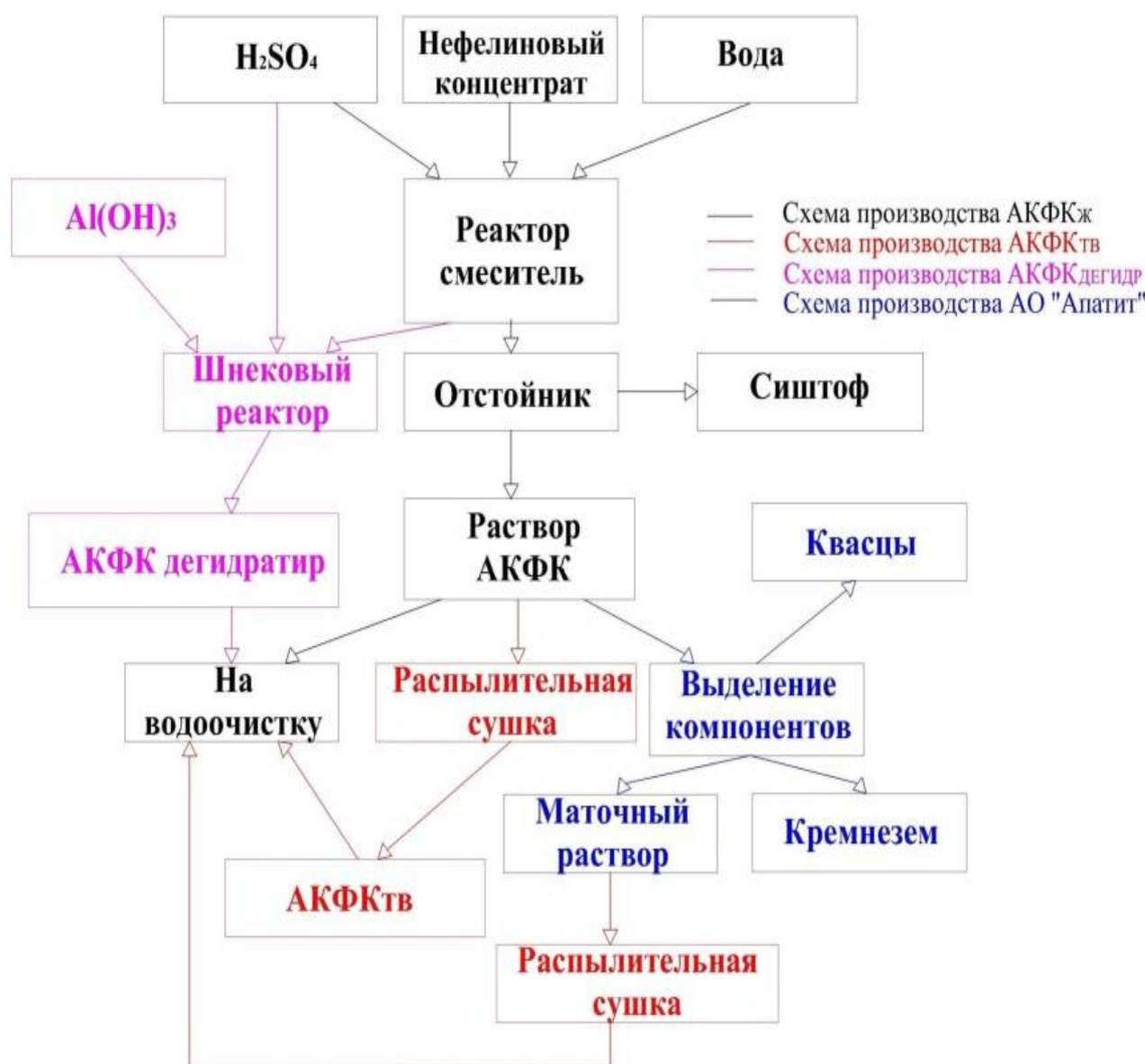


Рисунок 10 – Комплексная схема переработки нефелинового концентрата

ВЫВОДЫ:

1. Изучены процессы кристаллизации коагулянтов из растворов, полученных вскрытием нефелинсодержащих отходов серной кислотой низкой концентрации (до 10 %), методами распылительной сушки и химической дегидратации.
2. С использованием пилотной установки смоделирован процесс распылительной сушки раствора и определены оптимальные параметры процесса: расход сушильного агента 24 м³/ч, температура 170 °С, скорость подачи раствора 0,15 г/с. Установлено, что основными действующими компонентами коагулянта являются алюмокалиевые и алюмонатриевые квасцы с содержанием активного компонента (по Al₂O₃) ~ 10 %.
3. Разработан процесс химической дегидратации, заключающийся во внесении в раствор АКФК гидроксида алюминия и концентрированной серной кислоты (в количестве 1-3 % выше стехиометрического). Получен твердый реагент с высоким содержанием активного компонента (Al₂(SO₄)₃·18H₂O) ~ 16 % по Al₂O₃.
4. Доказано, что ускоренная полимеризация кремниевой кислоты в процессах сушки и химической дегидратации приводит к включению в состав новых реагентов кремнезема, обладающего свойствами адсорбента и зародышеобразователя (замутнителя), увеличивая эффективность водоочистки от нефтепродуктов и гумусовых соединений.
5. Проведена сравнительная оценка эффективности полученных форм алюмокремниевых коагулянтов по отношению к промышленным алюминийсодержащим коагулянтам в процессах очистки сточных вод промышленного предприятия г. Электросталь и питьевого водозабора.
6. Предложена усовершенствованная методика квалитетической оценки качества коагулянтов в процессах очистки сточных вод предприятия;
7. Проведен эколого-экономический анализ производства и использования новых коагулянтов. Снижение платежей за сверхлимитный сброс предприятия превышает 450 тыс. руб/год, предотвращенный ущерб от сброса ливневого стока в р. Марьинка около 600 тыс.руб/год.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Гордиенко М.Г., Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н., Войновский А.А. Оптимизация процесса получения отвержденных форм алюмокремниевого флокулянта-коагулянта для применения в очистке сточных вод //Безопасность в техносфере. 2012. № 4.С. 21–25.
2. Гордиенко М. Г., Кузин Е. Н., Войновский А. А., Надеева Э. Н. Математические методы анализа в процессе оптимизации сушки алюмо-кремниевого флокулянта-коагулянта // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2012. № 64. С. 175-180.
3. Кручинина, Е.Н. Кузин, Получение отвержденных форм алюмокремниевого флокулянта-коагулянта и их применение в процессах водоочистки и водоподготовки// Вестник Казанского технического университета. 2015, т.18, в.6, С.78-82.
4. Заявка на патент Способ получения алюмокремниевого флокулянта-коагулянта, рег № 2015111988, от 02.02.2015 г.
5. Оптимизация параметров сушки алюмокремниевого флокулянта-коагулянта методом утопической точки / Гордиенко М. Г., Кузин Е. Н., Войновский А. А., Надеева Э. Н. // Труды XXV международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях ММТТ–25». - Саратов, 2012. – Т. 9. – С. 27-29.
6. Кузин Е. Н. Коагуляционные свойства твердого алюмокремниевого флокулянта коагулянта.// Тезисы докладов XXIV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2012». - Москва, РХТУ им.Д.И. Менделеева, 2012.- Т. XXIV, № 11 (140). - С. 24-27.
7. Кузин Е.Н. Очистка сточных вод автотранспортного предприятия отвержденной формой алюмокремниевого флокулянта-коагулянта. // Тезисы докладов 47-й молодежной научно-технической конференции ЭПИ НИТУ МИСиС «Молодежь XXI века – будущее Российской науки».- Электросталь, 2013. – С.44-45.
8. Кузин Е.Н. Использование отвержденной формы алюмокремниевого флокулянта-коагулянта в процессах водоподготовки //Тезисы докладов 48-й молодежной научно-технической конференции ЭПИ МАМИ «Молодежь XXI века – будущее Российской науки». - Электросталь, 2014. – С.56-57.
9. Кузин Е.Н. Переработка нефелинового концентрата с получением отвержденного алюмокремниевого флокулянта-коагулянта. // Тезисы докладов 49-й молодежной научно-технической конференции ЭПИ МАМИ «Молодежь XXI века – будущее Российской науки». – Электросталь, 2015. – С. 42-43.