

УДК 667.622.11

Л. С. Ещенко, доктор технических наук, профессор (БГТУ);

Л. Ю. Малицкая, научный сотрудник (БГТУ);

Г. М. Жук, младший научный сотрудник (БГТУ);

С. Ю. Пешков, студент (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ

Исследованы химический, фазовый состав, дисперсность шламов, образующихся при реагентной очистке сточных вод с использованием известкового молока, кальцинированной соды. В зависимости от метода и условий получения шламов изучены свойства суспензий на их основе; вязкость, текучесть, скорость отстаивания, конечный объем отстоя осадка. Показано, что модифицирующие добавки позволяют регулировать реологические свойства шламовых суспензий. Проанализированы особенности подготовки шламов для их переработки на технические материалы.

Chemical and phase composition and dispersity of slurries generated during reagent treatment of waste water by using lime and caustic soda are investigated. The properties of suspension on the bases of the slurries, in particular, viscosity, flowability, sedimentation velocity, final volume of sediment are examined depending on the method and producing conditions of the sludge. It is shown that builders make it possible to adjust rheological properties of the sludge suspensions. Features of the slurries preparation for processing in the technical materials are analyzed.

Введение. Одной из острых экологических проблем, требующих решения, является утилизация нарастающих количеств в Республике Беларусь отработанных гальванических растворов и шламов с получением технических материалов для различных отраслей промышленности. Анализ исследований, опубликованных в литературе относительно утилизации осадков, образующихся при очистке сточных вод гальванических производств, показывает, что в настоящее время существует несколько основных направлений использования гальваношламов как вторичного сырья для получения технических материалов [1–3]. Одним из направлений является использование шламов при производстве строительных материалов, в частности керамзита, черепицы, керамических изделий, кирпича [4], однако ряд специалистов отдают предпочтение технологиям, включающим термическую обработку шламов, при которой происходит образование термически и химически устойчивых соединений, что обеспечивает экологическую безопасность при их дальнейшем использовании. В ряде работ [5–8] отмечена целесообразность термической переработки гальваношламов на пигментные материалы, в которых миграционная способность и токсическая активность тяжелых металлов уменьшается до допустимых значений за счет высокотемпературного синтеза образующихся нерастворимых шпинелей, силикатов и других соединений. В случае переработки шлама на пигментные материалы «мокрым способом» одной из стадий является приготовление суспензии с требуемыми химико-технологическими показателями.

В основном суспензия гальванических шламов представляет собой сложную коллоидно-

химическую систему, свойства которой определяются химическим составом, дисперсностью твердой фазы, содержанием водорастворимых веществ и соотношением твердой и жидкой фаз. Исследование системы «шлам – вода» и реологических свойств образующихся при этом суспензий позволяет определить условия, при которых возможно перевести шлам в состояние текучести для дальнейшей его переработки. Основными параметрами, позволяющими регулировать свойства шламовых суспензий, являются соотношение твердой и жидкой фаз или влагосодержание и их вязкость.

Цель данной работы – изучение реологических свойств и седиментационной устойчивости суспензии гальваношламов, образующихся при реагентной очистке сточных вод гальванических производств.

Методика эксперимента. Объектами исследования явились гальваношламы, образующиеся при очистке сточных вод известковым молоком на СТПЦ-1 ОАО «Белорусский металлургический завод» (БМЗ), г. Жлобин (шлам № 1) и кальцинированной содой на заводе автоматических линий (БЗАЛ), г. Барановичи (шлам № 2). Исследуемые гальванические шламы представляют собой пастообразную массу, характеризующуюся сложностью и нестабильностью состава, от темно-серого до темно-коричневого цвета, с плотностью 1,16–1,24 г/см³ и влажностью от 60 до 85 мас. %, значение pH суспензии равно 3,2–7,9.

Отбор проб гальваношламов проводили с периодичностью 1–2 мес., затем их усредняли и подвергали исследованию. Гранулометрический анализ шламов осуществляли на лазерном микроанализаторе распределения частиц по размерам Analysette 22 фирмы FRITSH.

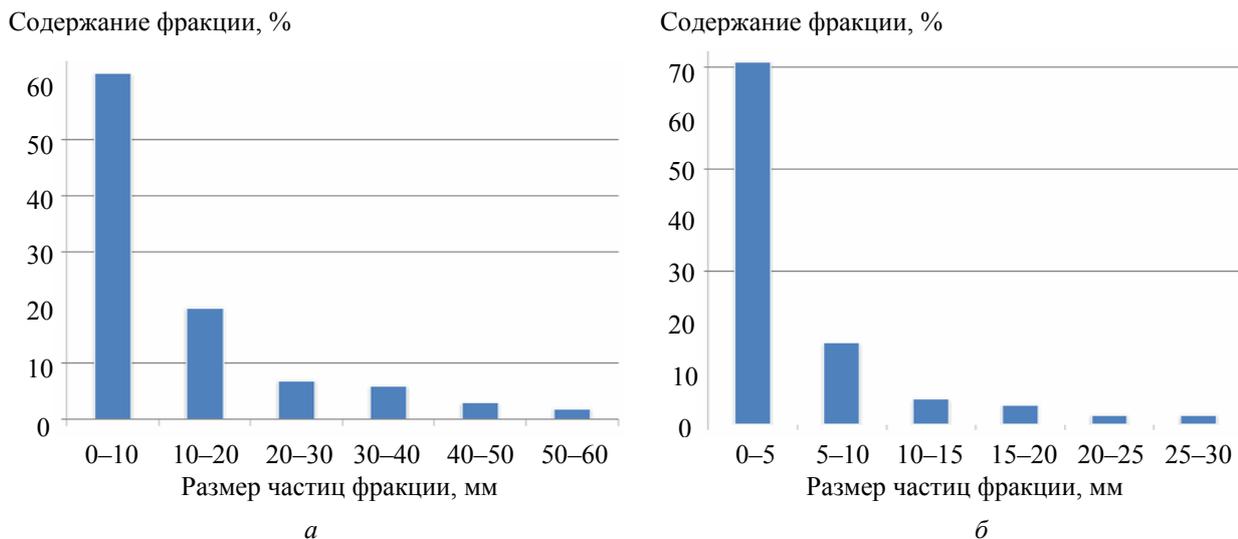


Рис. 1. Диаграммы распределения размера частиц шламов по фракциям:
 а – шлам № 1; б – шлам № 2

Скорость отстаивания и объем конечного отстоя осадков определяли путем измерения во времени толщины слоя, занимаемого отстоем твердой фазы из одинаковых объемов суспензий [9]. Под конечным объемом отстоя осадка условно понимают объем в процентах от объема суспензии с известной концентрацией, который он займет после 16 ч отстоя. Определение вязкости шламовых суспензий проводили с использованием вискозиметра Энглера объемом 100 мл. Навеску шлама массой 10 г в пересчете на абсолютно сухое вещество помещали в стакан, туда же добавляли воду, доводя объем до 100 мл, и перемешивали до образования однородной суспензии. Приготовленную суспензию наливали в сосуд Энглера до метки и определяли продолжительность истечения суспензии из отверстия вискозиметра при помощи секундомера. Значение вязкости выражали в градусах Энглера ($^{\circ}$ E), которые рассчитывали делением продолжительности истечения суспензии на продолжительность истечения такого же объема воды. Исходные шламы модифицировали добавлением к пастообразному материалу модификатора, в качестве которого использовали разбавленную 5%-ную серную кислоту из расчета 2% H_2SO_4 к абсолютно сухому шламу или жидкое стекло с модулем 2,9.

Экспериментальная часть. Железокальциевый шлам № 1 (ОАО «БМЗ» СтПЦ-1), согласно рентгенофазовому анализу, содержит кальций в виде сульфатов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, а также карбоната $CaCO_3$. С учетом того, что в шламе содержится значительное количество фосфора, можно предположить, что железо в шламе присутствует в виде гидрофосфатов состава $xFe_2O_3 : yP_2O_5 : zH_2O$.

Шлам № 2, образующийся на БЗАЛ, имеет рентгенограмму, характерную для рентгеноаморфных соединений. Содержание соединений железа в пересчете на Fe_2O_3 в шламе № 1 составляет 20–40 мас. %, которые находятся в рентгеноаморфном состоянии, соединений кальция в виде CaO – 20–37 мас. % и других металлов, в частности цинка, меди, – 0,5–7,0 мас. %, никеля, марганца – 0,3–0,8 мас. %. Шлам № 2 содержит, мас. %: соединения железа – до 58; цинка – 20; хрома – 3; меди – 5 в пересчете на их оксиды.

Микроскопические исследования показали, что данные железосодержащие шламы характеризуются полидисперсным составом, включающим частицы и их агломераты различной формы с размерами от долей до десятков микрометров. На основании результатов микроскопического анализа построены диаграммы распределения частиц по размерам для исследуемых шламов (рис. 1). Присутствие частиц разного размера является следствием многокомпонентности шламов. Согласно полученным результатам, в шламе № 1 преобладают частицы, размер которых 0–10 мкм, а в шламе № 2 – 0–5 мкм. Характерно, что шлам № 1 содержит несколько больший средний размер частиц, чем шлам № 2, что связано с содержанием кристаллических соединений – сульфата и карбоната кальция. Результаты изучения скорости отстаивания твердой фазы и ее объемов в зависимости от продолжительности представлены на рис. 2.

Во всех случаях концентрация твердой фазы в исследуемых суспензиях составляла 5 мас. %. Объем железокальциевого шлама № 1, образовавшегося при нейтрализации сточных вод известковым молоком, быстро уменьшается по

мере отстаивания; в течение часа происходит его уплотнение и дальнейшее выдерживание суспензии не влияет на объем как твердой, так и жидкой фазы. Объем конечного отстоя осадка составляет 29%. Высокая скорость отстаивания данного шлама объясняется его фазовым составом и дисперсностью. Как было отмечено, данный шлам состоит, в основном, из рентгеноаморфных соединений железа и соединений кальция в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 с размером кристаллов 4,7–7,1 мкм, которые быстро оседают и уплотняются. Характерно, что более мелкие частички рентгеноаморфных соединений железа и других металлов в этом случае также быстро отстаиваются, что может быть обусловлено влиянием солевой среды, в частности за счет растворимости $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оказывающей коагулирующее действие. Отстаивание твердой фазы шлама № 2 практически не происходит, поскольку, исходя из анализа экспериментальных данных, следует, что он содержит частицы с размером, приближающимся к размерам золь, и, значит, седиментация под действием гравитационных сил протекает крайне медленно.

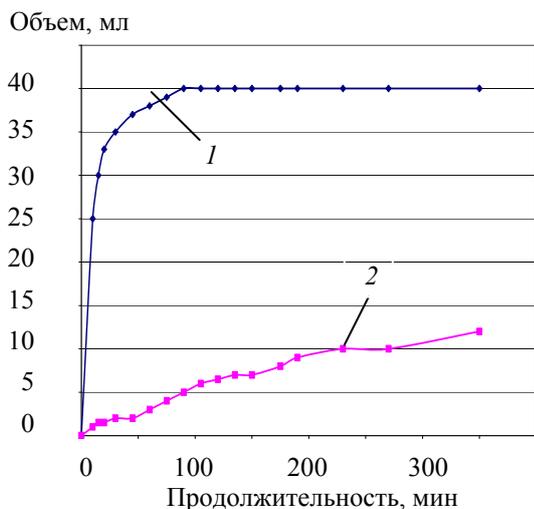


Рис. 2. Зависимость объема осветленной жидкой фазы в суспензиях шламов от продолжительности отстаивания: 1 – шлам № 1; 2 – шлам № 2

Модифицирование шламов серной кислотой с последующим приготовлением на их основе суспензий приводит к некоторым изменениям технологических характеристик осадков, что видно из результатов, представленных на рис. 3. Характерным свойством данных суспензий является более низкая способность к оседанию частиц дисперсной фазы (особенно в течение первых часов), что, по всей вероятности, связано с пептизирующим действием серной

кислоты, в результате чего происходит структурирование и образование устойчивой свободнодисперсной системы.

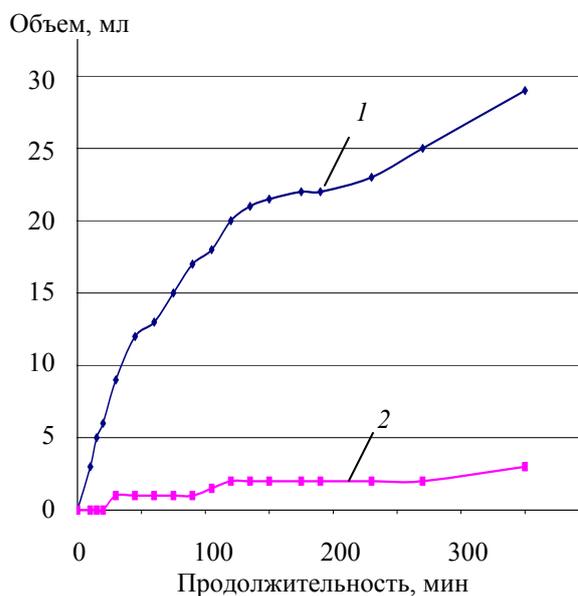


Рис. 3. Зависимость объема осветленной жидкой фазы в суспензиях шламов, модифицированных H_2SO_4 , от продолжительности отстаивания: 1 – шлам № 1; 2 – шлам № 2

Исследуемые шламы при одинаковом влагосодержании имеют различную вязкость, что указывает на различие минералогического гранулометрического состава.

Наибольшая способность к текучести при влагосодержании 80 мас. % отмечается у гальванического шлама № 1, в то время как шлам № 2 не обладает текучестью.

Для повышения текучести шламов в качестве разжижающей добавки использовали силикатное жидкое стекло с модулем 2,9.

Способность шламов к текучести при введении разжижающего реагента оценивали по кривым, представленным на рис. 4.

Согласно полученным данным, при расходе жидкого стекла 0,9–1,0% текучесть суспензий на основе шлама № 1 и 2 составляет 1,3 и 2,9°Э соответственно.

Значительное отличие в текучести суспензий, содержащих жидкое стекло, может свидетельствовать о том, что частички твердой фазы шламов имеют различную поверхностную активность к ионному обмену и мицеллообразованию. Как известно, свободнодисперсные системы, к которым можно отнести гальваношламы, способны сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды и устойчивость к распределению фаз и, следовательно, агрегативную стабильность.

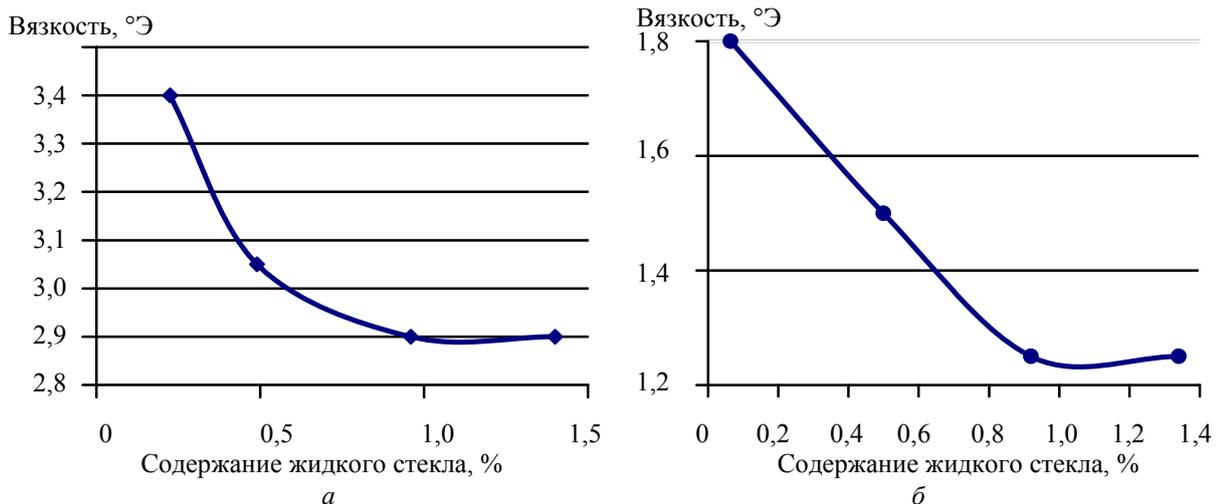


Рис. 4. Зависимость вязкости суспензий шламов от содержания жидкого стекла:
а – шлам № 2; *б* – шлам № 1

Заключение. Установлено, что шламы, образующиеся при очистке сточных вод гальванических производств реагентным методом, отличающимся природой применяемого реагента-осадителя, имеют различные реологические свойства, дисперсность и, следовательно, седиментационную устойчивость. Показано, что гальванические шламы, образующиеся при очистке сточных вод с помощью известкового молока, содержат кристаллическую фазу в виде соединений кальция, с размером частиц до 10 мкм, которые быстро оседают и уплотняются. Шламы, образующиеся при очистке сточных вод с помощью кальцинированной или каустической соды, представляют собой свободнодисперсные, седиментационноустойчивые системы, в которых размер частичек твердой фазы находится на уровне наночастиц.

Литература

1. Технология и использование продуктов на основе гальваношламов / В. М. Макаров [и др.] // Химическая промышленность. – 1999. – № 6. – С. 20–24.
2. Комплексная оценка технологий утилизации осадков сточных вод гальванических производств / С. С. Тимофеева [и др.] // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 1. – С. 68–71.
3. Обзор современных способов утилизации гальваношламов. Сборник научных статей. Инфолайн [Электронный ресурс]. – 2011. – Т. 13. – Режим доступа: www/basf/ru/. – Дата доступа: 20.03.2011.
4. Зубарева, Г. И. Утилизация шламов гальванических производств / Г. И. Зубарева // Химическая промышленность. – 1999. – № 5. – С. 22–26.
5. Способ получения коричневого пигмента: пат. 3949 Респ. Беларусь, МКИ С 09 С 1/24 / Л. С. Ещенко, В. Д. Кордииков; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № 19980583; заявл. 18.06.98; опубл. 30.06.01.
6. Пигмент и способ его получения: пат. 2118973 Россия, МПК 7 С 09 С 1/00, С 09 С 1/02, С 09 С 1/24 / В. Н. Тимошин, В. В. Селин, Ю. М. Милехин; заявитель Федеральный центр двойных технологий «Союз». – № 97103346/25; заявл. 06.03.97; опубл. 20.09.98.
7. Способ получения коричневого железосодержащего пигмента: пат. 2057154 Россия, С 09 С 1/24 / И. П. Добровольский, А. П. Кулинич, С. В. Попова, Б. Я. Кривинский; заявитель АОЗТ «Южуралсантехмонтаж». – № 94003340/26; заявл. 28.01.94; опубл. 27.03.96.
8. Способ получения пигмента: пат. 2389746 Россия, МПК 7 С 09 С 1/22 / А. Б. Байкин, И. А. Шубенин, Е. А. Индейкин; заявитель ООО «Ярославский пигмент». – № 2007125768/15; заявл. 09.07.07; опубл. 20.01.09.
9. Вассерман, И. М. Химическое осаждение из растворов / И. М. Вассерман. – Л.: Химия, 1980. – 280 с.

Поступила 11.03.2012