

ПУТИ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ И ПОДГОТОВКИ ШЛАМОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД К ПРОМЫШЛЕННОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ

The problem discussed in this paper is considered with the problem of conditioning and preparation of the waste waters purification slurries for its utilization. The new dates have been obtained about its main structural properties.

Одной из острых проблем, стоящих перед многими отраслями промышленности, является проблема утилизации и переработки шламов, образующихся в процессе очистки сточных вод. На многих предприятиях шламонакопители переполнены. В то же время, анализ литературы по данной проблеме показал, что основное внимание исследователей уделено разработке методов переработки данных шламов, тогда как вопросы их транспортировки, кондиционирования и подготовки практически не затрагиваются, хотя являются чрезвычайно важными. Это обусловлено тем, что шламы представляют собой, как правило, водные суспензии с широким интервалом варьирования соотношения Т : Ж, обладают неудовлетворительными физико-химическими свойствами, высокой вязкостью и низкой текучестью, склонны к зависанию и залипанию. Поэтому использование традиционного оборудования и методов транспортировки, дозирования и хранения для этих шламов невозможно без их предварительного кондиционирования и подготовки. В свою очередь, решение проблемы подготовки шламов к промышленному использованию невозможно без детального предварительного изучения их свойств.

В настоящей работе представлены результаты исследований структурно-механических и реологических свойств шламов в широком интервале соотношений Т : Ж (изменение влажности – от 1 до 85%) и предложены пути решения проблемы их кондиционирования и подготовки к промышленному использованию на примере шламов очистки сточных вод производств фосфорных удобрений. По оценкам специалистов, на предприятиях отрасли стран СНГ к настоящему времени скопилось около 2 млн. т этих шламов [1]. Образование данных крупнотоннажных отходов, помимо экологической проблемы, приводит к значительным экономическим потерям, поскольку со шламами ежегодно только для одного предприятия теряется до 4000 т фосфора (в пересчете на P_2O_5) и до 3000 т фтора.

При проведении исследований использовались образцы шламов очистки сточных вод Гомельского химического завода и Балаковского ПО «Минудобрения» (Россия). Данные предприятия используют один вид сырья – Кольский апатитовый концентрат – и однотипные технологические схемы его переработки.

Твердая фаза фторфосфатных шламов представлена труднорастворимыми солями кальция, образующимися при нейтрализации фосфорной, серной и гексафторкремниевой кислот, нерастворимыми гетерогенными примесями. Существенное влияние на свойства фторфосфатных шламов оказывает образующийся при нейтрализации гексафторкремниевой кислоты золь диоксида кремния, формирующий пространственную структуру шламов.

В соответствии с классификацией Ребиндера [2], фторфосфатные шламы могут представлять собой дисперсные системы как с коагуляционной, так и с конденсационно-кристаллизационной структурой. Действительно, шламы, отделяемые на стадии сгущения, а также на стадии фильтрации, представляют собой свободнодисперсную систему, частицы которой разделены прослойками жидкой дисперсной фазы. Причем наличие в пространственной сетке дисперсной системы значительного количества SiO_2 , образующегося при нейтрализации гексафторкремниевой кислоты, позволяет отнести данную систему к гелям. Как и для большинства гелей, для фторфосфатных шламов, имеющих коа-

гуляционную структуру, характерно явление синерезиса, проявляющееся в постепенном упрочении и сжатии структуры с одновременным высвобождением части жидкости из структурной сетки. Результатом синерезиса в этом случае является переход коагуляционной структуры в конденсационно-кристаллизационную. Это явление наблюдается, в частности, в процессе хранения фторфосфатных шламов в шламохранилищах.

Переход коагуляционной структуры шламов в конденсационно-кристаллизационную наблюдается также и в процессе подсушки шламов. В этом случае за счет удаления дисперсной среды (влаги) первоначально происходит уменьшение толщины межчастичных слоев с последующим образованием точечных, а затем и фазовых контактов [3]. Естественно, что структурно-механические свойства фторфосфатных шламов при этом существенно изменяются. В частности, прослойки среды в местах контактов дисперсных частиц с коагуляционной структурой играют роль смазочного материала, обеспечивая высокую их пластичность, способность к ползучести при незначительных деформационных напряжениях. С уменьшением толщины прослоек при переходе к конденсационно-кристаллизационной структуре возрастает прочность структуры и снижаются пластичные свойства.

Как указывают авторы [4], при изменении структуры дисперсной системы размеры отдельных участков на реологической кривой зависимости деформации от напряжения существенно изменяются. Так, для материалов, имеющих кристаллическую структуру, характерны большая гуковская область деформаций (характеризующая упругость) и практическое отсутствие области текучести. Поэтому им не свойственны ни ползучесть, ни тиксотропия. В коагуляционных же системах по мере снижения концентрации твердой дисперсной фазы область текучести, наоборот, возрастает. Таким образом, при переходе дисперсной системы от ньютоновских к структурированным жидкостям и далее к твердообразным пластичным и упругохрупким телам происходит непрерывное изменение реологических и структурно-механических свойств данной системы.

Все вышеизложенное в полной мере относится к фторфосфатным шламам. Это связано с тем, что на различных стадиях технологического процесса и в зависимости от метода их переработки шламы имеют различное агрегативное состояние: суспензия с различным соотношением $T : Ж$ на стадии сгущения и транспортировки; пастообразный материал после стадии фильтрации, порошкообразный после стадии сушки и т. д. В связи с этим применительно к шламам очистки сточных вод задача определения структурно-механических и реологических свойств весьма сложна и многообразна. Поэтому выбор конкретных структурно-механических свойств, подлежащих исследованию, обуславливался целью измерений, т. е. стадиями производства и характером технологических процессов и операций, в которых используются конкретные материалы.

Независимо от направленности работ по утилизации шламов обязательного решения требуют вопросы, связанные с извлечением их из шламонакопителей, выбором способов и средств транспортировки и дозирования, проектированием оборудования, оценкой влияния различных, в том числе и природных, факторов на их свойства.

Как отмечалось выше, по мере изменения содержания жидкой фазы структурно-механические свойства дисперсных систем непрерывно изменяются, причем особенно резкие изменения наблюдаются при переходе от коагуляционной к конденсационно-кристаллизационной структуре. Поэтому представляло интерес установление граничных условий перехода от коагуляционной структуры шламов к конденсационно-кристаллизационной. Данная задача, помимо научного, имеет важное прикладное значение.

Известно, что одной из основных проблем, препятствующих утилизации шламов, являются их плохие физико-механические свойства, что не позволяет использовать для их транспортировки, дозирования и промежуточного хранения традиционные виды оборудования и устройств. Поэтому основная цель предварительной подготовки шламов – улучшение этих свойств, а основной метод – естественновоздушная подсушка. Здесь и возникает вопрос, до какой влажности необходимо подсушивать шлам? До полного уда-

ления свободной влаги либо до какой-то величины влажности, при которой происходит соответствующее изменение агрегативного состояния шламов – от суспензий и пастообразного к порошкообразному. С этой целью были выполнены пенетрационные испытания. Этот вид испытаний широко используется для сравнительной оценки прочностных характеристик порошков при большом диапазоне изменения их прочности. Сущность методов пенетрации подробно описана в работе [5].

Результаты исследований представлены в табл. 1 и на рис. 1.

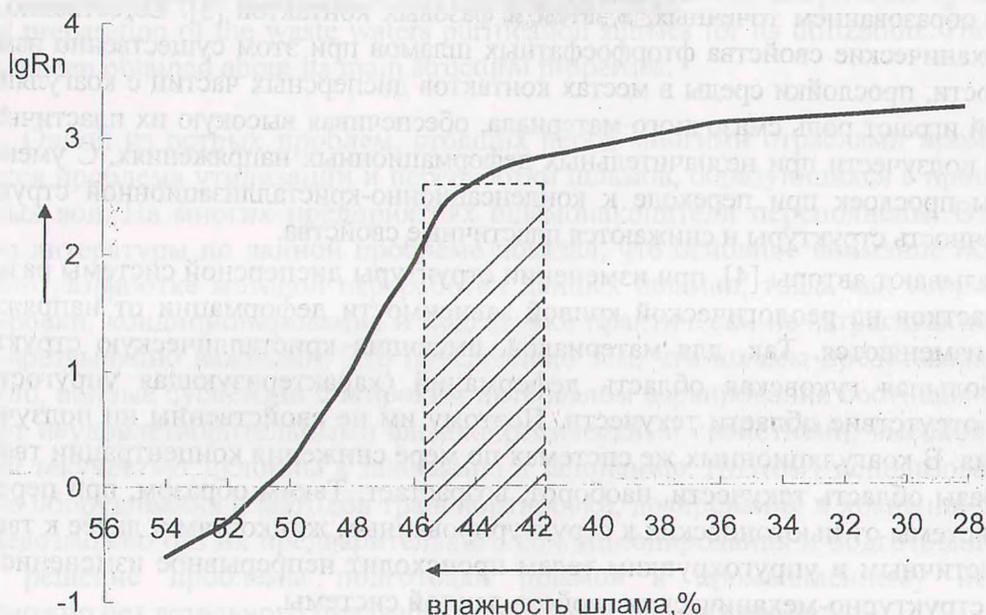


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления пенетрации в логарифмических координатах от влажности шлама

Таблица 1

Зависимость удельного сопротивления пенетрации (R_n) от величины влагосодержания

Влагосодержание фторфосфатного шлама, %	Глубина продавливания, мм	Удельное сопротивление пенетрации, кгс/см ²
54,20	7,5540	0,221
53,30	6,4980	0,299
52,54	5,3220	0,446
49,60	2,6600	1,786
48,48	2,4620	2,085
47,50	0,9898	12,903
45,17	0,3580	98,633
44,65	0,1930	339,370
43,95	0,1670	450,570
41,65	0,1298	750,310
36,65	0,1000	1264,120
28,00	0,0850	1749,650

Представленные данные позволяют сделать вывод, что основное изменение величины удельного сопротивления R_n происходит в интервале влажности от 30 до 55%. Причем, как хорошо видно на рис. 1, кривая изменения удельного сопротивления имеет резкий излом в интервале влажности 42–46%. Величина R_n на этом интервале возрастает с 12,9 до 750,3 кгс/см². Полученные результаты интерпретируются следующим образом. С уменьшением влажности происходит снижение толщины межчастичных слоев и образование то-

чечных контактов, что ведет к возрастанию адгезионных сил, сопровождающееся снижением текучести и увеличением удельного сопротивления пенетрации.

До определенной величины влажности (~ 46%) зависимость носит линейный характер, при этом визуально шламы имеют пастообразную консистенцию. Резкое возрастание удельного сопротивления в интервале 42–46% соответствует образованию конденсационно-кристаллизационной структуры шламов и переходу к порошкообразному состоянию. При этом подсушенный до указанной влажности шлам обладает определенной прочностью (гуковская область деформаций), но при воздействии даже небольшой нагрузки разрушается (т. е. область текучести практически отсутствует).

Таким образом, пенетрационные испытания позволили установить интервал перехода от коагуляционной к конденсационно-кристаллизационной структуре, сопровождающийся переходом от пастообразного в порошкообразное состояние, при котором задачи транспортировки и дозировки шламов значительно упрощаются.

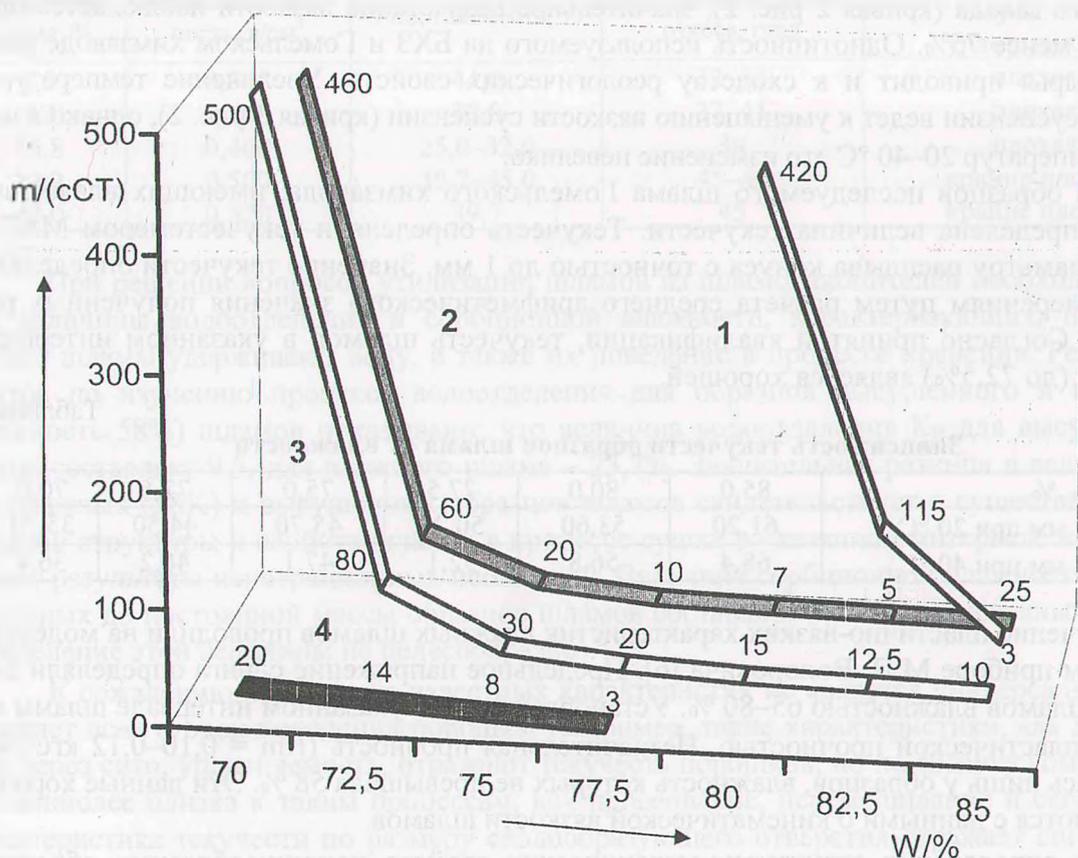


Рис. 2. Зависимость кинематической вязкости шламов от их влажности:

- 1 – шлам Алмалыкского химического завода, температура 20 °С;
- 2 – шлам Балаковского химического завода, температура 20 °С;
- 3 – шлам Балаковского химического завода, температура 40 °С;
- 4 – шлам Гомельского химического завода, температура 20 °С

Известные методы переработки фторфосфатных шламов предполагают введение шламов в технологический процесс либо в виде подвижных суспензий (если позволяет баланс по воде), либо в порошкообразном (воздушновысушенном виде). Их дисперсная структура и свойства значительно различаются. Поэтому дальнейшее исследование структурно-механических свойств фторфосфатных шламов проводилось дифференцированно для порошкообразных естественновысушенных образцов в интервале влажности от 1 до 42%, и для шламовых суспензий в интервале влажности от 70 до 85%.

При подборе соответствующего оборудования для транспортировки и переработки шламовых суспензий необходимы данные об их реологических свойствах, в частности вязкости.

Основные реологические свойства фторфосфатных шламов изучали в зависимости от влажности, температуры, состава шламов. Значения кинематической вязкости и плотности рассчитывали как среднее арифметическое из шести измерений при коэффициенте надежности $\alpha = 0,99$. Кривые изменения кинематической вязкости шламов некоторых предприятий отрасли представлены на рис. 2. Наглядно видно существенное отличие реологических свойств шламов различных предприятий, что обусловлено особенностями состава используемого фосфатного сырья, сточных вод, нейтрализующих агентов и технологической схемы очистки. Так, Алмалыкский химзавод использует фосфориты Каратау, содержащие большое количество полуторных оксидов и соединений магния, т. е. соединений, влияющих на реологические свойства. Как следствие, уже при влажности шламов менее 85% происходит резкое возрастание вязкости с 17,6 до 420 сСт (кривая 1 рис. 2), тогда как для шламов Балаковского химического завода (кривая 2 рис. 2), значительное возрастание вязкости наблюдается при влажности менее 75%. Однотипность используемого на БХЗ и Гомельском химзаводе фосфатного сырья приводит и к сходству реологических свойств. Увеличение температуры шламовой суспензии ведет к уменьшению вязкости суспензии (кривая 3 рис. 2), однако в интервале температур 20–40 °С это изменение невелико.

Для образцов исследуемого шлама Гомельского химзавода, имеющих влажность 85–70%, определена величина текучести. Текучесть определяли текучестемером МХТИ ТН-2 по диаметру расплыва конуса с точностью до 1 мм. Значение текучести определяли по 4–6 измерениям путем расчета среднего арифметического значения полученных результатов. Согласно принятой квалификации, текучесть шламов в указанном интервале влажности (до 72,5%) является хорошей.

Таблица 2

Зависимость текучести образцов шлама от влажности

Влажность, %	85,0	80,0	77,5	75,0	72,5	70,0
Текучесть, мм при 20 °С	61,20	53,60	50,25	45,70	44,50	35,70
Текучесть, мм при 40 °С	68,4	56,8	52,1	47,1	46,2	36,4

Изучение пластично-вязких характеристик влажных шламов проводили на модернизированном приборе М.П. Волорovichа [6]. Предельное напряжение сдвига определяли для образцов шламов влажностью 65–80 %. Установлено, что в указанном интервале шламы не обладают пластической прочностью. Незначительная прочность ($R_m = 0,10–0,12$ кгс/см²) наблюдалась лишь у образцов, влажность которых не превышала 58 %. Эти данные хорошо коррелируются с данными о кинематической вязкости шламов.

Для определения структурно-механических свойств порошкообразных образцов шламов использовались следующие методы: методы прямого определения, методы качественной оценки (угол естественного откоса и обрушения, уплотняемость, текучесть, сжимаемость), методы определения технологических характеристик (способность к псевдооживлению, распыляемости, размера сводообразующего отверстия, влагопоглощение, влагоотделение, спекаемость и слеживаемость). Описание вышеуказанных методов изложено в работе [5]. Причем такие характеристики, как текучесть, оценивались несколькими различными методами, что обеспечивало получение достоверных данных.

Силы аутогезии и внутреннего трения тесно связаны с плотностью упаковки частиц. Чем больше эти силы, тем более они препятствуют достижению плотной упаковки. Поэтому плотность порошка, сама по себе являясь важным технологическим параметром, служит и для косвенной оценки реологических свойств, в частности текучести. Еще больше для этой цели подходит другая характеристика – уплотняемость, т. е. степень изменения плотности под действием внешних нагрузок. Число встряхиваний при определении уплотняе-

мости определялось экспериментально и составляло 170. Данные о насыпной плотности и уплотняемости образцов шламов различной влажности сведены в табл. 3

Текучесть шламов, оцененная по величине уплотняемости, варьируется от «плохой» до «крайне плохой». Непосредственное представление о текучести порошков в состоянии свободной насыпки дает величина угла естественного откоса (табл. 3), который необходим и для определения наклона желобов, стенок бункеров и хранилищ. По величине угла естественного откоса шлам влажностью $\leq 17\%$ относится к хорошо сыпучим порошкам. Для выбора выпускных отверстий, которые обеспечивают свободное истечение материала при минимальных габаритах выгрузного оборудования, необходимо знание величины максимального сводаобразующего отверстия (V_c). Величина V_c , измеренная для шламов влажностью $\approx 17\%$, составляет 45 мм.

Таблица 3

Оценка текучести фторфосфатных шламов по степени уплотняемости

Влажность шлама, %	Насыпная плотность, г/см ³	Уплотняемость, %	Угол естественного откоса, град	Характеристика текучести по уплотняемости
1,0	0,348	44,0	33–35	плохая
3,3	0,465	32,0	37–41	плохая
16,8	0,460	25,0–32,0	39	плохая
39,9	0,500	39,7–43,0	45–47	крайне плохая
42,0	0,520	39,7	45	крайне плохая

При решении вопросов утилизации шламов из шламонакопителей необходимо знание величины водоотделения и сорбционной влажности, характеризующих, насколько прочно шламы удерживают воду, а также их поведение в процессе хранения. Результаты опытов по изучению процесса водоотделения для образцов высушенного и влажного (влажность 58%) шламов показывают, что величина водоотделения K_B для высушенного шлама составляет 9,5, для влажного шлама – 23,7%. Значительная разница в величине K_B для влажных (58%) и высушенных образцов шламов свидетельствует о существенном изменении структуры и свойств шламов в процессе сушки в указанном интервале и подтверждают результаты пенетрационных испытаний. Величина сорбционной влажности для высушенных до постоянной массы образцов шламов составляет 5,38% (для влажных шламов определение этой величины не целесообразно).

К сожалению, ни одна из известных характеристик не является универсальной и не отражает всех сторон поведения порошка. Например, такие характеристики, как доля просева через сито, уплотняемость, отражают текучесть порошков, но по физическому смыслу она наиболее близка к таким процессам, как просеивание, перемешивание и сепарация, а характеристика текучести по размеру сводаобразующего отверстия отражает способность порошков к гравитационному истечению. Поэтому для более полной и точной характеристики целесообразно использование нескольких относительных показателей, дополняющих и уточняющих друг друга. Наиболее полную информацию о структурно-механических свойствах порошка дает комплексный метод Карра.

Карр выделяет два случая движения порошка, для которых даются разные способы оценки. Первый случай – течение порошковой массы без нарушения ее сплошности. Характеристика порошков в таком режиме выражается термином «текучесть». Другой случай – неустойчивый, с фонтанированием и диспергированием порошка. Эта форма движения связана с аэрированием порошка при его обрушении, истечении из емкости и называется обрушаемостью. Текучесть фторфосфатных шламов по методу Карра оценивали по четырем величинам – углу естественного откоса, уплотняемости, углу шпателя и слипаемости. Каждую из перечисленных величин оценивают по 25-балльной системе, и сумма баллов служит обобщенной характеристикой текучести. Оценка степени обрушаемости, т. е. способности шламов течь подобно жидкости вследствие естественного аэрирования, базируется на сле-

дующих показателях: текучесть, угол падения, угол разности и диспергируемость. Результаты комплексной оценки фторфосфатных шламов по методу Карра приведены в табл. 4–5.

Таблица 4

Комплексная характеристика обрушаемости порошков по методу Карра

Влажность, %	Текучесть		Угол падения		Угол разности		Диспергируемость		Сумма баллов	Характеристика обрушаемости
	баллы	баллы	град	баллы	град	баллы	%	баллы		
1,0	42,0	16,0	21–24	21	18–24	18,0	77,8	38,9	93,9	высокая
3,3	46,5	18,0	22	21	19	17,5	63,0	31,5	78,0	значительная
39,9	35,5	12,0	33–39	16	8	8,0	73,4	36,7	72,7	значительная
42,0	38,5	14,5	24–30	18	18–25	18,0	70,8	35,0	85,5	высокая
16,0	45,5	18,0	34–40	16	4	3,0	75,7	30,0	67,0	значительная

Таблица 5

Комплексная характеристика текучести порошков по методу Карра

Влажность, %	Угол естественного откоса		Уплотняемость		Угол шпателя		Коэффициент слипаемости		Сумма баллов	Характеристика текучести
	град	баллы	%	баллы	град	баллы	%	баллы		
1,0	33–35	21,0	44,0	2,0	60–64	12	46,3	7	42,0	неудовлетв.
3,3	37–41	18,0	32,0	9,5	66	12	42,2	7	46,5	неудовлетв.
39,9	45–47	14,5	39,7–43,0	2,0	63	12	50,4	7	35,5	плохая
42,0	45	15,0	39,7	4,5	71–73	12	54,3	7	38,5	плохая
16,0	39	18,0	25,0–32,0	13,0	66–68	12	61,6–71,4	2	45,5	неудовлетв.

Как видно из табл. 4, обрушаемость фторфосфатных шламов в зависимости от влажности колеблется от 67 до 93,9, что соответствует «значительной» или «высокой», т. е. материал легко обрушается; при проектировании необходимо предусматривать гильзовые затворы. На основании анализа табл. 4–5 можно сделать вывод, что данные по текучести шламов, полученные с использованием метода Карра, хорошо согласуются с результатами, полученными другими методами. В зависимости от влажности шламы характеризуются плохой либо неудовлетворительной текучестью.

Таким образом, полученные сведения о реологических и структурно-механических свойствах шламов позволяют отнести их к классу тонкодисперсных материалов глинистой структуры. До влажности ~ 75% шламы обладают незначительной вязкостью. Для перекачки данных шламовых суспензий можно использовать следующее насосное оборудование: песковые насосы марки «ПН», плунжерные насосы, диафрагменные насосы марки «ЛОВА» [7]. В интервале влажности 75–65% вязкость резко возрастает до 470 сСт и более. Для перекачки этих шламов на расстояние от 10 до 600 м предназначены специальные центробежные и двухцилиндровые насосы [8]. При влажности около 58% шламы начинают проявлять пластическую прочность ($R_m = 0,10–0,12$ кгс/см²). Перекачивание данных шламов на значительные расстояния представляется проблематичным. Для целей их внутрицехового транспортирования могут рекомендоваться винтовые питатели. Однако введение в технологический

процесс шламов, отбираемых непосредственно из шламонакопителей или после стадий сгущения и фильтрации, может привести к нарушению водных балансов и по этой причине невозможно. В этом случае единственным приемлемым вариантом является их предварительное обезвоживание путем естественновоздушной сушки либо с применением стандартного сушильного оборудования. Причем, как установлено в результате проведенных исследований, полного удаления свободной влаги из шламов не требуется. В интервале влажности 42–46% резко возрастает величина удельного сопротивления пенетрации (с 12,9 до 750 кгс/см²), что соответствует переходу шламов из пастообразного в порошкообразное состояние. При более низкой влажности шламы находятся в порошкообразном состоянии и каких-либо сложностей с транспортировкой, дозированием и введением этих шламов в технологических процесс не возникает. Полученные данные об основных структурно-механических свойствах шламов могут быть использованы при подборе и проектировании необходимого технологического оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наркевич И.П. Печковский В.В. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
2. Ребиндер П.А. Избранные труды. – М.: Наука, 1979. – Т. 1, 2.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – С. 419.
4. Там же. – С. 435.
5. Андрианов Е.И. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов. – М.: Химия, 1982. – 256 с.
6. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с.
7. Дифрагменные насосы марки (ЦИНТИхимнефтемаш, кат. № 5632, ХМ-У). – М.: Информмаш; НПК, 1984. – № 1.
8. Umwelttundlicher Rohtransport von stark entwässerten Schlammern und Filterkuchen // Chem. – Anlag.+Verfahren. – 1987. – Bd. 20, Nr. 4 – S. 110–112.