

Свойства и фазовые превращения в осадках сточных вод коммунального хозяйства

В статье рассматривается возможность использования осадков сточных вод коммунального хозяйства в производстве обжиговых керамических материалов. Актуальность данной работы обусловлена необходимостью расширения сырьевой базы строительной индустрии и разработки эффективной технологии утилизации отходов станций подготовки питьевой воды. Осадки сточных вод практически не используются и размещаются в окружающей среде на специализированных площадках – полигонах. Известна практика использования отходов различных производств в качестве добавок при производстве керамических строительных материалов. На основе проведенных экспериментальных исследований по изучению состава и свойств осадков сточных вод установлено, что осадок представляет собой смесь органических и неорганических веществ, находящихся в дисперсном состоянии, и воды в химически связанном состоянии в виде адсорбционных оболочек и небольшого количества свободной воды. Минеральная часть осадков представлена в основном соединениями кальция, кремния, алюминия и железа. Органическая часть составляет 44–49 % от массы сухого осадка и способствует формированию пористой структуры керамического материала. Исследования химического, гранулометрического, фазового состава и превращений, протекающих при сушке и сжигании такого осадка, осуществляли с помощью дифференциально-термического анализа, рентгенофазового анализа, ртутной порометрии, электронной микроскопии. На основе результатов проведенных исследований сделан вывод о том, что осадок обладает полифункциональным ресурсом для воздействия на процессы спекания и формирования структуры керамики и представляет собой ценный материальный и энергетический ресурс. Альтернативным способом утилизации осадка сточных вод является производство различных строительных материалов на основе золы и шлака от сжигания осадков. Осадок сточных вод применяется в материалах на основе суглинков, поскольку имеется физическое и химическое сродство их состава и свойств, основанное на их коллоидно-химическом происхождении в природных условиях. Утилизация золы, полученной при сжигании осадков, способствует уменьшению экологического воздействия на окружающую среду.

Ключевые слова: *строительная керамика, осадок сточных вод, кварц, глинистые частицы, пористая структура.*

Вся производственная деятельность человека связана с образованием и поступлением в окружающую среду различного рода отходов. Промышленные отходы являются одним из основных загрязнителей окружающей среды. Масштабы производственной деятельности и влияние человека на окружающую среду постоянно возрастают, поэтому проблема утилизации и переработки отходов является актуальной и требует безотлагательного решения для улучшения окружающей среды.

Одним из продуктов антропогенной деятельности человека являются сточные воды – воды, загрязненные различными промышленными и бытовыми отходами. Сточные воды содержат загрязнения органического и неорганического характера, находящиеся в различном дисперсном состоянии.

В процессе очистки сточных вод на городских очистных сооружениях образуется осадок. Он складывается на специально отведенных для этого площадках (картах депонирования осадка), занимающих большие площади земли. А с ростом городов, безусловно,

увеличиваются и объемы образующегося осадка. Возникает ежегодная необходимость выделения новых площадей под складирование, вследствие этого – неэффективное использование земельного участка. Также карты являются потенциальным источником загрязнения атмосферы и подземных вод [1]. Возникают жалобы населения на неприятный запах. Таким образом, обработка, утилизация и размещение осадка сточных вод (ОСВ) являются серьезной экологической проблемой.

Область обращения и переработки отходов регулируется Федеральным законом «О вторичных материальных ресурсах». Согласно данному закону отходы производства и потребления можно рассматривать как источник постоянно пополняемых топливно-энергетических и материально-сырьевых ресурсов. При этом производители обязаны обеспечить сбор и переработку отходов своего производства. В рамках данного закона становится невыгодным хранение отходов на полигонах. С учетом применения инновационных технологий утилизации отходов нако-

пленные за многие десятилетия объемы отходов производства и потребления следует рассматривать как скрытый неиспользованный ресурс – вторичное сырье для производства продукции.

Потенциально осадки водоочистки могут найти применение в различном качестве в производстве строительной керамики: как замена компонентов сырьевой смеси, в качестве корректирующих и активных добавок и т.д. [2–4]. Еще одним способом обезвреживания и использования осадков является их сжигание при высоких температурах в слоевых и факельных топках или в печах с псевдоожиженным слоем инертных материалов, например песка [5, 6]. Образующаяся при сжигании осадков зола может быть использована в производстве строительных материалов [7–15].

С целью определения оптимального пути использования осадков с очистных станций МУП «Горводоканал» г. Новосибирска в производстве строительной керамики были изучены вещественный состав и фазовые превращения, протекающие при сушке и сжигании такого осадка.

Материалы и методы

Объектом исследования в работе были осадки сточных вод с городской станции очистки сточных вод г. Новосибирска. Были использованы пробы с карт депонирования № 8 (осадок без добавления ила и флокулянта ПАА) и № 39 (осадок с добавлением активного ила, механически обезвоженного, с применением флокулянта ПАА).

Для анализов использовались усредненные пробы. Отбор проб и их подготовка для химического анализа осуществлялись по ГОСТ 17.4.4.02–84, ГОСТ 12071–84, ГОСТ 28168–89.

Химический состав органической и неорганической части осадков определяли по стандартным методикам ПНД Ф 16.1:2.3:3.11–98. Определение содержания минеральных, летучих веществ и влаги в осадке и золе проводили согласно ГОСТ 11014–2001, ГОСТ 6382–2001, ГОСТ 11022–95. На приборе VRA-20 с флуоресцентным анализатором рентгеноспектральным методом проводили полуколичественный анализ минеральной составляющей осадка.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием Cu-K_α -излучения. Для идентификации полученных дифрактограмм использовалась база данных PDF2 с оболочкой Search-Match.

Термогравиметрия (ТГ) и дифференциально-термический анализ (ДТА) производили на приборе Thermoscan-2 производства ООО «Аналитприбор». Образцы нагревались со скоростью 5 или 10 град/мин до 900 °С на воздухе.

Электронные микрофотографии и элементный анализ были получены на электронном микроскопе Hitachi TM-1000, оснащенный энергодисперсионным детектором TM1000 EDS.

Гранулометрический состав сырья определяли на лазерном анализаторе частиц «Микросайзер-201А».

Содержание водорастворимых солей в водной вытяжке из золы определялось методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-105» с использованием методик ПНД Ф 14.1:2.4.157–99 и ПНД Ф 14.1:2.4.167–2000.

Результаты и их обсуждение

На свойства образующихся осадков влияют многие факторы. Это и режим работы очистных сооружений, и способ обработки осадка, и многие другие. На предприятии МУП «Горводоканал» г. Новосибирска осадки обезвоживали до влажности 70–75 мас. % центрифугированием в присутствии коагулянтов. Сырой осадок имеет аморфную структуру и тиксотропные свойства. По результатам термогравиметрии сырого осадка (рис. 1) основная потеря массы происходит при температуре до 200 °С и связана с удалением воды. Этой потере массы соответствует эндотермический пик. Экзотермический пик с максимумом на 500 °С относится к выгоранию органических примесей, содержащихся в осадке. Таким образом, влажность исходного осадка составляет около 80 %. Для более детального изучения процессов, происходящих при термической обработке осадка, были сняты кривые ТГ-ДТА для осадка, высушенного до постоянной массы при 105 °С.

У осадка, высушенного при 105 °С, на кривой ДТА имеется небольшой пик с минимумом на 150 °С, связанный с удалением

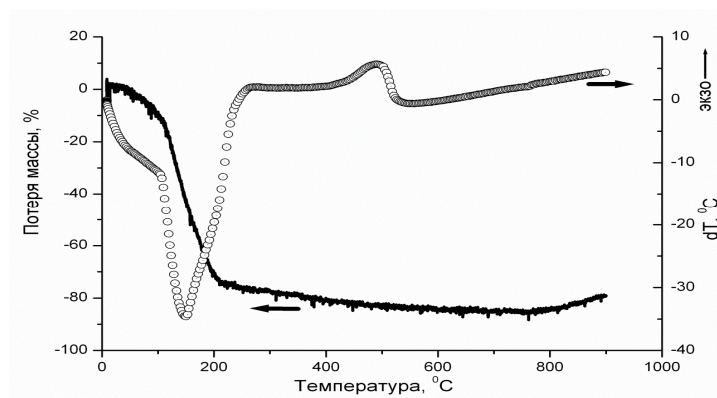


Рис. 1. Термогравиметрия и ДТА сырого осадка

химически связанной воды (рис. 2). Монотонная потеря массы при возрастании температуры с 200 до 500 °С связана с разложением органических примесей и образованием свободного углерода. Этот углерод начинает выгорать приблизительно с 650 °С, этому процессу соответствует экзотермический пик на кривой ДТА с максимумом около 700 °С.

Гранулометрический состав сырого осадка изучался путем его разделения на ситах с

разным размером ячеек. Чтобы избежать агрегации частиц, осадок на ситах промывался водой. Кривая гранулометрического состава взвеси осадка представлена на рис. 3. При осмотре частиц под оптическим микроскопом было установлено, что большое количество частиц имеет неправильную форму, это можно объяснить агрегацией частиц при коагуляции и сегментации.

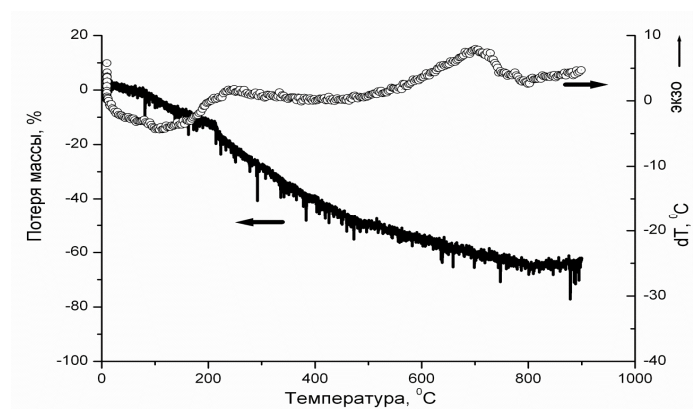


Рис. 2. Термогравиметрия и ДТА высушенного осадка

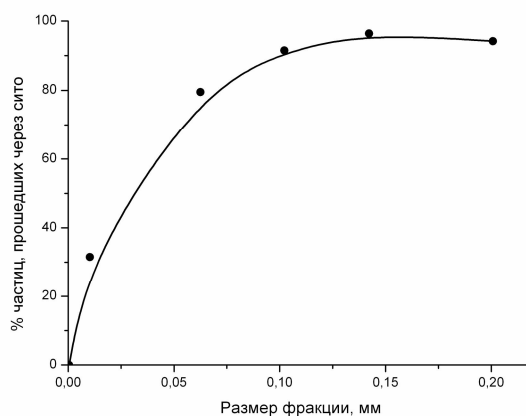


Рис. 3. Гранулометрический состав сырого осадка

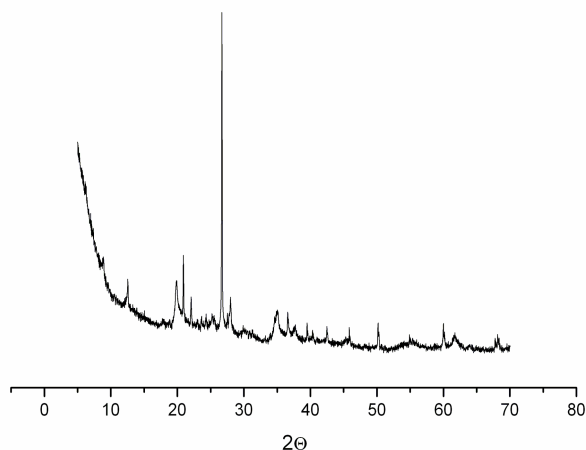


Рис. 4. Рентгенограмма сырого осадка

Рентгенофазовый анализ показал, что основной кристаллической фазой сырого осадка является кварц (рис. 4). Широкие рефлексy на малых углах связаны с рентгеноаморфными органическими компонентами.

Чтобы показать, что в сыром осадке кварц содержится в мелкодисперсном состоянии с большой удельной поверхностью, проводилось определение адсорбционной способности составных компонентов сырьевой смеси для кирпича: глины, кварцевого песка, осадка, а также глины и осадка, взятых в соотношении 1 : 1. В качестве основного красителя был использован краситель метиловый красный (рис. 5).

Как видно, интенсивность окраски раствора убывает (и соответственно увеличивается степень адсорбции красителя) при увеличении содержания осадка. При этом крупнодисперсный кварцевый песок адсорбирующими свойствами не обладает. Таким образом, в осадке присутствуют пылеватые частицы кварца. Такой кварц не может быть

рассмотрен как отошающее вещество, поскольку, несмотря на отсутствие его способности к формированию, по своим физическим характеристикам он близок к глине. Такие характеристики – результат сложных процессов образования пылеватых кварцевых частиц из речного песка. При осаждении на частицах кварца, по-видимому, образуется пленка геля кремнезема, за счет которой и появляются связи с другими твердыми частицами. На осаждение песка и уплотнение осадка, возможно, оказывают влияние и водородные ионы, образующиеся путем расщепления после растворения мельчайших частиц кремнезема в растворимую кремниевую кислоту.

В составе сырого осадка имеются как органические, так и неорганические вещества в дисперсном состоянии. Больше всего в осадках Si (13,20–20,15 %) и Al (11,1–12,86 %). Кроме того, имеется Fe (4,12–7,13 %), Mn (1,3–1,9 %), Mg (1,2–1,8 %) и Ca (2,72–2,85 %). Также обнаружено наличие других (более 20) элементов (табл. 1 и 2).

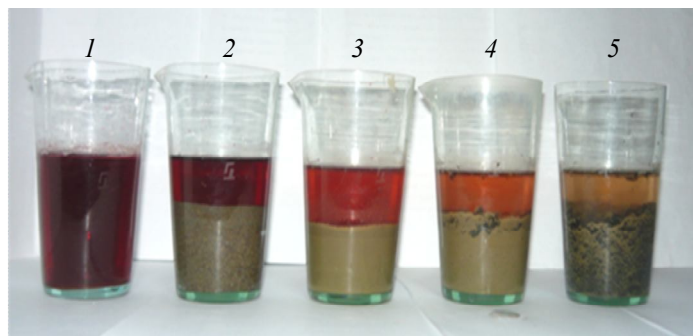


Рис. 5. Интенсивность адсорбции метилового красителя:

1 – исходный раствор метилового красного; 2 – песок кварцевый; 3 – глина; 4 – 50 % глины, 50 % осадка; 5 – осадок (в сухом состоянии)

Таблица 1

Химический состав минеральной части осадка по результатам рентгеноспектрального флуоресцентного метода анализа

Содержание элементов, мас. %	Химические элементы
10–20	Al, Si
1,0–10	Fe, Ca, Mg, Mn
0,1–1,0	Zn, Ti, K
< 0,1	Zr, V, Sr, Rb, Cu, Ni, Cr, Cd, Li, Ta, Mo, Co, Ba, B, As

Таблица 2

Химический состав минеральной части осадка по данным химического анализа

Осадок	Содержание оксидов, мас. %						Потери при прокаливании сверх 100 %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	
Значение	59,8	4,6	17,8	13,1	8,1	–	43,5

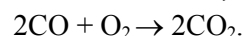
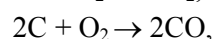
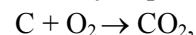
Исследование осадков с карт № 8 и 39 показало, что наличие свинца, кадмия, цинка, меди и никеля значительно превышает ПДК (табл. 3).

Осадок содержит большое количество органических веществ, которые составляют 44–49 % от массы сухого осадка (табл. 4).

Известно, что сжигание твердых топлив возможно только при теплотворной способности не ниже 4 000 МДж/кг [5]. Осадок, обезвоженный до 25 % содержания вещества, в зависимости от его состава, который в свою очередь зависит от технологии очистки сточных вод, имеет теплотворную способность не выше 1 500 МДж/кг. Таким образом, самостоятельное горение обезвоженного осадка невозможно по термодинамическим причинам. Вместе с тем, учитывая значительное содержание органики в осадке, с высокой степенью достоверности можно предположить, что выделяющиеся при выгорании ор-

ганических веществ газообразные продукты будут участвовать в процессах формирования пористой структуры золы, а теплотворная способность осадка положительно скажется на тепловом балансе процесса сжигания.

Для оценки термодинамических превращений различных органических соединений, содержащихся в осадке, вся сумма органических соединений была принята за углерод (С). Расчеты проводились для следующих реакций газификации углерода:



Представленные на рис. 6, а результаты термодинамических расчетов, выполненные для заданных условий (температурный интервал исследований 298–1 000 К; давление 1 атм.), показывают, что процессы образования газовой фазы будут протекать по схеме, представленной на рис. 6, б.

Таблица 3

Содержание тяжелых металлов в данных картах ОСВ, мг/кг

Осадок	Содержание металлов					
	Pb	Cd	Zn	Ni	Cu	Al
№ 8	80,0	21,3	2 428	70,4	609	23 100
№ 39	34,9	12,3	3 649	45,3	546	28 800
ПДК	20	2,0	100	85	55	–

Таблица 4

Химический состав органической части осадка сточных вод, мас. %

Предприятие	Содержание элементов в пересчете на сухое вещество						Сумма
	С	Н	Н	С	Р	О	
МУП «Горводоканал», г. Новосибирск	35,0–40,0	4,6–4,9	1,5–2,1	0,6	0,6	16,0	60,8–64,1

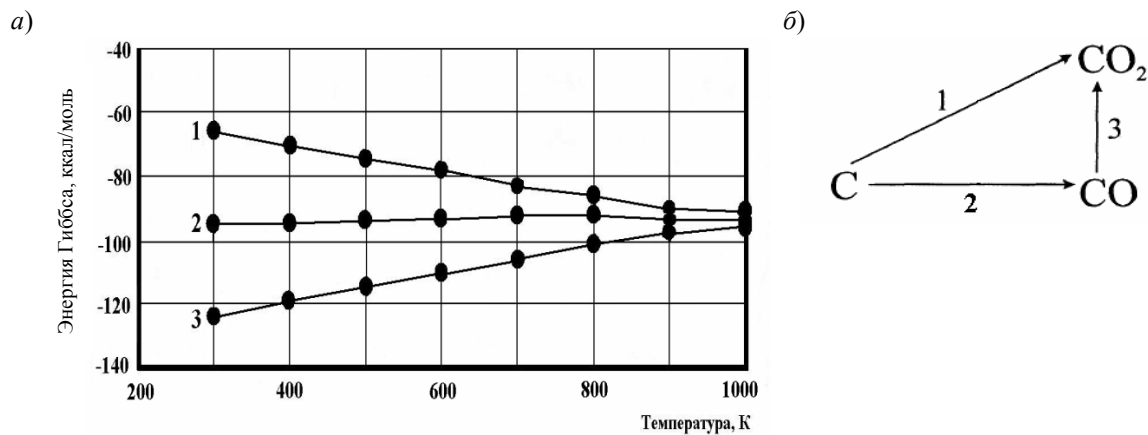


Рис. 6. Изменение энергии Гиббса от температуры (а) и схема превращения (б) при газификации углерода (1–3 – номера реакций)

По итогам работы были сделаны следующие выводы:

1. Осадок бытовых сточных вод представляет собой смесь органических и неорганических веществ (диоксид кремния, глинистое вещество, соединения тяжелых металлов), находящихся в дисперсном состоянии, и воды в химически связанном состоянии в виде адсорбционных оболочек и свободной воды.

2. Технически рациональным и экологически безопасным является использование осадка в керамических материалах силикатного и алюмосиликатного составов. ОСВ применяется в материалах на основе обож-

женных глин, поскольку имеется химическая и физическая схожесть их состава и свойств, основанная на их коллоидно-химическом происхождении в природных условиях.

3. Энергетический потенциал ОСВ позволит получить экономию за счет снижения потребности во внешней тепловой энергии и уменьшения температуры обжига.

4. Для перевода механически обезвоженных осадков из категории «отходы» в категорию «продукция» необходима разработка нормативно-технической и разрешительной документации на использование осадков в производстве строительных материалов.

Библиографический список

1. Туровский И.С. Обработка осадков сточных вод. М.: Стройиздат, 1988. 256 с.
2. Хакимов Ф.И., Керженцев А.С., Севостьянов С.М. Рекомендации по утилизации илов городских очистных сооружений. М.: Госкомэкологии России, 1999. 54 с.
3. Бернадинер М.Н., Жижин В.В., Иванов В.В. Термическое обезвреживание промышленных органических отходов // Экология и промышленность России. 2000, апр. С. 17–21.
4. Сжигание осадков сточных вод коммунального хозяйства в псевдоожиженном слое катализатора / А.Д. Симонов, Н.А. Языков, А.В. Трачук, В.А. Яковлев // Альтернативная энергетика и экология. 2010. № 6 (86). С. 61–66.
5. Беляев А.Н., Щербакова Е.В. Инновационные технологии утилизации отходов // СтройПРОФИль. № 2/1-10. С. 36–37.
6. Bottril P. Minimizing the sludge disposal problem // Water and Waste treat. 1997. 40. № 9. P. 26.
7. Пат. 2160722 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/10. Способ получения заполнителя / Чумаченко Н.Г., Баранова М.Н., Коренькова Е.А.; Заявитель и патентообладатель СамГАСА. № 98121761; Заявл. 30.11.1998; Оpubл. 20.12.2000, Бюл. № 35. 6 с.
8. А. с. 1763409 СССР, МПК С 04 В 14/12. Сырьевая смесь для изготовления пористого заполнителя / Ф.Ю. Ибадуллаев, В.Ю. Аскеров, А.Р. Гаджилы. № 4821187; Заявл. 2.04.1990; Оpubл. 23.09.1992, Бюл. № 35. 6 с.
9. А. с. 1821458 СССР, МПК С 04 В 14/12. Сырьевая смесь для изготовления керамзита / С.А. Калущкая и др. № 4921704; Заявл. 28.03.1991; Оpubл. 15.06.1993, Бюл. № 22. 8 с.

10. Дрозд Г.Я., Братиун В.И., Литвинов Г.Ф. О возможности переработки осадков сточных вод в строительные материалы // Водоснабжение и санитарная техника. 1992. № 4. С. 8–9.
11. Рогов В.И. Современные методы утилизации осадков сточных вод // Решение проблем экологической безопасности в водохозяйственной отрасли: Тез. докл. VI Междунар. конф. Новосибирск, 2010. С. 85–87.
12. Книгина Г.И. Строительные материалы из горелых пород. М.: Стройиздат, 1966. 297 с.
13. Брянецев Б.А., Кононов М.Е., Поваляева О.В. Некоторые физико-химические свойства кианита месторождения Новая Шуурта и материалов на его основе // Минеральное сырье и отходы промышленности для производства строительных и технических материалов. Л.: Наука, 1982. С. 64–68.
14. Бутт Ю.М., Тимашиев В.В. Портландцементный клинкер. М.: Стройиздат, 1967. 303 с.
15. Бутт Ю.М., Горбаковская Е.Л., Вайсфельд Л.Д. Шлаковые цементы без добавок – возбудителей твердения // Сб. тр. РосНИИМС. М.: Промстройиздат. 1953. № 3. С. 25–31.

N.S. Klyuchnikova, E.V. Rogova

The characteristics and phase transformations of the drainage water sediment in the communal service

Abstract. The possibility to use the sediment of the drainage water in the communal service in the production of burnt ceramics is concerned in the paper. The actuality of the research is determined by the necessity to increase the supply of raw materials to the building industry and to develop a high performance technology of waste recycling on the stations of drinking-water production. The sediment of the drainage water is practically not used and is allocated on the specialized grounds. The practice of using the production waste as additives in the manufacturing of ceramic constructional materials is well known. The undertaken experimental research aimed at studying the structure and characteristics of the sediment of the drainage water indicates that the sediment is a mixture of organic and nonorganic substances being in a disperse state and water being in a chemically combined state in the form of adsorption covers and a small amount of uncomplexed water. The mineral part of the sediment is presented mainly by the combination of calcium, silicon, aluminium and iron. The organic part constitutes from 44 % to 49 % of the mass of dry sediment and contributes to the formation of a porous structure of ceramics. The studying of chemical, granulometric and phasic composition and transformations in drying and incineration of such sediment was carried out by means of a differentially-thermal analysis, an X-ray phase analysis, mercury injection, electronic microscopy. The results of the undertaken studies allowed to make a conclusion that the sediment possesses a polyfunctional resource for burning and the formation of the structure of the ceramics and is a valuable material and an energetic resource. The alternative method of the drainage water sediment utilization is the production of different construction materials on the basis of ash and slag resulted from incineration. The basis for the application of the drainage water sediment in the materials based on loams is the physical and chemical affinity of their composition and characteristics based on their colloid-chemical origin in environmental conditions. The utilization of the ash got at the incineration of the sediment leads to the reduction of the environmental pollution.

Key words: *construction ceramics; water purification sediment; quartz; clay particles; porous structure.*

Ключникова Наталья Сергеевна – аспирант кафедры «Химия» СГУПС. E-mail: natarius2020@yandex.ru

Рогова Елена Владимировна – магистрант кафедры «Химия» СГУПС. E-mail: elena-rogorova4@yandex.ru