

УДК 691.42:661.31

С. А. Шахов, Н. Ю. Николаев, Т. Л. Рудая

Потенциал осадка промывных вод как сырьевого компонента строительной керамики

Поступила 11.12.2017
Рецензирование 26.12.2017
Принята к печати 05.02.2018

В настоящее время промывные воды и образующиеся осадки водоочистки сбрасываются в водоемы, что приводит к их загрязнению и представляет собой значительную экологическую угрозу. Учитывая значительное содержание минерального и органического веществ, осадки могут являться ценным сырьевым ресурсом, который может быть задействован в производстве строительной керамики.

Цель работы заключается в оценке технологического потенциала осадков промывных вод в качестве сырьевого компонента строительной керамики.

Для анализа гранулометрического состава дисперсной фазы осадка промывных вод применялся метод фотоседиментационного анализа. ДТА-, ДТГ- и ТГ-кривые были получены с помощью микротермовесов TG 209 F1. ИК-спектр коллоидной составляющей осадка получен на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity-1S.

Установлено, что по химическому составу и физико-химическим свойствам осадок промывных вод сходен с природными органоминеральными грунтами – сапропелями. Специфической особенностью осадка промывных вод является присутствие в его составе кварца в ультрадисперсном состоянии. На термограммах наблюдаются экзотермические эффекты газификации органической составляющей осадка (в интервале 120–420 °С), что может способствовать образованию пористой структуры керамики в процессе обжига.

Результаты фотоседиментационного, фотометрического и спектрального анализов свидетельствуют о наличии в составе минеральной части осадков не только кварца, глинистых частиц и карбонатов, но и коллоидного кремнезема. Образование коллоидного диоксида кремния в составе осадков промывных вод может быть связано с полимеризацией мономеров кремниевой кислоты, образованных в результате длительной гидратации кремнезема.

Ключевые слова: строительная керамика, промывные воды, осадок водоподготовки, кварц, кремнезем.

Технологической схемой работы очистных сооружений водопроводных станций (рис. 1), использующих речную воду, предусматривается расход воды на внутренние нужды порядка 10–14 % от суточной производительности станции [1]. До 90 % этого объема воды расходуется на промывку фильтров или контактных осветлителей.

В настоящее время промывные воды и образующиеся осадки водоочистки сбрасываются в водоемы, что представляет собой значительную экологическую угрозу, поскольку приводит к загрязнению воды продуктами ги-

дроллиза коагулянтов и примесями, присутствующими в коагулянте, а также к заиливанию дна водоемов [2–4]. В условиях законодательного запрета на сброс загрязненных вод и осадков водоочистки утилизация таких отходов становится одной из важнейших экологических задач, для решения которой требуется создание новых эффективных технологий для переработки и обезвреживания отходов, основанных на комплексном решении проблемы утилизации, минимизации затрат и максимальном использовании полезных свойств отходов.

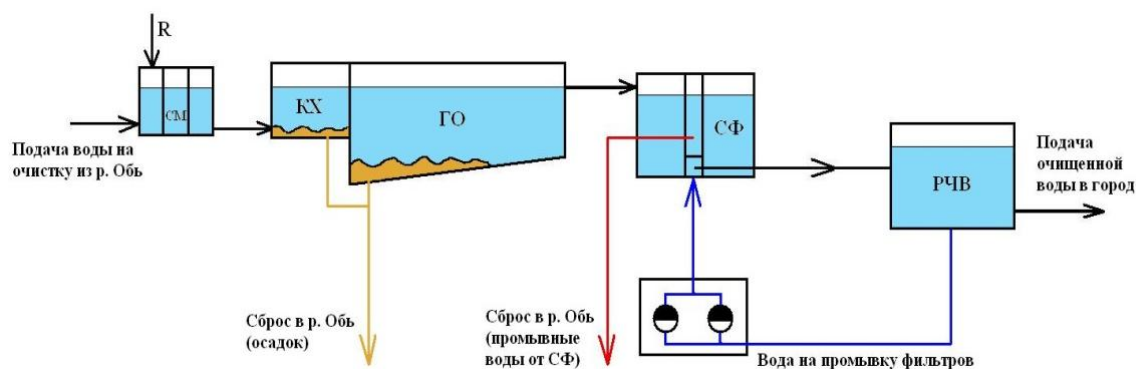


Рис. 1. Технологическая схема подготовки воды на НФС № 5 МУП г. Новосибирска «Горводоканал»

Учитывая значительное содержание минерального и органического веществ, осадки могут являться ценным сырьевым ресурсом, который потенциально может быть задействован при производстве строительной керамики как в качестве основного компонента минеральных шихт, так и в качестве корректирующих добавок [5–9].

Цель работы – оценка технологического потенциала осадков промывных вод с очистных станций подготовки воды как сырьевого компонента строительной керамики.

Материалы и методы

В работе применялся осадок промывных вод насосно-фильтровальной станции № 5 МУП г. Новосибирска «Горводоканал». Отход является суспензией с влажностью в пределах 95–97 %, дисперсная фаза которой содержит минеральную и органическую составляющие.

Для определения гранулометрического состава твердой фазы и фильтрата осадков применялся метод фотоседиментационного анализа (прибор ФСХ-6К).

ИК-спектр фильтрата осадка получен на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity-1S. Термогравиметрические кривые были получены с использованием метода С-DТА на микротермовесах Netzch TG 209 F1. В корундовый держатель помещались образцы массой 30 мг. Скорости протока аргона и кислорода составляли 40 и 10 см³/мин соответственно. Скорость увеличения температуры образцов 10 град/мин.

Результаты и их обсуждение

Осадок промывных вод станций водоподготовки представляет собой хлопьевидную желатинообразную суспензию, характеризующуюся тиксотропными свойствами и слабокислой, агрессивной средой, способной растворять известь. Соединения двухвалентного железа в виде гидроокислов или железоорганических соединений (вследствие окисления содержащимся в воздухе кислородом) обуславливают буро-коричневую окраску осадка [8]. После высушивания суспензии образуется рыхлый, малопрочный, в основном тонкодисперсный материал, химический состав минеральной части которого приведен в таблице.

По химическому составу и физико-химическим свойствам осадок водоподготовки сходен с природными органоминеральными грунтами – сапропелями [2]. Плотность может изменяться в зависимости от сезона, но в среднем составляет 1,008 г/см³.

В составе органической части содержится большое количество органических белковых веществ и органических кислот, образующихся в результате неполного разложения растительных остатков.

Анализ гранулометрического состава показывает, что дисперсная фаза осадка включает частицы различных размеров (рис. 2). Большая часть частиц имеет неправильную форму, являющуюся следствием образования агрегатов в процессе коагуляции (рис. 3).

Состав минеральной части осадка промывных вод

Образец	Содержание оксидов, мас. %						ППП сверх 100 %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	
Осадок промывных вод НФС № 5 МУП г. Новосибирска «Горводоканал»	59,8	4,6	17,8	8,1	13,1	–	22,5

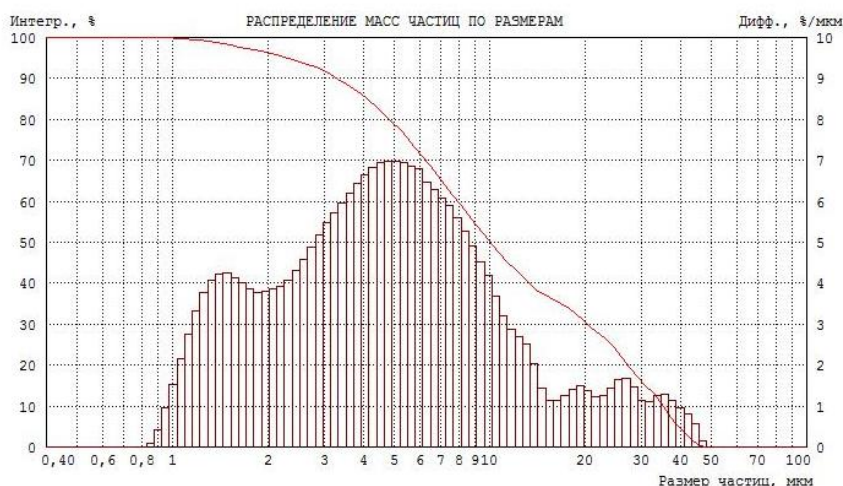


Рис. 2. Гранулометрический состав осадка водоподготовки

Вода в составе осадка находится как в химически связанном, так и в свободном состояниях. Свободная вода удаляется из осадка отжимом либо фильтрацией, связанную воду можно частично перевести в свободную форму с помощью термической деструкции: на кривой ДТГ в интервале 60–120 °С наблюдается эндоэффект, связанный с удалением адсорбированной воды и сопровождаемый потерей массы образца порядка 10 % (рис. 4).

Процессы выгорания органических примесей наиболее активно протекают в интервале температур 120–420 °С. При повышении температуры до 950 °С процессы газификации органической составляющей характеризуются

меньшей активностью (потери массы равны 4 %).

Рентгенограмма осадка указывает на присутствие кварца, однако основная масса вещества имеет аморфное строение (рис. 5).

Специфической особенностью осадка промывных вод является присутствие в его составе кварца в ультрадисперсном состоянии. На это, в частности, указывают результаты фотоседиментационного анализа дисперсионной среды, полученной фильтрацией осадка через «белую ленту» (рис. 6), и присутствие на представленной ИК-спектрограмме того же фильтрата полос с частотой колебаний 1 200 и 1 090 см⁻¹ характерных связей Si – O (рис. 7).

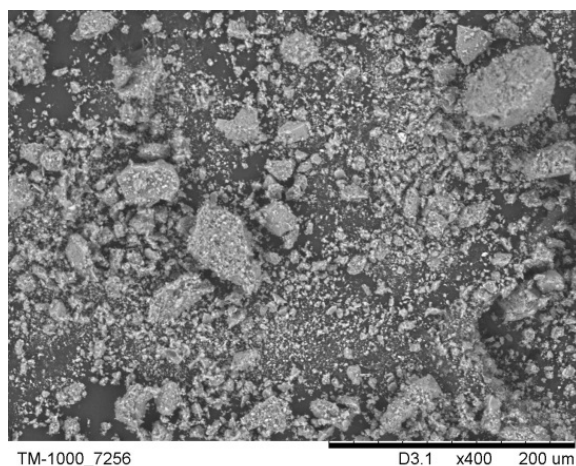


Рис. 3. Микрофотография частиц осадка

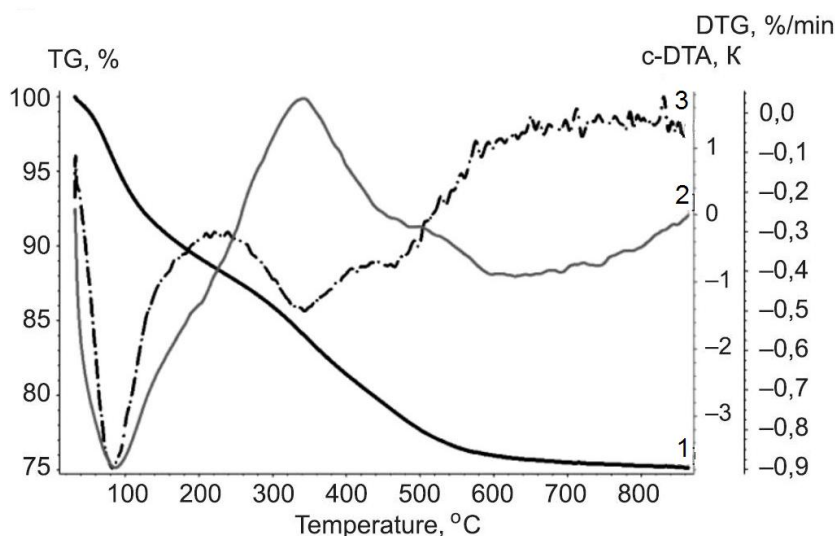


Рис. 4. Термограмма осадка:
1 – ТГ-кривая; 2 – ДТГ-кривая; 3 – ДТА-кривая

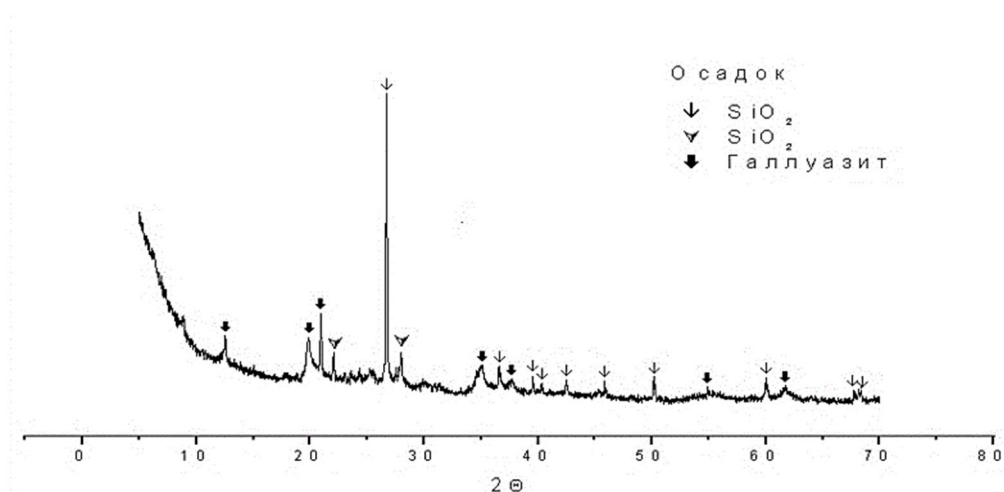


Рис. 5. Рентгенограмма осадка

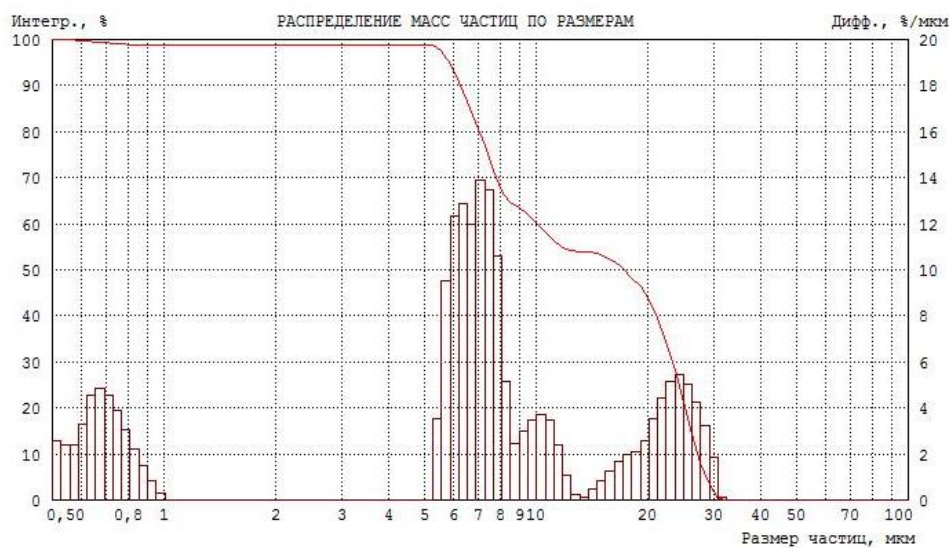


Рис. 6. Гранулометрический состав фильтрата осадка водоподготовки

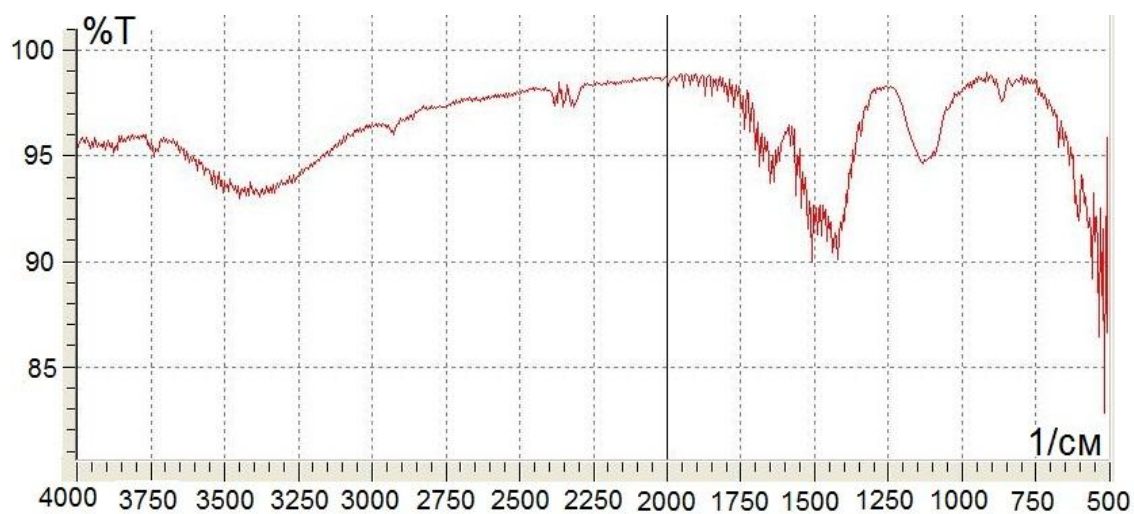


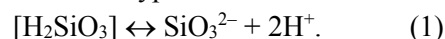
Рис. 7. ИК-спектр золя, полученного пропусканием осадка водоподготовки через фильтр «белая лента»

Известно [10], что ультрадисперсный кварц по своим физико-химическим свойствам отличается от крупнокристаллического кварца и глин. С целью подтверждения наличия в составе суспензии осадка диоксида кремния в ультрадисперсном состоянии проводился эксперимент по определению адсорбционной способности компонентов шихт (по отношению к метиленовому красителю) для производства строительной керамики: суглинка, кварцевого песка, осадка водочистки, а также суглинка и осадка, взятых в соотношении 1 : 1 (рис. 8).

Полученные результаты свидетельствуют, что осадок обладает более высокой адсорбцией метиленового красителя по сравнению с глиной и крупнокристаллическим кварцевым песком, что, по-видимому, обусловлено его генезисом.

Из работ по коллоидной химии кремнезема [11–13] известно, что все его формы обладают определенной растворимостью в воде.

При растворении кремнезема имеет место взаимодействие поверхности SiO_2 с водой с образованием монокремниевой кислоты, диссоциирующей на ионы по уравнению



В результате «старения» монокремниевой кислоты и полимеризации ее мономеров образуется фаза диоксида кремния в виде геля, поскольку система самопроизвольно стремится к снижению поверхностной энергии [11].

С целью подтверждения наличия коллоидной составляющей была определена оптическая плотность дисперсионной среды, получаемой при фильтровании осадка водоподготовки, после добавления к ней NaOH и HCl. При подщелачивании среды до $\text{pH} = 10$ в течение 17 мин наблюдался рост оптической плотности, связанный с образованием коллоидного осадка, в результате седиментации которого спустя 20 мин наблюдалось снижение показателя оптической плотности (рис. 9).



Рис. 8. Интенсивность адсорбции метилового красителя:
1 – метиленовый красный; 2 – песок кварцевый; 3 – глина; 4 – 50 % глины, 50 % осадка;
5 – осадок (в сухом состоянии)

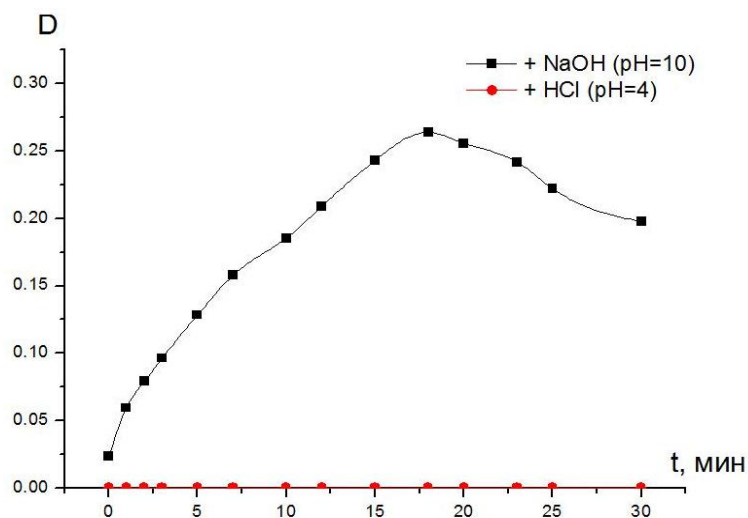


Рис. 9. Непелометрические кривые после добавления в фильтрат осадка NaOH и HCl

При подкислении фильтрата до $\text{pH} = 4$ показатель оптической плотности остается равным фоновому.

В результате сушки фильтрата осадка с NaOH в сушильном шкафу при температуре 110°C на лабораторном стекле наблюдалось образование налета белого цвета (рис. 10), который составлял порядка 0,4 % от массы фильтрата и был идентифицирован как силикат натрия.



Рис. 10. Налет, образующийся после сушки фильтрата осадка при температуре 110°C

Основываясь на приведенных выше положениях и результатах, предложено схематическое строение образующейся единичной частицы SiO_2 (рис. 11).

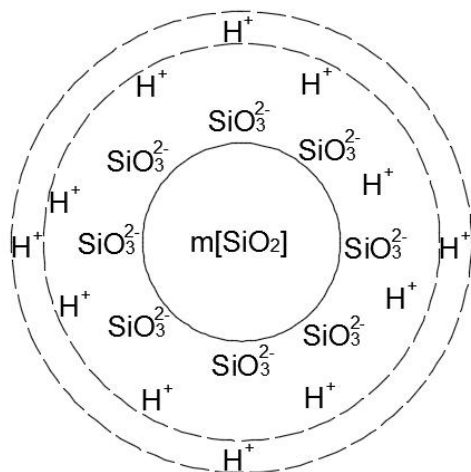


Рис. 11. Схематическое строение единичной ультрадисперсной частицы SiO_2

Поверхность частицы образована молекулами кремнекислоты. Анионы этих молекул прочно связаны с ядром частицы и являются

потенциалопределяющими ионами, обуславливающими ее отрицательный заряд. Протоны водорода распределяются частично в адсорбционном, частично в диффузном слоях и способствуют образованию двойного электрического слоя частицы.

Согласно классификации, приведенной в [11], кремнекислота относится к промежуточному типу высокомолекулярных веществ. Полимеризации, структурированию и образованию неорганического полимера в виде геля способствует избыток ионов H^+ в дисперсионной среде осадка как в слабой кислоте ($\text{pH} = 4,0-6$) [12].

Пленка геля кремнезема, в свою очередь, способствует связи частиц высокодисперсного кварца с другими твердыми частицами и между собой с образованием грубодисперсных фракций (см. рис. 6).

Заключение

Результаты выполненных исследований позволяют сделать следующие выводы:

1. Осадок промывных вод, содержащий минеральные и органические соединения, является химической системой в коллоидном состоянии, обладающей полифункциональным ресурсом для воздействия на процессы формирования структуры строительной керамики.

2. Основой применения осадка промывных вод в технологии строительной керамики является его коллоидно-химическая природа, обуславливающая физико-химическое подобие его свойств глинистому сырью, используемому для производства обжиговой строительной керамики.

3. Дисперсионная среда осадка промывных вод представляет собой воду, обогащенную частицами кремнезема наномасштабного уровня. Ориентируясь на работы, рассматривающие влияние наночастиц SiO_2 на структуру и свойства строительных материалов, можно с достаточно высокой степенью достоверности предположить, что наличие в осадке коллоидной составляющей позволяет рассматривать осадок промывных вод как наноструктурированную добавку, потенциально способную активировать процессы структурообразования на различных технологических стадиях получения строительных материалов.