

ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИИ

О.К. Семакина, В.П. Игашева, А.А. Шевченко

Томский политехнический университет
E-mail: nataliya@tpu.ru

Изучены возможности получения методом экструзии гранулированного сорбента из отходов производства для очистки отработанных минеральных масел. В качестве отходов использованы осадки, образующиеся при аэрации артезианской воды. Выбран оптимальный режим гранулирования с различными связующими жидкостями: карбоксиметилцеллюлоза, полиакриламид и поливиниловый спирт. Определены физико-механические свойства полученных гранул до и после их термообработки: фракционный состав, суммарный объем пор, прочность на раздавливание.

Ключевые слова:

Сорбент, гранула, связующая жидкость, экструзия, прочность.

Key words:

Sorbent, granula, binder liquid, extrusion, strength.

Введение

В северной и азиатской частях России подземные воды, используемые для питьевого, хозяйственно-питьевого и производственного водоснабжения, характеризуются избыточным содержанием железа. Поэтому на большинстве станций обезжелезивания вод после фильтрования аэрированной воды образуется огромное количество частично обезвоженного и недостаточно стабилизированного осадка. Обработка железистых осадков промывных вод фильтров должна проводиться в целях максимального уменьшения их объемов и подготовки к последующему размещению, использованию или утилизации для обеспечения удовлетворительного санитарного состояния окружающей среды или восстановления ее благоприятного качества.

Осадок оксида-гидроксида железа, выделенный в процессе деферризации подземной воды, по своим классификационным признакам относится к природно-техногенным материалам и является вторичным минеральным сырьем.

Проблема комплексной утилизации осадков промывных вод, образующихся в больших количествах при очистке подземных вод, является актуальной. Возможности применения осадков промывных вод различны. Железосодержащий осадок может быть использован, например, при создании строительных материалов различного технического назначения, при получении пигментов, красок и т. д. [1–3].

Исследовалась возможность получения из осадка порошкообразного сорбента, который в дальнейшем можно использовать для очистки отработанных минеральных масел [4]. Не смотря на то, что осадок обладает высокой сорбционной емкостью и удельной поверхностью, использование его в порошкообразном виде достаточно проблематично: происходит пыление при засыпке в сорбционную колонку, вымывание тонкодисперсных частиц, уплотнение осадка и т. п. Поэтому желательнее использовать сорбент в виде гранул размером порядка 2...5 мм.

Целью работы является возможность получения методом экструзии гранулированного осадка

и определение физико-механических свойств полученных гранул.

Экспериментальная часть

Исследовалась возможность использования в качестве сорбента гранул, полученных из осадка, образующегося на скорых фильтрах станции обезжелезивания Томского водозабора. Ранее было исследовано, что основу осадка промывных вод составляет немагнитная фаза α -оксигидроксида железа (гетит α -FeOOH). Часть осадка представлена рентгеноаморфной фазой гидроксида железа (III) – Fe(OH)₃, альфа-оксида железа (III) – α -Fe₂O₃, гамма-оксида железа (III) – γ -Fe₂O₃ [5]. Кроме того, в осадке содержатся оксиды кремния до 5,4, кальция до 4,2, магния до 4,9 и примеси карбонатов до 4,0 мас. %. Площадь удельной поверхности порошкообразного осадка, высушенного при 105 °С (определена по стандартной методике по методу БЭТ) составила 240 м²/г [6]. Насыпная плотность равняется 0,601 г/см³. Так как исходный осадок представляет собой пластичную массу темно-коричневого цвета влажностью 40...45 %, то был выбран экструзионный метод получения гранул путем продавливания пасты через фильеру. Определение влажности исходной пасты показало, что перед экструзией не требуется предварительной подсушки исходной пасты, что позволяет избежать дополнительных затрат энергии.

Экструзионная формовка базируется на определенных структурно-механических свойствах формуемых систем, их способности под влиянием механических воздействий снижать пластическую прочность, а после снятия напряжения вновь ее восстанавливать. Благодаря этому под действием механических усилий формовочной машины (шнек, лопасти, приспособление для протирки) масса становится менее вязкой, приобретает пластичность и поддается продавливанию через фильеру. После выхода из фильеры и снятия напряжения происходит tiksotropное восстановление пластической прочности, и отформованные гранулы становятся пригодными для дальнейшей транспортировки.

В лабораторных условиях формовка экструзией производилась с помощью так называемого «шприца», представляющего собой цилиндрическую трубку, внутри которой на винтовом штоке перемещается поршень, выдавливающий массу; на противоположном конце трубки на резьбе закреплена фильера с диаметром отверстий 3 мм, через которые и формуются пастообразная масса. Образующиеся длинные цилиндрические черенки разрезаются вручную на гранулы размером 5...7 мм и высушиваются [7].

Для придания прочности получаемым гранулам добавляли связующую жидкость, в качестве которой использовали полиакриламид (ПАА), карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) и поливиниловый спирт (ПВС). Концентрацию связующей жидкости варьировали в пределах 0,1...1,0 мас. %. Верхний предел концентрации 1 мас. % обусловлен вязкостью раствора. Увеличение концентрации приводит к резкому повышению вязкости раствора, который сложно дозировать к осадку.

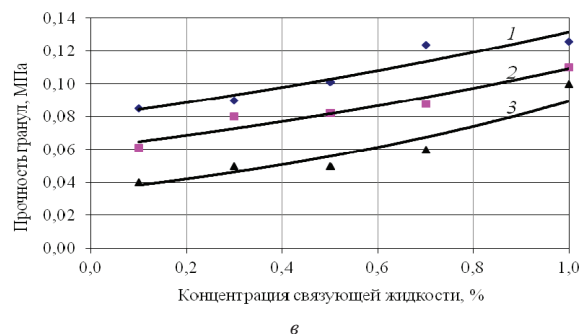
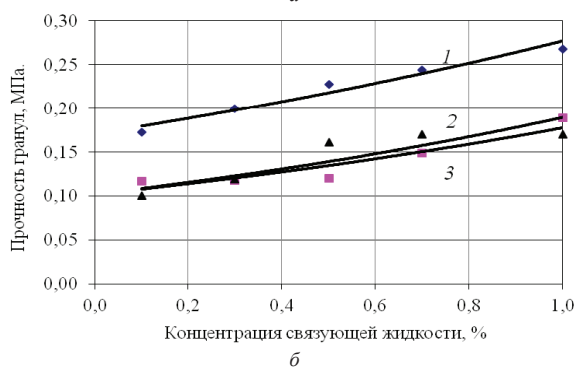
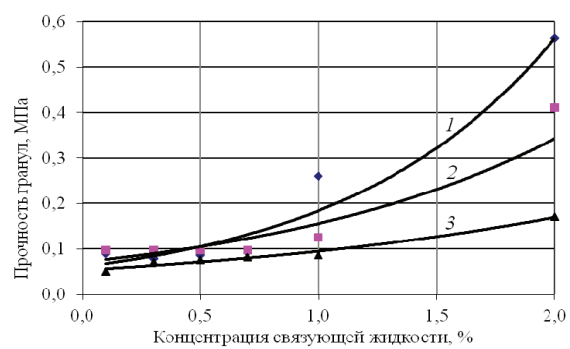


Рисунок. Зависимость прочности гранул от концентрации связующей жидкости: а) – ПАА; б) – ПВС; в) – КМЦ; 1 – высушенные при 20 °С; 2 – высушенные при 105 °С; 3 – прокаленные при 250 °С

В процессе гранулирования варьировали массовое соотношение осадок: связующая жидкость. На 1 г осадка (в пересчете на сухое вещество) добавляли 0,9...1,0 мл связующей жидкости. При увеличении связующей жидкости наблюдается сильное увлажнение формируемой массы, приводящее к деформации гранул при прохождении через фильеру и невозможности формования. При уменьшении связующей жидкости наблюдалось растрескивание и разрушение гранул после их сушки.

Гранулы, полученные методом экструзии, подвергались термообработке в течение 3 часов. Режим термообработки был выбран исходя из предварительных исследований. Структурные изменения, происходящие в осадке при термической обработке, влияют на состояние поверхности, следовательно, и их адсорбционную и каталитическую активность. Исследования показали, что максимальная удельная поверхность порошкообразного осадка достигается при температуре сушки 120 °С и составляет порядка 285 м²/г, а максимальная адсорбционная способность – при 250 °С [4].

Полученные гранулы после сушки при 20, 105 и 250 °С исследовали на прочность на раздавливание в статических условиях (рисунок) на приборе МП-9С и суммарный объем пор по адсорбции паров бензола (таблица).

Таблица. Суммарный объем пор гранул при различной концентрации связующей жидкости, см³/г

Температура, °С	Концентрация связующей жидкости, мас. %					
	0	0,1	0,3	0,5	0,7	1
ПАА						
20	0,175	0,157	0,153	0,143	0,140	0,136
105	0,190	0,190	0,189	0,188	0,187	0,186
250	0,195	0,191	0,181	0,179	0,175	0,174
КМЦ						
20	0,175	0,164	0,170	0,161	0,163	0,170
105	0,190	0,180	0,181	0,180	0,187	0,182
250	0,195	0,196	0,204	0,195	0,192	0,186
ПВС						
20	0,175	0,158	0,159	0,160	0,165	0,170
105	0,190	0,170	0,173	0,175	0,176	0,179
250	0,195	0,190	0,195	0,196	0,199	0,200

Обсуждение результатов

Из полученных данных видно, что прочность образцов с ПАА и КМЦ практически не отличается при всех концентрациях связующей жидкости и в 2 раза меньше прочности образцов с ПВС. Так, например, прочность гранул с 1 % ПВС составляет 0,268 МПа, а с 1 % ПАА и КМЦ – 0,173 и 0,116 МПа, соответственно. После термообработки при 105 °С прочность гранул уменьшается в 2 раза, при этом объем пор для образцов с КМЦ и ПВС увеличивается всего на 5...6 % и только на ~30 % для гранул с ПАА.

Гранулы, полученные с ПВС, высушенные при 20 °С, характеризуются высокой прочностью, возрастающей с увеличением концентрации ПВС в

исходной пасте. Прокаливание гранул при 105 и 250 °С приводит к значительному уменьшению прочности. Так как большая часть гидроксильных групп ПВС связана водородными связями, то при нагревании происходит разрушение водородных связей и повышается жесткость и хрупкость ПВС. При 250 °С происходит полное разрушение водородных связей, что в конечном итоге резко снижает прочность гранул.

Из таблицы видно, что суммарный объем пор для образцов со связующим КМЦ и ПВС практически одинаков и составляет ~0,207 см³/г, при этих же условиях пористость гранул с ПАА на 34 % меньше.

Гранулы с связующей жидкостью ПАА и КМЦ, прокаленные при 250 °С, характеризуются невысокими прочностными показателями, при этом разница в объемах пор по сравнению с гранулами, полученными при 20 °С, незначительная. Данные зависимости можно объяснить свойствами КМЦ и ПАА. Температура размягчения КМЦ составляет 170 °С, а температура разложения ПАА составляет 200 °С, поэтому при более высоких температурах происходит их разложение. Следовательно, при термообработке при 250 °С КМЦ и ПАА полностью разлагается, расстояния между частицами увеличивается, при этом прочность уменьшается, пористость возрастает.

Уменьшение объема пор с увеличением концентрации связующего можно объяснить тем, что

молекулы ПАА заполняют свободные пространства между частицами порошка. При термообработке происходит разрушение полимера, следовательно, открываются дополнительные поры.

Выводы

1. Показана возможность вовлечения в производство вторичного сырья, и установлена принципиальная возможность получения экструзионным методом гранул сорбента из отходов производства. В качестве связующей жидкости использованы полиакриламид, карбоксиметилцеллюлоза и поливиниловый спирт. Подобрано оптимальное соотношение осадок: связующая жидкость, равное 1:0,9...1.
2. Исследованы физико-механические свойства гранул (прочность и объем пор), высушенных при температуре 20 °С с различными связующими, которые показали, что наиболее эффективным связующим является 1 % поливиниловый спирт.
3. Проведены исследования влияния термообработки при 105 и 250 °С в течение 3 часов на свойства полученных образцов. Результаты показали, что с увеличением температуры ухудшаются прочностные характеристики и гранулы становятся непригодными для использования их в качестве сорбентов.
4. Можно рекомендовать использование в качестве связующей жидкости и полиакриламид.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Станкевич К.С., Усова Н.Т., Лукашевич О.Д. Выделение и утилизация отходов водоподготовки томского водозабора // Использование и охрана природных ресурсов в России. – 2010. – № 3. – С. 12–15.
2. Лысов В.А., Бутко А.В., Баринов М.Ю. и др. Утилизация гидроксидных осадков водопроводов юга страны // Водоснабжение и санитарная техника. – 1992. – № 7. – С. 9–10.
3. Лисецкий В.Н., Брюханцев В.Н., Андрейченко А.А. Улавливание и утилизация осадков водоподготовки на водозаборах г. Томска. – Томск: Изд-во НТЛ, 2003. – 164 с.
4. Каменчук Я.А. Отработанные нефтяные масла и их регенерация: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2006. – 24 с.
5. Лукашевич О.Д., Барская И.В., Усова Н.Т. Интенсификация осаждения и утилизации железистых осадков промывных вод скорых фильтров // Вода: технология и экология. – 2008. – № 2. – С. 30–40.
6. Усова Н.Т., Кутугин В.А., Лотов В.А. и др. Композиционные материалы на основе высокожелезистого шлама водоподготовки // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 36–39.
7. Бабенко С.А., Миронов В.М., Семакина О.К. и др. Гранулирование дисперсных материалов в жидких средах. – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2003. – 346 с.

Поступила 20.06.2012 г.