

УДК 628.336.3:667.622.117.225

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТОГО ШЛАМА ВОДОПОДГОТОВКИ

Н.Т. Усова, В.А. Кутугин, В.А. Лотов, О.Д. Лукашевич*

Томский политехнический университет|

*Томский государственный архитектурно-строительный университет

E-mail: nadusova@ms.tusur.ru

Изучен химический и минералогический состав шлама, образующегося при промывке фильтров на станции водоподготовки Томского водозабора. Разработан и экспериментально проверен способ получения пигмента из высокожелезистого шлама. Показана возможность использования полученного пигмента в производстве строительных композиционных материалов. Объединение очистки воды с использованием отходов создает предпосылки для создания безотходных технологий в водоподготовке.

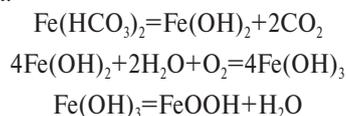
Ключевые слова:

Железистый шлам, водоподготовка, железооксидные пигменты, цветные композиционные строительные материалы, утилизация отходов.

Key words:

Iron sludge, water reclamation, iron oxide pigments, colored composition building materials, waste recycling.

При очистке подземных вод перед хозяйственно-бытовым использованием на станции обезжелезивания Томского водозабора ежегодно выделяется более 600 т высокожелезистого шлама, состоящего преимущественно из гетита и лепидокрокита, включающих железо в оксидно-гидроксидной форме (FeOOH). Исходя из того, что основной формой существования железа в подземной воде является раствор гидрокарбоната железа (II), в работе [1] предложен следующий механизм образования гетита:



Существующая технологическая схема утилизации шлама предусматривает только его захоронение.

Анализ информации из научно-технической литературы показал, что возможными вариантами утилизации отходов водоподготовки могут быть получение чугуна и стали, изготовление химических реактивов, в качестве полупродукта в производстве катализаторов стирола, адсорбентов, пигментов, строительных материалов [1–5]. Решение проблемы утилизации высокожелезистого шлама водоподготовки имеет одновременно природоохранное, научное и практическое значение.

Целью работы является изучение состава и свойств шлама водоподготовки и разработка технологии изготовления композиционных строительных материалов на его основе.

Обезвоживание высокожелезистого шлама водоподготовки

Шлам водоподготовки после уплотнения в отстойнике представляет собой водонасыщенную коллоидную массу сметанообразной консистенции темно-коричневого цвета.

Экспериментально установлено, что после высушивания на воздухе при температуре 20 °С об-

разца шлама, распределенного в емкости высотой 3 см и выдержанного в течение 7 дней, происходит уменьшение массы на 50 %. Дальнейшее высушивание образца в сушильном шкафу при 105 °С до постоянной массы приводит к снижению массы еще на 4 %. Сухой железосодержащий шлам имеет светло-коричневый цвет и легко измельчается в ступке до мелкодисперсного состояния. Площадь удельной поверхности (определена по стандартной методике по методу БЭТ) образца составила 240 м²/г, что соответствует среднему поверхностному размеру частиц 10 нм.

Определение состава шлама водоподготовки

В табл. 1 приведены результаты анализа химического состава образцов шламов водоподготовки. Образец 1 – шлам, выделенный при безреагентном коагулировании и последующем фильтровании, образец 2 получен при использовании флокулянта – полиакриламида, отстаивании и фильтровании. Оба образца взяты непосредственно из производственных емкостей на Томском водозаборе. В среднем валовом составе преобладает оксид железа (42 и 44 %). Существенно ниже доли оксидов кремния (5,4 и 2,4 %), кальция (4,2 и 2,8 %) и магния (2,0 и 4,9 %).

Таблица 1. Химический состав высокожелезистого шлама водоподготовки

Образец шлама	Массовое содержание, %					
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	п.п.п.
1	5,48	42,45	1,02	4,20	2,00	30,34
2	2,43	44,05	н/о	2,80	4,90	10,02

Фазовый состав высокожелезистого шлама определяли с помощью рентгенофазового анализа. Установлено, что образец 1 (естественное осаждение) является более закристаллизованным по сравнению с образцом 2 (осаждение с флокулянтном).

В качестве основной фазы преобладают аморфные не закристаллизовавшиеся продукты. В виде кристаллической фазы идентифицируются в осадках гематит, лепидокрокит и кальцит. Близкий состав осадков наблюдали и другие исследователи [1]. Такие результаты напрямую свидетельствуют об изменении механизма выделения железосодержащего осадка (шлама) под воздействием флокулянта полиакриламида. Коллоидные частицы гидроксида железа образуют агломераты с молекулами полимера, что приводит к образованию крупных быстро осаждающихся хлопьев.

Полученные данные о составе и свойствах шлама водоподготовки позволили предположить, что он может служить сырьем для получения пигментов, наполнителей и использоваться в получении композиционных строительных материалов.

Получение железооксидных пигментов из высокожелезистого шлама водоподготовки

Из литературных источников [6] известно, что красные железоокисные пигменты по химическому составу представляют собой оксид железа Fe_2O_3 (содержание оксида в пигментах 95...98 %). Оксид железа существует в двух кристаллических формах: α -формы – гематита и γ -формы – маггемита. Наибольшее значение для пигментов имеет α -форма Fe_2O_3 . Традиционная технология производства пигмента из природного сырья предусматривает дробление, прокаливание при 400...600 °С природной руды и размол полученного пигмента.

В работе [1] при попытке получения пигмента из шлама водоподготовки Томского водозабора было показано, что нагревание высушенного образца в тигле до 400 °С приводит к неконтролируемому увеличению температуры в порошке выше 600 °С и его спеканию в плотную массу, имеющую черный цвет. Для исключения спекания порошка была предложена методика получения пигмента с использованием вращающейся печи и с применением автоматического питателя. По данной методике был получен пигмент кофейного цвета.

Авторами был разработан и экспериментально проверен более простой способ получения пигмента из высокожелезистого шлама. Для получения пигмента исходный шлам высушивался, измельчался и обжигался в муфельной печи при температуре выше 600 °С. После остывания осадок приобретает насыщенный красный цвет. Для выяснения механизма процессов, происходящих в шламе при обжиге, были проведены термогравиметрические и рентгенографические исследования.

Рентгенофазовый анализ (РФА) прокаленного осадка показал, что преобладающей фазой является α -гематит. Значения межплоскостных расстояний d соответственно равны: 2,6937; 2,5129; 1,8383; 1,6918; 1,4839; 1,4515 Å, рис. 1.

Согласно данным термического анализа (ДСК/ТГ), выделяются следующие эффекты (рис. 2):

- В интервале температур 40...200 °С наблюдается эндоэффект с двумя максимумами: слабо выра-

женным при 100 °С и более четким при 150 °С, сопровождающийся значительным уменьшением массы (–10 %), что соответствует удалению физически и химически связанной воды.

- Интенсивный экзоэффект в широком интервале температур 200...450 °С с отчетливым максимумом при 301 °С, сопровождающийся плавным уменьшением массы, свидетельствует о сгорании органической составляющей шлама и о кристаллизации аморфной фазы, в результате которой гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$) и лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOOH}$) переходят, соответственно, в гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Данные термического анализа подтверждаются результатами РФА. На рентгенограмме шлама, прокаленного при 600 °С, присутствуют кристаллические фазы указанных оксидов.
- В температурном интервале 300...800 °С осуществляется переход $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в термодинамически стабильную фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Экзоэффект с максимумом при 776 °С, по-видимому, свидетельствует о завершении фазового перехода « $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ». По данным РФА прокаливание шлама до 800 °С приводит к образованию хорошо закристаллизованного безводного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При 800 °С полностью завершается процесс удаления воды из образца шлама.

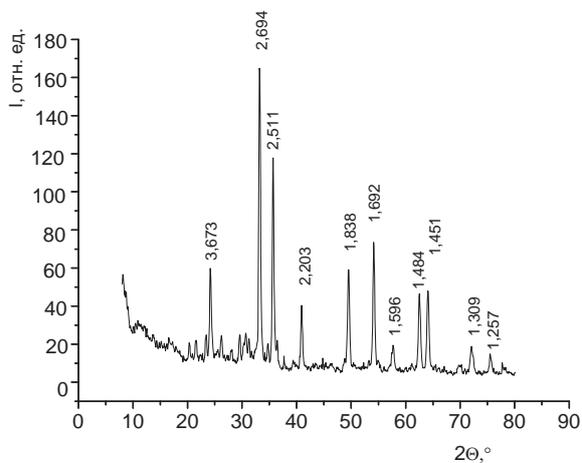


Рис. 1. Дифрактограмма шлама, прокаленного при 800 °С

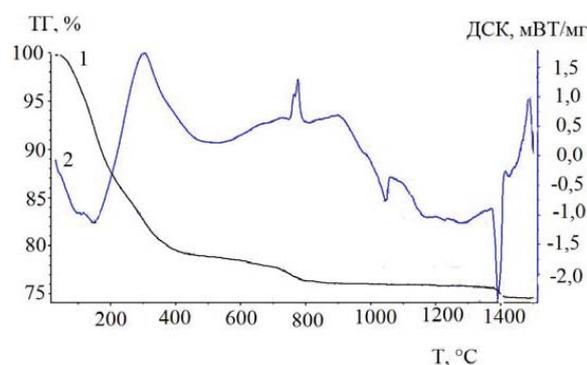


Рис. 2. Термограмма высокожелезистого шлама: 1) дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК); 2) термогравиметрия (ТГ)

- Последний экзоэффект с максимумом при 1047 °С протекает без изменения массы и свидетельствует о фазовом переходе гематита в магнетит. Дальнейшее нагревание образца приводит к его плавлению (эндоэффект с температурой максимума 1391 °С) с последующим разложением. Общее уменьшение массы составило 25,47 %.

Получение композиционных материалов и исследование их свойств

К цветовой гамме строительных материалов предъявляются повышенные требования. Особый интерес представляют объемноокрашенные материалы, не теряющие исходный цвет в процессе эксплуатации. Авторами изучена возможность использования полученного пигмента в производстве окрашенных строительных композиционных материалов. При изготовлении опытных образцов смешивались сухие компоненты: прокаленный шлам и кварцевый песок. В качестве связующего использовался водный раствор силиката натрия с силикатным модулем $m=3$.

Композиционные смеси формовались с помощью гидравлического пресса. Твердение полученных образцов осуществляли в воздушно-сухих условиях. При этом происходит дегидратация раствора силиката натрия и химическое обменное взаимодействие между компонентами смеси, приводящее к повышению прочности сформованных образцов. Полученные образцы делили на три части. Контрольные образцы выдерживались в воздушно-сухих условиях при температуре 25 °С, остальные прокаливали при 500 и 700 °С. После прокаливания линейные размеры образцов оставались неизменными, а их масса незначительно уменьшалась (на 3...5 %). Для всех образцов определяли прочность при сжатии, водопоглощение и коэффициент водостойкости $K_{\text{водост.}}$

Эксперименты показали, что без обжига образцы не водостойки ($K_{\text{водост.}}=0,1...0,2$). Лучшие результаты по физико-механическим показателям получены для образцов, прокаленных при 500 °С. Сравнение композиций № 1–4 с одинаковым соотношением прокаленного шлама и кварцевого песка показало, что оптимальным содержанием водного раствора силиката натрия является 21 мас. % (водопоглощение – 11,6 %, прочность при сжатии – 49,6 МПа, коэффициент водостойкости – 0,9).

Увеличение температуры обжига до 700 °С приводит к незначительному увеличению водопоглощения опытных образцов и уменьшению прочности при сжатии.

Рентгенограммы непрокаленных и прокаленных модельных образцов имели одинаковый вид и незначительно отличаются только интенсивностью рефлексов (рис. 3). Основными кристаллическими фазами являются гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и β -кварц (SiO_2). Идентифицируется также образование фазы $(\text{Fe}_{0,67}\text{Mn}_{0,33})\text{OОН}$ – δ -оксида-гидроксида железа и марганца ($d = 2,5111; 2,2001; 1,6907;$

$1,4503 \text{ \AA}$). Прокаливание образцов приводит к увеличению интенсивности рефлексов гематита и уменьшению рефлексов кварца.

Таблица 2. Состав и физико-механические показатели композиционных материалов на основе высокожелезистого шлама

№ смеси	Состав композиционной смеси, мас. %, %				Давление прессования, МПа	Температура обжига, °С	Водопоглощение, %	Прочность при сжатии, МПа	Коэффициент водостойкости
	Шлам	Кварцевый песок	Раствор силиката натрия	Вода					
1	40	40	5	15	15	–	–	11,3	–
						500	13,8	22,7	0,60
2	41,5	41,5	17	0	15	–	–	18,0	–
						500	12,4	30,4	0,80
3	39,5	39,5	21	0	15	–	–	50,3	–
						500	11,6	49,6	0,90
4	36	36	28	0	15	–	–	4,1	–
						500	14,0	43,5	0,72
5	25	58	17	0	15	–	–	13,7	–
						500	14,0	28,3	0,70
6	41	41	18	0	38	–	8,8	41,2	0,10
						500	12,1	44,1	0,83
7	40	40	17	3	38	–	7,0	34,8	0,16
						500	11,5	40,4	0,95
						700	12,3	48,9	0,73

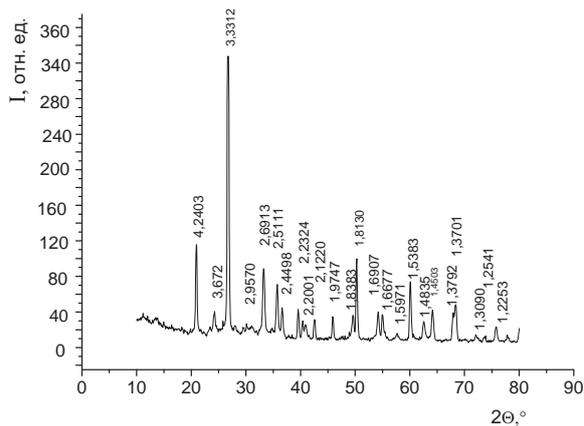


Рис. 3. Дифрактограмма образца состава № 3, прокаленного при 500 °С

Минимальное количество водного раствора силиката натрия, необходимое для смачивания сухих компонентов композиционной смеси, составило 17 мас. %. Поэтому изучалось влияние предварительного смачивания сухой смеси водой (композиции № 1, 7). Сравнение композиций 1 и 3 показало

ло, что добавление воды в количестве, превышающим содержание водного раствора силиката натрия, приводит к ухудшению определяемых показателей. Незначительное предварительное смачивание (сравнение композиций 6 и 7) наоборот, способствует улучшению определяемых показателей и снижает расход силиката натрия.

Уменьшение массовой доли прокаленного шлама в исходной смеси (композиция № 5) приводит к ухудшению определяемых физико-механических показателей, что можно объяснить способностью пигмента ускорять полимеризацию связующего за счет адсорбции молекул воды и обменного химического взаимодействия с раствором силиката натрия.

Выводы

1. Показана возможность утилизации шламов водоподготовки, образующихся при обработке насыщенных соединениями железа подземных вод. Объединение очистки воды с использованием отходов создает предпосылки для созда-

ния безотходных технологий в водоподготовке.

2. Разработан и экспериментально проверен способ получения железоксидного пигмента из шлама водоподготовки путем его обжига в интервале температур 600...800 °С.
3. С помощью комплекса физико-химических методов анализа установлено, что в составе полученного пигмента преобладающей фазой является α -гематит.
4. Изучена возможность использования полученного пигмента для производства цветных композиционных материалов. Полученные материалы имеют красно-кирпичный цвет, обладают высокой прочностью, водостойкостью и термостойкостью.
5. Лучшие результаты по физико-механическим показателям получены для образцов с одинаковым соотношением прокаленного шлама и кварцевого песка. Оптимальным содержанием водного раствора силиката натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в композиционной смеси является 20...21 мас. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Любарский В.М. Осадки природных вод и методы их обработки. – М.: Стройиздат, 1980. – 128 с.
3. Лысов В.А., Бутко А.В., Баринов М.Ю. и др. Утилизация гидроокисных осадков водопроводов юга страны // Водоснабжение и санитарная техника. – 1992. – № 7. – С. 9–10.
4. Станкевич К.С., Усова Н.Т., Лукашевич О.Д. Выделение и утилизация отходов водоподготовки Томского водозабора // Ис-

пользование и охрана природных ресурсов в России. – 2010. – № 3. – С. 12–15.

5. Лукашевич О.Д., Барская И.В., Усова Н.Т. Интенсификация осаждения и утилизация железистых осадков промывных вод скорых фильтров // Вода: технология и экология. – 2008. – № 2. – С. 30–41.
6. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. – Л.: Химия, 1974. – 656 с.

Поступила 07.06.2011 г.