

УТИЛИЗАЦИЯ ШЛАМОВ ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

© А.М.Касимов¹

ГП «УкрНПЦ «Энергосталь», 61000, г. Харьков, пр. Ленина, 9, Украина

А.М.Коваленко²

МГЭА Центрально-европейского университета, 61035, г. Харьков, ул. Матросова, 3, Украина

А.К.Цехманова³, Н.И.Руженцова⁴, О.О.Изотова⁵

ГП «УкрНПЦ «Энергосталь», 61000, г. Харьков, пр. Ленина, 9, Украина

А.П.Чудненко⁶

ПАО «ЕВРАЗ-Баглейкокс», 51909, Днепропетровская обл., г. Днепродзержинск, ул. Щербицкого, 1, Украина

¹ Касимов Александр Меджитович, докт. техн. наук, проф., главный научный сотрудник² Коваленко Алексей Михайлович, канд. пед. наук, проф., ректор, e-mail:eko_soc@list.ru³ Цехманова А.К., зав. лабораторией⁴ Руженцова Н.И., научный сотрудник⁵ Изотова О.О., младший научный сотрудник⁶ Чудненко А.П., главный инженер

Описаны результаты исследований физико-химических свойств осадков (шламов) химводоочистки и предложены методы их утилизации в условиях ПАО «ЕВРАЗ-Баглейкокс». Установлено, что такие шламы по химическому и фракционному составу аналогичны серийно выпускаемым минеральным материалам, что позволяет использовать их в качестве наполнителей асфальтобетонов и посыпок при изготовлении рубероида и стеклоизола.

Ключевые слова: методы утилизации, осадки (шламы), асфальтобетон, наполнители, класс опасности.

По данным Госкомстата Украины, на территории страны накоплено более 50 млн. т осадков очищаемых технологических и сточных вод (ООВ), в связи с чем из хозяйственного оборота изымаются тысячи гектаров земли. Складирование осадков в шламонакопителях негативно влияет на окружающую природную среду (ОПС) вследствие миграции входящих в их состав тяжелых металлов в почву и водные объекты, поэтому в развитых странах отказываются от этого способа хранения шламов химической водоочистки.

Существующие методы обработки и утилизации ООВ сводятся к уменьшению объемов и изменению их структуры в зависимости от дальнейшего использования. Для уменьшения объемов накопленных ООВ и улучшения качества ОПС необходимы новые рациональные и экологически безопасные технологии их утилизации, т.к. применение имеющихся технологий не исключает возможности выхода токсичных веществ на поверхность материала или изделия.

Перспективы исследования по использованию ООВ в производстве дорожно-строительных материалов. В ГП «УкрНПЦ «Энергосталь» разработана технология переработки ООВ в сырье для производства асфальтобетона, предназначенного для дорожного строительства. Предположение авторов статьи об эффективности применения ООВ в качестве добавки к асфальтобетону базируется на возможности максимального уплотнения массы осадков с одновременной изоляцией частиц водонепроницаемыми пленками, выполняющими также склеивающую функцию. Роль пленкообразователей выполняют битумные вяжущие, которые обволакивают каждую частицу осадка, входящего в состав массы асфальтобетона. Гидроизоляция частиц осадка битумными вяжущими придает материалу стойкость к воздействию слабых растворов кислот и щелочей, обеспечивает ограничение контакта его отдельных компонентов с внешней средой и безвредность использования исследуемых ООВ как структурообразующих компонентов асфальтобетона.

Установлено, что по физико-механическим свойствам рассматриваемые ООВ аналогичны минеральному порошку (МП) [1], который представляет собой полидисперсный материал и используется как компонент асфальтобетонной смеси в соответствии с действующими технологиями [2]. Основное назначение этого наполнителя состоит в переводе объемного битума в пленочное состояние.

Стандартный МП и битум при смешивании образуют дисперсную систему, выполняющую функцию вяжущего материала в асфальтобетоне. Кроме того, МП служит для заполнения пространства между более крупными частицами. Как показал отечественный и зарубежный опыт, наряду с традиционными МП, получаемыми при тонком помоле известняков, доломитов и других природных минералов, подобное применение находят отходы производств – цементная пыль, металлургические шлаки и прочие пылевидные материалы.

Схожесть гранулометрических составов ООВ ПАО «ЕВРАЗ-Баглейкок» и стандартного МП, производст-

во которого является энергоемким и экономически затратным, говорит о возможности использования данных осадков вместо МП при получении асфальтобетона (в этом случае стоимость дорожного покрытия значительно снижается). Содержащиеся в ООВ соли щелочно-земельных металлов представляют собой аналоги поверхностно-активных веществ (ПАВ), применяемых в технологии производства асфальтобетонных смесей.

Пробы осадков очищаемых вод ПАО «ЕВРАЗ-Баглейкок» отбирали для проведения экспериментальных исследований в соответствии с рекомендациями стандарта [3]. Чтобы определить возможность использования усредненных проб ООВ № 1 и № 2, измеряли их радиоактивность и учитывали соответствие этого показателя нормам [4-6]. Результаты γ -спектрометрических исследований содержания радионуклидов в пробах ООВ с использованием профессионального дозиметра-радиометра МКС-05 «Терра», представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты γ -спектрометрических исследований проб ООВ

№ пробы ООВ	Ra ²²⁶ , Бк/кг	Th ²³² , Бк/кг	K ⁴⁰ , Бк/кг	Cs ¹³⁷ , Бк/кг	Суммарная удельная активность, Бк/кг
1	1,7	Менее 1,0	Менее 1,0	1,0–1,2	Менее 5,0
2	Менее 1,0	Менее 1,0	1,4	1,0–1,2	Менее 3,0

На основании норм [4] установлено, что при суммарной удельной активности исследованных проб в диапазоне до 3–5 Бк/кг ограничений по содержанию радиоактивных изотопов для применения данных ООВ нет.

Рентгенофазовые характеристики осадков получены на установке ДРОН-3 [7]. Результаты обработки рентгенограмм сухого вещества исследуемых проб № 1 и 2 приведены в табл. 2, из которой видно, что минераль-

ная часть осадков представлена преимущественно алюмосиликатами (монтмориллонит, каолинит, гидрослюда), кремнеземом (кварцем) и карбонатами (кальцит). Все эти минералы обладают высокой адсорбционной способностью.

Определено, что химические составы исследуемых проб ООВ несколько отличаются (табл. 3).

Таблица 2

Результаты обработки рентгенограмм сухого вещества ООВ № 1 и 2

Минерал	Формула	Межплоскостное расстояние, Å
Монтмориллонит (1,40)	$(Ca, Mn, Na)(Al, Mg)_2 \times (OH)_2[(Si, Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$	1,40
Кварц (2,12)	SiO ₂	1,87; 2,12; 2,28
Гидрослюда (1,821)	$(Ca, Mg)(Mg, Fe^{2+})_3 \times (OH)_2[(Si, Al)_4O_{10}] \cdot 4H_2O$	1,673; 1,987; 1,821
Кальцит (0,228)	CaCO ₃	0,228; 0,304
Каолинит (1,926)	Al ₄ (OH) ₈ [Si ₄ O ₁₀]	1,877; 1,926; 2,08

Таблица 3

Химические составы исследуемых проб ООВ, % по массе

№ пробы ООВ	CaCO ₃	SiO ₂	Mg(OH) ₂	CaSO ₄	NaCl	Al ₄ (OH) ₈ [Si ₄ O ₁₀]
1	80,5	2,5	14,0	0,25	2,55	0,2
2	79,9	2,91	16,3	0,49	–	0,4

О суммарном содержании в пробе воды, карбонатов и органических веществ, а также об алгебраической сумме приростов и убылей массы, происходящих в ходе окислительно-восстановительных процессов, судили по величинам потерь при прокаливании (п.п.) осадка, которые были определены гравиметрическим методом.

Для нахождения показателей рН водной и солевой вытяжек ООВ воспользовались потенциометрическим методом, основанным на измерении величины электродвижущей силы, которая возникает при опускании в суспензию осадка двух электродов – измерительного и электрода сравнения. Водную вытяжку ООВ получили путем взаимодействия проб с водой, а солевую – с 1 М раствора хлорида калия (при этом соотношение пробы осадка и раствора составляло 1 : 2,5).

При изучении физико-механических характеристик образцов № 1, 2 исследовали их гигроскопичность, т.е. способность с течением времени насыщаться влагой под действием влажного воздуха в заданных условиях. Для сравнения динамики увлажнения ООВ определили и гигроскопичность сухого стандартного МП. Результаты этих исследований приведены на рис. 1, из которого следует вывод, что порошкообразные ООВ обладают малой гигроскопичностью, значения которой близки к уровню этого параметра для стандартного МП.

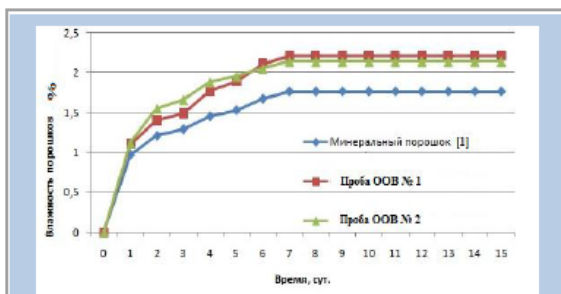


Рис. 1 Динамика увлажнения ООВ № 1, 2 и стандартного МП (относительная влажность воздуха – 95 %, атмосферное давление – 750 мм рт. ст.)

Установлено, что показатели истинной плотности осадков очищаемых вод составляют 1,90/2,43 и 2,00/2,26 для первого и второго образцов соответственно. Структуру ООВ изучали на двух микроскопах – электронном ЭМВ-100Б (при увеличении до $\times 15000$) и оптическом «Карл Цейс Йена» (при увеличении до $\times 800$). С помощью рассева изучаемых ООВ, предварительно высушенных при температуре 105 °С, установлено, что их гранулометрический состав практически одинаков (рис. 2).

В дальнейших экспериментах, учитывая незначительные расхождения между показателями химических и физико-механических свойств изучаемых ООВ, использовали только какую-то одну из проб. Исследование порошков ООВ на оптическом микроскопе показало присутствие прозрачных и непрозрачных частиц неправильной и круглой форм и их агрегатов (рис. 3).

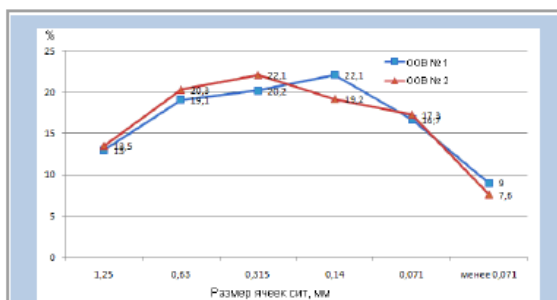


Рис. 2 Гранулометрический состав сухих ООВ

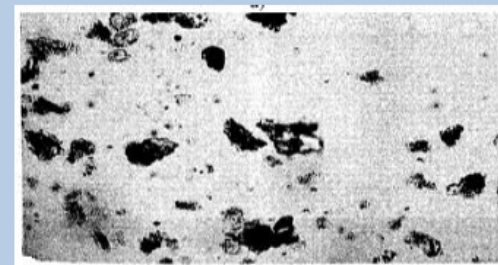
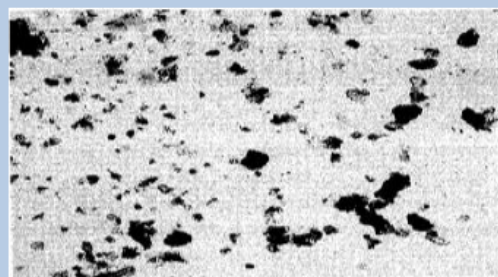


Рис. 3 Микроструктура ООВ с частицами размером $< 0,071$ мм: а – $\times 400$; б – $\times 800$

При изучении микроструктуры ООВ на электронном микроскопе ЭМВ-100Б (рис. 4) установлено, что его частицы имеют такую же (или более развитую) поверхность, как и частицы МП. Это свидетельствует об их повышенной активности при взаимодействии с

внешней средой. На микрофотографиях отчетливо видна неоднородная структура осадка, в т.ч. агрегирование мельчайших частиц на крупных, что характерно для обоих видов сравниваемых материалов.

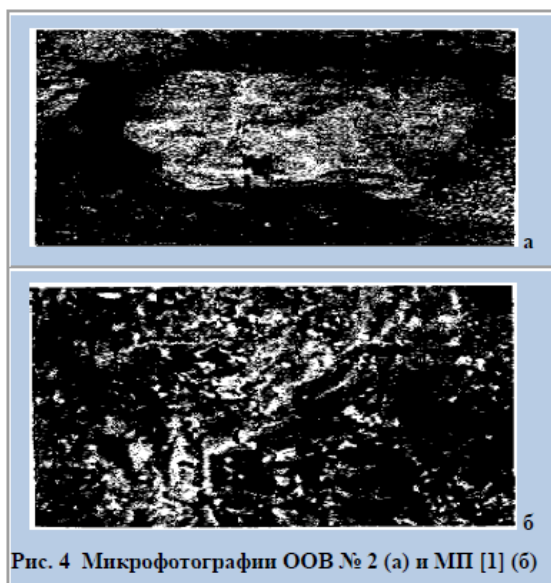


Рис. 4 Микрофотографии ООВ № 2 (а) и МП [1] (б)

Полученные данные указывают на схожесть микроструктур порошков ООВ и стандартного МП, однако частицы ООВ содержат большее количество пор по сравнению с частицами МП, что снижает показатели их истинной плотности. Агрегирование частиц происходит вследствие влияния дисперсионной воды в осадке, находящемся во влажном состоянии. При его высушивании частицы удерживаются силами межмолекулярного взаимодействия.

Гранулометрические составы измельченных ООВ № 1 и 2 схожи с составом МП. Уменьшение размеров частиц и разрыв межмолекулярных связей между ними способствуют возрастанию физико-химической активности порошка за счет возникновения активированных участков на поверхностях частиц и увеличения удельной реакционной поверхности.

Несмотря на небольшие различия в физико-механических показателях, оба исследованных образца могут выступать в качестве заменителей МП [1]. Согласно требованиям к стандартному МП содержание в нем глинистых примесей не должно превышать 15 %, при этом на долю полутонких оксидов $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ может приходиться не более 5 %.

Данные по определению гранулометрического состава исследованных проб ООВ и их плотности приведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты физико-механических исследований проб ООВ

№ опыта	Истинная плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	Гранулометрический состав, %, при содержании фракций размером, мм					
			> 50	50–0,1	0,1–0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	< 0,005
ООВ № 1								
1	2,43	0,75	0,3	2,45	41,44	28,55	11,12	16,14
2	2,37	0,74	0,4	6,6	20,24	35,47	12,11	25,08
ООВ № 2								
1	2,29	0,75	0,46	26,50	24,99	34,68	4,79	8,57
2	2,31	0,75	0,38	12,24	18,45	45,65	12,58	10,72

Запрет на содержание органических примесей и свободного оксида или гидроксида кальция позволяет считать изучаемые образцы осадков аналогами МП и использовать их в качестве активной добавки к асфальтобетону для улучшения его структуры за счет перевода битума в пленочное состояние и заполнения пространства между частицами крупных наполнителей.

Взаимодействие битумных вяжущих и минеральных материалов – это главный фактор структурообразования в битумно-минеральных системах. Адсорбционные

процессы с участием ПАВ уменьшают поверхностное натяжение на границе раздела фаз битум – ООВ и способствуют взаимодействию компонентов осадка с битумом.

Поверхностные явления на границе раздела фаз отличаются многообразием. Можно предположить, что первичным является комплекс адсорбционных реакций, происходящих при физической адсорбции слоя битума минеральной поверхностью. Этот комплекс включает:

- хемосорбционные процессы, протекающие на границе раздела битум – минеральный материал;
- избирательную диффузию компонентов битума в минеральный материал, приводящую к существенному изменению свойств адсорбированного битума;
- взаимодействие минеральных материалов и битума, вследствие которого их свойства изменяются.

Данное предположение подтверждают результаты исследований изменения температуры размягчения битума с добавками МП и ООВ (рис. 5).

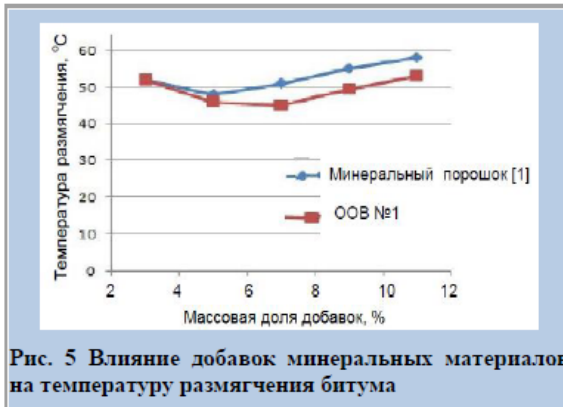


Рис. 5 Влияние добавок минеральных материалов на температуру размягчения битума

Установлено, что при добавлении порошков ООВ температура размягчения битума ниже, чем при добавлении стандартного МП (рис. 6). Если количество добавки ООВ превышало 12 %, битум не образует однородной консистенции.

Взаимодействие битума с частицами ООВ обусловлено их развитой внутренней структурой, образуемой разветвленной системой микропор, а также весьма развитой внешней поверхностью зерен. Энергетическая неоднородность и шероховатость поверхности частиц, их пористость, загрязненность и наличие пузырьков воздуха влияют как на площадь контакта, так и на

условия растекания и движения жидкости по поверхности частиц.

Изготовление образцов асфальтобетонных смесей с добавлением ООВ и укладку экспериментальных участков вели в соответствии с государственными стандартами Украины и инструкциями по проектированию и устройству дорожных покрытий [1, 8–10]. В связи с высокой влажностью ООВ (20–25 %), находящихся в естественном состоянии, и склонностью мелкодисперсных частиц к слипанию при высыхании, осадки предварительно подвергали рассеву, сушке при 105 °C и измельчению. Данные по использованию минеральных материалов и битумов разных марок при изготовлении и испытаниях образцов асфальтобетонов с разным содержанием добавок ООВ приведены в табл. 5–7.

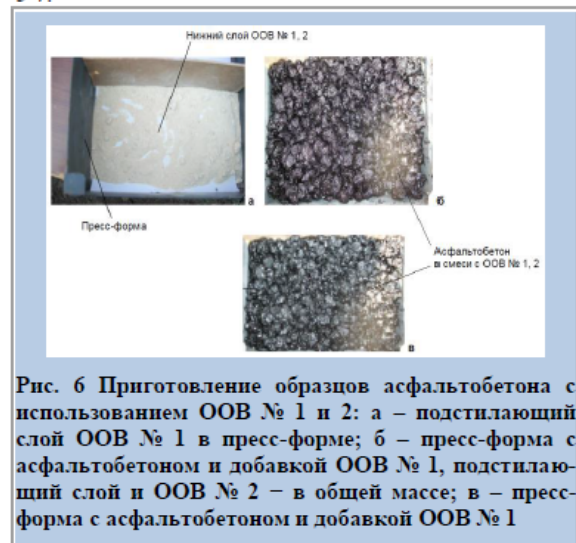


Рис. 6 Приготовление образцов асфальтобетона с использованием ООВ № 1 и 2: а – подстилающий слой ООВ № 1 в пресс-форме; б – пресс-форма с асфальтобетоном и добавкой ООВ № 1, подстилающий слой и ООВ № 2 – в общей массе; в – пресс-форма с асфальтобетоном и добавкой ООВ № 1

Таблица 5

Характеристики использованных в экспериментах материалов, место происхождения которых – Докучаевский карьер

Показатели	Значение
Щебень 5-20	
Марка	1200
Дробимость, %	11,3
Истираемость, %	26,0
Содержание глинистых пылеватых частиц, % по массе	0,7
Песок из отсевов дробления щебня	
Марка	1200
Содержание глинистых пылеватых частиц, % по массе	12,0
Модуль крупности, %	2,9

Таблица 6

Физико-механические свойства асфальтобетона с разным содержанием ООВ

Состав асфальтобетона, % по массе	Водонасыщение, %	Предел прочности при сжатии, МПа	
		20 °С	50 °С
Щебень-35; песок из отсева дробления щебня – 65	1,69	6,10	2,05
Щебень-35; песок из отсева дробления щебня – 60; ООВ – 5	1,55	6,10	1,65
Щебень-35; песок из отсева дробления щебня – 58; ООВ – 7	1,79	6,25	1,92
Щебень-35; песок из отсева дробления щебня – 55; ООВ – 10	1,65	6,40	3,0
Щебень-35; песок из отсева дробления щебня – 53; ООВ – 12	1,69	4,9	3,3
Требования [8]	1,5-3,5	2,2-2,6	1,2

В качестве вяжущих использовали битумы марок БНД 60/90, БНД 90/130 и БНД 130/200, качественные показатели которых соответствуют требованиям стандартов. Необходимо отметить, что на всех этапах изготовления и испытания асфальтобетона не наблюдались какие-либо отклонения, требующие корректировки указанных методик. Смеси распределялись равномерно по всему объему пресс-форм, и образцы получались без брака (рис. 6).

Установлено, что при внесении наполнителя ООВ в количестве 5–10 % от общей массы смеси прочность асфальтобетона увеличивается, при этом все его физи-

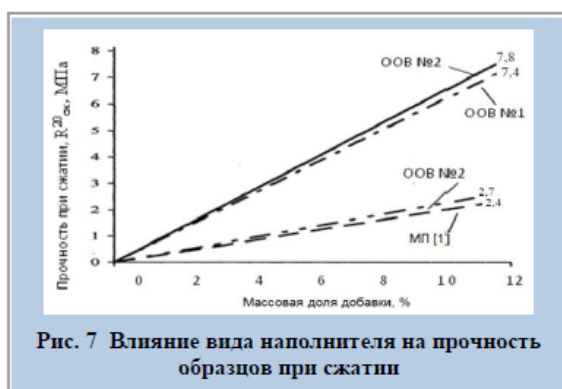
ко-механические показатели отвечают требованиям соответствующих стандартов и технических условий. Дальнейшее увеличение количества добавки приводит к перенасыщению смеси мелкими частицами, что ухудшает показатель ее водонасыщения, а следовательно, снижает качество асфальтобетона.

Испытания образцов асфальтобетона, имеющих состав, % по массе: щебень – 32-36, песок из отсева дробления щебня – 55-56, порошок ООВ № 1, 2 – 5-10, показали, что лучшим из них является образец на основе битума БНД 60/90.

Таблица 7

Физико-механические параметры образцов асфальтобетона с битумом разных марок и добавкой ООВ

Вид наполнителя	Вяжущее	Плотность, г/см ³	Водонасыщение, %	Сопротивление сжатию ($R_{сж}^{20}$), МПа
ООВ № 1 или 2	БНД 60/90	2,29–2,43	1,22	3,40
	БНД 90/130	То же	2,98	2,80
	БНД 130/200	То же	3,5	2,55
МП [8]	Для всех	Ненормир.	1,0–3,5	2,2–2,6



Результаты экспериментального сравнения наполнителей (к асфальтобетону указанного состава) разных видов – порошков ООВ № 1, 2 и МП, добытого из Докучаевского карьера, – представлены на рис. 7. Определяющим показателем являлось значение предела прочности при сжатии $R_{сж}^{20}$.

В дополнение к описанным выше исследованиям изучена возможность применения ООВ ПАО «ЕВРАЗ-Баглейкокс» в качестве безопасного красителя при нанесении маркировки на партии производимого кокса и порошка для посыпки поверхностей слоев рубероида, препятствующей их слипанию.

Выводы

1. Складирование осадков очищаемых технологических или сточных вод в шламонакопителях негативно влияет на окружающую природную среду вследствие миграции входящих в их состав тяжелых металлов в почву и водные объекты.

2. Установлено, что шламы (осадки) химводоочистки ПАО «ЕВРАЗ-Баглейкск» по химическому и фракционному составу аналогичны серийно выпускаемым минеральным материалам, используемым в строительстве и других отраслях народного строительства.

3. Подтверждена возможность использования шламов химводоочистки в качестве наполнителей при производстве асфальтобетонов, в качестве безопасного красителя при нанесении маркировки на партии производимого кокса и посыпок при изготовлении рубероида и стеклоизола.

4. Установлено, что при внесении в качестве наполнителя ООВ в количестве 5-10 % от общей массы исходной смеси, прочность асфальтобетона увеличивается, при этом его физико-механические показатели отвечают требованиям соответствующих стандартов и технических условий.

5. Подтверждено, что утилизация шламов химводоочистки расширяет сферу вторичного применения промышленных отходов, экономит природные ресурсы и снижает ущерб, причиняемый окружающей природной среде.

Библиографический список

1. ДСТУ Б В.2.7-121-2003. Будівельні матеріали. Споруди транспорту. Порошок мінеральний для асфальтобетонних сумішей. Технічні умови.
2. ДСТУ Б В.2.7-127:2006. Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон. Технічні умови.
3. ГОСТ 17.44.02-84. Отбор проб из буртов и пескоплощадок.
4. НРБУ-97. Нормы радиационной безопасности Украины от 01.12.1997 № 62 (НРБУ-97)
5. ДБН В.1.4-2.01-97 СРББ. Радіаційний контроль будівельних матеріалів та об'єктів будівництва.
6. ДБН В.1.4-1.01-97 СРББ. Регламентовані радіаційні параметри. Допустимі рівні.
7. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел / А.И. Китайгородский. – М.: Геолтехиздат, 1982. – 440 с.
8. ДСТУ Б В.2.7-119-2003. Будівельні матеріали. Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний. Технічні умови.
9. ДСТУ 4044-2001. Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови.
10. ДБН В.2.3-4-2000. Споруди транспорту. Автомобільні дороги.

Рукопись поступила в редакцию 08.04.2015

THE UTILIZATION OF INDUSTRIAL SLUDGE OF CHEMICAL WATER CLEANING

© Kasimov A.M., Doctor of Technical Sciences (SE «UkrRTC «Energostal»), Kovalenko A.M., PhD in technical sciences, (IHEA of CEU), Tsehmanova A.K., Ruzhentsova N.I., Izotova O.O. (SE «UkrRTC «Energostal»), Chudnenko A.P. (PJSC "EVRAZ-Bagleykoks")

The results has been described of investigations of physical and chemical properties of the sludge of chemical water cleaning and recycling techniques offered under PJSC "EVRAZ-Bagleykoks". It has been established that such sludge on the chemical and fractional composition similar to commercially available mineral materials, they can be used as fillers, and asphalt roofing material in the manufacture of ruberoid and Stekloizol.

Keywords: utilization, precipitation (sludge), chemical water cleaning, bituminous concrete, fillers, hazard class.