

ЭКОЛОГИЯ

Свергузова Ж. А., канд. техн. наук, доц.,

Киреев Ю. Н., канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОСАДКА ВОДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ КОМБИНАТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

pe@intbel.ru

В статье изложены результаты исследований по разработке и утилизации сорбента на основе твердого кальцийсодержащего отхода сахарной промышленности. Отработанный материал рекомендуется использовать в качестве карбонатного компонента при производстве цементного клинкера. Цемент, полученный на основе данного отхода, по своим характеристикам соответствует цементу марок ЦЕМ I 32,5 Н и ЦЕМ I 42,5 Н.

Ключевые слова: сахарная промышленность, отход, сорбент, утилизация, строительные материалы, цемент, клинкер.

В промышленности строительных материалов используются природные ресурсы – известняк, мел, глина и др. В то же время в ходе многих технологических производств образуются отходы, которые в силу своих физико-химических свойств могут быть использованы взамен природных материалов. К одним из таких отходов относится осадок, образующийся при очистке модифицированным дефекатом сточных вод молокоперерабатывающих комбинатов.

Исходный дефекаат образуется при производстве сахара в количестве 8-12% от веса перерабатываемой свеклы. В Белгородской области имеется 11 сахарных заводов, в результате работы которых ежегодно образуется до 200 тыс. тонн дефекаата. Дефекаат содержит ~75% CaCO₃, безазотистые, азотистые и пектиновые органические вещества, кальциевые соли органических кислот, сахар и минеральные вещества (табл. 1). Таким образом, дефекаат является кальцийсодержащим отходом с примесью органических веществ.

В процессе нагревания дефекаата при температуре 300-600 °С органические примеси выгорают, и частицы CaCO₃ покрываются тонким слоем сажи [1]. Это обстоятельство очень важно, так как частицы углерода, осевшие на поверхности CaCO₃, должны проявлять хорошие сорбционные свойства аналогично активированному углю. Исследования свойств термически модифицированного дефекаата при взаимодействии с йодной водой и раствором метиленового голубого подтвердили высокие свойства полученного материала.

Были проведены исследования процесса очистки модельных растворов молочной сыворотки и эмульсии молочного жира с использованием модифицированного дефекаата. В экспериментах была достигнута эффективность очистки 60% для молочной сыворотки и 76% для молочного жира при исходных концентрациях исследуемых веществ 200 и 500 мг/л соответственно.

Таблица 1

Состав дефекаата, мас. %

№ п/п	Ингредиенты	Значения
1	Углекислый кальций	75,1
2	Пектиновые вещества	1,7
3	Безазотистые органические вещества	9,5
4	Азотистые органические вещества	5,9
5	Кальциевые соли органических кислот	2,8
6	Сахар	2,0
7	Прочие минеральные вещества	3,0

Таким образом, термически модифицированный дефекаат является эффективным сорбентом в отношении типичных загрязнителей данных сточных вод. Полученный сорбент сопоставим по своим свойствам с традиционно используемыми активными углями, и обеспечивает высокую эффективность очистки [2].

Отработанный сорбент (осадок после водоочистки) представляет собой частицы CaCO₃, на поверхности которых кроме небольшого количества сажи содержатся жиры и органические вещества, извлеченные в процессе

водоочистки (рис. 1). Как видно, на рентгенограмме все отражения принадлежат кальциту CaCO_3 ($d = 3,86; 3,04; 2,85; 2,50; 2,28; 2,09; 1,91; 1,87 \text{ \AA}$).

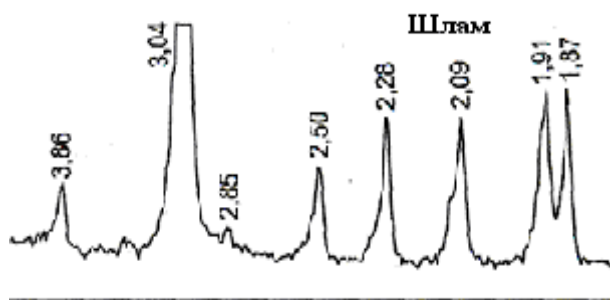


Рисунок 1. Рентгенограмма осадка водоочистки

В виду того, что основным компонентом сырьевой смеси для получения цементного клинкера является карбонат кальция CaCO_3 , были выполнены исследования по использованию осадка водоочистки сточных вод мо-

локоперерабатывающих комбинатов в качестве карбонатного компонента.

Сырьевая смесь для производства цементного клинкера оценивается модульными характеристиками: коэффициентом насыщения КН, силикатным n и глиноземистым p модулями. Наиболее распространенными на цементных заводах России являются: коэффициент насыщения $\text{КН} = 0,90 - 0,93$, силикатный модуль $n = 2,1 - 2,3$ и глиноземистый модуль $p = 1,1 - 1,3$.

В работе использовались осадок водоочистки, полученный из дефеката Дмитротрановского сахарного завода, глина, в качестве железосодержащего компонента – отвальный шлак Оскольского электрометаллургического комбината (ОЭМК). Химический состав сырьевых исходных материалов представлен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав сырьевых материалов, %

Материал	ппп	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	SO_3	R_2O	хлор	Сумма
Осадок	41,96	0,50	52,77	2,21	0,27	1,25	0,63	0,02	0,01	99,7
Глина	9,23	15,60	2,00	65,40	3,90	1,53	0,02	2,38	0,04	100
Шлак ОЭМК	10,43	3,39	38,00	18,22	18,00	8,91	0,10	0,01	0,06	97,12
Боксит	18,30	51,20	0,36	16,74	10,90	0,40	0,66	0,40	1,04	100

Как видно, осадок водоочистки содержит 52,77 % CaO и в небольшом количестве Al_2O_3 (0,5 %), SiO_2 (2,21 %), Fe_2O_3 (0,27 %), MgO (1,25 %), SO_3 (0,63 %). Содержание CaCO_3 составляет более 94%. В глине основным оксидом является кремнезем SiO_2 (65,4%), также глина содержит Al_2O_3 (15,6%), немного CaO , Fe_2O_3 , MgO , SO_3 и R_2O .

Шлак ОЭМК состоит в основном из CaO (38,0%), SiO_2 , (18,22%), Fe_2O_3 (18,0%) и MgO (8,91%). Железистыми фазами в шлаке являются вюстит FeO ($d=2,14 \text{ \AA}$), гематит Fe_2O_3 ($d= 2,67; 2,53 \text{ \AA}$). Шлак ОЭМК содержит гидросиликат кальция $\text{C}_2\text{SH(A)}$ (3,26; 2,88; 2,81; 2,74; 2,53; 2,48; 2,42 и 2,24 \AA), двухкальциевый силикат $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (3,01; 2,74; 2,72 и 2,32 \AA), кальций-магниево-силикаты C_7MS_4 (2,74; 2,72; 2,67; 2,24; и 2,21 \AA) и C_5MS_3 (2,88; 2,74; 2,72; 2,67 и 2,24 \AA), мелилит $\text{C}_2(\text{A,M})\text{S}_2$ (2,85; 2,40 и 2,32 \AA) и даже периклаз MgO (2,10 \AA) (рис. 2).

В виду того, что в глине отношение SiO_2 к Al_2O_3 составляет более 4, для получения оптимального химико-минералогического состава

ва клинкера необходимо использовать алюминатную добавку для повышения в сырьевой смеси содержания Al_2O_3 до 3,6 – 3,8%. В качестве алюминатной добавки использовали боксит с содержанием 51,2% Al_2O_3 .

Фазовый состав боксита представлен гиббситом $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (6,15; 4,87; 4,37; 3,58; 3,35; 2,46 и 2,35 \AA), бемитом AlOOH (6,15; 3,17 и 2,35 \AA) и каолинитом (7,19; 4,19; 3,58; 3,35; 2,38 и 2,35 \AA)

Для исследований рассчитали и изготовили сырьевую смесь №1 с $\text{КН} = 0,92$ и глиноземистым модулем 1,3, силикатный модуль при этом составил 2,45. Компонентный и химический составы сырьевой смеси приведены в табл. 3. Сырьевая смесь с силикатным модулем 2,45 и содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,31 \%$ будет труднее обжигаться, поэтому рассчитали смесь №2 с добавкой отходов боксита. Это позволило повысить содержание Al_2O_3 до 3,59% и снизить силикатный модуль до оптимальной величины, равной 2, 3.

Основные расчетные данные сырьевой смеси и цементного клинкера

Смесь	Компонентный состав сырьевых смесей, %							модули			
	шлам водоочистки	глина	шлак ОЭМК	боксит	КН						
№1	74,41	16,93	8,66	-	0,92	2,45	1,30				
№2	73,90	16,57	9,06	0,47	0,92	2,30	1,30				
Химический состав сырьевой смесей, %											
Смесь	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	прочие	ппп		
№1	14,36	3,31	2,55	43,36	1,99	0,49	0,31	0,02	33,62		
№2	14,19	3,59	2,68	43,24	2,03	0,49	0,32	0,02	33,55		
Расчетный химический и минералогический составы клинкера, %											
Клинкер	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
№1	21,63	4,99	3,84	65,30	3,00	0,74	0,47	57,30	18,8	6,7	11,7
№2	21,35	5,42	4,04	65,06	3,05	0,74	0,49	56,50	18,6	7,5	12,3

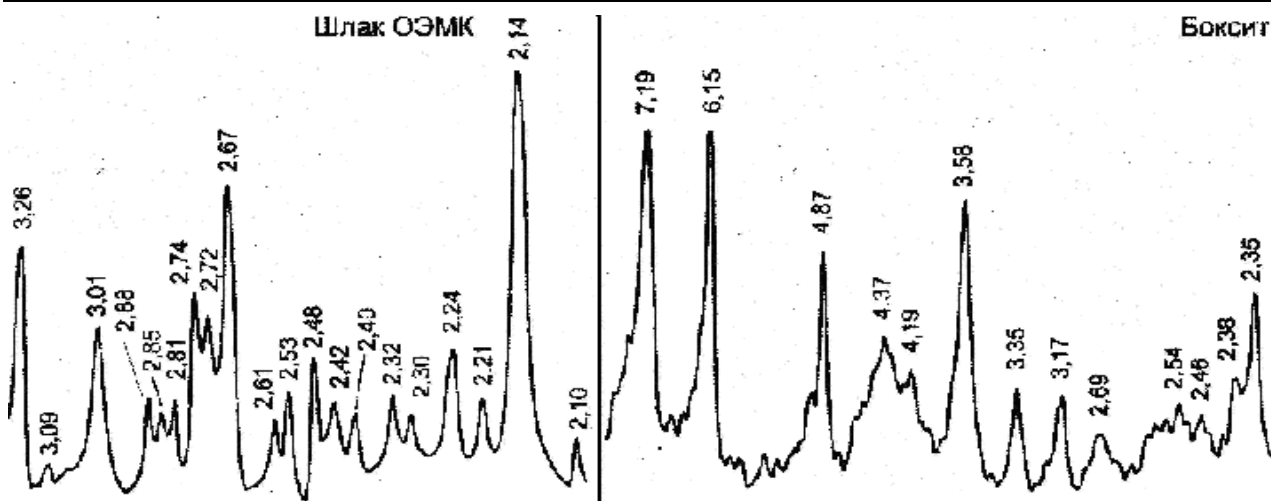


Рисунок 2. Рентгенограммы шлака ОЭМК и боксита

Обжиг цементного клинкера выполнялся в силитовой печи при температуре 1450°C с выдержкой 40 минут. Результаты рентгенофазового анализа показали (рис. 3), что структура клинкеров №1 и №2 не отличается от структуры рядового клинкера.

Несмотря на повышенное в шлаке ОЭМК количество MgO в клинкерах содержание MgO составит около 3%.

На рентгенограмме основные отражения принадлежат алиту C₃S (d= 3,04; 2,98; 2,78; 2,76; 2,61; 2,32; 2,19; 1,94; 1,84; 1,77 Å), присутствует белит C₂S (d = 2,05; 1,98 Å), C₃A (d = 2,69 Å) и C₄AF (d = 2,65; 1,93 Å).

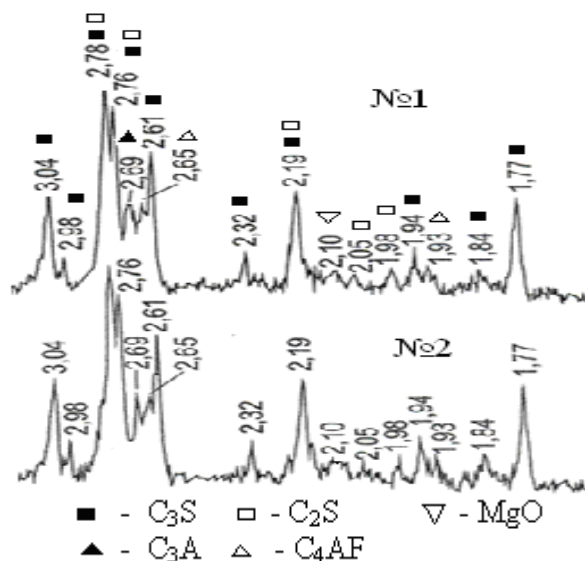


Рисунок 3. Рентгенограммы клинкера №1 и №2

Для определения прочности лабораторного цемента клинкера измельчили с 5 % гипса до удельной поверхности $300 \pm 10 \text{ м}^2/\text{кг}$. Затем по общепринятой методике заформовали малые образцы размером $1,41 \times 1,41 \times 1,41$ см из теста нормальной густоты состава 1:0. Образцы сутки твердели во влажных условиях в ванне с гидравлическим затвором, затем - в воде с температурой 20 ± 2 °С. Для определения переводного коэффициента в малых образцах также заформовали промышленный цемент ЦЕМ I 42,5 Н с удельной поверхностью $290 \text{ м}^2/\text{кг}$ и прочностью в 28 суток 52,6 МПа.

Прочность лабораторного цемента, определенная в тесте в малых образцах, затем соотносилась с прочностью промышленного цемента, определенной в малых образцах и по ГОСТ 310.4 – 81. Результаты испытаний представлены в табл.4.

Таблица 4

**Прочность лабораторного цемента,
приведенная к результатам по ГОСТу,
МПа**

Прочность цемента в возрасте	№1	№2	ЦЕМ I 42,5 Н
3 суток	26,5	28,1	29,2
28 суток	40,5	50,3	52,6

Прочность промышленного цемента ПЦ ЦЕМ I 42,5 Н, определенная по ГОСТу, в возрасте 3 суток составила 29,2 МПа, а в 28 суток - 52,6 МПа. Как видно, прочность цемента № 1 на основе осадка водоочистки и глины в возрасте 3 суток составила 26,5 МПа, к 28

суткам - только 40,5 МПа. Определение прочности цемента № 2 показало, что дополнительное использование боксита позволило оптимизировать химико-минералогический состав клинкера и тем самым повысить прочность цемента в 3-е суток до 28,1 МПа и в 28 суток – до 50,3 МПа.

Таким образом, полученный осадок водоочистки сточных вод молокоперерабатывающих комбинатов можно утилизировать в качестве карбонатного компонента сырьевой смеси при производстве портландцементного клинкера. При использовании дефеката, глины и шлака, возможно получение цемента марки 400, при дополнительно использовании алюминатной добавки возможно получение цемента марки 500. Полученный цемент по своей структуре и прочностным характеристикам не отличается от традиционного цемента.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Свергузова С.В.* Использование отходов сахарного производства для очистки промышленных сточных вод [Текст] / С.В. Свергузова, Ж.А. Свергузова, А.М. Благадырева. // ВодаMagazine. - 2008., Июль - С. 24-27.
2. *Свергузова, Ж.А.* Очистка сточных вод углеродсодержащими материалами [Текст] / Ж.А. Свергузова // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии: сб. докл. Междунар. науч-практич. конф. Ч.5. - Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2007. - С. 187-189.