

Свергузова С.В., д-р техн. наук, проф.,
Суханов Е.В., аспирант,
Ипанов Д.Ю., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

КОАГУЛЯЦИЯ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

pe@intbel.ru

В работе рассмотрена возможность коагуляционной очистки тонкодисперсных глиняных систем с помощью пыли электродуговых сталеплавильных печей (ЭДСП). При добавлении пыли к водной среде с $pH < 7$ Fe^{3+} и Fe^{2+} переходят в раствор. При смещении pH в нейтральную и щелочную область происходит гидролиз катионов железа, имеющих свойства коагулянтов. Исследовано влияние массы добавки модифицированной пыли на эффективность осветления глиняных суспензий. Установлено, что максимальная эффективность снижения мутности глиняной суспензии достигается при добавке 1, 2, 3 мл суспензии модифицированной пыли через 6 часов отстаивания и составляет 98,4 %.

Ключевые слова: коагуляция, осветление, тонкодисперсная суспензия, пыль электросталеплавильных печей, эффективность очистки

Выпуск в водные объекты сточных вод, содержащих взвешенные вещества в количествах, превышающих нормативно-допустимый сброс, негативно сказывается на состоянии водных экосистем. Взвешенные вещества любого про-

исхождения и состава (неорганические и органические) при кажущейся на первый взгляд безобидности могут создавать весьма неблагоприятные условия для гидробионтов, что в общих чертах можно представить в виде рис. 1.

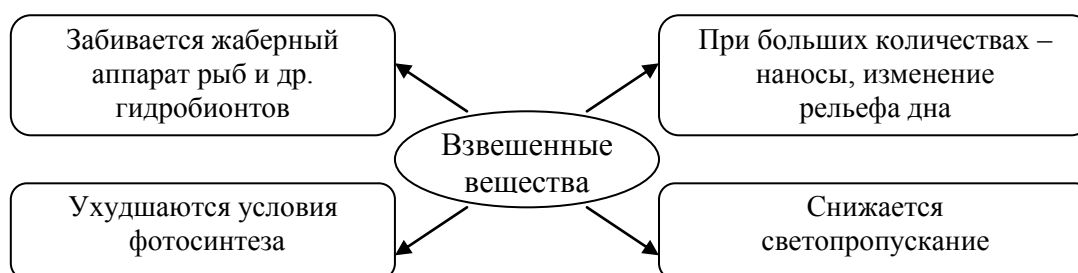


Рис. 1. Неблагоприятное действие взвешенных веществ на водные экосистемы

Чтобы предотвратить или снизить негативное воздействие взвешенных веществ на водные объекты, необходима глубокая очистка от них сточных вод, чтобы максимально приблизить качество сбрасываемых вод к природным водам.

В настоящее время для осветления природных и сточных вод часто используют метод коагуляции. Применение этого метода особенно актуально при снижении седиментационной устойчивости дисперсных систем. Седиментационная устойчивость – это устойчивость дисперсной системы против снижения потенциальной энергии частиц дисперсной фазы при их оседании под действием силы тяжести [1].

Сточные воды, содержащие тонкодисперсные взвешенные частицы, являются седиментационно устойчивыми системами. Осветление таких систем происходит очень медленно, процесс оседания взвешенных частиц может продолжаться многие часы и даже сутки. В производственных условиях такая продолжительность процесса неприемлема.

Для ускорения процесса седиментации тонкодисперсных взвешенных частиц применяют специальные вещества – коагулянты. Действие коагулянтов сводится к разрушению дисперсных систем, приводящему к уменьшению свободной поверхностной энергии, т.е. протеканию процесса изотермической перегонки вещества от малых частиц к более крупным [1]. При этом происходит снижение свободной поверхностной энергии системы, обусловленное уменьшением площади поверхности фаз. Это ведет к изменению строения дисперсных систем и их разрушению, идет процесс коагуляции.

Коагуляция – это сцепление частиц дисперсной фазы в свободнодисперсной систем, которое приводит к переходу свободнодисперсной системы в связнодисперсную структурированную систему [1-3].

В качестве коагулянтов в настоящее время широко используют соли железа и алюминия, например, $Fe_2(SO_4)_3$ и $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ и $AlCl_3$.

Коагулирующее действие указанных ве-

щество связано со способностью ионов Fe^{3+} и Al^{3+} подвергаться гидролизу, в результате образуются объемные катионы типа $[AlOH]^{2+}$, $[FeOH]^{2+}$ и др., которые способны притягивать к себе взвешенные частицы и увлекать их в процессе седиментации. Однако применение в качестве коагулянтов чистых химических реагентов довольно дорого, поэтому поиск альтернативных веществ, проявляющих свойства коагулянтов, является актуальной задачей [4-6].

В качестве коагулирующего материала

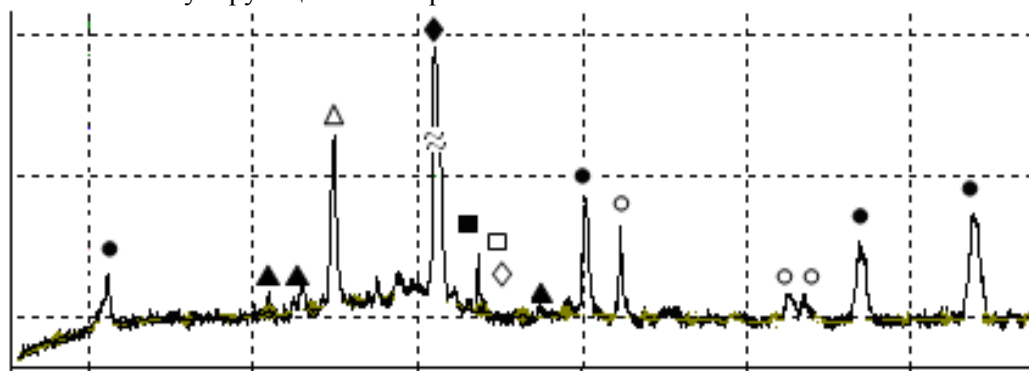


Рис. 2. Рентгенограмма пыли ЭДСП: ● – магнетит Fe_3O_4 ; ■ – гематит Fe_2O_3 ; ○ – металлическое железо Fe; ◆ – кварц SiO_2 ; □ – оксид цинка ZnO ; ◇ – оксид кальция CaO ; Δ - пиролюзит MnO_2 ; ▲ – двухкальциевый силикат $2CaO \cdot SiO_2$

Химический состав пыли ЭДСП, выраженный в виде оксидов (табл. 1), определяли с по-

нами предложено использовать пыль электродуговых сталеплавильных печей (ЭДСП) Оскольского электрометаллургического комбината (ОЭМК) Белгородской области.

В составе пыли методом рентгеноструктурного анализа выявлены фазы, характеризующиеся наиболее интенсивными линиями и соответствующие магнетиту (Fe_3O_4), гематиту (Fe_2O_3), металлическому железу (Fe), кварцу (SiO_2), пиролюзиту (MnO_2) (рис. 2)

мощью количественного рентгенофазового анализа.

Таблица 1

Оксидный состав пыли ЭДСП, масс. %

Содержание	Ингредиент																	Σ					
	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	SiO_2	ZnO	K_2O	MgO	MnO	SO_3	Cl	Al_2O_3	PbO	Rh_2O_3	Cr_2O_3	CuO	P_2O_5	TiO_2		SrO	CdO	NiO	V_2O_5	Br
	49,4	13,41	9,72	5,92	5,75	5,61	3,91	2,1	1,33	0,782	0,631	0,42	0,348	0,27	0,123	0,122	0,0527	0,0433	0,0175	0,0157	0,0107	0,0107	100

Следует обратить внимание, что содержание в пыли железа в пересчете на Fe_2O_3 составляет 49,4 %, причем, железо входит в состав данной пыли в виде чистого железа (Fe), магнетита (Fe_3O_4), гематита (Fe_2O_3). Магнетит представляет собой двойной оксид $FeO \cdot Fe_2O_3$, содержащий 2-х валентное и 3-х валентное железо. В кислой среде ($pH < 7,0$) возможно растворение Fe, Fe_2O_3 и Fe_3O_4 и переход ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в раствор. Возможно также растворение Al_2O_3 . Совершенно очевидно, что количество растворенной пыли, а также концентрация ионов железа и алюминия, перешедших в раствор при растворении, будет зависеть от условий процесса и, в первую очередь, от pH водной среды.

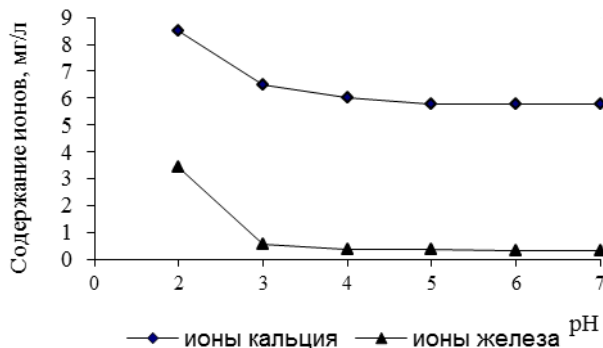
Для выявления зависимости растворимости минералов пыли от pH водной среды навески пыли растворяли в водной среде со значениями pH от 2 до 7. Соотношение Т:Ж составляло 1:10. Процесс проводили при комнатной температуре в лабораторной механической мешалке при по-

стоянном числе оборотов в течении 30 мин. pH дистиллированной воды корректировали с помощью $HCl_{конц}$. В фильтрате после перемешивания определяли концентрацию ионов Ca^{2+} , $Fe_{общ}$ и Al^{3+} (рис. 3).

Как видно из графиков, представленных на рис. 3, концентрация металлов в фильтрате тем выше, чем ниже значение pH, т.е. чем более кислые свойства имеет водная среда. Таким образом, при добавлении пыли к кислой среде происходит ее частичное растворение и переход в раствор ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} , оказывающих коагулирующее действие. Однако для того, чтобы коагулирующие свойства пыли могли проявиться в полной мере при гидролизе ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} , как известно из курса общей химии [7], для интенсификации процесса гидролиза солей указанных катионов необходимо подщелачивание водной среды.

Поскольку при растворении пыли ЭДСП в

раствор переходят щелочные компоненты, нами было исследовано влияние массы пыли на изменение рН водной среды после добавления ее к дистиллированной воде. Результаты, представленные на рис. 4, показывают, что по мере увеличения массы пыли рН водной среды повышается



для всех суспензий. Исходное значение рН дистиллированной воды равнялось 7. Пыль ЭДСП добавляли к 100 мл воды, суспензию перемешивали в течение 10 мин, фильтровали и в фильтрате определяли рН.

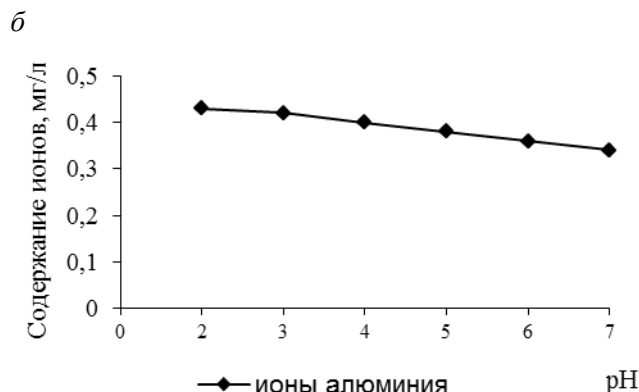


Рис. 3. Содержание ионов в фильтрате после обработки пыли дистиллированной водой с различными значениями рН: а – ионы кальция, железа; б – ионы алюминия

Как видно из рис. 4, при добавлении пыли к дистиллированной воде значение рН среды неуклонно смещается в щелочную область, причем повышение рН прямо пропорционально увеличению массы добавляемой пыли.

В связи с тем, что при очистке водных сред от тяжелых металлов пыль добавляется не в дистиллированную воду, а в рабочие растворы,

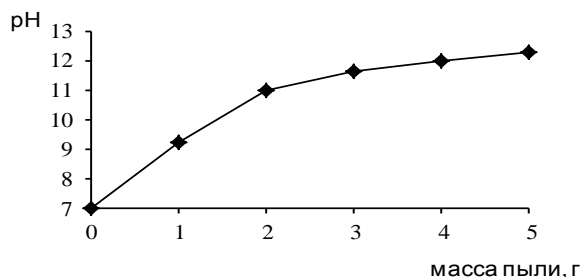


Рис. 4. Изменение рН дистиллированной воды при добавлении пыли ЭДСП

Таким образом, даже при добавлении пыли к водным средам с низкими значениями рН (2, 3, 4) в результате растворения оксида и силиката кальция, а также Na_2O и K_2O рН среды повышается до значений $\text{pH} > 11$. Это свидетельствует о создании благоприятных условий для образования малорастворимых гидроксидов металлов [8].

Действие пыли ЭДСП как коагулянта исследовали на примере тонкодисперсных глиняных суспензий. В экспериментах использовали природную глину Бессоновского месторождения Белгородской области с размером частиц менее 0,063 мм. Для активации пыли ЭДСП ее перед

содержащие соединения металлов и имеющие более низкие значения рН, чем дистиллированная вода, нами было исследовано изменение рН водной среды модельных растворов, содержащих ионы Fe^{3+} в концентрации 10 мг/л.

Исходные значения рН модельных растворов составляли 2, 3, 4. Эксперимент проводили аналогично описанному выше (рис. 5).

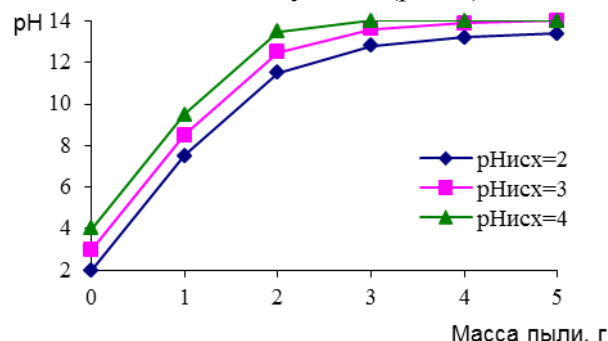


Рис. 5. Изменение рН среды в модельных растворах, содержащих ионы никеля при добавлении пыли ЭДСП

добавлением к глиняной суспензии с содержанием дисперсных частиц 1000 мг/дм^3 обрабатывали соляной кислотой. При этом происходило растворение пыли и переход ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} в раствор. Мутность суспензий глины до и после обработки ее пылью ЭДСП определяли с помощью мутномера. Исходная мутность данной суспензии до очистки составляет 269 нефелометрических единиц мутности (НМЕ).

К исходной суспензии добавляли определенное количество миллилитров суспензии пыли ЭДСП, обработанной HCl . После перемешивания суспензию глины, обработанную пылью ЭДСП, выливали в отстойный цилиндр и вели

наблюдение за процессом осветления суспензии в течение 6 часов. Через определенные промежутки времени из верхней части отстоявшейся жидкости отбирали пробы для определения

мутности. Мутность в единицах НМЕ определяли с помощью турбидиметра HI 98703 (мутномера), результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение мутности суспензии в ходе наблюдений

№ пробы	Добавка ЭДСП сусп, мл	Время, ч					
		1	2	3	4	5	6
1	1	31,4	12,8	9,63	6,72	5,57	4,47
2	2	24,7	12,7	9,53	7,74	6,93	6,61
3	3	33,9	13,3	10,3	6,60	4,99	4,25
4	4	72,2	27,7	21,9	14,0	10,3	8,13
5	контроль	44,5	44,3	41,3	41,2	34,8	34,2

Таблица 3

Эффективность снижения мутности

№ пробы	Объем ЭДСП сусп, мл	Эффективность очистки, %			
		1 ч	3 ч	5 ч	6 ч
1	1,0	88,3	96,4	97,9	98,4
2	2,0	90,8	96,4	97,4	97,5
3	3,0	87,4	96,2	98,1	98,4
4	4,0	73,2	91,8	96,2	96,9
5	контроль	63,4	64,6	67,1	68,2

Эффективность очистки суспензий от взвешенных веществ определяли по снижению мутности. Расчет эффективности вели по формуле (1):

$$\mathcal{E} = \frac{M_n - M_k}{M_n} \cdot 100\% \quad (1)$$

где \mathcal{E} – эффективность очистки, %; M_n – мутность суспензии начальная, НМЕ; M_k – мутность суспензии конечная, НМЕ.

Результаты исследований представлены в табл. 3, 4 и на рис. 6, 7

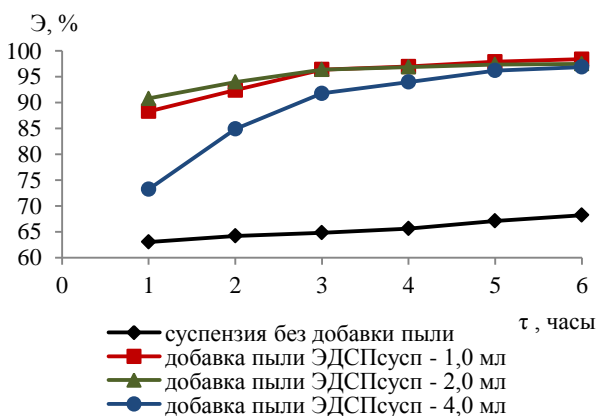


Рис. 6. Повышение эффективности очистки в течение всего периода наблюдений

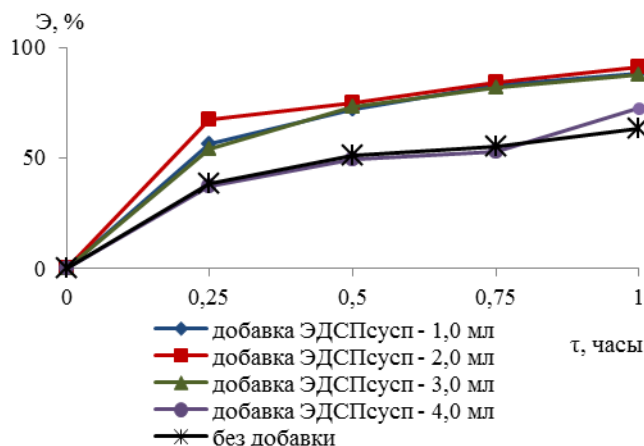


Рис. 7. Повышение эффективности снижения мутности в течение первого часа отстаивания

Таблица 4

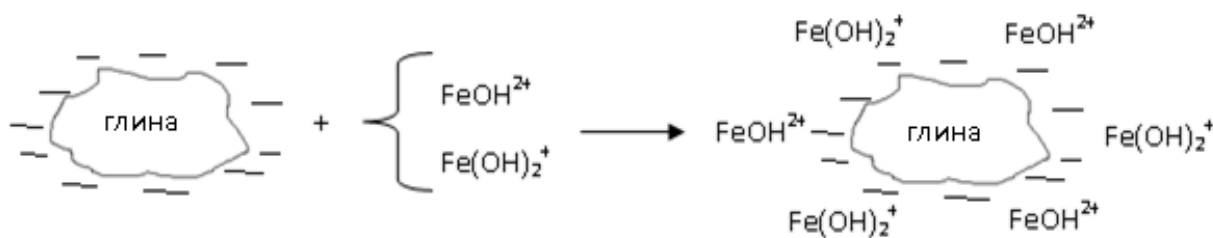
Эффективность снижения мутности в течение первого часа наблюдения

№ пробы	Объем ЭДСП сусп, мл	Эффективность очистки, %			
		0,25 ч	0,5 ч	0,75 ч	1,0 ч
1	1,0	56	72	83	88,3
2	2,0	67	75	84	90,8
3	3,0	54	73	82	87,4
4	4,0	37	49,5	53	72,2
5	-	38	51	55	63,4

Исходя из полученных результатов можно

предположить, что очистка глиняной суспензии модифицированной пылью происходит в несколько этапов:

1. Растворение пыли ЭДСП в водной среде с $pH < 4$; переход в раствор ионов Fe^{3+} .
2. Гидролиз ионов Fe^{3+} , образование объемных рыхлых частиц с положительным зарядом:
 $Fe^{3+} + HON \leftrightarrow FeOH^{2+} + H^+$;
 $FeOH^{2+} + HON \leftrightarrow [Fe(OH)_2]^+ + H^+$;
 $[Fe(OH)_2]^+ + HON \leftrightarrow Fe(OH)_3 + H^+$.
3. Взаимное притяжение продуктов гидролиза ионов Fe^{3+} (+) и тонкодисперсных частиц (-); их укрупнение:



На рис. 8-11 представлены отстойные цилиндры с суспензией тонкодисперсной глины в воде. Содержание глины – 1 г/дм³; размер глиняных частиц $\varnothing < 0,063$ мм. Объем добавляемой коагулирующей суспензии пыли ЭДСП, обработанной HCl, указан в табл. 5.

Как видно на рис. 10, 11, устойчивая суспензия

глины в течение всего периода наблюдения имеется только в цилиндре № 1 (контроль). Во всех остальных цилиндрах наблюдается хлопьеобразование и осветление суспензий. Наиболее заметное хлопьеобразование происходит в цилиндрах № 4-6.

Таблица 5

Объемы добавляемой суспензии пыли ЭДСП, обработанной HCl

Номер цилиндра	1	2	3	4	5	6	7
Объем суспензии, мл	контроль	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0

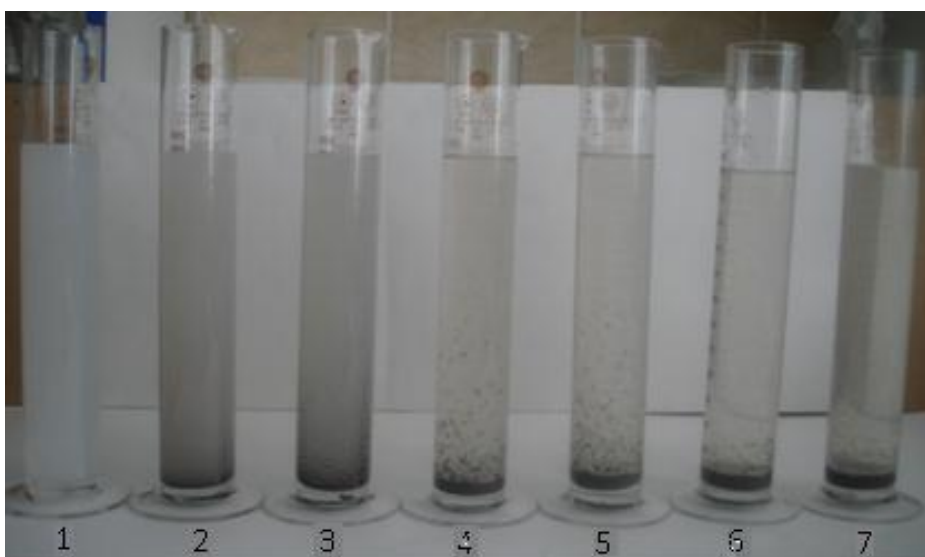


Рис. 8. Осветление суспензии глины через 1 час с начала отстаивания (обозначения цилиндров указаны в табл. 5)

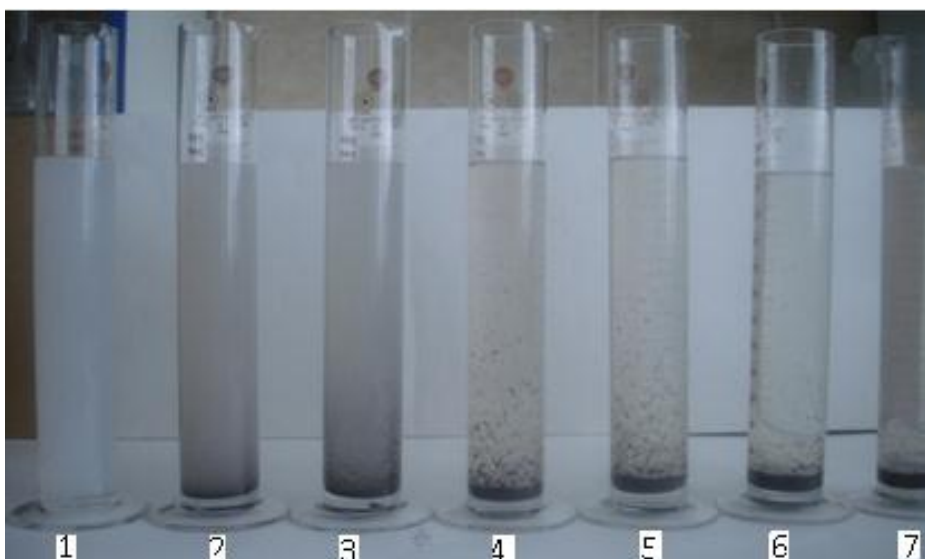


Рис. 9. Осветление суспензии глины через 2 часа с начала отстаивания (обозначения цилиндров указаны в табл. 5)



Рис. 10. Осветление суспензии глины через 24 часа с начала отстаивания (обозначения цилиндров указаны в табл. 5)



Рис. 11. Осветление суспензии глины через 1 час с начала отстаивания с добавкой коагулирующей суспензии – 1,5 мл на 250 мл глиняной суспензии

Таким образом, в работе был исследован минеральный и оксидный состав пыли ЭДСП. Установлено, что в состав пыли входит до 49,4 % Fe_2O_3 и 5,92 SiO_2 в виде оксидов и силикатов железа. На основании сведений о химическом составе обоснована теоретическая возможность получения железного коагулянта из ЭДСП.

Установлено, что при обработке пыли ЭДСП раствором соляной кислоты степень выхода ионов Fe^{3+} , Al^{3+} и Fe^{2+} тем выше, чем ниже значение pH среды. Максимальная полнота выхода ионов Fe^{3+} достигается при следующих условиях: концентрация HCl – 4н, длительность кислотной обработки при температуре 20 °С составляет 10 мин; при концентрации кислоты 1 н длительность кипячения составляет 10 мин. Полнота выхода железа в раствор при этом составляет 87,8 и 98,8 %, соответственно.

Установлено, что при добавлении пыли

ЭДСП к растворам происходит повышение pH среды, что способствует образованию малорастворимых гидроксидов металлов.

При исследовании коагулирующего действия модифицированной пыли ЭДСП на суспензию глины в воде установлено, что максимальная эффективность снижения мутности суспензии достигается при добавке 1, 2, 3 мл суспензии пыли ЭДСП и через 6 ч отстаивания составляет 98,4, 97,5 и 98,4 %, соответственно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шукин Е.Д., Перцов Ф.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. шк, 2004. 447с.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.
3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.
4. Степанова С. В., Шайхiev И. Г. Отходы переработки зерновых культур в качестве сорбционных материалов ионов цинка // Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 17. Т. 3.С. 166-169.
5. Свергузова С.В., Малахатка Ю.Н., Шамшуров А.В. Извлечение ионов цинка из растворов пылью производства строительных материалов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2012. № 3. С. 175-177.
6. Свергузова С.В., Малахатка Ю.Н., Тарасова Г.И. О возможности использования пыли производства строительных материалов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2012. № 4. С. 1669-172.
7. Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, 1985. 702 с.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.