

## УТИЛИЗАЦИЯ ОСАДКОВ ВОДООЧИСТКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

esnata@mail.ru

Установлено, что осадки, образующиеся в процессе водоочистки, содержат соединения тяжелых металлов и обладают токсическими свойствами из-за их присутствия. В работе исследовались осадки, полученные при очистке модельных растворов никель- и медьсодержащих растворов термически модифицированным дефекатом. Осадок водоочистки предлагается использовать в технологии производства керамических материалов и изделий.

При исследовании зависимости прочности образцов от массовой доли осадка в смеси, было установлено, что при добавлении осадка к сырьевой смеси в количестве до 15% прочность образцов не понижается.

**Ключевые слова:** осадок водоочистки, дисперсионный состав, предел прочности, биотестирование.

При очистке сточных вод, содержащих соединения тяжелых металлов (ТМ), образуются осадки водоочистки, обладающие токсическими свойствами из-за присутствия в них ТМ. Такие осадки не должны попадать в окружающую среду ввиду их высокой токсичности и подлежат обязательной консервации, обезвреживанию или утилизации.

В работе исследовались осадки, полученные при очистке модельных растворов никель- и медьсодержащих растворов термически модифицированным дефекатом. Дефекат - это сатурационный осадок - твердый отход сахарного производства, образующийся на стадии очистки свекловичного сока известковым молоком ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Для улучшения условий перемешивания взаимодействующей смеси в сатурационной колонне навстречу потоку суспензии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , подающемуся сверху для смешения со свекловичным соком, снизу поступает  $\text{CO}_2$ , который при взаимодействии с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  образует карбонат кальция. Образующиеся частицы дефеката (ИД) являются тонкодисперсными, их основная масса имеет средний размер около 25 мкм (рис.1).

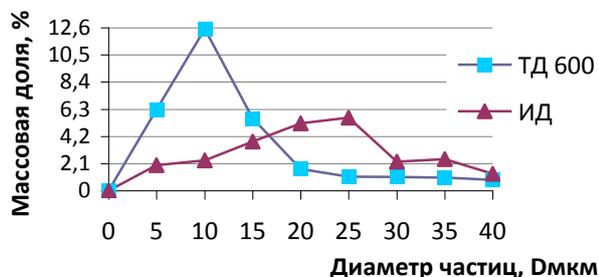


Рис.1. Дисперсионный состав ТД

Оседающий в нижней части колонны дефекат имеет влажность около 60 % и в пересчете на сухое вещество содержит до 95 %  $\text{CaCO}_3$ . В процессе обжига дефеката при 600 °С имею-

ся в нем органические примеси обугливаются и образуют тонкий слой углерода, который покрывает частицы  $\text{CaCO}_3$  (рис.2). Вследствие термической обработки дефекат приобретает свойства адсорбента, пригодного для использования в водоочистке при извлечении разнообразных загрязняющих веществ. Кроме того, в ходе термообработки дефеката происходит разложение кальциевых солей органических кислот с образованием  $\text{CaO}$  и повышение дисперсности частиц дефеката (рис.1).

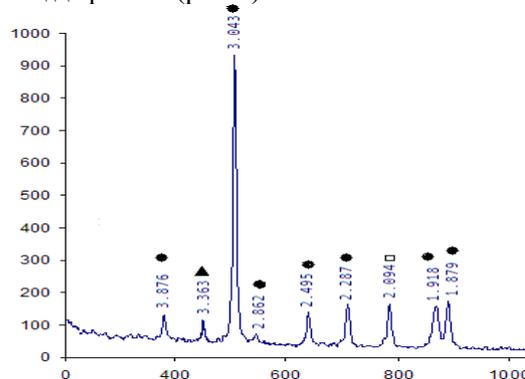


Рис. 2. Рентгенограмма: термообработанного ( $t = 600^\circ\text{C}$ ) дефеката

Обозначения: ● –  $\text{CaCO}_3$ ; □ – углерод;

▲ –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;

Как видно из рис. 2, минеральный состав обожженного дефеката представлен кальцитом ( $\text{CaCO}_3$ ), углеродом различных модификаций и гидроксидом кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , образовавшимся при присоединении паров атмосферной влаги к частицам  $\text{CaO}$ . При добавлении обожженного дефеката к водной среде происходит растворение  $\text{CaO}$ , следствием чего является повышение рН. Таким образом, создаются благоприятные условия для образования малорастворимых гидроксидов металлов и последующего отделения их от раствора декантацией или фильтрованием.

Как можно предположить, очистка раствора при использовании обожженного дефеката может протекать по двум механизмам: сорбционному и реагентному. Сорбционный механизм подтверждается изотермами адсорбции ионов ТМ на термически обработанного дефеката (рис.3, 4).

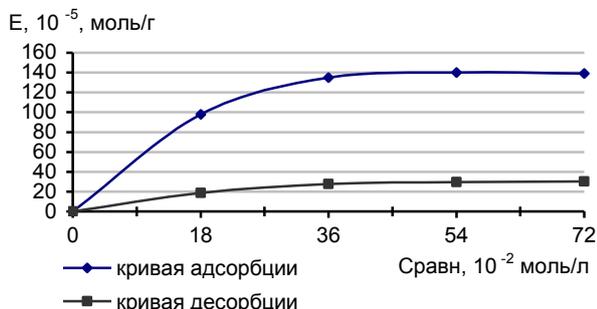


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции ионов Cu<sup>2+</sup> на поверхности ТД

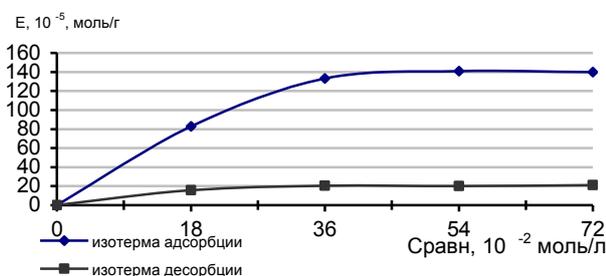


Рис. 4. Изотермы адсорбции-десорбции ионов Ni<sup>2+</sup> на поверхности ТД

Кроме того, адсорбция ионов металлов может происходить также на поверхности частиц CaCO<sub>3</sub>, как это видно на рис. 5.

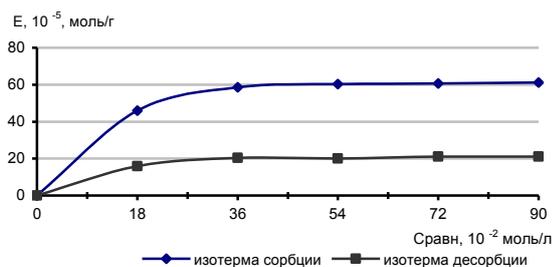
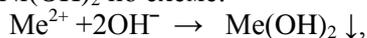


Рис. 5. Изотермы адсорбции ионов порошком CaCO<sub>3</sub>.

Реагентная очистка растворов от ионов Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> обусловлена протеканием реакций образования малорастворимых гидроксидов Cu(OH)<sub>2</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub> по схеме:



где Me<sup>2+</sup> - ионы Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>.

Возможно также образование малорастворимых соединений меди и никеля типа (Ni(OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (Cu(OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и др. Подтверждением сказанному является обнаружение в осадках водоочистки соединений меди и никеля (рис. 6, 7).

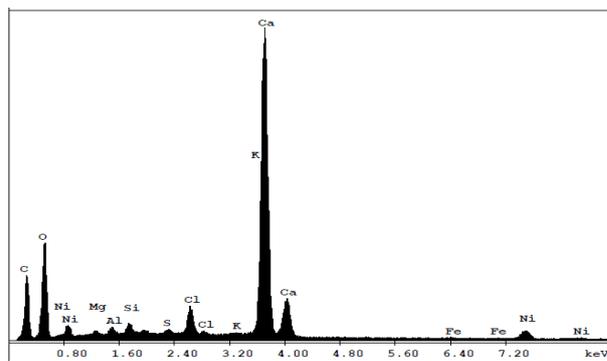
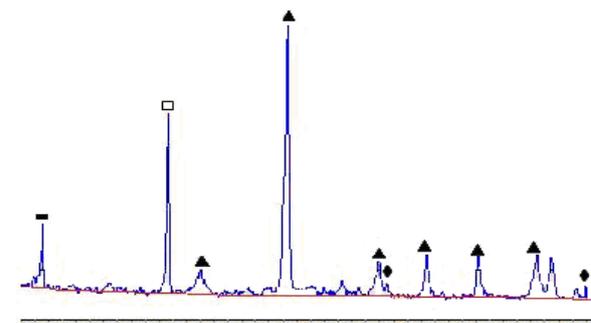


Рис 6. Энергодисперсионный спектр осадка водоочистки



Условные обозначения:  
 ▲ - CaCO<sub>3</sub>;                      ◆ - Cu(OH)<sub>2</sub>, Cu(OH)CO<sub>3</sub>;  
 ■ - CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O;              □ - C

Рис. 7. Рентгенограмма осадка водоочистки

Осадок, полученный при очистке модельных растворов, содержащих ионы Ni<sup>2+</sup>, в концентрации 30 мг/л, в пересчете на сухое вещество содержит до 0,104 мг. Осадок водоочистки предлагается нами использовать в технологии производства керамических материалов и изделий.

Для определения оптимальных условий утилизации осадков водоочистки при производстве керамических изделий обезвоженный и размолотый осадок добавляли к глине перед формовкой цилиндров методом пластичного прессования.

В исследованиях использовали глину Аркадьевского месторождения (Губкинский р-н), северо-восток Белгородской области, минеральный состав которой представлен на рис. 8.

В глине Аркадьевского месторождения преобладает монтмориллонит (d=4.506; 2.600), присутствует незначительное количество каолинита (d=2.137; 2.246; 3.576); наблюдается большое количество кварца (d=1.674; 1.822; 1.908; 1.983; 3.357; 4.270), кальцита (d=2.053; 2.230; 2.462; 3.249; 3.875), присутствует слабой интенсивности пик, отвечающий по величине межплоскостного расстояния иллиту (d=5.025). Состав Аркадьевской глины представлен в таблице 1.

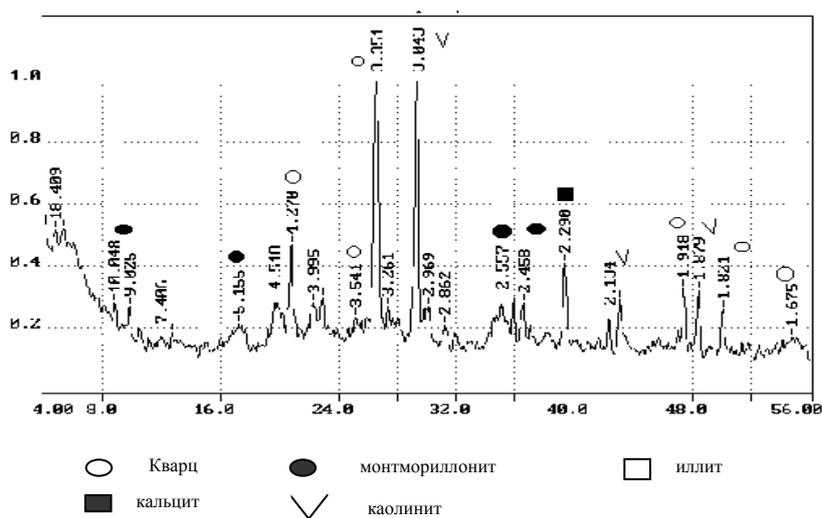
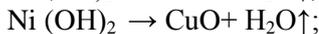
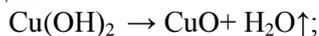


Рис. 8. Рентгенограмма глины Аркадьевского месторождения

Таблица 1  
Состав Аркадьевской глины

Глинистая составляющая, %	Песок, %	CaCO <sub>3</sub> (на 1г-экв), %
81	10,6	8,4

Обжиг отформованных образцов проводили при температуре 900<sup>0</sup>С в течении 90 минут. Можно предположить, что содержащиеся в осадках водоочистки соединения Ni<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> выполняют роль плавня, способствуя более раннему накоплению жидкой фазы и интенсификации процессов спекания и вспучивания. При этом в процессе спекания вероятно протекание следующих реакций:



Выделяющиеся при спекании газообразные продукты способствуют порообразованию, что снижает плотность полученных керамических изделий (рис.9).

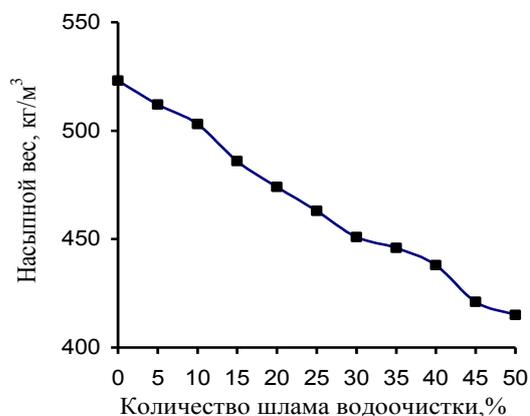


Рис. 9. Зависимость удельной плотности от количества добавленного шлама

Одной из важнейших характеристик керамических изделий является их водопоглощение. Зависимость водопоглощения образцов от массовой доли осадка водоочистки в сырьевой смеси исследовали путем взвешивания сухого образца и образца, после нахождения в жидкости. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Водопоглощение образцов

Кол-во добавляемого шлама, %	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Водопоглощение, %	11,2	11,6	11,7	12,4	12,9	13,1	13,6	13,8	14,1	14,3	14,7

Как видно из полученных результатов, при увеличении массовой доли добавляемого осадка водоочистки водопоглощение образцов повышается, что можно объяснить увеличением порообразования. Эти результаты хорошо согласуются с данными по снижению удельной плотности образцов. Увеличение порообразования наблюдается также на микрофотографиях (рис. 10).

При исследовании зависимости прочности образцов от массовой доли осадка в смеси было установлено, что при добавлении осадка к сырь-

евой смеси в количестве до 15% прочность образцов не понижается, а затем начинает понижаться (рис. 11).

Учитывая высокую экологическую опасность тяжелых металлов для объектов окружающей среды, полученные образцы керамических изделий с добавками осадков водоочистки исследовали на вымываемость тяжелых металлов. Контроль экологической безопасности полученных керамических образцов осуществлялся путем

экстрагирования последних из измельченной а

пробы керамики в кислой среде (рН 3).

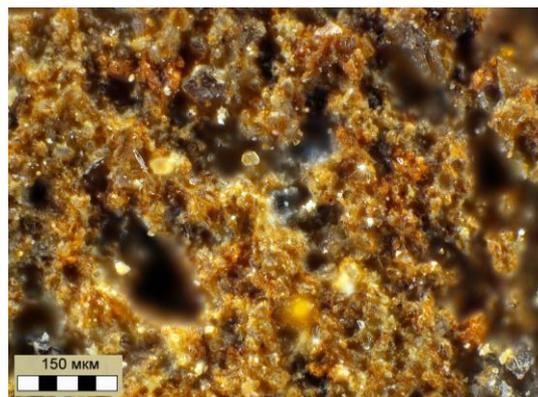


Рис. 10. Микрофотографии полученных образцов:  
а - контрольный образец, б - образец, содержащий 15% осадка водоочистки

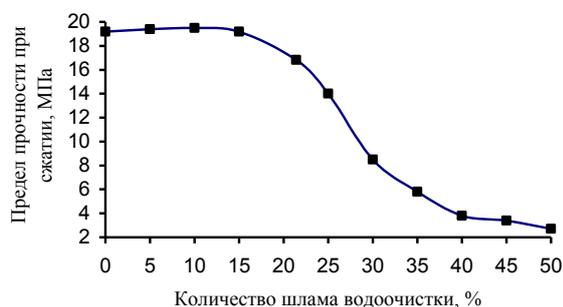


Рис.11. Зависимость прочности образцов от количества добавленного шлама

Водную среду, с заданным значением рН, создавали добавлением раствора концентрированной HCl(х.ч) к дистиллированной воде. Измельченные образцы керамических изделий помещали в подготовленные водные среды и вы-

держивали в течение 24 часов при температуре 20°C после чего фильтрат анализировали на присутствие меди и никеля атомно-адсорбционным методом.

Экспериментальные данные (табл.3) свидетельствуют о значительной стойкости измельченных керамических масс к выщелачиванию даже в кислой среде. Степень выщелачивания, которая оценивалась концентрацией  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  в экстракте, с увеличением продолжительности экспозиции остается практически на одном уровне и не превышала 0,062 мг/дм<sup>3</sup> для ионов меди и 0,09 мг/дм<sup>3</sup> для ионов никеля. Причем концентрация  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  в фильтрате меньше их ПДК для объектов коммунально-бытового назначения.

Таблица 3

**Зависимость концентрации ионов  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  в водных вытяжках**

Время выщелачивания, час	Содержание осадка водоочистки в образцах, %					
	5%		10%		15%	
	$Cu^{2+}$ мг/дм <sup>3</sup>	$Ni^{2+}$ мг/дм <sup>3</sup>	$Cu^{2+}$ мг/дм <sup>3</sup>	$Ni^{2+}$ мг/дм <sup>3</sup>	$Cu^{2+}$ мг/дм <sup>3</sup>	$Ni^{2+}$ мг/дм <sup>3</sup>
12	0,046	0,03	0,055	0,05	0,060	0,07
24	0,046	0,04	0,056	0,06	0,062	0,09

В табл. 4 представлены ПДК данных ионов ТМ для коммунально-бытового водопользования.

Таблица 4

**ПДК для объектов коммунально-бытового водопользования**

Наименование вещества	ПДК к.б.
Ионы $Ni^{2+}$	0,1
Ионы $Cu^{2+}$	1,0

Таким образом, в керамических изделиях оптимального состава ионы тяжелых металлов прочно связаны в малорастворимые соединения, что исключает их попадание в окружающую среду. Тяжелые металлы из шламов водоочистки в указанных количествах выщелачиваются

только при жесткой кислотной обработке и в концентрациях, не превышающих ПДК.

С целью проверки безопасности керамических изделий с добавкой осадка водоочистки нами проводилось исследование токсичности водных вытяжек из материала керамических изделий методом биотестирования. В качестве тест-объектов использовали культуру лук севок (Allium Cepa) и дафний (Daphnia Magna Straus). Для приготовления водных вытяжек образцы керамических изделий измельчали до размера частиц не более 0,1мм, готовили водные вытяжки путем добавления полученных порошков к дистиллированной воде с рН=7 в соотношении 1:1, 1:5, 1:10, 1:15, 1:20, 1:30, 1:35, 1:40, 1:45 1:50 и настаивали в течении 24 часов при темпе-

ратуре 20°C с периодическим перемешиванием. После завершения периода настаивания полученные суспензии фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» и использовали для процедуры биотестирования.

При биотестировании с помощью тест-объекта *Allium Сера* полученный фильтрат помещали в стандартные стеклянные пробирки, в верхнюю часть укладывали луковицы для прорастания в условиях естественной освещенности. Для сравнения в одной из пробирок находилась чистая вода, без добавления вытяжек (кон-

троль) В ходе наблюдения фиксировалась средняя длина корневой системы в каждой из пробирок. Как видно на рис. 12, длина корневой системы тест-объекта является примерно одинаковой во всех пробирках, причем, в пробирках с более разбавленной вытяжкой (1:50) длина корней оказывается даже несколько короче, по сравнению с вытяжкой разбавленной, например, в 30 раз. Из этого можно сделать вывод, что более разбавленные вытяжки содержат меньше минеральных веществ, способствующих развитию растений.

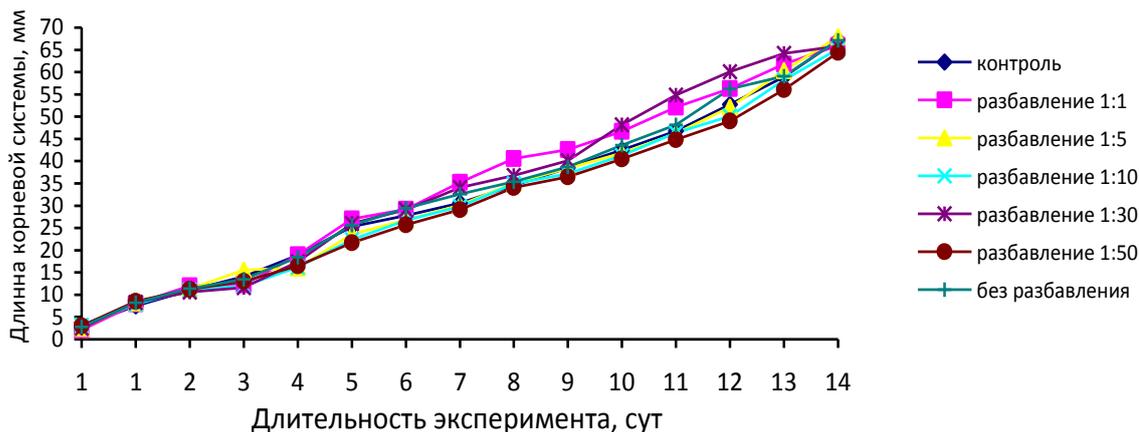


Рис. 12. Зависимость роста корневой системы от длительности наблюдения

Таким образом, при оценке токсикологического влияния строительных материалов на объекты окружающей среды методом биологического тестирования с использованием культуры *Allium Сера* выявлено, что полученные керамические материалы оптимальных составов не содержат токсикологических веществ, которые могли бы оказать вредное воздействие на окружающую среду и растительные культуры. При разбавлении водной вытяжки 1:30, на 10 сутки исследований, длина корневой системы достигает 48,3 мм. Это можно объяснить наличием микроэлементов в водной вытяжке.

Для биотестирования с помощью дафний отбирались молодые особи дафний, популяции *Daphnia Magna Straus*, выращенные в лабораторных условиях, которые помещались в емкости с фильтратом в количестве по 10 единиц в каждую емкость. В ходе эксперимента наблюдали за подвижностью дафний и их общим состоянием. Было установлено, что в исходной сточной воде через 72 часа происходила гибель  $80 \pm 3\%$  *Daphnia magna Straus*, для выживания тест-объектов кратность разбавления исходной сточной воды оказалась равной 3. В воде, после очистки предложенным способом через 72 часа гибель дафний составила  $7 \pm 3\%$ . При этом разбавления воды не требуется, что свидетельствует об отсутствии ее токсического действия.

Таким образом, в ходе работы была установлена возможность простого, экономически оправданного и экологически безопасного способа утилизации осадков, полученных при очистке водных растворов, содержащих соединения тяжелых металлов дефекатом. Кроме того, в работе доказано, что добавка полученных осадков не ухудшает прочность керамических изделий при снижении их плотности, а также дает возможность получать изделия различной цветовой гаммы.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Состояние окружающей среды и использование природных ресурсов Белгородской области в 2009 году.: справочное пособие / П.М. Авраменко, П.Г. Акулов, А.И. Анисимов и др.; под ред. С.В. Лукина - Белгород: Константа, 2008. - 276с, стр 42-64.
2. Окружающая среда и природные ресурсы Белгородской области – Белгород, 2001. – С. 3 – 19.
3. Государственный доклад о состоянии и использовании водных ресурсов по Белгородской области в 2006 году. (Областной доклад). – Белгород, 2007. – С. 20 – 40.
4. Государственный доклад о состоянии и использовании водных ресурсов по Белгородской области в 2006 году. (Областной доклад). – Белгород, 2007. – С. 3 – 65.