УДК 669.712.66.095.2

Г.Г.КЛИМЕНТЕНОК
Металлургический факультет, аспирант кафедры металлургии цветных металлов

К ВОПРОСУ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОКАРБОАЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ В КАЧЕСТВЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО КОАГУЛЯНТА

Актуальная задача, стоящая перед металлургической промышленностью – использование гидрокарбоалюминината кальция (ГКАК), синтезированного в условиях глиноземного производства, в качестве многофункционального коагулянта для очистки сточных вод.

Исследованиями, выполненными под руководством В.М.Сизякова на кафедре металлургии цветных металлов Санкт-Петербургского горного института совместно со специалистами Всероссийского алюминиево-магниевого института (ВАМИ) было установлено, что в среде сильных электролитов в условиях глиноземного производства ГКАК кристаллизуется в широком диапазоне температур (от 20 до 100 °С) за 40 мин.

Испытания коагулянта проводились на следующих объектах: ЦКБ МТ «Рубин», электродепо «Дачное» метрополитена, Каменской бумажно-картонной фабрике, Карбюраторном заводе, заводе им.Дегтярева и на ряде других крупных предприятий.

С экономической точки зрения, применение ГКАК в качестве коагулянта выгодно отразится на деятельности как завода-производителя, так и на потенциальных потребителях коагулянта. Например, применение ГКАК в технологической схеме доочистки объединенных гальваностоков завода им.Дегтярева позволяет уменьшить дозу коагулянта Fe_2SO_4 в 2-3 раза, а флокулянта ПАА (полиакриламида) в 5-10 раз по сравнению с дозами, применяемыми в практике очистки стоков.

One of the topical questions of metallurgical industry is use of calcium aluminate hydrocarbonate (CAHC), synthesised in conditions of alumina production as a multifunctional coagulant for wastewater purification.

A research, carried out under Prof. V.M.Sizyakov's supervision at the department of non-ferrous metallurgy of the Mining Institute together with specialists of the All-Russian Aluminium-Magnesium Institute (VAMI), has shown that in a strong electrolytic medium in conditions of alumina production CAHC crystallises in a wide temperature range (20-100 C°) within a 40-60 minute period.

Coagulant tests were carried out at the following establishments: Central Design Office «Rubin», underground electric railway depot «Dachnoe», «Kamenskaya» paper mill, the Degtiariov carburettor plant and a number of other major enterprises.

From the economic point of view use of CAHC as a coagulant will positively influence the performance of both the producer and potential coagulant consumers. For instance, use of CAHC in the process flowsheet of joint galvanic wastewater afterpurification at the Degtiariov carburettor plant enables a 2-3 times decrease of Fe_2SO_4 coagulant and a 5-10 times decrease of PAA (polyacrylamide) flocculant shares as compared to standard wastewater purification.

Гидрокарбоалюминат кальция (ГКАК) $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mCO_2 \cdot 11H_2O$ – соединение, известное в химии цемента как компонент, образующийся при твердении цементного камня. Это соединение устойчиво при низких температурах (18 °С и ниже). В металлургической практике гидрокарбоалюминатные соединения кальция применяют в производстве высококачественного глинозема для полного разделения ионов алюминия и кремния. Кроме того, эти соединения широко используются в строительной индустрии для получения различных вяжущих и композиционных материалов.

Успешному внедрению ГКАК в промышленность способствовал разработанный под руководством В.М.Сизякова принципиально новый способ получения этого веще-

ства. Исследованиями, выполненными на кафедре металлургии цветных металлов Санкт-Петербургского горного института совместно с ВАМИ, было установлено, что в среде сильных электролитов в условиях глиноземного производства ГКАК кристаллизуется с высокой скоростью (за 40-60 мин вместо нескольких месяцев) в широком диапазоне температур (от 20 до 100 °С).

В результате поисковых исследований было установлено, что ГКАК может эффективно использоваться в качестве многофункционального коагулянта для очистки промышленных и бытовых сточных вод. Эти исследования начаты в 1996 г. в Санкт-Петербургском горном институте совместно с ВАМИ и с ГУП «Водоканал».

Исследования проводились в ЦКБ МТ «Рубин», электродепо «Дачное» (метрополитен), Каменской бумажно-картонной фабрике, Карбюраторном заводе, заводе им. Дегтярева и ряде других крупных предприятий. Кроме того, проводились лабораторные сравнительные исследования по очистке невской воды.

Исследования и испытания свидетельствуют о высокой эффективности действия карбоалюминатов. Карбоалюминат, проявляя себя как многофункциональный коагулянт, хорошо очищает воду от таких сложных примесей как ионы тяжелых металлов, СПАВ и других органических веществ.

При исследовании станций нейтрализации гальванических стоков завода им. Дегтярева были зафиксированы следующие негативные явления:

- недостаточно эффективное в связи с быстрым прохождением сточной воды через очистные сооружения осаждение гидроксидов и основных солей тяжелых металлов в отстойниках;
- объединение хромсодержащих стоков после сульфитного обезвреживания и циансодержащих стоков после гипохлоритного часто приводит к частичному окислению Cr(III) и Cr(VI) избытком гипохлорита натрия, исключить который в производственной практике не представляется возможным.

Учитывая большие объемы стоков завода, для него экономически оправдана только реагентная доочистка воды. Для полного перевода ионов Cr(VI) в Cr(III) и предотвращения окисления Cr(III), а также для более полного осаждения соединений тяжелых металлов и возможных примесей других веществ в заводской практике наиболее эффективно использование в качестве коагулянта-восстановителя раствора железного купороса $FeSO_4$ или раствора, содержащего ионы Fe(II) из электрокоагулятора.

После обследования очистных сооружений завода им. Дегтярева было принято решение исследовать возможность доочистки объединенных гальванических стоков (после их обезвреживания по действующей схеме и объединения) путем введения дополнительных реагентов.

По сути, создан новый тип коагулянта, который может войти в ряд наиболее часто используемых в мире.

Все компоненты нового коагулянта разрешены для использования в водоподготовке и в водоотведении.

Новый коагулянт (ГКАК) образует с водой суспензию с однородной дисперсной фазой, обладающей большой активной поверхностью. Частицы коагулянта в воде выполняют функции зародышей твердой фазы, ионообменников, выделяющих в воду только ионы гидроксила (или при определенных составах и ионы кальция) и активной адсорбирующей поверхности (удельная поверхность 30 $м^2/г$, глубина анионного обмена 80 %).

Следует отметить, что алюминийсодержашие коагулянты обладают большой адсорбционной способностью по отношению к ионам тяжелых металлов, но для очистки производственных сточных вод практически не применяются из-за большого количества остаточного алюминия при быстром прохождении воды через производственные очистные сооружения. При использовании нового коагулянта алюминий вводится в связанном виде, частицы суспензии обеспечивают высокоэффективную очистку от ионов тяжелых металлов за 20 мин.

Для внедрения коагулянта не нужна перестройка очистных сооружений, достаточно установки дозирующей системы.

ГКАК может использоваться как отдельно, так и в сочетании с другими коагулянтами и флокулянтами.

Были испытаны два промышленных образца ГКАК, полученных в условиях глиноземного производства, и пять образцов ГКАК, синтезированных в разных условиях в лаборатории ВАМИ. Образцы объединенных гальванических стоков после обезвреживания обрабатывались дополнительно в цилиндрах известными реагентами: $FeSO_4$, полиакриламидом (суперфлоком) и гидрокарбоалюминатом кальция в следующей последовательности:

- раствором $FeSO_4$ – до полного восстановления Cr(VI) в Cr(III) и обезвреживания избытка гипохлорита натрия в стоках;
- раствором NaOH – pH стоков доводился до 8-8,5;
- суспензией ГКАК – практически полное осаждение гидроксидов и основных солей тяжелых металлов, а также возможных других малорастворимых в воде примесей в течение 20 мин (примерное время прохождение стоков через отстойники);
- раствором ПАА, резко ускоряющим процесс коагуляции.

Как наблюдалось в большинстве опытов через 20 мин, результаты осаждения без ПАА и с его применением были практически одинаковы.

Исследования показали, что оба промышленных образца ГКАК по осветлению воды находятся на уровне лучшего лабораторного образца.

Из таблицы следует, что степень очистки сточных вод соответствует стандартным показателям, предъявляемым к промышленным стокам. В результате проведенных испытаний было установлено, что применение ГКАК способствует также уплотнению осадка в системе очистных сооружений, и что новый коагулянт выполняет функции утяжелителя, ионообменника и адсорбента, дает более плотный осадок и позволяет снизить концентрацию других применяемых реагентов.

Эффективность очистки гальванических стоков по предложенной методике подтвердилась результатами анализов пробного коагулирования стоков Карбюраторного завода, которые показали, что при дополнительной обработке ГКАК (от 120 до 160 мг/дм^3) и ПАА (от 0,2 до 0,5 мг/дм^3) содержание железа снижается с 5 до 1,7 мг/л, а содержание цинка с 0,25 мг/л до нуля.

Выполненное сравнение ГКАК с наиболее часто применяемым коагулянтом $Al_2(SO_4)_3$ для очистки невской воды показывает, что он имеет ряд преимуществ:

- концентрация коагулянта по Al_2O_3 в очищаемой воде в 2-3 раза меньше;
- концентрация остаточного алюминия примерно в 10 раз меньше;
- солесодержание воды не увеличивается.

На основании лабораторных испытаний нового коагулянта ГКАК в различных комбинациях с известными реагентами ($FeSO_4$ и полиакриламидом) с целью усовершенствования технологии очистки гальванических стоков на заводе им. Дегтярева предлагаются следующие мероприятия.

1. Доочистка обезвреженных объединенных (хром- и циансодержащих и кислотно-щелочных) стоков последовательной их обработкой:

Изменение содержания ионов тяжелых металлов в процессе очистки, мг/л

Раствор	Al	Cr	Fe	Ni	Pb	Zn	Cu	Sn
Исходный	3,75	1,5	0,25	0,3	0,008	0,6	0,15	0,008
После очистки в течение, мин								
20	0,25	0,07	0,025	0,08	0,001	0,003	0,03	0,001
40	0,025	0,07	0,015	0,01	0,00	0,003	0,03	0,001
60	0,025	0,07	0,005	0,01	0,00	0,003	0,03	0,001
120	0,025	0,07	0,005	0,01	0,00	0,003	0,03	0,001

• раствором NaOH (или известковым молоком) для подщелачивания стоков до pH = 8÷8,5;

• раствором $FeSO_4$ (или раствором, содержащим ионы Fe^{2+} из электрокоагулятора) для полного перевода Cr(VI) в Cr(III) и исключения возможности обратного процесса окисления Cr(III) в отстойниках;

• водной суспензией ГКАК, обеспечивающей за счет адсорбции на поверхности дисперсных частиц наибольшее удаление ионов тяжелых металлов и органических примесей (включая и нефтепродукты), а также для ускорения процесса коагуляции и получения более плотного осадка;

• раствором флокулянта ПАА, который может вводиться периодически в некоторых случаях для ускорения процесса коагуляции гидроксидов металлов с другими примесями.

2. Опытно-промышленные испытания применения дополнительных реагентов для доочистки обезвреженных объединенных гальванических стоков с целью определения рациональных мест введения реагентов в реакторы, оптимальных концентраций и последовательности введения реагента, а также режимов перемешивания в реакторах.

3. Введение в строй участка приема и обработки осадка для транспортировки его в места захоронения или переработки.

В дальнейшем предполагается изучение возможности использования осадка в качестве модифицирующего и легирующего компонента при получении спеццементов, керамической продукции, в дорожных покрытиях и в производстве стекла.

Научный руководитель профессор, д.т.н. *В.М.Сизяков*