

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ШЛАМОВ ПОСЛЕ ОЧИСТКИ ДРЕНАЖНЫХ СТОЧНЫХ ВОД СВАЛОК ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

**В.В. Гончарук, В.П. Бадеха, А.В. Бадеха, Д.Д. Кучерук,
И.Я. Пищай, О.С. Сидоренко, З.Н. Шкавро**

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского
НАН Украины, г. Киев

Поступила 06.05.2011 г.

Исследован технологический режим регенерации оксида кальция из шламов, полученных при очистке дренажных сточных вод свалок. Установлено, что оксид кальция может быть регенерирован из шламов при помощи термообработки в электропечах в течение трех часов при $\sim 700^\circ\text{C}$ и расходе электроэнергии 1,5 кВт на 1 кг шлама. Показано, что по качеству регенерированный из шламов оксид кальция не уступает техническому и может быть повторно использован в технологическом процессе.

Ключевые слова: бытовые отходы, дренажные сточные воды, дегазатор, мембрана, отдувки, оксид кальция, отстойник, полигон, термическая обработка, шлам.

Введение. Острейшей проблемой общегосударственного значения являются вопросы складирования бытовых отходов на полигонах (свалках твердых бытовых отходов) [1]. Это обусловлено образованием в толще спрессованных отходов экологически опасного инфильтрата, который в виде дренажных сточных вод (ДСВ) поступает в накопители. Будучи достаточно токсичными, эти воды подлежат утилизации или обезвреживанию. Сложный состав ингредиентов ДСВ и их высокие концентрации обуславливают необходимость совершенствования существующих технологий и разработки принципиально новых технологических схем очистки вод. Разработанная нами ранее технология [2, 3] предусматривает баромембранные способы очистки ДСВ после их предварительной реагентной обработки для получения очищенной воды, соответствующей нормам на сброс в канализацию.

Как показали проведенные исследования, обработка ДСВ гидроксидом кальция для регулирования фазово-дисперсного состояния компонентов перед отстойниками и последующее баромембранное разделение являются достаточно эффективными [2].

© В.В. ГОНЧАРУК, В.П. БАДЕХА, А.В. БАДЕХА, Д.Д. КУЧЕРУК, И.Я. ПИЩАЙ,
О.С. СИДОРЕНКО, З.Н. ШКАВРО, 2011

Согласно разработанной технологической схеме (рис.1) вещества, перешедшие в твердую фазу под действием реагента из бака дозатора 10, отделяются седиментацией в отстойнике вертикального типа 1. В реакторе 2 осуществляется отдувка имеющегося в ДСВ аммиака кислородом воздуха, нагнетаемого в реактор компрессором 9. Далее отдутый аммиак улавливается в кристаллизаторе 12. В отстойнике 3 осуществляется барботирование CO_2 компрессором 11 с целью снижения рН среды и осаждения избытка ионов кальция в виде карбоната. Затем остаточная часть высокодисперсных примесей задерживается песчаной загрузкой механического фильтра 4 и микрофильтром 5. Растворенные вещества удаляются мембранными модулями на стадии нанофильтрации 6 и обратного осмоса 7. Осадки из узлов 1 – 3 и промывная вода фильтра 4 сбрасываются в шламонакопитель 8, в котором шламы после уплотнения и частичного обезвоживания подлежат термообработке (обжигу) в электропечи 13.

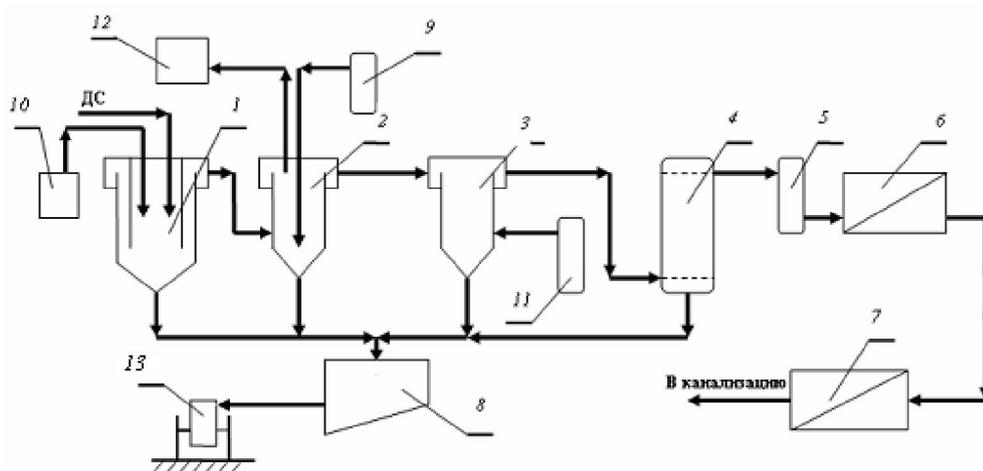


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема очистки дренажных сточных вод.

Учитывая состав таких осадков и необходимость их утилизации или ликвидации, наиболее целесообразной, с экологической и экономической точек зрения, представляется регенерация из них реагентов для повторного использования. Как известно [4], получить из таких осадков CaO и CO_2 можно методом термообработки.

Цель данной работы – определение параметров технологического режима регенерации оксида кальция из отходов, полученных при очистке ДСВ; оценка энергозатрат, необходимых для производства из шламов таких товарных продуктов, как CaO и CO_2 ; экспериментальная проверка эффективности регенерированного оксида кальция при его повторном использовании для обработки ДСВ.

Методика эксперимента. Степень очистки ДСВ оценивали по оптической плотности на приборе ФЭК-56-М при использовании кюветы с толщиной слоя жидкости 10 мм и длиной волны монохроматического света $\lambda = 440$ нм. Образцы шламов исследовали при помощи рентгенофазового и рентгеноструктурного, дифференциально-термического и термогравиметрического методов.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы проводили при помощи детектора ДРОН-2 с фильтрованным кобальтовым излучением ($C_{\alpha}K_{\beta}$) при скорости съемки образцов $1^{\circ}/\text{мин}$. Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализы осуществляли с использованием дериватографа фирмы МОМ (Венгрия). Скорость прогрева образцов составляла $10^{\circ}/\text{мин}$; масса образца – 400 мг.

Образцы уплотненного и подсушенного шлама из накопителя 13 (см. рис. 1) исследовали термогравиметрическим методом.

Из полученных термограмм влажного и высушенного шламов (рис. 2, 3) видно, что для влажного шлама соответствуют эндоэффекты при 80 и 133°C (характеризующие потери влаги) и 490 и 852°C (соответствующие разложению карбонатов). Согласно [5] эндоэффекты при 490 и 852°C связаны соответственно с дегидратацией гидроксида кальция и разложением карбоната кальция. Из данных, полученных при исследовании высушенного шлама, следует, что при 488 и 852°C появляются такие же эндоэффекты, как и при термообработке влажного шлама.

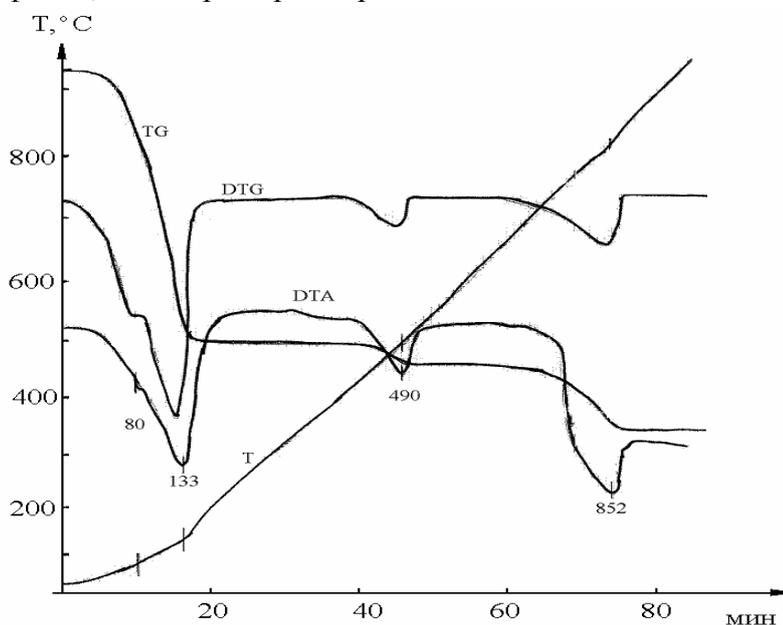


Рис. 2. Дериватограмма влажного шлама. Масса образца – 400 мг, скорость нагревания – $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, скорость движения бумаги – 2 мм/мин.

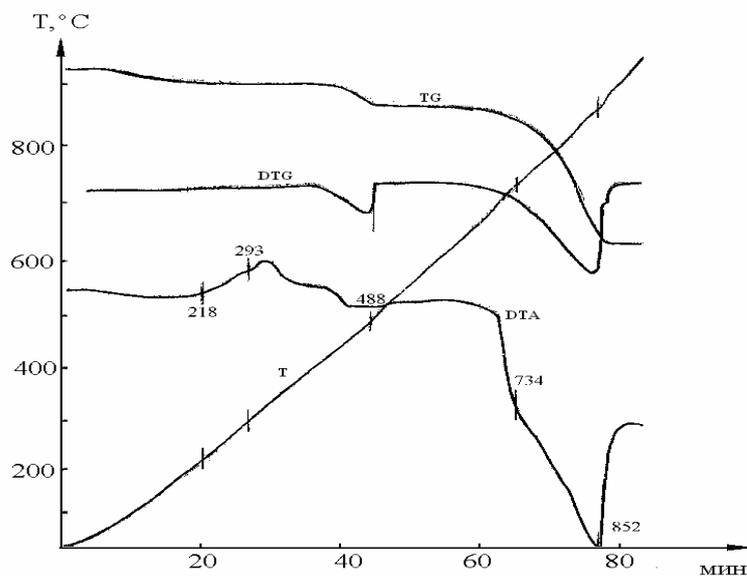


Рис. 3. Дериватограмма сухого шлама. Масса образца – 400 мг, скорость нагревания – $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, скорость движения бумаги – 2 мм/мин.

С целью установления продолжительности процесса [6], при котором обеспечивается полнота дегидратации шлама, а также превращение CaCO_3 в CaO , т.е. происходит разложение образца шлама при 700°C , была получена термограмма, представленная на рис. 4, на которой показано, что при этой температуре длительность прокаливания образца до полного разложения составляет примерно три часа.

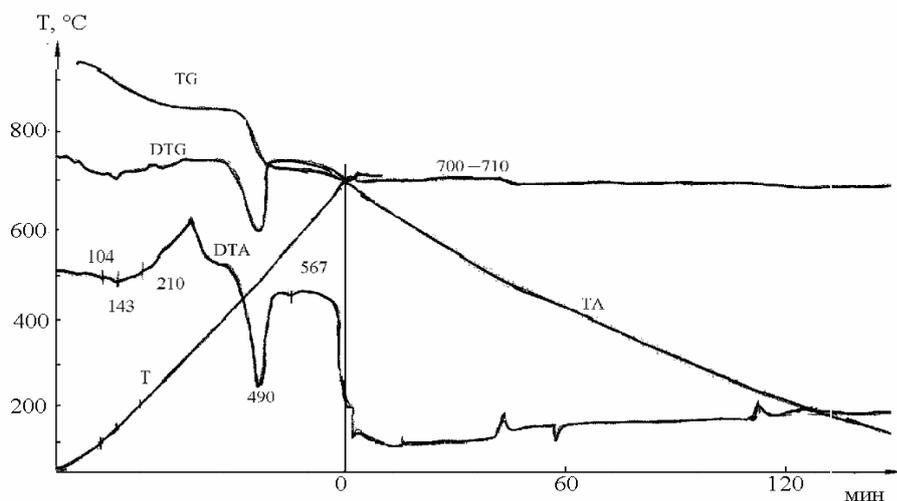


Рис. 4. Потери массы образца шламового остатка при 700°C в зависимости от времени. Образец предварительно нагрет до 700°C со скоростью $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в течение 35 мин.

Для выяснения природы наблюдаемых термогравиметрических эффектов изучен фазовый состав как исходного шлама с отработанным $\text{Ca}(\text{OH})_2$, так и проб, полученных после регенерации CaO из шламов посредством обжига их в электропечи при 500; 700 и 850°C.

Согласно данным рентгенофазового анализа полученная в процессе регенерации известь состоит из кальцита, гидроксида кальция и кварца. Это подтверждается характерными для них дифракционными отражениями (Å): 3,867; 3,035; 2,495; 2,097; 1,928; 1,914; 1,877 (кальцит), 4,93; 3,117; 2,634; 1,928; 1,797; 1,88 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ – паргландит), 4,27; 3,338; 2,462; 2,285; 1,981; 1,817; 1,658 (кварц) [5, 6].

После термообработки шламов при 500°C дифракционные линии гидроксида кальция исчезают и на рентгенограммах остаются только дифракционные отражения кальцита и кварца. Образующийся при разложении гидроксида оксид кальция, по-видимому, взаимодействует либо с углекислым газом воздуха, либо с оксидом углерода, который интенсивно выделяется при термодеструкции сорбированных оксидом органических веществ при 300 – 600°C с образованием кальцита. Основным продуктом шламовых осадков, обожженных при 700 – 800°C, является оксид кальция. На рентгенограммах этих образцов наблюдаются характерные для оксида кальция дифракционные полосы (Å): 2,768; 2,411; 1,459; 1,389. Результаты рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав компонентов продукта, полученного при термообработке

Температура прокаливания шлама, °C	Состав компонентов
20	CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SiO_2
500	CaCO_3 , CaO , SiO_2
700	CaO , SiO_2
850	То же

Результаты и их обсуждение. На термограммах влажного шлама зафиксированы три термоэффекта с максимумами при 133; 490 и 852°C. Первый обусловлен выделением сорбированной воды, второй — разложением гидроксида кальция, а третий характеризует переход карбоната кальция в оксид.

Как видно, отработанные шламы после очистки ДСВ состоят в основном из карбоната кальция, а концентрации в них гидроксида кальция и SiO_2 значительно ниже. Оксид кремния, по-видимому, содержится в исходных ДСВ и осаждается в процессе их осветления в отстойнике (см. рис. 1).

Как свидетельствуют дифференциально-термический и термогравиметрический анализы, в течение 2,5 – 3 ч термообработки образца уже при 700°C обеспечивается разложение шламов до оксида кальция, что подтверждается и рентгенографическими исследованиями. Таким образом, из образующихся в условиях реагентной очистки дренажных сточных вод осадков оксид кальция может быть полностью восстановлен при 700°C в течение трехчасового обжига.

Эксперименты по получению оксида кальция из шламов проведены в электротермической установке (рис. 5), которая представляет собою печь периодического действия с внешним электрообогревом. Основным элементом установки является керамический реактор, имеющий форму цилиндра. Он размещен в металлическом корпусе, закрепленном на стержне. Такая конструкция обеспечивает вращение этого реактора вокруг оси, что позволяет легко выгружать полученный материал. Реактор обогревается извне спиралью, изготовленной из сплава X23Ю5Т. Конструкция установки позволяет создавать в зоне реакции необходимые условия для обработки шлама – равномерную и регулируемую подачу необходимых газов через газораспределительную решетку и отведение газов, которые выделяются в процессе регенерации.

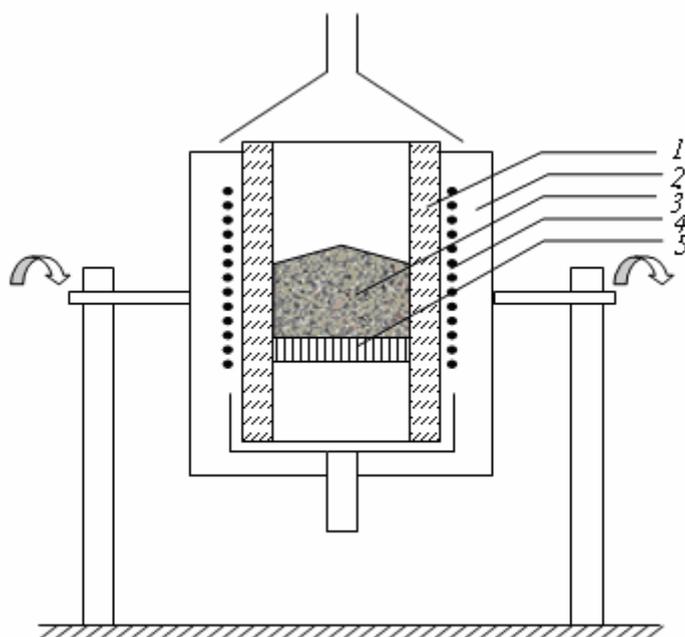


Рис. 5. Электротермическая установка: 1 – керамический реактор; 2 – корпус; 3 – обрабатываемый материал; 4 – спираль обогрева; 5 – газораспределительная решетка

Установка позволяет обрабатывать до 4000 см³ материала при температуре нагрева до 950°С в течение времени, требуемого на обжиг. Исследования проводили при разогреве печи до 800°С и загрузке 1 кг шлама с влажностью 65%. Термообработку осуществляли в течение одного – трех часов.

Регенерированный из шламов оксид кальция был исследован с целью его повторного применения для очистки ДСВ. При этом сравнивали данные, полученные при использовании технического СаО (ГОСТ 8677-76) и СаО, регенерированного из шлама. Концентрация оксида кальция для обработки ДСВ составляла 10 – 40 мг/дм³. Осадки, полученные после обработки ДСВ оксидом кальция, высушивали в сушильном шкафу при 100 – 150°С до постоянной массы, затем эти образцы обжигали в муфельной печи при 860 – 900°С в течение двух часов. Результаты по эффективности очистки ДСВ оксидом кальция, выпускаемым промышленностью и регенерированным из шламов, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Сравнение степени очистки дренажных сточных вод (по оптической плотности) оксидом кальция (техническим и регенерированным из шламов)

Технический СаО (ГОСТ 8677-76), г/дм ³	Регенерированный СаО, г/дм ³	Оптическая плотность	pH
0	0	2	7,8
10	—	0,635	12,55
15	—	0,618	12,50
20	—	0,600	12,55
—	10	0,614	12,55
—	15	0,592	12,50
—	20	0,581	12,50

Как видно из данных табл. 2, оптическая плотность ДСВ, очищенных с использованием регенерированного оксида кальция, ниже, т.е. степень их очистки выше по сравнению с результатами, полученными при использовании технического СаО. Это можно объяснить тем, что в процессе высокощелочной очистки шлам обогащается силикатами и гидроксидами металлов (в частности, гидроксидом магния), вызывающими повышение сорбции удаляемых органических веществ и, следовательно, степени очистки ДСВ. Учитывая очень низкое содержание в исходной сточной воде компонентов, которые остаются в прокаленном шламе, ожидается, что кратность повторного использования оксида кальция в технологическом процессе будет порядка 5 – 10 и более. Отработанный после многократного использования оксид кальция предполагается ути-

лизировать в производстве стройматериалов или в других сходных производствах.

Экономическую оценку получения оксида кальция из шламов термическим способом проводили по затратам электроэнергии. При разогреве электропечи (см. рис. 2) до 800°C и загрузке 1 кг шлама влажностью 65% в течение одного – трех часов термообработки потребление электроэнергии составляет 1,5 кВт. Данные по выходу продукта в зависимости от времени обжига образцов представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты термической регенерации шламов

Показатель	Продолжительность обжига, ч		
	1	2	3
Масса загруженного шлама, г	1064	1067	993
Масса полученного CaO, г	842	792	664
Выход продукта, %	79,1	74,2	66,9
Затраты электроэнергии, кВт-ч	1,78	3,29	6,67

Выход продукта по CaO, согласно реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$, составляет 75%, а реакции $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 - 56\%$. После обжига в течение трех часов выход продукта находится в интервале 56 – 75%, что полностью соответствует указанным реакциям, поскольку химический состав шлама является преимущественно смесью гидроксида и карбоната кальция.

Чтобы оценить затраты электроэнергии только на физико-химические процессы (без учета потерь тепла во вне), которые происходят при прокаливании шлама, были проведены дополнительные рентгенографические и термогравиметрические исследования (табл. 4). При этом учитывали площади пиков эндоэффектов. Цену площади в кал/мм² на термограмме определяли по формуле

$$E = H_{\text{пл}} \cdot m / M_{\text{к-ты}} \cdot S = 5570 \cdot 0,25 / 122,125 \cdot 90 = 0,12686,$$

где $H_{\text{пл}}$ – теплота плавления бензойной кислоты (5570 кал); m – навеска образца (0,25 г); $M_{\text{к-ты}}$ – молекулярная масса $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (122,125 г); S – площадь эндоэффекта бензойной кислоты, которая получена экспериментально из термограммы.

Таблица 4. Затраты тепла на получение оксида кальция из отработанных шламов после очистки дренажных сточных вод

Влажность образца, %	Кол-во тепла по эндоэффектам, кал/г				Суммарное кол-во тепла, кал/г
54,33	509,15	4,0	49,34	39,26	601,75
28,48	208,66		63,50	171,36	443,5
4,48	32,26	19,04	66,53	244,3	362,7

Согласно данным табл. 4 количество затраченного тепла зависит от влажности шлама (образца), а удельные затраты энергии на получение оксида кальция почти на порядок ниже приведенных в табл. 3. Можно считать, что в промышленных условиях, при исключении потерь тепла вовне, энергозатраты на прокаливание шлама не будут превышать приведенные в табл. 3, но и не будут ниже приведенных в табл. 4.

Выводы. Таким образом, в результате выполненной работы по установлению температурного режима регенерации оксида кальция из шлама дренажных сточных вод на основании данных рентгенофазового анализа можно заключить, что прокаливание шлама целесообразно осуществлять в течение трех часов при относительно низкой для данного процесса температуре $\sim 700^{\circ}\text{C}$ и затратах электроэнергии 1,5 кВт на 1 кг шлама. Важно выделить экологический аспект при получении термическим способом товарных продуктов из указанных отходов, заключающийся в попутном сжигании токсических органических веществ. Следует отметить, что повторное использование оксида кальция в технологическом процессе очистки дренажных сточных вод целесообразно также и с экономической точки зрения. При этом его применение не только не снижает степень очистки этих вод, но даже несколько повышает данный показатель.

Резюме. Досліджено технологічний режим регенерації оксиду кальцію із шламів, які одержані при очищенні дренажних стічних вод звалищ. Встановлено, що оксид кальцію може бути регенований із шламів завдяки термообробці в електропечах на протязі трьох годин при $\sim 700^{\circ}\text{C}$ і витратах електроенергії 1,5 кВт на 1 кг шламу. Показано, що за якістю регенований із шламів оксид кальцію не поступається технічному і може бути повторно використаний у технологічному процесі.

*A.V. Badekha, V.P. Badekha, V.V. Goncharuk, D.D. Kucheruk, A.M. Sova,
O.S. Sidorenko, Z.M. Shkavro, I.J. Pishchaj*

HEAT TREATMENT SLUDGE PURIFICATION AFTER DRAINAGE SEWAGE LANDFILL SOLID WASTE

Summary

The paper presents the research data of the technological mode of calcium oxide regeneration from the sludge that appear after purification process of the drainage runoff dumps. Established that utilized calcium oxide can be regenerated from the sludge with a relatively low temperature ~ 700°C for 3 hours of heat treatment. Research carried out by cleaning the drainage runoff dumps in the semi conditions, shows that the quality of the regenerated slurry of CaO not inferior to the quality of technical.

1. *Wang Er-lin, Lin Kui-yi, Wang Wei-bin, Yao Nian-min, Yang Shu-xia, Wei-xun* // China Water and Wastewater. – 2004. – **20**, N12. – P.79 – 81.
2. *Гончарук В.В., Шкавро З.Н., Бадеха В.П., Кучерук Д.Д., Сова А.Н., Бадеха А.В.* //Химия и технология воды. – 2007. – **29**, № 1. – С. 55 – 66.
3. *Пат. 66584 Україна, С02F1/44, 1/52, 9/04, 5/06, B01D61/00/ В.В. Гончарук, В.П. Бадеха, З.Н. Шкавро, Д.Д. Кучерук, К.О. Зарицкий.* – Опубл. 17.10.2005, Бюл. № 10.
4. *Глинка Н.Л.* Общая химия – Л.: Химия, 1972. – 712 с.
5. *Иванова В.П., Кесетов Б.К., Красавина Т.Н., Резникова Е.Л.* Термический анализ материалов и горных пород. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.
6. *Горшков В.С., Тимошев В.В., Савельев В.Г.* Методы химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высш. шк., 1981. – 335 с.