

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБОВ ГРАВИТАЦИОННОГО УПЛОТНЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ И ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ОСАДКОВ

Представлено описание результатов гравитационного уплотнения суспензий и обезвоживания осадков с помощью гидравлического смешения мелкодисперсных частиц суспензий с большой максимальной молекулярной влажностью и более крупных частиц осадка. Приведен обзор свойств воды на молекулярном уровне и необходимость использования этих свойств для совершенствования гравитационного уплотнения суспензий и обезвоживания осадков

А. А. Атаманюк
Аспирант*

Контактный телефон: (061) 218-25-93, 8(067)345-91-43
E-mail: alex-ataman@yandex.ru

А. П. Сидоренко
Инженер*

Контактный тел.: (0612) 63-08-47

*Запорожский металлургический комбинат «Запорожсталь»
Южное шоссе 72, г. Запорожье, Украина, 69008

А. М. Касимов

Доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией

Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем

ул. Бакулина, 6, г. Харьков, 61166

Контактный тел.: (057) 702-07-37

E-mail: ecolab25@niiep.kharkov.ua

В технологии производства химической, энергетической, горнорудной и металлургической промышленности накопители мелкодисперсных осадков химических предприятий, золонакопители тепловых электростанций, хвостохранилища обогатительных фабрик, шламонакопители металлургических предприятий в Украине занимают значительные территории и объемы в десятки и сотни миллионов кубических метров.

Шламонакопители и отвалы промышленных предприятий являются важным источником отрицательного влияния на окружающую природную среду (ОПС). Процесс обмена шламонакопителей и шлакоотвалов с ОПС веществом приводит к постепенному изменению состояния природных и промышленных объектов.

Шламонакопители являются серьезным источником гидродинамического воздействия на ОПС. Они вызывают повышение уровня грунтовых вод, что приводит к явлениям подтопления и проседания грунтов в селитебной зоне. Подотвальные воды являются источником загрязнения поверхностных водоемов, грунтовых вод и почвы токсичными соединениями. Заметное влияние на состояние ОПС оказывают физико-химические изменения массы шлаков или шламов, связанные с окислительно-восстановительными процессами, протекающими в их поверхностных слоях в результате взаимодействия твердой и жидкой фаз отвалов с атмосферой и влагой осадков.

Нормативами проектирования прудов осветления взвесей от обогатительных фабрик предусматривается время отстоя не менее 15 суток. Для этого необходи-

мо иметь значительную длину отстаивания от места сброса шламовой воды до места отвода осветленной воды. В результате происходит гидравлическое распределение частиц осадка на более крупные в начале отстаивания и мелкодисперсные в районе выпуска осветленной воды.

Относительно большие объемы прудов-отстойников золы тепловых электростанций, шламонакопителей металлургических комбинатов черной и цветной металлургии. Так в объединенном шламонакопителе для предприятий Запорожского Левобережного промышленного узла первоначальная длина от основного сброса шламовых вод до отвода осветленной воды составила 2,5 км. При этом в самой объемной приплотинной части шламонакопителя, емкость которого составляет 10,5 млн.м³ пористость (влажность) шлама составила 70-80%, при проектной пористости 35%. По этой причине шламонакопитель заилен не за расчетные 25 лет, а за 13 лет.

Мелкодисперсный шлам при толщине отложений 10-15м в течение десятков лет практически не уплотняется.

В шламонакопителе на балке Городысская для тех же предприятий Запорожского Левобережного промузла первоначальная длина отстаивания предусматривалась 1,7 км.

В первые годы эксплуатации шламонакопителя происходило значительное гидравлическое разделение частиц на пути отстаивания. И только после изменения способа отстаивания в большом пруду осветления, применив рассредоточенный сброс шламовой пульпы из передвигающегося по зеркалу пруда пульпопровода [1] и сокращения длины отстаивания без ухудшения качества осветленной воды достигли увеличения веса скелета грунта и уменьшения его пористости, что позволило получить экономию емкости шламонакопителя свыше 5 млн.м³ из 30 млн.м³ емкости шламонакопителя.

Емкость шламонакопителя Запорожского алюминиевого комбината составляет 10 млн.м³, расстояние от комбината до шламонакопителя около 35 км. В шламонакопитель перекачивают насосными станциями мелкодисперсную пульпу глиноземного производства. Расстояние от сброса пульпы в пруду до отвода осветленной воды около 400 м.

Затраты на складирование мелкодисперсных взвесей в накопителях требуют поисков для уменьшения их затрат, уменьшения отрицательного влияния накопителей на окружающую природную среду.

Достигнутые на «Запорожстали» успехи уплотнения осадков в шламонакопителе, уплотнение и обезвоживание не разделенных на крупные и мелкие фракции взвеси осадков из шламовой воды аглофабрики. Не резкое разделение окалины на крупные и мелкие фракции в первичных отстойниках (ямах для окалины) [2], [3], позволили повысить вес скелета складировемого грунта в шламонакопителе, отказаться от сложного и энергоемкого корпуса обезвоживания шламов (КОШа), получить сыпучую замасленную окалину после вторичных горизонтальных отстойников.

Они достигнуты за счет смешения суспензий с максимальной молекулярной влажностью с более крупными взвесями, в которых поверхностные молекулярные эффекты проявляются в меньшей мере, при этом

вода в более крупных порах приобретает объемные свойства, способность вытекать из пор.

Как указывает В.Я. Антонченко [4], в порах размером порядка 50 Å вода может принимать структуру объемной фазы при размере отдельной молекулы воды около 3 Å.

Применение грейферных кранов при выгрузке шлама аглофабрики из горизонтального отстойника и окалины из вторичных горизонтальных отстойников способствует высвобождению заземленной гравитационной воды из объемной фазы намытого шлама и окалины.

Совершенствование способов сгущения суспензий и обезвоживания осадков зависит от современных представлений о свойствах воды на молекулярном уровне.

Простота химической формулы воды H₂O приводит к мысли о несложности состава и строения ее молекул по сравнению с другими химическими соединениями. Однако такое представление не точно.

Обычно молекулярный вес воды считают равным 18. Но исследовали молекулы весом 19, 20, 21, 22 [5].

Вода – это соединение с весьма сложными физико-химическими свойствами, которые оказывают большое влияние на ее поведение при соприкосновении с другими веществами.

Молекула воды, состоящая из двух одновалентных ионов водорода и одного двухвалентного иона кислорода, чаще всего изображается в виде так называемого диполя, т.е. тела с двумя полюсами, несущими заряды противоположного знака.

Ионы водорода и кислорода в молекуле воды расположены в вершинах равнобедренного треугольника, причем угол у вершины треугольника, занятый ионом кислорода, равен 104,5°, а прилежащие стороны треугольника, т.е. расстояние между ионами H⁺ и ионами O²⁻, равны 0,96Å.

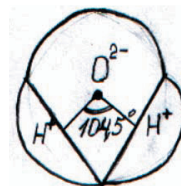


Рисунок 1. Строение молекулы воды

Характерной особенностью воды является наличие между ее молекулами направленных водородных связей.

Структура льда при обычных условиях является хорошей отправной точкой для рассмотрения свойств жидкой воды. Молекулы воды во льду связаны друг с другом водородными связями и образуют тетраэдры.

Длина связи O–H изолированной молекулы воды обычно составляет 0,96 Å, а угол H–O–H равен 104,5°.

Обычно каждая молекула участвует в четырех водородных связях, причем расстояние между ближайшими соседями составляет 2,8 Å.

Экспериментальные данные и теоретические расчеты позволяют сделать вывод о том, что структура жидкой воды позволяет сделать вывод о том, что структура жидкой воды представляет собой динамическую сетку сильных и слабых водородных связей,

которая подвержена спонтанной перестройке в результате теплового движения молекул.

Рассматриваются основные модели используемые при описании свойств воды. Одни свойства можно описать на основе представлений о ней как о простой жидкости, т.е. модели твердых сфер, другие только с учетом зависящего от ориентации взаимодействия между молекулами, а третьи – процессов переноса протонов.

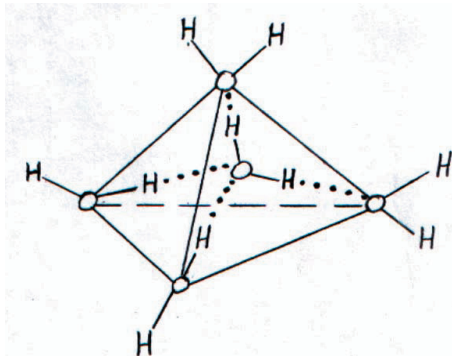


Рисунок 2. Структура элементарной ячейки льда. Точками обозначены водородные связи

Установлено, что органические ионы способны разрушать не только первоначальную структуру воды, но и гидратные оболочки неорганических ионов, создавая новую структуру раствора [4].

Общая картина поведения характеристик водных растворов солей связана с универсальностью основных факторов, определяющих свойства больших молекулярных систем. Молекулы воды находятся на различных расстояниях от иона однако в основном они не велики. Например, в 0,1 – мольном растворе электролита среднее расстояние между ионами того же или противоположного знака составляет 20Å. Следовательно, в таком растворе молекулы воды удалены от ионов не более чем на 10Å, или 3,6 диаметра молекулы воды.

Учитывают тот факт, что разбавленный водный раствор благодаря обилию водородных связей имеет практически структуру чистой воды.

В первом приближении гидратация характеризуется положением молекул в первом гидратном слое, число которых приблизительно равняется числу сфер (с диаметром около 3Å).

При обсуждении взаимодействий растворитель-растворенное вещество очень важным является вопрос о времени «жизни» гидратной структуры. Спустя 10^{-11} с большая часть молекул воды изменит ориентацию, и водородные связи возникнут в других местах. Каждые 10^{-12} - 10^{-11} с в воде чередуются поступательные и вращательные смещения. Полагают также, что соединенные водородными связями агрегаты молекул воды существуют 10^{-11} с. Молекулы воды, находящиеся в первом слое и связанные с ионом, удерживаются в этом состоянии в течение более длительного времени чем то, которое предшествует обмену молекулами с окружающей водой. Так молекула воды гидратирующая ион C_0^{2+} (т.е. соединенная с ионами кобальта) «живет» в контакте с ионом всего 10^{-7} с, чтобы затем отойти от него, а на его место к C_0^{2+} подходит другая.

В результате анализа скорости обмена молекул воды для их гидратных оболочек установлено, что частота обмена многих двухвалентных ионов составляет порядка 10^{-4} - 10^{-6} с. Такой промежуток времени может показаться слишком коротким, однако молекулярных событий он достаточно велик, поскольку в миллиард раз превышает период колебаний или вращений нормальной молекулы. Если время «жизни» химической структуры также велико, как средняя продолжительность реакции, такая структура является реальной.

Как известно, определенной структуре растворителя соответствует своя длина свободного пробега и средняя вращательная частота его молекул. Эта динамическая ситуация характеризуется вероятной характеристикой положения и ориентации молекул с помощью метода Монте-Карло.

С ростом температуры в воде, во-первых, разрушаются микро-неоднородности. Во-вторых, усиливается трансляционное движение молекул, что приводит к ослаблению ион-дипольного взаимодействия.

Значение pH оказывает значительное влияние на форму существования ионов в растворе. Например, при pH=7,6 бериллий может находиться в растворе в виде ионов $B_6(OH)^+$, при pH=8,2 - преимущественно в виде молекул $B_6(OH)_2$. А в зависимости от формы элементов в растворе меняется степень их гидратации, а вместе с ней – интенсивность взаимодействия с молекулами воды.

Такие пороговые значения pH, при которых меняется форма элементов в растворе, одновременно ограничивают области устойчивости элементов в растворенном состоянии и определяют условия для их выпадения в твердую фазу.

Интерес представляют изменения организации молекул воды в жидкой фазе под влиянием внешних воздействий.

Имеются работы, где изучались изменения свойств воды под влиянием внешнего электрического поля. В полях с напряженностью порядка 108 В/см полностью исчезает упорядоченность водородов, и молекулы воды ориентируются вдоль электрического поля. Образуя длинные молекулярные цепочки, в которых молекулы расположены по принципу «голова и хвост».

Исходя из результатов полученных методом Монте-Карло и методом молекулярной динамики, можно предположить, что структура жидкой воды состоит из кажущейся беспорядочной сетки водородных связей, которые деформированы, напряжены или ослаблены, а сама сетка подвержена спонтанной перестройке в результате теплового движения [4].

В исследовании уплотнения суспензий и обезвоживания осадков представляет интерес к характерным особенностям свойств жидкостей в ограниченных объемах.

Исследование свойств жидкостей в ограниченном объеме производилось методом Монте-Карло.

Установлено, что содержащаяся в пористом теле жидкость взаимодействует с поверхностью пор, что вызывает изменение ее структуры по сравнению с состоянием вне поля действия поверхностных сил. В плоских прослойках такая структурная перестройка приводит к возникновению структурной составляющей расклинивающего давления.

В последнее время возросла актуальность исследований свойств воды в пограничных объемах. На границах разделения фаз происходят многие важные физические и химические процессы: адсорбция, перенос вещества, и др.

Выделяются различные уровни подходов к исследованию свойств воды:

- 1) вода как жидкое состояние вещества;
- 2) вода - сложная ассоциированная жидкость, состоящая из несферических молекул, связанных между собой водородными связями; 3) существенное влияние примесей и внешних условий на свойства водных систем; 4) автодиссоциация молекул воды и большая подвижность протонов.

Наличие поверхности твердого тела обуславливает ярко выраженную слоистую структуру прилегающей жидкости.

В объемной фазе воды (в мгновенной структуре, когда определяются координаты всех молекул в данный момент времени) нет таких плоских слоев, состоящих из молекул.

Для молекул воды в пленке характерна ориентационная упорядоченность, характерна пространственная ориентационная и энергетическая упорядоченность.

В присутствии достаточно больших электрических полей (поле напряженностью 108 В/см) существенно изменяются характеристики тонких пленок воды.

Вблизи границы твердого тела для воды характерно устойчивое состояние, при котором плоскости ее молекул в основном ориентированы параллельно стенкам, ограничивающим пленку воды. Несферическая форма молекулы воды требует учета вращательных степеней свободы наравне с поступательными.

В пленке воды структура водородных связей искажается таким образом, что в системе появляется ориентационная упорядоченность молекул, причем плоскости молекул воды расположены в основном параллельно границам пленки.

Граничные пленки воды (размеры которых составляют десятки ангстрем) представляют собой квазидвухмерные структуры, подобные тем, которые наблюдаются в жидких кристаллах.

В порах размером порядка 50\AA вода может принимать структуру объемной, что важно для изучения обезвоживания осадков.

Схематический разрез мембраны показан на рис.3

Пунктирными линиями обозначена вода в объемной фазе, волнистыми вода с измененными свойствами на границе раздела фаз, заштрихованные области – основа мембраны.

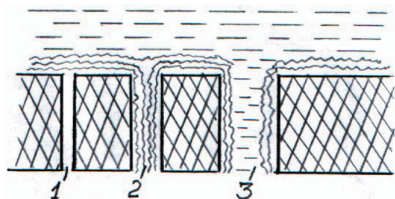


Рисунок 3. Примеры основных типов каналов мембран (схематический разрез):

- 1-ионный канал ($\sim 3-5\text{\AA}$);
- 2-обратноосмотический канал ($\sim 10-20\text{\AA}$);
- 3-ультрафильтрационный канал ($\sim 100\text{\AA}$)

С развитием техники и создания новых технологических процессов проблеме обеспечения качества продукции уделяют все больше внимания. В ряде отраслей промышленности постоянно повышаются требования к герметичности изделий.

Методы испытаний на герметичность основаны на регистрации контрольной среды, проникающей через сплошной дефект изделия, при этом различают газовые и жидкостные методы в зависимости от вида среды, заполняющей дефект.

Это позволяет надежно регистрировать поры с поперечным размером более 1 мкм, однако современные требования приводят к необходимости обнаруживать дефекты с меньшим эффективным диаметром. В этом случае применение традиционных методов становится нецелесообразным, так как начинают существенно проявляться поверхностные эффекты.

Объяснить закономерности прохождения контрольных сред через сквозные дефекты можно на основе современной молекулярно-статистической теории приповерхностных слоев жидкости.

Таким образом, проведение научно-исследовательских работ по изучению свойств жидкостей в малых объемах, особенностей транспорта вещества через макрокапилляры и исследование отличительных закономерностей в водных системах у границы твердого тела являются необходимым условием для решения фундаментальных проблем каналов негерметичностей. В порах из-за дефектов на поверхности, присутствия адсорбированного газа вода, возможно, располагается не сплошным слоем, а изолированными участками. Для создания однородного поверхностного слоя воды в порах можно воспользоваться тем, что ультразвуковые волны значительно увеличивают скорость пропитки различных материалов с капиллярной структурой. Это объясняется возрастанием высоты подъема жидкости в капиллярах под воздействием ультразвука. Кроме того, ультразвук способствует вытеснению микропузырьков газа из пор и создает условия для их растворения в жидкости.

Повысить чувствительность измерения можно, добавляя поверхностно активные вещества, что увеличивает протонную проводимость в пограничных слоях. К тому же результату может привести введение в раствор ионов изоструктурных молекул воды (например F^-), которые проявляют способность к упорядочению структуры воды на поверхности поры.

Ориентирующее влияние поверхности приводит к образованию преимущественно в монослоях довольно устойчивых цепочек водородных связей, служащих «каналами» протонной проводимости.

Процесс взаимодействия между молекулами воды, между водой и ионами в основном носит динамический характер. Если представить перенос протона, как движение заряженной частицы, то можно поставить вопрос о влиянии на этот процесс магнитного поля в системах с водородной связью. Таким образом, магнитное поле может влиять на кинетику протонного обмена, а следовательно, и на процессы гидратации.

В тонких слоях (около 500\AA) между гидрофильными пластинками плавящего кварца обнаружены интересные свойства чистой воды. При температуре 15, 32, 45 и 61°C установлены хорошо выраженные точки максимума для зависимости расклинивающего давления

от температуры. Оказалось также, что при этих температурах большое число процессов в живых тканях резко изменяется. Изменения происходят в достаточно узком температурном интервале, около 1 - 2 °С в сторону больших или меньших температур по отношению к «центру» перехода. Значения температур, при которых происходят изменения наклона характеристик водных растворов, довольно не чувствительны, как к природе, так и к концентрации растворенных веществ. Таким образом, в воде существуют переходы, которые проявляются в температурной зависимости многих характеристик, на которые не влияет присутствие растворенного вещества.

Следует еще раз подчеркнуть, что водные системы представляют собой водные растворы сотен различных веществ в ионной форме, металлов и неметаллов, органических и неорганических компонентов. Более того, вода является инертным растворителем, поскольку она сама химически не изменяется под воздействием большинства веществ, которые она растворяет [4].

Изучение процессов уплотнения суспензий и обезвоживания осадков на молекулярном уровне, вероятно могло бы дать возможность уменьшить молекулярные слои гидратации вокруг твердой частицы, тем самым уменьшить максимальную молекулярную влажность мелкодисперсных осадков.

На «Запорожстали» проводились исследования обезмасливания окалины от вторичных отстойников с помощью ПАВ. Получили более плотную обезмасленную окалину. Но при количестве окалины 11 тыс. тонн в год, в окалиносодержащей воде оборотного цикла накапливалась недопустимая концентрация ядовитых моющих средств (ПАВ). Которые при продувке попадали в воздушный и водный бассейны. Опыты вынуждены были прекратить.

Применение флокулянтов, содержащих ПАВ, а также применение моющих средств в быту отрицательно влияет на микроорганизмы при биологической очистке бытовых стоков, а также при сбросе очищенных стоков в водоем.

Известно, что после магнитной обработки, замерзания и других факторов объемная вода сохраняет определенное время структуру «память».

На «Запорожстали» длительное время использовали электромагнитные коагуляторы для обработки шламовой воды от мартеновских газоочисток при ее осветлении в безнапорных шестиметровых гидроклонах.

Электромагнитная обработка успешно заменяла флокулянты без химического загрязнения воды.

Движение влаги в сторону падения электрического потенциала (электроосмос) используется для осушения глинистых пород с малой водоотдачей. При пропускании постоянного электрического тока положительно заряженные катионы передвигаются вместе с молекулами воды к отрицательному полюсу. Для

осушения 1 м³ глины расходуется 40-45 кВт/ч электроэнергии [6].

На степень водопроницаемости пород, даже при незначительном количестве имеющихся в них глинистых частиц, существенно отражается характер обменных катионов, содержащихся в породах и воде.

Так, она возрастает при наличии двухвалентных катионов (кальций, магний) и уменьшается в присутствии катионов одновалентных (натрий, калий). Влияние натрия уменьшает коэффициент фильтрации суглинков в десятки и сотни раз.

Влияние коэффициента фильтрации существенно зависит от температуры и увеличивается вместе с ее повышением [6].

В промышленности для обезвоживания осадков применяют ленточные, барабанные и дисковые вакуум-фильтры, камерные фильтр-прессы, трубчатые фильтр-прессы, смешение шламов с известью, торфом, термическое обезвоживание осадков.

Проведение научно-исследовательских работ по изучению свойств воды в малых объемах и по другим приведенным направлениям с целью уменьшения влажности мелкодисперсных осадков при меньших энергетических затратах и экологических загрязнениях окружающей среды является необходимым условием решения этой проблемы.

Достигнутые успехи физики воды на молекулярном уровне в ограниченных, малых объемах, в мембранной фазе не используются в надлежащей мере для создания менее энергоемкого и экологически чистого способа уплотнения и обезвоживания осадков.

Глобальные проблемы уплотнения и обезвоживания осадков требует внедрения достигнутых успехов физики воды на молекулярном уровне и дальнейших исследований в направленном практическом использовании конкретных процессов.

Литература

1. А.с. №1447968 (СССР) Устройство для складирования золошламовых материалов// Сидоренко А.П., Назаренко Н.П., Яковлева Т.А., 1988. – Бюл. №48.
2. А.с. №1733408 (СССР) Устройство для уплотнения и обезвоживания осадков// Сидоренко А.П., Назаренко Н.П., Яковлева Т.А., Прокопчук А.О., 1992. – Бюл. №18.
3. Пат. 52419 А Україна, МПК 7 C02F1/52 Спосіб просвітлення стічних вод прокатного виробництва// Сидоренко О.П., Ликов О.А., Атаманюк О.А., Коваленко В.Ю., 16.12.2002. - Бюл. №12.
4. В.Я. Антонченко Физика воды Киев// Наукова думка, 1986. – 126с.
5. Л.А. Кульский Основы физико-химических методов обработки воды Москва// Минкомхоз РСФСР, 1962. – 220с.
6. Н.Я. Денисов Инженерная геология и гидрогеология Москва// Госстройиздат, 1957. – 366с.