

УДК 504.064.4

**О. Шестопапов¹, канд. техн. наук; М. Цейтлин¹, докт. техн. наук;
В. Райко¹; О. Лясота², канд. техн. наук**

¹*Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”*

²*Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя*

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОСІДАННЯ ТВЕРДОЇ ФАЗИ ПУЛЬПОВОЇ СУСПЕНЗІЇ ПРИ ТРАНСПОРТУВАННІ І ПОХОВАННІ ВІДХОДІВ СОДОВОГО ВИРОБНИЦТВА

Представлено результати визначення швидкості осідання твердих частинок в розсолі хлориду натрію при різних співвідношеннях твердої та рідкої фаз. Проаналізовано експериментальні дані впливу домішок на процес осідання твердої фази в розсолі. Для інтенсифікації освітлення розсолу був обраний поліакриламід у кількості 30-50 г на тону твердих часток. На підставі одержаних експериментальних даних розраховано вільний об'єм згущення шламу та залежність швидкості осадження шламу від співвідношення твердої і рідкої фаз.

A. Shestopalov, M. Zeytlin, W. Rayko, O. Lyasota

RESEARCH OF PROCESS OF HARD PHASE SETTLING OF PULP BULKY AT TRANSPORTING AND BURIAL PLACE OF SODA PRODUCTIONS WASTES

The results of determination of hard particles speed besieging in the brine of chloride of sodium at different correlations of brine and hard phase are represented. The laboratory information of process of settling of hard phase of wastes of soda production at addition of admixtures are analyzed. For intensification of illumination of brine polyakrylamyd was chosen. A free volume is certain thickenings pulp bulky and speed of settling of hard phase subject to the condition set.

Умовні позначення

E – вільний об'єм згущення шламу;
V_p - об'єм освітленої рідини;
V_m - об'єм твердої фази;
V – швидкість осадження;
R – співвідношення Р:Т;
P – розсол;
T – шлам.

Постановка проблеми. Процеси дії людини на навколишнє середовище набувають все більших масштабів і призводять до корінної зміни динамічної рівноваги у природі. Забруднення навколишнього середовища стає щодалі все більш відчутним.

Відомі численні випадки складування промислових твердих і рідких відходів в наземних полігонах, коли їх негерметичність приводила до забруднення підземних водоносних горизонтів на значній площі. На жаль, таке становище є характерним і для содового виробництва, що є одним з основних у хімічному секторі економіки України.

В Україні сьогодні багатотоннажні відходи содового виробництва в більшості випадків скидаються в шламонакопичувачі (так звані "білі моря"), що займають сотні гектарів земельних угідь і що вимагають для свого будівництва і утримання дуже великих капітальних витрат [1]. Складування в наземних полігонах і скидання рідких відходів в підземні водоносні горизонти не вирішує проблеми і приводить до ще

більшого порушення природного екологічного балансу. Тому доцільним є проведення досліджень використання для захоронення відходів підземних, глибокозалеглих камер.

Аналіз останніх досліджень. Питанням захоронення відходів у соляних шахтах займалися вчені Цейтлин М.А. , Шестопалов В.П. [2]. Захоронення відходів у вилужених кавернах викладено у праці П. Куаста [3]. Використання підземних, глибокозалеглих камер з контрольованими геометричними параметрами, що утворюються методом підземного розчинення кам'яної солі, знаходить широке застосування в світовій практиці [2, 3] для поховання промислових відходів різного призначення, але матеріали існуючих досліджень важко застосувати для захоронення відходів содового виробництва, тому вирішення проблеми накопичення і складування відходів содового виробництва на території підприємства і в заводських шламонакопичувачах є актуальною темою.

Виклад основного матеріалу. Метою даної статті є визначення швидкості осідання шламу і складу шламової суспензії з урахуванням добавок, що необхідне для розробки рекомендацій з апаратно-технічного оформлення процесу підготовки і закачування шламової суспензії, що містить відходи содового виробництва й інтенсифікації техніко-економічних параметрів процесу.

Для розробки технологічної схеми і винесення рекомендацій з апаратно-технологічного оформлення процесу поховання твердих і рідких відходів содового виробництва у розсільних свердловинах були виконані дослідження процесу осідання твердої фази відходів содового виробництва у концентрованому розсолі під впливом домішок протягом часу, необхідного для транспортування до місць поховання відходів; дослідження впливу складу шламової суспензії на кондицію розсолу.

Схема експериментальної лабораторної установки для приготування пульпової суспензії представлена на рис. 1.

Для приготування пульпової суспензії в колбу (поз. 1) подавали приготовлений розчин концентрованого розсолу та навіски твердих відходів у необхідному для дослідження співвідношенні твердої та рідкої фази (досліджувані велись при співвідношенні Р:Т від 5 до 20). Після перемішування до однорідної суміші (протягом 15-20 хв.) і додавання домішок досліджувану рідину зливали в мірні склянки та спостерігали процес розділення неоднорідної системи Р:Т або виконували інші дослідження. Увесь час проведення дослідів регулювали температуру в термостаті (поз. 4) та в досліджуваній колбі таким чином, щоб вона підтримувалась близько 10°C (значення температури, яка відповідає температурі охолодження шламової суспензії при транспортуванні підземними трубопроводами та температурі в розсільній свердловині). Значення температури регулювали завдяки контактному термометру (поз. 2) шляхом перекачки охолоджуючої рідини з ємності (поз. 7) в термостат встановленим насосом (поз. 6).

Для проведення досліджень був синтезований розсіл, відповідний до вимог щодо складу розсолу плану гірських робіт розсоліпроміслу ВАТ «Лисичанська сода», що містить масову часту у відсотках: $NaCl$ -25,9; $MgCl_2$ – 0,11; $CaCl_2$ - 0,03; $CaSO_4$ – 0,13; щільності розсолу при 20°C -1,186 г/см³; при 10°C, що відповідає температурі в камері підземного вилуговування, щільність такого розсолу складе 1,191 г/см³ [4].

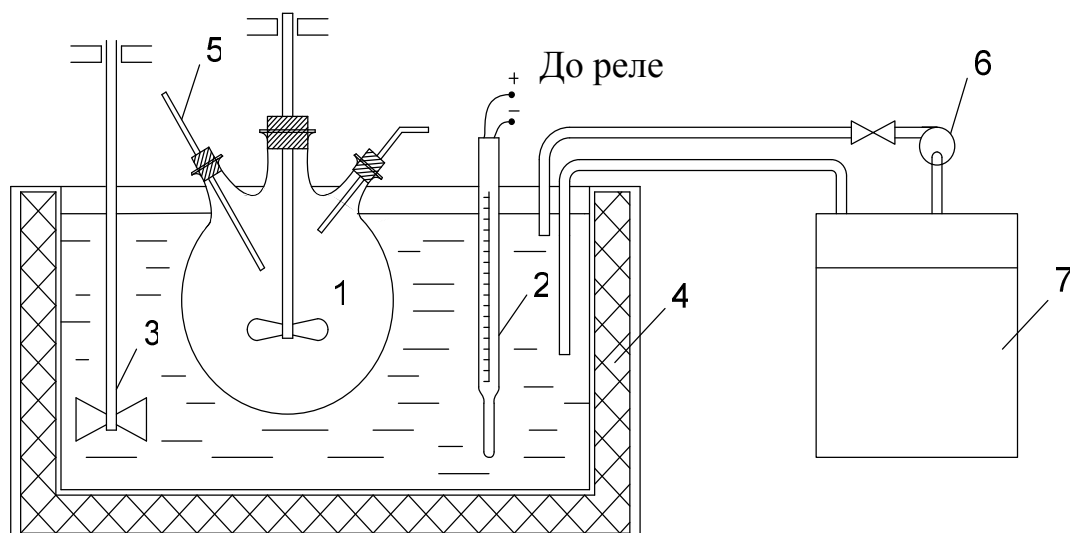


Рисунок 1 - Лабораторна установка для приготування пульпової суспензії:
 1 – колба для досліджуваної рідини; 2 – контактний термометр; 3 – мішалка термостату;
 4 – термостат; 5 – термометр; 6 – насос; 7 – ємність з льодом

Основним методом інтенсифікації освітлювання розсолу в камері є застосування неорганічних і високомолекулярних флокулянтів. До неорганічних відносяться хлористе залізо і окис алюмінію, які, гідролізуючись у воді, утворюють суспензії гідроокису заліза і алюмінію, здатні до самокоагуляції. Високомолекулярні флокулянти, адсорбуючись активними радикалами на поверхні твердих суспензій, що забруднюють стоки, створюють «містки», стягування, що приводять до склеюванню окремих частинок, утворення крупних, легко відокремлюваних флокул [5].

Не зважаючи на простоту застосування флокулянтів, треба зазначити, що не на кожній поверхні здатний адсорбуватися радикал флокулянта, не у всяких умовах здатна високомолекулярна речовина утворити крупну флокулу. Це залежить від властивостей і заряду поверхні, іонної сили розчину, розчинних домішок, здатних блокувати поверхню від молекули флокулянта. Якщо поверхня забруднень змінюється в часі, перезаряджається, змінює свою топографію, то рекомендації по флокулянтах, одержані на підставі дослідів, проведених з «старим» осадом, на практиці виявляться непридатними. Щоб уникнути помилок, зумовлених ефектом «старіння» осаду, необхідно експериментувати зі свіжим осадом або шукати шляхи «фіксації» властивостей осаду чи експериментально визначити місце введення флокулянта.

Різні властивості осадів, різний заряд їх поверхні викликає необхідність експериментально підбирати флокулянти у кожному конкретному випадку, для кожного досліджуваного об'єкту. З високомолекулярних флокулянтів неіоногенного типу наразі найбільш поширеним є - поліакриламід (ПАА). Проте на його основі досить легко можуть бути одержані різні аніоноактивні (продукти лужного гідролізу ПАА) і катіоноактивні (похідні ПАА) флокулянти, що робить можливим і доцільним лабораторний пошук речовини, що викликає в даних умовах флокуляції суспензії.

Таким чином, як найкращий флокулянт шукали серед поліакриламідів різного ступеня гідролізу, тобто з різним числом m аніоноактивних груп в молекулі і серед катіонних похідних поліакриламідів. У попередніх випробуваннях всі флокулянти перевірялися в одній концентрації - 0,01% (мас).

Після вибору найбільш ефективного визначалася оптимальна концентрація з погляду флокулюючої здатності й економічності застосування. У всіх випробуваннях визначалася швидкість осідання і ступінь його ущільнення, тобто відношення висоти стовпа освітленого розчину до висоти стовпа згущеного осаду при нескінченному часі відстоювання.

Шламова суспензія відрізняється негативним зарядом поверхні. Тому ефективними в даному випадку виявилися катіонні похідні поліакриламідів. При

внесенні їх в суспензію в кількості 0,01 - 0,05% від ваги швидкість відстоювання зростає. Ущільнення осаду зростає від 2,3 до 11.

Поліакриламід використовують на підприємствах калійної і соляної промисловості як флокулянт для осадження глинисто-солевого шламу і освітлювання розчинів; витрата складає: 50-120 г 100% ПАА на 1 т нерозчинного у воді залишку в початковій руді.

Одержані залежності швидкості осадження шламу в розсолі хлориду натрію від співвідношення розсолу до шламу представлені на рисунку 2.

На початку відстоювання осідають переважно найкрупніші частинки, які викликають інтенсивний зворотній рух рідини. Але при зменшенні концентрації цих часток гальмуюча дія зворотного руху рідини зменшується і швидкість відстоювання підвищується (при співвідношенні фаз $R < 5$) до моменту встановлення динамічної рівноваги між діючою силою (вагою часток) та силою опору середі. В наступний період часу сумісне осідання твердих часток відбувається з постійною швидкістю (при співвідношенні фаз $R > 6$).

Після осідання основної кількості (крива 1) шламу рідка фаза містить невелику кількість суспензії карбонату кальцію і оксиду магнію, про що свідчать результати її хімічного аналізу, наведені в таблиці 1.

З метою осадження оксиду магнію і отримання освітленої рідкої фази в процесі приготування суспензії додавали соду Na_2CO_3 , в кількості 1% мас Na_2CO_3 (крива 2) і 3% мас Na_2CO_3 (крива 3).

При розчиненні карбонат натрію гідролізується з утворенням бікарбонату іону HCO_3^- :

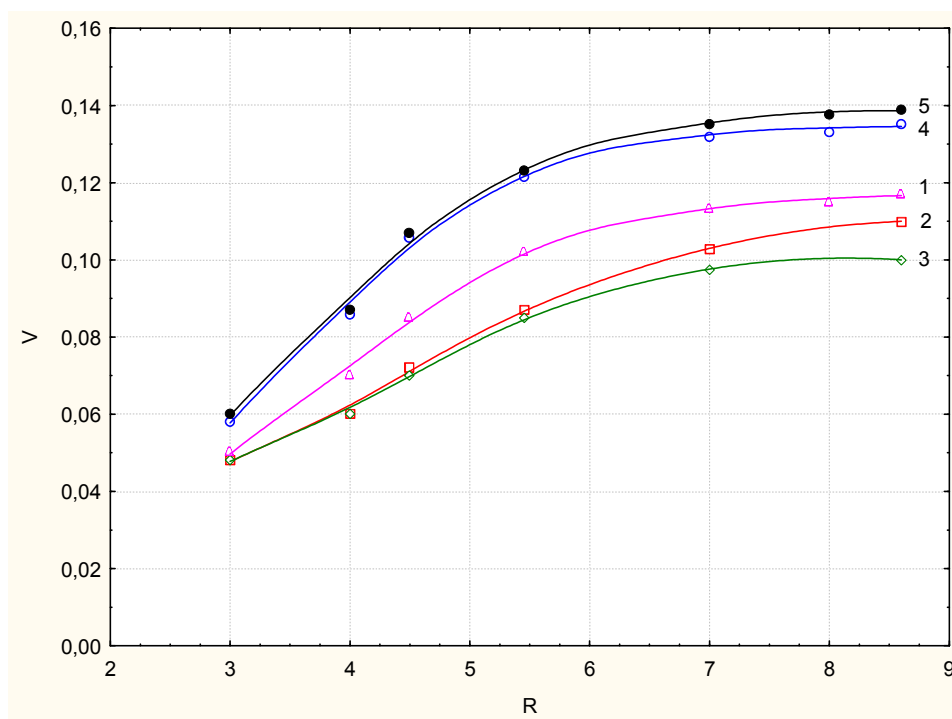
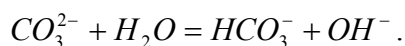
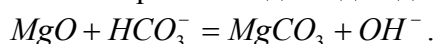


Рисунок 2 - Залежність швидкості осадження шламу в розсолі хлориду натрію V (мм/с) від співвідношення R=P:T: 1 - без домішок; 2 - в присутності соди (1% мас Na_2CO_3); 3 - в присутності соди (3% мас Na_2CO_3); 4 - в присутності поліакриламід (30 г ПАА на 1 т сухого шламу); 5 - в присутності поліакриламід (100 г ПАА на 1т сухого шламу)

Утворення карбонату магнію протікає відповідно до рівняння хімічної реакції:



Іон OH , що вивільняється при розчиненні карбонату натрію і осадженні карбонату магнію, дає слаболужну реакцію: рН рідкої фази: 7,8 (1% мас Na_2CO_3) та 8,4 (3% мас Na_2CO_3).

У початковому розсолі присутній хлорид кальцію в кількості 0,03 % мас, тому при додаванні соди спочатку спостерігалось збільшення кількості дрібнодисперсної суспензії за рахунок утворення карбонату кальцію $PP_{CaCO_3} = 0,87 \cdot 10^8$, тому його осадження відбувається в першу чергу.

Утворенням дрібнодисперсної суспензії карбонату кальцію можна пояснити деяке зменшення швидкості осадження шламу в порівнянні з швидкістю його осадження в розсолі без додавання соди (рисунок 2). Проте через 8-12 годин відбувалося повне освітлювання рідкої фази, про що свідчать результати її хімічного аналізу (таблиця 1); вміст Ca_2^+ і Mg_2^+ нижче, ніж в початковому розсолі хлориду натрію.

Таблиця 1 - Зміни складу рідкої фази в процесі осадження шламу

Найменування	Вміст компонентів у рідкій фазі, % мас					
	Ca_2^+	Mg_2^+	SO_4^{2-}	OH	CO_3^{2-}	HCO_3^-
Вихідний розчин	0,050	0,030	0,10	-	-	-
Рідка фаза після осадження шламу	0,066	0,033	0,10		0,03	
Рідка фаза через 24 години	0,063	0,033	0,10	-	0,03	-
При додаванні соди: 1% мас Na_2CO_3						
Рідка фаза після осадження шламу	0,010	0,033	0,10		0,05	0,50
Рідка фаза через 12 годин	0,003	0,025	0,10	-	0,05	0,43
При додаванні соди: 3% мас Na_2CO_3						
Рідка фаза через 12 годин	-	0,024	0,10	-	0,16	1,26
При додаванні поліакриламід: 30 г ПАА на 1 т шламу						
Рідка фаза після осадження шламу	0,059	0,030	0,10		0,01	-
Рідка фаза через 2 години	0,050	0,030	0,10	-	-	-
При додаванні поліакриламід: 100 г ПАА на 1 т шламу						
Рідка фаза після осадження шламу	0,056	0,030	0,10		0,01	-
Рідка фаза через 2 години	0,050	0,030	0,10	-	-	-

Також були виконані експерименти з освітлювання рідкої фази традиційним способом з додаванням поліакриламід. При проведенні експерименту поліакриламід

додавали в процесі приготування суспензії шламу в розсолі хлориду натрію у вигляді 0,10%-ного водного розчину в кількості: 30 г 100% ПАА на 1 т шламу (у перерахунку на суху речовину) крива 4; 100 г 100% ПАА на 1 т шламу крива 5. Повне освітлювання рідкої фази спостерігалось через 2-3 години після осадження основної кількості шламу (див. таблицю 1) при витраті 30 г ПАА на 1 т шламу; при збільшенні витрати ПАА до 100 г на 1 т шламу помітної інтенсифікації процесу освітлювання не спостерігалось.

Одержані результати показують, що найбільша ефективність освітлювання рідкої фази досягається при використанні поліакриламід: через 2-3 години одержуємо кондиційний розсіл хлориду натрію, без вмісту завислих частинок. Тому можна рекомендувати використання поліакриламід в процесі приготування шламової суспензії для освітлювання розсолу хлориду натрію в кількості 30-50 г 100% ПАА на 1 т шламу.

Дія флокулянту полягає в адсорбції його молекул на частинках та об'єднанні їх в більш великі та стійкі агрегати. Це призводить до підвищення швидкості осідання твердих часток, особливо в початковій стадії процесу, що видно з графіка. Внаслідок рихлості утворених пластівців кінцева стадія відстоювання, яка супроводжується ущільненням шламу, дещо уповільнена. Уповільнення пояснюється гальмуючою дією рідини, яка витісняється осідаючими частинками та рухається в напрямку, протилежному руху часток [6].

Вміст Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} визначали шляхом хімічного аналізу солянокислої витяжки (за винятком початкового розсолу хлориду натрію, що містить всі компоненти у водорозчинній формі), вміст OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- - шляхом хімічного аналізу водної витяжки.

Також було визначено вільний об'єм згущення шламу, який склав приблизно 0,5 та розраховувався за формулою:

$$E = \frac{V_p}{V_p + V_m}, \quad (1)$$

де V_p - об'єм освітленої рідини;

V_m - об'єм твердої фази.

У зв'язку з чим об'єм розсолу, отриманий з соляної камери, складатиме половину об'єму камери. При інтенсифікації процесу освітлення рідини з використання ПАА цей об'єм збільшується майже в 1,5 рази.

На підставі одержаних експериментальних даних залежність швидкості осадження шламу в розсолі від співвідношення розсолу до шламу (Р:Т) можна описати рівнянням:

$$V = 0,07 \ln R - 0,02, \quad (2)$$

де V - швидкість осадження, мм/с;

R - співвідношення Р:Т.

При співвідношенні Р:Т=5-6, з урахуванням вологості шламу 35,51 % і суми солей в рідкій фазі шламу 0,38% швидкість осадження шламу досягає 0,1 мм/с, що відповідає 0,36 м/година; при цьому щільність шламової суспензії складе 1,28-1,32 т/м³.

Висновки. Значення швидкості осадження шламу (0,36 м/година) необхідно враховувати при проектуванні трубопроводів для транспортування суспензії на закладку в підземну камеру. Пульпові насоси, використовувані в калійній і соляній промисловості, типу «Гр.» забезпечують швидкість ~ 1 м/с, що гарантує транспортування шламової суспензії без осідання шламу в трубопроводі [7].

Крім того, згідно з графіками (рис. 2) можна зробити висновок, що найшвидше відбувається освітлення розсолу при додаванні поліакриламід в кількості 30 г на 1 т при оптимальному співвідношенні Р:Т=6-5:1. Підвищення витрати ПАА не є доцільним, бо воно не призводить до значної інтенсифікації процесу.

Література

1. Ткач Г.А., Шаповров В.П., Титов В.М. Производство соды по малоотходной технологии. – Харьков: ХГПУ, 1998. – 429 с.

2. Шестопалов А. В., Цейтлин М.А., Райко В. Ф. Технические решения по захоронению и закладке отходов химических производств в соляных камерах // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2007. – № 11. – С. 103-109.
3. Захоронение отходов со средним и низким уровнем радиоактивности (ОСУР-ОНУР) в выщелоченных кавернах. П. Куаст и М. В. Шмидт // Материалы 6-го международного симпозиума по проблемам разработки месторождений солей. США, 1985.
4. Фурман А. А. Приготовление и очистка рассола, 1966.
5. Вязов В. В., Авилов В. Н. Складирование глинистых шламов калийного производства. Тр. ВНИИГ, вып. 59. Л., 1972.
6. Лашинский А. А., Толчинский А. Р. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры. Справочник. – Л.: Машиностроение, – 1970. – 752 с.
7. Насосы. Каталог - справочник. - М.: Машиздат, 1959. - 552 с.

Одержано 10.09.2008 р.