

УДК 676.2.036

В.К. Дубовый

**СНИЖЕНИЕ СУЛЬФАТНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ
ОБОРОТНОЙ ВОДЫ ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ
БУМАГОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ
ВОЛОКОН С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СВЯЗУЮЩИМИ**

Экспериментально изучено влияние степени замыкания водооборота на свойства бумаги из минеральных волокон с неорганическими связующими и возможные методы снижения минерализации оборотной воды без ухудшения прочности бумагоподобных композитов.

Ключевые слова: бумага, минеральные волокна, соединения алюминия, силикат натрия, замыкание водооборота, хлористый барий.

В связи с возрастающими требованиями, предъявляемыми к чистоте промышленных стоков, одним из основных направлений научно-исследовательских работ в области совершенствования или создания процессов, связанных с применением химических добавок, является разработка технологии сокращенного водопользования. Однако замыкание водооборота может сказаться на качестве продукции. Исходя из этого, решено изучить влияние степени замыкания водооборота на свойства образцов из минеральных волокон и пути снижения минерализации оборотной воды при их приготовлении.

С целью уменьшения содержания сульфат-ионов в сточной воде при использовании в качестве связующих минеральных волокон сульфата алюминия и силиката натрия непосредственно в композицию вводили раствор хлористого бария. Серию опытов проводили на каолиновом волокне. В распущенное в свежей воде каолиновое волокно при перемешивании вводили добавки сульфата алюминия и силиката натрия (в количестве 5 % оксида алюминия и 10 % оксида кремния). Через 10 минут (время, достаточное для образования алюмосиликатной связки и равномерного распределения ее между волокнами) в массу добавляли 5 %-й раствор хлорида бария. После этого сразу же проводили отлив, разбавляя полученную композицию свежей водой при изготовлении первого образца и оборотной водой от предыдущего при отливе каждого последующего образца. Таким образом, получался частично замкнутый цикл. Количество использованной в обороте воды составляло 70 %, 30 % приходилось на свежую воду, поступившую с волокном. Концентрация волокна в массе при отливе составляла 0,3 %, масса 1 м² полученного материала без учета массы связующего – 300 г. Для сравнения изготавливали образцы без добавок хлористого бария. Для получения образцов использовали листоотливной аппарат «Нобль Вуд» с замкнутой системой водооборота.

При добавке к массе хлористого бария в количестве, эквивалентном накопившемуся в оборотной воде иону сульфата, наблюдалась потеря проч-

Таблица 1

Накопление сульфат-аниона и катиона алюминия (мг/л) в воде при изготовлении композиционных материалов на основе каолинового волокна (2 % Al_2O_3 , 5 % SiO_2)

Цикл отлива	SO_4^{-2}	Al^{+3}
Исходный	560	74
1	545	–
2	777	9
3	893	12
4	968	15
5	978	18
6	995	28
7	1001	28
8	1000	30
9	1000	30

ности образцов, составляющая 75 % от первоначальной. Большое количество высадившегося на волокнах сульфата бария, сыграло роль инертного накопителя, что существенно сказалось на прочности связей волокна с алюмосиликатом. Необходимо было найти такое количество хлористого бария, которое бы заметно снизило уровень накопленного в сточной воде сульфат-аниона и не сказалось на прочности образцов.

Если принять установившееся постоянным количество ионов сульфата, равным 1000 мг/л (табл. 1), то для связывания 1/5 части анионов (0,2 г) необходимо добавить 0,29 г иона бария к волокну (расчет проведен по эквивалентным массам). При связывании половины накопившихся ионов сульфата расход хлористого бария составит 35,5 %. Эксперимент проводили как на неочищенном, так и очищенном от «корольков» каолиновом волокне.

В табл. 2 представлены результаты определения свойств образцов и качества оборотной воды при добавках в массу хлористого бария в количествах, теоретически связывающих 1/5 и 1/2 часть накопленных в оборотной воде ионов сульфата.

Анализ данных табл. 2 показывает, что при использовании хлористого бария наблюдается незначительное ухудшение прочности образцов при увеличении числа оборотов воды в цикле, что происходит, по видимому, в результате повышения количества осажденного на волокне сульфата бария, играющего роль наполнителя. При добавке 14 % хлористого бария наблюдается уменьшение равновесного содержания сульфат-ионов в оборотной воде на 50 % при одновременном снижении прочности образцов на 30 %. Увеличение расхода хлористого бария к волокну до 35,5 % приводит к уменьшению равновесного содержания сульфат-ионов в оборотной воде в 10 раз по сравнению с контрольными образцами. Однако в этом случае отмечено и одновременное снижение прочности образцов почти на 60 %.

Таблица 2

Влияние добавок хлористого бария в волокнистую массу с алюмосиликатным связующим на качество композиционного материала из неочищенного (числитель) и очищенного от «корольков» (знаменатель) каолинового волокна и оборотной воды

Цикл отлива	Масса 1 м ² , г	Разрывной груз, Н	Предел прочности, МПа	Содержание SO ₄ ⁻² , мг/л
Образцы без добавок BaCl ₂				
Исходный	300 / 300	–	–	520 / 520
1	320 / 321	10,0 / 13,0	0,322 / 0,412	486 / 500
2	325 / 328	9,6 / 13,6	0,320 / 0,432	670 / 738
3	330 / 330	9,8 / 13,4	0,326 / 0,425	820 / 870
4	330 / 340	10,2 / 14,4	0,340 / 0,457	900 / 935
5	335 / 345	11,2 / 14,0	0,356 / 0,444	1010 / 980
6	335 / 345	11,0 / 14,5	0,349 / 0,439	1014 / 1030
7	340 / 345	11,4 / 14,2	0,362 / 0,439	1112 / 1030
8	340 / –	11,2 / –	0,356 / –	1112 / 1028
Образцы с добавками 14,0 % BaCl ₂				
Исходный	320 / 315	–	–	520 / 520
1	345 / 335	8,1 / 10,8	0,270 / 0,360	325 / 272
2	355 / 345	7,6 / 12,0	0,241 / 0,380	526 / 403
3	360 / 360	7,8 / 11,8	0,248 / 0,393	598 / 506
4	370 / 365	7,2 / 10,2	0,229 / 0,340	598 / 579
5	375 / 365	6,8 / 10,0	0,216 / 0,317	614 / 614
6	380 / 365	7,2 / 10,2	0,229 / 0,323	608 / 620
7	380 / 365	7,4 / 10,0	0,234 / 0,317	620 / 622
Образцы с добавками 35,5 % BaCl ₂				
Исходный	325 / 325	–	–	520 / –
1	355 / 360	5,4 / 7,2	0,171 / 0,240	48 / 50
2	365 / 370	4,6 / 7,4	0,146 / 0,247	76 / 85
3	370 / 375	4,8 / 7,2	0,152 / 0,245	98 / 102
4	375 / 375	4,3 / 7,0	0,137 / 0,222	102 / 106
5	380 / 380	4,2 / 6,6	0,133 / 0,200	108 / 102
6	390 / 380	4,4 / 7,0	0,133 / 0,212	102 / 112
7	390 / 385	4,4 / 7,1	0,140 / 0,215	112 / 102
8	390 / 385	4,5 / 6,8	0,142 / 0,206	– / 106

Примечание. Толщина образцов 2,0 ... 2,2 мм.

Характер изменения исследуемых показателей в целом сохраняется и в образцах из очищенного волокна. Отличия состоят в том, что уровень прочности показателей образцов из очищенного волокна выше, так как отсутствуют «корольки», нарушающие однородность структуры образцов и являющиеся в какой-то мере абразивными частицами. На неочищенном волокне наблюдается больший прирост массы образцов с увеличением цикла отлива, что объясняется, по-видимому, большим удержанием сульфата бария на «корольках».

Снижение прочности образцов из очищенного волокна при добавке 14,0 % BaCl₂ составляет 29,0 %; при добавке 35,5 % – уже 52,0 %. Одновременно минерализация воды сульфат-ионами соответственно снижается на 40 и 90 %.

Таким образом, включая в оборот 70 % воды, используемой в производстве композиционного материала с алюмосиликатной связкой, и добавки $BaCl_2$ в композиции, можно достичь значительного снижения загрязнения сточных вод сульфат-ионами, однако несколько потерять в прочности материала.

В соответствии с этим перед нами была поставлена задача изучить возможности устранения или снижения вредного влияния хлористого бария на прочность получаемого композиционного материала. В ходе эксперимента необходимо было определить влияние порядка ввода химикатов в волокно и кислотности массы при отливе на прочность материала и степень минерализации оборотной воды. Использовали неочищенное от «корольков» каолиновое волокно и связующее следующего состава: 5 % Al_2O_3 , 10 % SiO_2 , 14 % $BaCl_2$ (11,5 % BaO).

В табл. 3 даны характеристики образцов и оборотной воды двух вариантов отлива: I вариант – хлористый барий вводили в композиционную массу непосредственно (за 1 мин) перед отливом; II – порядок ввода химикатов был следующим: сульфат алюминия, хлористый барий, жидкое стекло. Полученную массу перемешивали в течение 10 мин, после чего проводили отлив. Таким образом, имелось время для взаимодействия бария с алюмосиликатом. Перед отливом композиционную массу на каждую отливку разбавляли оборотной водой от предыдущей отливки (за исключением первой, которую разбавляли свежей водой). Для сравнения приведены данные для образцов с алюмосиликатной связкой без добавок хлористого бария.

Анализ данных табл. 3 показал, что при одинаковом характере накопления ионов сульфата в I и II вариантах, вариант II предпочтительнее в связи с более высокой прочностью образцов. По-видимому, когда хлористый барий добавляют в композицию за 1 мин до отлива, образующийся при взаимодействии ионов сульфата и бария осадок в какой-то

Таблица 3

Влияние порядка ввода химикатов в каолиновое волокно на качество композиционного материала и оборотной воды

Цикл отлива	Разрывной груз, Н, при отливе			Содержание SO_4^{2-} , мг/л, в воде после отлива		
	без $BaCl_2$	с $BaCl_2$		без $BaCl_2$	с $BaCl_2$	
		I	II		I	II
Исходный	–	–	–	520	420	420
1	10,0	8,1	9,2	486	320	256
2	9,6	7,6	8,9	670	526	475
3	9,8	7,8	8,9	820	538	537
4	10,2	7,2	8,6	900	598	582
5	11,2	6,8	9,1	1010	614	614

Таблица 4

**Накопление минеральных компонентов в воде при изготовлении
композиционных материалов на основе каолинового волокна
(7 % Al₂O₃, 5 % BaO, 6 % SiO₂)**

Цикл отлива	SO ₄ ⁻²	SiO ₂
Исходный	590	180,0
1	544	0,6
2	979	1,2
3	1200	2,4
4	1305	3,0
5	1382	4,8
6	1396	5,0

степени играет роль инертного наполнителя, снижая тем самым показатели прочности. Во втором случае хлористый барий, связывая сульфат-ион, одновременно реагирует с алюмосиликатной связкой, лишь в небольшой степени снижая ее упрочняющее действие.

Эксперименты проводили при той кислотности среды, которая создавалась при введении используемых добавок (рН 4,0 ... 4,2). В ходе проведения запланированного эксперимента при варьировании рН и расходов Al₂(SO₄)₃, BaCl₂ и Na₂SiO₃ установлено оптимальное значение рН 8,0 ... 8,5. Применение связующего при этом рН дало хорошее сочетание показателей объемной массы и прочности композита. Химикаты вводили по II варианту, рН устанавливали с помощью раствора гидроксида натрия.

В табл. 4 приведены данные о содержании ионов сульфата и кремния в воде после последовательно изготовленных отливок с использованием оборотной воды. Концентрация массы при отливе составляла 0,3 %, при увеличении разбавления абсолютные значения содержания минеральных веществ могут быть снижены.

Данные табл. 4 свидетельствуют о том, что соединения кремния удерживаются практически полностью – в оборотной воде после шестого цикла отлива находится лишь 2,8 % от вводимого в массу диоксида кремния, что составляет 5 мг/л, тогда как Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнений (Министерство здравоохранения, 1988 г.) устанавливают ПДК до 30 мг/л.

При сравнении данных табл. 3 и 4 установлено, что при использовании связки состава 5,0 % Al₂O₃, 11,5 % BaO и 10,0 % SiO₂ накопление сульфат-ионов в воде превышает задаваемое количество в 1,5 раза, тогда как связка 7 % Al₂O₃, 5 % BaO и 8 % SiO₂ накапливает в воде в 2 раза больше сульфатов, что превышает задаваемое количество в 2,3 раза. Таким образом, в целях снижения минерализации воды целесообразно увеличивать расход сульфата алюминия свыше 5 % Al₂O₃ и снижать расход BaCl₂.

Таблица 5

**Влияние рециркуляции воды на качество композиционного материала
и оборотной воды при использовании базальтового волокна
и алюмобариевосиликатной связки**

Цикл отлива	Масса отливки, г	Разрывной груз, Н	Предел прочности, МПа	Содержание SO_4^{-2} , мг/л
Исходный*	–	–	–	60
1	0,38	0,51	1,206	33
2	0,47	0,77	1,492	58
3	0,42	0,65	1,398	62
4	0,46	0,70	1,406	84
5	0,42	0,58	1,172	97
6	0,51	0,84	1,578	108
7	0,46	0,75	1,587	108

* Задается по расчету.

20 % BaO, 40 % SiO₂. Химикаты вводились в указанной последовательности, концентрация массы при отливе составляла 0,01 %. Результаты испытаний представлены в табл. 5.

Данные табл. 5 свидетельствуют о том, что использование оборотной воды благоприятно сказывается на прочности образцов из базальтового волокна. Использование хлористого бария в составе связующего снижает в 2 раза содержание ионов сульфата в отходящей воде после первой отливки (по сравнению с вводимым количеством). Накопление сульфатов в оборотной воде при использовании указанной технологии составляет 180 % к задаваемому.

В табл. 6 представлены данные по накоплению сульфат-ионов в оборотной воде при изготовлении фильтровальных материалов из стеклянных волокон с диаметром пор 0,25 мк, а также по прочности образцов. Исследовали 3 режима отлива: 1-й – 5 % Al₂(SO₄)₃, 2-й – 10 % Al₂(SO₄)₃, 3-й – 5 % Al₂(SO₄)₃ + 6 % Na₂SiO₃ к волокну. Расходы даны в единицах соответствующих оксидов. Отлив проводили на аппарате ЛОА-2, концентрация волокна при отливе 1,25 %. В обороте использовали 50 % воды, композицию составляли на свежей воде. рН массы при отливе с сульфатом алюминия поддерживали в пределах 7,5 ... 8,0, при отливе со смесью сульфата

Таблица 6

**Влияние добавок химикатов на накопление сульфат-ионов в оборотной воде
и прочность образцов из стекловолокна**

Цикл отлива	1-й режим		2-й режим		3-й режим	
	Содержание SO_4^{-2} , мг/л	Разрушающее усилие, Н	Содержание SO_4^{-2} , мг/л	Разрушающее усилие, Н	Содержание SO_4^{-2} , мг/л	Разрушающее усилие, Н
1	1870	7,1	3550	9,0	1840	8,2
2	2280	7,0	4720	8,7	2800	7,9
3	2670	5,9	5580	9,5	2780	7,5
4	3140	6,6	6810	8,5	3230	7,9
5	3200	7,2	7200	–	32390	8,8
6	3320	7,0	–	9,5	–	9,0

алюминия и силиката натрия рН снизили до 7,0, так как при более высоких значениях рН обезвоживание было затруднено. Масса 1 м² образцов составляла 200 г, толщина колебалась от 1,87 до 1,95 мм.

Результаты испытаний отливок показывают, что при работе со стекловолокном использование 5 % сульфата алюминия приводит к накоплению сульфат-ионов в оборотной воде в количестве, превышающем первоначально заданное в 1,8 раза, что составляет 3320 мг/л. Увеличение расхода сульфата алюминия до 10 % повышает прочность фильтровального материала в среднем на 25 ... 30 %, при этом содержание сульфат-ионов увеличивается более чем в 2 раза.

Используя 3-й режим отлива, можно достичь несколько меньшего эффекта в увеличении прочности (в среднем на 20 ... 22 %), но это достигается без увеличения содержания сульфат-ионов в оборотной воде.

При анализе результатов исследований определились два пути снижения уровня минерализации оборотной воды. Один из них – уменьшение расхода химикатов при одновременном подборе условий отлива композиционных материалов, обеспечивающих оптимальное действие связующего. Факторами, создающими оптимальные условия отлива для данного вида связующего, являются кислотность среды, порядок ввода химикатов, а также продолжительность контакта связующего с минеральным волокном. Другой путь – введение в композиционную массу химиката, который бы связал сульфат-ионы и при этом не ухудшил бы в значительной степени основных требуемых характеристик качества композиционного материала.

Результаты исследования процесса накопления диоксида кремния в оборотной воде показали, что при работе с разными видами минеральных волокон (каолиновое, базальтовое и стекловолокно) соединения кремния удерживаются в композиционном материале практически полностью. Их содержание в оборотной воде при достижении равновесия не превышает 5 ... 10 мг/л, что значительно ниже ПДК (30 мг/л).

Выводы

1. Добавки хлористого бария в композиционную массу из минеральных волокон с алюмосиликатной связкой позволяют значительно снизить загрязнение оборотной воды сульфат-ионами при некоторой потере прочности образцов.

2. Подбор условий отлива (рН среды, соотношение компонентов связующего и порядок их ввода в композицию) позволяет снизить отрицательное влияние сульфата бария на прочностные свойства композитов.

С.-Петербургская государственная
лесотехническая академия
Поступила 10.12.04

V.K. Dubovy

Reduction of Sulphate Mineralization of Recirculated Water when Cooking Paper-like Materials out of Mineral Fibers with Inorganic Binding Agents

The influence of closing factor of water circulation on the paper properties made of mineral fibers with inorganic binding agents has been studied experimentally as well as possible methods of reducing mineralization of recirculated water without strength deterioration of paper-like composites.