

УДК 666.3-1-12-127

## СТРУКТУРА ФИЛЬТРОВАЛЬНЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА

д-р техн. наук, доц. С.М. АЗАРОВ

(Белорусский национальный технический университет, Минск)

Анализируется структура фильтровального гранулированного материала на основе кварцевого песка. Показано, что при температуре спекания 800 °С происходит изменение механизма контактообразования между частицами кварцевого песка в грануле. При нагреве жидкая фаза появляется при температуре 795 °С, а при нагреве до 850 °С образуется полностью жидкий расплав. Образовавшаяся жидкая фаза обволакивает зерна кварца, залечивает появившиеся ранее трещины и при последующем охлаждении создает прочность гранулированного материала. На примере фильтрации промывной воды, полученной после регенерации экспериментальной установки обезжелезивания, дана оценка эффективности задерживания примесей исследуемым материалом.

**Ключевые слова:** промывная вода, фильтрация, фильтровальный материал, кварцевый песок, пористые гранулы, пористые гранулы, шихта, пластификатор, порообразователь.

**Введение.** При эксплуатации систем водоочистки возникают ситуации, требующие очистки воды, используемой для регенерации систем. Применяемые на сегодняшний день фильтрующие материалы характеризуются значительным гидравлическим сопротивлением и большим удельным весом, что приводит к большим энергетическим и эксплуатационным затратам. Следовательно, создание гранул с меньшим удельным весом и гидравлическим сопротивлением, используемых в качестве фильтрующих загрузок при очистке промывных вод, является актуальной задачей [1].

Цель данной работы – исследование структуры и свойств гранул на основе кварцевого песка.

**Материалы и методики испытаний.** Гранулы созданы на основе кварцевого песка марки ВС-020-В. Формование гранул производили в грануляторе марки ОГМ-1,5; спекание – в лабораторной печи SNOL 7,2/1100 в воздушной среде при 850 °С в течение 3 ч. Вид гранул представлен на рисунке 1.

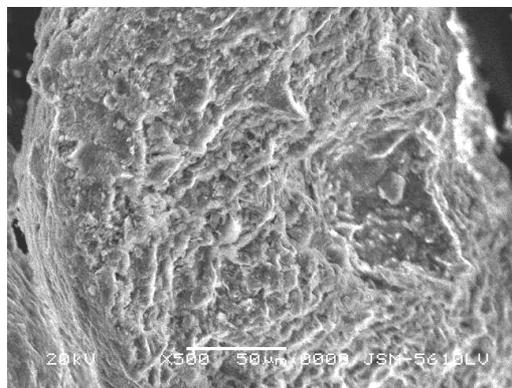


Рисунок 1. – Вид фильтровального гранулированного материала

В состав шихты кроме кварцевого песка входили следующие компоненты:

- пластификатор (сырье глинистое ТР 37328907-1.01-00);
- порообразователь ТУ РБ 00959441.005;
- неионогенный ПАВ (фрилан Б ТУ РБ 37430824.002-97).

Структуру материалов исследовали методами электронной микроскопии (микроскоп JEOL-5610LS).

Сравнительную оценку прочности керамических материалов на сжатие осуществляли по величине давления, разрушающего целостность образца в процессе испытания. Пористость образцов определяли методом гидростатического взвешивания – по увеличению массы образца при пропитке водой – и рассчитывали по следующей формуле:

$$P = (m_2 - m_1) \cdot 100 / V, \quad (1)$$

где  $P$  – пористость, %;  $m_1$  – масса сухого образца, г;  $m_2$  – масса образца после пропитки водой, г;  $V$  – объем образца, см<sup>3</sup>.

Качество очистки проверяли на экспериментальном модуле, на вход которого подавали промывную воду после регенерации экспериментальной станции водоподготовки. В ходе эксперимента изменяли скорости фильтрации промывной воды и регенерации, экспериментального модуля, одновременно контролируя концентрацию железа на входе и выходе экспериментального модуля.

**Экспериментальные результаты.** Оптимизация состава шихты проводилась путем варьирования количества компонентов, наиболее значимо влияющих на формирование структуры и свойств исследуемых пористых материалов – пластификатора и порообразователя. Каждая из серий содержала не менее семи образцов. В таблице 1 представлены свойства экспериментальных образцов в зависимости от содержания пластификатора и порообразователя в исходной шихте, согласно которым прочность и пористость исследуемых материалов существенно зависят от содержания порообразователя – увеличение его количества в 2,1 раза приводит к росту пористости на 51,7%, при этом потеря прочности составляет 61,7%. Так как порообразователь и ПАВ полностью выгорают на ранней стадии процесса спекания (до 600 °С), то они не взаимодействуют с остальными компонентами шихты.

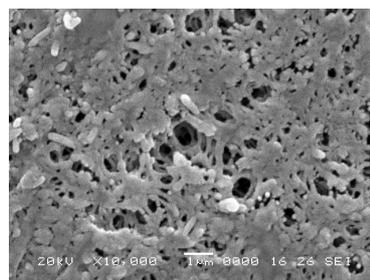
Таблица 1. – Свойства экспериментальных образцов из шихты разного состава

Серия	Содержание компонентов в шихте, г		Свойства образцов	
	пластификатор	порообразователь	пористость, %	прочность, МПа
1	4,5	6	33,5 (30,7...35,7)	13,1 (9,4...18,9)
2	5,5	6	32,1 (31,8...32,6)	21,6 (16,2...27,0)
3	6,5	6	36,9 (35,9...38,2)	34,4 (27,0...39,2)
4	7,5	6	24,3 (23,2...25,5)	30,3 (24,3...33,8)
5	6	4	23,2 (22,6...23,9)	39,4 (33,8...47,2)
6	6	5,5	28,2 (27,0...30,0)	32,9 (27,0...40,5)
7	6	7	30,4 (29,6...31,5)	22,9 (16,2...27,0)
8	6	8,5	35,3 (32,9...36,7)	15,1 (10,8...20,2)

В отличие от порообразователя, глинистое сырье активно взаимодействует с частицами кварцевого песка, поэтому изменение его количества по-иному влияет на пористость и прочность получаемого материала. Очевидно, что увеличение количества глинистого сырья в смеси исходных компонентов приводит к снижению пористости, что способствует росту прочности, однако этого не происходит. Максимальную прочность имеют образцы серии 3 с содержанием глинистого сырья, равным 6,5 г. Дальнейшее увеличение количества связки (7,5 г), несмотря на снижение пористости образцов данной серии, не позволяет увеличить их прочность. На рисунке 2 представлена структура исследуемых фильтровальных материалов. Характер излома (рисунок 2, б) свидетельствует о наличии закрытой пористости образцов.



а



б

а – включения с повышенной концентрацией глинистого сырья на поверхности; б – излом

Рисунок 2. – Электронно-микроскопическое изображение структуры гранулированного фильтровального материала

Как указано в [2], при спекании шихты на основе кварцевого песка с добавлением глинистого сырья выделяется несколько температурных диапазонов, ответственных за свойства получаемых материалов. В интервале температур 90...250 °С из сформованной смеси удаляется влага. Прочность смеси после удаления влаги значительно превышает прочность сырых образцов, что связано с достаточно высокими когезионными свойствами глинистого сырья. Достигнутая прочность после сушки позволяет производить рассев гранулированных материалов.

При 250...650 °С выгорают органические составляющие шихты (ПАВ и порообразователь). Термораспад органических веществ сопровождается потерей массы до 20...35% мас. и является начальным этапом формирования пор. Материал гранул при этих температурах представляет собой каркас, образованный кремнеземом (частицами кварца) и глинистым сырьем, в порах которого находится остаток выгорающего компонента. Углеродная часть выгорающего компонента в последующем способствует интенсификации процессов спекания при повышении температуры.

При температуре около 800 °С происходит изменение механизма контактообразования между частицами кварцевого песка в грануле. При нагреве жидкая фаза начинает появляться при температуре 795 °С, а при нагреве до 850 °С образуется полностью жидкий расплав. Образовавшаяся жидкая фаза обволакивает зерна кварца, залечивает появившиеся ранее трещины и при последующем охлаждении создает прочность пористого материала. На рисунке 2, б представлен фотоснимок излома, из которого следует, что в процессе структурообразования образуется закрытая пористость, уменьшающая насыпную массу гранул. В структуре гранулы частицы кварца организуют каркасную структуру, в которой неизбежно происходит образование микротрещин при высокотемпературном изменении сингонии кристаллической решетки SiO<sub>2</sub>. Поэтому активирующие добавки карбонатов глинистого сырья в сочетании с жидкой фазой способны создавать условия, препятствующие лавинообразному процессу трещинообразования.

В таблице 2 приведены характеристики фильтровального гранулированного материала на основе кварцевого песка в сравнении с известными загрузками [3].

Таблица 2. – Характеристики фильтрующих материалов

Наименование характеристик	Birm	Greensand	Гидроантрацит	Песок	Гранулированный материал
Насыпная масса (г/см <sup>3</sup> )	0,6...0,7	1,4	0,7...0,8	1,4...1,47	0,8...0,85
Плотность гранул (г/см <sup>3</sup> )	2	2,4...2,9	1,65	2,65...2,75	1,45...1,65
Размер гранул (мм)	0,42...2	0,25...1,2	0,6...1,41	0,3...5	0,5...3

Из представленных в таблице 2 характеристик видно, что разработанный гранулированный материал имеет насыпную массу и плотность на уровне таких материалов, как Birm и гидроантрацит.

Экспериментальная партия гранул для очистки промывной воды после регенерации экспериментальной установки обезжелезивания изготовлена из материала серии 3 (см. таблицу 1). Для определения сочетания скоростей фильтрации гранулами и скоростей промывки фильтровального материала обратным потоком, обеспечивающих максимальное качество очистки, испытания проводили по следующей методике. Экспериментальный модуль с гранулами работал в одном технологическом цикле с экспериментальной установкой обезжелезивания. Режимы фильтрации и промывки гранулированных материалов на основе кварцевого песка исследовались отдельно от экспериментальной установки очистки воды. В процессе испытаний контролировались следующие параметры: скорости потока (м/ч) при фильтрации и промывке гранул обратным током для регенерации; концентрация Fe<sup>3+</sup> (мг/л) до и после фильтрации, а также в режиме регенерации обратным потоком. Гранулы промывались обратным потоком воды после окончания фильтроцикла. Эффективность очистки определялась по формуле:

$$\gamma = \frac{Fe_{вх} - Fe_{вых}}{Fe_{вх}}, \quad (2)$$

где  $\gamma$  – эффективность очистки, %;  $Fe_{вх}$  – концентрация общего железа на воде в установку, мг/л;  $Fe_{вых}$  – концентрация общего железа на выходе установки после фильтрации, мг/л.

Концентрация общего железа после регенерации экспериментальной установки составляла 200 мг/л.

Для оценки эффективности очистки от соотношения скоростей фильтрации и скорости регенерации гранул промывкой обратным током (определяемых рабочим давлением) использовали полиномиальный метод аппроксимации. В силу того, что неизвестен вид аппроксимирующей зависимости, в качестве эмпирической формулы был выбран алгебраический многочлен второго порядка:

$$F(x) = A_1x + A_2x^2 + B, \quad (3)$$

где  $F(x)$  – интерполируемая функция;  $A_1$  – коэффициент интерполяции;  $A_2$  – коэффициент интерполяции;  $B$  – остаточный член.

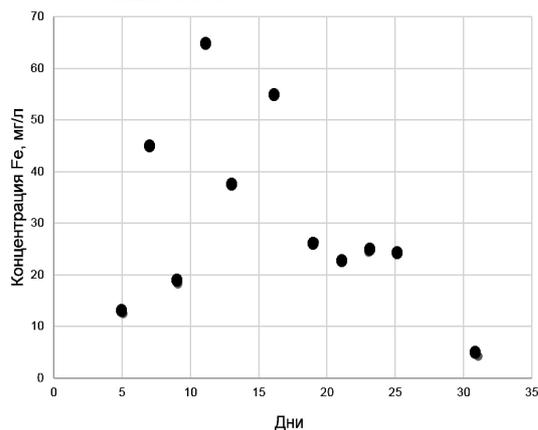


Рисунок 3. – Изменение концентрации железа во времени

При интерполировании функций использовали условие равенства значений интерполяционного полинома и данной функции в узлах интерполяции. Так как исходные данные получены в результате опытных измерений, то требуется лишь приближенное выполнение условий интерполяции. Это условие означает, что интерполирующая функция  $F(x)$  проходит не точно через заданные точки, а в некоторой их окрестности.

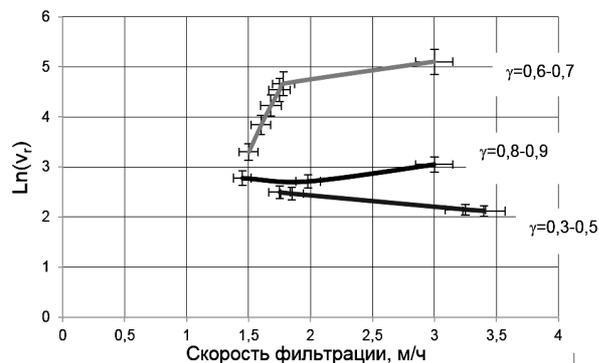
Соотношения скоростей определяли для значений  $\gamma = 0,3...0,5; 0,6...0,7; 0,8...0,9$ .

Изменение концентрации железа во времени проиллюстрировано рисунком 3. Используя положения теории анализа функций, для выбранных значений  $\gamma$  были рассчитаны коэффициенты уравнений регрессии, значения которых представлены в таблице 2.

Таблица 2. – Коэффициенты уравнений регрессии

$\gamma$	$A_1$	$A_2$	$B$
0,3...0,5	-0,42	0,037	3,12
0,6...0,7	14,7	-3	-12
0,8...0,9	-1,12	0,291	3,79

Кривые равных значений  $\gamma$ , рассчитанных по уравнениям регрессии в координатах «скорость фильтрации –  $\ln(v_r)$ », представлены на рисунке 4.



**Рисунок 4.** – Кривые равных значений  $\gamma$ , рассчитанных по уравнениям регрессии в координатах «скорость фильтрации –  $\ln(v_r)$ »

и пористость исследуемых материалов существенно зависят от содержания порообразователя и глинистого сырья. За счет наличия закрытой пористости насыпная плотность гранул составляет  $0,8...0,85 \text{ г/см}^3$ .

**Заключение.** На основании проведенных экспериментов по оценке эффективности очистки фильтровальным материалом – гранулами на основе кварцевого песка, разработанными автором, определено сочетание скоростей фильтрации и регенерации обратным потоком, обеспечивающее максимальное качество. Установлено, что в исследуемой области значений максимальная эффективность очистки достигается в диапазоне  $0,1 < \sigma < 0,15$ .

Анализ представленных зависимостей показывает, что в исследуемой области значений максимальная эффективность очистки достигается в определенном диапазоне отношения:

$$\sigma = \frac{v_f}{\ln(v_r)}. \quad (4)$$

При выполнении условия  $0,1 < \sigma < 0,15$  достигается максимальная эффективность очистки.

Как видно из представленных на рисунке 4 кривых, при нарушении указанных соотношений эффективность очистки резко ухудшается.

Таким образом, по результатам проведенных исследований структуры и свойств материала гранул на основе кварцевого песка установлено, что прочность

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Курочкин, Е.Ю. Чистка загрязненных промывных вод станций обезжелезивания вакуум-фильтрованием [Электронный ресурс] : автореф. дис... канд. техн. наук : ВАК РФ 5.23.04 / Е.Ю. Курочкин. – Томск, 2003. – Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/247/2479337.html>. – Дата доступа: 05.08.2018.
2. Пористая алюмосиликатная керамика / С.М. Азаров [и др.]. – Минск : Ковчег, 2009. – 258 с.
3. Обзор фильтрующих загрузок [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://ochistkavodi.ru/\\_oborudovanie-vodoochistki-2/zagruzki-i-reagenty/filter-ag.html](http://ochistkavodi.ru/_oborudovanie-vodoochistki-2/zagruzki-i-reagenty/filter-ag.html). – Дата доступа: 05.01.2019.

Поступила 26.12.2018

#### THE STRUCTURE OF GRANULAR MATERIAL ON THE BASIS OF QUARTZ SAND

S. AZARAU

*The paper investigates possibilities of forming porous granules from silica sand for cleaning wash water. It is shown that when the concentration of iron in the wash water is up to  $200 \text{ mg} / \text{dm}^3$ , the combination of filtration rates through a load of porous granules based on quartz sand with a porosity of more than 50% and regeneration by reverse washing, the cleaning efficiency reaches 90%. The porous structure of the granules is formed due to the burning of the pore-forming agent during sintering of the samples in air at a temperature of  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . The resulting liquid phase envelops the quartz grains, heals the cracks that appeared earlier and, upon subsequent cooling, creates the strength of the granular material. For example, filtering of the rinsing water obtained after regeneration of the experimental installation of iron removal, evaluate the effectiveness of the retention of impurities of the investigated material.*

**Keywords:** washing water, filtration, filter material, quartz sand, porous granules, charge, plasticizer, blowing agent.