

УДК 66-966.5

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТИ СОРБЕНТОВ ВВЕДЕНИЕМ В ИХ СОСТАВ МИНЕРАЛЬНЫХ ПРИСАДОК

Соловьёва Л.В., студентка гр. ХТб-171, 3 курс,
Ушакова Е.С. к.т.н., доцент,

Научный руководитель: Ушаков А.Г., к.т.н., доцент
Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачёва,
г. Кемерово

На протяжении многих лет, активно развивающаяся, промышленная и хозяйственная деятельность оказывали вредное воздействие на природное состояние поверхностных вод, что привело к превышению ПДК по многим загрязняющим веществам. Не малый вклад внесли разливы нефти и нефтепродуктов, происходящие при их добыче, транспортировке и переработке. В настоящее время вследствие усиления контроля над сбросом сточных вод и нефтеразливами наблюдается снижение антропогенного воздействия на воды Земли, что привело, в большей степени, к поддержанию состояния уровня загрязнённости воды.

Повышенное содержание вредных веществ оказывает негативное влияние не только на окружающую среду, но и на организм человека, что привело к необходимости разрабатывать эффективные методы очистки сточных вод.

Широкое распространение получили адсорбционные методы, достоинствами которых является высокая эффективность, достигающая 80-95%, возможность очистки слабоконцентрированных сточных вод, а также вод, содержащих несколько веществ.

Адсорбционные методы используются для обезвреживания вод от нефти и нефтепродуктов, аммонийного и нитритного азота, органических веществ, а именно гербицидов, фтор и хлорорганических пестицидов, ароматических нитросоединений, фенолов и ПАВ, тяжёлых металлов (Fe, Mn, Cu, Mg и др.).

В качестве сорбентов используются разные природные (древесную щепу и опилки, шерсть, макулатуру и т.д.) и искусственные (глины, песок, цеолиты, пемза и др.) пористые материалы.

Преимущественно важными показателями углеродных сорбентов являются: высокая нефтеёмкость, гидрофобность (необходимая при сборе нефтепродуктов, благодаря которой сорбент не тонет, а находится на поверхности воды), широкий диапазон рабочих температур, высокая прочность, обладая которой сорбенты не разрушаются при транспортировке, сборе нефти и нефтепродуктов, а также при очистке воды от растворённых в ней загрязняющих веществ [1-3].

На кафедре химической технологии твердого топлива Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева

разработаны сорбенты на основе углеродсодержащих отходов угольных, деревообрабатывающих предприятий и активного ила биологических очистных сооружений. В лабораторных испытаниях разработанные сорбенты хорошо себя показали при очистке воды от нефти и нефтяных продуктов, но существенным их недостатком оказалась недостаточная прочность, из-за чего каркас углеродного сорбента разрушался, что привело к необходимости разработки метода их упрочнения, который позволил бы сохранить их эффективность по очистке воды [4].

Традиционно углеродные сорбенты упрочняют двумя способами. Путём введения дополнительных компонентов: мелассы (придаёт прочность сорбентам за счёт образования сахарата кальция), лигносульфоната (образует в смеси плёнку за счёт высокодисперсных гидратных фаз), дифурфурилиденациетона (винильные и карбонильные группы которого образуют сетчатые пространственные структуры, что и обеспечивает набор прочности у сорбентов), карбамидоформальдегидной смолы и минеральных присадок (придающих прочность за счёт увеличения плотности гранул, за счёт содержания алита и белита в цементе, и каолинита в глине, а также благодаря способности глины к спеканию при высоких температурах). Второй способ заключается в образовании углерода на каркасе сорбента, как результат пиролиза углеводородов [5-10].

С учётом преимуществ и недостатков перечисленных методов наиболее перспективным является метод с введением минеральных присадок, так как данные материалы-присадки не вносят существенных изменений в состав и структуру сорбента, а также являются легкодоступными и безопасными [11].

Цель работы – изменение и изучение свойств углеродных сорбентов на основе отходов деревообрабатывающей промышленности и избыточного активного ила биологических очистных сооружений путем введения минеральных добавок.

В качестве исходного сырья деревообрабатывающей промышленности использовались мягкие древесные отходы (опилки), образующиеся при лесозаготовительных, лесопильных работах и деревообработке.

Связующим материалом является активный ил, который внешне представляет собой различные по размеру хлопья, темно-бурого или темно-серого цвета. Он образуется при очистке сточных вод за счёт поглощения органических загрязнений простейшими микроорганизмами.

Характеристики используемых в работе опилок и обезвоженного избыточного активного ила представлены в таблице 1.

В качестве модифицирующих добавок, которые теоретически должны увеличить прочность исследуемых сорбентов, использовали цемент и глину (таблица 2).

Таблица 1

Характеристика сырья

Определяемый параметр	Древесные опилки	Кек
Влажность, %	4,0–6,0	90,0–94,0
Зольность, %	5–7	34–40
Плотность, кг/м ³	105–117	1190–1210
Размер частиц, мм	0,5–2,0	–
Выход летучих веществ, %	70–80	84–86
pH	–	6,3–7,3

Таблица 2

Характеристики используемых минеральных присадок

Определяемый параметр	Глина	Цемент
Влажность, % мас.	2–8	0,1–0,5
Плотность, кг/м ³	900–1000	1100–1300
Размер частиц, мкм	1–5	0,005–0,050
Цвет	Красный	Серый

Процесс изготовления сорбентов включал следующие стадии:

1. Гранулирование.

Для того чтобы гранулы из углеродсодержащих отходов деревообрабатывающих предприятий держали форму вводили связующее вещество – биомассу – остаток анаэробного сбраживания избыточного активного ила биологических очистных сооружений, составляющее 77-80% мас. Для упрочнения гранул добавляли минеральные присадки, цемент и глину, в количестве 8% от массы всей смеси.

Готовую смесь после предварительного перемешивания загружали в гранулятор барабанного типа, состоящий из полиэтиленового барабана диаметром 27 см и длиной 31 см и электромеханической части, рис. 1. Скорость вращения барабана составляла около 80 об/мин. Гранулирование в среднем занимало от 15 до 20 минут.



Рис. 1. Гранулятор барабанного типа

2. Сушка и сортировка гранул.

Сушка гранул проходила в инфракрасном шкафу, где под воздействием инфракрасных лучей влага, содержащаяся в гранулах, испарялась. Температура внутри установки 40–60°C.

Высушенные гранулы сортировали, для выделения фракции 0,5–1 см. Остальные гранулы подвергали разрушению и повторно процессу грануляции.

3. Пиролиз гранул.

Термическую обработку гранул проводили на экспериментальной пиролизной установке, состоящей из трубчатой печи, реактора-пиролизера, системы охлаждения и очистки парогазовой смеси, баллона с инертным агентом (CO₂) для охлаждения полученного сорбента рис. 2.



Рис. 2. Экспериментальная пиролизная установка для получения нефтесорбента: 1 – трубчатая печь; 2 – реактор-пиролизер; 3 – система охлаждения и газоочистки; 4 – блок управления; 5 – пенный расходомер; 6 – датчик температуры

Пиролиз включал в себя загрузку гранул в металлическую реторту диаметром 3 см и длиной 79 см, которую помещали в трубчатую печь и постепенно нагревали до температуры 600°C и выдерживали при такой температуре 20-30 минут до полного прекращения выделения газа и жидкости.

После окончания проведения пиролиза, в результате которого из реторты удаляется парогазовая смесь (состоящая из паров воды, смолы и углеводородов непредельного ряда), через реторту пропускали инертный газ CO₂ для мягкого охлаждения сорбента до температуры 200°C, дальнейшее охлаждение проводилось на воздухе.

В результате лабораторных исследований было выявлено, что после введения минеральных присадок в сорбент, его прочность увеличилась, что связано с содержанием в глине каолинита, кристаллическая решётка у которого относительно плотная и неподвижная (при нагревании до 500-600°C

каолинит теряет воду, при дальнейшем нагревании начинает разлагаться на силлиманит, а затем на муллит), и алита в цементе, определяющего прочность, быстроту твердения и другие свойства цемента (рисунок 3).

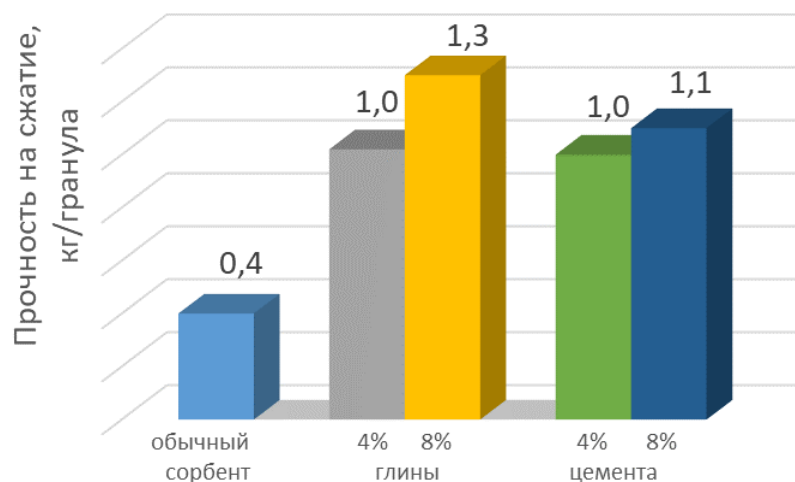


Рис. 3. Диаграмма прочности нефтесорбента

Таким образом, результаты лабораторных исследований показали, что введение минеральных присадок в состав углеродных сорбентов увеличивает их прочность в 2-3 раза, при этом прочность сорбентов с глиной выше, чем у сорбентов с цементом, что может решить проблему их разрушения при транспортировке, очистке вод, а также сборе нефти и нефтепродуктов.

Список литературы:

1. Двадненко, М. В. Адсорбционная очистка сточных вод / М. В. Двадненко, Н. М. Привалова, И. Ю. Кудаева, А. Г. Степура // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – № 10. – С. 214–215.
2. Пат. 2658058 РФ, МПК В01J 20/30, В01J 20/26. Способ получения сорбентов для извлечения соединений тяжёлых металлов из сточных вод / В.В. Савина, Е.П. Леванова, В.А. Грабельных, Н.В. Руссавская, И.Б. Розенцвейг, Н.А. Корчевин; патентообладатели Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Иркутский государственный университет путей сообщения (ФГБОУ ВО ИрГУПС), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Иркутский Институт химии им. А.Е. Фаворского" Сибирского отделения Российской академии наук (ИрИХ СО РАН). – опубл. 19.06.2018.
3. Пат. 2640547 РФ, МПК В01J 20/30, В01J 20/24. Способ модифицирования сорбентов на основе целлюлозы для извлечения ионов тяжёлых металлов из водных растворов / Е.Т. Никифорова, А.В. Козлов; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский

государственный химико-технологический университет" (ИГХТУ). – опубл. 09.01.2018.

4. Брюханова, Е. С. Процессы получения нефтесорбента пиролизом гранул на основе древесных отходов и органического связующего в слоевых аппаратах / Дис. на соиск. канд. техн. наук. – Томск, 2012. – 152 с.

5. Пат. 2376342 РФ, МПК C10L 5/12. Способ брикетирования полукокса / С.Р. Исламов, С.Г. Степанов, Г.Е. Нагибин; патентообладатели С.Р. Исламов, С.Г. Степанов, Г.Е. Нагибин. – опубл. 20.10.2009.

6. Пат. 2374307 РФ, МПК C10L 5/12. Топливный брикет (варианты) / А.В. Кытманов, А.В. Шалимов; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Карбона Проминтех». – опубл. 27.11.2009.

7. Изменение свойств каменноугольных пеков добавками / В. С. Островский, Н. С. Стариченко // Химия. – 2018. – №1. – С. 22–31.

8. Ушаков, А. Г. Утилизация обезвоженного избыточного активного ила с получением топливных гранул // Вестник КузГТУ. – 2010. – №5. – С. 142–144.

9. Пат. 2578283 РФ, МПК C01B 31/02, B82B 3/00, B82Y 40/00. Способ модификации углеродных волокон и углеродных нанотрубок / Е.Н. Староверов; патентообладатель Е.Н. Староверов. – опубл. 27.03.2017.

10. Пат. 2670868 РФ, МПК D06M 15/00, D06M 23/10, D06M 101/00. Углеродные волокна и высококачественные волокна для композиционных материалов / Чуй Шао С.(US), Тан Лунгуй(US), Хармон Билли(US); патентообладатель САЙТЕК ИНДАСТРИЗ ИНК.(US). – опубл. 11.12.2018.

11. Соловьёва Л.В. Способы упрочнения углеродных сорбентов / Л.В. Соловьёва, Е.С. Ушакова //XI Всероссийская научно-практическая конференция молодых учёных «РОССИЯ МОЛОДАЯ». – 2019. – 4 с.