

DOI: 10.12731/2227-930X-2018-2-105-117

УДК 628.33; 628.477.6

## ИССЛЕДОВАНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕЦИКЛИНГА ОТХОДОВ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*Дубровская О.Г., Эльдарзаде Э.А., Андруняк И.В.*

*Основной задачей, направленной на снижение экологического воздействия сточных вод предприятий ТЭК, является разработка систем оборотного водопользования. Однако возвратные воды часто не могут быть использованы для питания парогенераторов даже после очистки, так как в лучшем случае происходит удаление из конденсата неэмульгированных нефтепродуктов, оксидов железа и катионов растворенных солей металлов. Но, как правило, эти возвращаемые с производств конденсаты содержат вещества, совершенно не задерживаемые ни катионированием, ни сорбцией, таким примером могут служить эмульгированные нефтепродукты, галогенопроизводные органические вещества. Если же и происходит незначительная сорбция этих веществ, то емкость таких материалов столь мала, что принимать ее во внимание не приходится. Сброс таких вод в дренаж вызовет лишь экономические потери, так как без тщательной очистки и предварительного охлаждения он запрещен. Важно, что обычными химическим и приборным контролем на ТЭС присутствие этих веществ не обнаруживается, так как они не меняют значения рН и электропроводности раствора. Такие соединения могут вызывать негативное воздействие на работу инженерных коммуникаций и теплосилового оборудования: в парогенераторах, подвергаясь гидролизу, они могут действовать как сильные кислоты, усиливать вспенивание и вызывать загрязнение пара, участвовать в формировании накипей [1].*

**Цель:** *получить и исследовать сорбционные свойства загрузочного материала из отхода угледобычи. Модернизировать стандартную систему фильтрационного блока путем внедрения как новых конструкционных параметров фильтровальных установок, так и использования фильтрационных загрузок с высокими сорбционными показателями. Обосновать с точки зрения экологичности и ресурсосбережения данного материала.*

**Метод или методология проведения работы:** *при исследовании использовались стандартные методики оценки качества воды методы анализа сорбционных свойств материалов. Методы термографического анализа состава глиежа, методы математического моделирования и интерпретации результатов исследования.*

**Результаты:** *получен сорбционный материал, исследованы оптимальные режимы активации сорбента, эффективность и селективность сорбции при различных температурах и рН.*

**Область применения результатов:** *Результаты данного исследования могут быть применены в фильтрационных установках предприятий ТЭК с целью очистки сточной воды от нефтепродуктов и тяжелых металлов.*

**Ключевые слова:** *сорбция; сорбент; активация; кавитация; кавитационные технологии; глиеж; твердые отходы угледобычи; рециклинг.*

## **INVESTIGATION AND PRODUCTION OF SORPTION MATERIALS BASED ON RECYCLING TECHNOLOGY OF WASTE OF HEAT AND ENERGY INDUSTRY**

***Dubrovskaya O.G., Eldarzade E.A., Andrunyak I.V.***

*The main objective, aimed at reducing the environmental impact of waste water from the enterprises of the fuel and energy complex, is the development of recycling water use systems. However, recycled water can often not be used to power steam generators even after purification,*

*since in the best case, un-emulsified petroleum products, iron oxides and cations of dissolved metal salts are removed from the condensate. But, as a rule, these condensates returned from production contain substances that are not completely retained by cationization or sorption, such as emulsified petroleum products, halogenated organic substances. If there is an insignificant sorption of these substances, the capacity of such materials is so small that it is not necessary to take it into account. The discharge of such waters into the drainage will cause only economic losses, since without thorough cleaning and pre-cooling it is prohibited. It is important that the presence of these substances is not detected by conventional chemical and instrumental monitoring at TPPs, since they do not change the pH and electrical conductivity of the solution. Such compounds can cause a negative impact on the work of utilities and heat-power equipment: in steam generators, undergoing hydrolysis, they can act as strong acids, enhance foaming and cause steam pollution, and participate in the formation of scale [1].*

**Purpose:** *To obtain and investigate the sorption properties of the feed material from the coal mining waste. Upgrade the standard filtration block system by introducing both new design parameters of the filtration units and the use of filtration loads with high sorption characteristics. Justify from the point of view of environmental and resource conservation of this material.*

**Methodology:** *standard methods of water quality assessment were used to analyze sorption properties of materials. Methods for thermographic analysis of the composition of the glaze, methods of mathematical modeling and interpretation of the results of the study.*

**Results:** *sorption material was obtained, optimum sorbent activation regimes, efficiency and selectivity of sorption at various temperatures and pH.*

**Practical implications:** *The results of this study can be applied in filtration plants of energy companies for the purpose of purifying water from oil products and heavy metals*

**Keywords:** *sorption; sorbent; activation; cavitation; cavitation technologies; glue; solid waste of coal mining; recycling.*

## **Введение**

Учитывая достаточно большой объем сточных вод ТЭК – усредненный расход 16–17 м<sup>3</sup>/с для ТЭЦ с производительностью тепла до 3140 тыс Гкал в год, целесообразнее всего с экономической и экологической точки зрения кондиционировать данные сточные воды для дальнейшего повторного применения и замкнутого цикла водопользования. В производственных процессах ТЭС множество операций требует использования технической воды. Среди них:

- теплообмен в системах отопления, пароконденсации, охлаждения жидких и твердых тел;
- промывка от твердых частиц на фильтрах очистки газов;
- поверхностной обработки теплосилового оборудования;
- гидрозолоудаление;

С учетом множества производственных процессов техническое качество воды для них требуется разное и, следовательно, в каждом конкретном случае для очистки сточных вод применяются разные технологические системы.

Для повышения степени очистки сточных вод от нефтепродуктов, поступаемых от обмытки теплосилового оборудования необходимо модернизировать стандартную систему фильтрационного блока путем внедрения как новых конструктивных параметров фильтровальных установок, так и использования фильтрационных загрузок с высокими сорбционными показателями.

Широко применяемые двухслойные угольно-кварцевые фильтры на сегодняшний день не могут обеспечить требуемое качество очистки нефтесодержащего стока ни в соответствие с требованиями ГН.2015 ни с требованиями к технической воды. Помимо этого данные фильтры весьма громоздки, сложны в эксплуатации и практически не подлежат экономически выгодной регенерации.

Стандартная схема очистки воды может быть оптимизирована следующими конструктивно-технологическими элементами: фильтрационным блоком с применением сменных кассет, с загрузкой экспериментально полученным сорбентом на основе глиежа.

### **Материалы и методы**

В качестве сорбента, предлагается использовать экспериментально-полученную загрузку на основе глиежа. Сырье для получения данного сорбента является «горелой» породой, образовавшейся в результате добычи каменного угля. При очень большой температуре без доступа кислорода в угольных пластах происходит спекание ряда пород и химических элементов в глиеж. Так, например, в состав глиежа сопутствующего добыче Ирша-Бородинских углей входят: земляные шлаки, порцелланит, плотные фарфоровидные горные породы, 57% глинистые составляющие. На практике используется глиеж, у которого содержание глины не менее 50 процентов. Сорбент, полученный лабораторным путем был апробирован в Исследовательской лаборатории Инженерно-строительного института СФУ (ИЛ СМиХАВ) с целью изучения эффективности очистки промышленного нефтесодержащего стока. Сорбент подвергался модификациям, таким как: термокислотная обработка, щелочная обработка, кавитационная активация при 3000 об/мин в течение 90 с.

При различных типах активации определялись основные физико-химические параметры гранул сорбционного материала, а также исследовалась эффективность извлечения нефтепродуктов и ряда тяжелых металлов из сточной воды. Сорбент проявил стабильную активность к следующим металлам: Fe, Cd, Mn, Pb, Zn. В меньшей степени к следующим металлам: As, Cu. К таким элементам как P, Sr, Cr, Ni сорбент не проявил активности. Сорбционные свойства данного материала значительно снижаются в кислых средах, при значении pH более 8 сорбция протекает в зоне оптимума. Для анализа качественного и количественного состава загрязнителей в исходной сточной воде и в фильтрате использовались стандартные методы химического анализа, ИК-спектрометрия, атомно-эмиссионный спектральный анализ. Для моделирования процесса активации сорбента и нахождения оптимума режима кавитационной активации применялся программный комплекс MathLab.

### Результаты исследования и их обсуждение

Результаты предварительного исследования представлены в таблице 1.

Наиболее эффективной оказалась модификация глиежа с кавитационной обработкой. Экспериментальные данные представлены на рисунке 1.

Особого внимания заслуживают результаты исследования сорбционной способности активированного глиежа при различных температурных режимах. Экспериментальные данные показали, что независимо от температуры подаваемой на очистку воды эффективность глиежа остается неизменно высокой и составляет 86,7%.

Таблица 1.

**Характеристика сорбента**

| Показатель  | Глиеж термокислотной активации   | Глиеж модифицированный кавитационной обработкой с режимом 3000 об/мин      |
|---|--|--|
| Морфо-физические параметры                                  | Гранулы свободной формы, размером 1,15–1,3 мм, цвет от белого до кремового | Гранулы свободной формы, размером 0,03–0,3 мм, цвет от белого до кремового |
| Сорбционная емкость (поглощающая способность) по меди, мг/г | 17,52–25,6   | 15,79–26,7   |
| Температура применения, °С                                  | +4...+25   | +4...+25   |
| Степень извлечения тяжелых металлов                         | 81,2%  | 95,1%  |
| Cu  | 64%  | 86,9%  |
| Fe  | 86,6%  | 98,9%  |
| Pb  | 92,9%  | 99,7%  |
| Максимальная доза сорбента                                  | 5–12,8 г/л   | 5–9,4 г/л  |
| Доза выгружаемого сорбента                                  | 0,7 мг/л   | 0,68 мг/л  |
| Расчетная высота сорбционной загрузки в адсорбере           | В зависимости от диаметра (D) сорбционного фильтра 0,80–1,50 м             | В зависимости от диаметра (D) сорбционного фильтра 0,45–0,60 м             |

Сравнительный анализ эффективности сорбции представлен диаграммой (Рис. 1).

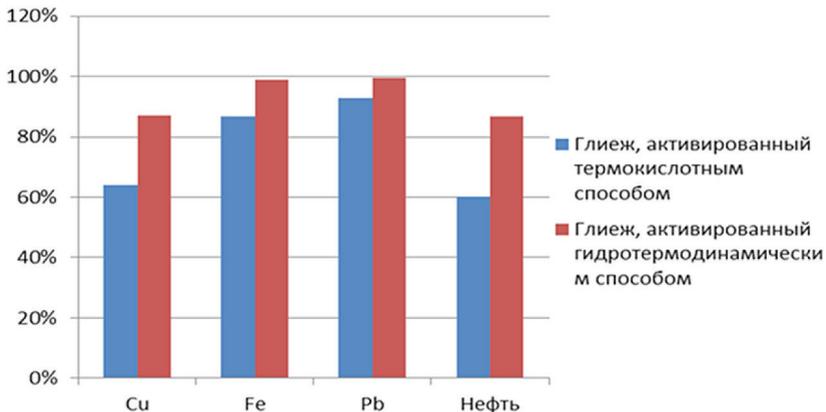


Рис. 1. Эффективность очистки промышленных сточных вод

Таблица 2.

#### Эффективность очистки

| № линии | Исходная концентрация нефтепродуктов в воде | Условия фильтрации          | Конечная концентрация (глиез модифицированный кавитацией) | Эффект очистки (глиез модифицированный кавитацией) |
|---------|---|-----------------------------|---|--|
| 1       | 40 мг/дм <sup>3</sup>                       | Нормальные условия (20±2°С) | 5,32 мг/дм <sup>3</sup>                                   | 86,7%  |
| 2       | 40 мг/дм <sup>3</sup>                       | Нагрев (40±2°С)             | 5,32 мг/дм <sup>3</sup>                                   | 86,7%  |
| 3       | 40 мг/дм <sup>3</sup>                       | Охлаждение до +0,1...+0,4°С | 5,32 мг/дм <sup>3</sup>                                   | 86,7%  |

#### Заключение

Преимуществом выбора фильтра с исследуемой сорбционной загрузкой является простота конструкции и эксплуатации, максимальное использование объема фильтра, экономичность, что немало важно, высокое качество очищенной воды. В качестве сорбционной загрузки рекомендовано использовать вид сорбента, активированного в кавитационной установке на основе гидротер-

модинамических эффектов. Данный вид активации позволяет развить на поверхности сорбента микро-, мезо- и макротрещины, что бесспорно приводит к увеличению площади развитой поверхности и как следствие приводит к увеличению сорбционной емкости. В лабораторных испытаниях на опытной фильтрационной установке степень очистки нефтепродуктов составила 86,7% (конечная концентрация нефтепродуктов – до 0,05 мг/л).

Данные технические решения позволяют достичь требуемого качества воды для повторного использования. Главными достоинствами предлагаемых сорбционных материалов являются:

1. Рециклинг отхода угольной промышленности с задаваемыми вариативными параметрами сорбции (термокислотная, щелочная обработка, кавитационная активации)

2. Различные типы активации глиежа позволяют задавать селективность сорбции с одномоментным увеличением сорбционной емкости. Так при максимальной асчетной дозе сорбента степень извлечения нефтепродуктов составляет 95%.

Введение блока сорбционных подобных фильтров для очистки промышленного стока и кондиционировании технической воды позволит сформировать замкнутый оборотный цикл водопользования и значительно снизить эксплуатационные затраты предприятия.

### *Список литературы*

1. Дубровская О.Г. Ресурсосберегающие технологии обезвреживания и утилизации отходов предприятий теплоэнергетического комплекса Красноярского края: монография / О.Г. Дубровская, Л.В. Приймак, И.В. Андруняк. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2014. 164 с.
2. Дубровская О.Г. Кондиционирование сточных вод энергетических систем и комплексов / О.Г. Дубровская, В.В. Евстигнеев, В.А. Кулагин // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies, 2011, V. 4, № 6, pp. 665–675.
3. Эльдарзаде Э.А. Использование очищенного промышленного и ливневого стока, как альтернативного источника водопользования пред-

- приятия / Э.А. Эльдарзаде // Строительство и Архитектура – формирование среды жизнедеятельности. Ачинск, 2016. С. 122–123.
4. Эльдарзаде Э.А. Разработка замкнутых систем водоочистки предприятий нефтегазодобычи как основа экологической безопасности региона / Э.А. Эльдарзаде // Современное состояние науки и техники. Сочи, 2017. С. 73–79.
  5. Куликова Н.И., Ножевниковой А.Н. Очистка муниципальных сточных вод с повторным использованием воды и обработанных осадков: теория и практика. М.: Логос, 2014. 400 с.
  6. Гимаева А.Р. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами / А.Р. Гимаева, Э.Р. Валинурова, Д.К. Игдавлетова, Ф.Х. Кудашева // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. Вып. 3. С. 350–356.
  7. Зыкова И.В. Адсорбция ионов меди керамической крошкой из бинарных и многокомпонентных растворов / И.В. Зыкова, И.В. Лысенко, В.П. Панов // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2004. Т. 47. №9. С. 151–167.
  8. Цветкова А.Д. Исследование процесса адсорбции ионов меди на модифицированном диоксиде кремния / А.Д. Цветкова, О.П. Акаев // Вестник КГУ им. Н.А. Некрасова. 2011. №2. С. 27–30.
  9. Мухин В.М. Активные угли России / В.М. Мухин, А.В. Тарасов, В.Н. Клушин. М.: Металлургия. 2000. 352 с.
  10. Тимофеев К.Л. Кинетика сорбции ионов индия, железа и цинка слабокислотными катионитами / К.Л. Тимофеев, А.В. Усольцев, С.А. Краюхин, Г.И. Мальцев // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 5. С. 720–729.
  11. Wang Ji-Zhong Удаление из сточных вод тяжелых металлов с использованием природных минералов / Ji-Zhong Wang, Sheng-Rong Li, Bao-Lin Liu, Jing-Gui Tong // Bull Mineral Petrol Geochem. 2005. V. 24. №2, pp. 159–164.
  12. Svilovi´c S. Modeling batch kinetics of copper ions sorption using synthetic zeolite NaX / S. Svilovi´c, D. Rušić, R. Stipišić // Journal of Hazardous Materials. 2009. V. №170, pp. 941–947.
  13. Demirbas Ayhan. Heavy metal adsorption onto agrobased waste materials // Journal of Hazardous Materials. 2008. V. 157. №2–3, pp. 220–229.

14. Lokendra S. Thakur. Adsorption of heavy metal from synthetic waste water by tea waste adsorbent / S. Thakur Lokendra, Parmar Mukesh // International Journal of Chemical and Physical Sciences. 2013. V. 2. №6, pp. 6–19.
15. Tumin Najua D. Adsorption of copper from aqueous solution by Elais Guineensis kernel activated carbon / Najua D. Tumin, A. Luqman Chuah, Z. Zawani, S. Abdul Rashid // Journal of Engineering Science and Technology. 2008. V. 3. №2, pp. 180–189.

### *References*

1. Dubrovskaya O.G., Priymak L.V., Andrunyak I.V. *Resursosberegayushchie tekhnologii obezvrezhivaniya i utilizatsii otkhodov predpriyatiy teploenergeticheskogo kompleksa Krasnoyarskogo kraya* [Resource-saving technologies for neutralizing and utilizing waste from enterprises of the thermal power complex of the Krasnoyarsk Territory]. Krasnoyarsk: Sib. feder. Univ., 2014. 164 p.
2. Dubrovskaya O.G., Evstigneev V.V., Kulagin V.A. Konditsionirovanie stochnykh vod energeticheskikh sistem i kompleksov [Conditioning of wastewater from power systems and complexes]. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*, 2011, V. 4, № 6, pp. 665–675.
3. Eldarzade E.A. Ispol'zovanie ochishchennogo promyshlennogo i livneвого stoka, kak al'ternativnogo istochnika vodopol'zovaniya predpriyatiya [Use of purified industrial and storm water as an alternative source of water use of the enterprise] *Stroitel'stvo i Arkhitektura – formirovanie sredy zhiznedeyatel'nosti* [Building and Architecture – formation of the environment of vital activity]. Achinsk, 2016, pp. 122–123.
4. Eldarzade E.A. Razrabotka zamknytykh sistem vodoochistki predpriyatiy neftegazodobychi kak osnova ekologicheskoy bezopasnosti regiona [Development of closed water treatment systems for oil and gas production enterprises as a basis for environmental security in the region]. *Sovremennoe sostoyanie nauki i tekhniki* [Current state of science and technology]. Sochi, 2017, pp. 73–79.

5. Kulikova N.I., Nozhevnikova A.N. *Ochistka munitsipal'nykh stochnykh vod s povtornym ispol'zovaniem vody i obrabotannykh osadkov: teoriya i praktika* [Purification of municipal wastewater with the reuse of water and treated sediments: theory and practice]. Moscow: Logos, 2014. 400 p.
6. Gimaeva A.R., Valinurova E.R., Igdavletova D.K., Kudasheva F.Kh. *Sorbtsiya ionov tyazhelykh metallov iz vody aktivirovannymi uglerodnymi adsorbentami* [Sorption of heavy metal ions from water by activated carbon adsorbents]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes]. 2011. P. 11. Issues. 3, pp. 350–356.
7. Zykova I.V., Lysenko I.V., Panov V.P. Adsorbtsiya ionov medi keramicheskoy kroshkoy iz binarnykh i mnogokomponentnykh rastvorov [Adsorption of copper ions by ceramic chips from binary and multi-component solutions]. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Proceedings of universities. Chemistry and Chemical Technology]. V. 47. № 9, pp. 151–167.
8. Tsvetkova A.D., Akaev O.P. Issledovanie protsessa adsorbtsii ionov medi na modifitsirovannom diokside kremniya [Investigation of the process of adsorption of copper ions on modified silicon dioxide]. *Vestnik KGU im. N.A.Nekrasova*. 2011. № 2, pp. 27–30.
9. Mukhin V.M., Tarasov A.V., Klushin V.N. *Aktivnye ugli Rossii* [Active coals of Russia]. M.: Metallurgy. 2000. 352 p.
10. Timofeev K.L., Usol'tsev A.V., Krayukhin S.A., Mal'tsev G.I. Kinetika sorbtsii ionov indiya, zheleza i tsinka slabokislotsnymi kationitami [Kinetics of sorption of indium, iron, and zinc ions by weakly acidic cation exchangers]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes]. 2015. Vol. 15. Issue. 5, pp. 720–729.
11. Wang Ji-Zhong, Sheng-Rong Li, Bao-Lin Liu, Jing-Gui Tong. Udalenie iz stochnykh vod tyazhelykh metallov s ispol'zovaniem prirodnykh mineralov [Waste from the sewage of heavy metals using natural minerals]. *Bull Mineral Petrol Geochem*. 2005. V. 24. №2, pp. 159–164.

12. Svilovi'c S. Modeling batch kinetics of copper ions sorption using synthetic zeolite NaX / S. Svilovi'c, D. Ruši'c, R. Stipiši'c // Journal of Hazardous Materials. 2009. V. №170, pp. 941–947.
13. Demirbas Ayhan. Heavy metal adsorption onto agrobased waste materials // Journal of Hazardous Materials. 2008. V. 157. №2–3, pp. 220–229.
14. Lokendra S. Thakur. Adsorption of heavy metal from synthetic waste water by tea waste adsorbent / S. Thakur Lokendra, Parmar Mukesh // International Journal of Chemical and Physical Sciences. 2013. V. 2. №6, pp. 6–19.
15. Tumin Najua D. Adsorption of copper from aqueous solution by Elais Guineensis kernel activated carbon / Najua D. Tumin, A. Luqman Chuah, Z. Zawani, S. Abdul Rashid // Journal of Engineering Science and Technology. 2008. V. 3. №2, pp. 180–189.

#### **ДАнные ОБ АВТОРАХ**

**Дубровская Ольга Геннадьевна**, кандидат технических наук, доцент  
*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет»*  
*пр. Свободный, 82, г. Красноярск, 660041, Российская Федерация*  
*dubrovskayaolga@mail.ru*

**Эльдараде Эльман Асиф Оглы**, магистрант  
*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет»*  
*пр. Свободный, 79, г. Красноярск, 660041, Российская Федерация*  
*Elman76@yandex.ru*

**Андруняк Ирина Васильевна**, кандидат технических наук, доцент  
*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет»*  
*пр. Свободный, 79, г. Красноярск, 660041, Российская Федерация*  
*irina.andrunyak@mail.ru*

### **DATA ABOUT THE AUTHORS**

**Dubrovskaya Olga Gennadievna**, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor  
*Siberian Federal University*  
82, Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation  
*dubrovskayaolga@mail.ru*

**Eldarzade Elman Asif Ogly**, Undergraduate  
*Siberian Federal University*  
82, Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation  
*Elman76@yandex.ru*

**Andrunyak Irina Vasilevna**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor  
*Siberian Federal University*  
82, Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation  
*irina.andrunyak@mail.ru*