

DOI: 10.25558/VOSTNII.2022.25.19.009

УДК 628.3.477.8

© Л.А. Николаева, Н.Е. Айкенова, 2022

Л.А. НИКОЛАЕВА

д-р техн. наук, доцент,
профессор кафедры
КГЭУ, г. Казань
e-mail: larianik16@mail.ru



Н.Е. АЙКЕНОВА

аспирант КГЭУ,
г. Казань
e-mail: twrpx99@mail.ru



ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ФЕНОЛОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СОРБЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

В работе рассматриваются методы получения адсорбционного материала для очистки сточных вод на основе отхода энергетики — карбонатного шлама. С этой целью получены гидрофобный порошкообразный карбонатный шлам МКШ и гидрофобный гранулированный карбонатный шлам ГрМКШ. Подобраны оптимальные условия проведения гидрофобизации шлама кремнийорганической жидкостью «Силор», которая является отходом деструкции силоксановых каучуков (ДСК). Изучен процесс адсорбционной очистки сточных вод промышленного предприятия ТОО «Актобе нефтепереработка» от фенолов разработанными сорбционными материалами.

Ключевые слова: СТОЧНЫЕ ВОДЫ, АДСОРБЦИЯ, ФЕНОЛЫ, КАРБОНАТНЫЙ ШЛАМ, ДООЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ.

В настоящее время наблюдается все больший рост промышленной деятельности предприятий, которые являются крупными потребителями природной воды для технических нужд. Сброс сточных вод водохранилища без соответствующей степени очистки, который превышает предельно-допустимые концентрации токсических веществ, приводит к антропогенному воздействию на окружающую среду.

На предприятиях производства нефтехимической продукции, формальдегидных смол, лаков и связующих, фармацевтических препаратов и пестицидов соединения фенола являются одними из основных загрязнителей промышленных сточных вод.

Высокий уровень токсичности, характерный для фенолов, находится в диапазоне 9–25 мг/л как для людей, так и для водных организмов [1, 2].

Существуют различные методы очистки сточных вод (СВ) от загрязняющих веществ, которые в зависимости от уровня развития техники и технологий требуют усовершенствования.

При очистке промышленных сточных вод широкое применение имеет метод адсорбционной очистки, который не только позволяет произвести очистку от загрязнителей до нормативно-допустимых сбросов (НДС), но и является экономически эффективным при внедрении. Экономическая эффективность характеризуется использованием промышленных отходов в качестве адсорбционных материалов, которые в свою очередь показывают высокую эффективность очистки и решают вопрос утилизации отходов производства [3, 4].

В качестве сорбционного материала предлагается использовать отход производства — карбонатный шлам Актобе ТЭЦ.

Шлам химводоподготовки (ХВП) — отход, который образуется на водоподготовительной установке тепловых электрических станций на стадии предварительной очистки природной воды. Высушенный шлам представляет собой мелкодисперсный порошок от светло-желтого до бурого цвета. В процессе исследования использовали фракцию с размером частиц 0,05–0,09 мм. Рентгенографический качественно-фазовый анализ шлама на дифрактометре P8 ADVANCE фирмы Bruker показал следующий химический состав: кальцит CaCO_3 — 75 %, брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — 4 %, портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — 0,5 %, кварц SiO_2 — 0,1 %, лимонит $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — 6 %, прочие вещества — 14 % [5, 6].

Для исследования свойства карбонатного шлама как адсорбционного материала определены его технологические характеристики, представленные в таблице 1.

Таблица 1

Технологические характеристики карбонатного шлама Актобе ТЭЦ

№	Характеристика	Значение
1	Насыпная плотность, рн, кг/м ³	510
2	Влажность, %	3,3
3	Влагоемкость, %	62
4	Зольность, %	84
5	Гранулометрический состав, %	
	1,4 мм	32
	1,4–1,0 мм	7
	0,5–1,0 мм	8,1
	0,09–0,5 мм	57,2
	0,09 мм	7,4
6	Органические вещества, %	8,4
7	Суммарный объем пор, см ³ /г	0,255
8	Плавучесть, %	91,2
9	рН	7,3

Карбонатный шлам ХВП имеет высокую гидрофильную способность и низкую смачиваемость органическими соединениями. Поэтому для увеличения адсорбционной емкости и смачиваемости органическими соединени-

ями предлагается обработка карбонатного шлама ХВП гидрофобизирующим составом. В качестве гидрофобизатора была выбрана жидкость «Силор» — отход, продукт химической деструкции кремнийорганических

вулканизаторов в тетраэтоксилане при наличии раствора щелочи, которая по своему химическому составу подобна кремнийорганическим гидрофобизирующим жидкостям.

Модификация карбонатного шлама жидкостью «Силор» производится в соотношении 2:1, подобранное экспериментальным путем [7]. Выбор оптимального соотношения гидрофобизирующей жидкости зависит от характеристик получаемого модифицированного материала: если снизить значение концентрации жидкости «Силор», то отмечается недостаточная пропитка материала гидро-

фобизирующей жидкостью. При увеличении концентрации жидкости «Силор» наблюдается перерасход гидрофобизатора.

Для выбора оптимальной температуры пропитанный гидрофобизатором карбонатный шлак подвергается термообработке при 20–400 °С с оптимальным шагом температуры 100 °С в течение 20 мин. с последующим охлаждением. Представлена кинетическая зависимость сорбционной емкости исходного и модифицированного карбонатного шлака по отношению к фенолам при различных температурах (рисунок 1).

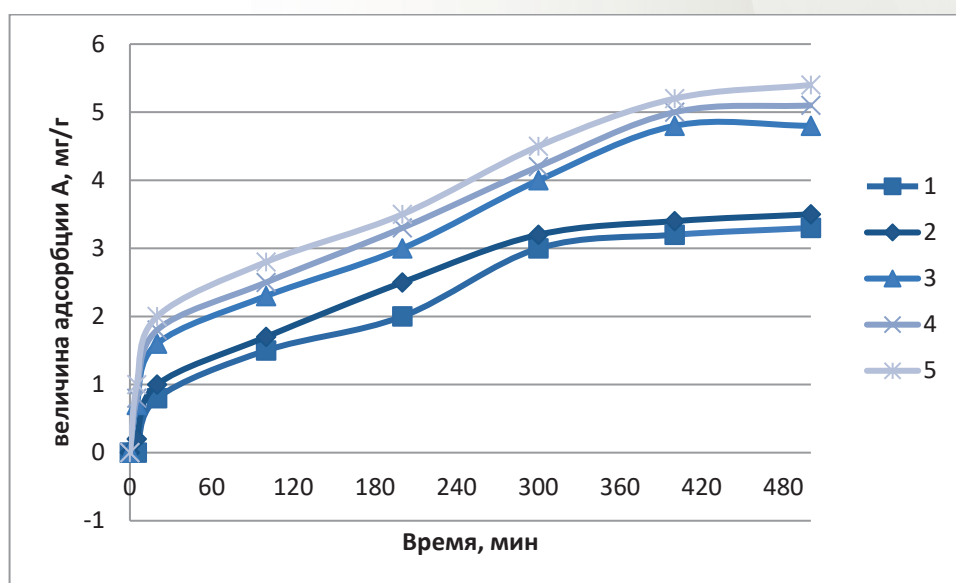


Рис. 1. Кинетическая зависимость сорбционной емкости карбонатного шлака по отношению к фенолу: 1 — шлак ХВП; 2 — шлак, обработанный гидрофобизирующей жидкостью «Силор» в соотношении 2:1, без термообработки (20 °С) в соотношении 2:1; 3 — шлак, обработанный гидрофобизирующей жидкостью «Силор», при 200 °С в соотношении 2:1; 4 — шлак, обработанный гидрофобизирующей жидкостью «Силор», при 300 °С в соотношении 2:1; 5 — шлак, обработанный гидрофобизирующей жидкостью «Силор», при 400 °С в соотношении 2:1.

При температурной обработке карбонатного шлака от 200 до 300 °С происходит разложение низкомолекулярных органических примесей в его химическом составе. При термообработке 350–600 °С происходит карбонизация остатка, далее производится термическая деструкция кремнийорганической полимерной матрицы карбонатного шлака. В результате термообработки карбонатный шлак обретает пористую структуру за счет освобождения пор от органических веществ.

В результате сравнения сорбционных материалов при различной температурной обработке подобрана оптимальная температура для получения сорбционного материала — 400 °С, т. к. как дальнейшая термическая обработка приводит к разложению гидрофобизирующего вещества, а при более низких температурах не наблюдается эффективность адсорбции.

Результаты исследования зависимости суммарного объема пор от температуры обработки материала представлены на рисунке 2.

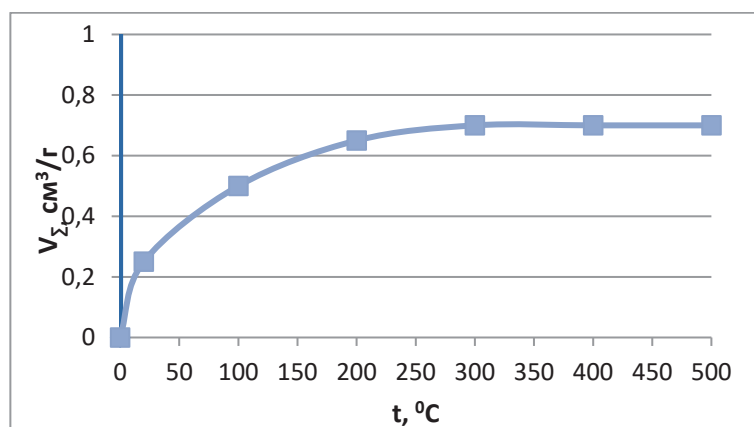


Рис. 2. График зависимости суммарного объема пор от температуры обработки сорбционного материала

При увеличении температуры обработки карбонатного шлама увеличивается удельная поверхность гранул материала. Удельную поверхность МКШ определяют с помощью порометра «Сорби-М». Сущность метода заключается в сравнении объемов газа — азота

(адсорбат), который сорбируется МКШ и стандартным сорбентом-силикагелем. Характеристика изменения значений удельной поверхности по отношению к температуре обработки материала представлена в таблице 2.

Таблица 2

Изменение удельной поверхности от температуры обработки МКШ

№	Температура обработки, t, °C	Удельная поверхность, S _{уд} , м²/г
1	20	18,5
2	200	49,8
3	300	66,7
4	400	74,1

Из полученных экспериментальных данных следует, что при температуре обработки 400 °C достигается максимальное значение суммарного объема и удельной поверхности. Таким образом, получен гидрофобный сорбционный материал на основе модифицированного карбонатного шлама (МКШ).

Данный материал можно использовать при очистке промышленных сточных вод от фенолов в статических условиях.

Для определения сорбционной способности МКШ в статических условиях построена изотерма адсорбции по отношению к фенолу (рис. 3) [5, 6].

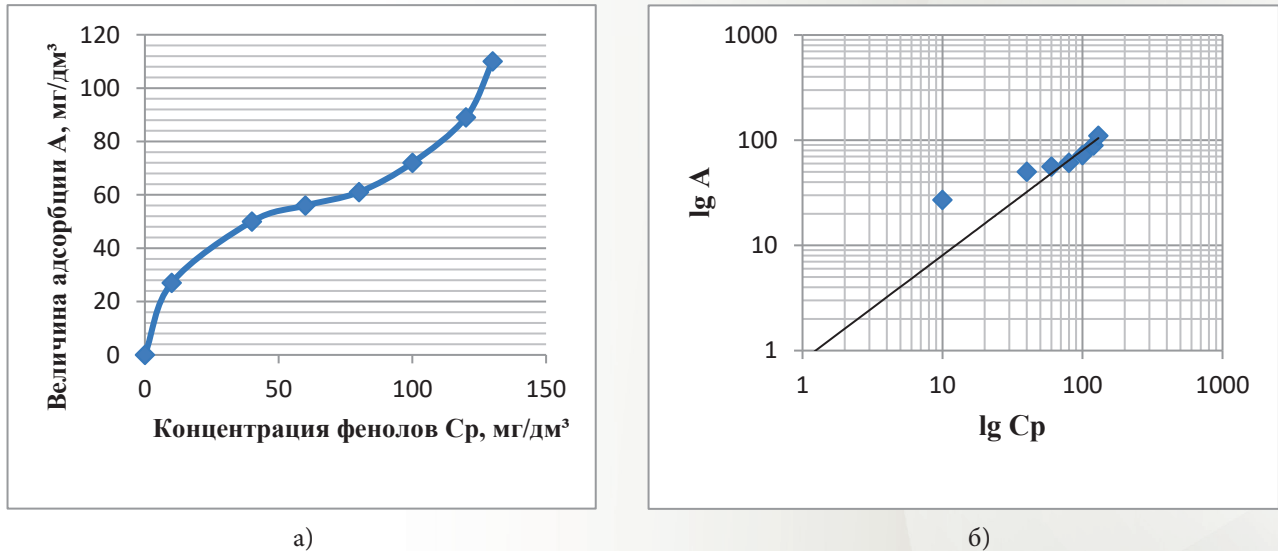


Рисунок 3. Изотерма адсорбции фенола МКШ (а) и ее вид в логарифмических координатах (б)

Построенная изотерма адсорбции относится к IV типу по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ), данный S-тип изотермы характеризует присутствие микро- и мезопор [8–10].

В технологиях очистки промышленных сточных наибольшее значение имеет адсорбция в динамических условиях, где применяют адсорбционные фильтры с загрузкой зернистого (гранулированного) материала.

Для получения зернистого адсорбента в

качестве связующего использовалось жидкое натриевое стекло (ЖНС) при соотношении 1:2 со шламом [7]. После термообработки формируются гранулы с диаметром частиц 0,5–2,5 мм посредством окатывания.

Для определения необходимой концентрации гидрофобизирующей жидкости «Силор» произведен эксперимент по определению суммарного объема пор модифицированного карбонатного гранулированного шлама. Результат представлен на рисунке 4.

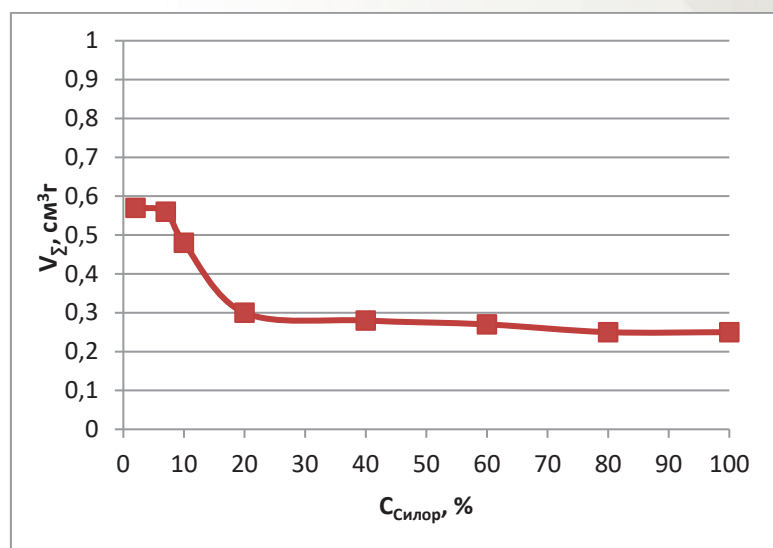


Рис. 4. Зависимость суммарного объема пор гранулированного шлама от концентрации «Силор»

При пропитке гидрофобизирующей жидкостью «Силор» концентрации больше 10 % наблюдается снижение значений суммарного объема пор сорбционного материала. При концентрации «Силор» 7–20 % наблюдается снижение суммарного объема пор на 37 %. Оптимальная концентрация «Силора» для пропитки гранул — 5 % (об).

Оптимальная температура термической обработки гранулированного карбонатного шлама, модифицированного жидкостью «Силор» при различных температурах (400°–700 °С), подобрана в соответствии с результатами термообработки, которые показаны на рисунке 5.

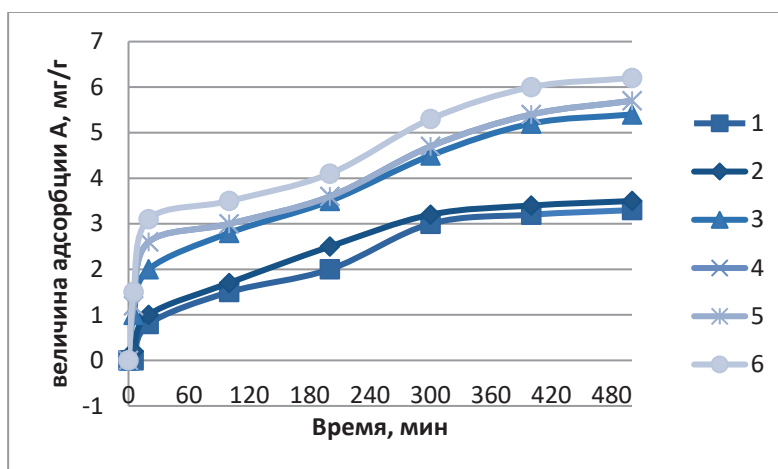


Рис. 5. Кинетическая зависимость сорбционной емкости гранулированного карбонатного шлама по отношению к фенолу: 1 — шлам ХВП; 2 — шлам без термообработки (20 °С) со связующим жидким натриевым стеклом при соотношении 2:1, пропитанный 5 % — водной эмульсией «Силор»; 3 — шлам, обработанный при 400 °С со связующим жидким натриевым стеклом при соотношении 2:1, пропитанный 5 % — водной эмульсией «Силор»; 4 — шлам, обработанный при 500 °С со связующим жидким натриевым стеклом при соотношении 2:1, пропитанный 5 % — водной эмульсией «Силор»; 5 — шлам, обработанный при 600 °С со связующим жидким натриевым стеклом при соотношении 2:1, пропитанный 5 % — водной эмульсией «Силор»; 6 — шлам, обработанный при 700 °С со связующим жидким натриевым стеклом при соотношении 2:1, пропитанный 5 % — водной эмульсией «Силор»

Для выбора оптимальных условий изготовления гранул материала проведены исследования зависимости суммарного объема пор

и удельной поверхности от температуры обработки гранул шлама. Результаты представлены на рисунке 6 и в таблице 3.

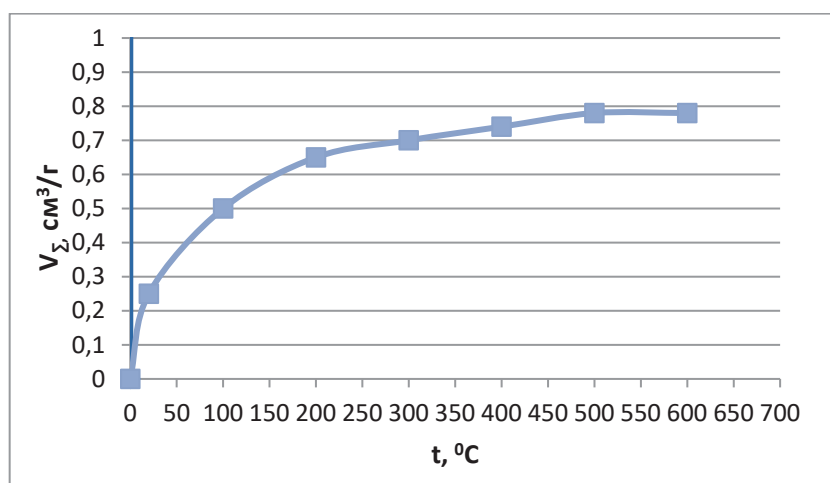


Рис. 6. График зависимости суммарного объема пор от температуры обработки гранулированного материала

Таблица 3

Изменение удельной поверхности от температуры обработки ГрМКШ

№	Температура обработки, t °C	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г
1	20	18,0
2	100	50,4
3	200	66,6
4	300	75,0
5	400	75,3
6	500	76,0
7	600	76,1
8	700	76,0

Максимальное значение суммарного объема пор и удельной поверхности достигается при температуре 600 °C.

Таким образом, получен гранулированный гидрофобный сорбционный материал (ГрМКШ): термообработанный при 600 °C в течение 60 мин., гранулы диаметром 0,5–2,5 мм при соотношении 1:2 со связующим жидким натриевым стеклом, пропитанные 5 %-й водной эмульсией «Силор», высушенные до постоянной массы. ГрМКШ используется при очистке сточных вод от фенолов в динамических условиях [6].

Процесс адсорбции фенола в динамических условиях исследован с помощью гранулированного ГрМКШ с размером гранул 0,5–2,5 мм на лабораторной установке. Концентрация фенола в модельном растворе — 5 мг/дм³, которая является средней на входе в адсорбционный фильтр в системе очистки сточных вод. Высота слоя загрузки составляет 20 см, масса — 54,38 г, скорость фильтрования — 3,5 м/ч. Проскок фиксируется при концентрации — 0,001 мг/дм³. На рисунке 7 представлена выходная кривая адсорбции фенола в динамических условиях.



Рис. 7. Выходная кривая адсорбции фенола ГрМКШ в динамических условиях

В ходе эксперимента определена динамическая сорбционная емкость — 4,8 мг/г, полная сорбционная емкость — 6,9 мг/г.

На основе карбонатного шлама ХВП Актюбинской ТЭЦ разработаны модифицированные сорбционные материалы — порошко-

образный МКШ и гранулированный ГрМКШ, предназначенные для очистки СВ от фенолов ТОО «Актобе нефтепереработка». Эффективность очистки сточных вод от фенолов модифицированными сорбционными материалами составляет выше 90 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kulkarni SJ, Kaware JP. Review on research for removal of phenol from wastewater // International Journal of Scientific and Research Publications. 2013. Vol. 3. Issue 4.
2. Sihem A., Lehocine M.B. and Miniai H.A. Batch adsorption of phenol from industrial waste water using cereal by-products as a new adsorbent // Energy Procedia. 2012. Vol. 18. P. 1135–1144.
3. Николаева Л.А. Адсорбционная очистка промышленных сточных вод модифицированным карбонатным шламом: дисс. докт. техн. наук: 03.02.08 / Николаева Лариса Андреевна. Казань, 2016. 267 с.
4. Николаева Л.А., Хамзина Д.А. Замазученный шлам химводоочистки — вторичный энергетический ресурс на объектах малой энергетики // Известия ВУЗов. Проблемы энергетики. 2016. № 5–6. С. 50–54.
5. Айкенова Н.Е., Николаева Л.А. Очистка промышленных сточных вод от фенолов // Вопросы современной науки и практики. 2019. № 3(73). С. 9–18.
6. Николаева Л.А., Айкенова Н.Е., Демин А.В. Адсорбционная очистка сточных вод промышленных предприятий отходом энергетики // Вестник Научного центра ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности. 2021. № 2. С. 102–110.
7. Патент 117420 Российская Федерация, МПК С 02 F 1/28, С 02 F 1/24, С 02 F 9/02, С 02 F 103/02. Система очистки сточных вод от нефтепродуктов / Николаева Л.А., Бородай Е.Н.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет» — № 2012100491/05; заявл. 10.01.2012; опубл. 27.06.2012. Бюл. № 18.
8. Ларин Б.М., Бушуев Е.Н. Основы математического моделирования химико-технологических процессов обработки теплоносителя на ТЭС и АЭС. М.: МЭИ, 2000. 310 с.
9. Шумяцкий Ю.И. Адсорбционные процессы: учебное пособие. М.: Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2005. 164 с.
10. Лаптев А.Г. Модели пограничного слоя и расчет тепломассообменных процессов. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2007. 500 с.

DOI: 10.25558/VOSTNII.2022.25.19.009

UDC 628.3.477.8

© L.A. Nikolaeva, N.E. Aykenova, 2022

L.A. NIKOLAEVA

Doctor Engineering Sciences, Associate Professor,
Professor of KSPEU,
Kazan
e-mail: larisnik16@mail.ru

N.E. AYKENOVA

Graduate Student of KSPEU, Kazan
e-mail: twrpx99@mail.ru

PURIFICATION OF WASTEWATER FROM INDUSTRIAL ENTERPRISES FROM PHENOLS WITH MODIFIED ADSORPTION MATERIALS

The paper discusses methods for obtaining adsorption material for wastewater treatment based on energy waste — carbonate sludge. To use carbonate sludge as an adsorbent for the purification of wastewater from phenols the material is modified. Received powdered modified carbonate sludge MKSH and granular modified carbonate sludge GrMKSh. The optimum temperatures for the treatment of materials with the hydrophobizing liquid «Silor», which is a waste product of the destruction of silicone rubbers (DSR), at which the maximum value of the adsorption capacity is reached, have been selected. To assess the efficiency of wastewater treatment from phenols, on the basis of experimental data, an isotherm of adsorption of MKSH in relation to phenols under static conditions and an output curve of phenol adsorption of GRMKS under dynamic conditions were constructed.

Keywords: WASTEWATER, ADSORPTION, PHENOLS, CARBONATE SLUDGE, WASTEWATER TREATMENT, ADSORBENT.

REFERENCES

1. Kulkarni SJ, Kaware JP. Review on research for removal of phenol from wastewater // International Journal of Scientific and Research Publications. 2013. Vol. 3. Issue 4.
2. Sihem A., Lehocine M.B. and Miniai H.A. Batch adsorption of phenol from industrial waste water using cereal by-products as a new adsorbent // Energy Procedia. 2012. Vol. 18. P. 1135–1144.
3. Nikolaeva L.A. Adsorption treatment of industrial wastewater with modified carbonate sludge: dissertation for the degree of Doctor of Engineering Sciences: 03.02.08 / Nikolaeva Larisa Andreevna. Kazan, 2016. 267 p. [In Russ.].
4. Nikolaeva L.A., Khamzina D.A. Oil-contaminated sludge of chemical water treatment — a secondary energy resource at small power facilities // Proceedings of universities. Energy issues [Izvestiya VUZov. Problemy energetiki]. 2016. No. 5–6. P. 50–54. [In Russ.].
5. Aikenova N.E., Nikolaeva L.A. Purification of industrial wastewater from phenols // Issues of modern science and practice [Voprosy sovremennoy nauki i praktiki]. 2019. No. 3(73). P. 9–18. [In Russ.].
6. Nikolaeva L.A., Aikenova N.E., Demin A.V. Adsorption treatment of wastewater from industrial enterprises with energy waste // Bulletin of the Scientific Center VostNII for industrial and environmental safety [Vestnik Nauchnogo tsentra VostNII po promyshlennoy i ekologicheskoy bezopasnosti]. 2021. No. 2. P. 102–110. [In Russ.].
7. Patent 117420 Russian Federation, IPC C 02 F 1/28, C 02 F 1/24, C 02 F 9/02, C 02 F 103/02. Wastewater treatment system from oil products / Nikolaeva L.A., Borodai E.N.; applicant and patent holder FSBEI of HE «Kazan State Power Engineering University» — No. 2012100491/05; dec. 01/10/2012; publ. 06/27/2012. Bull. No. 18. [In Russ.].
8. Larin B.M., Bushuev E.N. Fundamentals of mathematical modeling of chemical-technological processes of heat carrier treatment at thermal power plants and nuclear power plants. M.: MPEI, 2000. 310 p. [In Russ.].
9. Shumyatsky Yu.I. Adsorption processes: a tutorial. M.: Publishing House of the Mendeleev University of Chemical Technology, 2005. 164 p. [In Russ.].
10. Laptev A.G. Boundary layer models and calculation of heat and mass transfer processes. Kazan: Kazan University Press, 2007. 500 p. [In Russ.].