

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

**Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности**

**Сорбенты на основе твердых промышленных отходов**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студента (ки) 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

Института химии

Пироговой Светланы Сергеевны

Научный руководитель

доцент, к.т.н.

\_\_\_\_\_

Е.С. Свешникова

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

\_\_\_\_\_

Р.И. Кузьмина

Саратов 2021

## ВВЕДЕНИЕ

Бакалаврская работа Пироговой С.С. посвящена использованию твердых промышленных отходов в качестве сорбентов.

В последние годы вторичное использование промышленных отходов приобретает все большее значение не только в науке, но также в политике и разработке продуктов.

Одним из отходов, накапливающимся в больших количествах является ил, который остается в отстойниках очистных сооружений. По данным экологических групп России, накопления ила на предприятиях нефтехимпереработки, составляют 2/3 всех отходов этой отрасли, продолжая непрерывно увеличиваться. Присутствие данных отходов на открытом воздухе сильно влияет на здоровье человека и окружающую среду, тем самым ухудшая эпидемиологическую обстановку. Иловый остаток сточных вод водоочистных сооружений можно не только утилизировать, закапывая его в специально-отведенные места, но и использовать вторично.

По мере увеличения объема производства первичного волокнистого материала количество отходов также увеличивается, в то время как из переработанных углеродных волокон (RCF) на данный момент создано лишь несколько продуктов. Поскольку отходы могут достигать 30-40% от производства, получение ценных первичных углеродных волокон и введение во второй жизненный цикл этого сырья имеет не только экологическую, но и экономическую целесообразность.

Целью данной работы является использование иловых остатков и отработанных нетканых углеродных материалов в качестве сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды.

Выпускная квалификационная работа Пироговой Светланы Сергеевны «Утилизация отходов производства» состоит из 46 страниц и содержит следующие разделы:

Раздел 1. Значение явления сорбции в современном технологическом процессе нефтедобычи.

Раздел 2. Отработанный активный ил. Способы утилизации

Раздел 3. Нетканые углеродные материалы: место на рынке, синтез, значение.

Раздел 4. Экспериментальная часть.

Текст сопровождается 12 таблицами и 8 рисунками.

## Основное содержание работы

В выпускной квалификационной работе представлены общие сведения о нетканых углеродных материалах и иловых остатках сточных вод, о процессе сорбции, а также о наиболее распространенных видах сорбентов.

В настоящее время нефть это один из наиболее широко распространенных и токсичных классов загрязнителей. Увеличение ее добычи, транспортировки и переработки усиливает опасность загрязнения окружающей среды. А масштабы нефтяных загрязнений неуклонно растут параллельно с ростом добычи и потребления нефти.

Растворимость нефти в воде незначительна, поэтому накопление НП происходит в первую очередь на поверхности и на дне водоемов. При толщине нефтяной пленки более 0.1 мм замедляются процессы как проникновения атмосферного кислорода в воду, так и удаления из воды углекислоты.

Поэтому высока востребованность материалов и технологий удаления нефтепродуктов с поверхности водоемов и почвы.

Существует несколько методов очистки:

- механический,
- химический,
- физико-химический,
- биологический.

Из физико-химических методов большой интерес представляет адсорбция, которая весьма эффективна и при многоступенчатой организации процесса способна обеспечить очистку до любого требуемого уровня.

Адсорбция - это поверхностное явление с общим механизмом удаления органических и неорганических загрязнителей. Когда раствор, содержащий абсорбируемое растворенное вещество, вступает в контакт с твердым веществом с высокопористой структурой поверхности, межмолекулярные силы притяжения

жидкость - твердое вещество вызывают концентрацию некоторых молекул растворенного вещества из раствора или их осаждение на твердой поверхности. Растворенное вещество, остающееся на твердой поверхности, называется адсорбатом, тогда как твердое вещество, на котором оно удерживается, называется адсорбентом. В основе адсорбционной технологии лежит создание адсорбированной фазы, имеющей состав, отличный от состава основной жидкой фазы.

Изотерма адсорбции - это представление количества растворенного вещества, адсорбированного на единицу веса адсорбента, как функции равновесной концентрации в объеме раствора при постоянной температуре. Изотермы адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха обычно используются для описания данных по адсорбции.

Уравнение Ленгмюра выражается как:

$$C_e/q_e = 1 / bX_m + C_e / X_m, E_2, (1)$$

где  $C_e$  - равновесная концентрация растворенного вещества (ммоль / л),  $q_e$  - количество растворенного вещества, адсорбированное на единицу веса адсорбента (ммоль / г глины),  $X_m$  - адсорбционная емкость (ммоль / г),  $b$  - константа (л ммоль<sup>-1</sup>).

Изотерма Фрейндлиха описывает гетерогенную поверхностную адсорбцию. Распределение энергии для адсорбционных центров (в изотерме Фрейндлиха) следует функции экспоненциального типа, которая близка к реальной ситуации. Скорость адсорбции (десорбции) зависит от силы энергии на адсорбционных центрах.

Уравнение Фрейндлиха:

$$\log q_e = \log k + 1 / n \log C_e, (2)$$

где  $k$  (ммоль г<sup>-1</sup>) и  $1 / n$  - постоянные характеристики системы.

Для утилизации нефтепродуктов используют разнообразные сорбенты, как природные, так и синтетические. Однако их производство связано с дополнительными материальными и энергетическими затратами. В последние годы активизировался поиск недорогих адсорбентов, обладающих способностью связывать загрязнители. Актуальным для решения этой проблемы является поиск материалов, накапливающихся в значительном количестве в виде различных отходов.

Для определения качества нефтяных сорбентов используют три основных показателя: нефтепоглощение, водопоглощение, плавучесть. Водопоглощение должно быть минимальным. Размер молекулы НП составляет от 4 до 10 нм, воды 0,28 нм, поэтому больший размер пор сорбента снижает сорбционную способность в результате преобладания в материале процессов десорбции над процессами сорбции, а меньший - не позволит нефти проникнуть в объем сорбента.

Смесь микроорганизмов и твердого субстрата, образуемая при биологическом способе очистки сточных вод, называется активным илом. Проблема утилизации ила в наши дни стоит крайне остро из-за большого содержания в нем тяжелых металлов и нефтепродуктов, а также вследствие высокой влажности. В результате данный отход с целью обезвоживания «складируется» на иловых площадках, которые наносят очень большой вред окружающей среде.

Поэтому с целью уменьшения влияния иловых площадок на окружающую среду необходима утилизация отработанного активного ила.

При анализе литературных источников были найдены следующие пути вторичного использования отработанного активного ила:

- использование в качестве адсорбента для сорбции нефти и нефтепродуктов;

- использование в качестве сорбента для очистки городских сточных вод;
- совместное применение активного ила и флокулянта для интенсификации процесса очистки воды.

Перспективным направлением в утилизации осадков сточных вод является их переработка для изготовления продуктов, которые можно использовать в теплоэнергетике и промышленном производстве. В данном направлении нет строгих ограничений по наличию токсичных веществ и по санитарно-гигиеническим показателям. Пиролиз является наиболее разработанным процессом промышленной переработки осадков сточных вод, совместно с переработкой твердых бытовых отходов или же отдельно.

Анализ литературных данных показывает, что при нахождении в осадке сточных вод более 25% сухого вещества процесс пиролиза может протекать без добавления других видов топлива с поддержанием температуры в камере догорания свыше 760°C.

Содержание беззольного вещества осадка может понизиться на 20-30% в процессе частичного пиролиза. С термодинамической точки зрения, такой процесс более эффективен, чем сжигание, поскольку для проведения процесса достаточно 25-50% воздуха, теоретически необходимого для горения, который необходимо преждевременно нагревать. При этом предотвращаются потери энергии и снижаются затраты на газоочистное оборудование.

В результате пиролиза осадочного ила получают 50% твердых осадков (уголь, полукокс, пирокарбон), 5% жидких продуктов (смола или первичный деготь) и 12-15% смеси различных газообразных продуктов. Большую ценность представляют пирокарбон, смола и деготь, которые являются целевыми продуктами или полуфабрикатами для последующей химической переработки. В результате пиролиза осадочного ила получают 50% твердых осадков (уголь,

полукокс, пирокарбон), 5% жидких продуктов (смола или первичный деготь) и 12-15% смеси различных газообразных продуктов. Большую ценность представляют пирокарбон, смола и деготь, которые являются целевыми продуктами или полуфабрикатами для последующей химической переработки.

Твердый остаток после пиролиза осадочного ила возможно использовать на водной поверхности технических водоемов, а также на бензоаправках и автомастерских для сбора топлива и масел.

Основная часть образующихся в настоящее время отходов углеродного волокна, которые в основном сокращают остатки производства в аэрокосмической и ветроэнергетической областях, являются новейшими источниками энергии. Однако разрушение материала энергоемких производимых углеродных волокон не имеет никакого отношения к экологически эффективному использованию материала. За последние годы параллельно были разработаны различные процедуры использования материалов, которые позволяют восстанавливать углеродные волокна и делать возможным повторное использование в текстильных изделиях и в качестве сорбентов. Таким образом, ведение во второй жизненный цикл ценных углеродных волокон имеет не только экологическую, но и экономическую целесообразность.

Нетканые углеродные материалы являются адсорбентами, используемыми для удаления нежелательного запаха, цвета, вкуса и других органических и неорганических примесей из бытовых и промышленных сточных вод. Основным компонентом таких материалов является углерод, на долю которого приходится до 95% массы, также возможно содержание гетероатомов ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $S$ ), которые находятся в исходном сырье или мигрируют в углеродные материалы во время синтеза или в технологических стадиях подготовки материала.

Повышенная сорбционная активность по отношению к углеводородам связана с глубиной мезо-макропористого слоя нетканого углеродного материала



(должна составлять 1000 – 5000 при соотношении мезо- и макропор в нем 1:0,25 — 0,75).

Благодаря разнообразным текстильным формам сорбционно-активные углеродные материалы могут быть использованы для защиты органов дыхания от паров растворителей в респираторах, противогазах, а также для изготовления одежды и защитных элементов спецодежды для улавливания жидких и газообразных отравляющих веществ и химикатов. Активированные углеродные волокна на основе целлюлозного волокна предназначены для сорбции вредных веществ из различных сред. Помимо этого, углеродный войлок используют для термоизоляции в вакуумных печах, работающих при температуре более 1100 °С.

В дальнейшем было проведено комплексное исследование свойств предложенных сорбентов, сравнение их сорбционной способности с аналогами на основе растительного и минерального сырья и технико-экономический расчет, который показал целесообразность применения сорбентов из отходов иловых остатков и отработанных нетканых углеродных материалов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование процессов сорбции нефти и нефтепродуктов на основе предложенных сорбентов. Наибольшей сорбционной способностью по нефти обладает измельченный иловый остаток, подвергшийся пиролизу при температуре 700 °С (6,7 г/г). Процесс сорбции данным материалом лучше проводить в случае наличия тонких пленок нефти и мелкодисперсного сорбента. Отработанный нетканый углеродный материал обладает высокой сорбционной способностью (15 г/г) за счет большого содержания мезопор.

Технико-экономические расчеты подтверждают целесообразность использования материалов в качестве сорбентов.

Анализ по сравнению сорбционной способности предложенных материалов с аналогами на основе растительного и минерального сырья показал их конкурентоспособность. Поэтому отработанный нетканый углеродный материал и твердый остаток после пиролиза осадочного ила возможно использовать в качестве сорбентов на водной поверхности технических водоемов для сбора нефтепродуктов и для очистки водонефтяных и водомасляных эмульсий.