

К вопросу об использовании отходов от водообессоливающих ионообменных установок электростанций

© 2021. А. Ю. Просеков, член-корреспондент РАН,
д. т. н., зав. кафедрой, ректор,
И. В. Тимощук, д. т. н., профессор,
А. К. Горелкина, д. т. н., доцент,
Кемеровский государственный университет,
650056, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, д. 6,
e-mail: irina_190978@mail.ru

В настоящий момент охрана окружающей среды (ОС) и ресурсосбережение является одним из центральных аспектов устойчивого развития человечества и биосферы в целом. Экологическая ситуация в современном мире усугубляется накоплением значительных объёмов производственных отходов. Наиболее эффективным можно считать подход, при котором утилизация отходов одного производства обеспечивает эффективное решение задачи охраны ОС для других производств. Исследована возможность использования кислых отходов (регенератов), образующихся при работе ионообменных установок на гидро- и теплоэлектростанциях, для повышения сорбционной ёмкости углеродных сорбентов по фенолу за счёт изменения химии поверхности угля – появление на поверхности сорбента новых кислородсодержащих функциональных групп фенольного типа (-ОН), сильнокислотных (карбок- сильные, -СООН) и слабокислотных (лактонные, -СОО-). Установлено влияние длительности процесса на сорбционную ёмкость активных углей (АУ) по отношению к фенолу: обработка сорбентов кислым регенератом в течение 6 ч повышает сорбционную ёмкость на 31–33, 8 ч – на 48–50, 10 ч – на 50–52, 12 ч – на 52–54%. При увеличении концентрации серной кислоты до значений более 2 моль/дм³ адсорбционная способность модифицированных образцов по отношению к фенолу снижается. Для аналитического описания экспериментальных изотерм адсорбции фенола использовали уравнение Дубинина-Радужкевича и уравнение Брунауэра, Эммета и Теллера. Величины предельного адсорбционного объёма позволяют предположить, что адсорбция фенола подчиняется объёмному механизму заполнения пор. Значения характеристической энергии свидетельствуют о том, что сорбция фенола идёт в основном в микро- и мезопорах адсорбентов. Величина теплоты адсорбции свидетельствует о физической природе взаимодействия фенола с поверхностью АУ. Установлено, что увеличение сорбционной ёмкости активных углей различной природы (АБГ, АГ-З, БАУ) за счёт модифицирования серной кислотой углеродных сорбентов позволяет увеличить поглотительную способность по фенолу в 1,35 раза и обеспечить дополнительную адсорбцию, тем самым повысить эффективность и экономичность очистки сточных вод от фенола.

Ключевые слова: сточные воды, фенол, активные угли, водообессоливающие ионообменные установки.

On the issue of the use of waste from water desalting ion exchange units of power plants

© 2021. А. Ю. Prosekov ORCID: 0000-0002-5630-3196*
I. V. Timoshchuk ORCID: 0000-0002-1349-2812*
A. K. Gorelkina ORCID: 0000-0002-3782-2521*
Kemerovo State University,
6, Krasnaya St., Kemerovo, Russia, 650043,
e-mail: irina_190978@mail.ru

At present, environmental protection and resource conservation is one of the central points of sustainable development of mankind and biosphere as a whole. The current environmental conditions are deteriorated with massive industrial waste accumulation. The most effective approach is in which waste disposal from one industry provides an effective solution to environmental protection for other industries. We investigated the possibility of using acidic waste (reclaims) formed by ion-exchange units at hydro and thermal power stations to increase phenol absorptive capacity with carbon sorbents by changing coal surface chemistry – appearance on the sorbent surface of new oxygen-containing functional groups of phenolic type (-OH), strongly acidic (carboxylic, -COOH) and slightly acidic (lactonic, -CO-). The effect of the process duration on the sorption capacity of activated carbon (AC) in relation to phenol was established: treatment

of sorbents with acid regenerate for 6 hours increases the sorption capacity by 31–33, 8 h – by 48–50, 10 h – by 50–52, 12 h – by 52–54%. By increasing the sulfuric acid concentration more than 2 mol/dm³, the adsorption capacity of the modified samples to phenol is reduced. For the analytical description of experimental isotherms of phenol adsorption, the Dubinin-Radushkevich equation and the Brunauer, Emmet and Teller equation were used. The marginal adsorption volume values suggest that the adsorption of phenol is subject to a volumetric pore filling mechanism. The values of the characteristic energy indicate that the sorption of phenol occurs mainly in micro- and mesopores of adsorbents. The amount of heat of adsorption indicates the physical nature of the interaction of phenol with the surface of the AC. It was found that an absorptive capacity increase of various active coals (ABG, AG-3, BAU) due to modification of carbon sorbents with sulfuric acid allowed increase phenol adsorption capacity in 1.35 times and provide additional adsorption, thereby increasing efficiency and economy of wastewater treatment from phenol.

Keywords: waste water, phenol, active carbon, water desalting ion exchange plants.

В эпоху техносферы охрана окружающей природной среды является одним из значимых факторов, оказывающих влияние на дальнейшее развитие человечества. Всё большее обострение получают проблемы контаминации гидросферы различными токсикантами техногенного характера. Наблюдается загрязнение поверхностных водоисточников неочищенными или недостаточно очищенными сточными водами (СВ), содержащими токсичные органические соединения, в том числе фенолы, и, как следствие, отмечается снижение биоразнообразия в экосистемах, исчезновение и гибель живых организмов.

Фенолы являются побочными продуктами производства лаков, красителей, взрывчатых веществ, пестицидов, пластмасс. Сточные воды химической, анилинокрасочной, нефтеперерабатывающей промышленности содержат фенолы с концентрацией 10 г/дм³ и более. Помимо фенолов техногенного происхождения, в водоёмах присутствуют низкомолекулярные фенолы, которые накапливаются в результате микробиологической и гидролитической деструкции гумусовых соединений и фульвокислот, поступающих в водоём из почв, разложения животных и растительных остатков. Фенол в концентрациях, превышающих допустимые, обладает общетоксическим, нейротоксическим, аллергенным действием, вызывает поражение сердечно-сосудистой системы, почек, печени, является причиной онкологических заболеваний [1–3].

Создание и внедрение в производственный процесс малоотходных и безотходных технологий, обеспечивающих утилизацию СВ одного производства для повышения экономичности другого производства, является одним из способов решения проблемы охраны окружающей среды и ресурсосбережения.

Используемые в практике методы извлечения фенола из СВ, обладают рядом недостатков: требуются значительные затраты

реагентов, электроэнергии, высоких температур, образуются побочные продукты. В связи с этим перспективной составляющей деконтаминации СВ является использование новых надёжных и высокоэкономичных технологий в производственных процессах.

Для деконтаминации загрязнителей из сточных вод может быть рекомендован эффективный адсорбционный метод на активных углях (АУ) [4]. Существует огромное множество углеродных материалов, отличающихся сырьём и способом активации. Сегодня появился новый класс дешёвых сорбентов – полукоксов, например, сорбент марки АБГ.

Ранее [5, 6] нами было установлено, что полукоксы обладают невысокой сорбционной ёмкостью по отношению к контаминантам органической природы (3,54 ммоль/г). Для повышения их сорбционной ёмкости целесообразно применение реагентов органической природы, щелочей, минеральных кислот, например, раствора серной кислоты, приводящих к изменению состояния поверхности адсорбента и его структуры, а как следствие, увеличению сорбционной ёмкости АУ.

Серная кислота является основным компонентом СВ, образующихся на электростанциях (гидроэлектростанции, теплоэлектростанции) при использовании ионообменных смол для очистки значительных объёмов воды и многократного восстановления их обменной ёмкости. Отходы от работы ионообменных установок на катионите составляют около 23–25% от общего объёма обессоливаемой воды, они представлены в основном солями Ca²⁺ со средней концентрацией 0,016 моль/дм³ и H₂SO₄ (усреднённая концентрация 0,5 моль/дм³).

Целью исследования является выявление принципиальной возможности использования кислых стоков от ионообменных установок, применяемых на электростанциях, для модифицирования АУ с последующей адсорбцией на них фенола.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования были: сорбент на основе каменноугольного сырья марки АГ-3, древесный дроблёный АУ марки БАУ, произведённый в г. Пермь на НПО «Сорбент» и полукокс марки АБГ. АБГ – буроугольный газифицированный углеродный сорбент, получаемый из каменноугольного сырья (полукокс), производитель ЗАО «Карбоника-Ф», г. Красноярск. Полукокс производится из угля, добываемого на разрезе «Канско-Ачинский». Уникальная технология его получения обеспечивает низкую стоимость и высокую экологичность, так как в основу технологии положен принцип автотермической (без внешнего теплоподвода) неполной газификации угля, без конденсации продуктов термического разложения, следовательно, отсутствуют технологические СВ, а продуктами являются только полукокс и горючий газ.

Адсорбцию фенола из водных растворов изучали в широком интервале концентраций от 0,0001 до 20 ммоль/дм³ (0,0001; 0,0010; 0,0020; 0,0200; 0,2000; 0,5000 1,0000; 2,0000; 5,0000 10,0000; 20,0000). Для построения изотерм были получены параметры адсорбции. Адсорбент массой 100,0 мг помещали в колбу, затем дозатором добавляли 100,0 см³ раствора фенола, концентрация которого варьировала в указанном выше диапазоне. Колбы герметично закрывали для исключения потерь фенола и перемешивали при постоянной температуре (20±2 °С) на приборе WSTAZASARKA UNIWERSALNA typ WU-4 (Польша) с терморегуляцией в течение 24 ч. По полученным результатам производили расчёт величины адсорбции (уравнение 1) и строили графическую зависимость её величины от исходной концентрации вещества в растворе.

Дополнительно АУ в течение 2–6 ч обрабатывали кислыми регенератами ионообменных установок ($t = 20 \pm 1$ °С) при соотношении массы сорбента в граммах к объёму регенерата в см³ 1 : 5, 1 : 10, 1 : 15 с последующей отмывкой трёхкратным объёмом обессоленной воды. Содержание фенола в водных растворах после адсорбции определяли методом молекулярной абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре UV-2700 (Шимадзу) по собственному поглощению при длине волны 235 нм.

Количество адсорбированного органического вещества (ммоль/г) рассчитывали по формуле (1):

$$a = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где C_0 и C_p – исходная и равновесная концентрация (ммоль/дм³), соответственно; V – объём раствора (дм³), m – навеска угля (г).

Повышение адсорбционной ёмкости сорбентов определяли сравнением степени извлечения фенола из водных растворов обработанными и необработанными АУ (формула 2):

$$\varepsilon = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100. \quad (2)$$

Основные адсорбционные параметры оценивали с использованием теории объёмного заполнения микропор (ТОЗМ) Дубинина-Радужкевича (уравнение (3) в линейной форме) и С. Брунауэра, П. Эммета и Е. Теллера (БЭТ) (уравнение 4):

$$\ln(q) = \ln(q_0) - (RT/E)^2 (\ln(C_s/C_e))^2 = \ln((\rho \cdot W_0)/M) - (RT/E)^2 (\ln(C_s/C_e))^2, \quad (3)$$

где q_0 – предельная адсорбционная ёмкость (моль/г); E – характеристическая энергия адсорбции (Дж/моль); ρ – плотность адсорбата (г/см³); W_0 – предельный объём адсорбционного пространства (см³/г);

$$a = a_m \frac{K}{\left(1 - \frac{C_p}{C_s}\right) \cdot \left[1 + (K-1) \cdot \frac{C_p}{C_s}\right]} \cdot \frac{C_p}{C_s}, \quad (4)$$

где a_m – адсорбционная ёмкость насыщенного монослоя, зависящая от размера площади проекции молекулы растворённого вещества (моль/г); K – константа уравнения полимолекулярной адсорбции; C_p и C_s – концентрации равновесного и насыщенного растворов адсорбируемого вещества, соответственно (ммоль/дм³).

Для случая адсорбции из водных растворов величину теплоты адсорбции можно определить по формуле:

$$-Q = RT - \ln(K+1). \quad (5)$$

Объём пор (см³/г), занятых адсорбируемым веществом, определяли по формуле:

$$W_0 = a_0 \cdot V, \quad (6)$$

где V – молярный объём адсорбируемого вещества, найденный из соотношения: $V = M/\rho$, где M – молярная масса адсорбируемого вещества, а ρ – плотность этого вещества в жидком состоянии.

Коэффициент детерминации (R^2) определяли по формуле (7) [6]:

$$R^2 = 1 - \frac{D_1}{D_2}, \quad (9)$$

где D_1 – дисперсия разности экспериментальных и расчётных данных; D_2 – дисперсия экспериментальных данных.

Результаты и обсуждение

По результатам экспериментальных исследований адсорбции исследуемого загрязнителя из водных растворов сорбентами АБГ, АГ-3, БАУ получены изотермы адсорбции (рис. 1). Для промышленных и модифицированных сорбентов на основе уравнения, которое было предложено М.М. Дубининым и Л.В. Радужкевичем, и уравнения БЭТ [7–9] рассчитаны значения параметров адсорбции фенола из модельных растворов СВ ионообменных установок теплоэлектростанций (табл. 1).

Установлено, что присутствие солей Ca^{2+} в регенерате не оказывает влияния на эффективность обработки АУ и последующую адсорбцию загрязнителей. Осадок CaSO_4 при таком содержании компонентов в регенерате не выпадает, так как не достигается величина произведения растворимости ($\text{PP}(\text{CaSO}_4) = 2,25 \cdot 10^{-4}$).

На обработанных описанным способом сорбентах АБГ, АГ-3, БАУ проводилась ад-

сорбция фенола из водных растворов в статических условиях. Влияние соотношения (масса АУ : объём регенерата) на сорбционную ёмкость АУ по отношению к фенолу представлено в таблице 2. Установлено влияние длительности процесса на сорбционную ёмкость АУ по отношению к фенолу: обработка АУ кислым регенератом в течение 6 ч повышает сорбционную ёмкость на 31–33, 8 ч – на 48–50, 10 ч – на 50–52, 12 ч – на 52–54%.

Величины предельного адсорбционного объёма W свидетельствуют, что адсорбция фенола подчиняется объёмному механизму заполнения пор, значения характеристической энергии – сорбция фенола идёт в основном в микро- и мезопорах адсорбента. Изотерма адсорбции фенола АУ предполагает физическую природу адсорбции (табл. 1). Рассчитанная величина теплоты адсорбции свидетельствует о физической природе взаимодействия фенола с поверхностью активных углей АБГ, АГ-3, БАУ, так как теплота физической адсорбции составляет 10–40 кДж/моль [10, 11].

На основе экспериментальных исследований установлено повышение адсорбционной ёмкости АУ по фенолу после модифицирования кислыми стоками, что обусловлено появлением на поверхности сорбента новых кислородсодержащих функциональных групп (КФГ) фенольного типа

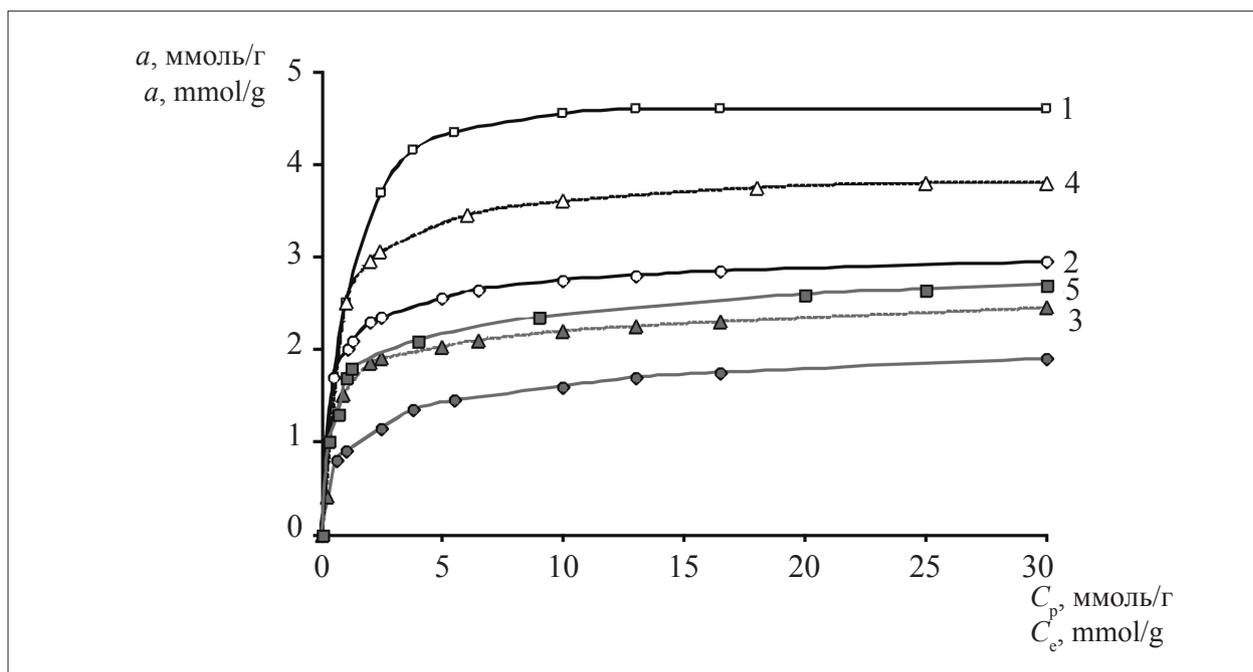


Рис. 1. Экспериментальные изотермы адсорбции фенола АУ марки БАУ (1, 4), АГ-3 (2, 5), АБГ (3, 6), где промышленный образец (2, 4, 6), модифицированный кислыми регенератами теплоэлектростанций (1, 3, 5)

Fig. 1. Isotherms of phenol adsorption AC BAU (1, 4), AG-3 (2, 5), ABG (3, 6), where an industrial sample (2, 4, 6) modified with acid regenerates of thermal power plant (1, 3, 5)

Таблица 1 / Table 1

Параметры адсорбции фенола из водных растворов АУ
Parameters of phenol adsorption from aqueous solutions of AC

Марка угля Brand of sorbent	Тип уравнения / Type of equation						
	БЭТ / BET			Дубинина-Радушкевича Dubinin-Radushkevich			
	a_{max} , ммоль/г mmol/g	$-Q$, кДж/моль kJ/mol	R^2	a_0 , ммоль/г mmol/g	W_0 , см ³ /г cm ³ /g	E_0 , кДж/ммоль kJ/mmol	R^2
АБГ / ABG	2,30	14,73	0,99	2,19	0,0935	13,45	0,98
АБГ (H ₂ SO ₄) ABG (H ₂ SO ₄)	2,39	13,99	0,98	2,65	0,114	12,95	0,98
АГ-3 / AG-3	2,50	13,10	0,98	2,70	0,250	15,20	0,97
АГ-3 (H ₂ SO ₄) AG-3 (H ₂ SO ₄)	2,71	14,32	0,97	2,95	0,295	14,65	0,98
БАУ / BAU	3,46	13,05	0,99	4,12	0,477	12,89	0,99
БАУ (H ₂ SO ₄) BAU (H ₂ SO ₄)	3,62	12,94	0,98	4,61	0,518	13,05	0,97

Таблица 2 / Table 2

Влияние соотношения (масса АУ : объём регенерата) на сорбционную ёмкость АУ
Effect of the ratio (mass of AC : volume of regenerate) on the sorption capacity of AC

№ No.	Соотношение m (г) : V (см ³) Proportion m (g) : V (cm ³)	Повышение сорбционной ёмкости АУ, % Increasing the sorption capacity of the AC, %		
		АБГ / ABG	АГ-3 / AG-3	БАУ / BAU
1	1 : 5	16	14	18
2	1 : 10	33	31	36
3	1 : 15	35	32	38

(-ОН), сильнокислотных (карбоксильные, -COOH) и слабокислотных (лактонные, -COO-), являющихся дополнительными адсорбционными центрами, в связи с чем увеличивается количество фенола, взаимодействующего по специфическому механизму адсорбции за счёт водородных связей между КФГ сорбентов и ОН-группой фенола. При этом степень очистки растворов повышается.

Для выяснения влияния концентраций модификатора на адсорбцию органических веществ была изучена адсорбция фенола из водных растворов на исходном и модифицированном кислотой образцах. Установлено, что с увеличением концентрации серной кислоты до значений более 2 моль/дм³ адсорбционная способность модифицированных образцов по отношению к фенолу снижается. Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод, что модифицирование кислотой углеродных сорбентов позволяет увеличить адсорбцию фенола в 1,35 раза.

В результате проведённых исследований были выбраны следующие условия утилизации кислых регенератов водообессоливающих установок: обработка промышленных АУ

кислым регенератом с последующей отмывкой трёхкратным объёмом обессоленной ионным обменом воды. Рекомендовано соотношение массы АУ в граммах к объёму регенерата в см³ 1 : 10, продолжительность модифицирования 8 ч, так как более длительная обработка приводит к незначительному увеличению сорбционной ёмкости: на 2–4% при 10–12 ч модифицирования.

Учитывая возможность повышения адсорбционной ёмкости, низкие себестоимость и расходы на транспортировку, незначительные затраты на модифицирование и возможность эффективной утилизации (полукокс не требует регенерации в связи с тем, что отработанный сорбент может быть использован для получения товарной продукции на ОАО «Кокс», г. Кемерово) можно сделать вывод, что в Кузбассе применение полукокса для извлечения фенола из СВ с исходной концентрацией до 1 г/дм³ целесообразно.

Заключение

Обработка АУ кислым регенератом водообессоливающих установок позволяет ути-

лизировать кислый регенерат ионообменных установок, снижая объём СВ.

Обработка сорбентов кислыми регенератами водообессоливающих установок приводит к образованию вторичных адсорбционных центров на поверхности АУ, способных взаимодействовать с функциональными группами органических веществ за счёт специфического механизма адсорбции с образованием водородной связи между OH^- -группами фенола и кислородсодержащими функциональными группами АУ, обеспечивая их дополнительную адсорбцию, повышая адсорбционную ёмкость сорбентов и эффективность очистки СВ от фенола.

Таким образом, обоснована возможность использовать кислые стоки от ионообменных установок, применяемых на электростанциях, для модифицирования АУ с последующим применением обработанных сорбентов для очистки СВ, содержащих фенол, одновременно решается две задачи: повышение эффективности очистки одних промышленных отходов (сточных вод, содержащих фенол) за счёт утилизации другого отхода (кислого регенерата ионообменных установок).

Работа выполнена в рамках государственного задания для выполнения научно-исследовательских работ по теме «Разработка подходов к фиторемедиации посттехногенных ландшафтов с использованием стимулирующих рост растений ризобактерий (PGPB) и «омиксных» технологий», дополнительное соглашение № 075-03-2021-189/4 от 30.09.2021 (внутренний номер 075-ГЗ/Х4140/679/4).

References

1. Fukushima T., Hara-Yamamura H., Urai M., Katsuga I., Kurisu F., Miyoshi T., Kimura K., Watanabe Y., Okabe S. Toxicity assessment of chlorinated wastewater effluents by using transcriptome-based bioassays and Fourier transform mass spectrometry (FT-MS) analysis // *Water Research*. 2014. V. 52. P. 73–82. doi: 10.1016/j.watres.2014.01.006
2. Itoh S., Gordon B., Callan P. Regulations and perspectives on disinfection by-products: importance of estimating overall toxicity // *Journal of Water Supply: Research and Technology Aqua*. 2011. V. 60. No. 5. P. 261–274. doi: 10.2166/aqua.2011.068
3. Stalter D., O'Malley E., Gunten U., Escher B.I. Fingerprinting the reactive toxicity pathways of 50 drinking water disinfection by-products // *Water Research*. 2016. V. 91. P. 19–30. doi: 10.1016/j.watres.2015.12.047
4. Gorelkina A., Krasnova T., Timoshchuk I., Gora N., Golubeva N. Study of the dynamics of the adsorption of trichloroethylene (TCE) on active carbons // *Ecology and Industry of Russia*. 2019. V. 23. No. 9. P. 30–35 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2019-9-30-35
5. Krasnova T.A., Timoschuk I.V., Gorelkina A.K., Dugarjav J. The choice of sorbent for adsorption extraction of chloroform from drinking water // *Food and Raw materials*. 2017. V. 5. No. 2. P. 189–196. doi: 10.21603/2308-4057-2017-2-189-196
6. Krasnova T.A., Gorelkina A.K., Gora N.V., Golubeva N.S., Timoshchuk I.V., Buyanova I.V. Study of the kinetics of trichloroethylene adsorption from aqueous solutions // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 2. P. 51–56 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-051-056
7. Skugoreva S.G., Kantor G.Ya., Domracheva L.I. Evaluation of the sorption efficiency of lead(II) ions using models of kinetics and sorption isotherm // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 3. P. 44–51 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-3-044-051
8. Shumilova M.A., Petrov V.G. Adsorption models for describing the equilibrium in the arsenite-ion-soil system // *Theoretical and Applied Ecology*. 2017. No. 4. P. 32–38 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-4-032-038
9. Shumilova M.A., Petrov V.G. Zinc ion adsorption by soils of the Republic of Udmurtia // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 1. P. 73–78 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-1-073-078
10. Koganovsky A.M., Klimenko N.A., Levchenko T.M., Roda I.G. Adsorption of organic substances from water. Leningrad: Chemistry, 1990. 256 p. (in Russian).
11. Koganovsky A.M., Klimenko N.A., Levchenko T.M., Marutovsky R.M., Roda I.G. Wastewater treatment and use in industrial water supply. Moskva: Chemistry, 1983. 288 p. (in Russian).