

Упрочнение углеродных сорбентов введением минеральных присадок

© 2022. Е. С. Ушакова, к. т. н., доцент,
Л. В. Соловьева, студент,
А. Г. Ушаков, к. т. н., доцент,

Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачёва,
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, д. 28,
e-mail: SLilya.httt@mail.ru

Рассмотрены существующие способы упрочнения углеродных сорбентов, среди которых наиболее подробно разобран метод введения минеральных присадок. Исследования проводили с использованием углеродных сорбентов, изготовленных на основе углеродсодержащих отходов – опилок и избыточного активного ила биологических очистных сооружений. Минеральные присадки вводили в состав сорбента на стадии составления смеси, после чего последнюю гранулировали, а полученные гранулы сушили и подвергали процессу пиролиза при 600–650 °С, затем сорбент охлаждали. Введение минеральных присадок оказало существенное влияние на свойства сорбентов: в 2 раза увеличилась зольность и плотность сорбентов в связи с увеличением содержания минеральных примесей, в 2,5 раза увеличилась прочность, уменьшилась сорбционная ёмкость, причём в большей степени уменьшилась влагоёмкость сорбента, что связано с уменьшением количества пор и удельной поверхности сорбента.

Ключевые слова: углеродный сорбент, отходы, упрочнение, нефть.

Strengthening of carbon sorbents by the introduction of mineral additives

© 2022. E. S. Ushakova ORCID: 0000-0002-4583-2690[†]
L. V. Solovyova ORCID: 0000-0003-2040-4072[†]
A. G. Ushakov ORCID: 0000-0002-0252-8031[†]

T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University,
28, Vesennyaya St., Kemerovo, Russia, 650000,
e-mail: SLilya.httt@mail.ru

The existing methods of strengthening carbon sorbents are considered, the method of introducing mineral additives is analyzed in detail. The research was carried out on carbon sorbents made on the basis of carbon-containing waste: sawdust and excess active sludge of biological treatment facilities. Mineral additives were added to the sorbent at the mixture preparation stage, after which the mixture was granulated. Preparing granules were dried and pyrolyzed at 600–650 °C. Hot sorbent were cooled to 200 °C by inert gas (CO₂) and air to room temperature. The introduction of mineral additives in an amount of 4% by weight of the mixture, had a significant influence on the properties of sorbents: a 2-fold increase in the ash content and the density of the sorbents, because of increasing content of mineral impurities (calcium oxide, silica, alumina, iron and magnesium oxides), which have the relative dense lattice structure. Compressive strength rose from 0.40 to 1.02 kg per granule due to the content of tricalcium silicate (for cement) and kaolinite (for clay) increasing. The moisture sorption decreased from 2.1 to 0.54 g/g for sorbent with cement and to 0.03 g/g for clay.

The introduction of cement and clay in the sorbent composition in an amount of 4% by weight of the mixture greatly increases their strength, which can solve the problem of their destruction during water treatment, the collection of oil-products and transportation, reduces the moisture sorption. It is necessary for collecting oil-products from water surface.

But at the same time, the oil capacity of the sorbent decreases to 2.1 g/g for sorbent with cement and to 1.55 g/g for clay. The further research will be aimed at studying ways to increase the sorption capacity of hardened sorbents (modification with organic functional groups; demineralization with acid treatment and so on).

Keywords: carbon sorbent, waste, strengthening, oil.

В результате активной промышленной деятельности наблюдается тенденция уменьшения и ухудшения водных ресурсов Земли, что наносит значительный ущерб как окружающей среде, так и человеку. Негативное влияние загрязнённых вод привело к необходимости разрабатывать экономически выгодные и эффективные методы для их очистки.

В настоящее время широкое распространение получили сорбенты, которые используются для очистки слабоконцентрированных сточных вод и вод, содержащих несколько веществ, а также для дальнейшей рекуперации этих веществ. В качестве сорбентов используются разные природные и искусственные пористые материалы, но наиболее дешёвым и экологически чистым материалом для разработки сорбентов являются органические природные вещества – торф, опилки, сельскохозяйственные отходы (отруби, солома, рисовая шелуха и др.) [1–7].

На кафедре химической технологии твёрдого топлива Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачёва разработаны сорбенты на основе углеродсодержащих отходов угольных, деревообрабатывающих предприятий и активного ила биологических очистных сооружений. 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 [8–10]. Для упрочнения углеродных гранул традиционно используют следующие методы: ведение дополнительных компонентов и высокотемпературные методы упрочнения.

Введение мелассы способствует упрочнению гранул за счёт образования сахара кальция; лигносульфоната – образованию плёнки за счёт высокодисперсных гидратных фаз; дифурфурилиденацетон способен образовывать сетчатые пространственные структуры, что значительно увеличивает прочность и выход углеродного продукта. Также для упрочнения используют минеральные присадки такие, как цемент и глина [11, 12].

Одними из главных характеристик цемента являются его прочность, морозостойкость, водостойкость и коррозионная стойкость.

Главными минералами, определяющими свойства глины, являются: каолит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), монтмориллонит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), иллит ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Каолинит имеет относительно плотное и неподвижное строе-

ние кристаллической решётки с наименьшим расстоянием из закономерно повторяющихся групп ионов. Поэтому он не способен присоединять и удерживать большое количество воды. Содержание каолинита в глине объясняет понижение влагоёмкости и увеличение плотности сорбентов. Монтмориллонит обладает значительной ёмкостью катионного обмена. Его главной особенностью является способность к адсорбции различных ионов, а также к ионному обмену.

Упрочнение гранул высокотемпературными методами осуществляется за счёт осаждения на каркасе сорбента углерода, образующегося при пиролизе жидких или газообразных углеводородов [13].

С учётом преимуществ и недостатков перечисленных методов наиболее перспективным является метод с введением минеральных присадок, так как перечисленные выше материалы-присадки являются легкодоступными и безопасными.

Цель работы – изучение процесса упрочнения углеродных сорбентов на основе отходов деревообрабатывающей промышленности и избыточного активного ила биологических очистных сооружений путём введения минеральных добавок.

Объекты и методы исследования

Процесс изготовления сорбентов включал несколько последовательных стадий. В качестве основного исходного сырья в работе рассматривались углеродсодержащие отходы деревообрабатывающих предприятий – опилки (табл.).

Для грануляции углеродсодержащих отходов деревообрабатывающих предприятий вводили связующий компонент – остаток анаэробного сбраживания избыточного активного ила биологических очистных сооружений, составляющее 80% всей массы смеси для гранулирования (табл. 1). В качестве модифицирующих добавок, которые теоретически должны увеличить прочность исследуемых гранул, добавляли минеральные присадки (цемент или глина) в количестве 2–4 масс.%. Готовую смесь после предварительного перемешивания загружали в гранулятор барабанного типа, где методом окатывания образовывались гранулы.

Сушку гранул проводили в инфракрасном сушильном шкафу. Температура внутри установки поддерживалась на уровне 40–60 °С.

Таблица 1 / Table 1

Характеристика сырья / Characteristics of raw materials

Определяемый параметр Determined parameter	Древесные опилки Sawdust	Кек Cake	Глина Clay	Цемент Cement
Влажность, % / Humidity, %	4,0–6,0	90,0–94,0	2–8	0,1–0,5
Зольность, % / Ash content, %	5–7	34–40	–	–
Плотность, кг/м ³ / Density, kg/m ³	105–117	1190–1210	900–1000	1100–1300
Размер частиц, мм / Particle size, mm	0,5–2,0	–	1–5	0,005–0,050
Выход летучих веществ, % Volatiles output, %	70–80	84–86	–	–
pH единиц / units	–	6,3–7,3	–	–

Примечание: «–» – параметр не определён.
Note: “–” – parameter is not defined.

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

Для проведения пиролиза гранулы загружали в металлическую реторту диаметром 3 см и длиной 79 см, которую помещали в трубчатую печь и постепенно нагревали до температуры 600 °С. В результате пиролиза гранул из реторты удалялась парогазовая смесь, состоящая из паров воды и смолы, а также таких газообразных веществ, как углеводороды непредельного ряда (группы этилена).

После окончания проведения пиролиза через реторту пропускали CO₂ для мягкого охлаждения сорбента в инертной среде до температуры 200 °С, дальнейшее охлаждение проводили на воздухе [10].

Массовую долю влаги определяли по ГОСТ 12597-67 «Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе», массовую долю золы в сорбенте – по ГОСТ Р 55661-2013 «Топливо твёрдое минеральное. Определение зольности».

Определение плотности сорбентов проводили расчётным методом, зная средний диаметр и массу гранул.

Выход летучих веществ определяли по ГОСТ 55660-2013 «Топливо твёрдое минеральное. Определение выхода летучих веществ».

Прочность на сжатие определяли следующим образом: над гранулой устанавливали пластину, на которую помещали калибровочные гири, постепенно увеличивая их массу до момента разрушения каркаса сорбента. Сумма масс всех гирь и представляла собой значение «прочности на сжатие». Для определения среднего значения показателя анализу подвергали не менее 25 образцов.

Влагоёмкость и нефтеёмкость определяли по величине массы поглощённой воды или

нефти. Для этого измеряли массу исходного сорбента и массу сорбента после 15 мин нахождения в воде или нефти. Полученные данные подставляли в формулу:

$$W_{\max} = \frac{m_c - m_{c_0}}{m_{c_0}},$$

где m_c – масса сорбента после 15 мин впитывания воды или нефти, г; m_{c_0} – масса исходного сорбента, г.

Для определения среднего значения показателя анализу подвергали не менее 15 образцов.

Результаты и обсуждение

Как показали эксперименты, в случае использования в качестве добавки цемента, смесь становилась сыпучеобразной, из-за чего процесс грануляции становился затруднительным. Причина указанного явления заключается в понижении влажности смеси из-за увеличения содержания сухого составляющего. Для того, чтобы происходило дальнейшее гранулообразование, необходимо было добавлять дополнительное количество связующего компонента и/или воды для повышения влажности смеси.

В остальном процесс окатывания с цементом и глиной был идентичен, а гранулы и сорбенты с присадками внешне не отличались от исходных сорбентов.

Влажность сорбентов с глиной (табл. 2) понизилась из-за содержания в глине каолинита, который не способен присоединять и удерживать большое количество воды.

При проведении опытов было выявлено, что зола, полученная из сорбентов с глиной, в отличие от золы из исходных сорбентов держала первоначальную форму, но при прикосновении разрушалась. Это можно объяснить способностью компонентов глины при тер-

Таблица 2 / Table 2

Усреднённые характеристики сорбентов / Average parameter of the sorbent

Определяемый параметр Determined parameter	Сорбент без минеральных присадок / Sorbent without additives	Сорбент с 4% цемента Sorbent with 4% cement	Сорбент с 4% глины Sorbent with 4% clay
Влажность, % / Humidity, %	2,0±0,2	1,9±0,3	1,1±0,2
Зольность, % / Ash content, %	22,4±0,2	46,5±1,2	57,4±1,0
Плотность, кг/м ³ / Density, kg/m ³	195±2	312±5	516±4
Выход летучих веществ, % Volatiles output, %	35,2±1,2	45,2±0,9	14,7±0,3
Прочность на сжатие, кг/гранула Compressive strength sorbents, kg/granule	0,4±0,10	1,0±0,3	1,0±0,3
Нефтеёмкость, г/г / Oil capacity, g/g	3,5±0,3	2,1±0,2	1,60±0,10
Влагоёмкость, г/г / Water capacity, g/g	2,1±0,3	0,54±0,10	0,030±0,002

мической обработке спекаться и формировать единый керамический слиток, устойчивый к проникновению влаги и деформациям. Также сорбенты с глиной после термообработки приобретали красноватый цвет, который имела используемая глина. Данный эффект наблюдался из-за наличия в составе глины Fe₂O₃.

Из полученных результатов (табл. 2) видно, что зольность сорбентов с минеральными присадками, в отличие от исходных сорбентов, повысилась, так как содержание минеральных примесей увеличилось из-за добавления цемента или глины, в составе которых имеются: оксид кальция, диоксид кремния, глинозём, оксид железа и оксид магния.

При добавлении минеральных присадок плотность сорбентов увеличивается (табл. 2) из-за повышения содержания минеральных соединений, которые имеют относительно плотное строение кристаллической решётки, что также уменьшает пористость исходных сорбентов.

Значительное снижение выхода летучих веществ у сорбентов с глиной (табл. 2) связано с тем, что при температуре 900–1000 °С происходит перестройка решётки минералов, которая заключается в разрыве слоя кремнекислородных тетраэдров и частичном повышении координационного числа ионов Al³⁺ и Mg²⁺, в результате образуются системы изолированных тетраэдров, составляющих основу муллитовой структуры. Таким образом, при термической обработке глины способны связывать летучие вещества.

При исследовании прочности исходные сорбенты после достижения максимальной нагрузки рассыпались до состояния пыли, сорбенты с глиной или цементом при этом разрушались до кусочков. Набор прочности у модифицированных сорбентов обусловлен

повышением их плотности, а также содержанием трёхкальциевого силиката в цементе и каолинита в глине (табл. 2).

При определении влагоёмкости исходных сорбентов наблюдалось отшелушивание частичек сорбента в виде пыли, которая плавала на поверхности воды, чего не происходило с сорбентами, в составе которых имелись минеральные присадки.

Влагоёмкость и нефтеёмкость сорбентов с минеральными присадками уменьшается из-за повышения их плотности, следствием чего является снижение количества пор (табл. 2).

Заключение

В ходе проведённого исследования установлено, что введение цемента и глины в состав сорбента в количестве 4% от массы смеси значительно увеличивает его прочность, что может решить проблему разрушения при очистке вод, сборе нефти и нефтепродуктов и транспортировке, уменьшает влагоёмкость нефтесорбента, что полезно при сборе нефти и нефтепродуктов с водной поверхности. Но при этом уменьшается и нефтеёмкость сорбента, для восстановления которой необходимо применять дополнительные меры: модифицирование сорбента функциональными группами, проведение деминерализации обработкой кислотами.

References

1. Stepanova E.V., Chaplina T.O. Modeling of oil spills on the water surface and a method for eliminating surface contamination with hydrocarbons using sheep wool // Theoretical and Applied Ecology. 2015. No. 2. P. 86–93 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2015-2-042-086-093

2. Weissman Ya.I., Glushankova I.S., Shirinkina E.S., Davletova S.F. Method for processing lignin-containing waste from the pulp and paper industry to obtain sorbents for wastewater treatment // *Theoretical and Applied Ecology*. 2018. No. 3. P. 93–99 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-093-099
3. Abit K.E., Carlsen L., Nurzhanova A.A., Nauryzbaev M.K. Activated carbons from miscanthus straw for cleaning water bodies in Kazakhstan // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2019. No. 21. P. 259–267. doi: 10.18324/ectj867
4. Wang B., Sun Y., Sun R. Fractional and structural characterization of lignin and its modification as biosorbents for efficient removal of chromium from wastewater: a review // *Journal of Leather Science and Engineering*. 2019. V. 1 (1). Article No. 5. doi: 10.1186/s42825-019-0003-y
5. Gallios G.P., Tolkou A.K., Katsoyiannis I.A., Stefusova K., Vaclavikova M., Deliyanni E.A. Adsorption of arsenate by nano scaled activated carbon modified by iron and manganese oxides // *Sustainability*. 2017. V. 9. No. 10. Article No. 1684. doi: 10.3390/su9101684
6. Abbas M., Kaddour S., Trari M. Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. No. 20. P. 745–751. doi: 10.1016/j.jiec.2013.06.030
7. Papurello D., Gandiglio M., Kafashan J., Lanzini A. Biogas purification: a comparison of adsorption performance in D4 siloxane removal between commercial activated carbons and waste wood-derived char using isotherm equations // *Processes*. 2019. V. 7. No. 10. Article No. 774. doi: 10.3390/pr7100774
8. Sveshnikova E.S. Obtaining oil sorbents from renewable agricultural raw materials // *Izvestiya Saratovskogo universiteta. New series. Chemistry series. Biology. Ecology*. 2018. No. 4. P. 390–392 (in Russian). doi: 10.18500/1816-9775-2018-18-4-390-392
9. Ushakova E.S., Ushakov A.G., Solovieva L.V. Influence of the hydrophobization process on the properties of magnetic carbon sorbents // *South Siberian scientific Bulletin*. 2020. No. 1. P. 39–44 (in Russian). doi: 10.25699/SSSB.2020.29.56924
10. Ushakova E.S., Kvashevaya E.A., Ushakov A.G. Innovative environment-saving technology using magnetic sorbents based on carbon-containing waste from coal // *E3S Web of Conferences. IIIrd International Innovative Mining Symposium*. 2018. V. 41. Article No. 02004. doi: 10.1051/e3sconf/20184102004
11. Ghaedia M., Montazerzohoria M., Saidib H., Rajabic M. Chemical modification of activated carbon and its application for solid phase extraction of copper(II) and iron(III) ions // *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*. 2014. No. 1. P. 50–61. doi: 10.22036/abcr.2014.5968
12. Ostrovsky V.S., Starichenko N.S. Change of properties of coal pitches by additives // *Chemistry*. 2018. No. 1. P. 22–31 (in Russian). doi: 10.3103/S1068364X18010052
13. Staroverov E.N. Method of modification of carbon fibers and carbon nanotubes // *Patent RU 2578283 C1. Application: 2015106734/05, 2015.02.26. Date of publication: 27.03.2017 (in Russian)*.