

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт химии и энергетики
(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»
(наименование)

18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии»

(код и наименование направления подготовки, специальности)

«Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов»
(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему: Исследование качественного состава илового осадка для получения сорбента для
сбора нефтепродуктов

Студент

Р.Р. Хамидуллов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

(ученая степень, ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2022

Аннотация

Тема выпускной квалификационной работы: «Исследование качественного состава илового осадка для получения сорбента для сбора нефтепродуктов».

Целью работы является исследование осадков сточных вод для возможности их использования как сорбента для сбора нефтепродуктов.

Выпускная квалификационная работа изложена на 49 листах, включает 18 таблиц, 5 рисунков, список литературы из 30 источников.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, четырёх разделов, заключения и списка используемых источников.

В первом разделе проведен анализ проблемы образования осадков сточных вод, методы их утилизации и возможного их использование в качестве сорбентов для сбора нефтепродуктов

Во втором разделе экспериментально апробировано на основе физической модели, получен сорбент и исследованы его свойства, как сорбента

В третьем разделе осуществлён выбор и подбор установки для пиролиза

В четвёртом разделе проведён расчёт теплового и материального баланса процесса пиролиза осадка сточных вод.

В заключении приведены основные выводы о проделанной работе.

Abstract

The title of the graduation work is Study of the qualitative composition of the sludge to obtain a sorbent for the collection of petroleum product.

The graduation work consists of an explanatory note on 49 pages, including 5 figures, 16 tables and the list of 31 references including foreign sources.

This study examines the properties of sewage sludge for their subsequent processing into oil sorbents.

The key issue of the senior thesis is the problem of sewage sludge accumulation being inefficiently used. The proposal of a technical solution for their processing into sorbents by decomposition in a pyrolysis furnace is also considered in the graduation work.

The aim of the work is to study sewage sludge for the possibility of their use as a sorbent for collecting oil products.

We start with the statement of the problem and then logically pass over to its possible solutions.

We first analyze the problem of formation of sewage sludge and methods of its disposal.

We then make the analysis of sewage sludge for compliance with the stated requirements for its use as a raw material for sorbents.

Next we carry out the selection of a pyrolysis unit.

Finally, we present the calculation of the thermal and material balance of the pyrolysis process.

The work is of interest for narrow circle of readers.

Содержание

Введение	5
1 Теоретическая часть.....	8
1.1 Характеристика осадков сточных вод.....	8
1.2 Сорбционные свойства осадка сточных вод.....	11
1.3 Методы регенерации сорбентов от нефтепродуктов.....	14
1.4 Патентный поиск в области получения сорбентов из осадка сточных вод.....	15
1.5 Пиролиз.....	19
2. Экспериментальная часть.....	21
2.1 Получение сорбента из осадков сточных вод.....	21
2.2 Расчёт материального баланса процесса пиролиза на основе данных эксперимента.....	23
2.3 Качественный состав отхода осадка сточных вод до и после пиролиза	24
2.3.1 Качественный химический анализ.....	27
2.4 Исследование сорбционных свойств.....	29
3 Предложение технологии получения сорбента на основе осадков сточных вод для сбора нефтепродуктов.....	33
4 Расчет теплового и материального балансов.....	35
4.1 Расчет материальный баланс для процесса активации.....	36
4.2 Расчет теплового баланса.....	38
Заключение.....	40
Список используемой литературы и используемых источников.....	41

Введение

Бакалаврская работа посвящена проблеме непрерывного увеличения накопления отходов осадка сточных вод, которые неэффективно используются в настоящее время, а также предложению технического решения по их переработке в сорбенты путём разложения в пиролизной печи.

Актуальность работы обусловлена следующими факторами: осадки сточных вод получаемые в процессе очистки сточных вод, постоянно увеличивающиеся в объёме, представляют отход четвертого класса опасности. Отход осадка сточных вод представляет собой коллоидный раствор, имеющий влажность 92-96%, образуется в количестве 900 тыс. м³, в одной только Московской области, по РФ количество составляет от 70 до 80 млн. м³. Места накопления осадков являются средой для размножения различных болезнетворных микроорганизмов, паразитических червей (гельминтов) и прочих переносчиков заболеваний, в своём составе он имеет довольно большие концентрации тяжелых металлов, которые препятствуют его использованию в качестве удобрения [2], [16], так как они находятся в водорастворимых формах и со временем будут загрязнять, как сельскохозяйственную продукцию, выращиваемую на полях так и грунтовые воды.

В настоящее время очень остро стоит проблема нехватки энергоресурсов и современное общество должно стремиться к рациональному природопользованию [1].

Активный ил (отход осадка сточных вод, который образуется после биологической очистки сточных вод на очистных сооружениях) [20] не имеет какой либо распространённой схемы переработки в полезные продукты и, как следствие, единственный способ его «утилизации» [3], применяемый в настоящее время - это его размещение на иловых картах для его высушивания естественным путём или же обезвоживание механическим способом в центрифугах, с последующим размещением на иловых картах, чтобы в

дальнейшем отправить осушенный активный ил на полигоны. Необходимо отметить не рациональность механической осушки, так как после размещения на иловых картах, которые не являются закрытыми емкостями, влажность снова может возрасти по причине выпадения атмосферных осадков.

Так же необходимо отметить, что в осенне-зимний период сушка активного ила полностью прекращается ввиду короткой длительности светового дня, а также низких температур и атмосферных осадков. В таблице 1 представлены методы по обезвреживанию и утилизации осадков сточных вод в разных странах.

Таблица 1 - Методы по обезвреживанию и утилизации осадков сточных вод в разных странах [5]

«Страна	Доля применяемых методов по утилизации в % для массы осадков			
	Складирование на полигонах	Сжигание	Компостирование	Рекупирационные и другие методы
1	2	3	4	5
Россия	96,7	2,0	1,3	-
Австрия	70,0	10,0	18,0	2,0
Великобритания	89,0	9,5	1,4	0,1
Бельгия	62,0	29,0	9,0	-
Дания	27,5	70,0	0,5	2,0
Италия	60,0	25,0	10,0	5,0
Канада	80,0	19,0	1,0	-
Польша	98,5	-	1,5	-
США	85,0	14,0	0,1	0,9
Франция	46,4	40,7	12,0	0,9
Швейцария	14,0	70,0	10,0	6,0
Швеция	45,0	45,0	9,8	0,2
Япония	27,0	70,0	0,3	2,7»

Сжигание является неэффективным методом переработки, так как в осадках сточных вод содержатся полезные компоненты, и для очистки выбросов, которые образуются в процессе сжигания, проектируется сложная

и дорогостоящая система их очистки для обеспечения качества атмосферного воздуха (так как соединения серы, азота, и прочих элементов переходят в свои оксиды и улетучиваются).

Целью работы является обоснование использования отхода осадка сточных вод в качестве сорбента для сбора нефтепродуктов для снижения негативного воздействия на окружающую среду.

Задачи работы:

- провести теоретический анализ свойств и видов сорбентов, которые используются для сбора нефтепродуктов;
- экспериментально получить сорбент из осадков сточных вод с использованием физической модели в лабораторных условиях;
- провести экспериментальные исследования по определению качественного химического состава образцов осадка сточных вод с очистных сооружений;
- исследовать сорбционные свойства полученного углеродистого остатка;
- предложить техническое решение получения сорбента на основе осадков сточных вод для сбора нефтепродуктов.

1 Теоретическая часть

1.1 Характеристика осадков сточных вод

«Осадки сточных вод — это сложная многокомпонентная система, включающая в себя различные органические и минеральные части, Каждая из них содержит в себе микроорганизмы, в том числе и патогенные, а также ионы тяжелых металлов» [15].

«В большинстве случаев осадки сточных вод представляют собой трудно обезвоживаемые водные суспензии минеральных и органических соединений различных свойств и происхождения, при очистке воды они образуют осадки» [15].

«По химическому составу осадки сточных вод делятся на:

- минеральные (песок, масла, частицы глины);
- органические (хозяйственно бытовые отходы, нефтепродукты, волокна);
- смеси минеральных и органических веществ.

Осадки также подразделяются на первичные и вторичные.

Первичные — это грубодисперсные примеси, а вторичные это те, которые изначально находились в коллоидном состоянии, но в результате очистки перешли в твердую фазу» [15].

Для последующего использования и или переработки осадков сточных вод необходимо выяснить их химический состав. Обобщенная химическая формула осадков сточных вод: $C_5OH_7O_2N$ [22].

Согласно данным общих химический состав осадков сточных вод включает в себя: C, H₂, S, N₂, O₂ (Таблица 2) [15]. В осадке сточных вод варьируется влажность от 40 до 90%, количество органического вещества от 45 до 74%, и удовлетворительным показателем по pH 7-7,2. Также важным показателем является содержание тяжелых металлов, которые также имеют

разный количественный состав [18]. Показатели состава осадка сточных вод для разных городов РФ представлены в таблице 3.

Таблица 2 – Усредненный состав осадков сточных вод [30]

«Элемент	Состав сырого осадка (% по массе сухого вещества)
Углерод (С)	35,4 — 87,4
Водород (Н)	4,5- 8,7
Сера (S)	0,2-2,7
Азот(N)	1,8-8
Кислород(O)	7,6-35,4»

Таблица 3 – Состав осадка сточных вод [7]

«Показатели	Москва (Курьян овская станция аэрации)	С- Петербург (Пушкинс кая станция аэрации)	С- Петербург (станция аэрации)	Сочи (после городских очистных сооружений)	Щекино, Тульская обл. (очистные сооружения АО Щекиноазот)	Ил исследуемый
1	2	3	4	5	6	7
Влажность в %	70,0	-	-	89,0	44,0	5,4
Органическое вещество, %	45,0	74,0	56,0	-	49,0	21,5
Zn мг/л	5000,0	960,0	1671,0	1669,0	52,0	386,9
Cu мг/л	1100,0	445,0	276,0	406,0	3,0	45,0
Ni мг/л	400,0	130,0	33,0	100,0	10,0	13,8

Продолжение таблицы 3

«Показатели	Москва (Курьяновская станция аэрации)	С- Петербург (Пушкин- ская станция аэрации)	С- Петербург (станция аэрации)	Сочи (после городских очистных сооружений)	Щекино, Тульская обл. (очистные сооружения АО Щекиноазот)	Ил исследуемый
1	2	3	4	5	6	7
Cr мг/л	4200,0	260,0	-	-	2,5	184,6
Mn мг/л	520,0	825,0	97,0	760,0	-	-
Cd мг/л	50,0	26,0	7,0	6,0	0,9	1,6
Pb мг/л	360,0	52,0	57,0	70,0	-	44,9
pH	7,0	-	-	-	7,2	7,8
Азот общий, %	1,5	4,3	2,0	3,4	3,0	7,65»

Показатели осадков сточных вод варьируются достаточно в широких диапазонах, поэтому при выборе технологии переработки или использования осадков сточных вод необходимо обязательно проводить качественный анализ их состава. Осадки сточных вод отличаются между собой ещё и по происхождению, они могут быть после отстойников биологической очистки, реагентной очистки, первичных отстойников. Количественная характеристика осадка представлена в таблице 4.

Таблица 4 – Осадки сточных вод количество тонн в год [6]

«Наименование отхода	Количество осадков, в тоннах
1	2
Осадок из отстойников после реагентной обработки	578,64
Обезвоженный осадок очистных сооружений гальванических производств	1010,31
Осадок очистных сооружений гальванических производств	2213,65

Продолжение таблицы 4

«Наименование отхода	Количество осадков, в тоннах
1	2
Осадок из отстойников электрокоагуляционной очистки	571,01
Осадок химического производства	5 767
Обезвоженный осадок очистных сооружений гальванических производств	1010,31
Осадок очистных сооружений гальванических производств	2213,65
Осадок из отстойников электрокоагуляционной очистки	571,01
Осадок химического производства	5 767»

С точки зрения исследованных данных некоторые категории осадков сточных вод могут применяться для вторичного использования при наличии достаточного количества органического вещества и низком содержании тяжелых металлов в качестве удобрений [10], сорбентов [19] или обсыпки дорог при отсутствии предельных концентраций тяжелых металлов.

1.2 Сорбционные свойства осадка сточных вод

Осадки сточных вод представляют в зависимости от производства высоко органические вещества с большим количеством тяжелых металлов, которые являются крайне токсичными и опасными веществами как для окружающей среды, так и для человека, так как со временем переходят в водорастворимые формы и проникают в почву, воду и живые организмы.

Сорбция — это способность поглощения твердым или жидким телом веществ из окружающей среды.

В зависимости от механизма сорбция делится на адсорбцию и абсорбцию. Адсорбция – это когда твердое тело поглощает вещества из окружающей среды на поверхности раздела фаз. Она зависит от природы

адсорбента, природы газа или растворенного вещества, давления газовой фазы, концентрации растворенного вещества, температуры.

Примеры адсорбентов для нефтепродуктов: песок, уголь активированный, вспененный никель, пенопропилен, торф, вата.

Адсорбционное равновесие зависит от двух процессов:

- межмолекулярным притяжением к поверхности адсорбента;
- тепловым движением, стремящимся к установлению идентичной концентрации в поверхностном слое и объеме фазы.

В зависимости от типа сорбента для нефтепродукта им свойственно разделяться по видам: минеральные, синтетические и биологические.

К минеральным сорбентам относятся вспененный никель, стекловолокно, графит, перлит, базальтовое волокно. Их отличительными чертами является высокая масса, как следствие, большие затраты на логистику и дорогостоящая утилизация.

Синтетические сорбенты представлены гранулированным или волокнистым пенополистиролом, полипропиленом, поролоном, синтепоном, а также порошком формальдегидной смолы и каучуковой крошкой. Они легки и объемны, необходимость ручного использования, также могут использоваться большое число раз после очистки.

Биологические сорбенты такие как сечка пшеницы и камыша, древесные опилки, торф, гидролизный лигнин и бурый уголь, вата мох и шерсть [24]. Они используются только если толщина нефтяной плёнки больше 0,1 мм. Так как они являются сорбентами природного происхождения на основе биоразлагаемых веществ они не причиняют вреда окружающей среде, однако обладают низкой скоростью поглощения нефтепродуктов, поэтому используются только в качестве дополнительного средств очистки при использовании других сорбентов.

К сорбентам предъявляются следующие требования:

- безвредность для окружающей среды, нефтеемкость (количество поглощенного нефтепродукта на единицу веса сорбента);

- плавучесть (в исходном и насыщенном состоянии для сбора нефтепродуктов с поверхности водоемов),

- гидрофобность (сорбент не должен впитывать воду), возможность регенерации и повторного использования, технологичность изготовления и применения (удобство нанесения на поверхность и удаление).

Нефтеёмкость — это показатель, отвечающий за количество поглощаемого сорбентом нефтепродукта на единицу его массы [4].

Гидрофобность — это свойство вещества, при котором оно не взаимодействует с водой, гидрофобные вещества обладают плохой водной смачиваемостью и на поверхности воды либо находятся на её поверхности в случае жидких веществ, либо оседают или плавают в её толще, не вступая ни в какие взаимодействия.

Материалы, предлагаемые к использованию, подразделяются по дисперсности, природе (органический минеральный); по типу обработки, температуре обработки.

Наиболее распространенные адсорбенты для нефтепродуктов являются активные угли. Самый широко распространённый вид сорбирующего материала, используемый для очистки сточных вод на нефтеперерабатывающих заводах, используется гранулированный активированный уголь с крупностью частицы более 0,1 мм, с содержанием углерода, колеблющимся в интервале от 85% до 90% и способный к самоотделению от воды.

Исходным сырьём для получения активированного угля являются углеродсодержащие материалы такие как: уголь, торф, древесина, скорлупа кокосов [26,27,28,29]. Для изготовления высокоактивных углей необходимо затратить большие энергетические, материальные и трудовые ресурсы, как следствие стоимость высокоактивных углей достаточно велика, что обуславливает необходимость их повторного использования и их регенерации. Целесообразным использованием активных углей является только такое использование, когда существует эффективный метод очистки активных углей

от поглощенных им компонентов. В таблице 5 можно ознакомиться со сравнительной характеристикой природных сорбентов на примере очистки керосина.

Таблица 5 - Сравнение сорбентов

Типы сорбентов/ основа	Сорбенты типа Унисорб	Сорбент на основе торфа-мха	Сорбент на основе древесного сырья	Сорбент на основе минеральных компонентов
1	2	3	4	5
Основа	Карбамид	Торф, мох	Продукты пиролиза древесины, опилки	Минералы, уголь, глина, зола
Сорбционная емкость (поглощающая способность) в кг нефти /на кг сорбента	30-67	4-12	3-5	2-5
Объемный вес (насыпная плотность) кг/м ³	18-25	130-180	200-220	70-150
Флотационная способность (плавучесть) в сутках	не менее 30	От 1 часа до 3 суток	2-8	не менее 30

1.3 Методы регенерации сорбентов от нефтепродуктов

«Химический метод регенерации сорбентов представляет из себя обработку сорбентов жидкими или газообразными растворами реагентов (NaOH или NaCO₃, метанолом, бензолом, толуолом, дихлорэтаном) в абсорбционных аппаратах при температуре, не превышающей 1000 °С. Процесс проходит при нагреве в некотором объеме воды» [23]. Эффективность регенерации составляет от 20 до 40%;

Низкотемпературный метод регенерации — это метод, при котором в течение 20-40 минут очищаемый сорбент обрабатывается водяным паром или

горячим газом при температурах от 100 до 4000 °С. Температура пара должна всегда быть на 50-100 °С выше температуры кипения адсорбата. Регенерирующий эффект составляет от 40 до 60%».

Термический метод представляет собой обработку отработанного сорбента от в течении интервала 5-30 мин при температуре от 650 до 1000 °С в парогазовой среде в барабанных, многоподовых печах. «Термическая регенерация является самой эффективной, так как позволяет полностью восстановить сорбционную емкость сорбента» [23].

«Ориентировочный расход природного газа на регенерацию 1 т активированного угля при нормальных условиях 1000 м в парогазовой среде в барабанных, многоподовых печах. Термическая регенерация позволяет полностью восстанавливать емкость активных углей. Регенерированный активированный уголь охлаждается с 450-800 °С до 120 °С без доступа кислорода в течение 10-20 мин, замачивается водой с температурой 60-70 °С» [23].

«Высокоэффективными являются искусственно гидрофобизированные сорбенты для очистки стоков от нефтепродуктов, адсорбция которых обусловлена преимущественно дисперсными силами» [23].

1.4 Патентный поиск в области получения сорбентов из осадка сточных вод

Патент 1980 года 785 233 А1 за авторством Богдановича Н. И. предлагает переработку активного ила известковым молоком, и солями железа для большего уровня коагуляции, а также хлорсодержащим агентом, хлорной известью или же комплексным реагентом железным купоросом, обработанным в газообразном хлоре, с последующим обезвоживанием и сушкой. После активный ил подвергают пиролизу при температуре 900 °С, полученный адсорбент превосходит сорбенты, получаемые без хлорной

обработки, а также выход сорбента повышается до 100% по массе в отличие от обычного пиролиза [17].

Панов В.П. в своей работе предлагает обрабатывать активный ил после сгущения малорастворимыми солями кальция в соотношении 5-15 частей солей на 100 частей ила перемешивать в течении 3-6 часов, при температурах от 6-30 °С, затем разделяют на твердую и водную собравшую в себя тяжелые металлы фазы, смешивать и перемешивать с реагентами возможно и до сгущения, Тяжелые металлы из водной фазы извлекаются осадительным методом, ионным обменом или адсорбцией. Полученный ил можно использовать для последующей переработки [12].

Дорофеев в своей работе предлагает смешивать осадки сточных вод с пористым термостойким материалом требуемой крупности(с дробленным адсорбированным керамзитом с фракционным составом 2 мм), в зависимости от содержания органических веществ в данном случае нефтешламов, предлагается следующая пропорция 2 к 1 осадков к керамзиту, полученную смесь прокаливают при 500-600 °С в течении 1 часа, при содержании органических веществ в 70% от массы исходного осадка получается количество углерода количественно равное 10% от исходного количества органики, при последующей активации(продувке водяным паром, при температуре 100 °С) происходит обжигание от 30 до 70% углерода, в патенте значение было принято равным 50%, то есть масса угля от исходного количества осадков составляет 5%. В пересчете на массу одного м³ осадков получается 120 кг сорбента (углеродного вещества) при учете соотношения самого осадка к наполнителю, соответствует объёму насыпной плотности 500г/дм³ 0,240 м³ вместе с наполнителем 1,24м³ [11].

Активацию угля можно проводить также хлоридом цинка при температурах от 800 °С [30].

Результаты анализа патентного поиска представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Патентный поиск в области получения сорбентов из осадка сточных вод [11] -[15]

«Патент	Описание	Итоговый продукт	Достоинства	Недостатки
1	2	3	4	5
RU 2 174 948 C1 Способ термической переработки углеродосодержащего сырья с получением углеродных сорбентов и установка для его осуществления	Изобретение относится к способам и установкам для термической переработки твердого углеродосодержащего сырья с получением углеродных сорбентов и может быть использовано в химической и других отраслях промышленности.	Активный уголь	Обеспечение равномерного изотермического нагрева и пиролиза всех частиц, исходного сырья, позволяет использовать крупнозернистое сырьё 6-8 мм.	Требуется серьёзная переработка конструкции установки, для внедрения в неё необходимых аппаратов смешения, переоборудование горелок.
RU (11) 2 435 640 (13) C2 Адсорбенты-катализаторы, полученные из бытовых и промышленных шламов, компоста и табачных отходов, и способ их получения	Группа изобретений относится к области получения и использования адсорбентов. Предложены адсорбенты, полученные из компоста, например, на основе табачных отходов и промышленных или бытовых шламов.	Активный уголь	Уменьшение массы осадков, их повторное использование	Требуется время на компостирование, а значит и необходимы ёмкости для хранения и компостирования осадков необходимое время
RU (11) 2 133 148 (13) C1 Способ получения сорбента	Изобретение относится к изготовлению сорбентов для очистки воды от нефти и нефтепродуктов. Смешивают 60 - 70 мас. % нефтехимических шламов и 30 - 40 мас.% осадков биологической очистки сточных вод, взятых в виде обводненных материалов, смесь подают в печь, нагретую до 320 - 400°C, слоем толщиной 2 - 8 см, выдерживают	Активный уголь	Переработка нефтяных шламов и осадков сточных вод в сорбирующие материалы.	Высокая стоимость»

Продолжение таблицы 6

«Патент	Описание	Итоговый продукт	Достоинства	Недостатки
1	2	3	4	5
«	при этой температуре 150 - 240 мин. Прокаленный продукт охлаждают и измельчают с выделением фракции 0,1 - 1 мм			
RU (11) 2 036 140 (13) C1 Способ получения активного угля	Осадок после биологической очистки сточных вод смешивают с углеродсодержащей добавкой - навозом, торфяным полукоксом, древесными опилками, взятыми в количестве 15-50% по отношению к массе осадка в пересчете на сухие компоненты смеси. Смесь сушат, карбонизируют в бескислородной среде при 300-350°C и активируют при 550-600°C.	Активный уголь	Переработка хозяйственных, органических, отходов животноводства. В адсорбент	Низкая температура процесса, как следствие увеличение его временной продолжительности. Также необходимо осуществлять активацию током водяного пара, как следствие придется значительно усовершенствовать производство.
Патент № 1 742 227 A1 СССР, МПК C02F11/00 Способ переработки углеродсодержащих осадков сточных вод в сорбент	Изобретение относится к обработке производственных, поверхностных и бытовых сточных, и может быть использовано при утилизации осадков сточных вод. Целью изобретения является повышение механической прочности сорбента и эффективности его использования в фильтровальных сооружениях.	Углеродно-керамзитный сорбент	Получение более эффективного сорбента	Требования к фракционному составу»

Таким образом, можно сделать вывод, что для получения адсорбентов на основе отхода осадка сточных вод их необходимо подвергнуть термической обработке в пиролизной печи.

1.5 Пиролиз

Пиролиз – это процесс термического бескислородного разложения органического вещества, в ходе процесса получают три фракции: жидкую (пиролизное масло, смолу), твердую (уголь или полукокс), газообразную (пиролизный газ). Пиролизной переработке поддается почти любое вещество, имеющее органическую природу: древесина, опилки, уголь, осадки сточных вод [21].

Пиролиз является перспективным направлением по утилизации органических отходов так как газ получаемый при температурах 550-600 °С обладает высокой теплотой сгорания, однако нуждается в доочистке. Жидкий продукт, получаемый в ходе пиролиза, может быть использован как высокоэнергетическое топливо. А твердый осадок, получаемый при пиролизе, может выступать в качестве сорбирующих материалов [21].

Так же в ходе пиролиза снижается подвижность тяжелых металлов, так по марганцу снижение растворимости составляет до 2,7 раза в кислых средах, для меди это значение в 17 раз меньше, чем в исходных осадках сточных вод, растворимость цинка в свою очередь снижается в 85 раз.

Пиролиз для получения сорбента является единственным доступным методом для переработки осадков сточных вод в сорбенты для нефтепродуктов [9].

Выводы по разделу 1.

Анализ качественного состава отхода осадка сточных вод подтвердили возможность их использования в качестве высокоэффективных сорбентов (наличие достаточного количества органического вещества).

На основе анализа литературы определены основные сорбционные свойства активного угля, получаемого из осадков сточных вод, такие как: осветлительная способность, нефтеемкость, емкость макро и мезопор.

Проведен сравнительный анализ с другими сорбентами для сбора нефтепродуктов. Подтверждена теоретическая возможность использования отхода осадка сточных вод для получения сорбента для сбора нефтепродуктов.

Проведен анализ возможности регенерации использованных сорбентов из осадков сточных вод, возможность их использования повторно после продувки водяным паром или необходимо подвергать их повторному пиролизу в печи для освобождения макро и мезопор. Данное использование осадков сточных вод крайне перспективно для нефтеперерабатывающей промышленности, так как в ней непрерывно образуется большое количество нефтешлама, который является веществом с высоким содержанием органических веществ, а значит является хорошим сырьем для получения сорбентов в смешении с осадками сточных вод.

В результате патентного поиска и сравнительного анализа патентов по получению сорбентов из осадков сточных вод обоснован метод получения сорбента – пиролиз.

Так же обоснована необходимость перед осушкой проведения обработки осадка сточных вод солями кальция, что приводит к снижению содержания тяжелых металлов, а также связыванию серосодержащих веществ с устойчивые к температурам комплексы, что позволит снизить нагрузку на окружающую среду. Осадки необходимо высушить. При необходимости внести дополнительные источники органического вещества (кокосовая скорлупа, опилки). И подвергнуть пиролизу для карбонизации органических веществ, а прошедшие подготовку угли продуть водяным паром, для увеличения внутренней площади и очистки, макро- и микропор, которые являются важным фактором, влияющим на сорбционную способность.

2. Экспериментальная часть

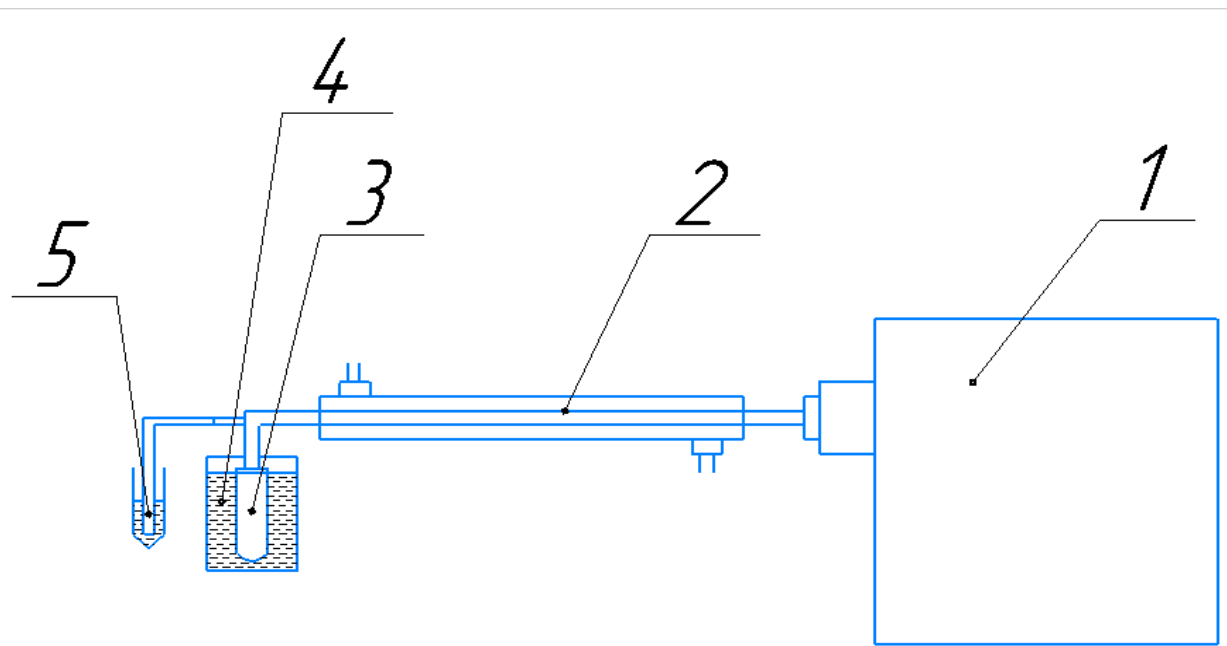
2.1 Получение сорбента из осадков сточных вод

На базе лаборатории Тольяттинского государственного университета была собрана физическая модель пиролизной установки, состоящая из: пиролизной печи микроволнового типа на 1500 Вт, внутри которой располагается колба в которой находится исследуемый образец, подсоединенный к холодильнику с подсоединенной рубашкой по которой циркулирует холодная вода для конденсации жидких продуктов, емкость для сбора жидких продуктов, обратный холодильник для ёмкости с жидким продуктом, пробоотборник для газообразных продуктов.

Исследуемые осадки были подвергнуты пиролизу в двух температурных диапазонах 500 °С и 600 °С в течении четырёх часов. Наблюдали выделение газа примерно через 5 минут после запуска установки (рисунок 1, 2), через 10 минут от осадка начала отделяться жидкая фракция. Прошедшие через термическую обработку осадки сменили цвет с желтого, на черный, что является признаком карбонизации осадка, также фракционный состав осадка уменьшается.



Рисунок 1 – Физическая модель пиролизной установки



1 - пиролизная печь; 2 – холодильник; 3 - емкость для жидкого продукта; 4- холодильник; газоотборник для пиролизных газов

Рисунок 2 - Схема физической модели пиролизной установки

Получившиеся осадки (рисунок 3) были исследованы на сорбционную емкость гравиметрическим методом, где сравнивались сорбирующие способности осадков до и после пиролиза. Осадки были предварительно взвешены и помещены в помеченные колбы навески массой в 5 г, взвешенные на весах с точностью до 0,1 г.

В колбах находился керосин используемым в качестве нефтепродукта, затем по истечению 15 минут осадки были профилированы в конические колбы через бумажные фильтры синяя лента, предварительно помеченные, высушенные до постоянной массы и взвешенные после смачивания их в керосине. Через стеклянные воронки с фильтрами керосин был профильтрован, а осадок с фильтром были ещё раз взвешены для установления прироста массы осадков после их нахождения в керосине.



Рисунок 3 - Осадок сточных вод после пиролиза

2.2 Расчёт материального баланса процесса пиролиза на основе данных эксперимента

Произведён расчёт материального баланса процесса пиролиза при температуре 500 °С по формуле 1, основываясь на проведенных экспериментах, результаты сведены в таблицу 7.

$$m_{исх} = m_{сух} + m_{жид} + m_{газ}, \quad (1)$$

где $m_{исх}$ – масса исходного осадка в граммах;

$m_{сух}$ – масса сухого остатка после пиролиза в граммах;

$m_{жид}$ - масса жидкого остатка после пиролиза в граммах;

$m_{газ}$ – масса пиролизного газа в граммах.

Таблица 7 - Материальный баланс пиролиза

№ опыта	Температура °С	Сухой осадок в % массовых	Жидкий продукт в % массовых	Пиролизный газ в % массовых
1	2	4	5	6
Опыт 1	600	63,52	7,44	29,04
Опыт 2	600	71,8	13,39	14,81
Опыт 3	600	46,78	1,2	52,02
Опыт 4	500	67,79	20,87	11,34
Опыт 5	500	79,67	17,62	2,71

Исходя из полученных данных получаем, что примерно 66% от массы исходного осадка остается в твердой фазе, то есть выход составил около 660 г твердого адсорбента на килограмм.

Произведем расчет процесса пиролиза на объем осадков сточных вод равного 50 м³/сут.

Так как осадок по массе на 90-95% состоит из воды его необходимо предварительно высушить, перед внесением в реактор пиролизной печи до влажности около 3-5%. Из-за чего объем осадка сократится в 10-19 раз до 5 м³/сут.

2.3 Качественный состав отхода осадка сточных вод до и после пиролиза

Проведен количественный анализ осадков сточных вод, на содержание органических веществ, тяжелых металлов, рН и влажности тяжёлые металлы определялись методом атомно-абсорбционной спектроскопии по Кьельдалю готовились растворы для определения. Количественное определение азота в органических веществах определяли по методу Кьельдаля. Водородный показатель (рН) определяли по вытяжке из осадков сточных вод. В таблице 8 указаны методики и исследуемые показатели. В таблице 9 представлены

экспериментальные данные полученные при проведение качественного анализа илового осадка.

Таблица 8 – Методики и исследуемые показатели

Показатели	Методика
рН	ГОСТ 27979-88 Удобрения органические. Методы определения рН.
Влажность	ГОСТ 26713-85 Удобрения органические. Метод определения влаги и сухого остатка.
Органическое вещество	ГОСТ 27980-88 Удобрения органические. Методы определения органического вещества.
Свинец Кадмий Цинк Медь Никель Хром	ГОСТ Р 53218-2008 Удобрения органические. Атомно-абсорбционный метод определения содержания тяжелых металлов.

Таблица 9 – Результаты анализа образцов илового осадка с промышленного предприятия

Номер иловой карты	рН	Влажность в %	Агрохимические показатели (сухое/влажное вещество), масс %				Примеси токсичных элементов, мг/кг сухого вещества					
			Органическое вещество	Общий фосфор в пересчете на P ₂ O ₅	Общий азот	Общий калий в пересчете на K ₂ O	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr
1	7,7	5,4	<u>18,5</u>	<u>1,03</u>	<u>4,96</u>	<u>0,32</u>	<u>44,9</u>	<u>1,6</u>	<u>386,9</u>	<u>45,0</u>	<u>13,8</u>	<u>184,6</u>
			17,14	0,97	4,70	0,30	40,4	1,5	384,2	40,6	12,4	166,1
2	7,8	67,4	<u>21,5</u>	<u>0,46</u>	<u>4,93</u>	<u>0,18</u>	<u>63,2</u>	<u>3,7</u>	<u>284,2</u>	<u>47,1</u>	<u>85,1</u>	<u>445,2</u>
			12,9	0,27	1,61	0,05	18,9	1,1	85,3	14,3	25,5	133,6
3	8,8	20	<u>9,55</u>	<u>1,09</u>	<u>6,48</u>							
			7,64	0,87	5,18							
4	8,4	13,3	<u>9,44</u>	<u>0,66</u>	<u>7,65</u>							
			8,21	0,57	6,66							

Исходя из данных изложенных в таблице, можно сделать вывод о превышении содержания тяжелых металлов, а конкретно по свинцу, меди, хрому, никелю, кадмию, цинку, что делает невозможным использование осадков сточных вод в качестве сорбента без дополнительной обработки. Поэтому необходимо провести пиролиз, который не только позволит получить адсорбент, но и значительно снизить растворимость тяжелых металлов.

2.3.1 Качественный химический анализ

Водородный показатель pH определяли в соответствии с ГОСТ 26483-85 при приготовлении солевой вытяжки и определение ее pH.

Образцы осадков сточных вод были высушены до воздушно-сухого состояния, измельчены и пропущены через сито с размером ячеек 1-2 мм навеску пробы брали 30 г.

Приготовлен экстрагирующий раствор KCl с концентрацией 1 моль/л 1N (pH 5,6-6).

Раствор готовится из 75 г хлорида калия, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г на 1 литр раствора, и измеряют pH при необходимости pH до необходимого значения при помощи растворов KOH или HCl.

Раствор смешивали с навеской пробы массой в 30 г, затем перемешивали в течении трёх минут и извлекали вытяжку в полученной вытяжке измеряли pH.

Атомно-абсорбционный метод определения содержания тяжёлых металлов по ГОСТ Р 53218-2008 осуществлялся путём приготовления пробы к анализу, высушивания её, тигля до постоянной массы.

Затем пробу в тигле поместили в муфельную печь выставив температуру на 500-525 °C и подвергли полной минерализации в течении 2-3 часов. полученная проба была помещена в эксикатор до полного остывания.

К охлажденную золу из предыдущего этапа эксперимента доведенную до постоянной массы смочили несколькими каплями дистиллированной воды, добавляют 5 мл разбавленной 1:1 HCl, и поставили на электрическую плитку упариваться до влажных солей, не допуская разбрызгивания пробы и

образования осадка. Далее в тигель прилили 10 мл разбавленной 1:1 HNO_3 закрывают часовым стеклом и нагревали до кипения, не допуская разбрызгивания осадка.

Из охлажденного тигля извлекли жидкую фракцию профильтровав пробу через фильтр белая лента в мерную колбу на 50 мл, фильтр предварительно смочили разбавленной в девять раз HNO_3 , тигель несколько раз ополоснули горячей водой и смыли всё в воронку с фильтром. полученный фильтрат довели до метки в колбе на 50 мл, были приготовлены градуировочные растворы в соответствии с методикой, дальнейший анализ проводился на атомно-абсорбционном спектрометре. В прибор были загружены градуировочные растворы, приготовленные на предыдущем этапе, затем была проведена калибровка прибора по градуировочным растворам, в ходе которой выставлялись необходимые значения с результатами проведенного анализа (Таблице 10). В таблице 11 представлены результаты исследований растворимости тяжелых металлов, после пиролиза.

Таблица 10 – Количественный состав тяжёлых металлов после процесса пиролиза

Наименование металла	Cr	Cu	Pb	Zn
Масса тяжёлого металла в мг на кг	179,3	92,1925	59,62	392,85

Таблица 11 - Растворимость тяжелых металлов в кислотной и водной среде

Тип осадка	Металл	Концентрация, мг/л	
		В кислотной вытяжке	В водной вытяжке
Осадок сточных вод до пиролиза	Cu	0,5200	0,2550
	Mn	0,0018	0,1450
	Cd	-	0,0001
	Co	-	0,0275
	Ni	-	0,4450
	Pb	-	0,0130
	Zn	0,9400	0,2700
Осадок сточных вод после пиролиза	Cu	0,0300	0,0080
	Mn	0,0048	0,00165
	Cd	-	0
	Co	-	0,0008
	Ni	-	0,0042
	Pb	-	0,0023
	Zn	0,0110	0,00735

2.4 Исследование сорбционных свойств

Проведены исследования по сорбционным свойствам осадков сточных вод до и после пиролиза. Осадки, полученные после пиролиза и до него, были погружены в керосин и оставлены на 30 мин, навески массой 5 г с точностью до 0,1 г брались и хорошо перемешивались всё это время затем керосин объемом 10 мл с сорбентом были профильтрованы через высушенные фильтры в сушильном шкафу, которые были предварительно взвешены. Фильтры с сорбентом были взвешены. Сорбционная емкость определялась по формуле (2):

$$E = \frac{Fx - (N + F)}{N}, \quad (2)$$

где E – сорбционная емкость, где масса поглощенного вещества на 1 грамм сорбента;

F – масса сухого фильтра, г;

N – масса навески сорбента, г;

F_x – масса фильтра с сорбентом, г.

$$E(\text{допиролиза}) = \frac{9,21 - (1,31 + 5,05)}{5,05} = 0,56 \frac{\text{г}}{\text{г}}$$

$$E(\text{послепиролиза}) = \frac{10,28 - (1,31 + 5,04)}{5,04} = 0,78 \frac{\text{г}}{\text{г}}$$

Определение общей обменной емкости методом нейтрализации поверхностных обменных групп кислотами и щелочами. В соответствии с методом общая обменная ёмкость сорбента (измеряемая в мг-экв/г на 1 г сорбента), определяется в статических условиях применяя метод приведения в равновесие 100 см³ 0,1 нормальных водных растворов NaOH и HCL с 1 г сорбента с дальнейшим обратным титрованием не прореагировавших кислот и щелочей, для увеличения скорости перехода растворов к состоянию равновесия, требуется периодически перемешивать пробу при достаточном времени взаимодействия с растворами. Время устанавливается по воспроизводимости результатов титрования последовательно отбираемых проб или проведением нескольких параллельных опытов.

Вычисление статической обменной емкости осуществляют по формулам анионнообменной емкости (3):

$$C_{\text{анионная}} = \frac{(N_{\text{HCL}} \cdot V_{\text{HCL}} - N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}})}{V_{\text{HCL}} \cdot 1000}, \quad (3)$$

Катионнообменной емкости (4):

$$C_{\text{катионная}} = \frac{(NaOH \cdot V_{NaOH} - N_{HCL} \cdot V_{HCL})}{V_{NaOH} \cdot 1000}, \quad (4)$$

где N_{HCL} и N_{NaOH} - нормальности мг-экв/л,

V_{NaOH} и V_{HCL} - объемы реактивов, пошедших на определение обменной емкости и титрование в мл.

Результаты сравнения экспериментальных данных полученного сорбента и активированного угля представлены в таблице 12.

Таблица 12- Общая обменная емкость

Исследуемый образец	Статическая катионно-обменная емкость мг-экв/г.	Статическая анионно-обменная емкость мг-экв/г.
Активированный уголь	15	1
Осадок сточных вод после пиролиза	8	1

Сорбционная способность сорбента может быть оценена по суммарному объему микро и мезопор, который приблизительно равен бензолемкости сорбента в см³/г.

Для проведения опыта навеску угля 1г взвешивают с точность до 0,01 г, помещают в предварительно взвешенный бюкс, помещают в сушильный шкаф при температуре 120 °С до постоянной массы, дают остыть в эксикаторе до комнатной температуры, затем помещают в эксикатор с бензолом и выдерживают его там до получения постоянной температуры. Бензолемкость определяют по формуле (5):

$$V = \frac{(g_2 - g_1)}{((g_1 - g_0) \cdot \rho_{C_6H_6})}, \quad (5)$$

где g_0 - масса пустого бюкса, г;

g_1 - масса бюкса с навеской, г;

g_2 - масса бюкса с пробой после поглощения бензола, г;

C_6H_6 - 0,879 - плотность бензола при 20 0 С, г/см³.

Результаты опытов представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты определения микро и мезопор по адсорбции бензола

Образец	g0, масса пустого бюкса г	g1, масса бюкса с навеской г	g2, масса бюкса с пробой после поглощения бензола г	Емкость по парам бензола (объем микро и мезопор)
Активный уголь	33,501	34,506	34,6926	0,2185
Осадок после пиролиза	30,863	31,865	32,0112	0,1659

Выводы по разделу

По катионно-анионно обменной емкости, исследуемый осадок приближен к товарному активированному углю лишь наполовину, однако по количеству макро и мезопор обладает довольно хорошими показателями, но ниже, чем у товарного угля, однако это не значит, что его нельзя использовать в качестве сорбента. Данные полученные в ходе эксперимента позволяют подтвердить возможность использования переработанных осадков в качестве адсорбента.

3 Предложение технологии получения сорбента на основе осадков сточных вод для сбора нефтепродуктов

Высушенный, измельченный осадок сточных вод до фракционного состава в 1 мм и менее загружается в пиролизную печь, и подвергается термическому разложению при температуре в 600 °С без доступа кислорода на протяжении 4 часов, затем осадку дают остыть и активируют его путем продувки его горячим водяным паром при температуре от 100 до 900 °С. Полученный адсорбент может применяться на производстве. Общая схема процесса получения адсорбента представлена на рисунке 4.

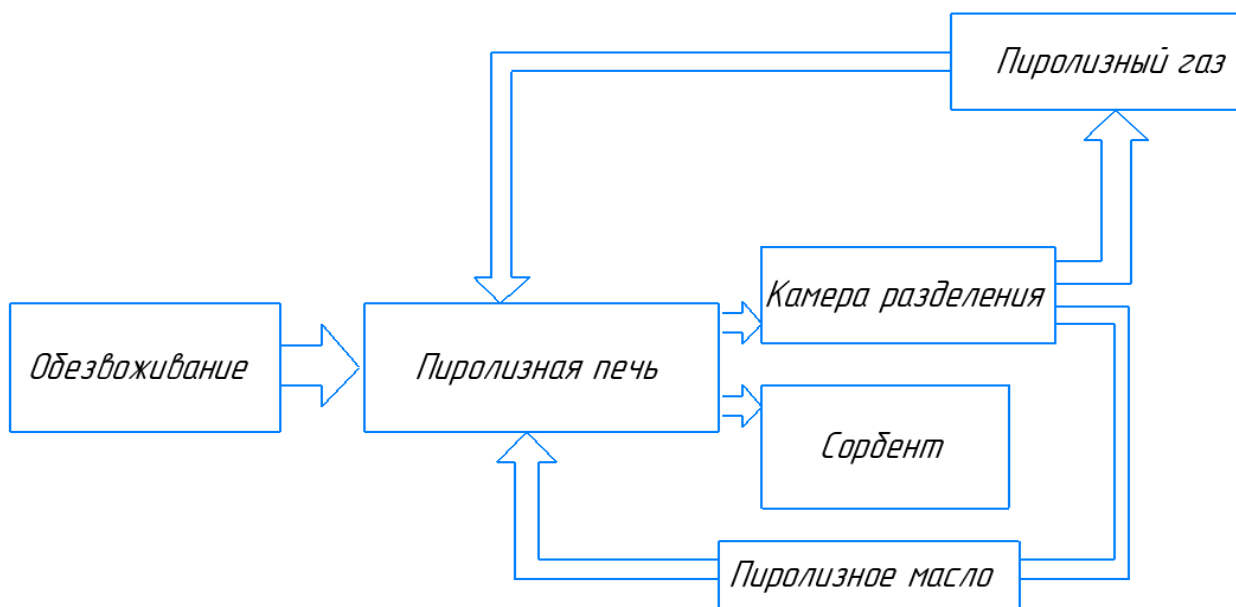


Рисунок 4 - Общая схема процесса получения адсорбента

Необходимо выбрать печь, соответствующую температурным параметрам - способную нагреть исходное сырье до 500 °С. Объем поскольку принимаемое среднее количество осадков сточных вод 5 м³.

Были рассмотрены вариации мобильных печей модели «Реактор» (рисунок 5), они сведены в таблицу 14.

Таблица 14 - Сравнительная характеристика пиролизных установок

Модель	V пиролизной камеры м ³	Площадь для размещения	Максимальная температура, °C	Мощность т/год (при работе 16 ч в сутки)
«Реактор 5»	5	5x4	600	11212
«Реактор 10»	10	6x4	600	22425
«Реактор 20(10+10)»	20	7,5x4	600	44851
«Реактор 20»	20	10x5	600	44851



Рисунок 5 - Пиролизная печь «Реактор»

Вывод по разделу

Так как объём сырья для пиролиза составляет 5 м³, расчет производился на этот объем, а по температурным параметрам все печи идентичны, то наиболее рациональным выбором будет установка «Реактор 5».

4 Расчет теплового и материального балансов

Исходные данные для расчета материального и теплового балансов представлены в таблице 15.

Таблица 15 - Исходные данные для производства адсорбента [8]

Вид данных	Данные и их расчёт
Режим работы	Периодический
Производительность адсорбента, кг/цикл	2534,4 кг/цикл
Сырьевая потребность для 1 цикла переработки	1) При активации адсорбента обгар составляет около 50%; Требуемое количество осадков, прошедших пиролиз: $2534,4 \div 50 \cdot 100 = 5068,8 \text{ кг}$; 2) Выход адсорбента от сухого осадка сточных вод 66%; 3) Количество высушенных осадков сточных вод: $5068,8 \div 66 \cdot 100 = 7680 \text{ кг}$; Количество исходных осадков сточных вод: $7680 \div 5 \cdot 100 = 153600 \text{ кг}$; 4) Исходная влажность осадков сточных вод на выходе с очистных сооружений 90%; 5) Количество осадков, поступающих на осушку: $G_c = 153600 \text{ кг}$; 6) Количество воды в исходных осадках сточных вод: $G_{\text{вода}} = 153600 \cdot 0,90 = 138240 \text{ кг}$; 7) Влажность сырья после сушки: $W_k = 5\%$; 8) Влага, удалённая сушкой: $G_{\text{вс.}} = \frac{153600 \cdot (90-5)}{(100-5)} = 137431,57 \text{ кг}$; 9) Остаточная вода в высушенном осадке сточных вод: $G_{\text{вост.}} = 138240 - 137431,57 = 808,43 \text{ кг}$; 10) Масса высушенных осадков сточных вод; $G_{\text{выс}} = 808,43 + 7680 = 8488,43$
Начальная температура сырья	$t_n = 20^\circ \text{C}$
Температура после просушки	$T_k = 20^\circ \text{C}$

Расчет производится на объем в 5 м^3 , что соответствует загрузке выбранной печи. Плотность осадков сточных вод $1,536 \text{ кг на м}^3$.

Приход тепла с осадками сточных вод рассчитывается по формуле 6:

$$G_1 = G_{o.c.v} \cdot C_p \cdot t_{o.c.v}, \quad (6)$$

где C_p - теплоёмкость осадка, $C_p = 1,82 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} \cdot \text{К}$

$$G_1 = 7680 \cdot 1,82 \cdot 20 = 279552 \text{ кДж}$$

В таблице 16 представлены исходные данные для расчета материального и теплового балансов пиролизной печи.

Таблица 16 - материального и теплового балансов пиролизной печи [8]

Тип данных	Показатели
Количество осадков сточных вод поступающих на пиролиз	$G_{o.c.v.} = 78600 \text{ кг}$
Количество сухих осадков сточных вод	$G_{\text{сух}} = 7860 \text{ кг}$
Количество влаги в осадке сточных вод - 90%	$G_{\text{вода}} = 70740$
Температура осадков сточных вод на входе в зону пиролиза	$100 \text{ }^\circ\text{C}$
Температура осадков сточных вод на выходе из пиролизной печи	$500 \text{ }^\circ\text{C}$
Температура парогазов на выходе из пиролизной печи	$250 \text{ }^\circ\text{C}$
Температура газового теплоносителя при входе в зону пиролиза	$500 \text{ }^\circ\text{C}$

4.1 Расчет материальный баланс для процесса активации

Количество углерода, вступившее в реакцию активации рассчитывается по формуле 7:

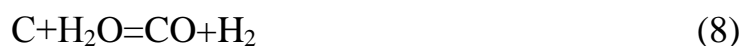
$$G_c = G_{c-y} - G_a, \quad (7)$$

где G_{c-y} – Требуемое количество сырья в кг

G_a – масса адсорбента в кг

$$G_c = 5068,8 - 2534,4 = 2534,4 \text{ кг}$$

Уравнения реакций, протекающих при процессе активации углерода водяным паром (7):



30% углерода вступает в процесс уравнения реакции (8):

$$2534,4 \cdot 0,3 = 760,32 \text{ кг}$$

Остаток равный 70% соответственно вступает в реакцию (9):

$$2534,4 \cdot 0,7 = 1774,08 \text{ кг}$$

Количеством воды необходимое на активацию углерода для уравнения (8):

12,0 кг С - 18,0 кг H₂O,

760,32 кг С - x кг H₂O,

$$x = \frac{760,32 \cdot 36}{12} = 1140,48 \text{ кг H}_2\text{O}$$

Количеством воды необходимое на активацию углерода для уравнения (9):

12,0 кг С - 36,0 кг H₂O,

1774,08 кг С - x кг H₂O

$$x = \frac{1774,08 \cdot 36}{12} = 5322,24 \text{ кг H}_2\text{O}$$

Всего необходимо паров воды для процесса активации:

$$G_{\text{пар}} = 1140,48 + 5322,24 = 6462,72 \text{ кг}$$

Отработанные газы процесса активации:

- оксид углерода для реакции (8):

18,0 кг H₂O – 28,0 кг CO,

1140,48 кг H₂O - x кг CO

$$x = \frac{1140,48 \cdot 28}{18} = 1774,08 \text{ кг CO}$$

Диоксид углерода для реакции (9) [25]:

36,0 кг H₂O – 44,0 кг CO₂,

5322,24 кг H₂O - x кг CO₂

$$x = \frac{5322,24 \cdot 44}{36} = 6515,04 \text{ кг CO}_2$$

Водород по уравнению (8):

18,0 кг H₂O – 2 кг H₂

1140,48 кг H₂O - x кг H₂

$$x = 1140,48 \cdot 2 \div 18 = 126,72 \text{ кг H}_2$$

Водород по уравнению (9):

36,0 кг H₂O – 4 кг H₂

5322,24 H₂O - x кг H₂

$$x = \frac{5322,24 \cdot 4}{36} = 591,36 \text{ кг H}_2$$

Ниже представлена таблица 17, с результатами расчёту материального баланса

Таблица 17 - результатами расчёту материального баланса

Исходные вещества	Масса кг	% массовые	Выходящие вещества	Масса кг	% массовые
С	5068,8	43,9	СО	1774,08	15,37
Н ₂ О	6472,72	56,1	СО ₂	6515,04	56,45
			Н ₂	718,08	6,22
			С	2534, 4	21,96
Итого:	11541,6	100		11541,6	100

4.2 Расчет теплового баланса

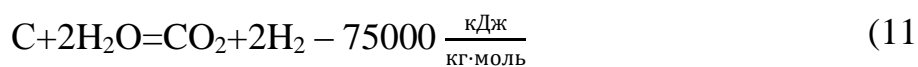
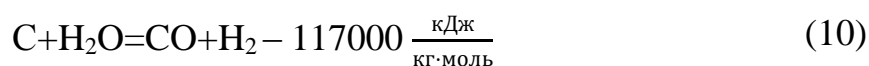
Приход тепла

$$Q=5068,8 \cdot 1,94 \cdot 500 = \text{МДж}$$

Газовый теплоноситель - активирующий агент

Расход тепла:

- эндотермические реакции активации углерода (10), (11):



)

Расход тепла по уравнению (10):

$$G_{\text{с1}} = \frac{760,32}{12} = 63,33 \text{кг} \cdot \text{моль}$$

$$C_{1-4} = G_{\text{с1}} \cdot 117000,0,$$

$$Q_{1-4} = 63,33 \cdot 117000,0 = 7410 \text{ МДж}$$

Расход тепла по уравнению (11):

$$G_{c2} = 1774,0812 \div 12 = 147,83 \text{ кг} \cdot \text{моль}$$

$$G_{2-4} = G_{c2} \cdot 7500$$

$$Q_{2-4} = 147,83 \cdot 75000 = 1108,75 \text{ МДж}$$

$$Q_4 = 7410 + 1108,75 = 2025,19 \text{ МДж}$$

Тепло ушедшее с осадком:

$$Q_5 = G_{аб} \cdot C_p \cdot t_{\text{вых}} \quad (12)$$

Где $G_{аб}$ – расход тепла на активацию в МДж

C_p – удельная теплоёмкость 1,82 дж/кг

$t_{\text{вых}}$ – температура °С

$$Q_5 = 2534,4 \cdot 1,82 \cdot 500 = 2306,304 \text{ МДж}$$

Тепло ушедшее с абгазами активации:

$$Q_6 = G_{\text{акт}} \cdot C_{\text{акт}} \cdot t_{\text{вых}} \quad (13)$$

Где $G_{\text{акт}}$ – расход тепла на активацию в МДж

$C_{\text{акт}}$ – удельная теплоёмкость 1,24 Дж/кг

$t_{\text{вых}}$ – температура °С

$$Q_6 = 10897,92 \cdot 1,24 \cdot 500 = 6756,7104 \text{ МДж}$$

Со сводной таблицей теплового баланса можно ознакомиться ниже (таблица 18).

Таблица -18 - Тепловой баланс

Приход	Теплота МДж	Расход	Теплота МДж	
Q поступление тепла	18497,5	Q4	2025,19	
		Q1-4	7410	
		Q5	2306,304	
		Q6	6756,7104	
Итого:	18497,5		18497,5	

Выводы разделу

По расчётам: масса получаемого адсорбента в ходе процесса пиролиза осадков сточных вод с последующей активацией составляет 2534,4 кг. Масса исходного сухого осадка сточных вод составляет 7680 кг. Расчёт был произведён исходя из плотности осадка равной 1536 кг/м³ при объёме сухого осадка равного 5 м³. На активацию, исходя из расчётов, потребуется 5322,24 кг воды. Количество углерода, вступившее в реакцию активации 2534,4 кг.

Заключение

В ходе данной работы было проведено исследование осадков сточных вод для возможности их использования, как сорбента для сбора нефтепродуктов.

В теоретической части были рассмотрены различные методы по утилизации и переработке. Доминирующим методом на настоящее время оказался метод захоронения осадков сточных вод на полигонах.

Анализ качественного состава отхода осадка сточных вод подтвердили возможность их использования в качестве высокоэффективных сорбентов (наличие достаточного количества органического вещества).

На основе анализа литературы определены основные сорбционные свойства активного угля, получаемого из осадков сточных вод, такие как: осветлительная способность, нефтеемкость, емкость макро и мезопор.

Проведен сравнительный анализ с другими сорбентами для сбора нефтепродуктов. Подтверждена теоретическая возможность использования отхода осадка сточных вод для получения сорбента для сбора нефтепродуктов.

Проведен анализ возможности регенерации использованных сорбентов из осадков сточных вод, возможность их использования повторно после продувки водяным паром или необходимо подвергать их повторному пиролизу в печи для освобождения макро и мезопор. Данное использование осадков сточных вод крайне перспективно для нефтеперерабатывающей промышленности, так как в ней непрерывно образуется большое количество нефтешлама, который является веществом с высоким содержанием органических веществ, а значит является хорошим сырьем для получения сорбентов в смешении с осадками сточных вод.

В результате патентного поиска и сравнительного анализа патентов по получению сорбентов из осадков сточных вод обоснован метод получения сорбента – пиролиз.

Были выбраны приоритетные загрязнители, тяжелые металлы, которые препятствуют повторному использованию осадков сточных вод. В ходе

патентного поиска была выбрана определенная технология, которая позволяла снизить подвижность тяжелых металлов – приоритетного загрязнителя, а также получить потенциально полезный продукт (активированные угли), а также был проведён химический анализ полученных проб осадка сточных вод который показал, что несмотря на переход тяжёлых металлов при пиролизе из подвижных форм в валовые, которые несмотря на не изменившуюся массу значительно потеряли в растворимости, что снижает нагрузку на окружающую среду.

Были исследованы сорбционные свойства осадков, как до, так и после пиролиза. По катионно-анионно обменной емкости, исследуемый осадок приближен к товарному активированному углю лишь наполовину, однако по количеству макро и мезопор обладает довольно хорошими показателями, но ниже, чем у товарного угля, однако это не значит, что его нельзя использовать в качестве сорбента. Данные полученные в ходе эксперимента позволяют подтвердить возможность использования переработанных осадков в качестве адсорбента.

Было предложено техническое решение по переработке осадков сточных вод в сорбенты. Проведением их сушки, термическая переработка в среднетемпературном пиролизе 500 °С, с последующей обработкой водяным паром, полученные сорбенты можно применять для сбора нефтепродуктов.

Был произведен расчёт выхода осадков сточных вод и посчитан тепловой баланс процесса пиролиза. Для использования осадков сточных вод в качестве полезного продукта, а не отхода. Таким образом будет решена проблема накопления осадков сточных вод и получены доступные сорбенты для сбора нефтепродуктов.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Банщикова М. Н. Оценка уровня потребления природных ресурсов различными группами населения / М. Н. Банщикова, Е. Я. Мучкина // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. – 2013. – Т. 1. – № 9. – С. 263-264. – EDN TAPUBT.
2. Благоразумова А. М. Обработка и обезвоживание осадков городских сточных вод: учебное пособие / А. М. Благоразумова. — 2-е изд., испр. и доп. — Санкт-Петербург: Лань, 2022. — 208 с. — ISBN 978-5-8114-1676-9. — Текст: электронный// Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/211622> (дата обращения: 21.05.2022). — Режим доступа: для авториз. Пользователей.
3. Володина О. А. Анализ проблемы переработки осадков сточных вод / О. А. Володина // Поволжский научный вестник. – 2019. – № 1. – С. 31-37. – EDN ZUROCD.
4. Зенитова Л. А. Исследование сорбционной способности сорбента для ликвидации нефтеразливов на основе пенополиуретана и хитина / Л. А. Зенитова, И. Д. Ч. Чан // Актуальные проблемы науки о полимерах-2018 : Сборник трудов Всероссийской научной конференции, посвященной 60-летнему юбилею кафедры Технологии пластических масс, Казань, 19–20 ноября 2018 года / Ответственный редактор О.Ю. Емелина. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2018. – С. 142. – EDN YVDECT.
5. Зыкова И. В. Проблемы утилизации избыточных илов, осадков БОС, донных отложений рек и каналов Санкт-Петербурга в глобализирующемся мире / И. В. Зыкова, В. П. Панов // Региональная экология. – 2010. – № 1-2(28). – С. 49-56. – EDN TWHYAH.
6. Инвентаризация гальванических шламов и осадков очистных сооружений, образующихся на предприятиях Республики Беларусь / В. Н.

Марцуль, А. В. Лихачева, Л. А. Шибека [и др.] // Труды БГТУ. №3. Химия и технология неорганических веществ. – 2012. – № 3. – С. 76-83. – EDN TFDLGZ.

7. Кравцова М. В. Подходы к качественному анализу осадков сточных вод с целью их вторичного использования / М. В. Кравцова, Т. А. Захарова // Энергоэффективность и энергобезопасность производственных процессов (ЭЭПП-2019) : сборник трудов, Тольятти, 12–13 ноября 2019 года / Ответственный за выпуск В.В. Вахнина. – Тольятти: Тольяттинский государственный университет, 2019. – С. 358-363. – EDN CDOIXR.

8. Кривохижин Р.С. Разработка технологии переработки деревоотходов в активированный уголь – Тольятти, ТГУ 2018 – 101 с. Текст: Электронный ресурс.

9. Насыров И. А. Анализ дисперсного состава твердого продукта пиролиза осадка биологической очистки сточных вод / И. А. Насыров // Наука, образование, производство в решении экологических проблем (Экология-2020) : материалы XVI Международной научно-технической конференции, в 2-х томах, посвящается 75-летию Победы в Великой Отечественной войне, Уфа, 22 апреля 2020 года. – Уфа: Уфимский государственный авиационный технический университет, 2020. – С. 338-341. – EDN KVOMMI.

10. Оптимизация условий культивирования штаммов микроорганизмов, предназначенных для переработки обезвоженных осадков сточных вод / Э. Ж. Хасенова, А. Ж. Аюпова, Д. Ж. Сембаева [и др.] // Вестник науки и образования. – 2019. – № 13-1(67). – С. 62-65. – EDN GOINKU.

11. Патент № 1 742 227 А1 СССР, МПК С02F11/00 Способ переработки углеродсодержащих осадков сточных вод в сорбент заявл. 1990-04-11 публик. 1992-06-23 Дорофеев Е. Е. Электронный ресурс - URL: <https://patenton.ru/patent/SU1742227A1> (дата обращения: 21.05.2022). - Режим доступа: для неавториз. Пользователей.

12. Патент № 2133231 С1 Российская Федерация, МПК С02F 11/14, С02F 101/20, С02F 103/20. Способ переработки избыточного активного ила, содержащего тяжелые металлы: № 98103036/25: заявл. 02.02.1998: опубл.

20.07.1999 / В. П. Панов, И. В. Зыкова, Е. А. Алексеева; заявитель Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна. – EDN JQMRYL.

13. Патент № 2176264 С1 Российская Федерация, МПК С10J 3/00, С02F 11/12, С02F 11/18. Способ переработки осадков городских сточных вод: № 2000112360/04: заявл. 18.05.2000: опубл. 27.11.2001 / В. В. Наместников, С. Э. Межеричкий, Ю. М. Филиппов [и др.]; заявитель Государственное Казанское научно-производственное предприятие им. В.И. Ленина. – EDN QKUNDN.

14. Патент № 2309129 С1 Российская Федерация, МПК С02F 11/18. Система переработки осадка сточных вод: № 2006125883/15: заявл. 17.07.2006: опубл. 27.10.2007 / М. Д. Пробирский, Б. В. Васильев, Г. Н. Иванов [и др.]; заявитель Государственное унитарное предприятие "Водоканал Санкт-Петербурга". – EDN ZIALED.

15. Патент № 2504719 С1 Российская Федерация, МПК F23G 7/00, С02F 11/12. Способ термической переработки механически обезвоженных осадков сточных вод: № 2012128938/03: заявл. 10.07.2012: опубл. 20.01.2014 / И. М. Бернадинер, Т. А. Степанова, П. В. Хорева [и др.]; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский университет "МЭИ". – EDN GDBRVG.

16. Патент № 2726514 С1 Российская Федерация, МПК С02F 1/78, С02F 9/14. Способ очистки сточных вод и переработки осадка в органические удобрения: № 2019136103: заявл. 11.11.2019: опубл. 14.07.2020 / Г. А. Кудряшов, А. Г. Кудряшова, С. В. Гончаров [и др.]. – EDN MTSDQV.

17. Патент № 785 233 А1 СССР, МПК С02F11/14 С02F11/10 С02F103/00 Способ переработки активного ила на сорбент заявл. 1978-05-03 публик. 1980-12-07 Богданович Н.И., Гельфанд Е.Д., Кузнецова Л. Н., Черноусов Ю. И. - Электронный ресурс — URL:

<https://patenton.ru/patent/SU785233A1> (дата обращения: 21.05.2022). - Режим доступа: для неавториз. пользователей.

18. Полянский Е. С. Утилизация осадков сточных вод с получением товарных продуктов / Е. С. Полянский, В. В. Голубев // Вестник магистратуры. – 2015. – № 5-1(44). – С. 40-42. – EDN TUUGLX.

19. Разработка биосорбента на основе карбонизата для очистки природных и сточных вод от нефтезагрязнений / В. А. Голяткина, И. В. Могилевская, О. В. Колотова [и др.] // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2019. – № 2(34). – С. 69-80. – DOI 10.15593/2409-5125/2019.02.06. – EDN HZTICA.

20. Родионов А.И. Техника защиты окружающей среды: учебник для вузов. - 2-е изд., перераб. и доп. / А.И. Родионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торочешников Н. С. - М.: Химия, 1989. - 512 с. ISBN 5-7245-0195-3. - EDN ZUROCD.

21. Рубин Е. М. Влияние температуры на состав газов пиролиза осадков сточных вод Люберецких очистных сооружений / Е. М. Рубин, А. В. Нистратов, А. В. Школин // Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 120-летию со дня рождения М.М. Дубинина, Москва, 18–22 октября 2021 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2021. – С. 113-115. – EDN IBJXJS.

22. Сартакова О. Ю. Чистая вода: традиции и новации / О. Ю. Сартакова, О. М. Горелова. — Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2002. — 178 с. — Учебное пособие.

23. Солодкова А. Б. Обезвреживание отработанного активного ила с получением материалов для решения экологических проблем химических и нефтехимических предприятий ; Саратовский государственный технический

университет имени Гагарина Ю.А.. — Саратов, 2014. — 160 с. — Текст: Электронный ресурс.

24. Сорбционная способность природных сорбентов / С. В. Беленова, В. И. Вигдорович, Н. В. Шель, Л. Е. Цыганкова // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2015. – Т. 20. – № 2. – С. 388-396. – EDN TSVCUJ.

25. Спицын А. А., Пиялкин В. Н., Куликов К. В. Химия и технология производства активных углей из биомассы дерева: производство, свойства, применение. / Под ред. Э. И. Евстигнеев. — СПб: Галаника, 2014. — 245 с.

26. Angélica F.M. Streit, Leticia N. Côrtes, Susanne P. Druzian, Marcelo Godinho, Gabriela C. Collazzo, Daniele Perondi, Guilherme L. Dotto, Development of high quality activated carbon from biological sludge and its application for dyes removal from aqueous solutions, Science of The Total Environment, Volume 660, 2019, Pages 277-287, ISSN 0048-9697.

27. G. Ravenni, G. Cafaggi, Z. Sárossy, K.T. Rohde Nielsen, J. Ahrenfeldt, U.B. Henriksen, Waste chars from wood gasification and wastewater sludge pyrolysis compared to commercial activated carbon for the removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution, Bioresource Technology Reports, Volume 10, 2020, 100421, ISSN 2589-014X.

28. Juan Li, Xing Xing, Jiao Li, Mei Shi, Aijun Lin, Congbin Xu, Jianzhong Zheng, Ronghua Li, Preparation of thiol-functionalized activated carbon from sewage sludge with coal blending for heavy metal removal from contaminated water, Environmental Pollution, Volume 234, 2018, Pages 677-683, ISSN 0269-7491.

29. Qingling Liang, Yucheng Liu, Mingyan Chen, Lili Ma, Bing Yang, Lingli Li, Qian Liu, Optimized preparation of activated carbon from coconut shell and municipal sludge, Materials Chemistry and Physics, Volume 241, 2020, 122327, ISSN 0254-0584.

30. Yu-huan Li, Feng-min Chang, Bo Huang, Ya-peng Song, Hong-yu Zhao, Kai-jun Wang, Activated carbon preparation from pyrolysis char of sewage

sludge and its adsorption performance for organic compounds in sewage, Fuel, Volume 266, 2020, 117053, ISSN 0016-2361.