

Баканов К.Т., Маймеков З.К., Солтонкулова А.Б.

SiO₂ - Al₂O₃ - Fe₂O₃ - CaO - MgO - SO₃ - K₂O - H₂O - H₂SO₄ СИСТЕМАСЫНЫН ФИЗИКО-ХИМИЯЛЫК, ТЕРМОДИНАМИКАЛЫК ПАРАМЕТРЛЕРИ ЖАНА АКТИВДЕШТИРИЛГЕН ЧОПОНУН ӨНӨР-ЖАЙ АГЫНДЫ СУУЛАРЫН ТАЗАЛООДО КОЛДОНУЛУШУ

Баканов К.Т., Маймеков З.К., Солтонкулова А.Б.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СИСТЕМЫ: SiO₂ - Al₂O₃ - Fe₂O₃ - CaO - MgO - SO₃ - K₂O - H₂O - H₂SO₄ И ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВИРОВАННОЙ ГЛИНЫ ПРИ ОЧИСТКЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ

K.T. Bakanov, Z.K. Maimekov, A.B. Soltonkulova

PHYSICOCHEMICAL AND THERMODYNAMIC PARAMETERS OF THE SYSTEM

SiO₂ - Al₂O₃ - Fe₂O₃ - CaO - MgO - SO₃ - K₂O - H₂O - H₂SO₄ AND THE USE OF ACTIVATED CLAYS IN THE PURIFICATION OF INDUSTRIAL EFFLUENTS

УДК: 628.02(575.2)(04)

SiO₂ - Al₂O₃ - Fe₂O₃ - CaO - MgO - SO₃ - K₂O - H₂O - H₂SO₄ – системасынын физико-химиялык термодинамикалык мүнөздөмөлөрү аныкталды жана чопонун кычкылдуу активациясы 20% күкүрт кычкылы H₂SO₄ жардамы менен жүзөгө ашырылды. Изилдөөлөрдүн натыйжалары системаны энергетикалык мүнөздөмөлөрүн аныктоодо пайдалуу келет. Агынды сууларды тазалоодо сорбент колдонулушу менен өткөн адсорбция ыкмасы каралган. Анын негизинде тазалоо процессинин технологиялык схемасы сунуш кылынган.

Негизги сөздөр: табигый сорбент, кычкыл, активдештирүү, тазалоо, агынды суу, адсорбция.

Определены физико-химические и термодинамические характеристики системы: SiO₂ - Al₂O₃ - Fe₂O₃ - CaO - MgO - SO₃ - K₂O - H₂O - H₂SO₄ и осуществлена кислотная активация глины 20% серной кислотой H₂SO₄. Результаты исследований полезны при определении энергетических характеристик системы. Рассмотрен способ очистки сточных вод адсорбцией с использованием сорбентов, полученных из местного сырья. Предложена принципиальная технологическая схема процесса.

Ключевые слова: природный сорбент, кислота, активация, очистка, сточная вода, адсорбция.

The physicochemical and thermodynamic characteristics of the system SiO₂ - Al₂O₃ - Fe₂O₃ - CaO - MgO - SO₃ - K₂O - H₂O - H₂SO₄ were determined and there was accomplished the acid activation of clay with the help of 20% sulfuric acid H₂SO₄. The results of the research are useful in determining the energy characteristics of the system. There was considered a method of wastewater treatment by adsorption using sorbents obtained from local raw materials and was proposed the principal technological scheme of the process.

Key words: natural sorbent, acid, activation, purification, waste water, adsorption.

Адсорбционные явления на природных адсорбентах и на их модифицированных активированных формах используются в различных природоохранных технологиях, например, в технологиях очистки природных и сточных вод [1, 2]. Природные сорбенты играют значительную роль в интенсификации процессов очистки водных растворов от неорганических и органических примесей. Требования, предъявляемые к природным сорбентам, самые разнообразные – высокая сорбционная емкость, хорошая избирательность, легкая регенерация, механическая прочность гранул, фильтрующая способность, каталитическая активность. Для придания природным сорбентам оптимальных физико-химических, каталитических и адсорбционных свойств их активируют или модифицируют. Среди методов активации природных сорбентов широкое применение нашли термическая активация, обработка кислотами и щелочами, неорганическими и органическими веществами, гидротермальная обработка [3, 4]. В связи с вышеизложенным были рассмотрены процессы кислотной активации бентонитоподобной глины Сосновского месторождения (Чуйская область) с исходным химическим составом (%): (SiO₂ - 51.92) + (Al₂O₃ - 19.74) + (Fe₂O₃ - 8.36) + (CaO - 5.5) + (MgO - 1.96) + (SO₃ - 0.21) + (K₂O - 3.5) + (H₂O - 8.9) + (H₂SO₄ - 20), состав, моль/кг: Si = 7.196, O = 33.038, Al = 3.224, Fe = 0.872, Ca = 0.817, Mg = 0.405, S = 1.720, K = 0.619, H = 11.624 при изменении температуры активации от 273 до 400 К и давлении 0,1 МПа, при максимуме энтропии системы, т.е. при достижении равновесия в изучаемой системе, состоящая из оксидов металлов. Полученные результаты представлены в таблице 1-3 и на рис. 1-9.

Таблица 1. Физико-химические и термодинамические параметры системы: SiO₂ - Al₂O₃ - Fe₂O₃ - CaO - MgO - SO₃ - K₂O - H₂O - H₂SO₄ при T=313 К, P=0.1 МПа

p=0.1	T=313	v = 0.0140417	S=0.919466	I=-13558.8
U=-13558.8	M=13.3623	Cp = 0.897238	k=1.00503	Cp'=0.897238
k'=1.00503	Ap=0.0031949	Bv = 0.0031949	Gt=0.00001	MMg=46.0494
Rg=180.553	Cpg=1.13545	Kg = 1.18908	Cp'g=1.13545	k'g=1.18908
Mu=0.0000119	Lt=0.0212273	Lt' = 0.0212299	Pr=0.635905	Pr'=0.635831
A=37.5664	z=0.975153			

Равновесные концентрации компонентов в системе (моль/кг):

H ₂ O = 0.35063	SO ₃ = 0.1731e-8	H ₂ SO ₄ = 0.18894	SiO ₂ (c) = 7.1955
AlO ₃ H ₃ (c) = 3.2243	FeO ₂ H(c) = 0.87186	MgSO ₄ (c) = 0.40495	CaSO ₄ (c) = 0.81668
K ₂ SO ₄ (c) = 0.30941			

Таблица 2. Физико-химические и термодинамические параметры системы: SiO₂ - Al₂O₃ - Fe₂O₃ - CaO - MgO - SO₃ - K₂O - H₂O - H₂SO₄ при T=353 К P=0.1 МПа

p=0.1	T=353	v=0.0286305	S=1.09904	I=-13499.2
U=-13499.6	M=13.3623	Cp=0.962319	k=1.0085	Cp'=0.962319
k'=1.0085	Ap=0.0028329	Bv=0.0028329	Gt=0.00001	MMg=33.5215
Rg=248.031	Cpg=1.35259	kg=1.22455	Cp'g=1.35261	k'g=1.22455
Mu=0.000013	Lt=0.0275357	Lt'=0.0275774	Pr=0.640773	Pr'=0.639816
A=53.7346	z=0.9673			

Равновесные концентрации (моль/кг):

O ₂ = 0.2548e-11	H ₂ O = 0.78656	SO ₃ = 0.8723e-7	H ₂ SO ₄ = 0.18894
SiO ₂ (c) = 7.1955	AlO ₃ H ₃ (c) = 3.2243	Fe ₂ O ₃ (c) = 0.43593	MgSO ₄ (c) = 0.40495
CaSO ₄ (c) = 0.81668	K ₂ SO ₄ (c) = 0.30941		

Таблица 3. Физико-химические и термодинамические параметры системы: SiO₂ - Al₂O₃ - Fe₂O₃ - CaO - MgO - SO₃ - K₂O - H₂O - H₂SO₄ при T=393 К, p=0.1 МПа

p=0.1	T=393	v=0.189908	S=1.97607	I=-13162.4
U=-13167	M=16.5866	Cp=0.980078	k=1.05186	Cp'=0.980092
k'=1.05186	Ap=0.0025446	Bv=0.0025446	Gt=0.00001	MMg=20.6178
Rg=403.261	Cpg=1.75294	kg=1.29878	Cp'g=1.75306	k'g=1.29877
Mu=0.0000135	Lt=0.0348622	Lt'=0.0348971	Pr=0.679621	Pr'=0.678984
A=141.336	z=0.88017			

Равновесные концентрации (моль/кг):

O ₂ = 0.8910e-7	H ₂ O = 5.623	SO ₂ = 0.9035e-10	SO ₃ = 0.1947e-5
H ₂ SO ₄ = 0.18894	SiO ₂ (c) = 7.1955	Al ₂ O ₃ (c) = 1.6121	Fe ₂ O ₃ (c) = 0.43593
MgSO ₄ (c) = 0.40495	CaSO ₄ (c) = 0.81668	K ₂ SO ₄ (c) = 0.30941	

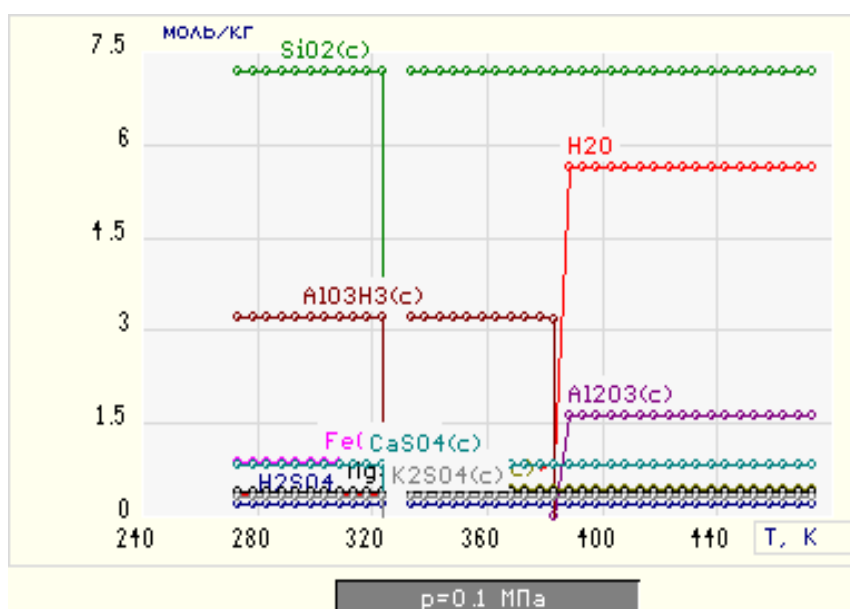


Рис. 1. Содержание компонентов глины при изменении температуры кислотной активации (при давлении 0,1 МПа, концентрация H₂SO₄ – 20%)

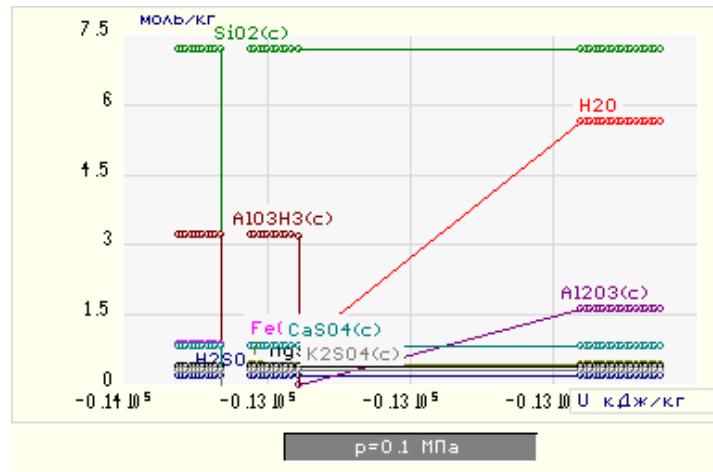


Рис. 2. Изменение концентрации компонентов глины в зависимости от внутренней энергии системы (давление 0,1 МПа, концентрация H_2SO_4 – 20%)

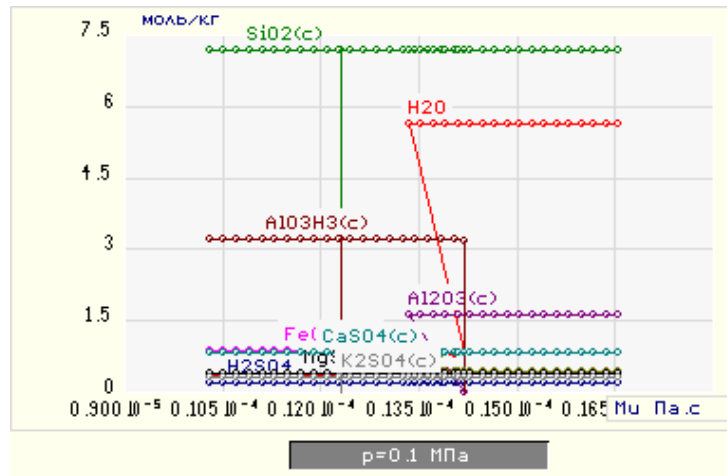


Рис. 3. Изменение концентрации компонентов глины в зависимости от коэффициента динамической вязкости системы (давление 0,1 МПа, концентрация H_2SO_4 – 20%)

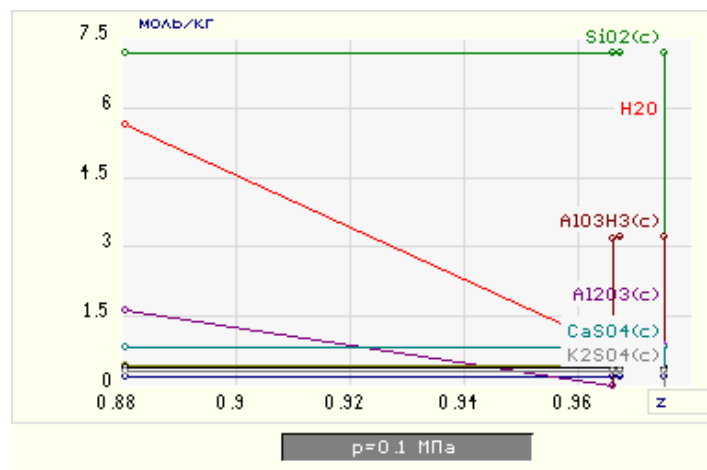


Рис. 4. Изменение концентрации компонентов глины в зависимости от массовой доли конденсированной фазы (давление 0,1 МПа, концентрация H_2SO_4 – 20%)

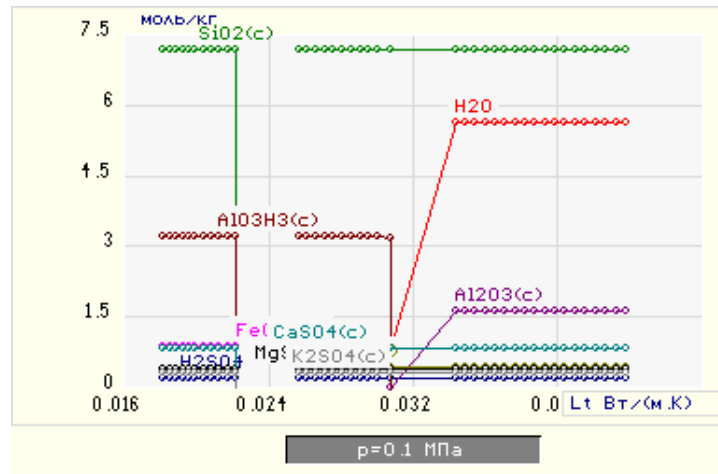


Рис. 5. Изменение концентрации компонентов глины в зависимости от коэффициента теплопроводности (давление 0,1 МПа, концентрация H_2SO_4 – 20%)

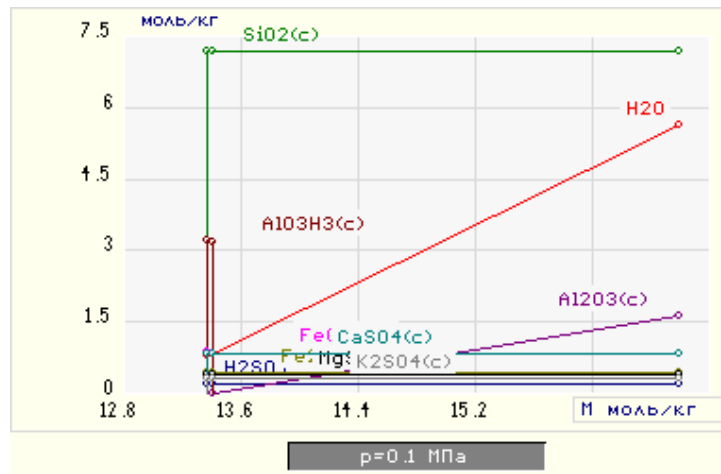


Рис. 6. Изменение концентрации компонентов глины в зависимости от числа молей отдельных веществ (давление 0,1 МПа, концентрация H_2SO_4 – 20%)

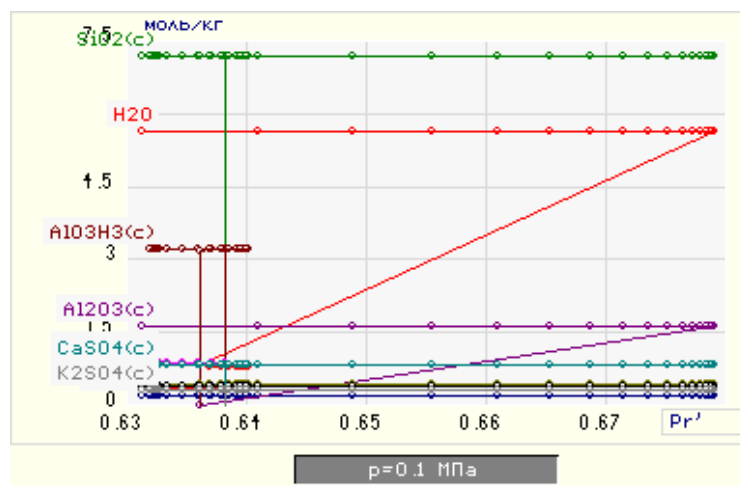


Рис. 7. Изменение концентрации компонентов глины в зависимости от числа Прандтля (давление 0,1 МПа, концентрация H_2SO_4 – 20%)

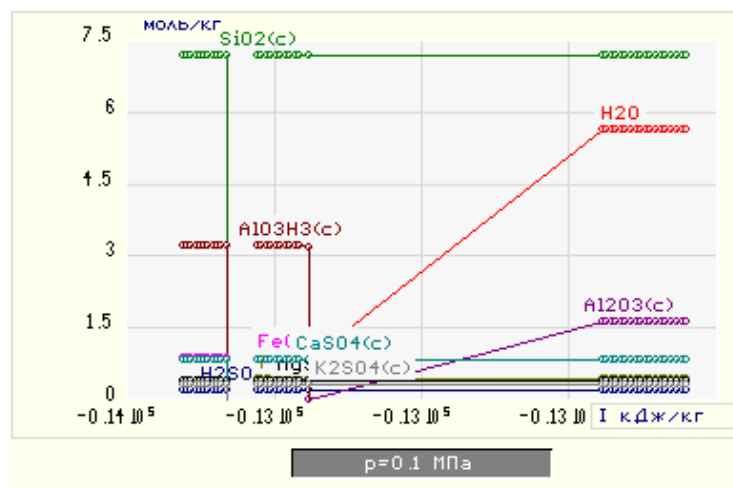


Рис. 8. Изменение концентрации компонентов глины в зависимости от энтальпии системы (давление 0,1 МПа, концентрация H_2SO_4 – 20%)

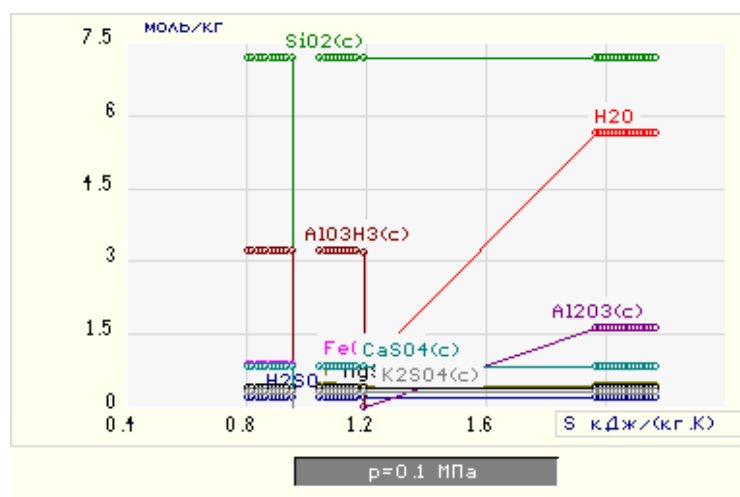


Рис. 9. Изменение концентрации компонентов глины в зависимости от энтропии системы (давление 0,1 МПа концентрация H_2SO_4 – 20%)

На рис. 1-9 приведены результаты исследований термодинамических характеристик системы, а именно зависимости концентраций компонентов глины от температуры кислотной активации, изменения внутренней энергии, коэффициента динамической вязкости, массовой доли конденсированной фазы, коэффициента теплопроводности, числа молей отдельных веществ, числа Прандтля, энтальпии и энтропии системы при давлении 0,1 МПа и концентрации серной кислоты H_2SO_4 равной 20%. Полученные данные полезны при определении энергетических характеристик системы.

Адсорбция нефтепродуктов из сточных вод моечных агрегатов автопредприятий природными и модифицированными сорбентами

Вода, участвующая в технологических процессах, насыщается множеством различных соединений. Состав сточных вод зависит от использования воды в промышленности. Перспективны сорбционные методы очистки воды природными минеральными и модифицированными сорбентами [5, 6].

К масляным загрязнениям относят природную нефть и ее производные. В состав нефти входят в основном парафиновые, олефиновые, нафтеновые, ароматические углеороды; сера, азот содержатся в виде кислородных, сернистых и азотных соединений. Для очистки воды из этих загрязнителей применяют адсорбционные способы. Авторами [7] были проведены эксперименты для очистки стоков, образованных из моечных агрегатов автопредприятий с использованием полученных сорбентов из местного сырья.

Загрязнение общегородских сточных вод нефтепродуктами происходит из-за неэффективной работы локальных очистных сооружений автобаз. Для очистки сточных вод от эмульгированных нефтепродуктов многочисленных автомобильных хозяйств наиболее эффективны физико-химические методы с применением природных дисперсных минералов.

Опыты, проведенные на модельном растворе, приведены в табл. 4; на реальной сточной воде автобазы №1 г. Бишкек - в табл. 5; Как видно из данных табл. 4, применение органоглин, золы ТЭЦ г. Бишкек, природных глин и ФО позволяет во много раз снизить содержание нефтепродуктов в модельном растворе при дозе сорбента 2-5г/л и времени жидкофазной обработки 0,5ч.

Таблица 4. Адсорбция нефтепродуктов из модельного стока автобазы природными сорбентами

Сорбент	Т:Ж	Количество нефтепродуктов, мг/л
Исходный раствор сточной воды	-	444,6
Серафимовский +ДАБАХ	1:500	8,6
Глуховецкий каолин (природный)	1:500	7,0
Активированный уголь ОУ-А	1:500	16,0
Органокаолин МО-10-80	1:500	7,6
Органокаолинит (экстра 3-11-80)	1:500	10,6
Куршабский +ДАБАХ**	1:500	10,0
Наукатский +ДАБАХ	1:500	10,0
Куршабский +алюмин ДС	1:500	21,2
Наукатский (природный)	1:200	6,8
Зола ТЭЦ г. Фрунзе	1:200	8,6
Модифицированный фильтрационный осадок (ФО) пирролизным способом	1:200	2,1

** ДАБАХ-диметилалкилбензиламмоний хлорид

Таблица 5. Адсорбция нефтепродуктов из промстоков автобазы №1 г. Бишкек природными сорбентами

Сорбент	Т:Ж	Содержание нефтепродуктов, мг/л
Исходная сточная вода	-	312,0
На-Саригюхск+ ДАБАХ (150 мг-экв/100)	1:500	15,2
Черкасская глина (У слой)	1:500	14,6
Серафимовская глина	1:200	9,60
Активированный уголь ОУ-А	1:500	10,0
Куршабский палыгорскит	1:200	16,40
Джильярыкский эффузив	1:200	17,0
Наукатская глина	1:200	7,8
Модифицированный фильтрационный осадок (ФО) пирролизным способом	1:200	1,4

Адсорбционная очистка модельного раствора от нефтепродуктов при использовании глуховецкого каолина, наукатской глины и золы ТЭЦ позволяет снизить концентрацию нефтепродуктов в исходной воде с 444.6 до 7.0; 6.8; и 8.6 мг/л соответственно. Применение органоглин для удаления нефтепродуктов менее эффективно, чем сорбция нефтепродуктов из водных растворов на природных алюмосиликатах.

Данные приведенные в табл. 5, свидетельствуют, что в результате адсорбционной очистки реальных промстоков автобазы хороший эффект удаления нефтепродуктов достигается при применении природных глин с образованием после очистки небольшого количества плотного контактного осадка, и модифицированный сорбент фильтрационного осадка сахарных заводов. Остаточная концентрация нефтепродуктов в сточной воде может быть снижена с 312 мг/л до нормы, т.е. ниже предельно допустимой концентрации при использовании кыргызских глин и модифицированного сорбента, полученного из фильтрационного осадка сахарных заводов.

На основании проведенных исследований по выбору метода и оборудования для очистки промстока автопредприятий была предложена технологическая схема, состоящая из следующих узлов (рис. 10.)

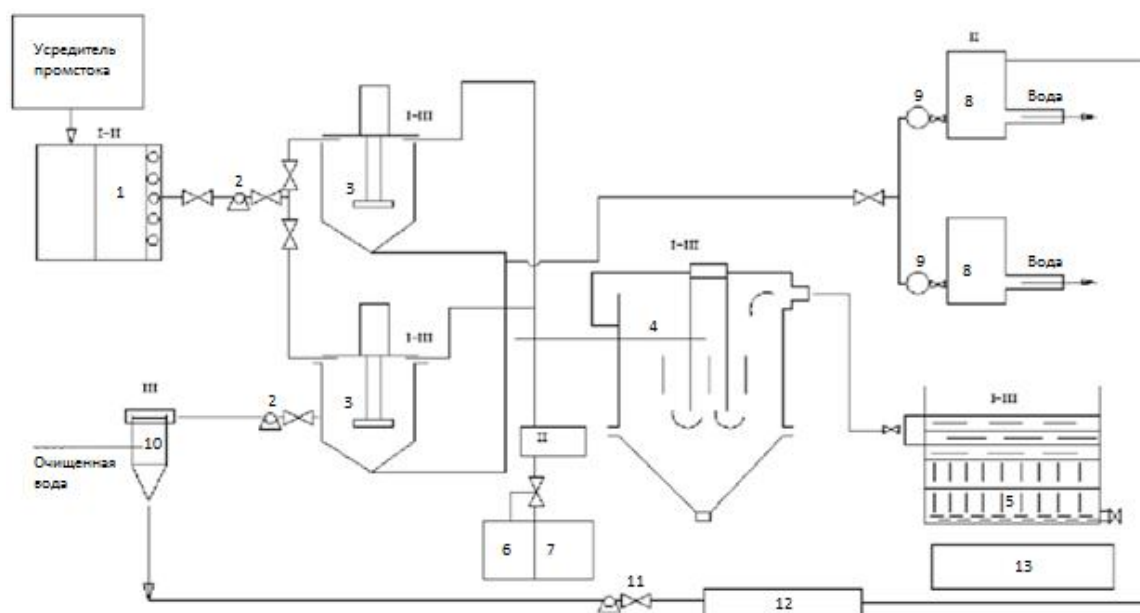


Рис. 10. Варианты предлагаемой технологической схемы очистки промстоков автобазы (I,II,III варианты) глинами и с модифицированными сорбентами: 1-нефтеловушка; 2-насос; 3-адсорбер; 4- вертикальный отстойник; 5-открытый скорый фильтр; б- раствор глины; 7-склад глины; 8- центрифуга; 9- дозатор; («Димба») 10- гидроциклон; 11-насос дозатор; 12- электро печь для карбонизации отработанной в водоочистке глины; 13-активация сорбента паром или раствором NaOH при 70-100°C.

I вариант схемы: нефтеловушка - адсорберы-отстойники-фильтры. II вариант схемы: нефтеловушка-адсорберы-центрифуги. III вариант схемы: гидроциклон адсорберы-отстойники-фильтры. Основными компонентами предлагаемой технологической схемы обработки сточных вод природными и модифицированными сорбентами являются адсорберы (аппараты с механическими перемешивающими устройствами), обеспечивающими контакт сорбента с промстоком. Для обработки промстока могут применяться все бентонитовые глины отечественных месторождений.

Заключение

Получены термодинамические характеристики системы: $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{SO}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$. Найдены зависимости концентраций компонентов глины от температуры кислотной активации, изменения внутренней энергии, коэффициента динамической вязкости, массовой доли конденсированной фазы, коэффициента теплопроводности, числа молей отдельных веществ, числа Прандтля, энтальпии и энтропии системы при давлении 0,1 МПа и концентрации серной кислоты H_2SO_4 равной 20%. Отмечено, что адсорбционные методы с применением активированных природных глин, обладающими возможностью адсорбции веществ из многокомпонентных смесей выгодны при осуществлении очистку сточных вод предприятий, содержащих нефтепродукты до безопасного состояния для окружающей среды.

Литература:

1. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова думка, 1981.- 212 с.
2. Тарасевич Ю.И. Физико-химические основы применения природных и полусинтетических сорбентов в процессах очистки воды. Тезисы докладов симпозиума «Адсорбционные процессы в решении проблем защиты окружающей среды».- Рига, 1991.- С. 3-7.
3. Кердиваренко М.А. Молдавские природные адсорбенты и технология их применения. Кишинев, 1975.
4. Мдивнишвили О.М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. Тбилиси, 1983.
5. Свергузова Ж. А. Получение и коллоидно-химические свойства сорбента на основе твердого отхода сахарной промышленности. Канд. дисс. - Белгород. Белгородск. Гос. техн. университет, 2008. -123 с.
6. Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И.Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. - Киев: Науково думка, 1975, - 352 с.
7. Чериков С. Т., Баканов К. Т., Баткибекова М.Б., Омурзакова А.Б. Адсорбция нефтепродуктов из сточных вод моечных агрегатов автопредприятий природными и модифицированными сорбентами, 2014.

Рецензент: к.т.н., доцент Иманбеков С.Т.