

УДК 541.183:622.33+622.693

**А.С. Макаров, С. Д. Борук, А.И. Егурнов,
Т.Н. Димитрюк, Р.Е. Клищенко**

УТИЛИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
tanjadymytrjuk@gmail.com

Показана возможность использования промышленных сточных вод для получения водоугольных суспензий топливного назначения. Изучено влияние состава сточных вод НПП "Заря", а также алифатических спиртов, содержащихся в них, на физико-химические и технологические свойства водоугольных суспензий.

Ключевые слова: антрацит, бурый уголь, водоугольные суспензии, каменный уголь, сточные воды, электрокинетический потенциал.

Введение. Очистка и утилизация промышленных сточных вод является актуальной и сложной экологической и водоохранной проблемой. Отработанные смазочные, охлаждающие суспензии, отходы пищевой, спиртовой и целлюлозно-бумажной промышленности содержат спирты, минеральные масла, растворители, жиры и другие органические соединения. Их очистка требует применения дорогостоящих адсорбционных, мембранных или каталитических технологий, в результате которых образуются значительные объемы трудноутилизуемых вторичных техногенных отходов. Сброс недостаточно очищенных вод затрудняет использование природных водоемов в качестве источников промышленного и питьевого водоснабжения и повышает экологическую нагрузку на окружающую среду [1, 2].

Альтернативным вариантом, позволяющим эффективно и недорого решить эту проблему, является применение промышленных сточных вод в качестве дисперсионной среды для водоугольного топлива (ВУТ). Созданное на их основе топливо является искусствен-

© А.С. Макаров, С. Д. Борук, А.И. Егурнов, Т.Н. Димитрюк, Р.Е. Клищенко, 2014

ным видом композиционного топлива из углей разной степени метаморфизма, стабилизация свойств которого достигается применением диспергирующих, стабилизирующих и пластифицирующих добавок [3]. При этом органические вещества, содержащиеся в дисперсионной среде, во время сжигания ВУТ выделяют дополнительное тепло, улучшая энергетические характеристики получаемого топлива [4].

Состав дисперсионной среды, используемой для приготовления водоугольных суспензий (ВУС), оказывает существенное влияние на свойства ВУТ [4]. Поэтому использование в составах ВУТ сточных вод предполагает выполнение ряда условий:

- примеси, содержащиеся в сточных водах, не должны ухудшать физико-химические и технологические свойства ВУТ (эффективную вязкость, седиментационную устойчивость);
- ВУТ на основе сточных вод при приготовлении, транспортировании и сжигании не должны выделять вещества, создающие дополнительную экологическую нагрузку.

Разнообразие состава и концентрации компонентов, присутствующих в промышленных сточных водах, предполагает изменение характера физико-химических взаимодействий между компонентами дисперсионной среды и частицами угля. Примеси органического и неорганического характера адсорбируются поверхностью углей, модифицируют поверхностный потенциал угольных частиц. В результате изменяются интенсивность электростатического взаимодействия и характер образования пространственных структур при добавлении пластификаторов, стабилизаторов и диспергаторов. Это приводит к вариациям реологического поведения композиционных дисперсий. Из-за изменяющегося в широких пределах значения рН сточных вод свойства ВУТ на их основе также будут отличаться от таковых на водопроводной воде.

Факторами, которые влияют на взаимодействие твердой фазы с компонентами дисперсионной среды и тем самым на условия получения стабильного, текучего, высококонцентрированного топлива, являются: рН дисперсионной среды, химическая природа и концентрация диспергирующих и стабилизирующих добавок, гранулометрический состав частиц угля и их электроповерхностные свойства. Так, при низких значениях рН снижаются растворимость и эффективность стабилизаторов. К тому же в сильноокислой среде усиливается коррозия металлических частей топливной аппаратуры и конструкций. Однако угли в результате адсорбционно-десорбционных взаимодействий

могут в большей или меньшей степени протонироваться и нейтрализовывать избыточную кислотность дисперсионной среды. Поэтому важнейшее условие получения стабильных ВУС с высоким содержанием твердой фазы – определение физико-химических характеристик компонентов системы (рН, ионная сила, температура дисперсионной среды, химическая природа и концентрация стабилизирующих добавок), определяющих поверхностный заряд частиц, который влияет на эффект диспергирования частиц и их взаимного электростатического отталкивания при механоактивации ВУС.

Оптимальным способом получения информации о поверхностном заряде суспензий и его изменении под воздействием различных физико-химических факторов является изучение электрокинетических свойств ВУС. Зависимость ξ - потенциала от концентрации одного из компонентов системы при постоянстве других параметров позволяет определить влияние исследуемого компонента на параметры двойного электрического слоя, а также характер его взаимодействия с поверхностью.

Цель данной работы – изучение влияния рН воды на электрокинетические и реологические параметры ВУС, а также изменения свойств углей с модифицированной под действием реагентов поверхностью.

Методика эксперимента. В качестве объектов исследования выбраны образцы сточных вод (табл. 1) и углей (табл. 2). Образцы №1 и № 2 – сточные воды НПП "Заря", образец №3 – сточные воды кондиционирования сивушных масел предприятий компании "Укрспирт".

Таблица 1. Характеристики сточных вод, использованных для приготовления водоугольной суспензии

Концентрация компонента, мг/дм ³	Образцы сточных вод		
	1 (рН3,5)	2 (рН11,5)	3 (рН6,89)
SO ₄ ²⁻	1030	4600	2,8
Cl ⁻	875	–	4,5
Бензол	0,03	–	–
Толуол	0,005	–	–
Нитрокрезол	–	5350	–
Пропанол-2	–	–	8460
Бутанол-2	–	–	14830

Таблица 2. Характеристики углей, использованных для приготовления водугольной суспензии

Параметры	Бурый уголь "Б"	Каменный уголь		Антрацит "А"
		"Г"	"Т"	
Зольность, %	22,5	19,5	27,4	5,4
Исходная влажность, %	32,3	3,5	12,1	2,1
Размер частиц, мм	0,1–5	2–7	0,2–2	3–5

Стабильность суспензий определяется взаимодействием поверхности угольных частиц с дисперсионной средой, которое существенно усиливается при механохимической обработке. Поэтому перед проведением экспериментов образцы подвергали механохимической активации в шаровой мельнице, после помола отбирали фракцию $d_{cp} < 2,5 \cdot 10^{-4}$ м.

В качестве стабилизаторов суспензий использовали лигносульфонат натрия (ЛСТНа) и сульфированный продукт поликонденсации нафталинформальдегида (СНФ). Их свойства и химическое строение описаны в [5]. Расчетная концентрация твердой фазы ВУС составляла 60 масс.%. Электрокинетические эксперименты проводили на установке по методикам, приведенным в [6]. Адсорбционно-нейтрализационную способность образцов угля изучали в среде HCl (pH 2 – 6) и NaOH (pH 8 – 12) с помощью лабораторного рН-метра рН-305.

Результаты и их обсуждение. Исследования показали, что уголь взаимодействует как с HCl, так и с NaOH (табл. 3). В кислой среде (pH 2 – 6) наблюдается увеличение объемной доли угля (набухание).

В диапазоне pH 8 – 12 образцы угля окрашивают раствор в коричневый цвет (наиболее интенсивно действует бурый уголь, наименее – антрацит). Бурый цвет раствора связан с выщелачиванием из углей гуминовых соединений, образующих растворимые соли в щелочной среде. Указанные взаимодействия вызывают смещение pH дисперсионной среды в нейтральную область; наиболее полно это выражено при использовании бурого и каменного углей "Г" и "Т". Действие антрацита минимально, так как он имеет наименее развитую поверхность с малым числом функциональных групп.

Поскольку концентрация дисперсной фазы ВУС составляет ~ 60%, можно предположить, что рН в таких системах будет стремиться к значениям, близким к нейтральным. При этом улучшаются условия работы диспергирующих и стабилизирующих добавок и формирования реологически стабильных структур [7].

Таблица 3. Изменение значений рН растворов после контакта с углем в течение 12 ч

рН	Каменный уголь "Г"		Бурый уголь "Б"		Каменный уголь "Т"		Антрацит "А"	
	5 г	10 г	5 г	10 г	5 г	10 г	5 г	10 г
2	5,18	5,28	2,9	2,95	6,24	7,16	3,03	3,03
3	5,39	5,59	3,39	3,03	7,05	7,15	5,94	6,29
4	5,44	5,72	3,84	3,12	7,36	7,38	6,58	6,73
5	5,56	5,85	3,31	3,22	7,32	7,24	6,77	6,89
6	6,11	6,64	3,84	3,43	7,35	7,35	7,15	7,02
8	6,5	6,87	3,89	3,49	7,53	7,5	7,34	7,4
9	7,80	7,65	7,60	7,55	7,7	7,75	7,44	7,41
10	7,85	7,80	7,65	7,60	7,97	7,89	7,58	7,54
11	7,95	7,85	7,85	7,70	7,38	7,43	8,05	8,12
12	8,15	8,00	8,18	8,2	9,6	10,01	8,17	8,15

Учитывая, что в высококонцентрированных ВУС содержание дисперсной фазы достигает 60 – 70 масс. %, можно утверждать, что рН в этих системах также будет меняться в сторону нейтральных значений. При этом скорость коррозии оборудования по сравнению с водопроводной водой не повышается.

При определении характера изменения рН сточных вод были получены дисперсные системы путем механического смешивания измельченного угля со сточными водами. Концентрация дисперсной фазы составляла 62 масс. %. Данные, полученные на модельных растворах (см. табл. 3), полностью подтверждаются. Это позволило рекомендовать для дальнейших исследований бурый и каменный угли "Г" и "Т".

Необходимо отметить, что для приготовления ВУС пригодны сточные воды НПП "Заря" с использованием в качестве диспергатора и стабилизатора ЛСТНа и СНФ. Расчетная концентрация твердой фазы (каменный уголь "Г") составляла 62% (табл.4).

Таблица 4. Сравнительные характеристики водоугольной суспензии на основе каменного угля "Г" при использовании сточных вод в качестве дисперсионной среды

Параметры	Состав дисперсионной среды			
	Водопродная вода (рН 6,87)	1 (рН 3,5)	2 (рН 11,5)	3 (рН 6,89)
η , Па·с	1,40	1,25	1,54	0,32
d_{cp} , мкм	25,9	24,9	34,9	31,5
ξ , мВ	- 57,6	- 65,0	- 55,0	- 27,5
рН	6,75	5,98	7,56	6,81
Седиментационная устойчивость, сут	8	7	6	4,5

Примечание. η – Эффективная вязкость суспензий (Па·с); d_{cp} – средний диаметр частиц дисперсной фазы, мкм.

Как видно из данных, приведенных в указанной таблице, характеристики ВУС, полученных на основе сточной воды щелочного производства, несколько хуже, чем в контрольном эксперименте. Вместе с тем их реологические свойства позволяют рекомендовать эту сточную воду для приготовления водоугольных суспензий.

Выводы. Характеристики ВУС, полученных при использовании в качестве дисперсионной среды сепараторной воды, практически не отличаются от контрольного опыта (см. табл. 4). Несколько снижается вязкость суспензии, а гранулометрический состав и ξ -потенциал почти не меняются, что позволяет сохранить и даже увеличить устойчивость получаемых систем.

Величина рН ВУС на основе исходных сильнокислого и сильнощелочного образцов сточных вод смещается в нейтральную область. При этом реологические свойства ВУС, приготовленных на водопроводной (нейтральной) воде, а также кислой и щелочной сточных водах НПП "Заря", не выходят за рамки приемлемого диапазона характеристик (см. табл. 4). Полученные суспензии в течение нескольких суток обладают седиментационной устойчивостью, их вязкость не превышает 1,5 Па·с. Такие ВУС могут быть успешно использованы в качестве водоугольного топлива. При этом добавка органического компонента позволяет повысить калорийность топлива.

Исходя из данных [8, 9], температура деструкции основных загрязняющих веществ не превышает 800 °С, поэтому сжигание ВУС в плазменных горелках позволяет решить вопрос о деструкции органических загрязняющих веществ.

Таким образом, при использовании в качестве дисперсионной среды кислых и щелочных сточных вод, а также жидких отходов, содержащих спирт, очищать сточные воды можно путем их утилизации при использовании в виде топлива.

Резюме. Показано можливість використання промислових стічних вод для одержання водовугільних суспензій паливного призначення. Вивчено вплив складу стічних вод НПП "Заря", а також аліфатичних спиртів, які містяться у стічних водах, на фізико-хімічні та технологічні властивості водовугільних суспензій, отриманих на їх основі.

Makarov A.S., Boruk S.D., Egurnov A.I., Dymytriuk T.N., Klischenko R.E.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF COAL-WATER FUEL BASED ACID AND ALKALINE SEWAGE

Summary

The possibility of the use of industrial waste water for coal-water slurry fuel is shown. The influence of the composition of the wastewater of NPP "Zarya", as well as aliphatic alcohols contained in the wastewater, on the physic-chemical and technological properties of coal-water slurries, derived from them, is studied.

Список использованной литературы:

- [1] *Гончарук В.В.* Наука о воде. – К.: Наук. думка, 2010. – 512 с.
- [2] *Технический справочник по обработке воды: В 2 т./Пер. с франц.* – СПб.: Новый журнал, 2007. – 1775 с.
- [3] *Жуков А.И., Монгай И.Л., Родзиллер И.Д.* Методы очистки производственных сточных вод. – М.: Стройиздат, 1977. – 204 с.
- [4] *Макаров А.С., Кобитович О.М., Савицький Д.П. и др.* // Вісн. НАН України. – 2009. – №1. – С. 56–67.

- [5] *Изотов В.С., Соколова Ю.А.* Химические добавки для модификации бетона. – М.: Палеотип, 2006. – 244 с.
- [6] *Abbruzzes K., Kornilovich B. Yu., Mishchuk N.A., Pshinko G.N., Klishchenko R.E.* // J. Water Chem. and Technol – 2004. – 26, № 3. – P. 17–24.
- [7] *Гамера А.В., Воронова Э.М., Макаров А.С.* // Химия твердого топлива. – 1990. – №2. – С. 111–113.
- [8] *Voruk S.* // Annals of the Suceava University. – 2007. – № 1. – P. 16–24.
- [9] *Новый справочник химика и технолога.* – СПб.: НПО "Профессионал", 2006. – 1464 с.

Поступила в редакцию 24.04.2013 г.