

А.И. ЕГУРНОВ, канд. техн. наук

(Украина, Днепропетровск, ООО "АНА-ТЕМС"),

С.Д. БОРУК, канд. хим. наук, **Т.М. ДИМИТРЮК**

(Украина, Черновцы, Черновицкий национальный университет)

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ СТОЧНЫХ ВОД НПП "ЗАРЯ"

Очистка и утилизация сточных вод промышленных предприятий, содержащих широкий спектр органических и неорганических примесей, является одной из важнейших и сложных проблем нынешнего времени. Этот процесс требует значительных материальных и энергетических затрат. Вместе с тем значительная часть существующих схем очистки сточных вод не решает кардинально проблему их нейтрализации и утилизации [1-3]. Очистка проводится не полно, полученные концентраты загрязняющих веществ необходимо перерабатывать или уничтожать.

Применение сточных вод как дисперсионной среды для создания высококонцентрированных водоугольных суспензий (ВВУС) позволит эффективно и недорого уничтожать сточные воды, которые содержат высокотоксичные (в частности органические) примеси.

Однако, учитывая дальнейшее использование водоугольных суспензий как топлива, применение сточных вод как дисперсионной среды для их получения возможно лишь при выполнении следующих условий [4-6]:

- большая часть примесей, в первую очередь органических, должна адсорбироваться на поверхности частиц дисперсной фазы и не испаряться с поверхности полученных систем;
- примеси, которые содержатся в сточных водах, не должны ухудшать физико-химические и эксплуатационные свойства ВВУС (вязкость, седиментационную и агрегативную устойчивость), затрудняя их транспортировку трубами;
- сжигание ВВУС на основе промышленных сточных вод не должно приводить к образованию новых загрязняющих веществ;
- транспортировка и хранение угольных суспензий на основе промышленных стоков не должно приводить к ускоренной коррозии оборудования (трубопроводов, емкостей для получения и хранения топлива).

Промышленные стоки содержат широкий спектр разнообразных примесей, которые, адсорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы, меняют интенсивность их взаимодействия. Происходит снижение электрокинетического потенциала, иногда перезарядка поверхности [4-6]. То есть свойства полученных систем будут отличаться от систем, полученных на водопроводной воде. Разработка состава водоугольных суспензий на основе сточных вод промышленного объединения "Заря" было целью данной работы.

Объектами исследования были выбраны:

- образцы сточных вод промышленного объединения "Заря".

Екологія

Образец № 1 (сепараторная вода), прозрачная жидкость, имеющая следующие характеристики: рН – 3,5; химическое потребление кислорода (ХПК) – 3260 мг О₂/дм³; сульфаты – 1030 мг/дм³; хлориды – 875 мг/дм³; бензол – 0,03 мг/дм³; толуол – 0,005 мг/дм³; ксилол – 0,01 мг/дм³.

Образец № 2 (сточная вода производства щелочных реагентов), опалесцирующая жидкость, имеющая следующие характеристики: рН – 11,5; ХПК – 36800 мг О₂/дм³; сульфаты – 4600 мг/дм³; нітрокрезоли – 5350 мг/дм³.

(Характеристики воды приведены по данным центральной заводской лаборатории, справка № 229/2-180 от 04.10. 2011 года)

– бурый уголь марки "Б", Александрийского месторождения. Бурый порошок, зольностью 22,5%, исходной влажностью 32,3%. Размеры частиц 0,1-5 мм;

– уголь марки "Г", шахты "Міжріченська", Львовская область. Черный порошок зольностью 19,5%, исходная влажность 3,5%. Размеры частиц 2-7 мм;

– уголь марки "Т", донбасского месторождения. Черный порошок зольностью 27,4%, исходной влажностью 12,1%. Размеры частиц 0,2-2 мм;

– антрацит марки "А", донбасского месторождения. Черный порошок зольностью 5,4%, исходной влажностью 2,1%. Размеры частиц 3-5 мм;

– технический пирокарбон, твердые отходы пиролиза полимерных отходов.

Перед проведением исследований образцы механически измельчались в шаровой мельнице, и с помощью набора сит отбирались образцы с размером частиц до 250 мкм.

В значительной степени адсорбционные свойства твердых адсорбентов зависят от удельной поверхности. Как видно из данных приведенных в табл. 1, после проведения помола наиболее развитую поверхность имеют бурый уголь и уголь марки "Т". Это вызвано меньшей твердостью угля на данных степенях метаморфизма, а также их меньшей плотностью. Учитывая также большее количество функциональных групп на поверхности и пористость частиц бурого угля и угля марки "Т" можно прогнозировать, что именно их можно использовать для получения угольных суспензий.

Таблица 1

Распределение частиц угля после помола

Граница фракций (d, мкм)	Бурый уголь содержание фракции (% , масс)	Уголь марки "Г" содержание фракции (% , масс)	Уголь марки "Т" содержание фракции (% , масс)	Антрацит содержание фракции (% , масс)
250-100	31,4	44,3	39,1	49,3
100-80	14,4	10,9	11,1	8,3
80-40	16,2	15,8	15,3	11,3
40-30	5,3	6,2	4,7	4,9
30-20	7,2	6,2	8,7	6,7
20-10	7,2	5,8	4,2	6,0
10-5	6,1	3,2	5,3	5,6
5-2	4,1	2,1	5,3	3,5
2-1	4,1	2,4	5,1	2,9
1-0	4,0	3,1	1,2	1,5

Исходя из исходных характеристик исследуемых сточных вод можно предположить, что основным лимитирующим фактором их использования как дисперсионной среды для угольного топлива является отклонение значений рН от нейтрального. Сильнокислая и сильнощелочная среды приводят к ускоренной коррозии и разрушению металлических элементов оборудования и конструкций. Вместе с тем известно, что уголь владеет значительной адсорбционной способностью, в том числе ионообменной. Можно допустить, что введение угля к сильнокислым и щелочным растворам приведет к их постепенной нейтрализации.

Для определения адсорбционно-нейтрализационной способности образцов угля разной степени метаморфизма нами были приготовлены растворы соляной кислоты из рН от 3 до 6 и растворы гидроксида натрия с рН от 8 до 12. К 100 мл каждого раствора добавляли по 5 г (первая серия) и 10 г (вторая серия) угля и оставляли на 12 часов.

Как показали проведенные исследования, уголь взаимодействует с кислотой и щелочью. В растворах с рН от 2 до 6 слабо изменяется окрашивание, но уголь в них увеличивает свою объемную долю (происходит "набухание" образцов). Растворы с рН от 8 до 12 окрашиваются в коричневый цвет разной интенсивности (наиболее интенсивно окрашивающаяся система с бурым углем, наименее – с антрацитом). Указанные изменения сопровождаются изменением рН дисперсионной среды (табл. 2).

Таблица 2

Изменение значений рН контрольных растворов после контакта с углем

рН	Уголь марки "Г"		Бурый уголь		Уголь марки "Т"		Антрацит		Пирокарбон
	5 г	10 г	5 г	10 г	5 г	10 г	5 г	10 г	
2	6,18	6,28	2,9	2,95	6,24	7,16	3,03	3,03	2,27
3	5,39	5,59	3,39	3,03	7,05	7,15	5,94	6,29	3,08
4	5,39	5,35	3,84	3,12	7,36	7,38	6,58	6,73	4,13
5	5,56	5,75	3,31	3,22	7,32	7,24	6,77	6,89	5,33
6	6,64	6,11	3,84	3,43	7,35	7,35	7,15	7,02	7,03
8	6,5	6,87	3,89	3,49	7,53	7,5	7,34	7,4	7,46
9	5,66	5,84	3,47	3,53	7,7	7,75	7,44	7,41	7,38
10	5,83	5,37	4,29	4,2	7,97	7,89	7,58	7,54	7,46
11	6,93	5,94	4,15	4,43	7,38	7,43	8,05	8,12	8,55
12	6,75	5,2	5,18	5,2	9,6	10,01	8,17	8,15	8,43

Как видно из приведенных данных после контакта угля с растворами кислоты и щелочи происходит постепенное смещение рН растворов к нейтральному, наилучшие результаты достигаются при использовании бурого угля и углей марок "Г" и "Т". Антрацит минимально изменяет рН растворов, что вызвано как наименее развитой поверхностью, так и меньшей концентрацией на ней функциональных групп. Пирокарбон практически не смачивается водой, что делает его применение невозможным.

Екологія

Учитывая, что в высококонцентрированных водоугольных суспензиях концентрация дисперсной фазы достигает 59-65% (масс) можно утверждать, что рН в таких системах так же будет меняться в сторону нейтральных значений, и скорость коррозии оборудования, по сравнению с водопроводной водой увеличиваться не будет.

Для определения характера изменения рН сточных вод нами были получены дисперсные системы путем механического смешивания измельченного угля со сточными водами. Концентрация дисперсной фазы составляла 60% (масс). Как показали исследования (табл. 3) полученные на модельных растворах данные полностью подтверждаются, что дало возможность рекомендовать для дальнейших исследований бурый уголь и уголь марок "Г" и "Т".

Таблица 3

Изменение значений рН сточных вод после контакта с углем

№ образца	До контакта	Бурый уголь	Уголь марки "Г"	Уголь марки "Т"	Антрацит
1	3,5	6,4	6,1	6,1	4,9
2	11,5	7,8	8,1	8,0	8,9

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о пригодности для приготовления ВВУС сточных вод НПП "Заря". При приготовлении ВВУС в качестве пластификаторов использовали лигносульфонат натрия (ЛСТNa) – натриевая соль лигносульфоновой кислоты совместно с щелочью в соотношении 3:1. Расчетная концентрация твердой фазы (уголь марок "Г", "Т") составляла 60%.

Как видно из данных приведенных в табл. 4, характеристики ВВУС полученные на основе сточных вод щелочного производства несколько хуже, чем в контрольном эксперименте. Вместе с тем их реологические свойства позволяют рекомендовать данную сточную воду для приготовления водоугольных суспензий.

Таблица 4

Сравнительные характеристики ВВУС на основе водопроводной воды и сточной воды щелочного производства

Состав дисперсионной среды	Водопроводная вода		Вода щелочного производства	
	Уголь "Г"	Уголь "Т"	Уголь "Г"	Уголь "Т"
Параметры				
η , Па·С	1,40	1,25	1,54	1,35
d , мкм	25,9	15,7	34,9	20,9
ζ , мВ	-57,6	-54,1	-55,0	-37,6

Таблица 5

Сравнительные характеристики ВВУС на основе водопроводной воды и сточной воды сепаратора

Состав дисперсионной среды	Водопроводная вода		Вода щелочного производства	
	Уголь "Г"	Уголь "Т"	Уголь "Г"	Уголь "Т"
Параметры				
η , Па·С	1,40	1,25	1,25	1,10
d , мкм	25,9	15,7	24,9	16,3
ζ , мВ	-57,6	-54,1	-65,0	-47,6

Характеристики систем полученных при использовании в качестве дисперсионной среды сепараторной воды практически не отличаются от контрольного опыта (табл. 5). Несколько снижается вязкость суспензии, гранулометрический состав и электрокинетический потенциал практически не меняются, что позволяет сохранить, и даже увеличить устойчивость получаемых систем.

Экспериментальный анализ состава газов, которые образовались в результате сжигания полученных водоугольных систем, нами не проводился. Однако, из литературных данных известно [7], что температура деструкции основных загрязняющих веществ не превышает 800 °С. Исходя из того, что газовоздушная смесь будет находиться в зоне с высокой температурой больше 5 секунд, можно предположить, что органические вещества, которые содержатся в исследуемых образцах, полностью разрушаются.

Из вышеприведенных данных видно, что применение промышленных сточных вод для получения ВВУС позволяет решить проблему их утилизации при сохранении характеристик последних. Полученные результаты могут быть использованы как для получения ВВУС, так и в процессах утилизации промышленных сточных вод.

Список литературы

1. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. – М.: Наука, 1977. – 356 с.
2. Проскурняков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: Химия, 1977. – 464 с.
3. Жуков А.И., Монгай И.Л., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод. – М.: Стройиздат, 1977. – 204 с.
4. Использование промышленных сточных вод при получении водоугольного топлива / А.С. Макаров, А.А. Гамера, С.Д. Борук и др. // Химия и технология воды. – 2002. – № 5. – С. 440-446.
5. Boruk S. Technology of lowering of wastes of oxides of nitrogen and sulphur at incineration of high ashen coal and coal refining wastes // Annals of the Suceava University – Year VI. – 2007. – № 1. – P. 16-24
6. Гамера А.В., Воронова Э.М., Макаров А.С. Влияние содержания угля и гидроксида натрия на седиментационную устойчивость водоугольных суспензий // Химия твердого топлива. – 1990. – №2. – С.111-113.
7. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / Под ред. А.К. Запольського – К.: "Лібра", 2000. – 552 с.

© Егурнов А.И., Борук С.Д., Димитрюк Т.М., 2012

*Надійшла до редколегії 23.04.2012 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. О.Д. Полуляхом*