

УДК 628.387:330.322.5

**Д. О. Игнаткина, Ю. Ю. Юрьев, М. Ю. Белгородская, С. С. Захаров,
К. А. Полицимако, В. В. Изотов**

Волгоградский государственный технический университет

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Статья посвящена разработке и внедрению композиционных адсорбентов на основе промышленных отходов алюминиевой промышленности и анодно-графитового материала для очистки сточных вод от токсичных соединений, в частности, тяжелых металлов. Рассматриваются существующие проблемы очистки сточных вод, связанные с недостаточной эффективностью традиционных методов, а также необходимость использования инновационных подходов. Предложен процесс получения адсорбентов без связующих, что позволяет изменять их плотность и свойства, адаптируя материалы для различных целей, таких как сорбция, термоизоляция и флокуляция. Рассмотрены условия карбонизации, объемные и морфологические характеристики сорбентов, их вспенивание и сорбционные свойства. Экспериментальные исследования подтвердили, что увеличивая время карбонизации, можно добиться повышения пористости и, следовательно, сорбционной способности адсорбентов. На основе полученных данных разработана схема очистки сточных вод, загрязненных нефтепродуктами, с использованием плавающего слоя сорбента в напорно-насыпных фильтрах, что обеспечивает компактность и эффективность. Подчеркнута экологическая и экономическая значимость технологии, заключающаяся в снижении затрат на очистку, уменьшении отходов и минимизации негативного влияния на окружающую среду.

Ключевые слова: адсорбенты, композиционные материалы, очистка сточных вод, тяжелые металлы, карбонизация, морфология частиц, вспенивание, эколого-экономическая эффективность, технологии водоподготовки, утилизация отходов.

Проблема управления бытовыми, сельскохозяйственными и промышленными отходами остается актуальной. Быстрый рост производства делает утилизацию и хранение экономически невыгодными. Поэтому данная проблема признается комплексной и критически важной для человечества.

Одна из самых острых проблем современного мира — очистка сточных вод (СВ) от потенциально опасных веществ, главным образом от тяжелых металлов, содержащихся в отходах гальванических производств, металлургической и металлообрабатывающей промышленности.

До сих пор широко распространены очистные сооружения (ОС) с недостаточным уровнем водоподготовки, что сказывается на качестве воды, поставляемой потребителям. Это несет угрозу здоровью населения и оказывает негативное влияние на экологическое состояние биосферы [1, 2]. Из-за сложности, трудоемкости и высокой стоимости возведения новых ОС рассчитывать на скорое улучшение ситуации не приходится. Выходом может стать внедрение и эксплуатация точечных локальных очистных устройств для доочистки и обезвреживания воды, поступающей в водопровод.

Существует множество методов очистки СВ, один из них — сорбция. Основные сорбенты представлены дисперсными кремнеземами, реже попадают в эту категорию слоистые и глинистые материалы. В рамках статьи предлагается подход к решению проблемы очистки сточных вод с использованием отходов алюминиевой промышленности и анодного производства для

создания адсорбента композитного типа. В качестве отхода алюминиевой отрасли рассматривается фторидный шлам в комбинации с анодным графитовым материалом (АГМ) [3, 4].

Фторидный шлам образуется на алюминиевых производствах и скапливаются на территории предприятий в виде шламовых полей. Шламовые поля загрязняют атмосферу, гидросферу и почвенный покров вокруг. Необходимость в переработке подобных шламов появилась давно, проблема остается актуальной и на сегодняшний день.

Авторами проведены экспериментальные исследования процесса получения адсорбента композитного типа из шлама и АГМ. Характерные параметры используемого сырья для готового сорбента представлены в таблице. По большей части АГМ — это углерод (60 %), что обусловлено особенностями процессов электролиза в алюминиевой промышленности.

Характеристика исходного сырья и готового сорбента по данным элементного анализа

АГМ		Отход производства алюминия (шлам)		Готовый сорбент	
Хим. элемент или соединение	Состав, %	Хим. элемент или соединение	Состав, %	Хим. элемент или соединение	Состав, %
C	60	SiO ₂	63,25	C	2...5
Al	11,4	Al ₂ O ₃	15	SiO ₂	54,61...56,52
Ca	0,23	Fe ₂ O ₃	7,61	Al ₂ O ₃	13,4...13,9
Mg	0,45	CaO	1,8	Fe ₂ O ₃	6,41...6,61
Fe ₂ O ₃	0,92	MgO	1,65	CaO	1,62...1,7
Si	0,75	K ₂ O	2	MgO	1,67...1,74
H ₂ O	30	Na ₂ O	0,84	K ₂ O	1,95...2,02
		S	0,04	Na ₂ O	0,72...0,74
				S	0,024...0,025
				Al	13,2...13,67
				Mg	5,03...0,54
				Si	0,86...0,89

Получение адсорбентов включает процесс карбонизации, представляющий собой термическую обработку углесодержащих материалов. Это приводит к формированию вещества со структурой, напоминающей графит, с высокой степенью пористости и специфической текстурой поверхности. С целью получения такого материала сырье помещают в муфельную печь и обрабатывают в два этапа.

Первый этап состоит в удалении фторид-ионов, для этого применяется методология, разработанная на кафедре водоснабжения и водоотведения. Сырье выдерживается при 100 °С на протяжении 60 мин. В ходе этого процесса выделяется значительная доля гигроскопической влаги (75...80 %) [5].

На следующем этапе температура повышается до 900 °С, образцы находятся в таких условиях в течение 210 мин. В результате этого содержание углерода в образцах сокращается до 2...5 %.

После завершения процессов полученный сорбент охлаждают и подвергают дроблению. Размер частиц после измельчения составляет 1,5 мм. Эффективность сорбента в отношении тяжелых металлов устанавливается экс-

периментальным путем взаимодействием полученного сорбента с водными растворами солей металлов [6, 7]. В результате исследований определен оптимальный температурный диапазон 810...900 °С. При этой температуре формируется максимальное количество микропор.

Исследовано влияние времени выдержки в печи на адсорбционные характеристики материала. Результаты эксперимента показывают, что сначала увеличение времени способствует росту сорбционной способности продукта в отношении тяжелых металлов. Однако через 12 ч нагрева сорбента в печи дальнейшее увеличение времени становится нецелесообразным, т. к. рост сорбционной активности оказывается незначительным.

Показано, что увеличение доли АГМ ведет к повышению пористости адсорбента.

Кроме того, в процессе исследования к уже обработанному измельченному сорбенту добавляли модификатор. Смесь перемешивали и периодически нагревали. Свойства конечного продукта оказались зависимы от добавляемого модификатора и степени его дисперсности, времени перемешивания, порядка добавления компонентов.

Важную роль играет подготовка изначального отхода, его свойства — концентрация, вязкость, гомогенность и гидрофобность [8—10]. Условия для создания сорбента с заданными свойствами подбираются экспериментальным путем.

При дальнейших исследованиях предполагается возможность моделирования описанных процессов для создания сорбентов с заданными свойствами. Это позволит применять их для водоподготовки и водоотведения. В зависимости от химического состава осадка СВ после насыщения такие сорбенты можно будет использовать далее.

Одним из ключевых свойств таких сорбентов является возможность прессовки без использования связывающих веществ [11], что открывает перспективу создания на их основе материалов с различной плотностью. Эти материалы могут иметь разные характеристики и, соответственно, разнообразные сферы применения. Их можно использовать как сорбенты, термоизоляторы, флокулянты и коагулянты.

Поскольку сорбент представляет собой слоистую структуру, он способен к вспениванию. Для этого в промежутках между слоями необходимо внедрить модификатор в определенной концентрации [12—14]. Вспенивание может происходить как под действием перепада температур, так и вследствие испарения растворителя, содержащегося в сырье. Процесс проходит в ограниченном пространстве, определяемом объемом образца. Давление, возникающее в промежутках между слоями, может достичь критического значения и привести к взрыву образца. Частицы, образовавшиеся после взрыва, имеют лентообразную конфигурацию. Вспенивание можно оценить с помощью коэффициента термовспенивания [15], отражающего отношение плотности исходного материала к плотности добавки. Этот коэффициент увеличивается с ростом температуры и определенным уровнем насыщения. Степень вспенивания также может возрасти при снижении концентрации растворителя.

Сорбент, созданный с использованием акцепторных и донорных модификаторов, может иметь разнообразную морфологию частиц. Акцепторные частицы формируют объемные структуры, тогда как сорбент на основе до-

норных частиц представлен небольшими объемными сегментами, ослабленными разупорядоченными слоями. Морфология частиц сорбента, созданного на основе акцепторных модифицирующих структур, демонстрирует пример ДФ-11 (отходы переработки нефти). Исходное сырье обладает пластинчатой структурой. Важным аспектом является соотношение размеров частиц сырья. Они должны превышать определенную критическую величину, чтобы загрязняющие вещества равномерно сорбировались по поверхности сорбента. При выполнении этого условия при модификации частицы претерпевают трансформации [16], образуя ленточные пористые структуры, длина которых в 170...310 раз превышает толщину исходных частиц, при этом поперечный размер остается прежним. Характерной особенностью таких адсорбентов является наличие микропор [17, 18]. Обычно они имеют значительный объем ($r < 1$ нм), именно на их стенках происходит сорбция основного количества поглощаемого вещества. Это крайне важно для процесса адсорбции, в т. ч. тяжелых металлов.

С увеличением времени карбонизации снижается степень набухания сорбентов [19, 20]. Исследования показали, что увеличение продолжительности карбонизации ведет к возрастанию пористости и, следовательно, повышению сорбционной способности и влияет на кинетические и сорбционные характеристики исследуемых сорбентов. На основе экспериментальных данных определены параметры технологических процессов для производства композитного сорбента. С учетом экономических аспектов для дальнейших исследований выбраны параметры технологического процесса получения композитного сорбента KS-C: соотношение АГМ, отходов и воды 1:1:0,1; карбонизация исходного сырья при температуре 100 °С на протяжении 60 мин.; спекание при 900 °С на протяжении 210 мин. или 12 ч. Также получены образцы сорбентов KS-C-3,5 и KS-C-12.

Взяв за основу лабораторные и производственные исследования свойств сорбентов, авторами впоследствии разработана схема очистки СВ, загрязненных нефтепродуктами, при которой применяется плавающий слой сорбента в напорно-насыпных фильтрах. Эта схема отличается компактностью и малой площадью открытой поверхности. Также предложены схемы каскадной очистки СВ и системы очистки, состоящей из параллельно работающих фильтров. Технологии отличаются дешевизной используемых материалов, уменьшением количества отходов и снижением негативного воздействия на окружающую среду.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Marwa El-A., Mohamed F. S., Rehab K. M.* Cost estimation of synthesis and utilization of nano-adsorbents on the laboratory and industrial scales: A detailed review // *Science of The Total Environment*. 2023. Vol. 875. Pp. 1626—29.
2. *Matheus A. S., Charles W. I. H., Giselle M. M.* Residual diatomaceous earth as a potential and cost effective biosorbent of the azo textile dye Reactive Blue 160 // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020. Vol. 8. Iss. 1. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103617.
3. *Sheng-Jie Y. T., Ahmad H.-B., Huan-Ping C.* Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review // *Water Research*. 2017. Vol. 120. Pp. 88—116.
4. *Бирман Ю. А., Вурдова Н. Г.* Инженерная защита окружающей среды. Очистка вод. Утилизация отходов М. : АСВ, 2002. 295 с.

5. Вурдова Н. Г., Юрьев Ю. Ю. Инвестиционный проект создания замкнутых водооборотных циклов на промышленном предприятии // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. 2022. Т. 12. № 4. С. 529—538.
6. Silva Rodríguez de San Miguel J. A. Water Supply and Wastewater Treatment and Reuse in Future Cities: A Systematic Literature Review // Water. 2023. Vol. 15. Iss. 17. DOI: 10.3390/w15173064.
7. Tchobanoglous G., Burton F., Stensel H. D. Wastewater engineering: Treatment and reuse // Journal American Water Works Association. 2003. Vol. 95. P. 201.
8. Карелин Я. А., Попова И. А., Евсеева Л. А., Евсеева О. Я. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М. : Стройиздат, 1982. 332 с.
9. Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications / I. Michael-Kordatou, C. Michael, X. Duan, X. He, D. D. Dionysiou, M. A. Mills, D. Fatta-Kassinos // Water Resist. 2015. Vol. 77. Pp. 213—248.
10. Москвичева Е. В., Быков А. А., Алексиков А. Е., Геращенко А. А. Повышение эффективности работы сооружений очистки нефтесодержащих сточных вод // Интернет-Вестник ВолгГАСУ. 2007. № 2. URL: http://vestnik.vgasu.ru/attachments/2-3-11_0507.pdf.
11. Харламова Т. А., Колесников А. В., Алафердов А. Ф. Перспективные электрохимические процессы в технологиях обезвреживания сточных вод. II. Электрохимическая деструкция органических веществ; использование электролиза в технологии очистки воды // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. № 3. С. 55—62.
12. Сарбаева М. Т., Москвичева Е. В., Стрелетов И. В., Москвичев С. С. Получение сорбентов из алюмосиликатных отходов нефтеперерабатывающего завода // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2008. Вып. 12(31). С. 101—104.
13. Назаров В. Д., Аксенов В. И., Назаров М. Д. Водное хозяйство промышленных предприятий: справочное издание. Книга 5. М. : Теплотехник, 2008. 439 с.
14. Освоение наилучших доступных технологий водоочистки для промышленных предприятий / Н. Г. Вурдова, Ю. Ю. Юрьев, О. С. Брошко, А. Г. Тимофеев, В. В. Изотов, Е. В. Москвичева, И. С. Ляшенко // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2023. Вып. 2(91). С. 130—139.
15. Optimization of an electrocoagulation — flotation system for domestic wastewater treatment and reuse / G. H. Bracher, E. Carissimi, D. B. Wolff, C. Graepin, A. P. Hubner // Environmental Technology. 2021. Vol. 42. Pp. 2669—2679.
16. Кузубова Л. И., Морозов С. В. Очистка нефтесодержащих сточных вод. Новосибирск : ГПНТБ, 1992. 72 с.
17. Комплексная система очистки сточных вод текстильного предприятия / А. А. Геращенко, О. С. Власова, Д. О. Игнаткина, Ю. Ю. Юрьев, Р. В. Потоловский // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2021. Вып. 2(83). С. 72—83.
18. Salgot M., Folch M. Wastewater treatment, and water reuse // Water Consumption, Tariffs and Regulation. 2018. Vol. 2. Pp. 64—74.
19. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев : Наукова думка, 1981. 207 с.
20. Технологический подход к организации малосточных систем на нефтеперерабатывающих предприятиях / Н. Г. Вурдова, О. С. Брошко, Ю. Ю. Юрьев, В. В. Изотов, А. Г. Тимофеев, Е. В. Москвичева, Е. А. Бастрыкин // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2023. Вып. 2(91). С. 140—148.

© Игнаткина Д. О., Юрьев Ю. Ю., Белгородская М. Ю., Захаров С. С.,
Полицимако К. А., Изотов В. В., 2024

Поступила в редакцию
в сентябре 2024 г.

Ссылка для цитирования:

Разработка технологии получения сорбентов из отходов производства / Д. О. Игнаткина, Ю. Ю. Юрьев, М. Ю. Белгородская, С. С. Захаров, К. А. Полицимако, В. В. Изотов // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2024. Вып. 4(97). С. 199—205. DOI: 10.35211/18154360_2024_4_199.

Об авторах:

Игнаткина Дарья Олеговна — канд. техн. наук, доц., доц. каф. водоснабжения и водоотведения, Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ). Российская Федерация, 400074, г. Волгоград, ул. Академическая, 1; viv_vgasu@mail.ru

Юрьев Юрий Юрьевич — канд. техн. наук, доц., зав. каф. водоснабжения и водоотведения, Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ). Российская Федерация, 400074, г. Волгоград, ул. Академическая, 1; viv_vgasu@mail.ru

Белгородская Марина Юрьевна — старший преподаватель каф. водоснабжения и водоотведения, Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ). Российская Федерация, 400074, г. Волгоград, ул. Академическая, 1

Захаров Сергей Сергеевич — магистрант каф. водоснабжения и водоотведения, Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ). Российская Федерация, 400074, г. Волгоград, ул. Академическая, 1

Полицимако Кирилл Ангарович — аспирант, Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ). Российская Федерация, 400074, г. Волгоград, ул. Академическая, 1

Изотов Владислав Владимирович — аспирант, Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ). Российская Федерация, 400074, г. Волгоград, ул. Академическая, 1

Darya O. Ignatkina, Yurii Yu. Yur'ev, Marina Yu. Belogorskaya, Sergey S. Zakharov, Kirill A. Politsimako, Vladislav V. Izotov

Volgograd State Technical University

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR OBTAINING SORBENTS FROM PRODUCTION WASTE

The article is devoted to the development and implementation of composite adsorbents based on industrial waste from the aluminum industry and anodic graphite material for wastewater treatment from toxic compounds, in particular, heavy metals. The existing problems of wastewater treatment related to the insufficient effectiveness of traditional methods, as well as the need to use innovative approaches, are considered. A process for obtaining adsorbents without binders is proposed, which allows changing their density and properties, adapting materials for various purposes such as sorption, thermal insulation and flocculation. The conditions of carbonization, volumetric and morphological characteristics of sorbents, their foaming and sorption properties are considered. Experimental studies have confirmed that by increasing the carbonation time, it is possible to increase the porosity and, consequently, the sorption capacity of adsorbents. Based on the data obtained, a scheme for wastewater treatment contaminated with petroleum products has been developed using a floating sorbent layer in pressure-bulk filters, which ensures compactness and efficiency. The ecological and economic importance of the technology is emphasized, which consists in reducing the cost of cleaning, reducing waste and minimizing the negative impact on the environment.

Key words: adsorbents, composite materials, wastewater treatment, heavy metals, carbonation, particle morphology, foaming, environmental and economic efficiency, water treatment technologies, waste disposal.

For citation:

Ignatkina D. O., Yur'ev Yu. Yu., Belogorskaya M. Yu., Zakharov S. S., Politsimako K. A., Izotov V. V. [Development of technology for obtaining sorbents from production waste]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Seriya: Stroitel'stvo i arhitektura* [Bulletin of Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Civil Engineering and Architecture], 2024, iss. 4, pp. 199—205. DOI: 10.35211/18154360_2024_4_199.

About authors:

Darya O. Ignatkina — Candidate of Engineering Sciences, Docent, Volgograd State Technical University (VSTU). 1, Akademicheskaya st., Volgograd, 400074, Russian Federation; viv_vgasu@mail.ru

Yurii Yu. Yur'ev — Candidate of Engineering Sciences, Docent, Volgograd State Technical University (VSTU). 1, Akademicheskaya st., Volgograd, 400074, Russian Federation; viv_vgasu@mail.ru

Marina Yu. Belogorodskaya — Senior Lecturer, Volgograd State Technical University (VSTU). 1, Akademicheskaya st., Volgograd, 400074, Russian Federation

Sergey S. Zakharov — Master's Degree student, Volgograd State Technical University (VSTU). 1, Akademicheskaya st., Volgograd, 400074, Russian Federation

Kirill A. Politsimako — Postgraduate student, Volgograd State Technical University (VSTU). 1, Akademicheskaya st., Volgograd, 400074, Russian Federation

Vladislav V. Izotov — Postgraduate student, Volgograd State Technical University (VSTU). 1, Akademicheskaya st., Volgograd, 400074, Russian Federation