

DOI: 10.26730/1999-4125-2020-6-82-86

УДК 66.965

**РАЗРАБОТКА УПРОЧНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НЕФТЕСОРБЕНТОВ НА  
ОСНОВЕ УГЛЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ С  
ПРИМЕНЕНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ ПРИСАДОК**

**DEVELOPMENT OF HARDENED CARBON OIL SORBENTS BASED ON  
CARBON-CONTAINING INDUSTRIAL WASTE USING MINERAL ADDITIVES**

**Ушакова Елена Сергеевна,**  
канд. техн. наук, e-mail: brels@list.ru  
**Elena S. Ushakova,** C. Sc. in Engineering  
**Соловьева Лилия Вячеславовна,**  
студентка 4 курса, e-mail: Slilya.httt@mail.ru  
**Liliya V. Solovyova,** 4<sup>th</sup> year student  
**Ушаков Андрей Геннадьевич,**  
канд. техн. наук, e-mail: elliat@mail.ru  
**Andrey G. Ushakov,** C. Sc. in Engineering

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия,  
г. Кемерово, ул. Весенняя, 28  
T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyaya St., Kemerovo, 650000, Russian  
Federation

**Аннотация:**

*В статье освещена актуальная тема упрочнения углеродных нефтесорбентов в связи с разрушением каркаса сорбентов при их транспортировке и очистке воды от углеводородных загрязнений. Приведены существующие способы упрочнения углеродных сорбентов: высокотемпературные способы, основанные на образовании пироуглерода на каркасе сорбента при пиролизе жидких и газообразных углеводородов и введение дополнительных компонентов (мелассы, лигносульфоната, карбамидоформальдегидной смолы, дифурфурилиденацетона и минеральных присадок). Подробно рассмотрен и изучен метод введения минеральных присадок. В качестве исходного сырья использовались углеродсодержащие отходы деревообрабатывающих предприятий (опилки), избыточный активный ил биологических очистных сооружений и минеральные добавки (цемент и глина), которые выступали в роли модифицирующей добавки. Приведены характеристики исходного сырья, процесс получения нефтесорбента и результаты исследования влияния модифицирующей добавки на свойства углеродных нефтесорбентов. Лабораторные исследования показали, что прочность на сжатие сорбентов увеличивается в 2,95-3,58 раза, влагоемкость снижается до 0,187-0,55 г/г, что является положительным фактором модификации продукта, так как сорбент применяется в водной среде. Однако в связи с увеличением плотности сорбентов их нефтеемкость уменьшается в 2,5 раза.*

**Ключевые слова:** углеродный сорбент, нефтеемкость, упрочнение, минеральные присадки, модификация.

**Abstract:**

*The article highlights the current topic of strengthening of carbon oil sorbents due to the destruction of the sorbent framework during their transportation and water purification from hydrocarbon contamination. The existing methods for strengthening carbon sorbents are presented: high-temperature methods based on the formation of pyrocarbon on the sorbent frame during pyrolysis of liquid and gaseous hydrocarbons and the introduction of additional components (molasses, lignosulfonate, urea-formaldehyde resin, difurfurilidenacetone and mineral additives). The method of introducing mineral additives is considered and studied in detail. Carbon-containing waste from woodworking enterprises (sawdust), excess activated sludge from biological treatment plants, and mineral additives (cement and clay) were used as feedstock, which acted as a modifying additive. The*

*characteristics of the feedstock, the process of obtaining an oil sorbent, and the results of a study of the effect of a modifying additive on the properties of carbon oil sorbents are presented. Laboratory studies have shown that the compressive strength of sorbents increases by 2.95-3.58 times, the moisture capacity decreases to 0.187-0.55 g/g, which is a positive factor in product modification, since the sorbent is used in an aqueous environment. However, due to an increase in the density of sorbents, their oil capacity decreases by 2.5 times.*

**Key words:** carbon sorbent, oil capacity, hardening, mineral additives, modification.

Для очистки сточных вод, что необходимо для сохранения и улучшения состояния водного потенциала земли, широкое применение получили сорбенты, которые используются для очистки вод от органических соединений, тяжелых металлов и других веществ. Преимуществами данного метода является возможность рекуперации этих веществ и повторное использование сорбента. В качестве сорбентов используются разные природные и искусственные пористые материалы, но наиболее дешевым и экологически чистым материалом для разработки сорбентов являются органические природные вещества – торф, опилки, сельскохозяйственные отходы (отруби, рисовая шелуха и др.) [1-6].

На кафедре ХТТТ Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева разработаны сорбенты на основе углеродсодержащих отходов деревообрабатывающих предприятий и активного ила биологических очистных сооружений, которые хорошо себя показали при очистке воды от нефти и нефтяных продуктов [7,8].

Одним их важнейших свойств сорбентов является прочность, обуславливающая сохранность сорбентов при транспортировке и очистке воды. Для увеличения данного показателя используют следующие методы:

I. Введение дополнительных компонентов:

- Мелассы – сиропообразной жидкости темно-бурого цвета со специфическим запахом, которая придает прочность гранулам за счет образования сахарата кальция [9].

- Лигносульфоната – продукта технологической переработки растительного древесного сырья на целлюлозно-бумажном производстве, что образует в смеси пленку за счет высокодисперсных гидратных фаз [9].

- Карбамидоформальдегидной смолы – продукта поликонденсации карбамида с формальдегидом. При термической обработке при 550-560°C происходит уплотнение и формирование полигексагональной углеродной структуры, что оказывает существенное влияние на прочность сорбента [9].

- Дифурфурилиденацетона, в составе которого имеются винильные и карбонильные группы, способные образовывать сетчатые пространственные структуры, что значительно увеличивает прочность и выход углеродного продукта [9].

- Минеральных присадок, таких как цемент, глина. Основными составляющими цемента, играющими главную роль в наборе прочности, являются алит ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) и белит ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ). Главным глинообразующим минералом является каолит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Он имеет относительно плотное и неподвижное строение кристаллической решетки с наименьшим расстоянием из закономерно повторяющихся групп ионов, поэтому он не способен присоединять и удерживать большое количество воды, что объясняет понижение влагоемкости у сорбента, а увеличение плотности способствует набору прочности углеродных гранул [10, 11].

Таблица 1. Характеристика сырья

Table 1. Characteristics of raw materials

Определяемый параметр	Древесные опилки	Кек
Влажность, %	4-10	90-94
Зольность, %	5-7	35-40
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	105-117	1190-1200
Размер частиц, мм	0,5-2	–
Выход летучих веществ, %	73-76	84-86
pH	–	6,3-7,3

Таблица 2 Характеристики минеральных присадок

Table 2 Characteristics of mineral additives

Определяемый параметр	Глина	Цемент
Влажность, % мас.	2-8	0,1-1,0
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	900-1000	1100-1300
Размер частиц, мкм	Менее 5	1-2
Цвет	Красный	Серый

Таблица 3. Результаты анализа сорбентов  
 Table 3. Results of sorbent analysis

Параметры	Сорбент без минеральных добавок	Сорбенты с 8% цемента	Сорбенты с 8% глины
Влажность, %	2,00±0,10	1,73±0,01	1,81±0,02
Зольность, %	22,40±1,00	58,21±3,15	43,56±2,04
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	195±6	502±10	462±13
Выход летучих веществ, %	35,20±2,00	29,60±1,00	29,34±0,80
Прочность на сжатие, кг/гранула	0,40±0,02	1,18±0,05	1,43±0,06
Нефтеемкость, г/г	3,50±0,10	1,37±0,02	1,56±0,22
Влагоемкость, г/г	2,10±0,10	0,55±0,03	0,187±0,002

II. Высокотемпературные методы упрочнения.

Упрочнение гранул осуществляется за счет оседающего на каркасе сорбента углерода, образующегося при пиролизе, протекающего при 600-700°C и близкого к атмосферным давлениям, жидких или газообразных углеводородов [12-15].

С учетом преимуществ и недостатков перечисленных методов наиболее перспективным является метод с введением минеральных присадок, так как присадки не вносят существенных изменений в состав и структуру сорбента и являются легкодоступными и безопасными.

**Цель работы** – изучение изменения свойств, разработанных на основе углеродсодержащих отходов и обезвоженного избыточного активного ила углеродных сорбентов в результате введения минеральных добавок в их состав.

В качестве основного исходного сырья использовали углеродсодержащие отходы деревообрабатывающих предприятий – опилки, кек – обезвоженный избыточный активный ил биологических очистных сооружений и модифицирующие добавки, увеличивающие прочность сорбентов – цемент и глину (таблица 1 и 2).

Так как гранулы из древесных отходов плохо держали форму, в их состав вводили связующее вещество – биомассу (остаток анаэробного сбраживания избыточного активного ила биологических очистных сооружений,) составляющую 80% всей массы смеси для гранулирования. Для упрочнения гранул добавляли минеральные присадки (цемент или глину) в количестве 8% мас.

Для образования гранул готовую смесь загружали в гранулятор барабанного типа, где в процессе окатывания происходит наложение смеси на твердые частицы тонкодисперсного материала за счет возникновения твердофазных мостиков или срастания за счет диффузии молекул в точке соприкосновения частиц.

Далее в инфракрасном шкафу проходила сушка гранул при 40-60°C. Высушенные гранулы

сортировали, для выделения фракции 0,5-1 см. Остальные фракции подвергали разрушению и повторно процессу грануляции.

Следующий этап – пиролиз, включающий в себя загрузку гранул в металлическую реторту диаметром 3 см и длиной 79 см, которую помещали в трубчатую печь и постепенно нагревали до температуры 600°C. В результате пиролиза гранул из реторты удаляется парогазовая смесь, состоящая из паров воды и смолы, а также таких газов, как углеводороды непредельного ряда (группы этилена). После окончания проведения пиролиза через реторту пропускали газ CO<sub>2</sub> для мягкого охлаждения сорбента в инертной среде до температуры 200°C, дальнейшее охлаждение проводилось на воздухе.

Как показали эксперименты, процесс окатывания с модифицирующими добавками отличался лишь в понижении влажности смеси из-за увеличения содержания сухого составляющего, в результате чего она становилась сыпучеобразной, а процесс гранулообразования затруднялся. Для решения данной проблемы необходимо было добавлять дополнительное количество биомассы и/или воды для повышения влажности смеси.

Усредненные результаты исследований характеристик полученных сорбентов представлены в таблице 3.

**Анализ результатов:**

Влажность сорбентов с минеральными присадками незначительно понизилась, что может быть связано с увеличением плотности сорбента и уменьшением количества пор.

При проведении опытов было выявлено, что зольный остаток, полученный из сорбентов с глиной, в отличие от остатка из исходных сорбентов держал первоначальную форму, но при физическом воздействии разрушался. Это можно объяснить способностью элементов глины при термической обработке спекаться и формировать единый керамический слиток, устойчивый к проникновению влаги и деформациям.

Из полученных результатов видно, что зольность сорбентов с минеральными присадками, в отличие от исходных сорбентов, повысилась в

1,9-2,6 раза, так как содержание минеральных примесей увеличилось из-за добавления цемента или глины, в составе которых имеются: оксид кальция, диоксид кремния, глинозем, оксид железа и оксид магния.

При добавлении минеральных присадок плотность сорбентов увеличивается в 2,37-2,57 раза из-за повышения содержания минеральных соединений, которые имеют относительно плотное строение кристаллической решетки, что также уменьшает пористость исходных сорбентов.

Исходные сорбенты после достижения максимальной нагрузки рассыпались до состояния пыли, сорбенты с глиной или цементом при этом разрушались на кусочки. Этому поспособствовал набор прочности у модифицированных сорбентов, что обусловлено повышением их плотности, а также содержанием трехкальциевого силиката в цементе и каолинита в глине.

При определении влагоемкости исходных сорбентов наблюдалось отшелушивание частичек сорбента в виде пыли, что плавала на поверхности воды, чего не происходило с сорбентами, в составе которых имелись минеральные присадки. Уменьшение влагоемкости сорбентов до 0,187-0,55 г/г является следствием снижения количества пор и содержанием каолинита в глине.

Нефтеемкость сорбентов с минеральными присадками уменьшается в 2,24-2,55 раза из-за повышения их плотности, следствием чего является снижение количества пор.

Таким образом, лабораторные исследования показали, что при введении в состав сорбентов минеральных добавок прочность на сжатие сорбентов увеличивается в 2,95-3,58 раза. Влагоемкость сорбента снижается до 0,187-0,55 г/г, что является положительным фактором модификации продукта, так как сорбент применяется в водной среде, а значит, будет дольше находиться на водной поверхности и будет более эффективным. Недостатком данного метода упрочнения сорбентов является снижение нефтеемкости в 2,5 раза, для восстановления которой необходимо применять дополнительные меры: модифицирование сорбента функциональными группами, проведение деминерализации обработкой кислотами, озонирование сорбента.

Следовательно, использование данного метода целесообразно, когда потребителю важен параметр прочности, в обратном случае выгоднее использовать исходный сорбент.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вайсман Я. И., Глушанкова И. С., Ширинкина Е. С., Давлетова С. Ф. Способ переработки лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажной промышленности с получением сорбентов для очистки сточных вод // Теоретическая и прикладная экология. 2018. № 3. С. 93-99. doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-093-099
2. Abit K. E., Carlsen L., Nurzhanova A. A., Nauryzbaev M. K. Activated Carbons from Miscanthus Straw for Cleaning Water Bodies in Kazakhstan // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2019. No. 21. P. 259-267. <https://doi.org/10.18321/ectj867>
3. Wang B., Sun Y., Sun R. Fractional and structural characterization of lignin and its modification as biosorbents for efficient removal of chromium from wastewater: a review // Journal of Leather Science and Engineering. 2019. No. 1. P. 25. <https://doi.org/10.1186/s42825-019-0003-y>
4. Gallios G. P., Tolkou A. K., Katsoyiannis I. A., Stefusova K., Vaclavikova M., Deliyanni E. A. Adsorption of Arsenate by Nano Scaled Activated Carbon Modified by Iron and Manganese Oxides // Sustainability. 2017. No 9. P. 18. <https://doi.org/10.3390/su9101684>
5. Свешникова Е. С. Получение нефтесорбентов из возобновляемого сельскохозяйственного сырья // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия химия. Биология. Экология. 2018. № 4. С. 3. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-4-390-392>
6. Козлов А. П. Переработка бурых углей в эффективные сорбенты для решения задач охраны окружающей среды и повышения качества жизни / А. П. Козлов, И. Ю. Зыков, Ю. Н. Дудникова, В. Э. Цветков, Н. И. Федорова, З. Р. Исмагилов // Вестник КузГТУ. – 2018. – №3. – С. 93-100.
7. Ушакова Е. С. Влияние природы магнетита на процесс получения и свойства магнитных углеродных сорбентов / Е. С. Ушакова, Е. А. Сунчугашева, А. Г. Ушаков // Вестник КузГТУ. – 2019. – №2. – С. 77-86.
8. Ушакова Е. С., Ушаков А. Г., Соловьева Л. В. Влияние процесса гидрофобизации на свойства магнитных углеродных сорбентов // Южно-Сибирский научный вестник. 2020. № 1. С. 39-44. doi: 10.25699/SSSB.2020.29.56924.
9. Островский В. С., Стариченко Н. С. Изменение свойств каменноугольных пеков добавками // Химия. 2018. № 1. С. 22-31. <https://doi.org/10.3103/S1068364X18010052>
10. Соловьева Л. В. Упрочнение углеродных сорбентов введением минеральных присадок / Л. В. Соловьева, Е. С. Ушакова // Проблемы геологии и освоения недр. – Том 1. – 2020. – С. 397-399.

11. Рахимов Р. З. Влияние состава и температуры прокаливания добавок каолиновой и полиминеральной глины в портландцемент на свойства цементного камня / Р. З. Рахимов, Н. Р. Рахимова, А. Р. Гайфуллин, А. Р. Бикмухаметов, В. П. Морозов // Известия КГАСУ – 2019. – № 3 (49). – С. 172-180.
12. Староверов Е. Н. Способ модификации углеродных волокон и углеродных нанотрубок // Патент RU 2578283 C1. Заявка: 2015106734/05, 2015.02.26 Дата публикации: 27.03.2017.
13. Михайлова Е. С. Низкотемпературное озонирование углеродного сорбента / Е. С. Михайлова, Н. И. Федорова, З. Р. Исмагилов // Вестник КузГТУ. – 2018. – №5. – С. 83-89.
14. Пат. 2578283 РФ, МПК C01B 31/02, B82B 3/00, B82Y 40/00. Способ модификации углеродных волокон и углеродных нанотрубок / Е. Н. Староверов; патентообладатель Е. Н. Староверов. – опубл. 27.03.2017.
15. Пат. 2670868 РФ, МПК D06M 15/00, D06M 23/10, D06M 101/00. Углеродные волокна и высококачественные волокна для композиционных материалов / Чуй Шао С.(US), Тан Лунгуй(US), Хармон Билли(US); патентообладатель САЙТЕК ИНДАСТРИЗ ИНК (US). – опубл. 11.12.2018.

## REFERENCES

1. Vajsman Ya. I., Glushankova I. S., Shirinkina E. S., Davletova S. F. Sposob pererabotki ligninsoderzhashchih othodov cellyulozno–bumazhnoj promyshlennosti s polucheniem sorbentov dlya ochistki stochnyh vod // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2018. № 3. S. 93-99. doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-093-099
2. Abit K. E., Carlsen L., Nurzhanova A. A., Naurzybaev M. K. Activated Carbons from Miscanthus Straw for Cleaning Water Bodies in Kazakhstan // Eurasian Chemico-Technological Journa. 2019. No. 21. P. 259-267. <https://doi.org/10.18321/ectj867>
3. Wang B., Sun Y., Sun R. Fractional and structural characterization of lignin and its modification as biosorbents for efficient removal of chromium from wastewater: a review // Journal of Leather Science and Engineering. 2019. No. 1. P. 25. <https://doi.org/10.1186/s42825-019-0003-y>
4. Gallios G. P., Tolkou A. K., Katsoyiannis I. A., Stefusova K., Vaclavikova M., Deliyanni E. A. Adsorption of Arsenate by Nano Scaled Activated Carbon Modified by Iron and Manganese Oxides // Sustainability. 2017. No 9. P. 18. <https://doi.org/10.3390/su9101684>
5. Sveshnikova E. S. Poluchenie neftesorbentov iz vozobnovlyаемого sel'skohozyajstvennogo syr'ya // Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Seriya himiya. Biologiya. Ekologiya. 2018. № 4. S. 3. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-4-390-392>
6. Kozlov A. P. Pererabotka buryh uglej v effektivnye sorbenty dlya resheniya zadach ohrany okruzhayushchej sredy i povysheniya kachestva zhizni / A. P. Kozlov, I. Yu. Zykov, Yu. N. Dudnikova, V. E. Cvetkov, N. I. Fedorova, Z. R. Ismagilov // Vestnik KuzGTU. – 2018. – №3. – С. 93-100.
7. Ushakova E. S. Vliyanie prirody magnetita na process polucheniya i svojstva magnitnyh uglerodnyh sorbentov / E. S. Ushakova, E. A. Sunchugasheva, A. G. Ushakov // Vestnik KuzGTU. – 2019. – №2. – С. 77-86.
8. Ushakova E. S., Ushakov A. G., Solov'eva L. V. Vliyanie processa gidrofobizacii na svojstva magnitnyh uglerodnyh sorbentov // YUzhno-Sibirskij nauchnyj vestnik. 2020. № 1. S. 39-44. doi: 10.25699/SSSB.2020.29.56924.
9. Ostrovskij V. S., Starichenko N. S. Izmenenie svojstv kamennougol'nyh pekov dobavkami // Himiya. 2018. № 1. S. 22-31. <https://doi.org/10.3103/S1068364X18010052>
10. Solov'eva L. V. Uprochnenie uglerodnyh sorbentov vvedeniem mineral'nyh prisadok / L. V. Solov'eva, E. S. Ushakova // Problemy geologii i osvoeniya neдр. – Tom 1. – 2020. – S. 397-399.
11. Rahimov R. Z. Vliyanie sostava i temperatury prokalivaniya dobavok kaolinovoj i polimineral'noj gliny v portlandcement na svojstva cementnogo kamnya / R. Z. Rahimov, N. R. Rahimova, A. R. Gajfullin, A. R. Bikmuhametov, V. P. Morozov // Izvestiya KGASU – 2019. – № 3 (49). – S. 172-180.
12. Staroverov E. N. Sposob modifikacii uglerodnyh volokon i uglerodnyh nanotrubok // Patent RU 2578283 C1. Заявка: 2015106734/05, 2015.02.26 Дата публикации: 27.03.2017.
13. Mihajlova E. S. Низкотемпературное озонирование углеродного сорбента / Е. С. Mihajlova, Н. И. Федорова, З. Р. Исмагилов // Vestnik KuzGTU. – 2018. – №5. – С. 83-89.
14. Пат. 2578283 РФ, МПК C01B 31/02, B82B 3/00, B82Y 40/00. Способ модификации углеродных волокон и углеродных нанотрубок / Е. Н. Староверов; патентообладатель Е. Н. Староверов. – опубл. 27.03.2017.
15. Пат. 2670868 РФ, МПК D06M 15/00, D06M 23/10, D06M 101/00. Углеродные волокна и высококачественные волокна для композиционных материалов / CHuj SHao S.(US), Тан Лунгуй(US), Хармон Билли(US); патентообладатель САЙТЕК ИНДАСТРИЗ ИНК (US). – опубл. 11.12.2018.

Поступило в редакцию 10.12.2020

Received 10 December 2020