

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МИКРОСФЕР ЗОЛЫ УНОСА ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

А.И. Фоменко, Л.И. Соколов

Вологодский государственный университет

Исследованы сорбционные характеристики алюмосиликатных микросфер золы уноса тепловых электростанций по отношению к ионам тяжелых металлов с целью последующего их использования для глубокой очистки бытовых и производственных сточных вод. Изучены механизм и кинетика сорбции ионов железа общего из водных растворов, получены количественные характеристики сорбционной емкости и константы адсорбционного равновесия. Установлено, что алюмосиликатные микросферы золы уноса обладают сорбционными свойствами по отношению к ионам железа общего. Изотерма сорбции ионов железа из воды исследуемым материалом характерна для микропористых сорбентов. Количественные характеристики сорбционного процесса позволяют сделать вывод о возможности использования алюмосиликатных микросфер золы уноса без какой-либо дополнительной обработки для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: зола уноса тепловых электростанций, алюмосиликатные микросферы, адсорбция, сорбенты, изотерма сорбции, количественные характеристики процесса адсорбции, сточные воды

Sorption Properties of Fly Ash Microspheres of Thermal Power Plants

A.I. Fomenko, L.I. Sokolov

Vologda State University, 160000 Vologda, Russia

The sorption characteristics of aluminosilicate microspheres of fly ash from thermal power plants with respect to heavy metal ions were studied with a view to their subsequent use for integrated treatment of household and industrial wastewater. The mechanism and kinetics of the sorption of total iron ions from aqueous solutions are studied, quantitative characteristics of the sorption capacity and adsorption equilibrium constants are obtained. It has been established that aluminosilicate microspheres of fly ash possess sorption properties with respect to common iron ions. The sorption isotherm of iron ions from water by the material under study is characteristic of microporous sorbents. The quantitative characteristics of the sorption process allow us to conclude about the possibility of using aluminosilicate fly ash microspheres without any additional treatment for the purification of waste water from heavy metal ions.

Keywords: fly ash from thermal power plants, aluminosilicate microspheres, adsorption, sorbents, sorption isotherm, quantitative characteristics of the adsorption process, wastewater

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-01-50-54

Механизмы образования и химический состав золы уноса (летучей золы) тепловых электростанций изучены в работах [1, 2]. Имеются многочисленные примеры исследований [1–7] использования зол уноса в конкретных технологических процессах. Анализ показывает, что одной из самых освоенных областей использования зол является строительство.

Зола содержит компоненты, обладающие уникальными технологическими свойствами, позволяющими эффективно использовать их во многих современных технологиях [5–7]. Один из таких компонентов золы — алюмосиликатные микросферы. Это легкая фракция золы в виде мелкодисперсного сыпучего порошка, состоящая из полых тонкостенных частиц сферической формы. Алюмосили-

катные микросферы образуются в результате расплавления минеральных компонентов топлива и раздува капели путем газовых включений. Размеры частиц и химический состав алюмосиликатных микросфер зависят от фракционного состава используемого топлива, содержания и состава минеральных примесей в нем, содержания золы и ее химического состава, от используемой техноло-

гии очистки топочных газов и разделения крупной и мелкой фракций золы уноса. Алюмосиликатные микросферы содержатся, в основном, в крупной фракции летучей золы и имеют размеры от 10 до 250 мкм. По химическому составу в алюмосиликатных микросферах преобладают оксиды кремния и алюминия [7, 8]. Плотность микросфер менее 1 г/см³, что является основой технологических схем их гравитационного выделения из золы после естественного всплывания на поверхности прудов-отстойников гидротехнических сооружений золоотвалов, а также эффективного применения во многих современных технологиях. Наиболее освоены области использования алюмосиликатных микросфер зол уноса в качестве наполнителя композиционных материалов, в производстве керамических легких теплоизоляционных материалов, жаростойких бетонов, термопластиков и др. [6].

Учитывая масштабы накопленных в золоотвалах зольных микросфер как побочного продукта работы тепловых электростанций, сравнительную простоту процесса их выделения, высокую механическую прочность и экологическую безопасность по химическому составу, данный материал можно рассматривать как перспективный в решении проблем очистки сточных вод различных уровней загрязнения.

В настоящей работе изучены кинетика процесса сорбции и сорбционные характеристики алюмосиликатных микросфер золы уноса по отношению к ионам тяжелых металлов с целью последующего использования для глубокой очистки сточных вод.

Для исследований использовались алюмосиликатные микросферы золы уноса, выделенные фильтрованием осветленной воды, отобранной из пруда-осветлителя Череповецкой ГРЭС. Внешний



Рис. 1. Внешний вид высушенной пробы (а) и отдельных частиц пробы – микросфер (б) при 28-кратном увеличении в отраженном свете на приборе МБС-9
Fig. 1. Appearance of the dried sample (a) and individual particles of the sample – microspheres (b) at a 28-fold increase in reflected light on the MBS-9 device

вид исследованного материала, высушенного в сушильном шкафу при температуре 100 ± 5 °С до воздушно-сухого состояния, представлен на рис. 1.

Микросферы, отчетливо видны на рис. 1, имеют среднюю плотность 0,452 г/см³. Химический состав исследованных образцов микросфер определяется следующим содержанием основных оксидов, % по массе: 60,4 SiO₂; 26,1 Al₂O₃; 4,7 Fe₂O₃; 2,3 CaO; 1,2 TiO₂; 0,93 (Na₂O + K₂O); 0,69 MnO. По гранулометрическому составу высушенные пробы представлены, в основном, смесью фракций класса крупности 0,63–0,16 мм:

Класс крупности, мм.....>5	5–2,5	2,5–1,25	1,25–0,63	0,63–0,315	0,315–0,16	<0,16
Массовая доля фракции ω , % по массе.....0	0	0	0,49	26,66	60,36	5

В опыте исследовали образцы фракции 0,315–0,16 мм. Кинетику процесса сорбции и сорбционные характеристики микросфер изучали по отношению к ионам железа общего в статическом режиме при температуре 25 °С из модельных водных растворов при соотношении твердой (Т) и жидкой (Ж) фаз 1:100. Модельные растворы готовили по навескам железосоединений Fe₂(SO₄)₃·(NH₄)₂SO₄·24H₂O. Эффективность сорбции в каждом конкретном опыте оценивали путем сравнения

значения исходной концентрации определяемых ионов в растворе с остаточной концентрацией после контакта раствора с сорбентом. Контроль содержания ионов железа в исходных и равновесных растворах проводили фотометрическим методом по методике ПНД Ф 14.1:2.50–96 на фотоколориметре КФК-2МП при длине волны $\lambda = 540$ нм с использованием кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 30 мм. Пределы допустимой погрешности при измерении $\pm 0,5$ %. Во всех экспериментах каждое значение определяемой величины сорбции является средним арифметическим из

результата трех измерений. Погрешность эксперимента не превышала 10 %.

Для выяснения механизма и кинетики сорбции экспериментальные данные представлены в виде графической зависимости остаточного содержания ионов железа в каждый данный момент времени C_t от времени контакта раствора с сорбентом τ ($C_t = f(\tau)$), а также зависимости степени извлечения ионов железа из раствора (степени очистки) α от времени контакта раствора с сорбентом τ ($\alpha = f(\tau)$) (рис. 2).

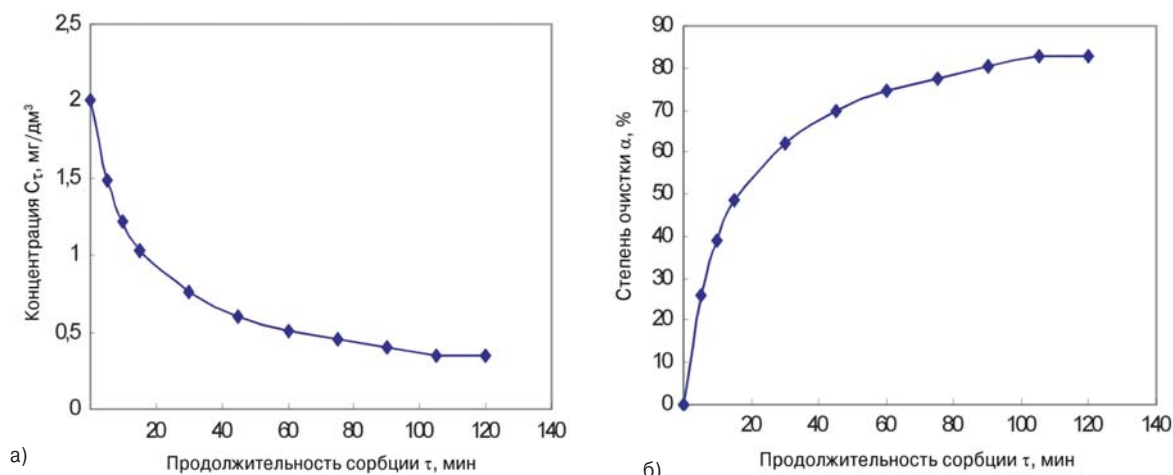


Рис. 2. Кинетическая кривая сорбции ионов железа из раствора алюмосиликатными микросферами: а - $C_{\tau} = f(\tau)$; б - $\alpha = f(\tau)$

Fig. 2. Kinetic curve of sorption of iron ions from a solution by aluminosilicate microspheres: а - $C_{\tau} = f(\tau)$; б - $\alpha = f(\tau)$

Использовали раствор с начальной концентрацией ионов железа 2 мг/дм³. Расчет кинетических кривых проводили с помощью программы MS Excell.

Степень извлечения ионов железа из раствора α , %, в данный момент времени τ рассчитывали по разности концентраций начальной и остаточной по формуле

$$\alpha = [(C_0 - C_{\tau})/C_0] \cdot 100,$$

где C_0 — исходная концентрация ионов железа в растворе, мг/дм³; C_{τ} — остаточная в данный момент времени τ концентрация ионов железа в растворе, мг/дм³.

Степень извлечения ионов железа из раствора в условиях

эксперимента в течение первых 60 мин контакта раствора с микросферами достигала 74,5 %, а через 105 мин составила 87,9 %.

Другим информационным показателем кинетики процесса сорбции может быть зависимость степени завершенности процесса $A_{\tau}/A_{\text{равн}}$ от времени контакта раствора с сорбентом τ , т.е. $A_{\tau}/A_{\text{равн}} = f(\tau)$ (рис. 3).

Из полученных данных можно сделать вывод, что сорбционное равновесие между сорбентом и ионами железа устанавливается в течение ~2 ч. Сорбционную емкость сорбента по иону в момент времени τ (A_{τ}) и в условиях установившегося равновесия в систе-

ме $A_{\text{равн}}$ рассчитывали по формулам:

$$A_{\tau} = (C_0 - C_{\tau})V/m_{\text{сорбента}},$$

$$A_{\text{равн}} = (C_0 - C_{\text{равн}})V/m_{\text{сорбента}},$$

где $C_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация ионов железа в растворе, мг/дм³; V — объем исследуемого раствора, дм³; $m_{\text{сорбента}}$ — масса навески сорбента, г.

Важнейшей характеристикой сорбционного процесса является изотерма сорбции, связывающая количество поглощенного сорбентом сорбата с равновесной концентрацией сорбата в растворе. По виду изотермы сорбции, построенной методом переменных концентраций определяемого иона, можно судить о свойствах

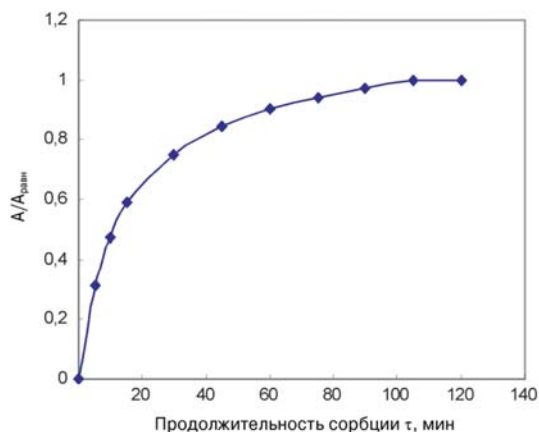


Рис. 3. Кинетическая кривая сорбции ионов железа из раствора алюмосиликатными микросферами

Fig. 3. Kinetic curve of the sorption of iron ions from a solution by aluminosilicate microspheres

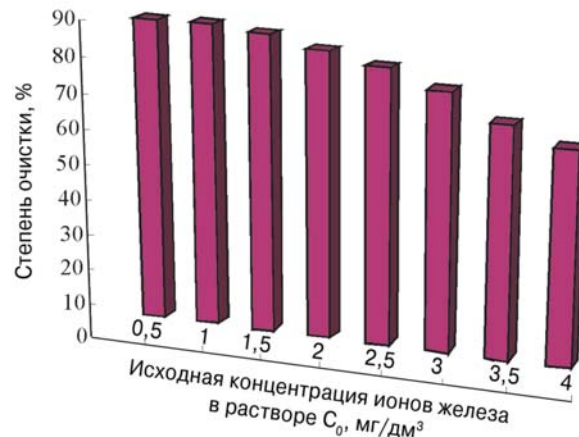


Рис. 4. Степень извлечения ионов железа при различной исходной концентрации раствора

Fig. 4. The degree of extraction of iron ions at different initial concentration of the solution

материала сорбента и характере сорбционного процесса, а математическая обработка позволяет получить количественные характеристики сорбционного процесса.

Опыты, необходимые для построения изотермы сорбции, проводили, помещая в водные растворы одинакового объема (100 см³) с разными исходными концентрациями ионов железа общего навески микросфер одинаковой массы (1 г). Использовали растворы в интервале концентраций от 0,5 до 4 мг/дм³. Время сорбции, необходимое для полного установления сорбционного равновесия между сорбентом и ионами железа, составляло 2 ч. По истечении заданного времени сорбции микросферы отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр "синяя лента", в фильтрате определяли остаточную (равновесную) концентрацию ионов железа общего. В условиях установившегося равновесия в системе рассчитывали равновесную сорбционную емкость сорбента $A_{\text{равн}}$ по иону железа общего. По результатам исследований установлено, что степень извлечения ионов железа зависит от исходной концентрации раствора. С увеличением исходной концентрации раствора степень из-

влечения ионов железа уменьшается (рис. 4).

Компьютерное моделирование сорбции выполняли в программе MS Excell. Полученные результаты сорбционной емкости алюмосиликатных микросфер по ионам железа общего, которая рассчитывалась как отношение массы сорбированных ионов к массе сорбента, представлены на рис. 5.

По форме такого вида изотермы адсорбции можно предположить, что она относится к I типу по классификации БЭТ (Брунауэр, Эммет и Теллер) и может быть описана уравнением Ленгмюра [9]. По крутизне изотермы, характеризующей размер микропор сорбента, микросферы относятся к микропористым материалам. Согласно уравнению Ленгмюра, эффективность адсорбционного процесса характеризуется предельным значением сорбционной емкости $A_{\text{пр}}$ и константой адсорбционного равновесия k , определяющей степень сродства адсорбата к адсорбенту. Значения величины предельной сорбционной емкости и константу сорбционного равновесия рассчитывали по линейной форме уравнения изотермы Ленгмюра

$C_{\text{равн}}/A = 1/A_{\text{пр}}k + (1/A_{\text{пр}})C_{\text{равн}}$, где A — сорбционная емкость, ммоль/г; $A_{\text{пр}}$ — предельная

сорбционная емкость, ммоль/г; k — константа сорбционного равновесия; $C_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация, ммоль/дм³.

Полученная зависимость $C_{\text{равн}}/A = f(C_{\text{равн}})$ (рис. 6) характеризуется высоким коэффициентом корреляции ($R^2 = 0,9959$), что определяет возможность описания процесса сорбции с использованием данного вида математической обработки к образцам исследуемого сорбента.

Значения предельной сорбционной емкости микросфер по отношению к ионам железа $A_{\text{пр}}$ и величины эффективной константы сорбционного равновесия, полученные в условиях эксперимента, составили 0,145 мг/г и 3,41 соответственно.

Полученные количественные показатели сорбции в исследованном диапазоне содержания ионов железа в растворе показывают, что алюмосиликатные микросферы золы уноса не уступают аналогичным показателям известных технологий глубокой очистки сточных вод. Данный сорбент может быть рекомендован для очистки как коммунальных сточных вод (среднее содержание ионов железа общего 0,8 мг/дм³), так и промышленных. Это могут быть сточные

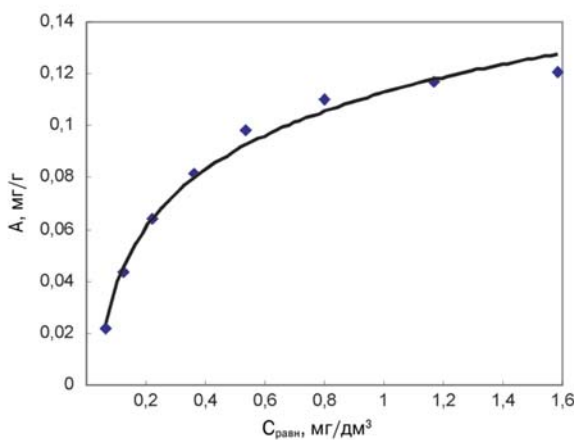


Рис. 5. Изотерма сорбции ионов железа из раствора алюмосиликатными микросферами:

• — экспериментальные данные; — — данные расчета по модели (в программе MS Excell)

Fig. 5. Isotherm of sorption of iron ions from solution by aluminosilicate microspheres:

• — experimental data; — — calculation data according to the model (in the MS Excell program)

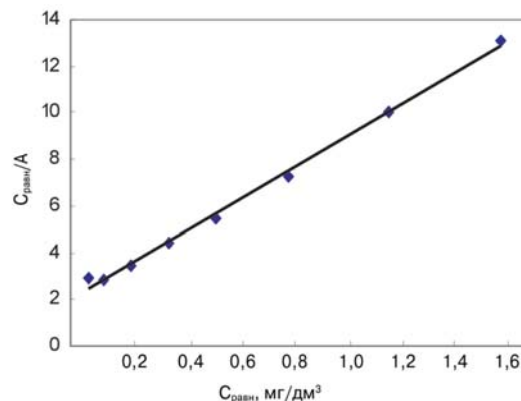


Рис. 6. Изотерма сорбции ионов железа из раствора алюмосиликатными микросферами, линейзованная в координатах уравнения Ленгмюра:

• — экспериментальные данные; — — данные расчета по модели (в программе MS Excell)

Fig. 6. Isotherm of sorption of iron ions from solution by aluminosilicate microspheres, linearized in the coordinates of the Langmuir equation:

• — experimental data; — — calculation data according to the model (in the MS Excell program)

воды обогатительных фабрик (0,1–4 мг/дм³), разбавленные стоки цехов гальванопокрытий (до 12 мг/ дм³), стоки цехов термической обработки в машиностроении (до 0,1 мг/ дм³) и других производств.

Особенностью алюмосиликатных микросфер золы уноса является их низкая насыпная плотность. Сорбент может дозироваться в трубопровод перед сооружениями (осветлителем, фильтром), что обеспечивает хорошую турбулизацию и перемешивание с потоком очищаемой воды. При этом по механизму извлечения примеси из рас-

твора наблюдается некоторое сходство с процессами коагуляции и флокуляции. Отличием является то, что используется твердая составляющая золы и не требуется приготовления реагента, что значительно упрощает технологическую схему водоочистки. Не нужно реагентное хозяйство (затворные, растворные, дозирующие баки) и регулирование pH, снижаются громоздкость и объём аппаратурного оформления процесса очистки сточных вод и соответствующие затраты на электроэнергию, воду, товарные продукты (реагенты).

Кроме того, обеспечиваются экономичность процесса очистки, поскольку в качестве сорбента используется побочный продукт, и экологичность путем его изъятия из мест накопления и загрязнения среды, что является существенным преимуществом применения исследованного сорбента.

Таким образом, применение алюмосиликатных микросфер золы уноса в качестве сорбента позволяет расширить область их целевого использования и сократить объемы сброса техногенного материала в золоотвалы.

Результаты исследования получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (Задание № 11.9503.2017/8.9).

Литература

1. Делицын Л.М., Рябов Ю.В., Власов А.С. Возможные технологии утилизации золы. Энергосбережение. 2014. № 2. С. 59–66.
2. Энтин З.Б., Неведова Л.С., Стржалковская Н.В. Золы ТЭС – сырье для цемента и бетона. Цемент и его применение. 2012. № 2. С. 40–46.
3. Вагин Н.И., Петросов Д.В., Калачев А.И., Лахтинен П. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве. Инженерно-строительный журнал. 2011. № 4. С. 16–21.
4. Энтин З.Б., Стржалковская Н.В. Еще раз о золах-уносе ТЭС для производства цемента. Цемент и его применение. 2009. № 2. С. 106–111.
5. Пат. КЗ № 23452 Способ получения порошка минерального из водной суспензии летучей золы тепловых электростанций. С.Т. Кузахметов; заявл. 14.05.2009, опубл. 15.12.2010, бюл. № 12. 5 с.
6. Адеева Л.Н., Борбат В.Ф. Зола ТЭС перспективное сырье для промышленности. Вестник Омского ун-та. 2009. № 2. С. 141–151.
7. Емельянова В.С., Шакиева Т.В., Шакиев Э.М., Досунова Б.Т., Джаткамбаева У.Н., Айбулдинов Е.К. Использование золы уноса тепловых электростанций для получения катализатора окисления метанола в формальдегид. Фундаментальные исследования. 2014. № 9. С. 1230–1236.
8. Пат. РФ № 2501603 Способ получения сорбента на основе микросфер зол-уноса для очистки жидких радиоактивных отходов. Поленов И.В., Данилин Л.Д., Дроzhzhин В.С.; опубл. 20.12.2013. [Электронный ресурс] URL: <http://www.findpatent.ru/patent/250/2501603> (дата обращения 12.04.2018)
9. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. Пер. с англ. М., Мир, 1986. 488 с.

References

1. Delitsyn L.M., Ryabov Yu.V., Vlasov A.S. Vozmozhnye tekhnologii utilizatsii zoly. Energosberezhenie. 2014. № 2. S. 59–66.
2. Entin Z.B., Nefedova L.S., Strzhalkovskaya N.V. Zoly TES – syr'e dlya tsementa i betona. Tsement i ego primeneniye. 2012. № 2. S. 40–46.
3. Vatin N.I., Petrosov D.V., Kalachev A.I., Lakhtinen P. Primeneniye zol i zoloshlakovykh otkhodov v stroitel'stve. Inzhenerno-stroitel'nyi zhurnal. 2011. № 4. S. 16–21.
4. Entin Z.B., Strzhalkovskaya N.V. Eshche raz o zolakh-unose TES dlya proizvodstva tsementa. Tsement i ego primeneniye. 2009. № 2. S. 106–111.
5. Pat. KZ № 23452 Sposob polucheniya poroshka mineral'nogo iz vodnoi suspensii letuchei zoly teplovykh elektrostantsii. S.T. Kuzhakhmetov; yayavl. 14.05.2009, opubl. 15.12.2010, byul. № 12. 5 s.
6. Adeeva L.N., Borbat V.F. Zola TETs perspektivnoye syr'e dlya promyshlennosti. Vestnik Omskogo un-ta. 2009. № 2. S. 141–151.
7. Emel'yanova V.S., Shakieva T.V., Shakiev E.M., Dosumova B.T., Dzhatkambaeva U.N., Aibul'dinov E.K. Ispol'zovanie zoly unosa teplovykh elektrostantsii dlya polucheniya katalizatora okisleniya metanola v formal'degid. Fundamental'nye issledovaniya. 2014. № 9. S. 1230–1236.
8. Pat. RF № 2501603 Sposob polucheniya sorbenta na osnove mikrosfer zol-unosa dlya ochistki zhidkikh radioaktivnykh otkhodov. Polenov I.V., Danilin L.D., Drozhzhin V.S.; opubl. 20.12.2013. [Elektronnyi resurs] URL: <http://www.findpatent.ru/patent/250/2501603> (data obrashcheniya 12.04.2018)
9. Parfit G., Rochester K. Adsorbtsiya iz rastvorov na poverkhnostyakh tverdykh tel. Per. s angl. M., Mir, 1986. 488 s.

А.И. Фоменко – д-р техн. наук, профессор, Вологодский государственный университет, 160000, Россия, г. Вологда, ул. Ленина, 15, e-mail: fomenko1212@inbox.ru • Л.И. Соколов – д-р техн. наук, профессор, e-mail: sokolovli@mail.ru

A.I. Fomenko – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Vologda State University, 160000 Russia, Vologda, Lenin Str. 15, e-mail: fomenko1212@inbox.ru • L.I. Sokolov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, e-mail: sokolovli@mail.ru