

Г. И. МАЛЯВИНА, А. В. КОЖЕВНИКОВ, Н. В. ЯСТРЕБОВА

**КОКС СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ КАК СОРБЕНТ
КОЛЛОИДНЫХ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА**

В Северо-Западном заочном политехническом институте разрабатываются новые виды сорбентов для удаления коллоидных продуктов коррозии из конденсата пароводяного тракта пароэнергетических установок — угольные сорбенты, получаемые на основе кокса сланцевой золы.

Для Северо-Западного региона страны использование такого сорбента экономически весьма оправдано. Во-первых, в городах Сланцы и Кохтла-Ярве имеется крупнотоннажное промышленное производство кокса сланцевой золы (в настоящее время оно составляет 45 тыс. т/год, а к концу 12-й пятилетки будет доведено до без малого 200 тыс. т/год). Во-вторых, стоимость сорбента, получаемого из кокса сланцевой золы, не превышает 70—170 руб./т, тогда как 1 т традиционных угольных сорбентов обходится в 1 тыс. руб. И, наконец, в-третьих, при транспортировке в пределах региона снижается нагрузка транспорта и уменьшается стоимость перевозки сорбента.

Данное исследование проведено в содружестве со специалистами Всесоюзного проектного и научно-исследовательского института комплексной энергетической технологии. Следует отметить, что образцы сорбентов испытывали в лабораторных условиях на модельной воде, а именно — на дистилляте с заданным содержанием коллоидно-дисперсионного гидроксида железа, полученного в лаборатории.

Угольный сорбент из кокса сланцевой смолы представляет собой продукт термической конденсации, уплотнения и карбонизации при 450°C исходной жидкой смолы, которая, в свою очередь, является продуктом термического превращения органического вещества прибалтийского горючего сланца — керогена — при 550°C в отсутствие кислорода. Выход кокса на смолу составляет 18%; выход на сырье в промышленных условиях, %: кокса смоляного 22—24, дистиллята коксования 62—64, остальное — вода, газ и потери [1, 2].

Сорбент, полученный на основе кокса сланцевой смолы, имеет следующие физико-химические характеристики:

Влажность, %	2,0
Плотность, г/см ³ :	
истинная	2,08
кажущаяся	0,7
Объем пор по влагоемкости, г/см ³	0,2
Содержание золы, %	0,8
Содержание водорастворимых форм железа	Не опр.
Статическая емкость по коллоидным продуктам коррозии, мг/л:	
при 20°C	250
при 300°C	2000
Динамическая емкость при 20°C, мг/л	1500
Гранулометрический состав, мм	0,4—2,0
Окисляемость фильтрата, мг О ₂ /л	1,0

Сорбцию изучали при температурах от 20 до 80°C применительно к условиям водоочистки на обычных тепловых электростанциях и

при более высоких температурах — для условий очистки водного теплоносителя без предварительного охлаждения на атомных электростанциях. При 20—80°C сорбент исследовали как в статических, так и в динамических условиях. В статических условиях при 20°C и исходной концентрации коллоидных продуктов коррозии 30 мг/л сорбент имеет емкость около 250 мг/л загрузки. В динамических условиях сорбцию рассматривали при приведенных скоростях фильтрации от 10 до 30 м/ч, температурах фильтруемого раствора от 20 до 80°C и концентрациях коллоидных продуктов коррозии от 0,01 до 20 мг/л.

Таблица 1

Сорбционная емкость (Е) сорбента по коллоидным продуктам коррозии при различных скоростях фильтрации

Приведенная скорость фильтрации, м/ч	Е, мг/л сорбента
Концентрация продуктов коррозии 0,7 мг/л	
10	227
20	188
30	117
Концентрация продуктов коррозии 3,0 мг/л	
10	1137
20	1132
30	700

Сорбционную емкость при переменных скоростях фильтрации определяли при двух концентрациях продуктов коррозии (табл. 1). При содержании в растворе 0,7 мг/л гидроксидов железа в первых порциях фильтрата железо, как правило, отсутствует. С ростом скорости фильтрации объем полностью очищенной воды сокращается: при 10 м/ч получается 450 объемов очищенного фильтрата на один объем сорбента, а при 30 м/ч — уже 300. При концентрациях 3 мг/л пророк железа за фильтром начинается сразу же в первых порциях фильтрата.

Таблица 2

Сорбционная емкость (Е) сорбента по коллоидным продуктам коррозии при различных температурах фильтруемой воды

Температура воды, °С	Е, мг/л сорбента	Количество объемов воды, очищенной одним объемом сорбента
Концентрация продуктов коррозии 0,7 мг/л		
20	72	1180
40	68	1060
60	34	440
80	13	220
Концентрация продуктов коррозии 3,0 мг/л		
20	1177	600
40	1302	700
60	1657	740
80	1770	600

Таблица 3

Сорбционная емкость (Е) сорбента в статических условиях при различных температурах фильтруемой воды

Температура воды, °С	Е, мг/л сорбента
20	250
200	900
250	1200
280	1700
300	2100

Чем выше температура фильтруемого раствора, тем меньше величина сорбции коксом сланцевой смолы коллоидных продуктов коррозии (табл. 2).

Сорбционная емкость выше при больших концентрациях продуктов коррозии и ниже при малых. Вероятно, при значительном их содержании происходит агрегирование, укрупнение коллоидных частиц, а затем — при фильтрации раствора — их механическое задержание. В верхней части фильтра образуется так называемый грязевой слой, который постепенно перемещается вниз по фильтру. Когда он достигает нижней части фильтра, наблюдается проскок, иногда даже превышающий исходные концентрации железа.

При низких содержаниях продуктов коррозии агрегирование маловероятно, и их поглощение протекает в соответствии с общеизвестными законами сорбции. Интересно отметить, что при концентрации 3 мг/л повышение температуры очищаемого раствора способствует росту сорбционной емкости, хотя количество фильтрата, очищаемого одним объемом сорбента, не увеличивается. Следовательно, с ростом температуры при прочих равных условиях возрастает глубина очистки фильтруемой воды.

В опытах с концентрациями коллоидных гидроксидов железа в воде, равными и превышающими 3 мг/л, при 20°C в первых порциях фильтрата проскок варьирует от сотых до десятых долей миллиграмма. Оказалось, что он представлен ионной формой железа, следовательно, для получения чистой воды после сорбционного фильтра очищаемую воду целесообразно направлять на ионообменную смешанную загрузку.

Сорбционная емкость зависит и от концентрации продуктов коррозии: при 0,01 мг/л она составляет 20 мг/л сорбента, при 0,08 мг/л — уже 83 мг/л и при 3 мг/л доходит до 1200 мг/л сорбента, после чего величина сорбции почти не изменяется и находится на уровне 1500 мг/л независимо от дальнейшего повышения концентрации.

Сорбцию коллоидных продуктов коррозии при высоких температурах исследовали только в статических условиях: с повышением температуры возрастало лишь давление при прочих неизменных параметрах. Установлено, что с ростом температуры от 20 до 300°C количество сорбируемых коллоидов увеличивается почти на порядок (табл. 3). Причины этого пока не ясны. В литературе не имеется сведений о сорбции твердых веществ из растворов пористыми углями, поэтому необходимы дополнительные исследования этого явления. Возможно, в данном случае имеет место окисление двухвалентного железа кислородом и осаждение его в виде коагулированного трехвалентного на поверхности сорбента.

Сорбцию изучали и при переменных концентрациях коллоидных продуктов коррозии — 5, 10, 15 и 20 мг/л — при 300°C. При этой температуре в статических условиях с возрастанием концентрации четко прослеживается увеличение сорбции коксом сланцевой смолы сорбируемого вещества, причем при четырехкратном увеличении концентрации продуктов коррозии величина сорбции повышается на порядок. При концентрации 5 мг/л имеет место мономолекулярная сорбция, далее с повышением концентрации сорбируемого вещества наблюдается явно выраженная полимолекулярная сорбция.

В динамических условиях очистку вод, загрязненных окислами железа, можно рассматривать как сумму двух процессов — обычной сорбции пористой структурой сорбента и механического задержания частиц, претерпевших агрегирование, укрупнение. Исходя из этого целесообразно, по-видимому, применять двухэтапную регенерацию

сорбента: вначале отделять от него механически задержанные частицы обратным током воды, а затем каким-либо способом десорбировать те коллоидные продукты, которые не удаляются механическим способом. Возможно, например, реагентное воздействие, в результате которого сорбируемое вещество переходит в раствор, а затем отделяется от сорбента.

В этом плане были исследованы 10 образцов сорбента с содержанием сорбированных окислов железа от 440 до 2000 мг/л. Десорбцию осуществляли вначале обратным током воды, а затем 7-процентным раствором соляной кислоты или трилона. Практически независимо от температуры воды и содержания железа на сорбенте остаточное количество его после обработки водой было постоянным и составляло приблизительно 200—230 мг/л. Остаточные продукты коррозии, не удаленные водой, растворяли раствором кислоты или трилона. Расход воды на первую стадию регенерации составляет 11 объемов на один объем сорбента, кислоты — около 1,2 объема на объем сорбента. В результате регенерации сорбент полностью освобождается от продуктов коррозии. После десятикратных циклов сорбции-регенерации на одном и том же образце какого-либо снижения активности сорбента не отмечено.

Размеры и количество пор, а следовательно, и сорбционную емкость кокса сланцевой смолы можно увеличить за счет его активации. В лабораторных условиях для этого использовали так называемый парогазовый метод, при котором активирующим агентом служат пары воды или кислорода воздуха [3]. Активацию осуществляли при 800°C. Лучшим активирующим агентом оказался водяной пар. Он дает возможность увеличивать суммарный объем пор без малого в два раза, при этом сорбционная емкость по коллоидам железа возрастает почти в полтора раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зеленин Н. И., Файнберг В. С., Чернышева К. Б. Химия и технология сланцевой смолы. — Л., 1968.
2. Кожевников А. В. Доклад на симпозиуме ООН по разработке и использованию горючих сланцев. Коксование сланцевых смол. Таллин, 1968.
3. Бутырин Г. М. Высокопористые углеродистые материалы. — М., 1976.

Представил А. Я. Аарна

Северо-Западный заочный политехнический институт
г. Ленинград

Поступила в редакцию
8. 08. 1985

G. I. MALYAVINA, A. V. KOZHEVNIKOV, N. V. YASTREBOVA

SHALE OIL COKE AS SORBENT OF COLLOIDAL CORROSION PRODUCTS

A possibility is considered of using calcinated shale oil coke as a sorbent of colloidal iron hydroxides for purifying water condensates of thermoelectric power plants.

The new product meets the requirements for commercial sorbents. The sorption values under static conditions were determined in the temperature range of 150—300°C, with temperature dependence of the sorption value at 300°C being established. The sorbent capacity is about 3000 mg/l. Dynamic sorption was investigated at a concentration of 0.01—20 mg/l, the filtrate flow rate of 10—30 m/h and temperature 20—80°C. All these parameters were shown to affect sorption. Complete purification of the condensate to be filtered is

achieved at a colloid concentration of 0.01 mg, which is also used in practice. With increasing temperature at low concentrations the sorbent capacity decreases, increasing at high concentrations.

Regeneration of the sorbent is carried out in two steps. Mechanically retained particles are separated from the sorbent by reverse water current followed by treatment with reagent, e. g. hydrochloric acid solution or trilon B.

Being practically independent of the temperature of water and their initial content in the sorbent, the residual amount of iron hydroxides is about 200—250 mg/l on iron basis which is to be removed with reagents. A possibility of activating shale oil coke was investigated to increase pore size and amount, i. e. sorbition capacity. The so-called vapor-gas method was used resulting in the increase in total pore volume and sorbition capacity by a factor of about 2 and 1.5, respectively.

*Northwestern Extramural Polytechnical Institute
Leningrad*