

УДК 628.355

DOI 10.52928/2070-1616-2025-52-2-105-109

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НЕФТЯНОГО КОКСА И ИЗБЫТОЧНОГО АКТИВНОГО ИЛА ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ НА ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

В.А. ЕМЕЛЬЯНОВАORCID <https://orcid.org/0000-0002-0507-0206>**А.М. ЕМЕЛЬЯНОВ**ORCID <https://orcid.org/0009-0005-5625-4506>

канд. техн. наук, доц. А.А. ЕРМАК

ORCID <https://orcid.org/0000-0003-4398-1796>

(Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой)

Показана необходимость поиска эффективного способа утилизации гидролизного лигнина, избыточного активного ила как крупнотоннажных промышленных отходов. На основе анализа научных источников сделан вывод о возможности их использования как компонента твердых топлив. Представлен химический состав и структура избыточного активного ила, гидролизного лигнина и высокосернистого нефтяного кокса. Произведен термогравиметрический анализ объектов исследования и смесей на их основе. Получены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии нефтяного кокса, активного ила, гидролизного лигнина, а также смесей на их основе. Определены тепловые характеристики полученных образцов при нагревании до 900 °С в воздушной среде в зависимости от содержания нефтяного кокса и активного ила в смеси с гидролизным лигнином. На основе проведенных исследований сделаны выводы о возможности их использования в качестве компонента топлива.

Ключевые слова: промышленные отходы, нефтяной кокс, активный ил, термогравиметрический анализ, гидролизный лигнин.

Введение. Одна из актуальных задач рационального природопользования – решение проблемы утилизации крупнотоннажных промышленных отходов, в т.ч. и отходов биохимической промышленности – гидролизного лигнина. Накопленные промышленные отходы занимают значительные земельные территории, выступают источником загрязнения окружающей среды. Количество отходов гидролизного лигнина столь велики, что их можно рассматривать как вторичные техногенные сырьевые ресурсы [1].

Гидролизный лигнин представляет собой полидисперсный продукт с размером частиц до 1 см и является комплексом веществ, различных по химической природе. В него входит измельченный полимеризованный собственно лигнин, остатки полисахаридов, не отмытые при гидролизе моносахара, минеральные и органические кислоты, смолы, воски, азотистые вещества, зольные элементы. Кроме того, он содержит следы фурфурола или оксметилфурфурола и является по своей структуре сшитым полимерным продуктом, молекулярная масса которого, так же как и химическое строение, точно не определена.

Получаемый на заводах технический гидролизный лигнин обычно сильно загрязнен различными примесями и не идентичен по своему химическому строению, что значительно затрудняет его переработку и использование [2]. Направления использования гидролизного лигнина разнообразны. Перспективными для промышленного производства являются, например, сорбенты, активные угли, удобрения пролонгированного действия, а также в качестве топлива. Теплотворная способность гидролизного лигнина при влажности 60% составляет 7750 кДж/кг, при 65% – 6150 кДж/кг и при 68% – 5650 кДж/кг. Средняя теплотворная способность абсолютно сухого лигнина равна 24 870 кДж/кг [3].

Другим – наиболее трудным для утилизации – промышленным отходом являются остатки сточных вод. Таким остатком выступает избыточный активный ил с очистных сооружений. Он накапливается на иловых картах, что приводит к отчуждению плодородных земель, выделению и накоплению тяжелых металлов. Кроме того, активный ил имеет биологическую опасность за счет роста и развития многих патогенных микроорганизмов. В связи вышесказанным существует необходимость его утилизации.

Ил является многовидовым микробным сообществом, представляющим собой хлопья, при этом содержание минеральных частиц достигает 40%. В состав ила входят микроорганизмы различных групп, такие как актиномицеты, бактерии, грибы, вирусы, простейшие, членистоногие и многие др. [4]. Органическое вещество, содержащееся в сухом веществе активного ила, дает возможность рассматривать его как потенциальное топливо, что подтверждается сравнением элементного состава его органического вещества с углями, горючими сланцами и торфом [5]. Теплота сгорания осадка городских сточных вод на сухую массу составляет 20 000 кДж/кг, на сухую беззольную массу достигает 27 000 кДж/кг. Представленные данные позволяют заключить, что ак-

тивный ил близок по свойствам к торфам и бурым углям и делает возможным его топливное использование [5]. Однако ограничение топливного использования заключается в высокой зольности, большом содержании тяжелых металлов, образовании смолы при горении [6].

Нефтяной кокс относится к востребованным продуктам переработки нефти, применяемым в качестве сырья для изготовления электродов, восстановителя при выплавке алюминия из руд, топлива для металлургических заводов, а также для получения карбидов, изготовления проводников и огнеупоров. Кокс получают в процессе коксования тяжелых нефтяных остатков, который позволяет дополнительно получать ценные нефтепродукты и, тем самым, увеличивать глубину переработки нефти [7]. Однако высокосернистый нефтяной кокс является отходом нефтепереработки. Он представляет твердый остаток вторичной переработки нефти или нефтепродуктов [8]. Низкосортный высокосернистый кокс образуется при переработке нефтяных остатков с большим содержанием серы. Использование такого нефтяного кокса приводит к снижению теплоты сгорания кокса и увеличению количества выбрасываемых в атмосферу оксидов серы [9]. Такой кокс имеет низкую стоимость, и предприятия сталкиваются с трудностями при его реализации. Кроме того, в ряде государств имеются ограничения или даже запрет на использование нефтяного кокса [10].

Поиск экологически безопасных способов утилизации избыточного активного ила и гидролизного лигнина, а также нефтяного кокса на сегодня – актуальная тема. Как видно из проведенного анализа научной литературы и патентов, перспективным способом утилизации активного ила, лигнина и нефтяного кокса является его переработка как компонента твердых топлив.

Исследовательская часть. В качестве объекта исследований использовался избыточный активный ил с очистных сооружений, высокосернистый нефтяной кокс с установки замедленного коксования и гидролизный лигнин.

Избыточный активный ил с очистных сооружений ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин»» образуется в процессе биологической очистки производственных сточных вод в аэротенках. В состав избыточного активного ила входит 92,2% влаги и 7,8% сухого вещества. Сухое вещество активного ила содержит более 59% органических веществ, а также такие элементы, как азот, фосфор и калий. Кроме этого, в избыточном активном иле содержатся небольшие количества (мг/кг) металлов: свинца, кадмия, марганца, хрома, никеля и цинка. При этом кислотный показатель активного ила составляет 7,8.

Высокосернистый нефтяной кокс установки замедленного коксования ОАО «Нафтан» представляет собой гранулы черного цвета, имеющие неправильную форму и металлический блеск, характеризуется наличием крупных пор, а также зернистой структурой. Микроструктура образцов кокса представляет собой мелко- и средневолокнистую структуру с размером волокон от 10 до 30 мкм. Насыпная плотность – 782,25 кг/м³. Содержание летучих соединений равно 8,5% масс. Кокс – высокоуглеродистое вещество (90,24% масс.). Характеризуется высоким содержанием серы – 4,1% масс., т.е. является высокосернистым. Также в состав нефтяного кокса входят ванадий, железо, кальций, кремний, никель, медь и натрий.

Гидролизный лигнин ОАО «Бобруйского завода биотехнологий» – высокоуглеродистое (62–70%) аморфное вещество темно-коричневого цвета. Лигнин представлен частицами размером от нескольких сантиметров до 1 мкм и менее. Насыпная плотность лигнина – 300–400 кг/м³. Содержание летучих веществ в гидролизном лигнине – 58–75%.

Для получения смесей, состоящих из гидролизного лигнина и 1, 3, 5, 10% масс. нефтяного кокса, а также лигнина и 1, 3, 5% масс. активного ила, лигнин подвергался предварительной просушке для уменьшения влажности образцов. Также активный ил подвергали сушке при 250 °С для уменьшения биологической опасности промышленного отхода. Нефтяной кокс предварительно дробился, а потом измельчался в мельнице для получения фракции менее 3 мм. Далее сырьевые компоненты смешивались в определенном соотношении и полученные образцы подвергали горячему формованию.

Термогравиметрический анализ для образцов гидролизного лигнина, нефтяного кокса, активного ила и их смесей проводился при помощи термогравиметрического анализатора LR-TGA101. Во время анализа температура повышалась со скоростью 10 °С/мин и устанавливалась максимальная температура в 900 °С. Результаты проведенных анализов представлены на рисунках 1–4.

На основе полученных данных (рисунки 1 и 2) можно сделать следующие выводы. Добавление 1–3% масс. активного ила к гидролизному лигнину приводит к увеличению диапазона горения смеси и максимальной температуры горения, по сравнению с чистым гидролизным лигнином. Максимальную теплоту сгорания показывает смесь, содержащая 1% масс. активного ила. Это объясняется тем, что добавление активного ила к гидролизному лигнину позволяет освободить связанную воду в избыточном активном иле. Это позволяет обезвожить активный ил и получить образец с более высокой теплотворной способностью.

Согласно рисункам 3 и 4, добавление нефтяного кокса до 10% масс. к гидролизному лигнину приводит к увеличению теплоты сгорания и максимальной температуры горения смесей по сравнению с чистым гидролизным лигнином. Также добавление нефтяного кокса приводит к прямо пропорциональному увеличению диапазона горения таких смесей. Однако количество добавляемого нефтяного кокса в смесь при сжигании необходимо ограничивать, т.к. в нем содержится много серы.

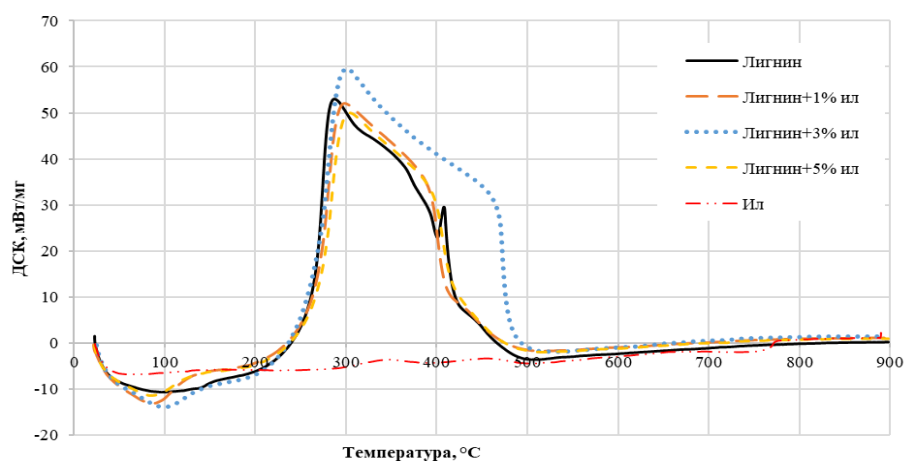


Рисунок 1. – Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии активного ила, гидролизного лигнина и их смесей

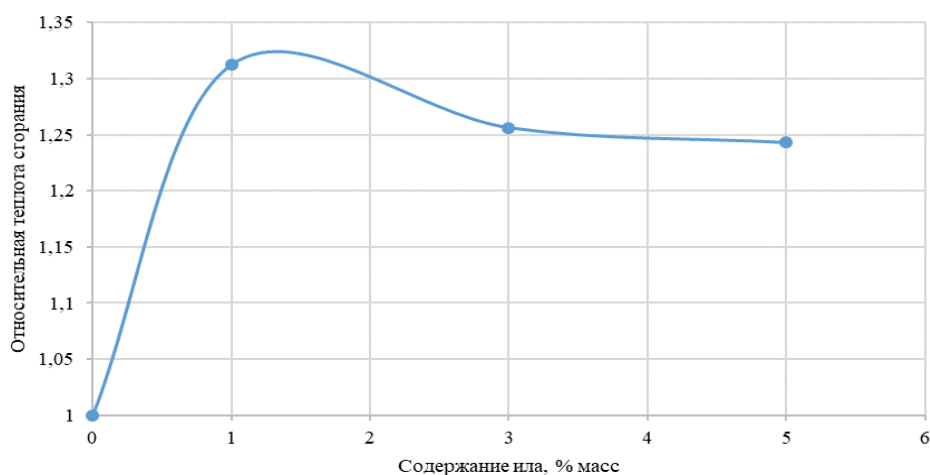


Рисунок 2. – Влияние добавки активного ила на относительную теплоту сгорания лигнина

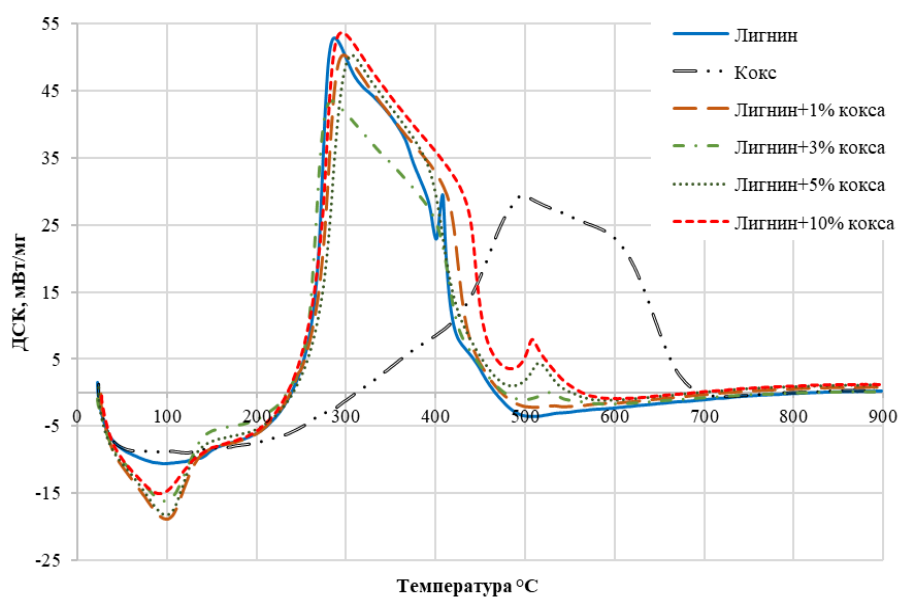


Рисунок 3. – Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии нефтяного кокса, гидролизного лигнина и их смесей

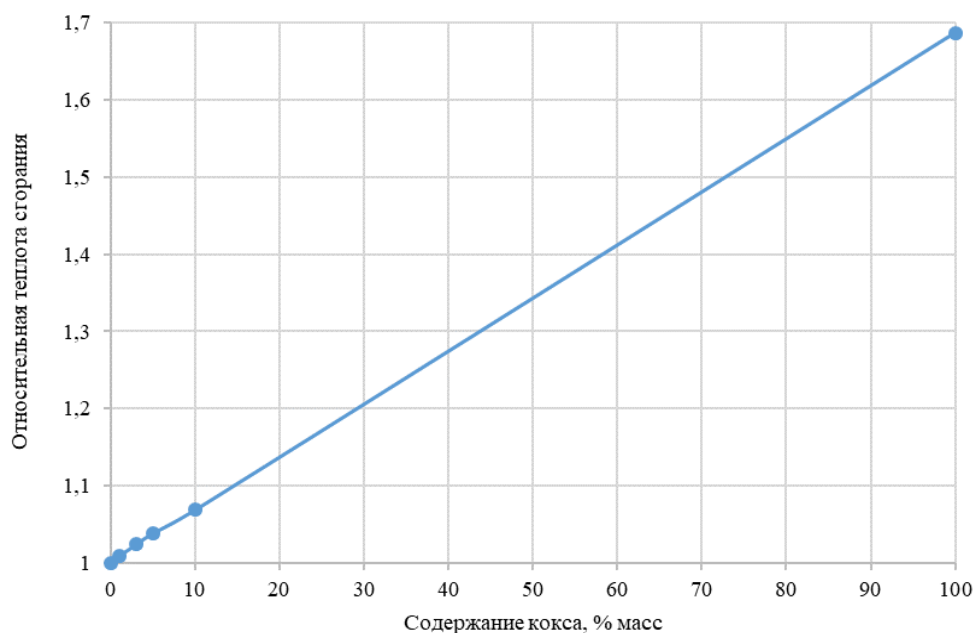


Рисунок 4. – Влияние добавки нефтяного кокса на относительную теплоту сгорания лигнина

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали, что возможна утилизация нефтяного кокса и избыточного активного ила совместно с гидролизным лигнином в качестве компонентов твердых топлив.

Добавление 1–3% масс. активного ила к гидролизному лигнину приводит к увеличению диапазона горения смеси и максимальной температуры горения, по сравнению с чистым гидролизным лигнином. Максимальную теплоту сгорания показывает смесь, содержащая 1% масс. активного ила. Это объясняется тем, что добавление активного ила к гидролизному лигнину позволяет освободить связанную воду в избыточном активном иле. Это позволяет обезвожить активный ил и получить образец с более высокой теплотворной способностью.

Добавление нефтяного кокса до 10% масс. к гидролизному лигнину приводит к увеличению теплоты сгорания и максимальной температуры горения смесей по сравнению с чистым гидролизным лигнином. Также добавление нефтяного кокса приводит к прямо пропорциональному увеличению диапазона горения таких смесей. Однако количество добавляемого нефтяного кокса в смесь при сжигании необходимо ограничивать, т.к. в нем содержится много серы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крутов С.М., Грибков И.В., Равицкий М.М. Связующее на основе продуктов щелочной деструкции гидролизного лигнина // Вестник ВНИИДРЕВ. – 2015. – № 4. – С. 9–11.
2. Любешкина Е.Г. Лигнины как компонент полимерных композиционных материалов // Успехи химии. – 1983. – Т. 52, № 7. – С. 1196–1224.
3. Болтовский В.С. Состав гидролизного лигнина из отвалов ОАО «Бобрыйский завод биотехнологий» и рациональные направления его использования // Тр. БГТУ. Сер. 2: Хим. технологии, биотехнология, геоэкология. – 2014. – № 4. – С. 105–108.
4. Емельянова В.А., Ермак А.А., Корнякова А.В. Влияние термической обработки на свойства избыточного активного ила // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В, Пром-сть. Приклад. науки. – 2024. – № 2(50). – С. 116–122. DOI: 10.52928/2070-1616-2024-50-2-116-122
5. Ушаков А.Г. Утилизация обезвоженного избыточного активного ила с получением топливных гранул // Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та. – 2010. – № 5. – С. 142–144.
6. Зайнуллина З.З., Зайнуллин Р.Х., Кутлин Н.Г. Методы утилизации избыточного активного ила // Инновационная наука. – 2023. – № 11-1. – С. 24–26.
7. Шлекова И.Ю., Кныш И.А. Снижение выбросов в окружающую среду при производстве нефтяного кокса на установках замедленного коксования // Теоретическая и прикладная экология. – 2020. – № 2. – С. 96–102.
8. Федарович Е.Г., Чиркун Т.Я., Левданский А.Э. Определение рациональных параметров процесса дробления твердых отходов нефтепереработки // Эпоха науки. – 2021. – №28. – С. 98–104.
9. Юхно Д.С., Ермак А.А. Способы обессеривания нефтяного кокса (обзор) // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В, Пром-сть. Приклад. науки. – 2022. – № 10. – С. 121–127.
10. Юхно Д.С., Ермак А.А. Комплексная переработка высокосернистого нефтяного кокса // Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов: материалы V Всерос. науч. конф. (с междунар. участием) /

Россия, Костромская обл., Костромской р-н, д. Кузьминки (30 июня – 03 июля 2021 г.). – Иваново: ИГХТУ, 2021. – С. 198–201.

REFERENCES

1. Krutov, S.M., Gribkov, I.V. & Ravitskiy, M.M. (2015). Svyazuyushchee na osnove produktov shchelochnoy destrukttsii gidroliznogo lignin. *Vestnik VNIIDREV*, (4), 9–11. (In Russ.).
2. Lyubeshkina, E.G. (1983). Ligniny kak komponent polimernykh kompozitsionnykh materialov. *Uspekhi khimii*, 52(7), 1196–1224. (In Russ.).
3. Boltovskiy, V.S. (2014). Sostav gidroliznogo lignina iz otvalov OAO «Bobruyskiy zavod biotekhnologii» i ratsional'ne napravleniya ego ispol'zovaniya. *Tr. BGUTU. Ser. 2: Khim. tekhnologii, biotekhnologiya, geoekologiya*, (4), 105–108.
4. Emel'yanova, V.A., Ermak, A.A. & Korniyakova, A.V. (2024). Vliyaniye termicheskoy obrabotki na svoystva izbytochnogo aktivnogo ila [The Effect of Heat Treatment on the Properties of Excess Activated Sludge]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya V, Promyshlennost'. Prikladnye nauki [Herald of Polotsk State University. Series B, Industry. Applied Science]*, 2(50), 116–122. DOI: 10.52928/2070-1616-2024-50-2-116-122 (In Russ., abstr. in Engl.).
5. Ushakov, A.G. (2010). Utilizatsiya obezvozhennogo izbytochnogo aktivnogo ila s polucheniem toplivnykh granul. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tenicheskogo universiteta*, (5), 142–144. (In Russ.).
6. Zaynullina, Z.Z., Zaynullin, R.Kh. & Kutlin, N.G. (2023). Metody utilizatsii izbytochnogo aktivnogo ila. *Innovatsionnaya nauka*, (11-1), 24–26. (In Russ.).
7. Shlekova, I.Yu. & Knysh, I.A. (2020). Snizhenie vybrosov v okruzhayushchuyu sredu pri proizvodstve neftyanogo koksa na ustanovkakh za-medlennogo koksovaniya. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*, (2), 96–102. (In Russ.).
8. Fedarovich, E.G., Chirkun, T.Ya. & Levdanskiy, A.E. (2021). Opredelenie ratsional'nykh parametrov protsessa drobleniya tverdykh otkhodov neftepererabotki [Determination of Rational Parameters of the Process of Grinding Solid Waste Oil Refining]. *Epokha nauki*, (28), 98–104. (In Russ., abstr. in Engl.).
9. Yukhno, D.S. & Ermak, A.A. (2022). Sposoby obesserivaniya neftyanogo koksa (obzor) [Methods of Desulfurization of Petroleum Coke (Overview)]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya V, Promyshlennost'. Prikladnye nauki [Herald of Polotsk State University. Series B, Industry. Applied Science]*, (10), 121–127. (In Russ., abstr. in Engl.).
10. Yukhno, D.S. & Ermak, A.A. (2021). Kompleksnaya pererabotka vysokosernistogo neftyanogo koksa. In: *Aktual'nye problemy teorii i praktiki geterogennykh katalizatorov i adsorbentov: materialy V Vseros. nauch. konf. (s mezhdunar. uchastiem) / Rossiya, Kostromskaya obl., Kostromskoy r-n, d. Kuz'minki (30 iyunya – 03 iyulya 2021 g.) (198–201)*. Ivanovo: IGKhTU. (In Russ.).

Поступила 21.05.2025

THE EFFECT OF THE ADDITION OF PETROLEUM COKE AND EXCESS ACTIVATED SLUDGE FROM SEWAGE TREATMENT PLANTS ON THE THERMOGRAVIMETRIC CHARACTERISTICS OF HYDROLYZED LIGNIN

V. YEMELYANOVA, A. YEMELYANOV, A. YERMAK
(*Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk*)

The necessity of searching for an effective way to dispose of hydrolyzed lignin from excess activated sludge as large-scale industrial waste is shown. Based on the literature analysis, it is concluded that they can be used as a component of solid fuels. The chemical composition and structure of excess activated sludge, hydrolyzed lignin, and high-sulfur petroleum coke are presented. A thermogravimetric analysis of the study objects and mixtures based on them has been performed. Differential scanning calorimetry curves of petroleum coke, activated sludge, hydrolyzed lignin, and mixtures based on them have been obtained. The dependence of the thermal characteristics of the obtained samples upon heating to 900°C in an air environment is determined, depending on the content of petroleum coke and activated sludge mixed with hydrolyzed lignin. Conclusions were drawn based on the conducted research on the possibility of using them as a fuel component.

Keywords: industrial waste, petroleum coke, activated sludge, thermogravimetric analysis, hydrolyzed lignin.