

УДК 541: 661.183

Adsorption of the Volatile Aliphatic Acids from Aqueous Solutions by Active Carbons

**Anna O. Eremina, Valentina V. Golovina,
Nikolai V. Chesnokov* and Anatoly A. Sobolev**
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
50-24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

Received 21.10.2010, received in revised form 20.11.2014, accepted 00.09.2014

Active carbons from brown coal, mixed birch wood and aspen wood wastes have been produced by pyrolysis and air-steam activation. Results of study of formic and acetic acids adsorption by obtained active carbons are presented. The principal technological scheme of waste water purification from formic and acetic acids by active carbons is discussed.

Keywords: active carbon, adsorption, formic acid, acetic acid, water treatment.

Адсорбция летучих алифатических кислот из водных растворов на активных углях

**А.О. Еремина, В.В. Головина,
Н.В. Чесноков, А.А. Соболев**
*Институт химии и химической технологии СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50-24*

Приведены результаты исследований адсорбции муравьиной и уксусной кислот на активных углях, полученных методом карбонизации и парогазовой активации из смешанных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины, а также из бурого угля. Предложена принципиальная технологическая схема адсорбционной очистки сточных вод от летучих алифатических кислот.

Ключевые слова: активный уголь, адсорбция, муравьиная кислота, уксусная кислота, очистка сточных вод.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: cnv@icct.ru

Введение

Сточные воды процессов термического разложения топлива, производства уксусной кислоты, сложных эфиров, синтетического каучука содержат в значительных количествах летучие кислоты алифатического ряда (низшие члены гомологических рядов $C_nH_{2n+1}COOH$ и $C_nH_{2n-1}COOH$, имеющих 1-6 атомов углерода в молекуле), в частности муравьиную и уксусную кислоты. Летучие кислоты образуются также в сточных водах в результате процесса брожения органических веществ. Одним из способов обезвреживания таких промышленных сточных вод может быть адсорбционный метод на углеродсодержащих адсорбентах [1-7], потребность в которых составляет сотни тысяч тонн.

В России адсорбенты экологического назначения производят в небольших количествах из-за недостаточных объемов существующих производств, высокой стоимости исходного сырья и поэтому высокой стоимости получаемых адсорбентов, довольно низкой эффективности реализованных адсорбционных технологий, недостаточно изученной сырьевой базы относительно дешевого углеродсодержащего сырья (ископаемых углей, отходов лесозаготовок и лесопереработки, некондиционной древесины и др.).

В настоящей работе изучена адсорбция летучих алифатических кислот на примере муравьиной и уксусной кислот из водных сред на модифицированных активных углях, полученных из смешанных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины, а также из бурого угля методами карбонизации и парогазовой активации.

Экспериментальная часть

Для производства активных углей использовали древесный уголь-сырец, полученный карбонизацией смешанных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины. Карбонизацию проводили на установке УВП-5Б в районе р. Бирюсы Красноярского края. Исходный древесный уголь-сырец имел влажность 5,0 %, зольность (A^d) – 1,8 %, насыпную плотность 223 кг/м³, суммарный объем пор – 0,06 см³/г, сорбционную активность по йоду – 6,5 %. Активацию древесного угля-сырца осуществляли в реакторе кипящего слоя при температуре 850 °С, концентрации пара 36 % об., кислорода – 5,3 % об., продолжительности активации 30 мин [8].

Для получения активного угля использовали также уголь марки Б2, добываемый Бородинский филиалом ОАО «СУЭК». Средние значения технических характеристик для этого угля: влажность (W_t^r) – 32,8 %; содержание золы (A^d) – 9,4 %; содержание серы (S_t^d) – 0,3 %; содержание летучих веществ (V^{daf}) – 47,4 %; низшая теплота сгорания (Q_t^r) – 3820 ккал/кг. Активный уголь из бурого угля получали в реакторе кипящего слоя по одностадийной технологии пиролиза-активации [9]: температура процесса 750 °С, концентрация водяного пара 30 об. %, концентрация кислорода в парогазовой смеси 4,5 об. %, продолжительность пребывания частиц угля в реакторе 15 мин.

Для устранения химического взаимодействия щелочных компонентов минеральной части активных углей с летучими алифатическими кислотами проводили модификацию активных углей: обработку 1 М соляной кислотой с последующей отмывкой дистиллированной водой и сушкой при 105 °С. Основные свойства активных углей приведены в табл. 1. Определение физико-химических и адсорбционных свойств активных углей проводили по известным ме-

Таблица 1. Основные физико-химические и адсорбционные свойства активных углей

Показатели	Активные угли из древесного сырья		Активные угли из бурого угля	
	исходный	модифицированный	исходный	модифицированный
Влажность, мас. %	7,4	6,1	9,6	8,4
Зольность (A ^d), мас. %	2,6	0,4	12,3	2,3
Насыпная плотность, кг/м ³	193	215	655	688
Суммарный объем пор, см ³ /г	1,56	1,49	0,49	0,52
Объем микропор (по БЭТ), см ³ /г	0,24	0,21	0,13	0,14
Удельная поверхность, м ² /г	536	513	560	600
Сорбционная активность по йоду, %	53,0	58,3	45,6	49,6
Прочность на истирание, %	59,0	55,0	67,0	63,0

тодикам [10, 11]. Объем микропор и удельную поверхность определяли методом объемной адсорбции паров азота на приборе ASAP.2400.VI.00. Расчет делали по десорбционной ветви изотермы методом Брукгоффа де Бура [12].

Полученные модифицированные активные угли имеют достаточно развитую пористую структуру. Активный уголь, полученный из древесного сырья, имеет суммарный объем пор в 2,9 раза больший (1,49 см³/г), чем у активного угля, полученного из бурого угля (0,52 см³/г). Однако при меньшем суммарном объеме пор активный уголь, полученный из бурого угля, по доле микропор в суммарном объеме пор (0,27) превосходит активный уголь, полученный из древесного сырья (0,11).

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции и десорбции азота на модифицированных активных углях. Средний расчетный диаметр пор составляет для активного угля из древесины 26 Å, для активного угля из бурого угля – 29 Å.

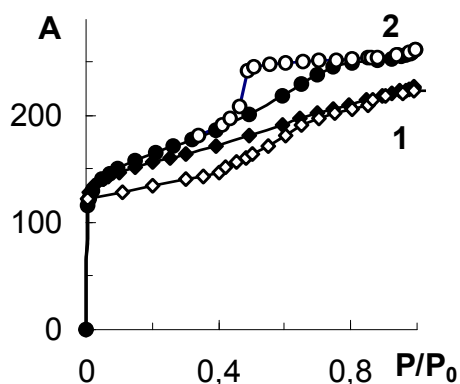


Рис. 1. Изотермы адсорбции (маркеры с черным фоном) A (см³/г) и десорбции (маркеры с белым фоном) азота на активных углях, полученных из древесного сырья (1) и бурого угля (2); P/P₀ – относительное давление

Перед испытанием активные угли подсушивали при температуре 105-110 °С в течение 2 ч, охлаждали в эксикаторе над осушителем и взвешивали образцы активных углей (массой от 0,1 до 10 г) с точностью до 0,2 мг. Проводили насыщение активных углей парами воды. Для этого образцы активных углей помещали в емкость с влажностью воздуха 98-99 % (над насыщенным раствором карбоната натрия) при температуре 40 °С и выдерживали при данных условиях в течение 3 ч. Образцы активных углей помещали в колбы с притертыми пробками со 150 мл водных растворов летучих алифатических кислот, встряхивали с малой интенсивностью в течение 48 ч. Водный раствор отделяли центрифугированием, определяли остаточное содержание летучих алифатических кислот.

В качестве адсорбтивов применяли водные растворы муравьиной и уксусной кислот различной концентрации от 6 до 100 ммоль/л. Контроль за содержанием алифатических кислот в адсорбтивах и в фильтратах после отделения активных углей осуществляли по традиционным методикам [13].

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции муравьиной и уксусной кислот на активных углях (исходная концентрация кислот 12,5 ммоль/л). Форма изотерм типична для адсорбентов, содержащих наряду с микропорами значительное количество мезо- и макропор. Изотермы могут быть отнесены ко II типу по классификации БЭТ [14]. Изотермы адсорбции резко возрастают при равновесной концентрации более 0,5-1,0 ммоль/л для активного угля из бурого угля и при равновесной концентрации более 8-10 ммоль/л для активного угля из древесных отходов. Это объясняется формированием полимолекулярного адсорбционного слоя или указывает на существование объемной (многослойной) ассоциации адсорбированных из раствора молекул [2].

Адсорбция как муравьиной, так и уксусной кислот больше на активном угле, полученном из бурого угля. Так, при равновесных концентрациях кислот 2-8 ммоль/л адсорбция муравьиной и уксусной кислот больше на активном угле из бурого угля по сравнению с адсорбцией на активном угле из древесных отходов в 2,6-2,8 и 3,1-3,2 раза соответственно.

Величина адсорбционной емкости существенно зависит от свойств адсорбируемого вещества (муравьиная или уксусная кислота), а также связана с тем, что ассоциация молекул в растворах обуславливает их ассоциацию в адсорбционных слоях (рис. 2). Адсорбция уксусной кислоты выше, чем муравьиной. Особенно это различие проявляется при небольшом расходе активного угля (6-10 кг/м³), с увеличением расхода активного угля различие между величинами адсорбции муравьиной и уксусной кислот нивелируется (табл. 2). Однако увеличение исходной концентрации кислот до 50-100 ммоль/л приводит к тому, что различие в величинах адсорбции муравьиной и уксусной кислот становится несущественным и даже адсорбция муравьиной кислоты незначительно больше, чем уксусной. Это, по-видимому, связано с тем, что в растворах с достаточно высокой концентрацией кислот ориентирующее влияние поверхности углеродного адсорбента по отношению к органическим компонентам раствора (молекулам кислот) ослабевает, а ассоциация молекул в растворе значительна.

Увеличение исходной концентрации кислоты в растворе не оказывает существенного влияния на вид полученных изотерм адсорбции, а лишь приводит к возрастанию величины

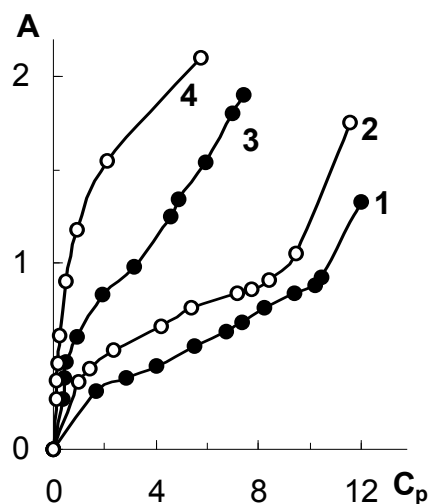


Рис. 2. Изотермы адсорбции A (ммоль/г) муравьиной (1, 3) и уксусной (2, 4) кислот на активных углях, полученных из древесного сырья (1, 2) и бурого угля (3, 4) при исходной концентрации кислот 12,5 ммоль/л; C_p – равновесная концентрация, ммоль/л

Таблица 2. Очистка водных растворов алифатических кислот на активном угле, полученном из бурого угля

Адсорбтив	Степень очистки водных растворов (%) при расходе активного угля		
	6 кг/м ³	10 кг/м ³	20 кг/м ³
Исходная концентрация 12,5 ммоль/л			
Муравьиная кислота	62,5	76,0	92,6
Уксусная кислота	79,3	90,9	94,1
Исходная концентрация 25 ммоль/л			
Муравьиная кислота	49,9	63,6	85,2
Уксусная кислота	54,2	72,1	90,9
Исходная концентрация 50 ммоль/л			
Муравьиная кислота	32,7	48,3	76,0
Уксусная кислота	27,3	43,0	69,8
Исходная концентрация 100 ммоль/л			
Муравьиная кислота	16,9	26,5	46,8
Уксусная кислота	15,8	26,1	46,1

адсорбционной емкости активного угля. Для подтверждения вышесказанного на рис. 3 приведены данные по адсорбции уксусной кислоты на активном угле, полученном из бурого угля при различных исходных концентрациях уксусной кислоты.

Проведена регенерация отработанных активных углей традиционным методом – горячим воздухом при температуре 300 °С. Активные угли сохраняют достаточно высокую ад-

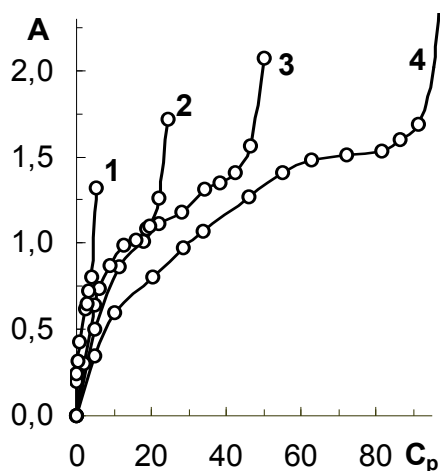


Рис. 3. Адсорбция A (ммоль/г) уксусной кислоты на активном угле, полученном из бурого угля (C_p – равновесная концентрация, ммоль/л) при исходной концентрации уксусной кислоты (ммоль/л): 1 – 6,3; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 100

сорбционную способность: после трех циклов адсорбции–регенерации адсорбция снижается на 5–7 отн. %. Однако резко снижается прочность адсорбентов на истирание: до 45 %. После охлаждения воздуха, насыщенного парами кислот, концентрация кислот в конденсате составляет 55–68 %.

Предложена принципиальная технологическая схема адсорбционной очистки сточных вод, загрязненных летучими кислотами алифатического ряда. Схема включает следующие стадии: первичную очистку сточных вод от взвешенных веществ в работающих поочередно накопительных емкостях; собственно стадию адсорбционной очистки от алифатических кислот; стадию регенерации отработанных активных углей. Стадия адсорбционной очистки реализуется в трех последовательно расположенных адсорберах, один из которых периодически отключается на регенерацию. Стадия регенерации включает: 1) адсорбер с отработанным активным углем, соединенный с калорифером, через который в адсорбер поступает нагреваемый воздух; 2) теплообменник, где воздух, насыщенный парами кислот, охлаждается до температуры 20–25 °С; 3) приемник, где конденсируется смесь кислот; 4) сорбционный фильтр, где происходит очистка охлажденных газов перед сбросом в атмосферу. Рекомендовано после трех циклов отработанные активные угли утилизировать путем сжигания на энергетических установках.

В лабораторных условиях (стеклянная колонка диаметром 2 см, высота слоя активного угля 20 см, удельная нагрузка 10 ч⁻¹) проведена очистка сточных вод предприятия лесохимической промышленности по производству уксусной кислоты. Исходные сточные воды имели ярко выраженный смолистый запах и содержали 35 ммоль/л уксусной кислоты, 30 мг/л летучих фенолов и 20 мг/л смол. После стадии очистки на активных углях, полученных из бурого угля, очищенные воды не имели запаха, содержали 7 ммоль/л уксусной кислоты и 5 мг/л летучих фенолов, смолы не обнаружены. Вышеуказанные воды были подвергнуты стадии доочистки на том же активном угле. В результате этого достигнуто снижение содержания вышеуказан-

ных примесей: уксусной кислоты до 0,6 ммоль/л, летучих фенолов – 0,5 мг/л. Концентрации загрязняющих веществ в очищенных водах выше установленных нормативов для сброса в открытые водоемы, но вполне соответствуют нормативам для сброса сточных вод указанных предприятий в систему городской канализации для последующей доочистки.

Выводы

Изучена адсорбция муравьиной и уксусной кислот из водных растворов (в интервале концентраций 6-100 ммоль/л) на активных углях, полученных из смешанных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины, а также из бурого угля.

Показано, что адсорбция кислот из водных растворов при равновесных концентрациях до 8 ммоль/л в 2,6-3,2 раза выше на активном угле из бурого угля по сравнению с активным углем из древесных отходов. При низком расходе активного угля (6-10 кг/м³) адсорбция уксусной кислоты на активных углях в 1,2-1,3 раза выше, чем муравьиной кислоты. При расходе активного угля 20 кг/м³ и выше величины адсорбции муравьиной и уксусной кислот становятся близки.

Предложена принципиальная технологическая схема адсорбционной очистки сточных вод от летучих алифатических кислот, которая отличается технологической простотой, не требует дорогостоящего нестандартного оборудования и рекомендуется для применения на предприятиях лесохимической, химической и нефтехимической промышленности.

Список литературы

1. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
2. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.
3. Леонов С.Б., Елшин В.В., Дударев В.И. Углеродные адсорбенты на основе ископаемых углей. Иркутск.: ИРГТУ, 2000. 243 с.
4. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов / Б.Н. Кузнецов, Т.Г. Шендрик, М.Л. Щипко, Н.В. Чесноков, В.И. Шарыпов, А.М. Осипов; отв. ред. чл.-корр. РАН Г.И. Грицко. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 211 с.
5. Передерий М.А. Сорбционные материалы на основе ископаемых углей // Химия твердого топлива. 2000. №1. С. 35-44.
6. Передерий М.А., Кураков Ю.И., Молчанов С.В. Сорбция нефтепродуктов углеродными сорбентами // Химия твердого топлива. 2009. № 5. С. 42-46.
7. Наумов К.Л., Мазнева О.А., Малолетнев А.С. Перспективные направления использования углей Подмосковского бассейна // Химия твердого топлива. 2012. № 3. С. 56-64.
8. Головин Ю.Г., Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н. и др. Активация древесных углей в аппаратах кипящего слоя // Химия в интересах устойчивого развития. 1996. Т. 4. № 3. С. 193-199.
9. Щипко М.Л., Янголов О.В., Кузнецов Б.Н. Способ получения активированного угля // Патент № 2051096 РФ / М.Л. Щипко, О.В. Янголов, Б.Н. Кузнецов. 1995.
10. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 216 с.
11. Колышкин Д.А. Активные угли: Справочник. Л.: Химия, 1985. 56 с.

12. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск, 1995. 518 с.
13. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1974. 336 с.
14. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.