

УДК 630.867:661.183.2

Углеродные адсорбенты из гидролизного лигнина для очистки сточных вод от органических примесей

**А.О. Еремина, В.В. Головина,
Н.В. Чесноков*, Б.Н. Кузнецов**

*Институт химии и химической технологии СО РАН
Россия 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42¹*

Received 4.03.2011, received in revised form 11.03.2011, accepted 18.03.2011

Приведены данные изотермических исследований адсорбции фенола, волгоната, катамина АБ, муравьиной и уксусной кислот из водных растворов на углеродных адсорбентах, полученных пиролизом и последующей парогазовой активацией гидролизного лигнина. Рассмотрена принципиальная технологическая схема очистки сточных вод от органических примесей углеродными адсорбентами из гидролизного лигнина.

Ключевые слова: углеродный адсорбент, гидролизный лигнин, адсорбция, очистка сточных вод.

Гидролизный лигнин образуется как отход в процессе кислотного гидролиза полисахаридов древесины с целью получения органических субстратов для последующей биохимической переработки. При гидролизе древесины выделяется гидролизный лигнин в количестве до 30 % от массы исходной древесины (в пересчете на сухое вещество), большая часть вывозится в отвалы [1].

Утилизация гидролизного лигнина является важной задачей как с точки зрения создания безотходных технологий переработки древесины, так и с точки зрения охраны окружающей среды: отвалы занимают значительные площади, а при хранении (под действием атмосферных осадков, перепадов температур и др.) продукты распада гидролизного лигнина попадают в естественные водотоки и подземные воды.

Исходный гидролизный лигнин характеризуется достаточно развитой пористой структурой и может быть экономически выгодным сырьем для получения активных углей, используемых для процессов очистки промышленных газообразных и жидких выбросов от различных видов примесей, в частности от органических веществ [2-4].

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

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

Настоящая работа посвящена изучению адсорбции органических примесей на примере фенола, поверхностно-активных веществ, летучих алифатических кислот из водных растворов на углеродных адсорбентах, полученных термической переработкой гидролизного лигнина.

Экспериментальная часть

В качестве сырья для получения углеродных адсорбентов использовали гидролизный лигнин Красноярского биохимического завода. Гидролизный лигнин имел следующие характеристики (%): влажность 3,6; зольность 1,6; V^{daf} 63,4; C^{daf} 72,3; H^{daf} 4,1. Гидролизный лигнин подвергали пиролизу и последующей парогазовой активации в реакторе со стационарным слоем. Реактор выполнен из нержавеющей стали, имеет внутренний диаметр 43 мм, длину 500 мм. Пиролиз гидролизного лигнина проводили в токе азота с подъемом температуры до 500, 600 и 800 °С и выдержкой в течение 1 ч. Как показали предварительные исследования, выход карбонизата составлял 36–38 %. Полученные карбонизаты (без предварительного охлаждения) подвергали парогазовой активации при температуре 800 °С, времени изотермической выдержки 0,5 ч, подаче водяного пара (50 об.%, остальное азот) 0,25 кг/кг массы исходного абсолютно сухого сырья.

Для устранения химического взаимодействия щелочных компонентов минеральной части углеродных адсорбентов с растворами адсорбтивов (особенно это касается растворов алифатических кислот) проводили предварительную обработку углеродных адсорбентов 1 М соляной кислотой с последующей отмывкой дистиллированной водой и сушкой при 105 °С.

Определение физико-химических и адсорбционных свойств углеродных адсорбентов проводили по известным методикам [5, 6]. Объем пор определяли методом объемной адсорбции паров азота в вакуумной адсорбционной установке ASAP-2400 при температуре жидкого азота (расчет проводили по десорбционной ветви изотермы методом Брукгоффа де Бура [7, 8]).

Полученные углеродные адсорбенты были испытаны при очистке водных растворов от фенола; поверхностно-активных веществ: анионного – волгоната, катионного – катамина АБ; летучих алифатических кислот – муравьиной и уксусной. Для этого использовали модельные водные растворы фенола с концентрацией 50 мг/л (фенол предварительно очищали возгонкой), волгоната и катамина АБ – 100 мг/л в расчете на основное вещество, муравьиной и уксусной кислот – 12,5 ммоль/л.

Непосредственно перед испытанием углеродные адсорбенты подсушивали при температуре 105-110 °С в течение 2 ч, после охлаждения в эксикаторе над осушителем взвешивали с точностью до 0,2 мг. Затем для насыщения углеродных адсорбентов парами воды помещали в емкость с влажностью воздуха 98-99 % над насыщенным раствором карбоната натрия при температуре 40 °С.

При изучении кинетических закономерностей адсорбции образцы адсорбентов массой 0,5 г помещали в колбы с притертыми пробками со 150 мл водного раствора примеси, встряхивали с малой интенсивностью в интервале от 5 мин до 48 ч. Водный раствор отделяли центрифугированием, определяли остаточное содержание примеси в растворе по традиционным методикам [9]. При построении изотерм адсорбции образцы углеродных адсорбентов массой от 0,1 до 10 г помещали в колбы с притертыми пробками со 150 мл водных растворов адсорбтивов, встряхивали с малой интенсивностью в течение 48 ч.

Результаты и обсуждение

Физико-химические и основные адсорбционные свойства полученных углеродных адсорбентов приведены в табл. 1. Для сопоставления даны также основные свойства промышленного активного угля из гидролизного лигнина ЛАГ, полученного на Бирюсинском биохимическом заводе (активный уголь ЛАГ также был подвергнут предварительной обработке 1 М соляной кислотой с последующей отмывкой дистиллированной водой и сушкой). Анализ этих результатов показывает, что полученные углеродные адсорбенты обладают довольно низкой адсорбционной активностью по метиленовому голубому (в соответствии с требованиями государственного стандарта величина этого показателя должна составлять не менее 210-225 мг/г). Поэтому их применение для осветления промышленных сточных вод, в частности для очистки вод от красителей, нецелесообразно. Углеродные адсорбенты имеют достаточно высокую адсорбционную активность по йоду (48-70 %) и, по-видимому, могут быть использованы для очистки сточных вод от органических примесей.

В табл. 2 приведены результаты кинетических исследований адсорбции фенола из водных растворов на углеродных адсорбентах. Самая высокая скорость адсорбции фенола 2,07-2,49 мг/(г·мин) была при продолжительности контакта до 5 мин. При этом более высокая скорость адсорбции наблюдалась на адсорбенте ЛАУ-1. Это, в частности, связано с меньшими диффузионными ограничениями процесса адсорбции на адсорбенте менее крупного гранулометрического состава: средний расчетный размер частиц адсорбента ЛАУ-1 равен 0,48 мм. При продолжительности контакта более 180 мин происходило незначительное увеличение адсорбции фенола: изменение скорости адсорбции составляло 0,01-0,02 мг/(г·мин). Для опытных образцов углеродных адсорбентов адсорбционное равновесие достигается за 23-47 ч. Во всех последующих опытах принято постоянное время контакта углеродного адсорбента и водного раствора примеси 48 ч.

Изотермы адсорбции фенола на углеродных адсорбентах изображены на рис. 1. С увеличением равновесной концентрации фенола адсорбционная емкость рассматриваемых адсорбентов возрастает и приближается к максимальным значениям. Изотермы адсорбции фенола на опытных образцах относятся к изотермам типа Лэнгмюра или I типа по классификации

Таблица 1. Основные свойства углеродных адсорбентов

Показатели	Углеродные адсорбенты			
	ЛАУ-1	ЛАУ-2	ЛАУ-3	ЛАГ
Влажность, мас.%	5,2	4,8	5,0	2,8
Зольность, мас.%	0,2	0,3	0,3	1,8
Насыпная плотность, кг/м ³	368	335	346	314
Суммарный объем пор (по БЭТ), см ³ /г	0,68	0,56	0,59	1,22
Объем микропор (по БЭТ), см ³ /г	0,42	0,31	0,36	0,33
Адсорбционная активность по:				
йоду, %	70,1	48,6	56,8	72,3
метиленовому голубому, мг/г	71,3	58,3	63,3	38,2
Средний расчетный размер частиц, мм	0,48	0,87	0,71	1,04

Таблица 2. Кинетика адсорбции фенола на углеродных адсорбентах

Время, мин	Скорость адсорбции фенола (мг/(г·мин)) на адсорбентах			
	ЛАУ-1	ЛАУ-2	ЛАУ-3	ЛАГ
5	2,486	1,440	2,068	1,446
15	0,936	0,641	0,821	0,655
30	0,477	0,373	0,448	0,257
60	0,244	0,223	0,230	0,194
120	0,123	0,117	0,120	0,113
180	0,082	0,079	0,080	0,079
240	0,062	0,060	0,060	0,060
300	0,050	0,048	0,049	0,048

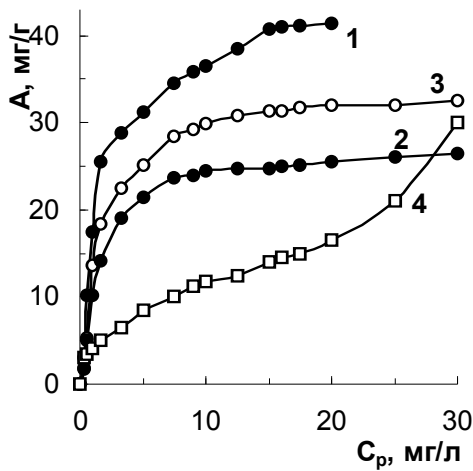


Рис. 1. Изотермы адсорбции фенола (А) из водных растворов на адсорбентах из гидролизного лигнина (C_p – равновесная концентрация): 1 – ЛАУ-1; 2 – ЛАУ-2; 3 – ЛАУ-3; 4 – ЛАГ

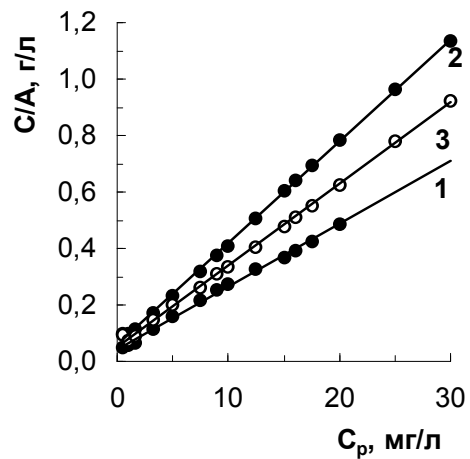


Рис. 2. Выполнимость уравнения Лэнгмюра для адсорбции фенола (А) из водных растворов на опытных адсорбентах из гидролизного лигнина (C_p – равновесная концентрация): 1 – ЛАУ-1; 2 – ЛАУ-2; 3 – ЛАУ-3

БЭТ [10], что может свидетельствовать о преимущественной адсорбции фенола в микропорах углеродных адсорбентов. Это подтверждается прямолинейными зависимостями $C/A-C_p$, представленными на рис. 2. Для промышленного образца активного угля ЛАГ характерна изотерма адсорбции II типа по классификации БЭТ. Начальный выпуклый участок изотермы, вероятно, связан с адсорбцией фенола в микропорах переходно-пористого активного угля, дальнейший ход изотермы объясняется полимолекулярной адсорбцией. По величине расчетной максимальной адсорбционной емкости по фенолу (мг/г) опытные образцы углеродных адсорбентов можно расположить в ряд ЛАУ-2 (27,8) < ЛАУ-3 (34,7) < ЛАУ-1 (45,1). Для дальнейших исследований был выбран опытный образец с наибольшей адсорбционной емкостью по фенолу ЛАУ-1, полученный пиролизом гидролизного лигнина при температуре 500 °С с последующей парогазовой активацией в вышеприведенных условиях.

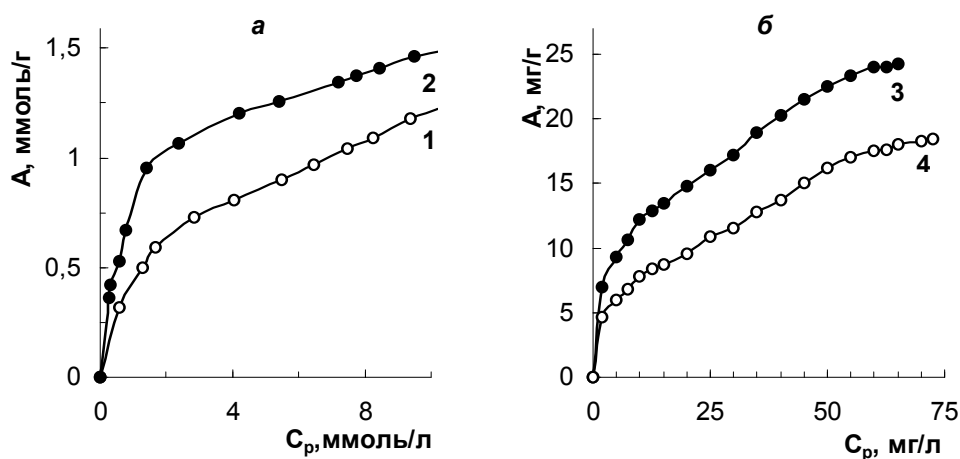


Рис. 3. Изотермы адсорбции алифатических кислот (а) и поверхностно-активных веществ (б) на углеродном адсорбенте ЛАУ-1: 1 – муравьиная кислота, 2 – уксусная кислота, 3 – волгонат, 4 – катамин АБ

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции алифатических кислот (муравьиной и уксусной) и поверхностно-активных веществ (волгоната, катамина АБ) на углеродном адсорбенте ЛАУ-1. Величина адсорбционной емкости углеродного адсорбента ЛАУ-1 выше в 1,2-1,4 раза по уксусной кислоте, чем по муравьиной. Так, при равновесной концентрации алифатических кислот 4-5 ммоль/л адсорбент ЛАУ-1 имеет адсорбционную емкость 0,7-0,8 и 1,0-1,1 ммоль/г по муравьиной и уксусной кислотам соответственно.

Адсорбция анионного ПАВ – волгоната на адсорбенте ЛАУ-1 – выше в 1,3-1,5 раза, чем катионного – катамина АБ. При равновесной концентрации ПАВ 25-50 мг/л адсорбция на адсорбенте ЛАУ-1 составила 11-16 мг/г катамина АБ и 16-23 мг/г волгоната.

Дана оценка целесообразности проведения очистки сточных вод от рассматриваемых органических примесей в одну или несколько стадий. Так, установлено (рис. 4), что расход адсорбента ЛАУ-1, обеспечивающий 90-95 %-й уровень очистки вод от фенола за одну стадию, не превышает 9-12 кг/м³, достижение более высокой степени очистки (98-99 %) возможно при повышении расхода адсорбента до 19-25 кг/м³. Очистка вод от ПАВ и летучих алифатических кислот экономически оправдана только при многоступенчатой схеме очистки, что подтверждается данными, приведенными в табл. 3. В результате осуществления двухступенчатой схемы очистки расход углеродного адсорбента по сравнению с одноступенчатой схемой уменьшается в 6,4 раза при очистке от фенола, в 2,0-2,8 раза – при очистке от поверхностно-активных веществ и алифатических кислот. Введение третьей ступени очистки по сравнению с двухступенчатой схемой приводит к уменьшению расхода адсорбента при очистке от фенола в 1,6 раза, а при очистке от поверхностно-активных веществ и алифатических кислот – в 1,2-1,3 раза. Введение второй ступени очистки не вызывает никаких сомнений, а целесообразность введения третьей ступени требует серьезного экономического обоснования.

На основе вышеприведенных исследований адсорбции фенола, поверхностно-активных веществ и летучих алифатических кислот из водных растворов предложена схема очистки

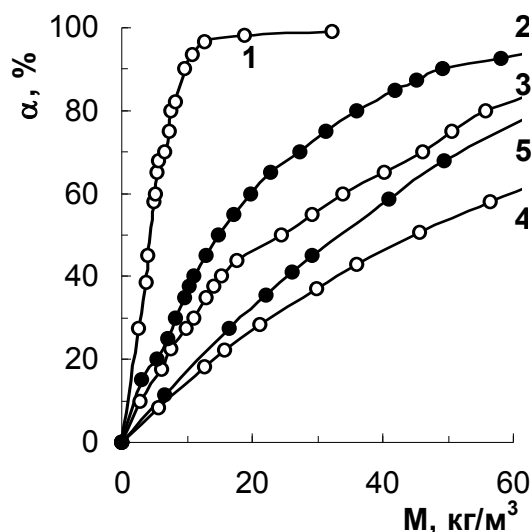


Рис. 4. Влияние расхода адсорбента ЛАУ-1 (M) на степень очистки (α) сточных вод от органических примесей: 1 – фенол, 2 – волгонат, 3 – катамин АБ, 4 – муравьиная кислота, 5 – уксусная кислота

Таблица 3. Расход углеродного адсорбента ЛАУ-1 при многоступенчатой схеме адсорбционной очистки

Органическая примесь	Расход адсорбента (кг/м³) при числе ступеней очистки		
	1	2	3
Фенол	25,00	3,89	2,40
Муравьиная кислота	62,50	28,60	24,32
Уксусная кислота	43,32	21,51	17,84
Волгонат	28,29	9,95	7,65
Катамин АБ	39,6	15,08	12,3

сточных вод порошкообразным адсорбентом из гидролизного лигнина (рис. 5). Рассматриваемая схема включает первичную очистку стоков от взвешенных веществ в работающих поочередно накопительных емкостях, стадию собственно очистки от органических примесей в аэраторе, где за счет подачи компримированного воздуха происходит перемешивание стоков с порошкообразным адсорбентом, и стадию отделения использованного адсорбента в отстойнике, из которого адсорбент удаляется скребковым транспортером. Далее отработанный адсорбент можно отправлять на топливосжигающие установки. Регенерация отработанного адсорбента нецелесообразна из-за его низкой механической прочности (прочность на истирание после первой ступени очистки не превышает 40-45 %). В случае необходимости осуществления многоступенчатой схемы очистки воду после стадии отделения отработанного адсорбента возвращают в накопительную емкость.

Процесс очистки сточных вод от органических примесей на дешевых порошкообразных адсорбентах из гидролизного лигнина отличается технологической простотой, не требует до-

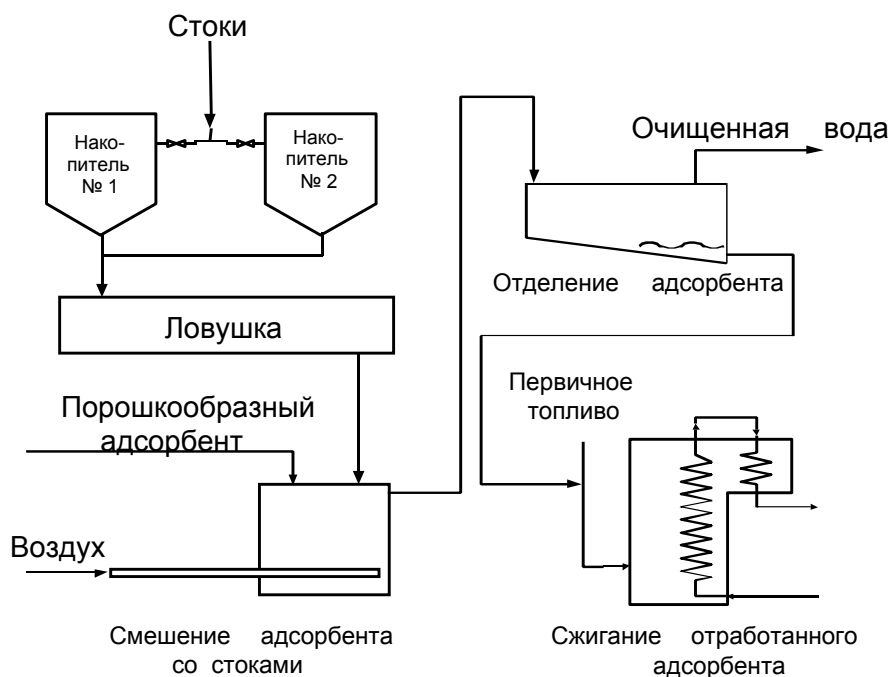


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод от органических примесей порошкообразными углеродными адсорбентами из гидролизного лигнина

рогостоящего нестандартного оборудования и рекомендуется для применения на предприятиях химической и нефтехимической промышленности.

Список литературы

1. Лигнины (Структура, свойства и реакции)/ Под ред. К.В.Сарканена, К.Х. Людвига; Пер. с англ. М.: Лесная промышленность, 1975. 632 с.
2. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесная промышленность, 1983. 200 с.
3. Богданович Н.И., Черноусов Ю.И. Сорбенты для очистки сточных вод ЦБП на основе отходов переработки древесины: Обзор. информ. М.: ВНИПИЛеспром, 1989. 44 с.
4. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
5. Колышкин Д.А. Активные угли: Справочник. Л.: Химия, 1985. 56 с.
6. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 216 с.
7. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Изд-во ИК СО РАН, 1995. 518 с.
8. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во ИК СО РАН, 2002. 414 с.
9. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
10. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.

Carbon Adsorbents from Hydrolytic Lignin for Waste Waters Purification from Organic Contaminations

Anna O. Eremina, Valentina V. Golovina,

Nikolai V. Chesnokov and Boris N. Kuznetsov

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS

42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia

Carbon adsorbents from hydrolytic lignin have been produced by pyrolysis and air-steam activation. Results of isothermal investigations of phenol, volgonat, catamin AB, formic and acetic acids adsorption by carbon adsorbents from hydrolytic lignin are presented. The principal technologic scheme of water waters purification from organic contaminations by carbon adsorbents from hydrolytic lignin is discussed.

Keywords: carbon adsorbent, hydrolytic lignin, adsorption, water treatment, organic contaminations.
