Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2 (2008 1) 166-180
~ ~ ~

УДК 541:661.183

Адсорбенты из углеродсодержащего сырья Красноярского края

Максим Л. Щипко*, Анна О. Еремина, Валентина В. Головина
Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 Россия [1]

Received 2.06.2008, received in revised form 25.08.2008, accepted 27.08.2008

Методом карбонизации и парогазовой активации, совмещенных в одном реакционном объеме, получены углеродные адсорбенты из бурого угля, отходов лесозаготовки березовой и осиновой древесины, гидролизного лигнина, коры лиственницы сибирской. Зерненные и порошкообразные адсорбенты испытаны в процессах очистки вод, содержащих фенол, нефтепродукты, алифатические кислоты, поверхностно-активные вещества, медь и хром.

Ключевые слова: углеродный адсорбент, карбонизация, парогазовая активация, очистка воды.

Введение

Эффективным методом очистки сточных вод промышленных предприятий является адсорбционный метод, который обеспечивает высокую степень очистки промышленных выбросов при отсутствии вторичных загрязнений и высокой управляемости процессом очистки. В качестве поглощающих материалов используют чаще всего углеродные адсорбенты, получаемые из древесины, косточек плодовых деревьев, каменного угля и др. [1-7]. Однако эти адсорбенты имеют высокую стоимость – от 40 до 70 тыс. руб. за 1 тонну [8], что ограничивает масштабы их применения. Поэтому исследования и разработки, направленные на получение более экономичных углеродных адсорбентов из дешевого и доступного сырья, представляют большой научный и практический интерес.

Насыпная плотность углеродных адсорбентов обычно находится в интервале от 200 до 700 кг/м^3, поэтому удельные затраты на их дальнюю транспортировку могут оказаться весьма большими. Следовательно, организацию производства экономичных сорбентов целесообразно осуществлять на относительно небольших предприятиях, ориентированных на региональное сырье и потребителей.

В настоящей работе приведены результаты исследований по применению экономичных адсорбентов, полученных различными способами термической переработки из дешевого и доступного в Красноярском крае сырья.

Экспериментальная часть

Бурые угли Канско-Ачинского бассейна отличаются низкой зольностью (2-10 %) и низким содержанием серы (0,2-1,2 %). Их добыча

* Corresponding author E-mail address: shchipko@krsk.info
[1] © Siberian Federal University. All rights reserved

ведется открытым способом на разрезах большой единичной мощности, что обусловливает их относительно низкую себестоимость [9]. В данной работе использовали уголь марки Б2, добываемый Бородинским 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_i^r) – 3820 ккал/кг.

Образец БУС получен из бурого угля в реакторе кипящего слоя по одностадийной технологии карбонизации-активации в Институте химии и химической технологии СО РАН [10]: температура процесса – 750^{0}С, концентрация водяного пара – 30 об. %, концентрация кислорода в парогазовой смеси – 4,5 об. %, продолжительность пребывания частиц угля в реакторе – 15 мин. Схема установки для получения адсорбентов в реакторе кипящего слоя приведена на рис.1. Установка работает следующим образом. Сырье измельчают на щековой дробилке до крупности менее 10 мм и загружают в бункер-питатель установки 10. Высокотемпературная парогазовая смесь поступает из теплогенератора 5, она образуется путем сжигания в воздушном потоке, создаваемом воздуходувкой 1 через ресивер 2, жидкого топлива, подаваемого через форсунку из накопителя 7. Расход воздуха контролируется ротационными расходомерами 3. Байпасная линия сжатого воздуха позволяет регулировать содержание кислорода в парогазовой смеси в широких пределах без изменения режимов работы теплогенератора. Содержание водяного пара в смеси определяется производительностью парогенератора 8.

Псевдоожиженный слой создают в реакторе 11 прямоугольного сечения, имеющем распределительную решетку провального типа. Разность давлений в реакторе по высо-

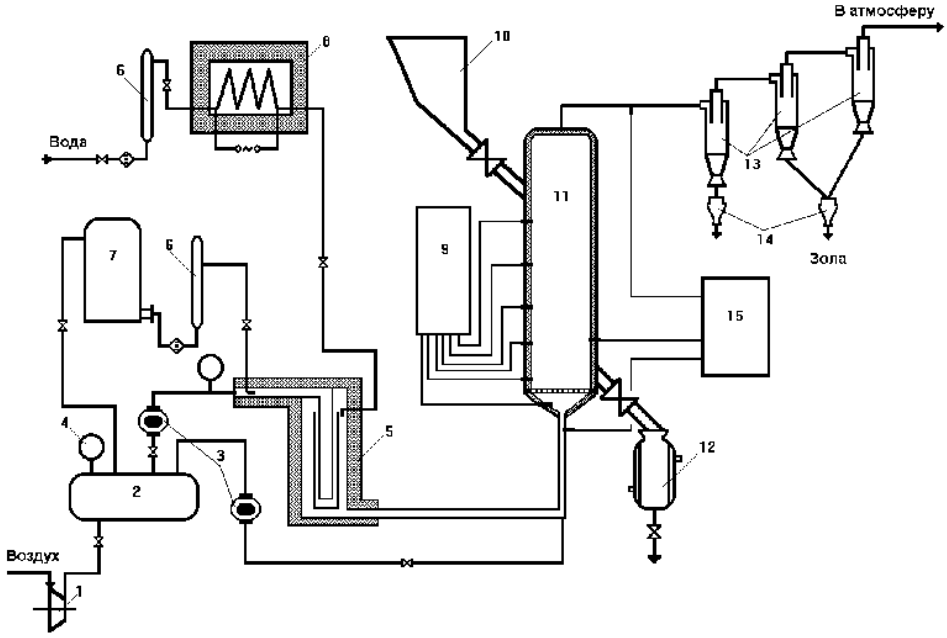


Рис. 1. Принципиальная схема установки карбонизации-активации в кипящем слое: 1 - воздуходувка; 2 - ресивер; 3 - ротационный газосчетчик; 4 - манометр; 5 - теплогенератор; 6 - расходомер; 7 - расходная емкость дизельного топлива; 8 - парогенератор; 9 - блок дифференциальных манометров; 10 - загрузочная емкость; 11 - реактор; 12 - приемник-тушитель; 13 - циклон; 14 - приемник пылевого уноса; 15 - газоанализатор

те слоя контролируют блоком дифференциальных манометров 9. Состав газа (концентрации кислорода, оксидов углерода, водорода) контролируют газоанализатором 15. Данные газоанализатора являются управляющими параметрами для регулирования расхода и состава активирующего агента. При достижении в реакторе стационарного температурного и гидродинамического режима в него подают сырье. После окончания процесса активированный продукт выгружают в приемник – тушитель 12. Мелкие частицы продукта активации и золу улавливают циклонами 13 и собирают в сборниках 14.

Образец АБГ получен в реакторе со стационарным слоем с обращенным дутьем (филиал ЗАО «Карбоника-Ф») [11]: температура в верхней зоне реактора – 800-900 °С, в нижней – 600-800 °С; расход воздуха – 250-350 $м^3/(м^2 \times ч)$, расход водяного пара – 65-75 $кг/(м^2 \times ч)$, удельный расход бурого угля – 320-390 $кг/(м^2 \times ч)$. Расходные параметры приведены в расчете на единицу поверхности слоя.

В качестве сырья для углеродных адсорбентов использовали также древесный уголь-сырец, полученный из смешанных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины (ветки, сучья, вершинник), гидролизный лигнин Красноярского биохимического завода и кору лиственницы сибирской.

Древесный уголь-сырец имел влажность 5,0 %; зольность – 1,8 %; V^{daf} – 5,8 %; C^{daf} – 91,3 %; H^{daf} – 2,6 %. Древесный уголь-сырец был получен на установке УВП-5Б в районе реки Бирюсы Красноярского края. Его подвергали парогазовой активации в реакторе с кипящим слоем [12] при температуре 850 °С; время активации составляло 0,5 ч, концентрация кислорода и пара в парогазовой смеси – 5 и 35 об. % соответственно. От суммарного продукта активации отделяли пыль – частицы с размером менее 0,1 мм. Продукт активации древесного угля-сырца разделяли на два образца: зерненный БАУ-1 (с размером частиц более 1,0 мм) и порошкообразный БАУ-2 (с размером частиц 0,1-1,0 мм). Выход образцов составлял 80 и 20 % соответственно.

Гидролизный лигнин Красноярского биохимического завода 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 °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.

Кору лиственницы сибирской отбирали на специально отведенном участке в окрестностях Красноярска (использовали кору свежесрубленных деревьев на высоте не менее 1 м от комля), высушивали до воздушно-сухого состояния, измельчали, отбирали класс крупности от 0,5 до 5,0 мм. Термическую обработку коры проводили в вышеописанном реакторе. Пиролиз коры шел в токе азота с подъемом температуры до 650 °С и выдержкой в течение 0,5 ч. Активацию карбонизованной коры проводили при температуре 800 °С в течение 0,5 ч при подаче смеси водяного пара (50 об. %) и кислорода (1 об. %, остальное – азот).

Для определения физико-химических и адсорбционных свойств углеродных адсорбентов использовали известные методики [5,7]. Объем пор определяли в Институте катализа

СО РАН (г. Новосибирск) методом адсорбции паров азота в вакуумной адсорбционной установке при температуре жидкого азота (расчет делали по десорбционной ветви изотермы методом Брукгоффа де Бура [13]).

Полученные углеродные адсорбенты испытаны при очистке водных растворов от меди и хрома, фенола, нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ (анионных: волгоната, углепена ПО-12, нейтрализованного черного контакта (НЧК); катионного: катамина АБ) и летучих алифатических кислот (муравьиная, уксусная кислоты). Для этого использовали модельные водные растворы фенола с концентрацией 50 мг/л, нефтепродуктов (смесь нефтей Восточной Сибири) – 80 мг/л, летучих алифатических кислот – 6,5-100 ммоль/л, меди (сульфата меди), хрома (бихромата калия), поверхностно-активных веществ – 100 мг/л в расчете на основное вещество. До 92 % основного вещества волгоната представлено алкилмоносульфонатом натрия. Основное вещество углепена ПО-12 включает до 48 % первичных алкилсульфатов фракции C_{10}-C_{13} и 23 % алкилсульфонатов натрия. НЧК содержит не менее 50 % алкилсульфонатов, 27 % алкилсульфатов и 20 % минеральных масел. Катамин АБ относится к четвертичным аммониевым солям, содержит основного вещества до 48 %, третичных аминов – 0,6 %, солей третичных аминов – 1,8 %. Вышеуказанные неорганические и органические адсорбтивы были выбраны как наиболее широко распространенные компоненты промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод.

Для устранения химического взаимодействия щелочных компонентов минеральной части углеродных адсорбентов с летучими алифатическими кислотами, которые относятся к сильным кислотам, проводили предварительную обработку углеродных адсорбентов 1М соляной кислотой с последующей отмывкой дистиллированной водой и сушкой при 105 °С.

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 [1, 6].

При изучении кинетических закономерностей адсорбции образцы адсорбентов массой 0,5 г помещали в колбы с притертыми пробками со 150 мл водного раствора адсорбтива, встряхивали с малой интенсивностью в течение 5-300 мин. Водный раствор отделяли центрифугированием, определяли остаточное содержание адсорбтива в растворе по известным методикам [14]. При построении изотерм адсорбции образцы углеродных адсорбентов массой от 0,1 до 10 г встряхивали с малой интенсивностью с водным раствором адсорбтива в течение 48 ч.

Результаты и обсуждение

Основные характеристики углеродных адсорбентов, полученных из бурого угля Бородинского месторождения Канско-Ачинского бассейна в реакторе с кипящим слоем (БУС) и реакторе со стационарным слоем (АБГ), приведены в табл. 1. В табл. 2 даны основные характеристики образцов углеродных адсорбентов, полученных из смешанных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины БАУ-1 (зерненный), БАУ-2 (порошкообразный), гидролизного лигнина ЛАУ (порошкообразный) и коры лиственницы сибирской ЛКАУ (порошкообразный) [15-25]. Для сопоставления приведены также основные свойства промышленного гранулированного активного угля из

Таблица 1. Физико-химические и адсорбционные свойства буроугольных адсорбентов

Показатель	Углеродные адсорбенты	
	БУС	АБГ
Влажность, мас. %	9,6	3,0
Зольность (A^d), мас. %	12,3	24,4
Суммарный объем пор по воде, $см^3/г$	0,49	0,51
Объем микропор (по БЭТ), $см^3/г$	0,13	0,09
Объем мезопор, $см^3/г$	0,33	0,38
Удельная поверхность (по БЭТ), $м^2/г$	560	485
Адсорбционная активность по		
йоду, %	46,0	48,0
метиленовому голубому, мг/г	25,0	23,0
Прочность на истирание, %	68,0	53,2

Таблица 2. Свойства углеродных адсорбентов, полученных из древесных отходов

Показатели	Углеродные адсорбенты				
	БАУ-1	БАУ-2	ЛАУ	ЛАГ	ЛКАУ
Влажность, %	7,4	0,3	0,5	6,4	7,2
Зольность, %	2,6	3,5	17,5	1,7	8,8
Насыпная плотность, $кг/м^3$	186	279	336	293	110
Объем пор (по БЭТ), $см^3/г$					
суммарный	1,80	1,94	1,01	0,60	2,60
микропор	0,28	0,39	0,20	0,38	0,33
Адсорбционная активность по					
йоду, %	63,0	70,1	70,0	68,0	51,1
метиленовому голубому, мг/г	77,0	101,3	27,0	61,9	40,5

гидролизного лигнина ЛАГ, полученного на Бирюсинском биохимическом заводе.

Анализ приведенных 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, не целесообразно. Углеродные адсорбенты имеют достаточно высокую адсорбционную активность по йоду (46-70 %) и, по-видимому, могут быть использованы для очистки сточных вод от неорганических и органических примесей.

В табл. 3 приведены результаты кинетических исследований адсорбции фенола из водных растворов на углеродных адсорбентах [26-28]. Как и следовало ожидать, самая высокая скорость адсорбции фенола – 2,49-2,80 мг/(г×мин) – наблюдалась при продолжительности контакта до 5 мин на порошкообразных углеродных адсорбентах БАУ-2 и ЛАУ. При продолжительности контакта более 180 мин происходило незначительное увеличение адсорбции фенола: изменение скорости адсорбции составляло 0,01-0,02 мг/(г×мин).

На рис. 2,3 приведены изотермы адсорбции фенола, нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ, летучих алифатических кислот, меди и хрома на углеродных адсорбентах [29-39]. Для рассмотренных угле-

Таблица 3. Кинетика адсорбции фенола на углеродных адсорбентах

Продолжительность контакта, мин.	Скорость адсорбции фенола (мг/(г×мин)) на адсорбентах					
	БУС	АБГ	БАУ-1	БАУ-2	ЛАУ	ЛАГ
5	0,75	0,46	0,48	2,80	2,49	0,45
15	0,38	0,27	0,36	0,96	0,94	0,36
30	0,27	0,23	0,27	0,48	0,48	0,26
60	0,17	0,14	0,16	0,24	0,24	0,19
120	0,10	0,09	0,10	0,12	0,12	0,11
180	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08
240	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06
300	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05

родных адсорбентов характерны изотермы адсорбции II типа по классификации БЭТ [40]. Это свидетельствует о наличии в углеродных адсорбентах наряду с микропорами значительного количества мезо- и макропор и, следовательно, о проявлении полимолекулярной адсорбции. Исключение составляет порошкообразный углеродный адсорбент из гидролизного лигнина ЛАУ; изотерма адсорбции фенола (рис. 2) может быть отнесена к I типу, т.е. является классической изотермой Лэнгмюровского типа, и может быть описана теорией мономолекулярной адсорбции в микропорах [30, 33].

Приведенные изотермы существенно различаются по величинам адсорбционной емкости при одинаковых равновесных концентрациях адсорбтивов даже одинаковой природы. Рассмотрим это на примере ПАВ [36-39]. При равновесных концентрациях до 40-50 мг/л по величине адсорбции анионные ПАВ (рис. 3) можно расположить в следующий ряд: волгонат > углепен ПО-12 > НЧК. Такое расположение ПАВ в вышеуказанном ряду связано с особенностями их химического строения и состава. Полученные результаты, а также групповой состав ПАВ позволяют утверждать, что алкилсульфонаты являются более сильно адсорбирующимися компонентами ПАВ. Адсорбция волгоната (92 % алкилмоносульфоната натрия) существенно выше адсорбции углепена ПО-12 (23 % алкилсульфонатов) во всем интервале исследованных равновесных концентраций. НЧК, несмотря на более высокое содержание алкилсульфонатов, чем в углепене ПО-12, показывает существенно меньшие величины адсорбции. Это связано с наличием в его составе достаточно большого количества минеральных масел. Полученные данные полностью соответствуют имеющимся в литературе сведениям о том, что из смеси каждый из компонентов адсорбируется слабее, чем из индивидуального водного раствора [41]. Чем сложнее по составу смесь, тем меньше будут величины адсорбции ее компонентов и меньше будет адсорбция всей смеси. Потребуется

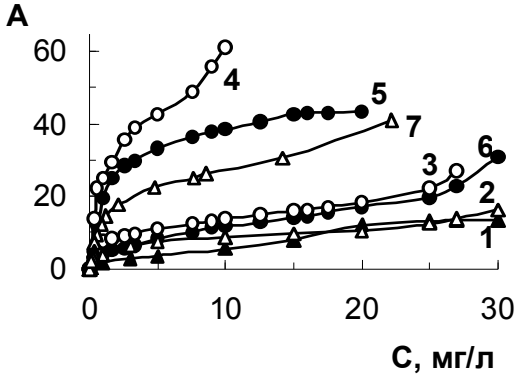
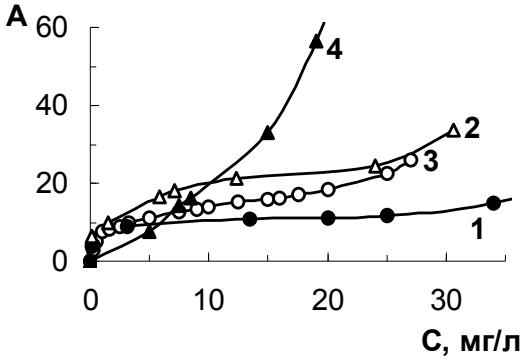
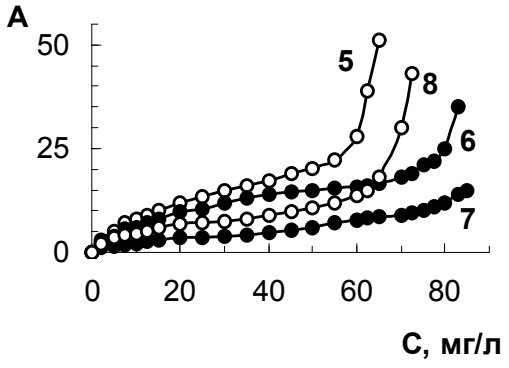


Рис. 2. Изотермы адсорбции фенола на углеродных адсорбентах: 1 – БУС; 2 – АБГ; 3 – БАУ-1; 4 – БАУ-2; 5 – ЛАУ; 6 – ЛАГ; 7 – ЛКАУ; А – адсорбция (мг/г), С – равновесная концентрация





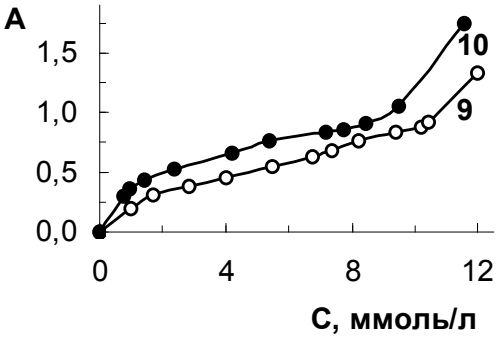


Рис. 3 Изотермы адсорбции меди (1); хрома (2); фенола (3); нефтепродуктов (4); волгоната (5), углепена ПО-12 (6), НЧК (7), катамина АБ (8); муравьиной (9), уксусной (10) на углеродном адсорбенте БАУ-1; А – адсорбция (мг/г; для алифатических кислот – ммоль/г), С – равновесная концентрация

большая равновесная доза адсорбента для достижения требуемого уровня очистки сточных вод.

Катамин АБ (катионный ПАВ) при равновесных концентрациях до 50 мг/л занимает по адсорбции промежуточное положение между углепеном ПО-12 и НЧК: волгонат > углепен ПО-12 > катамин АБ > НЧК. При равновесных концентрациях выше 50 мг/л изменяется положение катамина АБ в ряду ПАВ на следующее: волгонат > катамин АБ > углепен ПО-12 > НЧК. Такое изменение положения катамина АБ в ряду ПАВ, по-видимому, связано с влиянием pH среды: уменьшение равновесной концентрации катамина АБ в растворе происходит при увеличении равновесной дозы адсорбента. Все рассмотренные в данной работе адсорбенты имеют pH водной вытяжки более 8, а щелочность водного раствора катамина АБ выше щелочности других ПАВ в 40-50 раз. Поэтому уменьшение равновесной концентрации ПАВ (увеличение равновесной дозы адсорбента) сопровождается сдвигом pH водной фазы в сторону еще большей щелочности. В результате этого изменяется площадь заряда поверхности, усиливается экранирование активных центров поверхности и, как следствие, уменьшается относительная величина адсорбции катамина АБ, приводит к изменению положения катамина АБ в ряду адсорбции ПАВ.

Данные по адсорбции различных ПАВ свидетельствуют о целесообразности создания на промышленном предприятии (по производству или применению ПАВ различного состава) локальных адсорбционных установок по очистке от индивидуальных ПАВ наряду с централизованными адсорбционными сооружениями по доочистке от смеси ПАВ.

Проведены испытания по очистке водных сред от фенола и нефтепродуктов на буроугольных адсорбентах БУС и АБГ в динамических условиях (колонка диаметром 25 мм,

толщина слоя адсорбента – 250 мм, объемная скорость подачи растворов адсорбтивов – 20 $ч^{-1}$) [34]. Буроугольные адсорбенты имеют высокую динамическую емкость как по фенолу (48-90 мг/г), так и по нефтепродуктам (123-256 мг/г) в широкой области концентраций указанных примесей в исходном водном растворе: фенола 50-500 мг/л и нефтепродуктов 89,5-1030 мг/л. Отработка адсорбционного слоя до проскока составила 60-80 ч. Как следовало ожидать, удельный объем очищаемого раствора существенно уменьшается с увеличением концентрации адсорбтива в исходном растворе. Так, при увеличении концентрации фенола в исходном растворе в 10 раз (от 50 до 500 мг/л) удельный пропущенный объем уменьшается в 2 раза. При очистке водного раствора нефтепродуктов уменьшение удельного пропущенного объема происходит примерно в тех же пределах, что и для раствора фенола: при увеличении концентрации нефтепродуктов от 90 до 1030 мг/л (в 11,4 раза) удельный пропущенный объем уменьшается в 1,8 раза.

От состава сточных вод существенно зависит расход углеродных адсорбентов и, следовательно, экономические показатели процесса адсорбционной очистки. В табл. 4 показано, как природа адсорбтива влияет на степень очистки водных сред при расходе адсорбента БАУ-1: от 6 до 20 кг/$м^3$.

Расход углеродных адсорбентов может быть существенно снижен за счет проведения ступенчатой адсорбционной очистки в виде традиционной системы последовательно расположенных адсорберов (для зерненных адсорбентов) или аэраторов-отстойников (для порошкообразных адсорбентов).

При выполнении процесса адсорбции в две ступени поставим задачу снизить концентрацию фенола на первой ступени в 10 раз, т.е. от 50 до 5 мг/л, а на второй ступени завершить процесс, снизив концентрацию фенола от 5 до 0,1 мг/л (табл. 5). При выполнении процесса адсорбции в три ступени поставим задачу снизить концентрацию фенола в водном растворе на первой ступени от 50 до 10 мг/л, на второй – от 10 до 2 мг/л, а на третьей – от 2 до 0,1 мг/л. В результате осуществления двухступенчатой схемы очистки расход углеродных адсорбентов уменьшается в 4,9-7,2 раза; а при трехступенчатой схеме расход углеродных адсорбентов уменьшается в 1,5-1,8 по сравнению с двухступенчатой схемой и в 7,3-12,7 раза по сравнению с одноступенчатой.

Рассмотрим многоступенчатую схему очистки сточных вод от ПАВ (табл. 6). При проведении адсорбции в две ступени поставим задачу на первой ступени снизить концентрацию ПАВ в водном растворе в 10 раз, т.е. от 100 до 10 мг/л, а на второй ступени завершить процесс, снизив концентрацию ПАВ от 10 до 1 мг/л (допустимая концентрация ПАВ для промышленного использования воды). При выполнении процесса адсорбции в три ступени мы решили снизить концентрацию ПАВ в водном растворе на первой ступени от 100 до 20 мг/л, на второй – от 20 до 3 мг/л, на третьей – от 3 до 1 мг/л. В результате осуществления двухступенчатой схемы очистки расход углеродного адсорбента уменьшается на 36-57 % по сравнению с одноступенчатой, а при трехступенчатой схеме расход углеродного адсорбента уменьшается на 16-29 % по сравнению с двухступенчатой и на 56-70 % по сравнению с одноступенчатой. Введение второй ступени очистки не вызывает абсолютно никаких сомнений. А целесообразность введения третьей (и более) ступени требует экономического обоснования, так как увеличение количества ступеней очистки (т.е. монтаж новых адсорберов или аэраторов-отстойников) приводит к прямо пропорциональному увеличению стоимости очистных сооружений.

Таблица 4. Очистка водных растворов от примесей на углеродном адсорбенте БАУ-1

Адсорбтив	Исходная концентрация адсорбтива	Степень очистки водных растворов (%) при расходе адсорбентов		
		6 кг/м^3	10 кг/м^3	20 кг/м^3
Медь	100 мг/л	74,9	96,9	99,7
Хром	100 мг/л	94,0	98,5	99,9
Фенол	50 мг/л	94,0	98,8	99,4
Волгонат	100 мг/л	74,2	90,1	95,0
Углепен ПО-12	100 мг/л	64,6	86,0	92,0
НЧК	100 мг/л	33,9	53,0	78,0
Катамин АБ	100 мг/л	57,5	73,6	87,5
Муравьиная кислота	12,5 ммоль/л	37,2	48,6	69,2
	25 ммоль/л	22,3	34,7	55,1
Уксусная кислота	12,5 ммоль/л	40,5	58,5	81,7
	25 ммоль/л	25,5	39,4	66,1

Таблица 5. Расход адсорбентов при многоступенчатой схеме адсорбции фенола

Адсорбент	Расход углеродного адсорбента (кг/м^3) при числе ступеней		
	1	2	3
БАУ-1	41,58	4,09 + 4,08 =8,17	2,86 + 0,94 + 1,58 = 5,38
БАУ-2	10,85	1,06 + 1,07 = 2,13	0,65 + 0,25 + 0,41 =1,31
ЛАГ	49,90	5,29 + 4,9 = 10,19	3,48 + 1,45 + 1,9 = 6,83
ЛАУ	33,27	1,36 + 3,27 = 4,63	1,04 + 0,30 + 1,27 = 2,61

Таблица 6. Расход углеродного адсорбента БАУ-1 при адсорбции ПАВ, обеспечивающей 99 %-ную степень очистки

ПАВ	Расход адсорбента (кг/м^3) при числе ступеней очистки		
	1	2	3
Волгонат	33,00	11,25 + 3,00 = 14,25	6,76 + 4,25 + 0,67 = 11,68
Углепен ПО-12	45,00	15,00 + 4,09 = 19,09	8,25 + 4,48 + 0,91 = 13,64
НЧК	82,50	45,00 + 7,50 = 52,50	22,86 + 12,14 + 1,67=36,67
Катамин АБ	49,5	20,00 + 4,50 = 24,50	11,76 + 5,31 + 1,00 = 18,07

Предложена принципиальная технологическая схема адсорбционной очистки сточных вод от неорганических и органических примесей на углеродных адсорбентах, полученных из бурого угля, смешанных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины, гидролизного лигнина, коры лиственницы сибирской [35-39]. Данная схема включает следующие стадии: 1) первичную очистку сточных вод от взвешенных веществ в работающих поочередно накопительных емкостях; 2) собственно стадию адсорбционной очистки от примесей, состоящую из системы последовательно работающих адсорберов при использовании зерненного адсорбента или аэраторов-отстойников при использовании порошкообразного адсорбента; 3) стадию отделения (при использовании порошкообразного адсорбента) и утилизации отработанного адсорбента. По мере отработки адсорбционной емкости углеродного адсорбента в первом адсорбере (аэраторе-отстойнике) его разгружают, заполняют новой порцией углеродного адсорбента и включают в качестве последней ступени в технологической схеме адсорбционной очистки. Схемы очистки отличаются технологической простотой, использованием традиционного оборудования и могут быть применены на предприятиях химической, нефтехимической, углеперерабатывающей и других отраслей промышленности.

Одним из известных недостатков адсорбентов, получаемых из бурых углей и древесного сырья, является их низкая механическая прочность и устойчивость к истиранию. Рассматриваемые в данной работе углеродные адсорбенты также не отличаются высокими прочностными характеристиками (прочность на истирание – 55-68 %). Регенерация таких адсорбентов тем или иным способом нецелесообразна, так как прочность адсорбентов на истирание после одного цикла регенерации не превышает 40-45 %. Анализ прошедших испытания образцов адсорбентов показал, что во всех случаях их теплота сгорания (Q_i^r) в «загрязненном состоянии» составляет от 5800 до 7200 кКал/кг, то есть существенно выше, чем у рядового бурого угля. Таким образом, данные адсорбенты технически возможно утилизировать путем сжигания в обычных энергетических установках, работающих на пылевидном топливе.

В лабораторных условиях буроугольные адсорбенты БУС и АБГ были испытаны для очистки концентрированных фенолсодержащих сточных вод химкомбината «Енисей» [34, 42]. Для достижения степени очистки 90-95 % (рис. 4) расход адсорбентов составил 25-40 кг/м^3 при исходной концентрации фенола в стоках 1,07 г/л и 70-90 кг/м^3 при исходной концентрации фенола 5,64 г/л. Согласно литературным данным [6], при очистке высококонцентрированных сточных вод экономически оправданный расход адсорбента, полученного из высококачественного древесного сырья, может составлять 90-100 кг/м^3. Как правило, объем высококонцентрированных стоков невелик, поэтому расход адсорбентов не бывает значительным.

Буроугольные адсорбенты были испытаны при очистке дренажной воды Березовского угольного разреза [20]. Исходная вода имела следующий состав (мг/л): алюминий – 0,012; свинец – 0,05; железо – 6,86; медь – 0,16; цинк – 0,086; хром – 0,007; нефтепродукты – 1,36; летучие фенолы – 0,01. После адсорбционной очистки в условиях проточной установки при удельной нагрузке 6-8 ч$^{-1}$ содержание примесей составило (мг/л): железо – 0,05; свинец – 0,005; хром – 0,001; алюминий, медь, цинк, нефтепродукты, фенолы не обнаружены. Указанное содержание примесей в очищенной воде существенно ниже предельно допустимых значений.

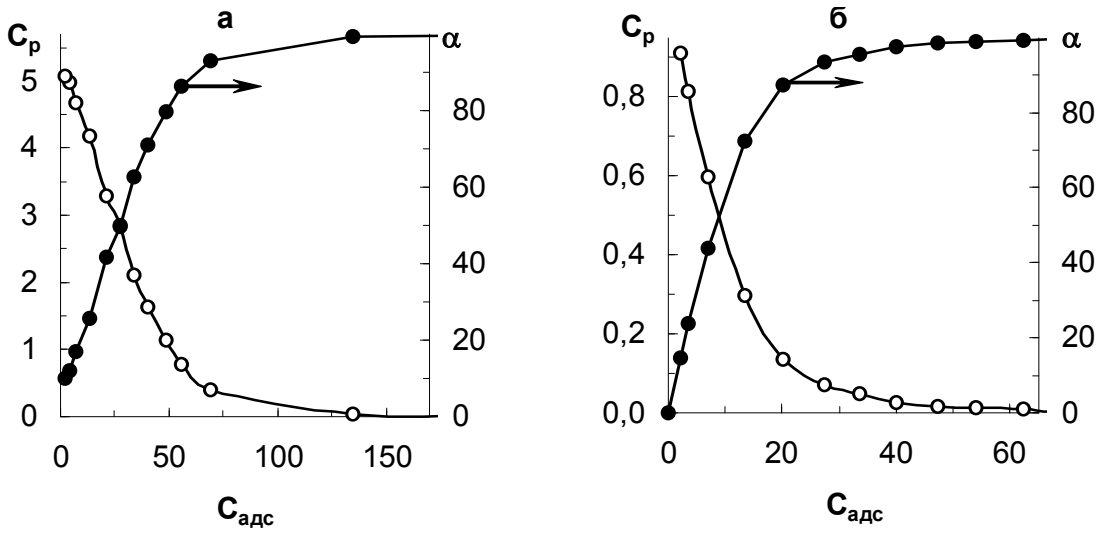


Рис. 4. Влияние расхода адсорбента БУС ($C_{адс}$, г/л) на остаточную (равновесную) концентрацию фенолов ($C_р$, г/л) в очищенных водах и степень очистки вод (α, %) при исходной концентрации фенолов в сточных водах: а – 5,64 г/л, б – 1,07 г/л

На буроугольном адсорбенте БУС была проведена опытная очистка сточных вод подземной газификации каменного угля в условиях проточной установки при удельной нагрузке 15-20 $ч^{-1}$; при этом загрузка адсорбента составляла 20 кг [29]. Исходная сточная вода (отобрана перед стадией биоочистки) имела следующий состав (мг/л): фенолы летучие (суммарно) – 49,7; в том числе фенол – 19,9; *о*-крезол – 6,1; *п*-крезол – 4,8; *м*-крезол – 7,3; ксиленолы – 11,6; нелетучие фенолы – 1,6. После фильтрации через слой буроугольного адсорбента в первом адсорбере содержание указанных соединений существенно уменьшилось и достигло следующих значений: фенол – 1,5 мг/л; крезолы – 2,4 мг/л; ксиленолы и нелетучие фенолы не обнаружены. После фильтрации через слой адсорбента во втором адсорбере содержание фенола и крезолов в очищенных сточных водах не превышало 0,003-0,005 мг/л.

Порошкообразный углеродный адсорбент БАУ-2 был использован для очистки проб промышленных фенолсодержащих сточных вод нефтехимического предприятия [33]. Последние имели следующие характеристики (мг/л): взвешенные вещества – 760; сухой остаток – 186; щелочность – 97; хлориды – 17,2; сульфаты – 139; летучие фенолы – 310; нелетучие фенолы – 2,6; ХПК – 1400 мг О/л. Сточные воды после стадий предварительного отделения взвешенных веществ в накопительной емкости, адсорбционной очистки в системе из трех аэраторов-отстойников, отделения отработанного адсорбента содержали в себе (мг/л): взвешенные вещества – 82; щелочность – 10; летучие фенолы – 0,008; нелетучие фенолы отсутствуют; ХПК – 45 мг О/л. Это позволяет осуществлять сброс такой очищенной воды в систему городской канализации.

Проведена очистка сточных вод механизированной прачечной, а также предприятия по химической чистке и крашению одежды [39]. Очистка сточных вод была проведена на углеродном адсорбенте БАУ-1 в условиях проточной установки (адсорбер диаметром 40 мм, длиной 450 мм) при удельной нагрузке 8-10 $ч^{-1}$. Исходные сточные воды имели следующий состав: анионные ПАВ – 52-130 мг/л; фенолы – 0,1-5 мг/л; ХПК – 1020-1200 мг О/л.

После фильтрации через слой углеродного адсорбента содержание указанных примесей существенно снизилось и составило: анионные ПАВ – 0,5-2,0 мг/л; фенолы – 0-0,01 мг/л; ХПК – 510-560 мг О/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

Изучены экономичные углеродные адсорбенты, полученные из бурого угля и отходов переработки древесины, в процессах очистки водных сред от целого ряда неорганических (медь, хром) и органических (фенол, нефтепродукты, волгонат, углепен ПО-12, нейтрализованный черный контакт, катамин АБ, муравьиная и уксусная кислоты) примесей.

Испытания показали, что при использовании стандартных методов очистки исследуемые экономичные адсорбенты могут успешно применяться на предприятиях химической, нефтехимической и углеперерабатывающей промышленности.

Отработанные углеродные адсорбенты рекомендовано утилизировать путем сжигания в энергетических установках в качестве облагороженного топлива.

Список литературы

1. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия,1982. 168 с.
2. Передерий М.А., Суринова С.И. Основные области использования адсорбентов, полученных из ископаемых углей. Химия твердого топлива. 1997. №3. С.56.
3. Еремин И.В., Броновец Т.М. Марочный состав углей и их рациональное использование: Справочник. М.: Недра, 1994. 254 с.
4. Передерий М.А. Получение углеродных адсорбентов и носителей катализаторов из углей различных стадий метаморфизма. Химия твердого топлива. 1997. № 3. С.39-46.
5. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 216 с.
6. Пономарев В.Г., Иоакимис Э.Г., Монгайт И.Л. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М.: Химия, 1985. 256 с.
7. Колышкин Д.А. Активные угли: Справочник. Л.: Химия, 1985. 56 с.
8. Прайс-лист ЗАО «Уралхимсорб» от 16.08.2005.
9. Федоров Н.В. Добыча и основные направления использования бурых углей Канско-Ачинского бассейна. Химия в интересах устойчивого развития. 1996. Т.IV. №6. С. 459-465.
10. Щипко М.Л., Янголов О.В., Кузнецов Б.Н. Способ получения активированного угля. РФ патент 2051096, 1995.
11. Исламов С.Р., Степанов С.Г., Морозов А.Б., Славин В.С. Способ получения адсорбента. РФ патент 2014882, 1994.
12. Головин Ю.Г., Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н., Винк В.А., Головина В.В., Еремина А.О., Рудковский А.В. Активация древесных углей в аппаратах кипящего слоя. Химия в интересах устойчивого развития. 1996. Т.4. №3. С.193-199.
13. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск, 1995. 518 с.
14. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

15. Еремина А.О., Головин Ю.Г., Головина В.В., Щипко М.Л., Степанов С.Г., Шпет М.А Адсорбционная активность продуктов термической переработки бурых углей. Химия твердого топлива. 1994. №4-5. С.142-147.
16. Головин Ю.Г., Щипко М.Л., Рудковский А.В., Головина В.В., Еремина А.О. VII конференция по химии и технологии твердого топлива: Сб. тезисов докладов. М., 1996. С.211.
17. Головин Ю.Г., Винк В.А., Головина В.В., Еремина А.О. Углеродные адсорбенты. Международный семинар: Тезисы докладов. Кемерово, 1997. С.18.
18. Головин Ю.Г., Винк В.А., Головина В.В., Еремина А.О. Сырьевые ресурсы Нижнего Приангарья: геология, технология добычи и переработки, инвестиции: Труды I науч.-практ. конф. по реализации Федеральной целевой программы «Освоение Нижнего Приангарья в Красноярском крае». Красноярск, 1997. С.244.
19. Кузнецов Б.Н., Головин Ю.Г., Головина В.В., Винк В.А. Термическая обработка лигнина в реакторе с циркулирующим слоем. Химия растительного сырья. 1999. №2. С.53-59.
20. Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н., Винк В.А., Головина В.В., Еремина А.О., Рудковский А.В. Сб. науч. трудов Института химии и химической технологии СО РАН. Красноярск, 2001. С.212.
21. Кузнецов Б.Н., Головин Ю.Г., Головина В.В., Еремина А.О., Левданский В.А. Получение углеродных адсорбентов из продуктов экстракционной переработки коры лиственницы сибирской. Химия растительного сырья. 2002. №2. С.57-61.
22. Головина В.В., Еремина А.О., Рудковский А.В., Щипко М.Л. Вестник НИИ СУВПТ. Сборник статей. Под ред. проф. Н.В.Василенко. Красноярск, 2002. С.121.
23. Головина В.В., Еремина А.О., Рудковский А.В., Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н. Получение и применение дешевых углеродных сорбентов. Наука производству. 2003. №1. С.24-25.
24. Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В., Степанов С.Г., Морозов А.Б. Углеродные адсорбенты из бурого угля Канско-Ачинского бассейна. Технологии 2004. Научная конференция с международным участием. Материалы конференций. Современные наукоемкие технологии. 2004. №2. С. 55.
25. Головин Ю.Г., Головина В.В., Еремина А.О., Левданский В.А. Лесохимия и органический синтез: Всерос. конф. Тезисы докладов. Сыктывкар, 1998. С.166.
26. Еремина А.О., Головин Ю.Г., Головина В.В. Технологические и экологические аспекты комплексной переработки минерального сырья: Международная науч.-практ. конф. Тез. докл. Иркутск, 1998. С.167.
27. Еремина А.О., Головина В.В., Щипко М.Л., Бурмакина Е.В. Адсорбция фенола из водных растворов углеродными адсорбентами. Журнал прикладной химии. 2000. Т.73. Вып.2. С.254-257.
28. Еремина А.О., Головина В.В., Щипко М.Л., Степанов С.Г., Морозов А.Б. Химия на рубеже тысячелетий: Международная научная конф. и школа-семинар ЮНЕСКО. Сб.трудов. М.: Изд-во МГУ, 2000. С.202.
29. Eremina A.O., Golovina V.V., Shchipko M.L. Proc. Fourth Intern. Symp. “Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers”. Krasnoyarsk, Russia, 2000. P.333.
30. Shchipko M.L., Golovin Yu.G., Golovina V.V., Eremina A.O., Rudkovsky A.V. Ibid. P. 158.
31. Eremina A.O., Golovin Yu.G., Golovina V.V., Shchipko M.L. Ibid. P. 166.

32. Kuznetsov B.N., Shchipko M.L., Golovin Yu.G., Golovina V.V., Eremina A.O., Rudkovsky A.V. EUROCARBON 2000: Book of absracts of 1st world Conf. on Carbon. Berlin, 2000. P.517-518.
33. Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В. Углеродные адсорбенты из древесных отходов в процессе очистки фенолсодержащих вод. Химия растительного сырья. 2004. №2. С.67-71.
34. Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Степанов С.Г., Морозов А.Б. Адсорбция фенола и нефтепродуктов на сорбционных материалах из бурого угля. Химия твердого топлива. 2004. № 4. С.32-39.
35. Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Степанов С.Г., Морозов А.Б. Перспективные материалы, технологии, конструкции, экономика: Материалы Всерос. науч.-техн. конф. Сб. науч. тр. Под общей ред. В.В.Стацуры. Красноярск: ГУЦМиЗ, 2004. Вып.10. Ч.1. С.35.
36. Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В., Степанов С.Г., Морозов А.Б. Адсорбция анионных поверхностно-активных веществ из водных растворов на углеродных адсорбентах. Химия твердого топлива. 2004. № 3. С.60-66.
37. Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В. Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийской конференции. Книга 2. Барнаул: Изд-во Алтайского ун-та, 2005. С. 694.
38. Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В. Углеродные адсорбенты из отходов переработки древесины при очистке сточных вод. Технологии 2005: Научная конференция с международным участием. Анталия (Турция). Успехи современного естествознания. Краткие сообщения. 2005. № 8. С.29.
39. Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В. Активные угли из отходов переработки древесины при очистке сточных вод от поверхностно-активных веществ. Журнал прикладной химии. 2004. Т.7. Вып.5. С.779-782.
40. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
41. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.
42. Еремина А.О., Бурмакина Е.В., Головин Ю.Г., Головина В.В., Винк В.А. Активность буроугольных адсорбентов, полученных в кипящем слое при очистке фенолсодержащих вод. Химия твердого топлива. 1998. № 6. С.34-39.

Adsorbents from Carbonaceous Raw Materials of Krasnoyarsk Territory

Maxim L. Shchipko, Anna O. Eremina and Valentina V. Golovina
Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, 42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia

Carbon adsorbents from brown coal and wood wastes (mixed wastes of birch and aspen wood lumbering, hydrolytic lignin, larix sibirica bark) have been produced by pyrolysis and air-steam activation. Grained and powder like carbon adsorbents were tested at the phenol, oil-products, aliphatic acids, surface-active substances, copper, chromium-contained waters treatment. Results of kinetic and isothermal investigations of these substances adsorption are presented.

Keywords: carbon adsorbent, pyrolysis, air-steam activation, water treatment.