

УДК 630\*892.4

*В.Н. РАЧИНСКАЯ, Т.В. РЯЗАНОВА*

Красноярская государственная технологическая академия

Рачинская Валентина Николаевна родилась в 1943 г., окончила в 1964 г. Красноярский государственный педагогический институт, кандидат химических наук, старший научный сотрудник проблемной лаборатории Красноярской государственной технологической академии. Имеет 30 научных работ в области термической переработки древесного сырья.



Рязанова Татьяна Васильевна родилась в 1942 г., окончила в 1968 г. Сибирский технологический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии древесины Красноярской государственной технологической академии. Имеет 60 научных работ в области химической переработки растительного сырья.



### СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ТАННИДОВ

Показана возможность использования одубины коры лиственницы в качестве сорбентов при очистке стоков производства цветных металлов. Установлена высокая избирательная способность одубины по отношению к редкоземельным металлам.

The possibility of utilizing larch bark tan waste as sorbents when treating effluents from non-ferrous metals production has been shown. High selectivity of tan waste about rare-earth metals has been determined.

Реализация Государственной программы охраны окружающей среды, обеспечения экологической безопасности и повышение эффективности целого ряда отраслей промышленности требуют безусловно насыщения потребительского рынка необходимым ассортиментом углеродных сорбентов. В России по сравнению с зарубежными стра-

нами имеет место серьезное отставание в использовании углеродных сорбентов для очистки сточных вод и питьевой воды, что связано, во-первых, с острым дефицитом сорбентов вообще, во-вторых – с их высокой стоимостью. Основными мероприятиями по устранению имеющегося дефицита являются следующие: увеличение производственных мощностей, решение сырьевой проблемы. Зарубежный и отечественный опыт по изготовлению углеродных сорбентов убедительно свидетельствует о том, что наиболее стабильное и целесообразное сырье – это древесина, древесные отходы различного происхождения и ископаемые каменные угли.

К древесным отходам относится, в частности, одубина – твердый остаток после экстрагирования коры водно-спиртовым раствором щелочи в целях получения дубильного экстракта. Некоторые природные свойства одубины и приобретенные, в том числе и под воздействием технологических факторов, позволяют считать ее ценным сырьем для получения сорбентов [1]. Одубина практически не содержит экстрактивных веществ и по составу углеводного комплекса существенно отличается от коры. Если в коре на долю углеводного комплекса приходится около 35 %, то в одубине – около 50 %. Фракционный состав углеводного комплекса одубины представлен на 80 % трудно гидролизуемыми полисахаридами, фенольного комплекса – в виде полимера (содержание лигнина Кенига в нем достигает 40 %). Доля растворимой золы от ее общего количества составляет 3 ... 4 %. В золе обнаружены элементы щелочной и щелочноземельной групп. Функциональный анализ показывает присутствие на поверхности одубины метоксильных, карбонильных и карбоксильных групп. Следовательно, одубина пригодна для производства углеродных сорбентов и по некоторым показателям (например содержание лигнинных веществ) имеет существенное преимущество перед древесиной и корой.

На получение сорбентов с максимально доступной поверхностью пор влияет гранулометрический состав и способ обработки исходного сырья. Технология производства таннидов из коры для их более полного извлечения предусматривает измельчение исходного сырья различными способами. Влияние способа обработки сырья на поверхность пор сорбента изучали по изменению его сорбционной способности. В качестве адсорбируемых компонентов использовали йод и метиленовый голубой.

В табл. 1 показано изменение сорбционной способности одубины в зависимости от способа обработки исходного сырья.

Вследствие удаления с поверхности коры экстрагентом химических соединений, способных взаимодействовать с йодом, активность по йоду у образцов одубины меньше, чем у коры. При этом осветляющая способность по метиленовому голубому возрастает из-за вскрытия в коре дополнительного объема мезопор за счет удаления экстрактивных веществ. Помол на дезинтеграторе с последующей экстракцией существенного влияния на развитие поверхности по сравнению с молотковой дробилкой не оказывает. Адсорбционная активность как по йоду, так и по метиленовому голубому у одубины

Таблица 1

Сырье	Способ обработки сырья (тип аппарата)	Активность		Суммарная пористость, см <sup>3</sup> /г
		по йоду, %	по метиленовому голубому, мг/г	
Кора	Дезинтеграция (роторно-пульсационный аппарат РПА)	32,9	74	1,90
Одубина	Дезинтеграция (молотковая дробилка)	14,2	119	2,20
То же	Дезинтеграция после экстракции (РПА)	19,1	117	1,96
»	Дезинтеграция – сухой размол с последующей экстракцией (РПА)	12,9	125	3,10
»	Дезинтеграция – мокрый (совмещенный) размол (РПА)	18,9	196	3,60

практически одинаковы. Увеличение суммарного объема пор у одубины, полученной при сухом размоле на дезинтеграторе с последующей экстракцией, можно объяснить ростом объема транспортных пор вследствие эвакуации экстрактивных веществ, а также частичной деструкции углеродного материала, сопровождающейся некоторой циклизацией структуры, которая вызвана значительной энергопередачей в момент соударения частиц между собой и ударным элементом измельчителя. Наиболее высокое развитие адсорбционной поверхности у одубины наблюдается при экстракции в аппаратах роторно-пульсационного типа, работающих по типу струя – преграда, и при совмещенном способе размолла. Суммарный объем пор при этом увеличивается вдвое и составляет 3,6 см<sup>3</sup>/г. Осветляющая способность по метиленовому голубому достигает 196 мг/г одубины и соответствует требованиям ГОСТа на уголь марки ОУ-А [4]. Полученные результаты позволяют рекомендовать одубину данной обработки для непосредственного использования в качестве сорбента, а также для производства гранулированных активных углей, технология производства которых предусматривает помол исходного сырья.

Невысокая сорбционная активность одубины, полученной при измельчении коры на молотковой дробилке, не позволяет использовать ее в качестве сорбента. Поэтому данный вид отходов производства танинов с учетом его гранулометрического состава целесообразно использовать в производстве мелкодисперсных активных углей. Для установления качества и эффективности сорбента на основе этого сырья были получены активные угли по технологии раздельного и совмещенного способа пиролиза и активации (АУ-1 и АУ-2).

При раздельном способе пиролиз одубины проводили в целевидной реторте с внешним обогревом. Конечную температуру стабилизировали на уровне 550 °С. По окончании пиролиза уголь прокаливали 2 ч, охлаждали и определяли его характеристики. Активацию угля-сырца проводили во вращающейся печи при температуре 850 °С. В качестве активирующего агента был выбран водяной пар (расход пара 3 г/г угля-сырца). При указанном расходе обгар составил 48 %. Наряду с технологией раздельного получения угля-сырца и активного угля оценена возможность использования этого сырья для производства активных углей и по совмещенному способу сушки – пиролиза-активации в одном аппарате [2]. Характеристики углей из одубины коры лиственницы представлены в табл. 2.

Таблица 2

Показатели	Значения показателей		
	Уголь-сырец	АУ-1	АУ-2
Выход, % от абс. сухой одубины	29,9	13,5	16,2
Обгар, %	-	48	50
Зольность, %	6,34	11,20	10,61
Массовая доля, %:			
нелетучего углерода	76,45	85,44	85,58
летучих веществ	17,21	3,36	3,81
Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	1,53	3,40	2,91
Предельный сорбционный объем по бензолу, см <sup>3</sup> /г	0,14	0,56	0,47
Удельный объем, см <sup>3</sup> /г:			
микропор	0,03	0,28	0,26
мезопор	0,11	0,28	0,21
макропор	1,39	2,68	2,43
Активность по йоду, %	14,46	100,00	91,12
Осветляющая способность по метиленовому голубому, мг/г сорбента	24	390	260

Наибольшее развитие при пиролизе получает объем транспортных пор. Предельный объем сорбционного пространства в основном представлен объемом мезопор. Процесс активации приводит к значительному увеличению пористости в результате выгорания аморфного углерода и вскрытия ранее недоступных пор. При этом предельный объем сорбционного пространства по сравнению с углем-сырцом увеличивается в 4 раза. Основное развитие получает объем микропор, величина которого возрастает почти на порядок. Освет-

ляющая способность такого угля значительно выше требований ГОСТа на уголь марки ОУ-А и составляет 390 мг/г сорбента.

Установлено, что при совмещенном способе получения активного угля его выход на 3 ... 4 % выше, чем при раздельном, и составляет 16 % от исходного сырья. Активный уголь с обгаром 50 % по своей осветляющей способности также превышает норму ГОСТа на угли осветляющие древесные. Однако предельный объем сорбционного пространства у активного угля, полученного по совмещенному способу пиролиза и активации в щелевидной реторте в неподвижном слое, меньше на 15 ... 20 %, чем при раздельном способе получения. Причиной этого, вероятно, является осаждение пиролитического углерода на поверхности пор. Таким образом, раздельный способ получения активного угля по сравнению с совмещенным имеет некоторые преимущества в части развития максимального объема пор сорбента, однако выход угля в этом случае меньше (но выше, чем из древесины).

С учетом высокой осветляющей способности одубины коры лиственницы, полученной в аппаратах роторно-пульсационного типа и гидродинамического размола, была изучена возможность ее непосредственного использования в качестве сорбента при очистке сточных вод производства цветных металлов. Количество загрязнений, поступающих в водоемы с этими стоками, весьма значительно. Основные загрязнения предприятий цветной металлургии подразделяются по химическому составу на две группы: одна может быть удалена в результате нейтрализации известью, коагулирования и других операций, дающих труднорастворимые соединения; другая – разрушается при воздействии окислителей (например «активного хлора» [5]).

В цех водоочистки поступают сточные воды как с основного производства, так и бытовые. Стоки основного производства («богатые») содержат до 3 мг драгоценных металлов (золото, серебро, платина, палладий, родий, иридий) и от 100 до 150 мг недрагоценных металлов (медь, никель, цинк и др.) на 1 л сточной воды.

При существующих методах очистки не всегда удается достигнуть требуемой степени очистки сточных вод. Это объясняется их сложным химическим составом, а также широким диапазоном концентраций содержащихся в них компонентов.

В связи с вышеизложенным нами проведена работа по дополнительной очистке промстоков методом адсорбции в целях уменьшения содержания недрагоценных металлов и доизвлечения драгоценных металлов с использованием в качестве сорбента одубины коры лиственницы. Предварительные исследования [6] показали, что отходы производства таннидов можно непосредственно использовать в качестве сорбента для очистки сточных вод производства цветных металлов.

Очистке подвергали растворы бедных и богатых промстоков, а также растворы, поступающие на участок нейтрализации после цементации. Содержание элементов в растворе и на сорбенте определяли по стандартным методикам, а также методом атомной абсорбции

на спектрофотометре С-115 в пламени ацетиленовоздушной смеси. Калибровку производили по солянокислым растворам чистых металлов.

Бедные промстоки (рН 11,90) подвергали адсорбции непосредственно без подготовки, богатые (рН 1,48) предварительно нейтрализовали до рН 11...12. Количество сорбента брали из расчета 5 г на 1 г металлов [3]. Образцы сорбента отличались способом подготовки коры для экстракции. Нами использовалась одубина из коры лиственницы (после извлечения таннидов), измельченная на молотковой дробилке и в аппаратах роторно-пульсационного типа при сухом и мокром размоле. Промстоки с сорбентами периодически перемешивали на магнитной мешалке в течение 12 ч, фильтровали и определяли содержание элементов после очистки.

Характеристика промстоков и степень их очистки от не драгоценных металлов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Химический элемент	Содержание химического элемента, мг/л			
	Бедные промстоки		Богатые промстоки	
	до очистки	после очистки	до очистки	после очистки
Fe <sup>2+, 3+</sup>	37,400	5,250/ 1,600	1,050	0,300/ 0,200
Cu <sup>2+</sup>	0,160	-	0,180	-
Ni <sup>2+</sup>	1,400	0,300/ 0,240	1,500	0,960/ 0,880
Zn <sup>2+</sup>	0,140	0,070/ 0,050	0,090	0,010/ 0,005

Примечание. В числителе приведены данные для сорбента, прошедшего обработку в молотковой дробилке, в знаменателе – дезинтеграцию и мокрый размол.

В ходе эксперимента установлено, что ионы Cu<sup>2+</sup> сорбируются полностью как из бедных, так и из богатых промстоков с помощью сорбента из коры, прошедшей размол и в молотковой дробилке, и в дезинтеграторе (мокрый размол). Сорбируемость ионов Fe<sup>2+, 3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> зависит от способа подготовки коры. Степень очистки сточных вод от этих металлов выше у одубины, полученной дезинтеграцией (мокрый размол).

Концентрация ионов Fe<sup>2+, 3+</sup> после очистки бедных растворов выше ПДК на порядок для одубины, полученной при подготовке коры на молотковой дробилке, в 3 раза – для полученной дезинтеграцией при мокром размоле. Содержание Ni<sup>2+</sup> в бедных растворах после очистки в 2–3 раза выше ПДК, однако степень очистки по никелю несколько ниже, чем по железу. Из богатых растворов никель сорбируется слабее обоими образцами одубины. При степени очистки 41 и 36 % содержание никеля в промстоках после очистки превышает ПДК в 8–9 раз. По предварительным результатам полной очистки по всем

перечисленным выше металлам можно достигнуть при дополнительной обработке растворов активным углем, полученным из одубины коры лиственницы в режиме осветляющих [2].

Кроме этого, нами изучена возможность доизвлечения драгоценных металлов из растворов, поступающих в цех сточных вод с основного производства. Сорбцию проводили как из исходных растворов, так и из растворов, поступающих на сброс. В качестве сорбента использовали одубину из коры лиственницы, размолотой в аппаратах роторно-пульсационного типа. Содержание драгоценных металлов определяли в растворах (до и после очистки) и на сорбенте (табл. 4). Количество сорбента брали такое же, как и для сорбции неблагородных металлов.

Таблица 4

Химический элемент	Содержание химического элемента в единице образца, мкг					
	Исходный раствор		Сорбент от исходного раствора	Раствор на сброс		Сорбент от сброса
	до очистки	после очистки		до очистки	после очистки	
Pt	3844	1353	2491	708	654	54
Pd	5385	403	4982	285	220	65
Rh	306	211	95	59	48	11
Au	495	413	82	220	200	20
Ag	203	76	127	72	67	5

Из представленных результатов следует, что одубина как сорбент обладает довольно высокой сорбционной способностью и избирательностью по отношению к благородным металлам.

Концентрация металлов в исходных растворах влияет на емкость сорбента. Так, при концентрации благородных металлов 102,3 мг/л (на входе в цех водоочистки) емкость сорбента составляет 2000 мкг/г, при концентрации 8,4 мг/л (на сбросе) – 260 мкг/г. Следовательно, при выбранных режимах сорбции из исходных растворов суммарно сорбируется более 75 % драгоценных металлов, из сброса – 11 ... 12 %. Наибольшая степень очистки достигается по палладию (92 % из исходных растворов и 22 % на сбросе), наименьшая – по серебру (6 % на сбросе) и золоту – (16 % из исходных растворов).

В дальнейшем для установления максимальной емкости предложенного сорбента следует отработать оптимальный режим сорбции как для благородных, так и неблагородных металлов, содержащихся в промстоках предприятий цветной металлургии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А. с. 717135 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 14 С 3/00. Способ получения дубильного экстракта из коры лиственницы / Э.Д. Левин, И.И. Астапкович, Т.В. Рязанова (СССР). - № 2578904/ 28-12; Заявлено 08.12.77; Опубл. 25.02.80, Бюл. № 7 // Открытия. Изобретения. - 1980. - № 7. - С. 139. [2]. А. с. 1188097 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 01 В 31/08. Способ получения активированного угля / Ю.Я. Симкин, В.С. Петров, А.В. Иванченко. - № 3613089; Заявлено 4.04.83; Опубл.