

УДК 630.867: 661.183.2
DOI: 10.17223/24135542/14/5

**А.О. Еремина, А.В. Рудковский, А.А. Соболев,
О.П. Таран, Н.В. Чесноков**

*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск, Россия)*

Пористые углеродные материалы из отходов лиственницы сибирской и коры пихты сибирской при сорбции органических поллютантов из водных растворов

Методами парогазовой активации в псевдооживленном слое получены углеродные адсорбенты из отходов древесной переработки лиственницы сибирской и коры пихты сибирской. Определены основные сорбционные характеристики полученных углеродных адсорбентов – сорбционная активность по йоду составила 60% для активного угля из отходов лиственницы и 75% для активного угля из коры пихты. Поверхность по БЭТ для угля из отходов лиственницы и коры пихты составила 331 м²/г и 428 м²/г соответственно. Полученные угли имеют развитую пористую структуру – объем пор от 1,49 до 2,66 см³/г. Проведено исследование сорбционной активности полученных углеродных сорбентов в отношении основных промышленных загрязнителей – бензола, фенола, нефтепродуктов, муравьиной, уксусной и молочной кислот, СПАВ (волгонат и катамин АБ) – в области значений концентраций до 100 мг/л, построены изотермы адсорбции Фрейндлиха по каждому веществу. Показано, что для всех образцов углей полимолекулярная адсорбция увеличивается в ряду: катамин АБ < волгонат < муравьиная кислота < нефтепродукты < молочная кислота < уксусная кислота < бензол < фенол. При этом наибольшей сорбционной активностью по перечисленным органическим веществам обладает активный уголь из коры пихты, далее идет уголь из отходов переработки лиственницы и затем промышленный уголь марки БАУ-А. Установлено, что адсорбционная активность углей из коры пихты значительно превосходит активность угля марки БАУ-А по всем перечисленным органическим поллютантам: при одинаковой эффективности сорбции фенола расход угля из коры пихты меньше в 3,5–4,3 раза, бензола – 2,5–3,3 раза, нефтепродуктов – в 11,6 раза, волгоната – в 2,0–2,2 раза, катамина АБ – в 1,6–2,0 раза, муравьиной кислоты – в 3,1–4,2 раза, уксусной кислоты – в 2,1–2,5 раза, молочной кислоты – в 2,0–2,4 раза.

Адсорбционная емкость промышленного угля марки БАУ-А по фенолу, бензолу и нефтепродуктам составила 20 мг/г, 95 мг/г и 85 мг/г соответственно, тогда как для активного угля из коры пихты этот показатель по фенолу, бензолу и нефтепродуктам составил 50 мг/г, 175 мг/г и 140 мг/г соответственно.

Продемонстрирована целесообразность замены угля марки БАУ-А на полученные углеродные материалы в промышленных процессах глубокой очистки сточных вод.

Ключевые слова: сорбция, отходы лиственницы сибирской, кора пихты сибирской, фенол, бензол, нефтепродукты, муравьиная и уксусная кислоты, молочная кислота, поверхностно-активные вещества.

Введение

В настоящее время для лесной и лесоперерабатывающей промышленности актуальными являются вопросы разработки комплексных безотходных технологий переработки древесины [1–3]. В свою очередь, многие промышленные предприятия ощущают недостаток сорбционных материалов для очистки стоков различных производств от ряда органических веществ, накапливающихся в процессе разового, а также многоциклового использования водных сред [4].

В России активные угли экологического назначения производятся в незначительных количествах [4, 5]. Причинами этого являются недостаточные объемы существующих производств, высокая стоимость исходного сырья и, следовательно, высокая стоимость получаемых сорбционных материалов, достаточно низкая эффективность реализованных адсорбционных технологий, недостаточно изученная сырьевая база относительно дешевого углеродсодержащего сырья.

Древесина и ее компоненты – уникальное сырье для получения активированных углей. Отличительными особенностями древесных углеродных сорбентов являются стойкость в кислой и щелочной средах, низкая природная зольность, достаточно высокая сорбционная активность по отношению к целому ряду неорганических и органических ингредиентов [6–8].

Известны исследования, посвященные пиролитической переработке коры лиственницы [9, 10], где авторы из отходов сухой окорки лиственницы сибирской формовали брикеты, которые в лабораторной реторте карбонизовали при температуре 500°C с последующей выдержкой в течение 60 мин [9–11]. Полученный уголь-сырец активировали водяным паром во вращающейся печи при температуре 850°C в течение 1, 2, 3 ч. При степени обгара 30% сорбционная активность по йоду составила 60–65%, метиленовому голубому (МГ) – 170–210 мг/г, мелассе 86–92% при влагоемкости 1,8–2,0 см³/г.

Теми же авторами проведено исследование влияния факторов пиролиза и активации на формирование углеродной структуры брикетированных сорбентов из коры лиственницы [12]. Для этого наружный и средний слой отделялись от цельного куска полученного активного угля (толщина каждого слоя 2–3 мм). Установлено, что наибольшей сорбционной активностью обладают внешние слои активных углей, наименьшими – внутренние. Так, при обгаре 50% адсорбционная активность по йоду составила 90, 88, 85%, а по МГ – 316, 305, 295 мг/г для наружного, среднего и внутреннего слоев активного угля соответственно.

В работах [13–16] кору лиственницы сибирской (исходной и после ее предварительной экстракционной обработки различными растворителями) нагревали в токе азота в условиях низкоскоростного и высокоскоростного пиролиза до температуры 500–700°C, выдерживали при указанной температуре в течение 30–60 мин, затем подавали в реактор водяной пар или диоксид углерода и проводили активацию карбонизованного остатка в псевдооживленном слое при температуре 800–850°C в течение 30 мин.

Б.Н. Кузнецов и соавт. [13] показали, что при активации карбонизованного остатка водяным паром выход пористых углеродных материалов падает от 22 мас. % из исходной коры до 20, 17, 14 мас. % из коры лиственницы, предварительно обработанной растворителями: гексаном; гексаном и изопропанолом; гексаном, изопропанолом и водой. А активность по метилевому голубому возрастает от 75 мг/г из исходной коры до 106, 136, 148 мг/г при объеме пор по воде 1,9–2,4 см³/г и активности по йоду 82–93%.

И.П. Иванов и соавт. [15] установили, что максимальную сорбционную активность по МГ (262–281 мг/г) имеют пористые углеродные материалы, полученные низкоскоростным пиролизом (5°/мин) коры лиственницы с изотермической выдержкой 45–60 мин при 600°С и последующей активацией в токе диоксида углерода при 850°С в течение 30 мин.

В литературе встречаются исследования, направленные на изучение применения древесных углеродных сорбентов в качестве нефтесобирателей [17]. В результате пиролиза коры лиственницы при 500°С (скорость нагрева 10°/мин) и последующей активации в псевдоожиженном слое водяным паром при 850°С в течение 30 мин получены сорбенты с высокими сорбционными свойствами по отношению к нефтепродуктам. Максимальное значение нефтеемкости (6,8 г/г) достигнуто для сорбента с размером частиц 1–2 мм. Указанный материал рекомендован для использования в качестве нефтесобирателя при аварийных разливах нефтепродуктов как на грунт, так и на воду.

Из твердого остатка коры пихты, образующегося после выделения дубильного экстракта или антоцианидинового красителя, методом окислительного пиролиза в кипящем слое каталитически активного материала (мартеновский конечный шлак) в интервале температур 600–700°С получены углеродные сорбенты с общей пористостью 1,2–1,8 см³/г, удельной поверхностью 200–600 м²/г, активностью по йоду не менее 30%, активностью по МГ не менее 100 мг/г [3].

А.В. Рудковский и соавт. [18] показали возможность применения образцов активных углей, полученных из коры пихты и остатков ее экстракционной переработки, для адсорбции примесей фенола и родственных органических веществ из водных сред. При активности по йоду 62–79% выход активных углей не превышал 12–19%, сорбционная активность по фенолу (при исходной концентрации фенола 1 г/л, времени контакта 1 ч) составила 80–88 мг/г.

А.В. Щукина и соавт. [19] получали углеродные сорбенты из коры исходной и сплавной (древесина находилась в воде в течение 2 месяцев) пихты сибирской. Кора подвергалась пиролизу в лабораторной щелевидной реторте при 500°С (скорость подъема температуры 9°/мин) в течение 30 мин, а далее полученные угли подвергали активации водяным паром при 820°С в течение 30 мин. Активные угли, полученные из коры пихты исходной и выдержанной в воде, по сорбционным свойствам не уступают промышленным активным углям марок БАУ-А и ОУ-А [4]. Активность по йоду составляет 71 и 62%, активность по МГ 310 и 285 мг/г для актив-

ного угля, полученного из исходной коры пихты и выдержанной в воде соответственно.

В динамических условиях изучена адсорбция нефтепродуктов на углеродсодержащих материалах из древесной коры и древесных опилок (способы их обработки не приведены) при содержании нефтепродуктов в воде в интервале 1–102 г/л при гидромодуле, равном 1:1, 2:1, 3:1, 6:1 [20]. В статических условиях был выбран гидромодуль 1:50, время контакта до 15 мин. Отмечена высокая скорость адсорбции нефтепродуктов в первые 2 мин: наблюдалось уменьшение содержания нефтепродуктов в водном растворе более чем в 10–100 раз в зависимости от их исходной концентрации в водной среде.

Анализ вышеуказанных литературных источников свидетельствует о том, что выполненными ранее исследованиями [9–20] была показана возможность получения сорбционных материалов из отходов лесозаготовки и переработки древесины хвойных пород (коры пихты, лиственницы сибирской, сосны). Однако в указанных работах даются лишь общие рекомендации по использованию данных материалов на основе анализа основных сорбционных характеристик (суммарного объема пор по удельной влагоемкости, удельной поверхности, нефтеемкости, адсорбционной активности по йоду, МГ, мелассе и др.) и не приводятся результаты каких-либо испытаний указанных сорбентов в процессах очистки водных сред от различных примесей как неорганической, так и органической природы.

Цель настоящей работы – изучение закономерностей и особенностей сорбции из водных растворов ряда органических соединений (фенол, бензол, нефтепродукты, муравьиная и уксусная кислоты, молочная кислота,; поверхностно-активные вещества: волгонат, катамин АБ) – типичных поллютантов промышленных сточных вод – на пористых углеродных материалах, полученных из отходов древесины лиственницы сибирской и коры пихты сибирской.

Задачи исследования:

1) создание эффективных пористых углеродных материалов из отходов древесины лиственницы сибирской и коры пихты сибирской для процессов очистки сточных вод от органических поллютантов;

2) сравнение сорбционной активности полученных пористых углеродных материалов и промышленного активного угля в процессах сорбции органических поллютантов из водных растворов;

3) определение расхода полученных пористых углеродных материалов для достижения заданного эффекта извлечения органических поллютантов из водных растворов.

Экспериментальная часть

В качестве сырья для получения пористых углеродных материалов (ПУМ) использовали древесину лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.): опилки, стружку, щепу, и кору пихты сибирской (*Abies sibirica* Ledeb.).

Древесное сырье высушивали до воздушно-сухого состояния, измельчали, отбирали класс крупности от 0,5 до 5,0 мм.

Термическую обработку древесного сырья проводили в реакторе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 43 мм и длиной 500 мм. Пиролиз проводили в стационарном слое в токе азота с подъемом температуры до 650°C и выдержкой в течение 0,5 ч. Активацию осуществляли в псевдоожиженном слое при температуре 800°C в течение 0,5 ч при подаче смеси водяного пара (50 об. %) и кислорода (1 об. %), остальное – азот. После отделения пыли (класс крупности менее 0,1 мм) продукты активации древесины лиственницы (древесина лиственницы активированный уголь, далее – ДЛАУ) и коры пихты (кора пихты активированный уголь, далее – КПАУ) использовали для испытаний.

Определение физико-химических и адсорбционных свойств пористых углеродных материалов проводили по известным методикам [6, 7]. Объем пор определяли методом объемной адсорбции паров азота в вакуумной адсорбционной установке на приборе ASAP.2400.VI.00 при температуре жидкого азота (расчет проводили по десорбционной ветви изотермы методом Брукгоффа де Бура) [21]. Удельную площадь поверхности рассчитывали при помощи классической модели БЭТ [22].

ПУМ обрабатывали 1 М соляной кислотой для устранения химического взаимодействия щелочных компонентов минеральной части ПУМ с представленными кислотами. Далее образцы отмывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния.

Перед испытанием ПУМ сушили при температуре 105–110°C в течение 3 ч, охлаждали в эксикаторе над осушителем, взвешивали в бюксах с точностью до 0,2 мг (масса образца от 0,02 до 10,00 г). Затем пористые углеродные материалы помещали в емкость с влажностью воздуха 98–99% (над насыщенным раствором карбоната натрия) при температуре 40°C для насыщения парами воды [8, 23]. Далее образцы ПУМ переносили в колбы с притертыми пробками со 150 мл водных растворов органических поллютантов, встряхивали с малой интенсивностью в течение 48 ч на механическом встряхивателе АВУ-6с. Водный раствор отделяли центрифугированием, определяли остаточное содержание органических поллютантов в растворе по стандартным методикам [24].

Полученные ПУМ испытаны при очистке водных растворов от фенола, бензола, поверхностно-активных веществ (анионного – волгоната, катионного – катамина АБ), муравьиной и уксусной кислот, молочной кислоты, нефтепродуктов. Для этого использовали модельные водные растворы фенола с концентрацией 50–100 мг/л, бензола – 80–100 мг/л, нефтепродуктов (смесь нефтей Восточной Сибири) – 40–80 мг/л, муравьиной, уксусной и молочной кислот – 6,5–25,0 ммоль/л, волгоната и катамина АБ – 100 мг/л в расчете на основное вещество.

Как известно, для описания условий адсорбционного равновесия в водных средах при малых и средних концентрациях адсорбтива чаще всего используют эмпирические уравнения Лэнгмюра или Фрейндлиха [Там же].

Для описания условий адсорбционного равновесия растворов рассматриваемых поллютантов и испытанных ПУМ в настоящем исследовании было использовано уравнение Фрейндлиха (выбор указанного уравнения подтвержден прямолинейными зависимостями $\lg A - \lg C$):

$$A = \alpha \cdot C^{1/n},$$

где A – адсорбция поллютанта, мг/г (или ммоль/г); C – равновесная концентрация поллютанта в растворе, мг/л (или ммоль/л); α , n – эмпирические коэффициенты. При $C = 1$ $A = \alpha$, т.е. α численно равна удельной адсорбции растворенного вещества при концентрации равновесного раствора, равного 1.

Результаты и обсуждение

Основные физико-химические и адсорбционные свойства полученных ПУМ приведены в табл. 1. Образцы имеют низкую зольность (до 6,8%), развитую пористую структуру (объем пор от 1,49 до 2,66 см³/г), удельную поверхность 331–428 м²/г, достаточно высокую адсорбционную активность по йоду (58,4–75,7%). Суммарный объем пор у образцов ДЛАНУ в 1,66 раза больше, чем у образцов КПАУ. Однако доля объема микропор у образцов КПАУ в 1,7–1,9 раза выше, чем у ДЛАНУ, что, естественно, находит свое выражение в соотношении величин удельной поверхности. Удельная поверхность образцов КПАУ выше, чем у образцов ДЛАНУ на 15–20 отн. %, соответственно, на 19–21 отн. % выше адсорбционная активность по йоду.

Таблица 1

Основные свойства пористых углеродных материалов

Показатели	Пористые углеродные материалы	
	ДЛАНУ ¹	КПАУ ²
Влажность, мас. %	6,8/4,3	2,4/0,7
Зольность, мас. %	4,9/1,8	13,8/7,5
Насыпная плотность, г/дм ³	108/133	176/189
Суммарный объем пор (по БЭТ), см ³ /г	2,66/2,47	1,60/1,49
Объем микропор (по БЭТ), см ³ /г	0,26/0,21	0,30/0,27
Доля объема микропор в суммарном объеме пор	0,10/0,09	0,19/0,17
Удельная поверхность (по БЭТ), м ² /г	363/331	428/412
Адсорбционная активность по йоду, %	60,3/58,4	75,7/72,0

Примечания. Через косую черту приведены свойства ПУМ после удаления основной массы зольной части (после обработки 1 М соляной кислотой с последующей отмывкой до нейтральной реакции). ¹ – образец получен из ходов древесины лиственницы сибирской, ² – образец получен из коры пихты сибирской.

На рис. 1, 2 приведены изотермы адсорбции органических поллютантов (фенола, бензола, волгоната и катамина АБ, нефтепродуктов, летучих алифатических кислот – муравьиной и уксусной, молочной кислоты) из водных растворов на ПУМ. Расчетные данные адсорбции органических поллютантов из водных растворов представлены в виде сплошных линий, а полученные экспериментальные данные – точки-маркеры. Эксперимен-

тальные данные практически полностью укладываются на расчетные кривые, отклонение не превышает 2–3 отн. %.

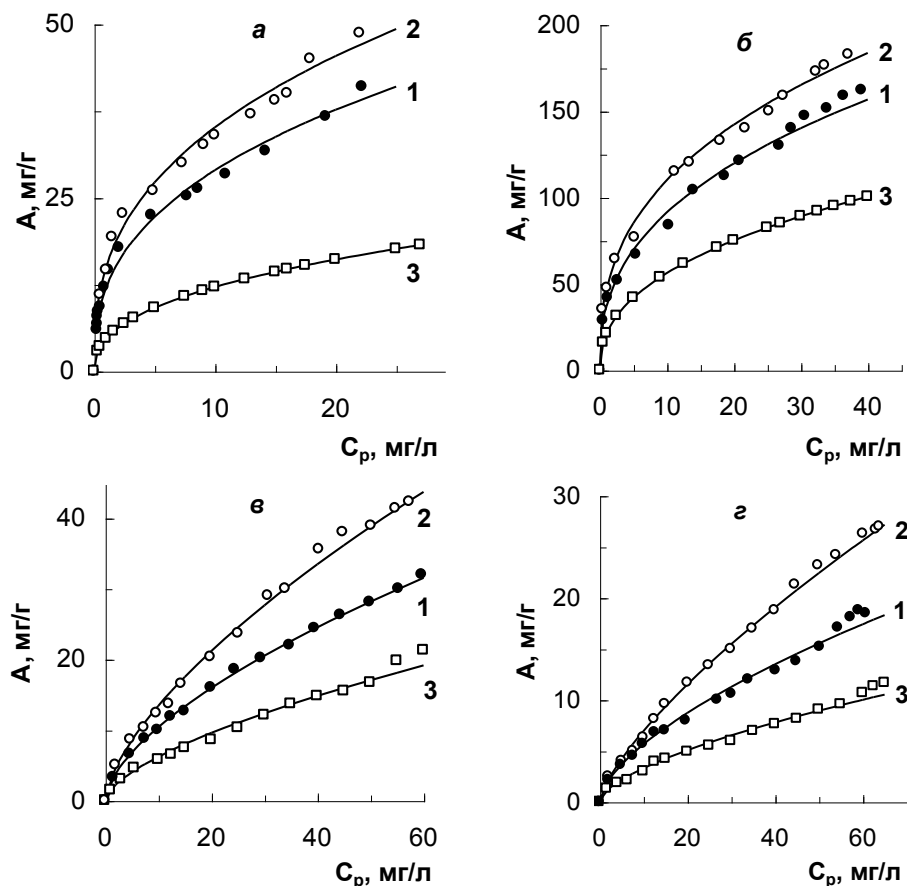


Рис. 1. Изотермы сорбции фенола (а), бензола (б), волгоната (в) и катамина АБ (г) из водных растворов ПУМ пористыми углеродными материалами: 1 – ДЛАУ, 2 – КПАУ, 3 – БАУ-А (точки-маркеры – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные данные), C_p – равновесная концентрация

Для сравнения представлены также изотермы адсорбции вышеуказанных органических веществ на промышленном активном древесном угле БАУ-А (РФ), полученном из древесного угля-сырца (березовой древесины) методом парогазовой активации [25]. Активный уголь БАУ имеет суммарный объем пор $1,7 \text{ см}^3/\text{г}$, объем микропор $0,24 \text{ см}^3/\text{г}$, удельную поверхность $475 \text{ м}^2/\text{г}$ по БЭТ, адсорбционную активность по йоду 62%.

В табл. 2 приведены расчетные значения величин α (расчетная адсорбция поллютанта при равновесной концентрации 1 мг/л на ПУМ). По величинам α испытанные ПУМ можно расположить в следующий ряд: КПАУ > ДЛАУ > БАУ-А. Показатель $1/n$ в уравнении Фрейндлиха выражает крутизну изотерм: чем больше $1/n$ (ближе к 1), тем круче растет изотерма, тем

она ближе к прямолинейной зависимости, что говорит о преимущественно мономолекулярной адсорбции. Полимолекулярная адсорбция увеличивается в ряду: катамин АБ < волгонат < муравьиная кислота < нефтепродукты < молочная кислота < уксусная кислота < бензол < фенол, и, следовательно, тем лучше адсорбируется загрязнитель из раствора.

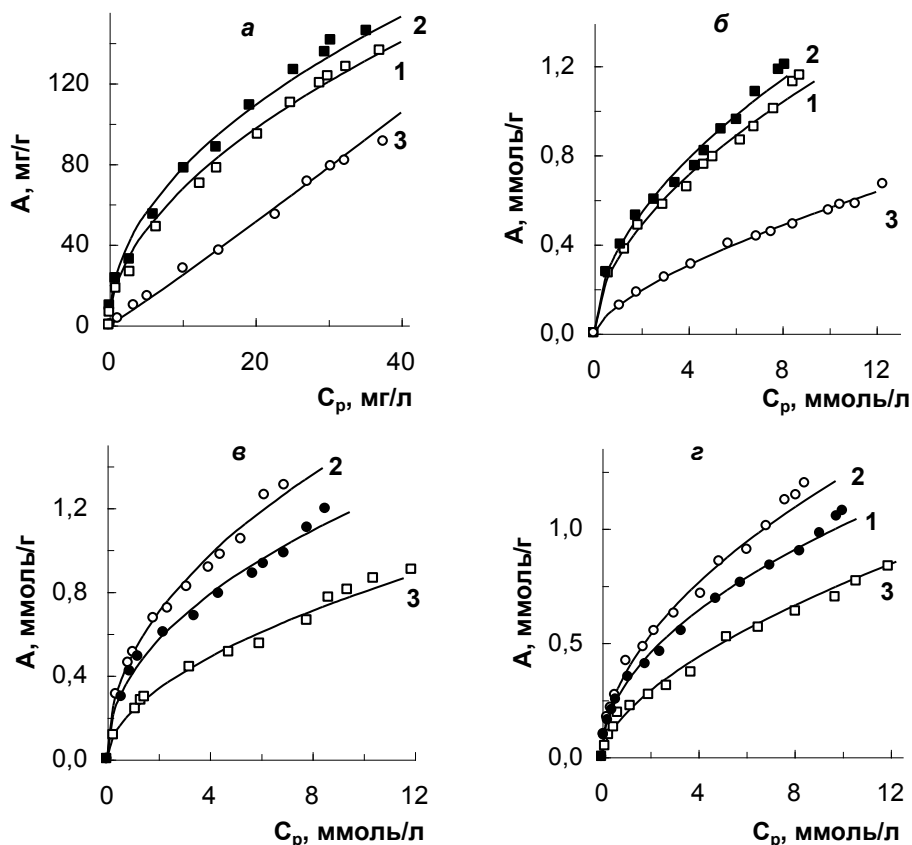


Рис.2 Изотермы сорбции нефтепродуктов (а), муравьиной (б), уксусной (в) и молочной (г) кислот из водных растворов пористыми углеродными материалами: 1 – ДЛАУ, 2 – КПАУ, 3 – БАУ-А (точки-маркеры – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные данные), C_p – равновесная концентрация

На основе определенного вида уравнений адсорбции и их констант рассчитан расход ПУМ для достижения заданного эффекта извлечения загрязнителей из водных растворов (табл. 3). Сопоставление полученных данных свидетельствует о том, что для достижения одной и той же остаточной концентрации загрязнителя (одной и той же степени очистки) необходим более высокий расход углеродного материала ДЛАУ по сравнению с КПАУ: в случае сорбции фенола на 28–37 отн. %, бензола – на 37–49 отн. %, нефтепродуктов – на 39–53 отн. %, волгоната – на 18–30 отн. %, катамина АБ – на 16–23 отн. %, муравьиной, уксусной, молочной кислот – на 12–20 отн. %.

Таблица 2

Адсорбция органических поллютантов из водных растворов при равновесной концентрации 1 мг/л на пористых углеродных материалах, рассчитанная по уравнению Фрейндлиха

Поллютант	Расчетная адсорбция поллютанта (α) при равновесной концентрации 1 мг/л на пористых углеродных материалах, мг/г		
	ДЛАУ ¹	КПАУ ²	БАУ-А ³
Фенол	12,1	15,0	4,7
Бензол	37,2	46,8	21,3
Нефтепродукты	19,9	25,1	2,2
Волгонат	2,5	2,9	1,5
Катамин АБ	1,3	1,3	0,8
Муравьиная кислота	15,2 (0,33)	17,0 (0,37)	5,5 (0,12)
Уксусная кислота	24,6 (0,41)	30,0 (0,50)	13,8 (0,23)
Молочная кислота	28,8 (0,32)	33,3 (0,37)	17,1 (0,19)

Примечания. В скобках приведена расчетная адсорбция поллютанта (α , ммоль/г) на пористых углеродных материалах при равновесной концентрации 1 ммоль/л. ¹ – образец получен из отходов древесины лиственницы сибирской, ² – образец получен из коры пихты сибирской, ³ – образец промышленного активного угля

Таблица 3

Расчетный расход пористых углеродных материалов при сорбции органических поллютантов из водных растворов

Поллютант	$C_0 \rightarrow C_{\text{ост}}$	Расход пористого углеродного материала, кг/м ³		
		ДЛАУ	КПАУ	БАУ-А
Фенол	50 \rightarrow 0,1 мг/л	10,0	7,8	27,4
	50 \rightarrow 0,01 мг/л	24,4	18,3	70,8
Бензол	100 \rightarrow 0,1 мг/л	6,7	4,9	12,4
	100 \rightarrow 0,01 мг/л	16,2	11,5	32,9
	100 \rightarrow 0,001 мг/л	39,9	26,7	87,0
Нефтепродукты	80 \rightarrow 1 мг/л	4,3	3,1	36,1
Волгонат	100 \rightarrow 10 мг/л	8,7	6,7	14,6
	100 \rightarrow 1 мг/л	39,7	33,7	68,4
Катамин АБ	100 \rightarrow 10 мг/л	16,0	13,0	27,2
	100 \rightarrow 1 мг/л	88,4	76,5	125,2
Муравьиная кислота	10 \rightarrow 1 ммоль/л	27,2	24,3	75,7
	10 \rightarrow 0,5 ммоль/л	42,1	37,3	123,3
Уксусная кислота	10 \rightarrow 1 ммоль/л	21,8	18,1	38,6
	10 \rightarrow 0,5 ммоль/л	31,9	26,6	59,2
Молочная кислота	10 \rightarrow 1 ммоль/л	28,3	24,1	48,0
	10 \rightarrow 0,5 ммоль/л	42,3	36,5	76,7

Примечание. $C_0 \rightarrow C_{\text{ост}}$ – исходная концентрация \rightarrow остаточная концентрация поллютанта в растворе.

Сравнение расхода КПАУ и промышленного активного угля БАУ-А показывает, что для обеспечения одинаковой эффективности сорбции поллютантов из водных растворов необходимо существенно меньшее количество КПАУ, чем БАУ-А. Так, при сорбции фенола расход КПАУ меньше в 3,5–4,3 раза, бензола – в 2,5–3,3 раза, нефтепродуктов – в 11,6 раза, волгоната – в 2,0–2,2 раза, катамина АБ – в 1,6–2,0 раза, муравьиной кислоты – в 3,1–4,2 раза, уксусной кислоты – в 2,1–2,5 раза, молочной кислоты – в 2,0–2,4 раза.

Таким образом, целесообразность применения ПУМ, полученных из отходов древесины лиственницы сибирской и коры пихты сибирской, по сравнению с промышленным активным углем БАУ-А не вызывает никаких сомнений. Следует подчеркнуть, что использование образца КПАУ является более предпочтительным.

Изученные пористые углеродные материалы ДЛАУ и КПАУ, как и промышленный активный уголь БАУ-А, обладают недостаточно высокой механической прочностью. Поэтому указанные ПУМ нецелесообразно подвергать регенерации, а следует использовать однократно. Отработанные ПУМ рекомендуется сжигать в энергетических установках.

Выводы

Методами пиролиза в стационарном слое и последующей активации карбонизованного остатка в псевдоожиженном слое получены пористые углеродные материалы из отходов древесины лиственницы сибирской (ДЛАУ) и коры пихты сибирской (КПАУ).

Изучена адсорбция органических поллютантов (фенол, бензол, нефтепродукты, муравьиная кислота, уксусная кислота, молочная кислота, поверхностно-активные вещества – волгонат и катамин АБ) из водных растворов на полученных пористых углеродных материалах. Показано, что по величине адсорбционной емкости по вышеуказанным поллютантам пористые углеродные материалы можно расположить в следующий ряд: КПАУ > ДЛАУ > промышленный активный уголь БАУ-А.

Применение пористого углеродного материала из коры пихты сибирской – КПАУ – в процессе сорбции органических поллютантов позволяет существенно уменьшить расход материала по сравнению с промышленным активным углем БАУ-А: более чем в 2 раза при сорбции волгоната, катамина АБ, уксусной и молочной кислот; в 3 раза при сорбции фенола, бензола, муравьиной кислоты; в 12 раз при сорбции нефтепродуктов.

Рекомендовано полученные пористые углеродные материалы использовать в процессе сорбции органических поллютантов из водных растворов однократно, отработанные материалы утилизировать путем сжигания в энергетических установках.

Литература

1. Kuznetsov, B.N. Chemical processing of fossil coals and wood. Красноярск : Изд-во КГУ, 1999. 200 с.

2. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Кузнецова С.А. Химические продукты из древесной коры. Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2012. 259 с.
3. Левданский В.А. Полежаева, Н.И. Макиевская А.И. Кузнецов Б.Н. Безотходная переработка коры пихты // Химия растительного сырья. 2000. № 4. С. 21–28.
4. Мухин В.М., Клущин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М. : РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2012. 308 с.
5. Беляев Е.Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях // Химия растительного сырья. 2000. № 2. С. 5–15.
6. Колышкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли : справочник. Л. : Химия, 1985. 56 с.
7. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л. : Химия, 1984. 216 с.
8. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л. : Химия, 1982. 168 с.
9. Беседина И.Н., Симкин Ю.Я., Петров В.С. Получение углеродных материалов из отходов сухой окорки лиственницы сибирской. 1. Особенности отходов сухой окорки как сырья для получения углеродных материалов // Химия растительного сырья. 2002. № 2. С. 63–66.
10. Беседина И.Н., Симкин Ю.Я., Петров В.С. Получение углеродных материалов из отходов сухой окорки лиственницы сибирской. 3. Получение активных углей // Химия растительного сырья. 2002. № 2. С. 71–74.
11. Симкин Ю.Я., Беседина И.Н. Формирование пористой структуры активных углей из брикетов сухой окорки лиственницы сибирской // Химия растительного сырья. 2009. № 2. С. 131–134.
12. Симкин Ю.Я., Беседина И.Н. Влияние факторов пиролиза и активации на формирование углеродных кристаллитов углей из отходов лиственницы сибирской // Хвойные бореальной зоны. 2010. Т. XXVII, № 3-4. С. 371–374.
13. 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.
14. Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Лоро Ф., Клозе В., Шинкель А. Особенности пиролиза древесины лиственницы и свойства получаемых углей // Хвойные бореальной зоны. 2003. № 1. С. 91–96.
15. Иванов И.П., Судакова И.Г., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. Изучение свойств активных углей из зерненной коры лиственницы // Химия растительного сырья. 2011. № 1. С. 81–86.
16. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Иванов И.П., Кузнецова С.А., Иванченко Н.М. Получение пористых углеродных материалов из древесной коры // Химия твердого топлива. 2015. № 5. С. 14–24.
17. Рудковский А.В., Фетисова О.Ю., Чесноков Н.В. Сорбция нефтепродуктов углеродными сорбентами из коры лиственницы сибирской // Журнал Сибирского федерального университета. 2016. № 2 (9). С. 109–118.
18. Рудковский А.В., Щипко М.Л., Головина В.В., Еремина А.О., Левданский В.А., Полежаева Н.И., Кузнецов Б.Н. Получение активных углей из коры пихты и остатков ее экстракционной переработки // Химия растительного сырья. 2003. № 1. С. 97–100.
19. Шукина А.В., Епифанцева Н.С., Симкин Ю.Я., Степень Р.А. Кора сплавной пихты сибирской – сырье для производства древесноугольных материалов // Химия растительного сырья. 2006. № 2. С. 61–62.
20. Nenkov S., Garvanska R., Jelev S. Fibrous-wood sorbent for elimination oil pollution // AUTEX Research Journal. 2004. V. 4, № 3. P. 157–163.
21. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск : Изд-во ИК СО РАН, 1995. 518 с.
22. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск : Изд-во ИК СО РАН, 2002. 414 с.

23. Пономарев В.Г., Иоакимис Э.Г., Монгайт И.Л. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М. : Химия, 1985. 256 с.
24. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М. : Химия, 1984. 592 с.
25. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности / под ред. Т.Г. Плачнова. М. : Наука, 1983. 324 с.

Информация об авторах:

Еремина Анна Олеговна, кандидат технических наук, ведущий технолог лаборатории процессов синтеза и превращений углеводородов Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск, Россия). E-mail: anna.oleg.er@mail.ru

Рудковский Алексей Викторович, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории процессов синтеза и превращений углеводородов Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск, Россия). E-mail: rudkovsky@inbox.ru

Соболев Анатолий Алексеевич, ведущий технолог лаборатории процессов синтеза и превращений углеводородов Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск, Россия). E-mail: rudkovsky@inbox.ru

Таран Оксана Павловна, доктор химических наук, заведующая лабораторией процессов синтеза и превращений углеводородов Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск, Россия). E-mail: oxanar@bk.ru

Чесноков Николай Васильевич, доктор химических наук, директор Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск, Россия). E-mail: cnv@ksc.krasn.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 14, 65–78. DOI: 10.17223/24135542/14/5

A.O. Eremina, A.V. Rudkovskiy, A.A. Sobolev, O.P. Taran, N.V. Chesnokov

*Institute of Chemistry and Chemical Technology
SB RAS FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS” (Krasnoyarsk, Russia)*

Porous carbon materials from *Larix Sibirica* wastes and *Abies Sibirica* bark in the sorption of organic pollutants from aqueous solutions

Carbon adsorbents from waste wood processing of Siberian larch and Siberian fir bark were produced by water-steam and gas activation methods in a fluidized bed. The main sorption characteristics of the produced carbon adsorbents were established: the sorption activity for iodine was 60% for larch waste activated carbon and 75% for fir bark activated carbon. The BET surfaces of the larch waste activated coal and the fir bark activated are 331 m²/g and 428 m²/g, respectively. The produced coals have a developed porous structure - pore volume from 1.49 to 2.66 cm³/g. An investigation of the coals activity for the main industrial pollutants - benzene, phenol, petroleum products, formic, acetic and lactic acids, synthetic surfactants (volgonate and katamine AB) - in the concentration range up to 100 mg/l was carried out. Freundlich adsorption isotherms for each coal have been obtained. It was shown that a multi-molecular adsorption increased in the series AB katamine < volgonat < formic acid < oil < lactic acid < acetic acid < benzene < phenol for the char coal samples. At the same time, active coal from fir bark has the highest sorption activity in terms of numerical organic substances, followed by coal from larch processing waste and then industrial coal of the BAU-A. It was found that the adsorption activity of coals from fir bark significantly exceeds the activity of coal grade BAU-A for all mentioned above organic pollutants: with the same efficiency of phenol sorption, the consumption of fir bark coal is less by 3.5-4.3 times; benzene-2.5 – 3.3 times; petroleum products – 11.6 times; volgonate – 2.0 – 2.2 times; katamine AB-1.6 – 2.0 times; formic acid-3.1 – 4.2 times; acetic acid-2.1 – 2.5 times; lactic acid sour-you-2.0 – 2.4 times.

The adsorption capacity of industrial coal grade BAU-A for phenol, benzene and oil products was 20 mg/g, 95 mg/g and 85 mg / g, respectively, while for active coal from fir bark, the adsorption capacity for phenol, benzene and petroleum products was 50 mg/g, 175 mg/g and 140 mg / g, respectively.

The feasibility of replacing coal BAU-A with the produced carbon materials in industrial processes of deep sewage treatment has been demonstrated.

Key words: *sorption, Larix Sibirica wood wastes, Abies Sibirica bark, organic pollutants, phenol, benzene, oil-products, formic and acetic acids, milk acid, surface-active substances.*

References

1. Kuznetsov, B.N. Chemical processing of fossil coals and wood. Krasnoyarsk, Izd-vo KGU, 1999, 200 p.
2. Kuznetsov B.N., Levanskij V.A., Kuznetsova S.A. Chemical products from wood bark. Krasnoyarsk : Sib. feder. un-t, 2012, 259 p.
3. Levanskij V.A. Polezhaeva, N.I. Makievskaya A.I. Kuznetsov B.N. Non-waste processing of fir bark. Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2000, 4, 21–28.
4. Muhin V.M., Klushin V.N. Production and application of carbon sorbents. M. : RHTU im. D.I. Mendeleeva, 2012, 308 p.
5. Belyaev E.Yu. Processing and application of activated coals for ecological purposes. Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2000, 2, 5–15.
6. Kolyshkin D.A., Mihajlova K.K. Active carbons. Handbook. L. : Himiya, 1985, 56 p.
7. Kinle H., Bader E. Active carbons and their commercial application. L. : Himiya, 1984, 216 p.
8. Smirnov A.D. Adsorption treatment of water. L. : Himiya, 1982. 168 p.
9. Besedina I.N., Simkin Yu.Ya., Petrov V.S. Dry debarking of waste as raw material for the production of carbon materials. Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2002, 2, 63–66.
10. Besedina I.N., Simkin Yu.Ya., Petrov V.S. Preparation of carbon materials from the waste dry debarking Siberian larch. 3. Preparation of activated carbons. Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2002, 2, 71–74.
11. Simkin Yu.Ya., Besedina I.N. The formation of the porous structure of activated carbons from briquettes dry debarking Siberian larch. Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2009, 2, 131–134.
12. Simkin Yu.Ya., Besedina I.N. The influence of the pyrolysis and activation conditions on the formation of carbon crystallite from Siberian larch wastes. Hvojnye boreal'noj zony. 2010, XXVII, 3–4, 371–374.
13. Kuznetsov B.N., Golovin Yu.G., Golovina V.V., Eremina A.O., Levanskij V.A. Preparation of carbon sorbents from the products extraction processing Siberian larch bark. Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2002, 2, 57–61.
14. Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N., Loro F., Kloze V., Shinkel' A. Characteristic property of wood larch pyrolysis and properties of obtaining carbons. Hvojnye boreal'noj zony. 2003, 1, 91–96.
15. Ivanov I.P., Sudakova I.G., Ivanchenko N.M., Kuznetsov B.N. Studying of the properties of activated carbons from graining larch bark. Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2011, 1, 81–86.
16. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Ivanov I.P., Kuznetsova S.A., Ivanchenko N.M. Production porous carbon materials from bark. Himiya tverdogo topliva. 2015, 5, 14–24.
17. Rudkovskij A.V., Fetisova O.Yu., Chesnokov N.V. Sorption of oil products by carbon sorbents from Siberian larch bark. ZHurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. 2016, 2 (9), 109–118.
18. Rudkovskij A.V., SHCHipko M.L., Golovina V.V., Eremina A.O., Levanskij V.A., Polezhaeva N.I., Kuznetsov B.N. Preparation of active carbons from fir and its extractive debarking residues. Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2003, 1, 97–100.

19. Shchukina A.V., Epifanceva N.S., Simkin Yu.Ya., Stepen' R.A. Siberian floating fir bark as raw material for wood and coal materials processing. *Himiya rastitel'nogo syr'ya*. 2006, 2, 61–62.
20. Nenkova S., Garvanska R., Jelev S. Fibrous-wood sorbent for elimination oil pollution // *AUTEX Research Journal*. 2004, 4 (3), 157–163.
21. Fenelonov V.B. Porous carbon. Novosibirsk : Izd-vo IK SO RAN, 1995, 518 p.
22. Fenelonov V.B. The introduction to physical chemistry of supra-molecular structure's forming of sorbents and catalysts. Novosibirsk : Izd-vo IK SO RAN, 2002, 414 p.
23. Ponomarev V.G., Ioakimis E.G., Mongajt I.L. Purification of wastewaters from the oil industry. M. : Himiya, 1985, 256 p.
24. Kel'cev N.V. Background of adsorptive technique. M. : Himiya, 1984, 592 p.
25. Carbon sorbents and their use in industry. pod red. T.G. Plachenova. M. : Nauka, 1983, 324 p.

Information about the authors:

Eremina Anna, PhD, leading technologist in Laboratory of Processes for the Synthesis and Conversion of Hydrocarbons of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS” (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: anna.oleg.er@mail.ru

Rudkovskiy Alexey, PhD, researcher at the Laboratory of Processes for the Synthesis and Conversion of Hydrocarbons in the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS” (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: rudkovsky@inbox.ru

Sobolev Anatoliy, leading technologist in the Laboratory of Processes for the Synthesis and Conversion of Hydrocarbons of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS” (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: rudkovsky@inbox.ru

Taran Oxana, professor, head of the Laboratory of Processes for the Synthesis and Conversion of Hydrocarbons of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS” (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: oxanap@bk.ru

Chesnokov Nikolai, professor, director of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS” (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: cnv@ksc.krasn.ru