

УДК 661.183.2:628.543

**Н.И. БОГДАНОВИЧ**

Архангельский государственный технический университет



Богданович Николай Иванович родился в 1943 г., окончил в 1969 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, профессор, заведующий кафедрой лесохимических производств Архангельского государственного технического университета. Имеет около 180 печатных трудов в области изучения, пиролиза, древесины и отходов ее химической и механической переработки с получением адсорбентов для очистки сточных вод и газовых выбросов, а также в области адсорбционных методов очистки сточных вод и переработки осадков.

## **АДСОРБЕНТЫ ИЗ ОТХОДОВ ЛЕСОПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ**

Изложены результаты исследований синтеза адсорбентов из отходов химической и механической переработки древесины (осадки сточных вод, технические лигнины, кора, опилки и их смеси).

The results of the investigations into the synthesis of adsorbents from the wastes of chemical and mechanical processing of wood (sludge, technical lignins, bark, sawdust and their mixtures) have been presented.

Адсорбционные методы широко используют для очистки сточных вод и газовых выбросов промышленных предприятий, городских сточных вод, в технологических процессах приготовления питьевой воды. Производство экологически безопасных лекарственных препаратов, биологически активных веществ, пищевых добавок и напитков, товаров большой химии нуждается в адсорбентах самых разных классов — от углеродных до минеральных, с развитой пористой структурой и высокими адсорбционными свойствами.

На кафедре лесохимических производств АГТУ в течение ряда лет проводятся исследования по синтезу адсорбентов из разнообразных отходов лесопромышленных предприятий (осадки сточных вод, техни-

ческие лигнины, кора, опилки), пригодных для очистки жидких и газовых сред и для других целей.

Экспериментальные данные, полученные нами, убедительно свидетельствуют, что из осадков сточных вод, кондиционированных (обработанных) перед механическим обезвоживанием железосодержащими коагулянтами и известью (активный ил), а также из осадков, содержащих гидроксиды алюминия (шлам-лигнин, осадки водоподготовки), можно получать углерод-минеральные адсорбенты [2–6, 8–11, 15, 18]. Особенностью разрабатываемых процессов является формирование пористой структуры адсорбентов в режиме пиролиза без последующей парогазовой активации. Гидроксиды железа оказывают активирующее действие на органическую часть осадков при нагревании в контролируемой газовой среде до температуры 800–900 °С. Таким образом, реагенты, введенные в осадки для их механического обезвоживания, определяют протекание независимого процесса на стадии термической переработки обезвоженных осадков и позволяют получать полезные продукты.

Особый интерес представляет применение этих адсорбентов для стабилизации и интенсификации биологической очистки стоков в режиме биосорбции [7, 14], для извлечения тяжелых металлов и очистки кислых стоков, содержащих ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ . (В последнем случае не образуется перенасыщенных гипсом растворов, а значит, исключаются проблемы гипсациии оборудования.)

Имеется производственный опыт эксплуатации установок получения адсорбентов из осадков с использованием специально разработанного нами циклонного реактора, работающего в режиме окислительного пиролиза [1].

Неожиданное поведение солей железа, специально вводимых в осадки для улучшения водоотдачи перед обезвоживанием, натолкнуло нас на мысль о возможности получать адсорбенты и из других отходов, образующихся на лесопромышленных предприятиях. Оказалось, что обработка опилок, коры, гидролизного лигнина и других технических лигнинов, отходов сортирования целлюлозы сульфатом железа в определенных условиях позволяет получать адсорбенты с чрезвычайно интересными свойствами [16]. Наряду с развитой пористой структурой синтезируемые адсорбенты обладают магнитной восприимчивостью, что резко расширяет границы их возможного применения. Удельная намагниченность насыщения отдельных образцов, определенная по методу магнитных моментов, превышает 60 А·м<sup>2</sup>/кг, что ставит их в один ряд с таким известным ферромагнетиком, как магнетит. Синтезированы адсорбенты, сорбирующие метиленовый голубой в количестве до 340 мг/г, йод – до 120 %, гептан – до 400 ... 600 мг/г. Объем адсорбирующих пор достигает 0,50 см<sup>3</sup>/г (в том числе микропоры с определяющим размером (0,500 ± 0,001) нм – 0,21 см<sup>3</sup>/г, мезопоры – 0,29 см<sup>3</sup>/г), макропор – 0,68 см<sup>3</sup>/г. Общая удельная поверхность по БЭТ превышает 600 м<sup>2</sup>/г, поверхность мезопор – свыше 70 м<sup>2</sup>/г. Магнитные и адсорбци-

онные свойства линейно коррелированы и зависят как от условий обработки органических материалов сульфатом железа, так и от условий пиролиза.

Синтезируемые ферромагнитные адсорбенты могут быть использованы для очистки сточных вод от ПАВ, фенолов, сероорганических загрязнений и других вредных веществ, а также для дезодорации газовых выворосов. Положительное качество данных адсорбентов – легкость их отделения от обрабатываемой среды с использованием методов магнитной сепарации. Работа в этом направлении в настоящее время продолжается.

Имеются многочисленные сведения, доказывающие принципиальную возможность получения углеродных адсорбентов (активных углей) из таких многотоннажных отходов, как кора и опилки. Все предлагаемые и реализованные процессы синтеза адсорбентов из названных отходов основаны на традиционной двухстадийной технологии: карбонизация и последующая парогазовая активация образующегося при карбонизации угля-сырца. Нами разработана оригинальная технология, позволяющая получать активные угли из любых измельченных древесных отходов по однопоточной схеме совмещенного процесса пиролиза-активации в автотермическом режиме за счет полного сжигания парогазов пиролиза и газов активации. При влажности отходов ниже 58. % дополнительно вырабатывается водяной пар для отпуска сторонним потребителям.

Потенциальную ценность для пиролиза и получения адсорбентов представляют отработанные варочные щелока от различных методов делигнификации древесины [13, 17]. Отличительной особенностью пиролиза щелоков на натриевом основании является участие основания в формировании развитой пористой структуры углеродных материалов, что позволяет организовывать одностадийный процесс химической активации. Особую активность адсорбенты данного типа проявляют при извлечении формальдегида и фенола из жидких и газовых сред.

Пиролиз щелоков необходимо совмещать с регенерацией оснований и серы. Наши экспериментальные данные свидетельствуют, что процесс регенерации реагентов делигнификации даже упрощается при пиролизе по сравнению с традиционной схемой сжигания в содорегенерационных котлах [13]. По исходным данным АГТУ выполнен рабочий проект пиролиза технических лигносульфонатов для условий Соликамского ЦБК. Расчеты показывают, что от реализации активных углей предприятие будет иметь 90 % прибыли, за счет регенерации варочных химикатов – 10 %.

В последнее время АГТУ совместно с другими организациями разработал принципиально новый процесс получения порошкообразных супермикропористых активных углей практически из любых органических отходов растительного происхождения: гидролизного лигнина, коры, лигносульфонатов на натриевом основании, черных щелоков, отсевов щепы, опилок и их смесей [12]. Технология включает обработку отходов реагентами, которые используются в основном технологиче-

ском процессе целлюлозных и гидролизных предприятий; пиролиз; отмывку и рецикл реагентов; сушку угля.

Синтезируемые при этом активные угли отличаются чрезвычайно высокими адсорбционными свойствами. Сорбция метиленового голубого превышает 750 мг/г, йода – 220 %. Микропоры представлены преимущественно супермикропорами. Объем микропор достигает 1,00 см<sup>3</sup>/г, объем мезопор – 0,45 см<sup>3</sup>/г при общей пористости до 1,7 см<sup>3</sup>/г и удельной поверхности (по БЭТ) свыше 2000 м<sup>2</sup>/г. Данные независимой экспертизы как со стороны производителей, так и со стороны потребителей активных углей свидетельствуют, что подобные адсорбенты в России не производятся.

Таким образом, лесопромышленные предприятия России, в частности Архангельского промузла, являются на данный момент крупными производителями ценного, а в некоторых случаях уникального, сырья для пиролиза и получения углеродных и углерод-минеральных адсорбентов. Для самих предприятий это сырье – пока обременительные и трудно утилизируемые отходы. Реализация данных предложений позволяет в комплексе решать сразу несколько проблем: переработку отходов, производство дефицитных и эффективных адсорбентов, очистку жидких и газовых выбросов, создание новых рабочих мест.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А.с. 1013417 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 02 F 11/00; F 23 G 7/00. Устройство для пиролиза осадков сточных вод / Н.И. Богданович, С.В. Гольверк, Е.Д. Гельфанд и др. (СССР). - № 3340942; Заявлено 28.09.81; Оpubл. 23.04.93, Бюл. № 15 // Открытия. Изобретения. - 1983. - № 15. - С. 130. [2]. Богданович Н.И., Гельфанд Е.Д., Кузнецова Л.Н. Пиролизованный активный ил и его использование для очистки сточных вод ЦБП от органических загрязнений // Лесн. журн. - 1985. - № 2. - С. 75 - 79. - (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н. Влияние гидроксидов железа и кальция на свойства пиролизованного активного ила как сорбента для очистки сточных вод // Лесн. журн. - 1986. - № 6. - С. 86 - 90. - (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н. Влияние условий термообработки на свойства пиролизованного активного ила // Лесн. журн. - 1986. - № 3. - С. 84 - 88. - (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Троицкая Р.М. Влияние условий регенерации коагулянта из зольных остатков от сжигания шлам-лигнина на очистку модельного стока // Химия и технология воды. - 1992. - Т. 14, № 3. - С. 199 - 204. [6]. Богданович Н.И., Лудников С.А. Изменение сорбционных свойств органико-минеральных сорбентов при пиролизе шлам-лигнина в атмосфере водяного пара // Химия древесины. - 1987. - № 3. - С. 55 - 58. [7]. Богданович Н.И., Лудников С.А. Стабилизация систем биологической очистки сточных вод с помощью сорбента из шлам-лигнина // Лесн. журн. - 1989. - № 3. - С. 126 - 128. - (Изв. высш. учеб. заведений). [8]. Богданович Н.И. Применение методов пиролиза для охраны окружающей среды // Бум. пром - сть. - 1989. - № 10. - С. 20 - 21. [9]. Богданович Н.И., Троицкая Р.М. Регенерация сульфата алюминия из алюминийсодержащих отходов // Обзор. информ.

- ВНИПИЭИлеспром. - М., 1991. - 48 с. [10]. Богданович Н.И., Черноусов Ю.И. Сорбенты для очистки сточных вод ЦБП на основе отходов переработки древесины // Обзор информ. ВНИПИЭИлеспром. - М., 1989. - 44 с. [11]. Богданович Н.И., Черноусов Ю.И. Сорбционные методы очистки сточных вод: проблемы и перспективы // Бум. пром-сть. - 1989. - № 10. - С. 20 - 21. [12]. Синтез углеродных супермикропористых адсорбентов на основе технических лигнинов / Н.И. Богданович, С.А. Цаплина, Л.Н. Кузнецова и др. // Сб. науч. тр. VII Междунар. конф. «Теория и практика адсорбционных процессов». - М.: РАН, 1997. - С. 247-249. [13]. Совмещенный процесс пиролиза-активации технических лигносульфонатов в среде водяного пара / Н.И. Богданович, С.А. Цаплина, Л.Н. Кузнецова, Г.В. Добеле // Лесн. журн. - 1996. - № 6. - С. 101 - 110. - (Изв. высш. учеб. заведений). [14]. Application of sorbent obtained by pyrolysis of sewage sludge for biological treatment of water / G. Dobele, N. Bogdanovich, G. Telusheva et al. // Applied Biochemistry and Biotechnology. - Humana Press. - 1996. - Vol. 57/58. - P. 857-876. [15]. Bogdanovich N., Kuznetsova L., Dobele G. Sorption methods of PPI waste water cleaning in the systems with active silt // Biomass for Energy and Industry. - Brussell-Luxembourg, 1994. - P. 1216 - 1219. [16]. Fe-containing carbon materials on the basis of various lignins / G. Dobele, N. Bogdanovich, T. Dizhbite et al. // Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry. - Pergamon-Oxford. - 1994. - Vol. 3. - P. 1848 - 1852. [17]. Lignin activated carbons / G. Dobele, N. Bogdanovich, T. Osadshaya // Biomass for Energy and Industry. - Brussell-Luxembourg. - 1994. - P. 1040 - 1043. [18]. Pyrolysis of biomass waste to produce sorbents with specific properties / T. Osadshaya, G. Dobele, N. Bogdanovich et al. // Power Production from Biomass II with Special Emphasis on Gasification and Pyrolysis R&D. - Finland ESPOO. - 1996. - P. 295 - 299.