



Ц

Pulp

еллюлоза

Б

Paper

умага

К

Board

артон

04 [2009]

- Итоги I квартала 2009 г.
- Есть ли будущее у российской ЦБП?
- Рассказывают корреспонденты журнала: Сыктывкар; Санкт-Петербург.
- Девять страниц статистики.
- Наука и технологии в России и в мире.
- Эксперты прогнозируют...
- Календарь выставок (продолжение публикации).
- Листая страницы истории.
- Предлагают зарубежные поставщики...

УДК 667.622.271:553.612(088.)8

Синтез и изучение свойств технического сорбента, полученного на основе отходов производства бумаги

А.А. Комиссаренков,
Г.Ф. Пругло, СПбГТУРП

При изготовлении бумаги мелкое волокна и наполнитель (обычно каолин) не удерживаются полностью бумажной массой и, в конечном счете, образуется каолиноволокнодержащий отход (скоп), накапливающийся в отвалах.

Скоп используется или в качестве составной части композиционных смесей для получения различных строительных материалов (сухая штукатурка, древесноволокнистые плиты, декоративный орнамент), или основы для получения удобрений [1, 2]. В этом случае отход выполняет функцию дешевого наполнителя или носителя.

Другое направление использования скопа относится к его переработке путем активации с целью повторного использования в основной технологии получения бумаги [3,4] или в качестве сорбента [5-8]. Последний вариант переработки отходов производства бумаги включает его гидротермальную обработку в присутствии активирующих добавок [8]. В данном случае активирующая добавка Al_2O_3 участвует в реакции растворения и переосаждения гидроксида алюминия на поверхности каолинсодержащего отхода, что является главным фактором, определяющим сорбционные свойства активированного вещества. Добавки к каолинсодержащему отходу вместо оксида алюминия кремневой кислоты, силика-

тов натрия или кальция резко изменяют соотношения концентраций растворимых компонентов скопа, что приводит к изменению процесса переосаждения, т. е. изменяются условия формирования новой пористой структуры на поверхности носителя и, соответственно, сорбционные свойства скопа. Этот процесс в значительной степени осложняется явлениями гидратации, гидролиза и возможностью образования в гидротермальных условиях пересыщенных алюминийсодержащих растворов, из которых, наряду с сорбцией на поверхности скопа ионов алюминия, может происходить и нерегулируемое осаждение гидроксида алюминия, что приводит к экранированию сорбционно-активных участков скопа.

В настоящей работе приводятся данные по активации скопа в низкотемпературном расплаве с использованием полученного материала в качестве технического сорбента.

Для активации скопа использовали расплав эвтектической смеси $KCl - AlCl_3$ при содержании хлорида алюминия 67% (мол), температура плава которого составляет $128^\circ C$ [9]. Скоп и смесь составляли в виде шихты при различных соотношениях компонентов и обрабатывали при нагревании в течение двух часов. Содержание эвтектической смеси по отношению к скопу изменялось от 25 до 150%, что в пересчете на ионы алюминия составляло 1,25-7,56 ммоль $Al^{3+}/г$ скопа. Кроме того, дополнительно полученные таким образом образцы технических сорбен-

тов обрабатывали в гидротермальных условиях в автоклаве при $200^\circ C$ в течение четырех часов при гидромодуле 10 и коэффициенте заполнения 0,9.

Гидролитическую устойчивость полученных образцов в водных растворах определяли по ионам алюминия и кремневой кислоты фотометрическим методом с использованием в качестве реагента стильбазо [10] и молибдат аммония [11], соответственно, а ионов кальция — объемным комплексонометрическим методом [12], также как и ионов меди при анализе сорбционных характеристик полученных технических сорбентов. ХПК определяли стандартным методом [13].

Полученные образцы сорбентов использовали для оценки обесцвечивания сульфитного щелока с ХПК 2500 мг O/l и $pH = 3,1$ путем обработки в статических условиях при гидромодуле 50 за 2,5 часа.

Катионообменную функцию технического сорбента оценивали по сорбции ионов меди в статических условиях после гидротермальной обработки.

Данные по обесцвечиванию сульфитного щелока образцами технических сорбентов на основе скопа производства бумаги приведены в таблице.

Реакция модифицирования скопа в эвтектической смеси в указанных соотношениях протекает достаточно полно. На это указывает отсутствие подкисления контактного раствора за счет гидролиза остаточного $AlCl_3$, более того, значение pH растворов увеличивается в процессе сорбции лигнинсо-

держающих соединений, что может быть связано с ионообменным процессом.

Повышенная температура реакции (128°C) и высокое значение содержания хлорида алюминия в эвтектической смеси обуславливают в отсутствие гидролиза интенсивный процесс адсорбции ионов алюминия на поверхности составляющих компонентов скопа с образованием соответствующих Al-солей без разрушения органической составляющей скопа. При этом анионный (хлоридный) фон, не являясь комплексообразователем в данной системе, легко замещается на другие анионы в обрабатываемой воде, что обуславливает сорбционную емкость технического сорбента.

Процесс замещения (анионный обмен) или удаления (отмывка) хлорид-ионов может протекать параллельно с гидратацией ионов алюминия на поверхности скопа, что приводит к получению Al-формы технического сорбента. Для проверки катионообменной функции предварительно проводили гидротермальную обработку таких сорбентов в автоклаве при 200°C в течение четырех часов при гидромодуле 10. Вариант гидротермальной обработки модифицированного скопа приводит к полному гидролизу ионов алюминия на вновь активирующейся поверхности скопа с удалением непрореагировавшего реагента, в основном KCl, и различных индифферентных примесей минимальным количеством воды. Данной операцией проводили конверсию Al-скопа в H-форму.

Активация модифицированного скопа в гидротермальных условиях приводит к переосаждению алюмосиликатной составляющей скопа на поверхности твердой фазы с образованием соответствующих микроблоков с аморфной структурой.

Процесс переосаждения алюмосиликата связан с образованием малорастворимых соединений за счет катион-анионных взаимодействий ионов кремневой кислоты и алюминия, выделяющихся из состава твердой фазы и

Обесцвечивание отработанного щелока сульфитного производства целлюлозы образцами технических сорбентов на основе скопа различной степени модифицирования эвтектической смесью $AlCl_3 - KCl$

Состав сорбента	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4	Образец № 5
Содержание эвтектической смеси, %	25	50	75	100	150
Содержание ионов алюминия, ммоль/г сорбента	1,25	2,5	3,8	5,0	7,6
pH конт.	3,90	3,80	3,40	3,20	3,80
ХПК конт, мг O/л	800	760	620	520	360
Степень обесцвечивания, %	68	69	75	79	86

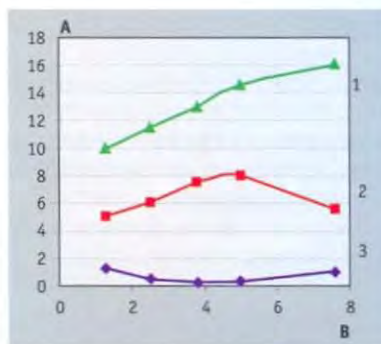


Рис. 1. Растворимость сорбента А, моль/дм³·10⁻⁴, в гидротермальных условиях: по ионам кальция (1), алюминия (2), кремневой кислоты (3) в зависимости от содержания ионов алюминия в составе сорбента Б, ммольAl³⁺/г сорбента.

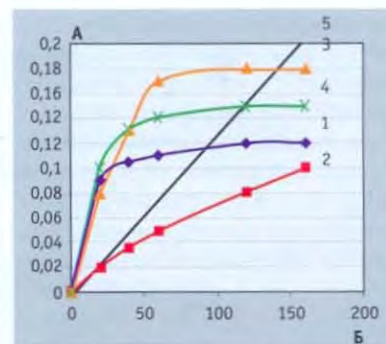


Рис. 2. Влияние времени контакта Б, мин., на величину сорбционной емкости по ионам меди А, ммоль/г, для образцов, с различным содержанием ионов алюминия, ммольAl³⁺/г сорбента: 1-1,25; 2-2,5; 3-3,8; 4-5,0; 5-7,6.

участвующих в последовательной сорбции на поверхности скопа по мере их накопления в растворе [8]. Этот процесс подтверждается наличием антибатной зависимости между концентрацией ионов алюминия и кремневой кислоты в растворе над твердой фазой после автоклавирования (рис. 1, кр. 2, 3). Это обуславливает постоянное значение кажущегося произведения концентраций этих ионов, равное (4,5 + 0,7) 10⁻³, которое достигается на фоне увеличивающейся концентрации ионов кальция (рис. 1, кр. 1) при относительно постоянном значении pH.

Незначительное подкисление контактного раствора после обработки модифицированного скопа в гидротермальных условиях связано с гидролизом выделяющихся ионов алюминия, а также с катионообменным процессом поглощения ионов кальция на активированной алюмосиликатом поверхности сорбента, т. е. образованием смешанной H-Ca-формы технического сорбента. При этом увеличение концентрации ионов кальция в растворе, обусловленное десорбцией этого иона из состава природного алюмосиликата, приводит и к более высокой величине

сорбции этого иона, т. е. повышению доли Са-формы сорбента. Такое вторичное взаимодействие ионов кальция с твердой поверхностью, связанное с перемещением обменных ионов из внутренних слоев технического сорбента во внешние слои переосажденного алюмосиликата, обеспечивает определенные кинетические характеристики полученного катионита.

Для изучения кинетики сорбции использовали 0,05 М раствор сульфата меди при рН = 4,4 и гидромодуле 50.

Для образцов сорбентов, содержащих 1,25; 3,8; 5,0 ммоль Al^{3+} /г твердой фазы, процесс поглощения ионов меди имеет одинаковый характер, что указывает на однотипный механизм взаимодействия с сорбентами, имеющими одинаковую пористую структуру (рис. 2, кр. 1, 3, 4). Для образцов сорбентов, содержащих 2,5 и 7,6 ммоль Al^{3+} /г твердой фазы, характерно высокое значение концентрации ионов кальция при активации в гидротермальных условиях (рис. 1, кр. 1). Это приводит в дальнейшем к глубокому проникновению данных легкообменных ионов в более толстый активированный слой сорбента, что обуславливает замедленную кинетику поглощения ионов меди указанными образцами из-за экранного эффекта (рис. 1, кр. 2, 5).

Таким образом в предложенном варианте модифицирования скопа при использовании расплава ($AlCl_3 - KCl$) скоп в большой степени сохраняет в своем составе ионы кальция, которые при последующей обработке могут участвовать в реакциях переосаждения. Процесс переосаждения компонентов системы, содержащей в растворенном виде ионы кальция, алюминия и кремневой кислоты, может вызвать образование поверхностного алюмината кальция [14] с положительным поверхностным зарядом, что снижает катионообменную функцию сорбента.

Изотермы поглощения ионов меди для всех активированных сорбентов в значительной степени идентичны при низких содержаниях ионов меди в рас-

творе (рис. 3), что указывает на однотипный механизм взаимодействия этих ионов с образцами технических сорбентов, связанных с обменными процессами.

Поглощение ионов меди при относительно высоких концентрациях, вероятно, обусловлено хемосорбцией в связи с достижением произведения растворимости алюмината меди на поверхности активированного в гидротермальных условиях модифицированного ионами алюминия скопа.

Выводы

1. Получены образцы технического сорбента на основе скопа-отхода, образующегося при изготовлении бумаги, методом модифицирования из расплава эвтектической смеси $AlCl_3 - KCl$ и последующей активацией в гидротермальных условиях.

2. Установлена возможность использования технического сорбента, модифицированного из расплава эвтектической смеси $AlCl_3 - KCl$, для обезвреживания лигнинсодержащих растворов сульфитного производства целлюлозы с эффективностью очистки до 86%.

3. Показано, что модифицированный технический сорбент после гидротермальной активации проявляет катионообменную функцию. Активация сорбента связана с явлением переосаждения алюмогидросиликата кальция на поверхности скопа.

Список литературы.

1. Очистка и рекуперация промышленных выбросов / Под ред. В.Ф. Максимова, И.В. Вольфа. — М.: Лесн. пром-сть, 1981. 440 с.
2. Евилевич А.З., Евилевич М.А. Утилизация осадков сточных вод / — Л.: Стойиздат, Ленингр. отделение, 1988, С. 139-142.
3. Воинов Ю.Л., Некрылов А.А., Григорьев Л.Н. Деп. ВНИПИЭИлес-пром. / — М. 1986. № 1447лб-85Деп.

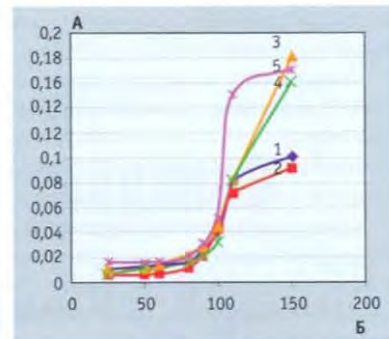


Рис. 3. Изотермы поглощения ионов меди (А – сорбционная емкость, ммоль/г, Б – \log концентрации ионов меди, ммоль/дм³) активированными в гидротермальных условиях техническими сорбентами с различным содержанием ионов алюминия Б, ммоль Al^{3+} /г сорбента: 1-1,25; 2-2,5; 3-3,8; 4-5,0; 5-7,6.

4. Воинов Ю.Л., Григорьев Л.Н., Аким Э.Л., Комиссаренков А.А. Пат. 2021409 РФ (1990) // Б.И. 1994. № 19.

5. Комиссаренков А.А., Аким Э.Л., Воинов Ю.Л. Пат. 2021408 РФ (1990) // Б.И. 1994. № 19.

6. Комиссаренков А.А. А.с. 1724661 (1990) // Б.И. 1992. № 13.

7. Комиссаренков А.А. А.с. 1803177 (1992) // Б.И. 1993. № 11.

8. Комиссаренков А.А., Федоров В.А., Парамонова Л.Л., Степанов И.А. // Межвуз. сб. научных тр. СПбТИЦБП «Химия и технология бумаги». — СПб. 1993. С. 3-11.

9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / — М.: Мир. 1976. — 540 с.

10. Саввина А.Л. Энергетик / 1977, № 3, 25-26.

11. Егорова Е.Н. Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема. / Изд. АН СССР. — Л. 29 1959.

12. Лайтинен Г.А. Химический анализ / Изд. «Химия», — М., 50 1966.

13. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю. Ю. Лурье. — М.: Химия, 1971. — 374 с.

14. Соколова О.И. Автореф. дисс. канд. техн. наук. — Л., 1955. 12 с.