



## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 661.183.2

### ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ МЕТОДОМ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ХВОЙНЫХ ОПИЛОК С ПРЕДОБРАБОТКОЙ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ НА СТАДИИ ПРЕДПИРОЛИЗА

*А.И. Бубнова, асп.*

*Н.И. Богданович, д-р техн. наук, проф.*

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
наб. Северной Двины 17, г. Архангельск, Россия, 163002;

e-mail: a.bubnova@narfu.ru, тел.: (8182) 21–61–76

Сегодня практически вся планета, особенно районы массового проживания людей, подвержены серьезным экологическим угрозам. В силу своих физикохимических свойств активные угли являются уникальными и идеальными сорбционными материалами, которые позволяют решать большой круг вопросов обеспечения химической и биологической безопасности человека, окружающей среды и инфраструктуры. Огромный ассортимент адсорбентов можно получить на основе крупнотоннажных отходов химической и механической переработки древесины. Целью нашей работы было проведение экспериментальных исследований по разработке технологии пиролиза хвойных опилок в режиме химической активации гидроксидом натрия для получения углеродных адсорбентов. Необходимо было организовать процесс пиролиза таким образом, чтобы он органично вписывался в структуру существующих предприятий, и получить при этом адсорбенты с минимальными затратами и широким спектром применения. Были реализованы две серии опытов: первая проведена с использованием 2 %-й ортофосфорной кислоты на стадии подготовки к термохимической активации, вторая – без использования ортофосфорной кислоты. Полученный уголь отмывали до нейтральных значений pH, высушивали, измельчали и анализировали. Для оценки адсорбционных свойств адсорбентов использовали общепринятые адсорбтивы: иод, метиленовый голубой, гексан. Указанные вещества широко применяются при тестировании активных углей. В результате исследования осуществлен подбор оптимальных режимных параметров для получения адсорбентов с достаточно высокими показателями адсорбции по иоду и осветляющей способностью по метиленовому голубому, значения которых существенно превышают показатели промышленно выпускаемых активных углей. Экспериментально установлено, что активные угли с максимальной поглощающей способностью возможно получить, соблюдая следующие режимные параметры: температура предпиролиза – 350 °С, температура термохимической активации – 650 °С, дозировка щелочи – 150 %. Широкое применение активного угля продиктовано доступностью сырья для его производства, невысокой стоимостью, универсальностью, возможностью многократной регенерации.

*Ключевые слова:* адсорбент, уголь активный, активация термохимическая, пиролиз, свойства адсорбционные.

В силу своих физикохимических свойств углеродные адсорбенты (активные угли, далее АУ) являются уникальными и идеальными сорбционными материалами, которые позволяют решать большой круг вопросов обеспечения химической и биологической безопасности человека, окружающей среды и инфраструктуры [7].

С развитием промышленного производства АУ в начале нашего столетия применение этого продукта неуклонно возрастает. Успешному развитию современной адсорбционной техники в значительной степени способствует постоянное повышение качества этого продукта, обусловленное усовершенствованием способов его производства [5].

В пористой структуре активного угля (объеме микропор и мезопор) осуществляется поглощение любых типов органических микропримесей за счет адсорбционных сил (сил поверхностного взаимодействия). Именно в объеме микропор происходит основное поглощение примесей из очищаемых сред с помощью ван-дер-ваальсовых сил неспецифического взаимодействия, т.е. углеродные адсорбенты – это классические наноматериалы. Формирование наноструктуры сорбирующих пор осуществляется в технологическом процессе получения активных углей за счет использования определенного исходного сырья и заданных режимов его термообработки (сушка, карбонизация, активация).

При производстве активного угля вначале исходный материал подвергают термической обработке без доступа воздуха, в результате которой из него удаляются летучие (влаги и частично смолы). Структура образовавшегося угля сырца – крупнопористая, и он не может непосредственно быть использован как промышленный адсорбент. Задача получения ажурной микропористой структуры решается в процессе активации. Кроме того, при химическом активировании существенно снижается время активации сырья, увеличивается выход и улучшаются адсорбционные свойства АУ. Активный уголь, полученный методом химической активации, отличается большей однородностью структуры партии в целом, чем структура партии угля парогазовой активации [4].

При получении свойства АУ можно также регулировать выбором соответствующего сырья, метода активирования, изменением продолжительности и условий активирования. В процессе химического активирования исходного материала получают уголь с высокой активностью и относительно широкими микропорами [1, 3].

В ходе экспериментальных исследований нами были реализованы две серии опытов с использованием опилок древесины ели в качестве сырьевого материала для синтеза АУ с техническими характеристиками: фракция 1...5 мм, кора отсутствует, дополнительный помол и рассеивание не требуется. Известно, что обработка исходного сырья щелочью при высоких температурах не приводит к образованию угольной структуры, опилки полностью растворяются, выход угля примерно 1 %. Поэтому в первой серии (ОХТ) опытов исход-

ное сырье подвергали предпиролизу. На этой стадии в целях увеличения выхода использовали 2 %-ю ортофосфорную кислоту. Из литературных данных известно [2], что обработка ортофосфорной кислотой способствует формированию ароматической структуры за счет снижения выхода жидких продуктов. При термохимической активации в качестве активирующего агента использовали гидроксид натрия с различной дозировкой к абсолютно сухому сырью (далее к а.с.с). Для сравнения была реализована вторая серия (серия ПХ) опытов без использования ортофосфорной кислоты.

Нами были изучены основные сорбционные свойства двух серий активных углей. Исследования проводили методом планированного эксперимента. Был выбран центральный композиционный ротатабельный униформ-план второго порядка для трех факторов, в качестве независимых переменных – температура предпиролиза ( $T_{\text{предпир}}$ ), температура пиролиза ( $T_{\text{пир}}$ ), т. е температура термохимической активации; дозировка NaOH. Значения и интервалы варьирования факторов представлены в таблице.

Уровни и интервалы варьирования факторов

Переменные факторы	Характеристики плана					
	Шаг варьирования $\lambda$	Уровни факторов				
		-1,682 (- $\alpha$ )	-1	0	1	1,682 (+ $\alpha$ )
Температура, °С:						
предпиролиза ( $X_1$ )	60	300	340	400	460	500
пиролиза ( $X_2$ )	60	550	590	650	710	750
Дозировка NaOH ( $X_3$ ), %	30	100	120	150	180	200

Доступность поверхности адсорбентов для поглощающих газов и паров играет важную роль при выборе твердого тела в качестве адсорбента при решении той или иной адсорбционной задачи. Чем больше площадь удельной поверхности, доступная для молекул поглощаемого вещества, тем выше степень очистки веществ или рекуперации различного рода паров веществ из газовой фазы. Площадь поверхности отнюдь не единственное физическое свойство, определяющее адсорбцию и степень очистки веществ. Такое же значение имеет и пористость, которую следует рассматривать как самостоятельный фактор, хотя она принимает участие в образовании всей поверхности. Это связано с тем, что при определенном способе получения адсорбента распределение в нем пор по размерам может оказаться таким, что часть его поверхности будет совершенно не доступна для больших молекул вещества, а скорость диффузии молекул внутрь пор адсорбента сильно замедлится [6].

Поскольку размер пор синтезируемых нами адсорбентов из древесных опилок вполне может быть соизмерим с размерами молекул метиленового голубого (МГ) и иода ( $I_2$ ), их можно использовать в качестве своеобразных молекулярных сит при оценке селективности адсорбции и особенностей пористой структуры [2]. По согласованию с потребителем, адсорбционную актив-

ность угля оценивают по одному из показателей, характеризующих осветляющую способность АУ.

Осветляющая способность по МГ характеризует способность активных углей сорбировать из водных растворов крупные молекулы органических веществ. Принято считать, что подобные молекулы сорбируются на поверхности пор (мезопор), т. е. по результатам анализа можно получить информацию об их содержании в исследуемых углях.

Адсорбционная активность по  $I_2$  характеризует развитие микропористой структуры угля. В зависимости от полученных результатов делается вывод о пригодности угля для извлечения  $I_2$  из водных растворов, а также о возможности использования его для очистки сточных и природных вод от многих классов органических и неорганических загрязнений.

Выходными параметрами были выбраны: выход АУ, его насыпная плотность, удельная поверхность по  $I_2$ , осветляющая способность по МГ, сорбция по  $I_2$  из жидкой фазы и по гексану (Г) из газовой фазы.

Полученные экспериментальные данные были использованы для расчета коэффициентов уравнений регрессии и разработки статистических моделей, связывающих выходные параметры с условиями их получения. В общем виде искомая по плану второго порядка математическая (статистическая) модель достаточно надежно аппроксимируется уравнением

$$y_1 = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{33} \cdot x_3^2.$$

Сравнение абсолютных значений коэффициентов уравнений регрессии свидетельствует о том, что режимные параметры в разной степени влияют как на выход, так и на свойства получаемых углей. Как следует из расчетных значений критерия Фишера, все уравнения адекватны экспериментальным данным, т. е. их можно считать математическими моделями процесса термохимической активации.

Уравнения регрессии со значимыми коэффициентами для серии ОХТ:

$$y_1 = 23,47 + 1,08 \cdot x_1 - 3,09 \cdot x_2 + 0,72 \cdot x_1 \cdot x_2 - 2,55 \cdot x_2 \cdot x_3;$$

$$F_{\text{расч}} = 0,89 / F_{\text{табл}} = 4,74;$$

$$y_2 = 505,15 + 29,05 \cdot x_2 + 106,69 \cdot x_3 + 41,44 \cdot x_2 \cdot x_3 - 38,23 \cdot x_2^2 + 67,31 \cdot x_3^2;$$

$$F_{\text{расч}} = 0,48 / F_{\text{табл}} = 4,82;$$

$$y_3 = 182,96 + 28,93 \cdot x_2 + 19,87 \cdot x_1 \cdot x_2 + 23,09 \cdot x_1 \cdot x_3 - 9,08 \cdot x_1^2 - 15,91 \cdot x_2^2;$$

$$F_{\text{расч}} = 1,98 / F_{\text{табл}} = 4,82;$$

$$y_4 = 0,11 - 0,04 \cdot x_2 - 0,03 \cdot x_3 + 0,01 \cdot x_2^2; F_{\text{расч}} = 0,47 / F_{\text{табл}} = 4,74;$$

$$y_5 = 725,00 + 208,10 \cdot x_2 + 114,30 \cdot x_3 + 167,40 \cdot x_1 \cdot x_2 - 50,50 \cdot x_1 \cdot x_3 - 27,10 \cdot x_1^2;$$

$$F_{\text{расч}} = 0,45 / F_{\text{табл}} = 4,82;$$

$$y_6 = 1651,43 + 90,86 \cdot x_1 + 222,53 \cdot x_2 + 141,88 \cdot x_1 \cdot x_2 - 233,13 \cdot x_1 \cdot x_3 - 213,83 \cdot x_1^2 + 95,36 \cdot x_2^2 + 71,74 \cdot x_3^2; F_{\text{расч}} = 1,03 / F_{\text{табл}} = 4,95.$$

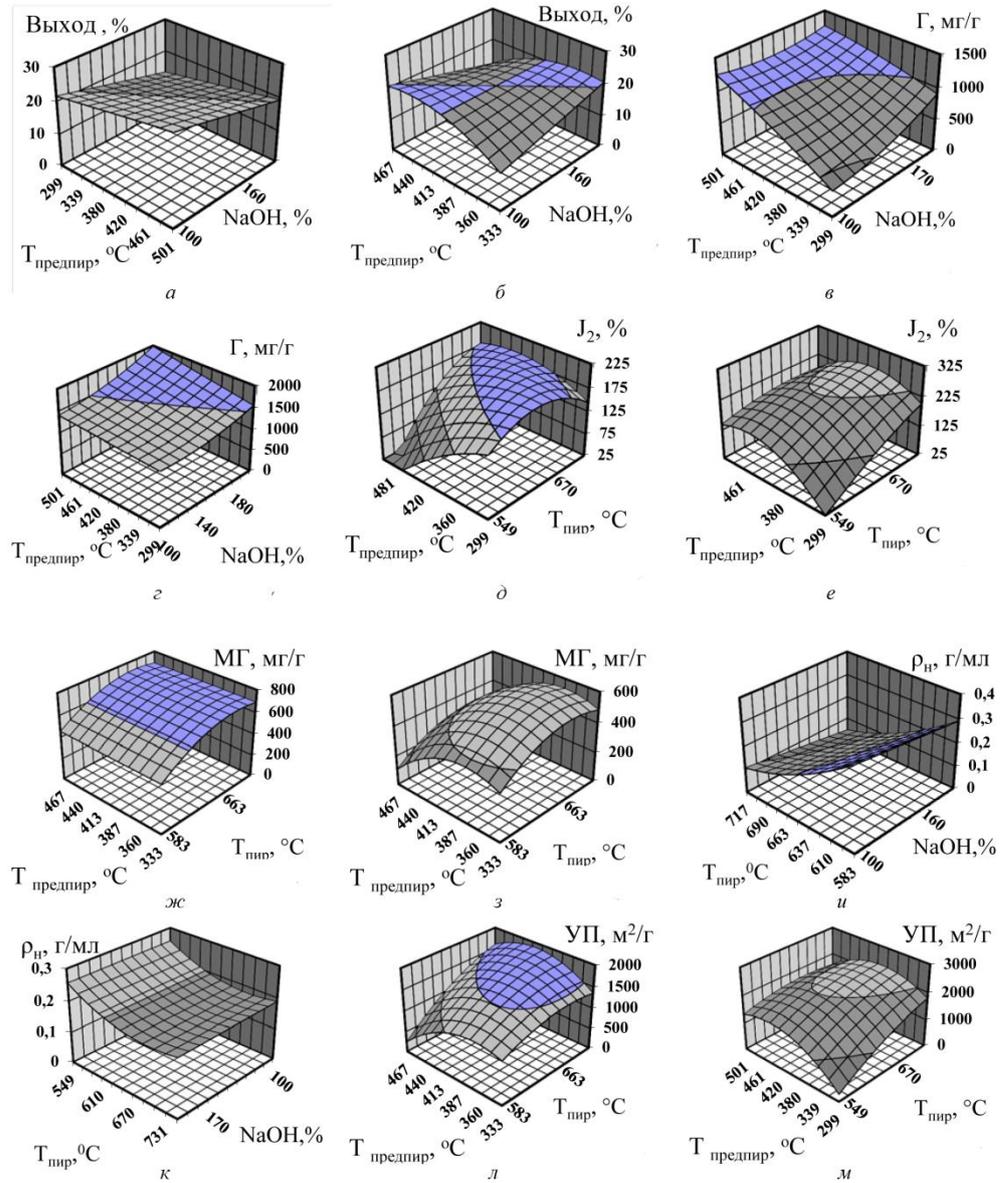


Рис. 1. Поверхности отклика, демонстрирующие влияние режимных параметров на выходные характеристики АУ: *a, б* – выход,%; *в, г* – сорбция по Г, мг/г; *д, е* – адсорбционная активность по  $J_2$ , %; *ж, з* – осветляющая способность по МГ; *и, к* – насыпная плотность  $\rho_n$ , г/мл; *л, м* – удельная поверхность (УП), м<sup>2</sup>/г (*a, в, д, ж, и, л* – серия ОХТ; *б, г, е, з, к, м* – серия ПХ; *a-г* – температура пиролиза 650 °С; *д-з, л, м* – дозировка NaOH 150 %; *и, к* – температура предпиролиза 400 °С)

Уравнения регрессии со значимыми коэффициентами для серии ПХ:

$$y_1 = 23,40 - 4,00 \cdot x_2 - 1,60 \cdot x_1 \cdot x_3 - 1,40 \cdot x_1^2 + 0,60 \cdot x_2^2; F_{\text{расч}} = 2,16 / F_{\text{табл}} = 4,74;$$

$$y_2 = 537,14 + 48,90 \cdot x_2 - 63,67 \cdot x_1 \cdot x_3 - 49,07 \cdot x_1^2 + 36,51 \cdot x_2^2;$$

$$F_{\text{расч}} = 2,83 / F_{\text{табл}} = 4,74;$$

$$y_3 = 184,06 + 14,46 \cdot x_1 + 6,37 \cdot x_2 + 20,50 \cdot x_3 - 12,80 \cdot x_1 \cdot x_2 + 25,27 \cdot x_2 \cdot x_3 -$$

$$- 24,08 \cdot x_1^2 - 6,17 \cdot x_2^2 + 16,17 \cdot x_3^2; F_{\text{расч}} = 1,28 / F_{\text{табл}} = 5,05;$$

$$y_4 = 0,20 - 0,01 \cdot x_1 - 0,04 \cdot x_2 - 0,02 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,01 b_{22} \cdot x_2^2; F_{\text{расч}} = 1,72 / F_{\text{табл}} = 4,74;$$

$$y_5 = 1457,66 + 49,57 \cdot x_1 + 35,10 \cdot x_2 + 77,68 \cdot x_3 + 31,42 \cdot x_1 \cdot x_2 + 28,15 \cdot x_1 \cdot x_3 +$$

$$+ 48,11 \cdot x_2 \cdot x_3 + 38,74 \cdot x_2^2 + 35,46 \cdot x_3^2; F_{\text{расч}} = 1,13 / F_{\text{табл}} = 5,05;$$

$$y_6 = 1763,08 + 122,84 \cdot x_1 + 50,74 \cdot x_2 + 171,53 \cdot x_3 - 108,75 \cdot x_1 \cdot x_2 - 213,75 \cdot x_2 \cdot x_3 -$$

$$- 222,16 \cdot x_1^2 + 68,33 \cdot x_2^2 + 122,64 \cdot x_3^2; F_{\text{расч}} = 2,06 / F_{\text{табл}} = 5,05.$$

Здесь  $y_1$  – выход к а.с.с, %;  $y_2$  – осветляющая способность по МГ, мг/г;  $y_3$  – сорбционная активность по  $I_2$ , %;  $y_4$  – насыпная плотность, г/мл;  $y_5$  – сорбционная активность по Г, мг/г;  $y_6$  – удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г.

По полученным уравнениям регрессии, которые являются математическими моделями процесса, были построены поверхности отклика (см. рисунок), наглядно демонстрирующие влияние режимных параметров на выходные характеристики.

#### Выводы

1. Предобработка исходного сырья на стадии предпиролиза 2 %-й ортофосфорной кислотой незначительно повышает выход активного угля, однако сорбционная активность по общепринятым адсорбатам при этом снижается.

2. Влияние основных технологических параметров (температура предпиролиза и термохимической активации, дозировка щелочи) на выход и сорбционные свойства активных углей одинаково для всех образцов из обеих серий.

3. Поглощающая способность и, следовательно, удельная поверхность достигает максимального значения в интервале температур пиролиза 650...690 °С. При этом насыпная плотность и выход активного угля минимальны.

4. Режимными параметрами: предобработка исходного сырья 2 %-й фосфорной кислотой не требуется, температура предпиролиза – 350 °С, температура пиролиза – 690 °С, дозировка щелочи – 150 %.

5. Сорбционные свойства, полученных активных углей в 2,5–3,0 раза выше показателей порошкообразных углей подобного класса, промышленно выпускаемых в России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Богданович Н.И., Черноусов Ю.И.* Сорбенты для очистки сточных вод ЦБП на основе древесных отходов переработки древесины // Целлюлоза, бумага, картон: обзор. информ. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1989. Вып. 5. 41 с.
2. ГОСТ 4453–93. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. М.: Изд-во стандартов, 1993. 21 с.
3. *Калиничева О.А., Богданович Н.И., Добеле Г.В.* Предпиролиз древесного сырья в синтезе активных углей с гидроксидом натрия // Лесн. журн. 2008. № 2. С. 117 – 122. (Изв. высш. учеб. заведений).
4. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 135 с.
5. *Кинле Х., Бадер Э.* Активные угли и их промышленное применение/ пер. с нем. Л.: Химия, 1984. 215 с.
6. *Комаров В.С., Ратько А.И.* Адсорбенты: получение, структура, свойства. Минск: Беларус. наука, 2009. 238 с.
7. *Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н.* Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.

Поступила 18.12.2014

UDC 661.183.2

**Production of Microporous Carbon Adsorbents by Thermochemical Activation of Coniferous Sawdust with Orthophosphoric Acid Pre-Processing at the Prepyrolysis Stage**

*A.I. Bubnova, Postgraduate Student*

*N.I. Bogdanovich, Doctor of Engineering, Professor*

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russia; e-mail: a.bubnova@narfu.ru

Today, virtually the entire planet and, especially, areas of mass human habitation is the subject to the serious environmental threats. Because of physical and chemical properties active carbons are unique and ideal sorption materials for chemical and biological human security, environment and infrastructure. The huge range of adsorbents can be obtained on the basis of large capacity waste of chemical and mechanical processing of wood. The purpose of the work was to carry out the experimental studies on the development of pyrolysis technology of coniferous sawdust in a mode of chemical activation by sodium hydroxide for carbon adsorbents production. The object was to establish a process of pyrolysis, to fit it into the structure of existing enterprises and get adsorbents with minimal expenses and with a wide range of application. Two series of experiments were realized. The first series was carried out with the use of 2 % orthophosphoric acid at a stage of preparation for thermochemical activation (OXM series). The second series of the experiments was implemented without the use of orthophosphoric acid (HRP series). The received coal was washed, dried up, pulverized and analyzed. To evaluate the adsorptive properties of the adsorbents the standard adsorbates were used: iodine, methylene blue and hexane. These substances are widely used in the active carbon testing. As a result of the research the selection of the optimal regime parameters for adsorbents with rather high rate of iodine adsorption and methylene blue clarifying ability, which values significantly exceed the indicators of industrially available acti-

vated carbon, was carried out. Experimentally it has been found that the activated carbon with a maximum absorbing capacity can be obtained at the following operating parameters: prepyrolysis temperature – 350 °C, thermochemical activation temperature – 650 °C, an alkali dosage – 150 %. The widespread use of activated carbon is dictated by availability of raw materials for its production, low cost, flexibility, and the ability to repeated regeneration.

*Keywords:* adsorbent, active carbon, thermochemical activation, pyrolysis, adsorptive properties.

#### REFERENCES

1. Bogdanovich N.I., Chernousov Yu.I. Sorbenty dlya ochistki stochnykh vod TsBP na osnove drevesnykh otkhodov pererabotki drevesiny [Sorbents for Wastewater Treatment of Pulp-and-Paper Industry on the Basis of Wood Waste of Wood Processing]. *Pulp. Paper. Board*, 1989, no. 5, 41 p.
2. GOST 4453-93. Ugol' aktivnyy osvetlyayushchiy drevesnyy poroshkoobraznyy [Coal Clarifying Active Powdered]. Moscow, 1993. 21 p.
3. Kalinicheva O.A., Bogdanovich N.I., Dobelev G.V. Predpiroliz drevesnogo syr'ya v sinteze aktivnykh ugley s gidroksidom natriya [Prepyrolysis of Wood Raw Materials in the Synthesis of Active Carbons with Sodium Hydroxide]. *Lesnoy zhurnal*, 2008, no. 2, pp. 117 – 122.
4. Kel'tsev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki* [Fundamentals of Adsorptive Technology]. Moscow, 1976. 135 p.
5. Kinle Kh., Bader E. *Aktivnye ugli i ikh promyshlennoe primeneniye* [Active Carbons and Their Industrial Application]. Leningrad, 1984. 215 p.
6. Komarov V.S., Rat'ko A.I. *Adsorbenty: poluchenie, struktura, svoystva* [Adsorbents: Preparation, Structure, Properties]. Minsk, 2009. 238 p.
7. Mukhin V.M., Tarasov A.V., Klushin V.N. *Aktivnye ugli Rossii* [Active Carbons of Russia]. Moscow, 2000. 352 p.

Received on December 18, 2014