

УДК 661.183.2

Ю.А. Саврасова, Н.И. Богданович, Н.А. Макаревич, М.Г. Белецкая

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

Саврасова Юлия Александровна родилась в 1987 г., окончила Архангельский государственный технический университет, аспирант кафедры лесохимических производств Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет 6 печатных работ в области изучения пиролиза древесины и отходов ее химической и механической переработки с получением адсорбентов.

E-mail: yulia925@mail.ru



Богданович Николай Иванович родился в 1943 г., окончил в 1969 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой лесохимических производств Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, заслуженный работник высшей школы РФ. Имеет более 340 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 адсорбционных методов очистки сточных вод и переработки осадков.

E-mail: lesochim@narfu.ru



Макаревич Николай Анатольевич родился в 1942 г., окончил в 1964 г. Пермский государственный педагогический университет, доктор химических наук, профессор кафедры лесохимических производств Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет более 300 научных трудов в области теории ассоциированных растворов и теории ассоциативной адсорбции неионных и ионных поверхностно-активных веществ из растворов в различных модельных приближениях.

E-mail: nikma@tut.by

Белецкая Марина Геннадьевна родилась в 1989 г., окончила в 2010 г. Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, аспирант кафедры лесохимических производств САФУ. Имеет 4 печатные работы в области изучения пиролиза древесины и отходов ее химической переработки с получением адсорбентов.

E-mail: chemistik89@mail.ru



УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Показана возможность и условия синтеза микропористых углеродных адсорбентов из биомассы древесины методом термохимической активации.

Ключевые слова: адсорбент, карбонизация, термохимическая активация, пиролиз, пористая структура, адсорбционные свойства.

Углеродные адсорбенты широко применяются в различных отраслях промышленности и народного хозяйства. На их основе решаются многие проблемы рекуперации ценных компонентов, а также защиты окружающей

© Саврасова Ю.А., Богданович Н.И., Макаревич Н.А., Белецкая М.Г., 2012
среды и человека от выбросов вредных веществ. Основные направления использования активного угля (АУ) связано с очисткой питьевой и сточных вод, рафинированием сахара, очисткой газов и рекуперацией паров, также АУ применяют при производстве и очистке спиртоводных растворов и вин, каучука, пластмасс, медикаментов, смазочных масел и др. [3].

При получении углеродных адсорбентов методы термохимической активации материалов постепенно вытесняют широко распространенные в недавнем прошлом методы парогазовой активации. Для производства АУ различного качества используют главным образом некарбонизованные исходные материалы, к которым относятся древесные опилки и торф. Превращение такого сырья в АУ происходит под воздействием дегидратирующих агентов при высоких температурах. При этом кислород и водород избирательно и полностью удаляются из углеродсодержащего материала с одновременной его карбонизацией и активацией.

К дегидратирующим агентам может быть отнесен целый ряд веществ, однако наибольшее применение получила ортофосфорная кислота (H_3PO_4). Гидроксид натрия

(NaOH) также относится к дегидратирующим агентам, но его использование ограничено из-за высоких расходов на активацию и сложности регенерации из отработанных промывных растворов.

На основании экспериментальных данных можно предположить, что расход NaOH на активацию древесных материалов можно существенно снизить за счет их предварительной карбонизации, что является действенным регулятором не только расхода реагента, но и адсорбционных свойств получаемых АУ. Поэтому было предложено изготавливать АУ в два этапа: карбонизация сырья, в результате которой образуется уголь-сырец, и его дальнейшая активация. В итоге уголь-сырец превращается в уголь, отличающийся развитой пористой структурой и поэтому обладающий огромной внутренней поверхностью [1].

В ходе исследований были реализованы две серии опытов с использованием хвойных опилок в качестве исходного материала для синтеза АУ. Все исследования проводили методом планированного эксперимента. В первой серии опытов была использована 2 %-ая ортофосфорная кислота с целью увеличить выход. Для сравнения была реализована вторая серия опытов без ортофосфорной кислоты при приведенных в табл. 1 условиях.

Таблица 1

Значения и интервалы варьирования факторов

Переменные факторы	Характеристики плана					
	Шаг варьирования λ	Уровни факторов				
		-1,682 ($-\alpha$)	-1	0	1	1,682 ($+\alpha$)
Температура предпиролиза (X_1), °С	40	400	440	500	560	600
Температура пиролиза (X_2), °С	60	600	640	700	760	800
Дозировка NaOH (X_3), у.ед.	20	76,4	90,0	110,0	130,0	143,6

По результатам первой серии были сделаны следующие выводы:

температура предпиролиза должна находиться на уровне 480 °С, температура пиролиза – 700 °С. В этих условиях наблюдаются самые высокие адсорбционные свойства по метиленовому голубому (МГ) и йоду (J_2), т.е. эти значения следует принять за оптимальные;

расход щелочи не оказывает существенного влияния на сорбционные свойства, значит его следует зафиксировать на уровне 100 % по отношению к сырью.

При низких температурах пиролиза (550 °С) с повышением температуры предпиролиза сорбционные свойства АУ снижаются.

На основании выходных параметров второй серии опытов были получены уравнения регрессии со значимыми коэффициентами, являющимися математическими моделями процесса, адекватность которых оценивали по критерию Фишера ($F_{расч}$):

Выход к а.с.с., %:

$$Y_1 = 18,17 + 1,22x_1x_3;$$

$$F_{расч} = 0,702.$$

Насыпная плотность, г/см³:

$$Y_2 = 0,120 - 0,021x_2 - 0,018x_3 + 0,007x_2x_3 + 0,01x_{12} + 0,005x_{22};$$

$$F_{расч} = 1,374.$$

Сорбция йода, %:

$$Y_3 = 252,42 + 11,53x_2 + 13,36x_3 + 14,15x_1x_3;$$

$$F_{расч} = 0,669.$$

Сорбция МГ, мг/г:

$$Y_4 = 965,20 + 84,95x_2 + 50,69x_3 + 45,37x_1x_2 + 34,82x_1x_3;$$

$$F_{расч} = 0,194.$$

Сорбция гексана, мг/г:

$$Y_5 = 713,20 + 77,59x_2 + 54,68x_3 + 33,76x_1x_2;$$

$$F_{расч} = 0,661.$$

Удельная поверхность, м²/г:

$$Y_6 = 1844,56 + 239,27x_2 + 119,69x_3 + 92,50x_1x_3 + 72,96x_{12};$$

$$F_{\text{расч}} = 0,445.$$

Полученные модели оказались адекватными экспериментальным данным, поэтому их использовали для анализа поверхностей отклика и прогнозирования значений выходного параметра в области варьирования переменных (см. рисунок).

Кроме перечисленных выше экспериментов, были проведены исследования зависимости удельной поверхности адсорбентов, синтезированных из лигноцеллюлозных материалов, от дозировки Н₃Р₀₄. Ортофосфорную кислоту добавляли на стадии предварительной обработки сырья – предпирилиза. По литературным данным ортофосфорная кислота способствует увеличению выхода активного угля за счет снижения выхода жидких продуктов [2].

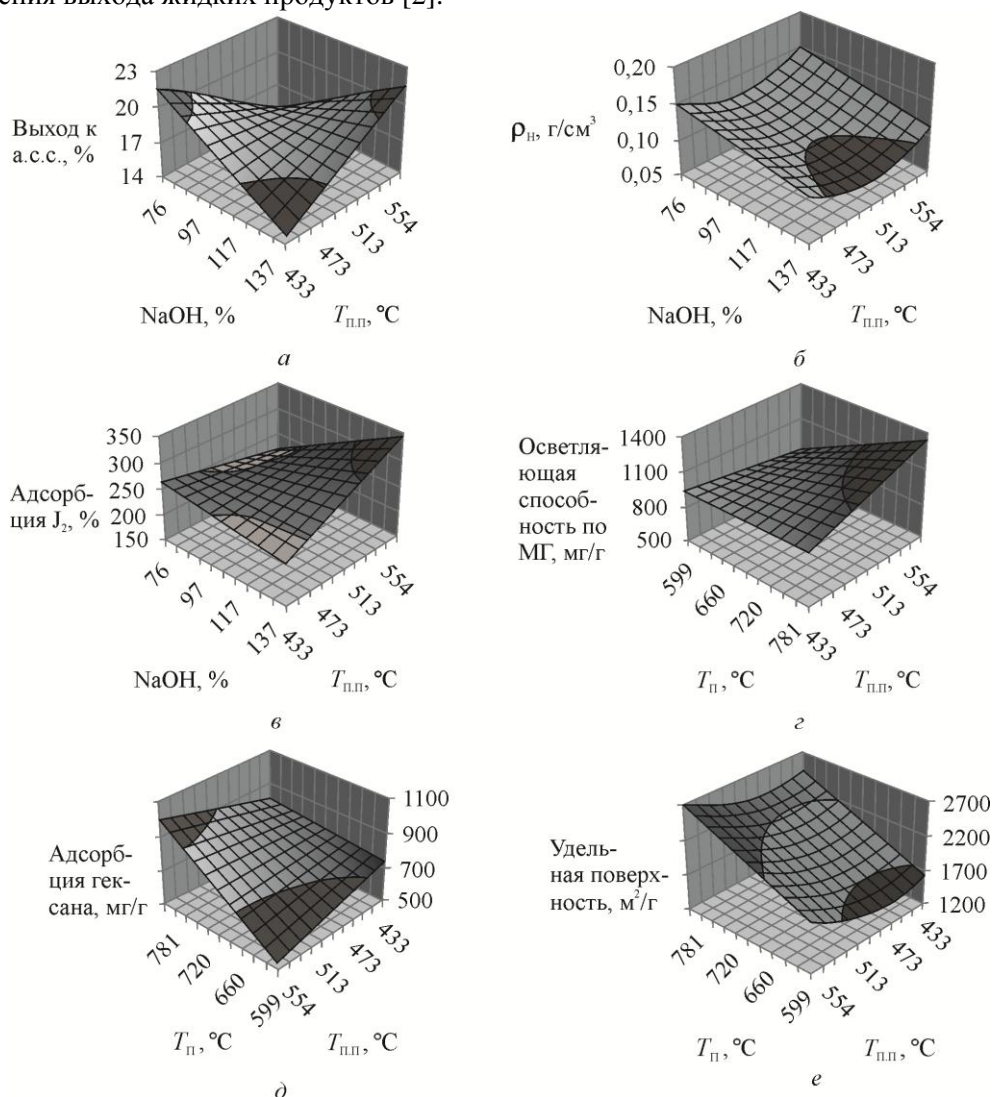


Рис. 1. Поверхности отклика, отражающие влияние входных параметров на выход (а), насыпную плотность (б), сорбцию J₂ (в), МГ (г), гексана (д), удельную поверхность (е)

Методом термохимической активации сульфатной беленой целлюлозы и опилок березы с предварительной обработкой раствором 2...6 %-й Н₃Р₀₄ при температуре 400...450 °С в течение 3...5 ч и последующей химической обработке NaOH в течение 1,5 ч и пиролизе при 600...650 °С получены образцы адсорбентов со смешанной микро- и мезопористой структурой. Синтезирован класс адсорбентов из компонентов древесины, свойства которых выгодно отличаются от свойств активных промышленных углей России.

Характеристика адсорбентов с различными молекулярными тестами

Концентрация H ₃ PO ₄ , %	$\frac{V_{\Sigma}}{V_{\mu}^{\frac{1}{2}}}$ мм ² /г	Удельная поверхность адсорбента, м ² /г, определенная по различным тестам			
		N ₂ ($\omega = 0,162 \text{ нм}^2$)	J ₂ ($\omega = 0,303 \text{ нм}^2$)	МГ ($\omega = 0,570 \text{ нм}^2$)	Гексан ($\omega = 0,490 \text{ нм}^2$)
*0	$\frac{1159,1}{645,5}$	2399	1382	769,7	2159,4
*2	$\frac{1174,6}{726,0}$	2444	1469	898,3	1889,8
*4	$\frac{961,6}{570,3}$	2024	1294	582,6	1641,7
**6	$\frac{1141,5}{932,9}$	2556	1348	937,6	...

* Предпиролиз: 400 °С, 3 ч; пиролиз: 600 °С, 1,5 ч.

** Предпиролиз: 450 °С, 5 ч; пиролиз: 650 °С, 1,5 ч.

При температуре жидкого азота на приборе Sorptometer KELVIN 1042 сняты изотермы адсорбции – десорбции N₂ и определены удельные поверхности по БЭТ и Лэнгмюру, суммарный объем V_Σ и объем микропор V_μ (~0,7 от V_Σ). Удельные поверхности адсорбентов по БЭТ составили около 2500 м²/г (с размерами пор преимущественно 1...15 и 80...100 нм) (табл. 2).

Для серии из 15 образцов на целлюлозной основе установлены корреляционные зависимости:

$$V_{\Sigma} = 0,708 S + 402; V_{\mu} = 0,235 S + 125.$$

О том, что синтезированные адсорбенты принадлежат к материалам с наноразмерными свойствами, свидетельствуют результаты оценки фрактальной размерности двумя методами: методом молекулярных тестов и термодинамическим методом. Определена фрактальная размерность d_f по $S_{уд}$ и ω для четырех указанных адсорбатов в интервале масштабов 0,2...0,8 нм: $d_f = 2,16$. Проведено сравнение поверхностной фрактальной размерности полученных углей ($d_f = 2,9$), рассчитанной термодинамическим способом по изотерме адсорбции азота в интервале масштабов от 1 до 20 нм.

Выводы

1. Результаты исследований свидетельствуют о перспективности использования дешевого природного органического сырья (в частности, древесных хвойных опилок) для производства углеродных адсорбентов, предназначенных для различных процессов очистки и разделения.

2. Предложен усовершенствованный метод получения порошковых АУ с развитой микро- и мезопористой структурой. Показано, что активные угли из древесного сырья по своим адсорбционным свойствам в несколько раз превосходят промышленные марки углей, производимых по традиционной технологии.

3. Для получения АУ с удельной поверхностью свыше 2000 м²/г осуществлен подбор оптимальных режимов процесса пиролиза опилок, осуществляемого в две стадии: карбонизация и активация.

4. Изучено влияние условий синтеза углеродных адсорбентов из хвойных опилок на формирование их пористой структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богданович Н.И., Черноусов Ю.И. Сорбенты для очистки сточных вод ЦБП на основе отходов переработки древесины // Целлюлоза, бумага, картон: обзор. информ. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1989. Вып. 5. 44 с

2. Калиничева О.А., Орлова Н.В., Богданович Н.И. Предобработка древесных отходов фосфорной кислотой в процессах синтеза углеродных адсорбентов // Наука – северному региону: сб. науч. тр. 2005. Вып. 62. С. 94–97.

3. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1984. 592 с.

Поступила 20.10.11

Y.A. Savrasova, N.I. Bogdanovich, N.A. Makarevich, M.G. Beletskaya

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

Carbon Adsorbents Based on Lignocellulosic Materials

The possibility of and conditions for the synthesis of microporous carbon adsorbents from bio-mass wood by thermochemical activation is shown.

Keywords: adsorbent, carbonation, thermochemical activation, pyrolysis, porous structure, adsorption properties.

