



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 661.183.2

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2017.4.162

**ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ
ПИРОЛИЗОМ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА**

К.А. Романенко¹, асп.

Н.И. Богданович¹, д-р техн. наук, проф.

А.В. Канарский², д-р техн. наук, проф.

¹Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002; e-mail: k.romanenko@narfu.ru, n.bogdanovich@narfu.ru

²Казанский национальный исследовательский институт, ул. Карла Маркса, д. 68, г. Казань, Россия, 420015; e-mail: alb46@mail.ru

Активное развитие промышленности привело к крупнотоннажному накоплению твердых отходов, которое стало серьезным фактором загрязнения окружающей среды. В связи с этим перед человечеством встает очень важная проблема утилизации таких отходов и связанная с ней задача рационального расходования сырья. Управление процессами образования, накопления и переработки отходов – важнейшее звено в обеспечении экологической безопасности, влияющей на экономическое и социальное развитие всех регионов. Накопление отходов оказывает существенное влияние на состояние природных комплексов, здоровье населения. В ряде случаев оно является одним из основных признаков возможного отнесения территорий к зонам с чрезвычайной экологической ситуацией. Невысоким коэффициентом использования сырья отличаются отрасли химической переработки древесины (лесохимическая и целлюлозно-бумажная), поэтому их относят к наиболее агрессивным нарушителям экологического равновесия. Одним из наиболее распространенных промышленных древесных отходов является гидролизный лигнин. Несмотря на пригодность для переработки в полезные продукты, он практически полностью вывозится в отвалы. Имея высокую кислотность, гидролизный лигнин стоек к контаминации, что затрудняет его естественное разложение. При этом он закисляет почву, поверхностные и подземные воды, загрязняет воздушный бассейн. На свалках гидролизных предприятий находится свыше 2 млн т лигнина. Несмотря на множество предложенных решений по переработке гидролизного лигнина все они не нашли широкого промышленного применения. Наиболее распространенным на данный момент методом утилизации является его сжигание в топках котельных, что нельзя считать рациональным. С учетом акту-

Для цитирования: Романенко К.А., Богданович Н.И., Канарский А.В. Получение активных углей пиролизом гидролизного лигнина // Лесн. журн. 2017. № 4. С. 162–171. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2017.4.162

альности утилизации вторичных ресурсов химической переработки древесины сформулирована цель данной работы – получение углеродных адсорбентов из гидролизного лигнина. В качестве метода активации был выбран термохимический с использованием гидроксида калия. В ходе эксперимента было изучено влияние технологических параметров на выход и свойства полученного активного угля.

Ключевые слова: накопление отходов, переработка древесины, утилизация отходов, гидролизный лигнин, активный уголь, пиролиз.

Введение

Россия, как ни одна другая страна, обладает богатейшей сырьевой базой для производства адсорбционных материалов, что делает возможным получение широкого ассортимента активных углей различного назначения с оптимальной потребительской стоимостью, т. е. с сочетанием цены и качества. Следует отметить, что в условиях постоянного увеличения загрязнения окружающей среды, быстро растет и потребление различных фильтрующих веществ. Наиболее распространены и эффективны фильтры на основе активных углей.

В производстве различных марок активного угля один из определяющих факторов – исходное сырье и условия его активации. Сырьем для получения активного угля служат древесина и отходы ее переработки, торф, торфяной кокс, некоторые каменные и бурые угли, а также отходы гидролизной промышленности, в частности гидролизный лигнин, который является вторичным ресурсом химической переработки древесины и однолетних растений [1, 2, 4, 6, 11, 12].

В настоящее время наблюдается тенденция использования методов термохимической активации сырья, поскольку они позволяют получать адсорбенты с заданными адсорбционными свойствами и параметрами пористой структуры [9, 10].

Определяющие факторы при синтезе активных углей (АУ) с использованием методов термохимической активации – выбор и дозировка активирующего агента, а также температура процесса. В качестве активирующего агента предлагают использовать ортофосфорную кислоту, гидроксиды щелочных металлов, карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов, оксид кальция, хлориды [8, 13].

Цель данной работы – изучение свойств активных углей, полученных пиролизом гидролизного лигнина с гидроксидом калия (КОН).

Задачи, которые должны быть решены для достижения цели:

определение влияния температур предпиролиза и пиролиза на формирование адсорбционных свойств и пористой структуры адсорбентов;

определение влияния расхода активирующего агента (КОН) на формирование адсорбционных свойств и пористой структуры адсорбентов.

Материалы и методы исследования

Для анализа влияния параметров синтеза активных углей из гидролизованного лигнина использован метод математического моделирования – центральный композиционный ротатабельный униформ (план второго порядка для трех факторов) [5]. Наиболее значимые переменные факторы синтеза активных углей: температуры предпиролиза ($T_{ПП}$) и термохимической активации ($T_{ТХА}$), расход (D) активирующего агента – КОН. Значения и интервалы варьирования факторов представлены в табл. 1.

Таблица 1
Уровни и интервалы варьирования факторов термохимической обработки гидролизованного лигнина в присутствии КОН

Переменные факторы	Характеристики плана					
	Шаг варьирования λ	Уровень факторов				
		-1,682 ($-\alpha$)	-1	0	1	1,682 ($+\alpha$)
Температура предпиролиза, °С	30	350	370	400	430	450
Температура термохимической активации, °С	45	600	630	675	720	750
Расход КОН на 1 г угля, г/г	0,24	1,00	1,16	1,40	1,64	1,80

На первом этапе проводили предпиролиз гидролизованного лигнина, в результате которого формировалась первичная пористая структура угля-сырца, на следующем – пиролиз (активацию) угля-сырца.

Адсорбционные свойства активных углей оценивали по адсорбции иода (I_2) и метиленового голубого (МГ) из стандартных водных растворов [3].

Важными характеристиками адсорбентов, керамики, нанотрубок, а также других наноструктурированных пористых и высокодисперсных материалов являются удельная поверхность, размер и объем пор.

Удельная поверхность служит одной из мер силы взаимодействия твердого тела с окружающей средой (газ, жидкость или другое твердое тело). Поэтому этот показатель один из самых распространенных для характеристики развитой пористой структуры наноматериалов. Определение удельной поверхности основано на измерении количества газа-адсорбата, который адсорбируется на поверхности исследуемого адсорбента при различных относительных парциальных давлениях P/P_0 в условиях кипения жидкого азота (температура кипения $t = 77$ К).

Для практической реализации данной методики наиболее широко применяются адсорбционные волюметрические анализаторы, основанные на методе низкотемпературной адсорбции азота.

В настоящей работе исследование пористой структуры полученных адсорбентов проводили на анализаторе удельной поверхности ASAP 2020 MP. В качестве газа-адсорбата использовали азот.

По полученным данным были построены изотермы адсорбции, которые использовали для определения удельной поверхности и пористой структуры синтезированных углеродных адсорбентов. Удельную поверхность ($S_{уд}$, м²/г) рассчитывали по уравнению полимолекулярной адсорбции [7]:

$$S_{уд} = \frac{1}{a(P_0/P)-1} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} (P/P_0),$$

где a – адсорбция, моль/г;

a_m – удельная емкость монослоя, нсм³/г;

C – константа ВЕТ, характеризующая взаимодействие адсорбент–адсорбат.

Результаты исследования и их обсуждение

По экспериментальным данным были построены поверхности отклика, показывающие влияние параметров двухстадийной термохимической обработки гидролизного лигнина на адсорбционные свойства АУ (рис. 1).

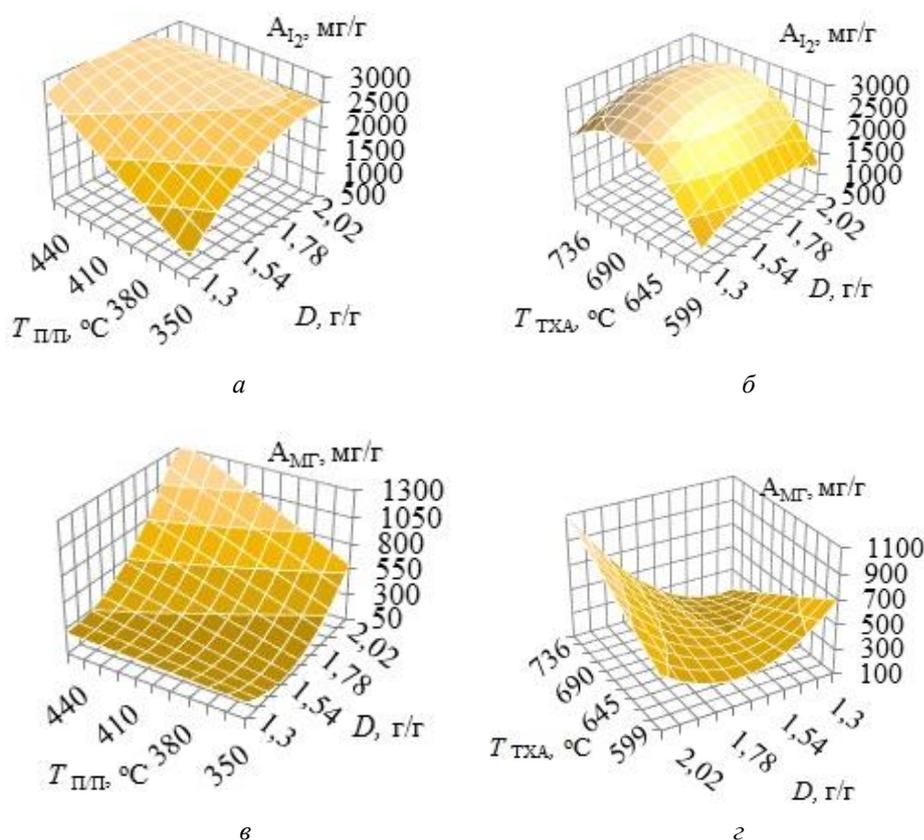


Рис. 1. Влияние температуры термохимической обработки гидролизного лигнина и расхода КОН на адсорбционные свойства АУ по иоду (а, б) и МГ (в, г)

Адсорбция по иоду A_{I_2} (рис.1, *a, б*) характеризует преимущественно развитие микропористой структуры АУ. Как видно из представленных графических зависимостей, повышение температуры термохимической обработки лигнина оказывает положительное влияние на адсорбционную активность АУ по I_2 . При увеличении дозировки КОН усиливается влияние температуры термохимической обработки на адсорбционную активность АУ по I_2 .

Следовательно, при повышении температуры термохимической активации в рассматриваемых интервалах варьирования и в присутствии КОН адсорбционные свойства синтезируемых адсорбентов улучшаются.

Адсорбция метиленового голубого A_{MG} (рис. 1, *в, г*) дает представление об удельной поверхности АУ, образованной порами с полушириной более 1,5 нм.

Температуры предпиролиза и пиролиза взаимосвязаны между собой, и наилучшие адсорбционные свойства в отношении МГ формируются при максимальных значениях температурных факторов в данных интервалах варьирования. Увеличение дозировки КОН оказывает положительное влияние на этот выходной параметр.

Следует отметить, что наибольшие значения адсорбции по МГ достигаются в тех же условиях температурной обработки, что и по I_2 . Следовательно, такие условия следует признать оптимальными при синтезе АУ.

Таблица 2

Объем пор и удельная поверхность образцов АУ из термохимически обработанного в присутствии КОН гидролизного лигнина

Образец	Объем пор, см ³ /г			Удельная поверхность образцов, м ² /г, по Brunauer–Emmett–Teller
	Микропоры по Dubinin–Radushkevich	Мезопоры по ВНдес, Broekhoff–deBoer	Сумма по Brunauer–Emmett–Teller	
Л-1	0,28	0,03	0,31	553
Л-2	0,47	0,02	0,51	903
Л-3	0,32	0,04	0,37	612
Л-4	0,41	0,02	0,43	755
Л-5	0,29	0,02	0,32	563
Л-6	0,41	0,13	0,56	809
Л-7	0,37	0,04	0,42	717
Л-8	0,70	0,03	0,81	1446
Л-9	0,29	0,06	0,36	600
Л-10	0,57	0,03	0,62	1147
Л-11	0,44	0,03	0,49	885
Л-12	0,49	0,03	0,54	941
Л-13	0,35	0,03	0,38	731
Л-14	0,77	0,10	1,07	2024
Л-15	0,35	0,02	0,39	685
Л-16	0,39	0,04	0,44	775
Л-17	0,43	0,04	0,49	868
Л-18	0,42	0,03	0,47	816
Л-19	0,43	0,03	0,57	831
Л-20	0,55	0,03	0,60	795

Характеристика АУ по адсорбционным свойствам не дает полного представления о формировании его структуры, однако показывает, что выбор активирующего агента играет ключевую роль в образовании пористой структуры углеродных адсорбентов, поскольку позволяет существенно варьировать их свойства.

Существует много типов пористых систем. При этом как в различных образцах, так и в одном и том же образце пористого тела отдельные поры могут значительно различаться по форме и размеру. В табл. 2 приведены результаты исследования пористой структуры полученных экспериментальных образцов АУ.

Анализ пористой структуры АУ показал, что она представлена в основном микропорами. Средняя полуширина микропор изменяется в интервале от 1,11 до 1,16 нм. По классификации IUPAC этот интервал относится к области супермикропор, которые представляют собой промежуточное состояние пористости тел между микро- и мезопорами.

По экспериментальным данным рассчитаны уравнения регрессии, использованные для построения графических зависимостей – поверхностей отклика (рис. 2), показывающих характер связи выходных и технологических параметров получения АУ.

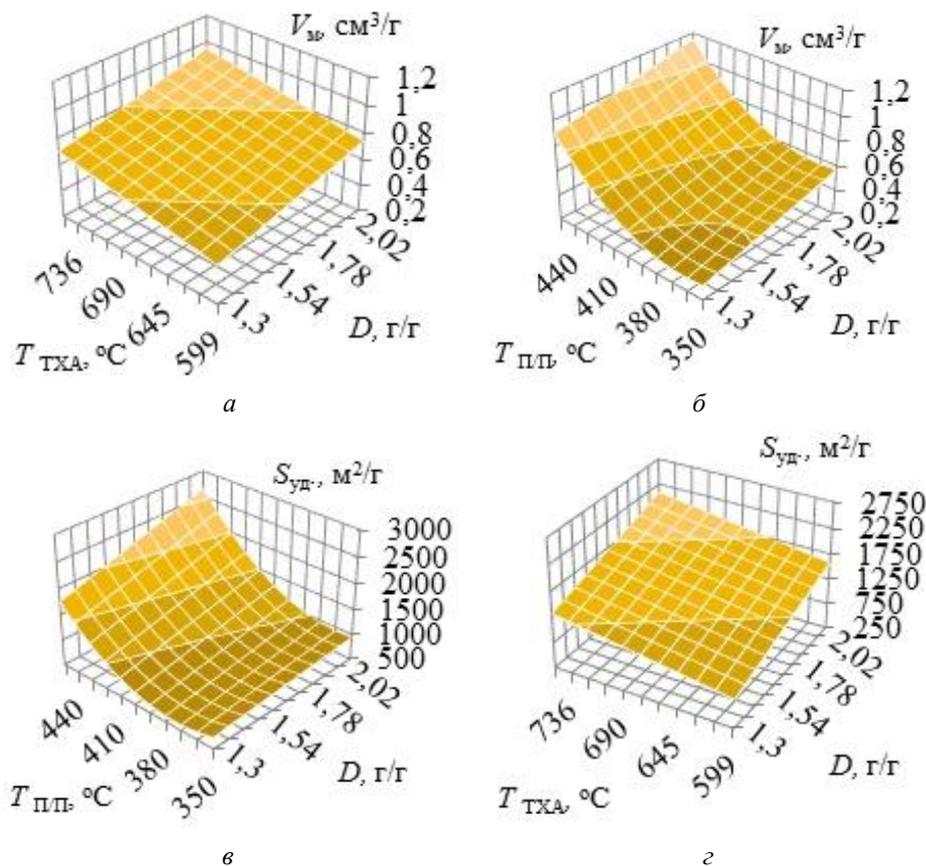


Рис. 2. Влияние температуры термохимической обработки гидролизного лигнина и расхода КОН на объем ($V_{\text{м}}$) микропор (а, б) и удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) АУ (в, г)

Как видно из результатов, представленных на рис. 2, увеличение дозировки КОН и температуры термохимической обработки гидролизного лигнина положительно сказывается на формировании микропор. Наблюдается взаимное положительное влияние факторов на данный выходной параметр при повышении температуры предпиролиза. Однако увеличение температуры активации целесообразно только при высоких дозировках КОН.

Известно, что АУ с высоким объемом микропор характеризуются наиболее развитой удельной поверхностью. Микропоры имеют высокое отношение удельной поверхности к объему и, следовательно, вносят наибольший вклад в значение удельной поверхности АУ. Размер микропор сопоставим с размером молекул и играет важную роль в селективности адсорбции, так как ограничивает диффузию и обеспечивает эффект молекулярного сита.

Изучение удельной поверхности образцов АУ показало, что расход КОН, а также температура термохимической обработки гидролизного лигнина положительно влияют на формирование удельной поверхности синтезируемых АУ (рис. 2).

Заключение

Следует отметить, что характер изменения как адсорбционных, так и структурных свойств образцов АУ, представленных в виде поверхностей отклика, указывает на одинаковый характер зависимости от условий термохимической деструкции гидролизного лигнина (рис. 1, 2). При повышении температуры термохимической обработки гидролизного лигнина, а также увеличении расхода активирующего агента улучшаются и адсорбционные, и структурные свойства АУ.

Таким образом, повышение температуры термохимической активации до 750 °С и увеличение расхода КОН до 2,1 г/г при синтезе АУ из гидролизного лигнина оказывают положительное влияние на формирование адсорбционных и структурных свойств АУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белецкая М.Г., Богданович Н.И. Формирование адсорбционных свойств нанопористых материалов методом термохимической активации // Химия растительного сырья. 2013. № 3. С. 77–82.
2. Белецкая М.Г., Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Саврасова Ю.А. Методы термохимической активации в синтезе активных углей из технических лигнинов // Лесн. журн. 2011. № 6. С. 144–148. (Изв. высш. учеб. заведений).
3. Белецкая М.Г., Богданович Н.И., Романенко К.А. Синтез активных углей из гидролизного лигнина с использованием гидроксидов Na и K // Евразийский союз ученых. 2014. № 7-1(7). С. 19–21.
4. Богданович Н.И. Пиролиз технических лигнинов // Лесн. журн. 1998. № 2-3. С. 120–132. (Изв. высш. учеб. заведений).
5. Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Третьяков С.И., Жабин В.И. Планирование эксперимента в примерах и расчетах: учеб. пособие. Архангельск: АГТУ, 2010. С. 46–60.

6. Бубнова А.И., Романенко К.А., Богданович Н.И. Формирование адсорбционных и структурных свойств углеродных адсорбентов пиролизом древесных отходов в присутствии NaOH // Тенденции развития техники и технологий-2015: сб. ст. междунар. науч.-техн. конф., 17–19 февр. 2015 г. Тверь: НДМ, 2015. С. 25–29.

7. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов. М.: МГУ, 2011. 65 с.

8. Калиничева О.А., Богданович Н.И., Добеле Г.В. Предпиролиз древесного сырья в синтезе активных углей с NaOH // Лесн. журн. 2008. № 2. С. 117–122. (Изв. высш. учеб. заведений).

9. Bansal R.C., Goyal M. Activated Carbon Adsorption. USA, New York, 2005. 520 p.

10. Gorka J., Zawislak A., Choma J., Jaronies M. KOH Activation of Mesoporous Carbons Obtained by Soft-Templating // Carbon. 2008. Vol. 46, no. 8. Pp. 1159–1161.

11. Hayashi J., Kazehaya A., Muroyama K., Watkinson A.P. Preparation of Activated Carbon from Lignin by Chemical Activation // Carbon. 2000. Vol. 38, no. 13. Pp. 1873–1878.

12. Ji Y., Li T., Zhu L., Wang X., Lin Q. Preparation of Activated Carbon by Microwave Heating KOH Activation // Applied Surface Science. 2007. Vol. 254, no. 2. Pp. 506–512.

13. Srivastava S.K., Saran T., Sinha J., Ramachandran L.V., Rao S.K. Hydrogen Production from Coal-Alkali Interaction // Fuel. 1988. Vol. 67, no. 12. Pp. 1680–1682.

Поступила 30.01.17

UDC 661.183.2

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2017.4.162

Obtaining of Activated Carbons by Pyrolysis of Hidrolytic Lignin

K.A. Romanenko¹, Postgraduate Student

N.I. Bogdanovich¹, Doctor of Engineering Sciences, Professor

A.V. Kanarskiy², Doctor of Engineering Sciences, Professor

¹Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation;

e-mail: k.romanenko@narfu.ru, n.bogdanovich@narfu.ru

²Kazan National Research Technological University, ul. Karla Marksa, 68, Kazan, 420015, Russian Federation; e-mail: alb46@mail.ru

The active industrial development has led to a large-scale accumulation of solid wastes, which has become a serious factor of environmental pollution. In this regard, humanity faces a very important problem of utilization of these wastes and the associated task of rational consumption of raw materials. Management of the processes of formation, accumulation and processing of waste is the most important link in ensuring environmental safety that affects

For citation: Romanenko K.A., Bogdanovich N.I., Kanarskiy A.V. Obtaining of Activated Carbons by Pyrolysis of Hidrolytic Lignin. *Lesnoy zhurnal* [Forestry journal], 2017, no. 4, pp. 162–171. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2017.4.162

the economic and social development of all regions. The accumulation of waste has a significant impact on the state of natural complexes, public health. Sometimes, this fact is the main feature of territories to be considered as environmental emergency zones. The branches of chemical added-value wood processing (wood chemical and pulp and paper industries) differ by a low coefficient of the use of raw material; so they are classified as the most aggressive environmental offending enterprises. As a result of the long-term activity of such facilities, environmental pollution has recently acquired the character of a biosphere process, has become an urgent problem. One of the most common industrial wood wastes is hydrolyzed lignin. Despite its suitability for processing into useful products, it is almost completely exported into disposal areas. Hydrolytic lignin, having high acidity, is resistant to contamination, which makes its natural decomposition difficult. At the same time, it acidifies the soil, surface and groundwater, and pollutes the air basin. Over 2 million tons of lignin are located in the dumps of hydrolysis enterprises. Many proposed solutions for the hydrolytic lignin processing have not found wide industrial application. The most common method of its utilization is irrational combustion in boiler furnaces. Taking into account the urgency of utilization of secondary resources of chemical added-value wood processing, we formulate the work objective as the obtaining of carbon adsorbents from hydrolytic lignin. We have chosen a thermochemical activation method with the use of potassium hydroxide. In the course of the experiment, we have studied the influence of technological parameters on the yield and properties of the obtained activated carbon.

Keywords: accumulation of waste, added-value wood processing, waste reclamation, hydrolytic lignin, activated carbon, pyrolysis.

REFERENCES

1. Beletskaya M.G., Bogdanovich N.I. Formirovanie adsorbtsionnykh svoystv nanoporistykh materialov metodom termokhimicheskoy aktivatsii [The Formation of Adsorption Properties of Nanoporous Materials by Thermochemical Activation]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Material], 2013, no. 3, pp. 77–82.
2. Beletskaya M.G., Bogdanovich N.I., Kuznetsova L.N., Savrasova Yu.A. Metody termokhimicheskoy aktivatsii v sinteze aktivnykh ugley ikh tekhnicheskikh ligninov [Methods Thermochemical Activation in the Synthesis of Activated Carbons of Technical Lignin]. *Lesnoy zhurnal* [Forestry journal], 2011, no. 6, pp. 144–148.
3. Beletskaya M.G., Bogdanovich N.I., Romanenko K.A. Sintez aktivnykh ugley iz gidroliznogo lignina s ispol'zovaniem gidroksidov Na i K [Synthesis of Activated Carbons from Hydrolytic Lignin Using Na and K Hydroxides]. *Evraziyskiy soyuz uchenykh* [Eurasian Union of Scientists], 2014, no. 7-1(7), pp. 19–21.
4. Bogdanovich N.I. Piroliz tekhnicheskikh ligninov [Pyrolysis of Technical Lignins]. *Lesnoy zhurnal* [Forestry journal], 1998, no. 2-3, pp. 120–132.
5. Bogdanovich N.I., Kuznetsova L.N., Tret'yakov S.I., Zhabin V.I. *Planirovanie eksperimeta v primerakh i raschetakh: ucheb. posobie* [Design of Experiment in Examples and Calculations]. Arkhangelsk, 2010, pp. 46–60.
6. Bubnova A.I., Romanenko K.A., Bogdanovich N.I. Formirovanie adsorbtsionnykh i strukturnykh svoystv uglerodnykh adsorbentov pirolizom drevesnykh otkhodov v prisutstvii NaOH [Formation of Adsorption and Structural Properties of Carbon Adsorbents by Pyrolysis of Wood Waste in the Presence of NaOH]. *Tendentsii razvitiya tekhniki i tekhnologiy – 2015: sb. st. mezhdunar. nauch.-tekhn. konf., 17–19 fevr. 2015 g.* [Develop-

ment Trends of Engineering and Technologies – 2015: Proc. Intern. Sci. Eng. Conf., 17–19 February 2015]. Tver, 2015, pp. 25–29.

7. Vyacheslavov A.S., Efremova M. *Opredelenie ploshchadi poverkhnosti i poristosti materialov metodom sorbtsii gazov* [Determination of the Surface Area and Media Porosity by the Gas Trapping Method]. Moscow, 2011. 65 p.

8. Kalinicheva O.A., Bogdanovich N.I., Dobelev G.V. Predpiroliz drevesnogo syr'ya v sinteze aktivnykh ugley s NaOH [Pre-pyrolysis of Wooden Raw Material in Synthesis of Active Coals with NaOH]. *Lesnoy zhurnal* [Forestry journal], 2008, no. 2, pp. 117–122.

9. Bansal R.C., Goyal M. *Activated Carbon Adsorption*. USA, New York, 2005. 520 p.

10. Gorak J., Zawislak A., Choma J., Jaronies M. KOH Activation of Mesoporous Carbons Obtained by Soft-Templating. *Carbon*, 2008, vol. 46, no. 8, pp. 1159–1161.

11. Hayashi J., Kazahaya A., Muroyama K., Watkinson A.P. Preparation of Activated Carbon from Lignin by Chemical Activation. *Carbon*, 2000, vol. 38, no. 13, pp. 1873–1878.

12. Ji Y., Li T., Zhu L., Wang X., Lin Q. Preparation of Activated Carbon by Microwave Heating KOH Activation. *Applied Surface Science*, 2007, vol. 254, no. 2, pp. 506–512.

13. Srivastava S.K., Saran T., Sinha J., Ramachandran L.V., Rao S.K. Hydrogen Production from Coal-Alkali Interaction. *Fuel*, 1988, vol. 67, no. 12, pp. 1680–1682.

Received on January 30, 2017