

УДК 661.183.2

ФОРМИРОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

© *М.Г. Белецкая**, *Н.И. Богданович*

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
Набережная Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия),
e-mail: m.g.beletskaya@gmail.com*

Приведены результаты исследований по использованию гидролизного лигнина в качестве сырья для производства углеродсодержащих адсорбентов. В качестве метода активации гидролизного лигнина был выбран термохимический с использованием гидроксида натрия в качестве активирующего агента. В ходе эксперимента требовалось выявить влияние режимных параметров на выход и свойства полученного активного угля. Синтез адсорбентов осуществлялся по центральному композиционному ротатбельному униформ-плану второго порядка для трех переменных, варьирующихся на 5 уровнях. В качестве меняющихся параметров были температуры предпиролиза и пиролиза, а также дозировка активирующего агента. Для полученных образцов активных углей исследована адсорбционная активность по трем адсорбатам: метиленовый голубой (МГ), йод, гексан. На основании выходных параметров были рассчитаны коэффициенты уравнений регрессии и проведена оценка их значимости. По абсолютному значению и знаку при коэффициентах можно судить о силе влияния факторов, искривлении ими исследуемого пространства. Влияние режимных параметров на выход и сорбционную активность полученного угля было изучено посредством построения графических зависимостей – поверхностей отклика. В результате анализа полученных данных был сделан вывод об эффективности используемого метода для синтеза адсорбентов, так как полученный активный уголь имеет развитую пористую структуру.

Ключевые слова: планированный эксперимент, углеродные адсорбенты, активный уголь, термохимическая активация, пиролиз, гидролизный лигнин.

Введение

За последние годы в связи с ростом промышленных мощностей чрезвычайно обострилась проблема утилизации отходов. В особенности это коснулось таких многотоннажных отраслей, как лесоперерабатывающая, лесохимическая и гидролизная промышленности. Что касается последней, то основной отход производства, а именно гидролизный лигнин, в промышленных масштабах накопился во многих странах постсоветского пространства. Около 40% его использовалось в качестве топлива при получении технологического пара, остальное вывозилось в отвалы.

Прогнозные оценки его запасов в отвалах составляют десятки миллионов тонн. Несмотря на множество предложенных решений по переработке гидролизного лигнина в продукты, нужные народному хозяйству, все они не нашли пока широкого промышленного применения. Наиболее распространенным на данный момент методом утилизации лигнина является его сжигание в топках котельных, что нельзя считать рациональным.

Альтернативой сжиганию является осуществление процесса квалифицированной его переработки в режиме пиролиза.

Белецкая Марина Геннадьевна – ассистент кафедры лесохимических производств, аспирант, тел.: (8182) 21-61-76, e-mail: m.g.beletskaya@gmail.com
Богданович Николай Иванович – заведующий кафедрой лесохимических производств, доктор технических наук, профессор, тел.: (8182)21-61-76, e-mail: lesochim@agtu.ru

При определенных условиях ведения процесса пиролиза возможно получение активных углей (АУ) с заданными характеристиками. Имеющиеся в России производственные мощности вырабатывают активированные угли явно недостаточно как в массо-

* Автор, с которым следует вести переписку.

вом выражении, так и, в особенности, по номенклатуре. Потребители испытывают дефицит высококачественных АУ с высокой адсорбционной емкостью. В обзоре [1] рассмотрена структура потребления активированных углей. Согласно ей, основными потребителями углеродных адсорбентов является производство пищевых продуктов (42%), технологическое использование (38%), охрана окружающей среды (10%). В обзоре [2] также рассмотрены области использования активированных углей, при этом особое внимание уделяется процессам депирогенизации растворов и водоподготовки, химическом синтезе, процессах извлечения золота и ряда других драгоценных металлов и др. Опубликованы работы, касающиеся получения и применения древесных активированных углей в экологических целях [3].

Определяющими факторами при синтезе АУ с использованием методов термохимической активации являются выбор и дозировка активирующего агента и температура процесса. В качестве активирующего агента могут быть использованы ортофосфорная кислота, гидроксиды щелочных металлов, карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов, оксид кальция, хлориды. Имеется большое количество свидетельств о применении NaOH в качестве активирующего реагента и его эффективности в синтезе адсорбентов методами термохимической активации различных углеродсодержащих материалов [4, 5].

О возможности получения АУ из гидролизного лигнина с использованием NaOH в качестве активирующего агента по имеющимся у нас сведениям сообщалось ранее японскими исследователями [6]. Подобные исследования несколько ранее были проведены и нами [7]. Однако от публикации полученных результатов мы решили тогда воздержаться.

Экспериментальная часть

На основании накопленных данных целью настоящей работы явилось изучение влияния условий синтеза на выход и адсорбционные свойства АУ. Исследования проводили методом планированного эксперимента. Так как выходные параметры в условиях опытов должны изменяться по простым функциональным зависимостям не выше второго порядка, в качестве плана был использован центральный композиционный ротатабельный униформ – план второго порядка для трех факторов. Таким образом было реализована серия опытов с использованием гидролизного лигнина в качестве сырьевого материала и гидроксида натрия в качестве активирующего агента. Синтез адсорбентов осуществлялся в 2 стадии: карбонизация гидролизного лигнина и последующая активация угля-сырца. В качестве независимых переменных были выбраны температура предпиролиза и пиролиза, дозировка щелочи. Выходными параметрами являлись: выход АУ в расчете на абсолютно сухое сырье, осветляющая способность по метиновому голубому (МГ), сорбция йода и по гексана.

Значения и интервалы варьирования факторов представлены в таблице 1.

Как известно, гидроксид натрия является основным источником эксплуатационных затрат при подобном синтезе адсорбентов, определяющим их себестоимость. Поэтому с целью снижения его расхода были приняты довольно высокие температуры активации.

Таблица 1. Уровни и интервалы варьирования факторов

Переменные факторы	Характеристики плана					
	Шаг варьирования, λ	Уровни факторов				
		-1,682	-1	0	+1	+1,682
Температура предпиролиза, X_1 , °C	30	400	420	450	480	500
Температура пиролиза, X_2 , °C	45	650	680	725	770	800
Дозировка NaOH, X_3 , %	24	80	96	120	144	160

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные в последующем были использованы для расчета коэффициентов уравнений регрессии и разработки статистических моделей, связывающих значение выходных параметров с условиями их получения. По полученным математическим моделям были построены поверхности отклика (рис. 1–4), которые наглядно демонстрируют влияние режимных параметров на выходные характеристики. Сравнение абсолютных значений значимых коэффициентов уравнений регрессии, которые представлены в таблице 2, свидетельствует о том, что режимные параметры в разной степени влияют как на выход, так и на свойства получаемых углей.

Таблица 2. Значение коэффициентов уравнений регрессии

Выходные параметры	Коэффициенты									
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{11}	b_{22}	b_{33}
Выход к а.с.с., %	28,9	0	0	1,6	0	0	1,6	-2,1	0	1,9
Осветляющая способность по МГ, мг/г	570,1	0	89,2	79,8	0	0	0	0	-28,3	-65,8
Сорбционная активность по йоду, %	199,9	0	34,6	18,2	0	0	-9,6	8,5	0	-18,4
Сорбционная активность по гексану, мг/г	599,9	0	67,8	99,4	0	-13,6	0	0	-12,9	-51,4

На выход активного угля (рис. 1, 2) положительное влияние оказывает коэффициент b_3 , а значит, при повышении дозировки щелочи выход угля будет возрастать. Квадратичный коэффициент b_{11} отрицателен, следовательно, поверхности отклика относительно температуры предпиролиза будут выпуклыми, а относительно дозировки щелочи наоборот вогнутыми, так как коэффициент b_{33} положительный. Имеет место взаимное положительное влияние таких факторов, как температура пиролиза и дозировка щелочи, т.е. усиление влияния температуры пиролиза на значение выхода АУ при увеличении дозировки щелочи и, наоборот, при повышении температуры пиролиза усиливается положительное влияние дозировки на выход АУ.

Повышение температуры термохимической активации и дозировки щелочи оказывают положительное влияние и улучшают адсорбционные свойства синтезированных АУ по МГ (рис. 3). Температура предпиролиза влияния не оказывает. Поверхности относительно температуры пиролиза и дозировки щелочи имеют выпуклый характер, так как коэффициенты b_{22} и b_{33} отрицательные. Взаимные влияния на данной модели отсутствуют.

Несколько более сложная зависимость получается при исследовании сорбционных свойств активного угля по йоду (рис. 4, 5).

Как видно из представленных графических зависимостей, с повышением температуры пиролиза адсорбционная способность АУ в отношении данного сорбата линейно растет. Причем наблюдается взаимное отрицательное влияние дозировки щелочи и температуры пиролиза. Это означает, что при увеличении дозировки щелочи ослабевает влияние температуры пиролиза на сорбционные свойства по йоду, а также повышение температуры пиролиза приводит к снижению влияния дозировки щелочи на сорбционные свойства. Коэффициент b_{11} положительный, значит, поверхность относительно температуры предпиролиза имеет слегка вогнутый вид, а b_{33} – отрицательный, значит, поверхность выпуклая относительно дозировки щелочи. Следует отметить, что наибольшие значения адсорбций по йоду достигаются в тех же условиях температурной обработки, что и по МГ, следовательно, эти условия следует признать оптимальными при синтезе АУ. Потребляемый расход щелочи при этих условиях для достижения наилучшей адсорбции составляет примерно 130–135%.

На адсорбцию по гексану (рис. 6–8) влияет как температура пиролиза, так и дозировка щелочи, с повышением которых адсорбция возрастает. Оптимальными условиями считаются те же, что и по МГ и по йоду.

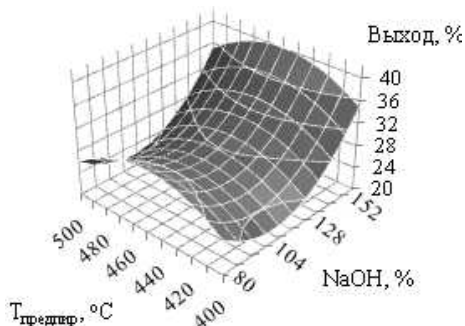


Рис. 1. Влияние температуры предпиролиза и дозировки NaOH на выход активного угля

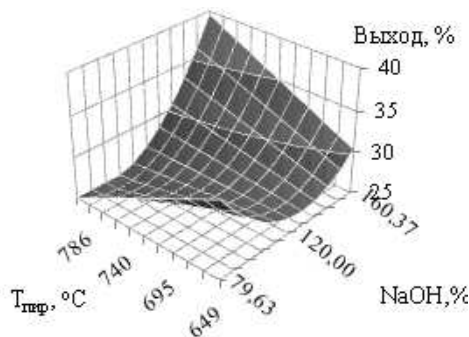


Рис. 2. Влияние температуры пиролиза и дозировки NaOH на выход активного угля

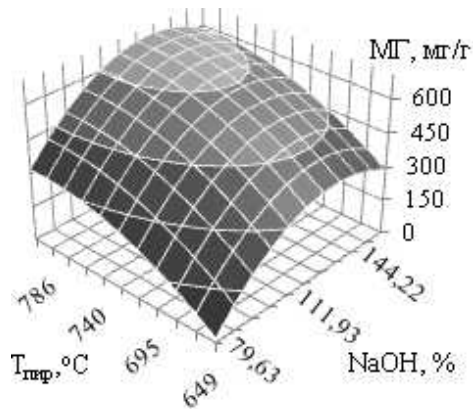


Рис. 3. Влияние температуры пиролиза и дозировки щелочи на осветляющую способность по метиленовому голубому (МГ)

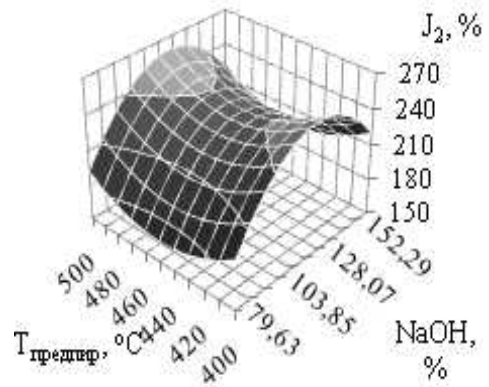


Рис. 4. Влияние температуры предпиролиза и дозировки NaOH на адсорбционную активность по йоду

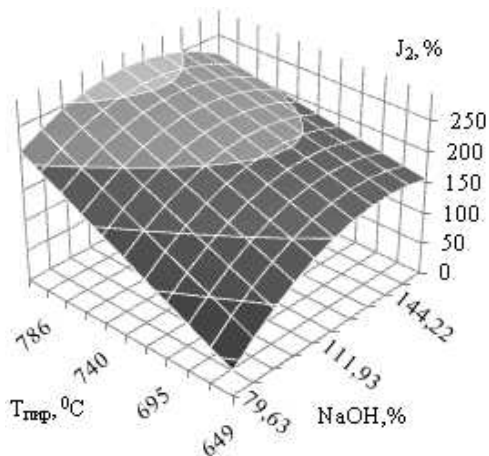


Рис. 5. Влияние температуры пиролиза и дозировки NaOH на адсорбционную активность по йоду

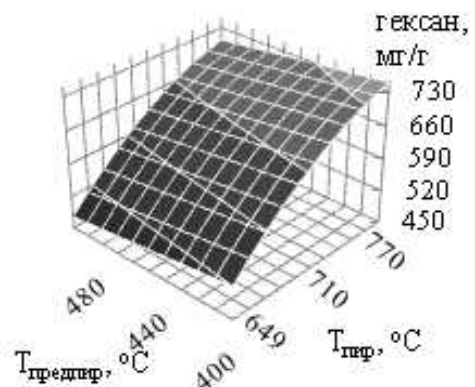


Рис. 6. Влияние температуры пиролиза и предпиролиза на адсорбцию паров гексана

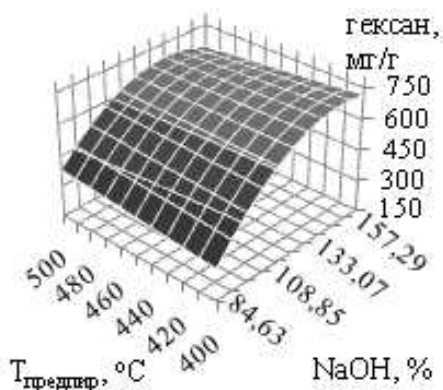


Рис. 7. Влияние температуры предпиролиза и дозировки NaOH на адсорбцию паров гексана

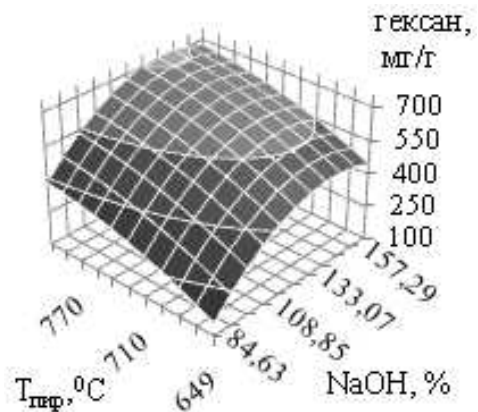


Рис. 8. Влияние температуры пиролиза и дозировки NaOH на адсорбцию паров гексана

Поверхности относительно дозировки щелочи имеют выпуклый характер (коэффициент b_{33} отрицательный), а относительно температуры предпиролиза – слабо вогнутая (коэффициент b_{11} положительный).

Выводы

В результате эксперимента было установлено наличие экстремальных условий для формирования адсорбционных свойств синтезируемых АУ. Экстремальные условия находятся в области высоких температур как предпиролиза, так и пиролиза, а именно температура предпиролиза должна находиться на уровне 450 °С, температура пиролиза 770–800 °С. В этих условиях наблюдаются самые высокие адсорбционные свойства и по МГ, и по йоду, а значит, их следует принимать оптимальными. Расход щелочи можно зафиксировать на уровне 130–135% по отношению к а.с.с. Следует отметить, что при увеличении дозировки щелочи ослабевает влияние температуры пиролиза на сорбционные свойства по йоду и МГ. Однако в исследуемом интервале при взаимном повышении температуры пиролиза и дозировки активирующего агента выход адсорбентов возрастает.

Список литературы

1. Будницкий Г.А., Матвеев В.С., Казаков М.Е. Углеродные волокна и материалы на основе вискозных волокон // Химические волокна. 1993. №5. С. 19–22.
2. Roop Chand Bansal, Meenakshi Goyal. Activated carbon adsorption. 2005. Pp. 250–260.
3. Беляев Е.Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях // Химия растительного сырья. 2000. №2. С. 5–15.
4. Богданович Н.И., Калиничева О.А., Добеле Г.В. Предпиролиз древесного сырья в синтезе активных углей с NaOH // Известия вузов. Лесной журнал. 2008. №2. С. 117–122.
5. Srivastava S.K., Saran J., Sinha J., Ramachandran L.V., Rao S.K. Hydrogen production from coal-alkali interaction // Fuel. 1988. Vol. 67, N12. Pp. 1680–1682.
6. Yamaguchi T. Preparation of activated carbon from lignin products with alkali // The Chem. Soc. of Japan. 1988. N2. Pp. 217–220.
7. Белецкая М.Г., Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Саврасова Ю.А. Методы термохимической активации в синтезе активных углей из технических лигнинов // Известия вузов. Лесной журнал. 2011. №6. С. 125–132.

Поступило в редакцию 19 ноября 2012 г.

*Beletskaya M.G.**, *Bogdanovich N.I.* THE FORMATION OF ADSORPTION PROPERTIES OF NANOPOROUS MATERIALS BY THERMOCHEMICAL ACTIVATION

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaia Severnoi Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002 (Russia), e-mail: m.g.beletskaya@gmail.com

The results are shown studies on the use of hydrolytic lignin as a raw material for the production of carbon adsorbents. As method of activation of hydrolytic lignin was chosen thermochemical using sodium hydroxide as an activating agent. During experiment it was required to find out influence of condition parameters on a yield and properties of the received active coal. Synthesis of adsorbents was carried out on central composite rotatable uniform plans of the second order for three variables varying at 5 levels. As changing the parameters there were temperature of preprocessings and pyrolysis, and also a dosage of the activating agent. For the samples of active carbon adsorption activity was investigated in three adsorbates: methylene blue (MG), iodine, hexane. Based on output parameters coefficients of the equations of regression were calculated and the assessment of their importance is carried out. By the absolute value and sign of the coefficients can be made at the conclusion of the power of the influence of factors, bending their study space. The influence of operating parameters on the yield and sorption activity of the obtained coal was studied by constructing of graphic dependences – response surfaces. As a result of analysis of the received data a conclusion was done about efficiency of in-use method for the synthesis of adsorbents, because obtained active coal has developed porous structure

Keywords: planning experiments, adsorbent, activated carbon, thermo-chemical activation, pyrolysis, lignin.

* Corresponding author.

References

1. Budnitskii G.A., Matveev B.C., Kazakov M.E. *Khimicheskie volokna*, 1993, no. 5, pp. 19–22. (in Russ.).
2. Roop Chand Bansal, Meenakshi Goyal. Activated carbon adsorption. 2005. Pp. 250–260.
3. Beliaev E.Iu. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2000, no. 2, pp. 5–15. (in Russ.).
4. Bogdanovich N.I., Kalinicheva O.A., Dobelev G.V. *Izvestiia vuzov. Lesnoi zhurnal*, 2008, no. 2, pp. 117–122. (in Russ.).
5. Srivastava S.K., Saran J., Sinha J., Ramachandran L.V., Rao S.K. *Fuel*, 1988, vol. 67, no. 12, pp. 1680–1682.
6. Yamaguchi T. *The Chem. Soc. of Japan*, 1988, no. 2, pp. 217–220.
7. Beletskaiia M.G., Bogdanovich N.I., Kuznetsova L.N., Savrasova Iu.A. *Izvestiia vuzov. Lesnoi zhurnal*, 2011, no. 6, pp. 125–132. (in Russ.).

Received November 19, 2012