

УДК 630*864.9:661.183.2

Е. В. ПЕТРОВА, Л. Н. ГРИГОРЬЕВ, А. Г. ЧЕРКАШИН, Т. И. БУРЕНИНА

**С.-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров**



Петрова Елена Владимировна родилась в 1969 г., окончила в 1992 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, аспирант кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 4 научных труда в области адсорбционной очистки газовых выбросов.



Григорьев Лев Николаевич родился в 1941 г., окончил в 1965 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, кандидат технических наук, доцент кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 126 научных трудов в области химической очистки выбросов в атмосферу и утилизации промышленных отходов.



Черкашин Алексей Геннадьевич родился в 1971 г., окончил в 1994 г. С.-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, аспирант кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов этого же университета. Имеет 1 научный труд в области очистки газовых выбросов.



Буренина Татьяна Ивановна родилась в 1951 г., окончила в 1973 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, старший преподаватель кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 35 научных трудов в области химической очистки газовых выбросов в атмосферу и утилизации промышленных отходов.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ОКИСЛЕННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ

Дана оценка условий синтеза окисленных активных лигнинных углей с использованием в качестве сравнительного критерия величины удельной поверхности. Показано, что адсорбция паров органических веществ на окисленных активных лигнинных углях сопровождается хемосорбционным эффектом.

The estimation of synthesis conditions of oxidized lignin active carbon using the values of specific surface as a comparative criterion has been given. It has been shown that adsorption of organic substances vapours on active lignin carbon is accompanied by chemisorption effect.

Одним из практически важных направлений утилизации технических лигнинов является синтез на их основе активных углей. Разработаны различные варианты технологии производства активных лигнинных углей [3, 4, 8, 11, 12, 14]. Однако широкого промышленного спроса они пока не имеют. Одной из возможных причин этого является, на наш взгляд, малый ассортимент получаемых углей, сравнительно невысокие адсорбционные свойства, высокая зольность, что определяет узкую область их применения. В некоторых из опубликованных работ получение активных углей ограничивается применением их для использования в системах очистки конкретного потока сточных вод [8, 11, 12]. В литературе явно недостаточно сведений о применении лигнинных активных углей для очистки выбросов в атмосферу, а также в качестве катализаторов различных технологических процессов, в частности технологии органического синтеза.

Цель работы – расширить ассортимент углеродных адсорбентов из технических лигнинов и область их использования за счет получения гранулированных окисленных активных углей селективного назначения.

В задачу входило определение условий окисления активного лигнинного угля, его состава и пористой структуры, а также возможности применения его в системах очистки газов и в качестве катализаторов органического синтеза.

Получение и применение окисленных промышленных активных углей с целью регулирования их ионообменных свойств достаточно широко освещено в литературе [13]. Значительно меньше встречается информации о получении окисленных углей, в частности на основе технических лигнинов, в целях использования их сорбционных и каталитических свойств.

Исходный активный уголь (АУ) с размером гранул $(3 \dots 6) \cdot 10^{-3}$ м получали из гидролизного лигнина Сегежского ЦБК путем формования (без связующего), сушки, пиролиза при температуре $500 \dots 550$ °С в течение 1 ч и активации водяным паром при температуре $600 \dots 700$ °С в течение 4 ч. Пиролиз и активацию проводили в кварцевой реторте

вместимостью $120 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. При окислении АУ воздухом получали уголь условной марки АУО. Для достижения более высоких значений окисленности АУ подвергали хлорированию и гидроксигированию, а в качестве окислителя использовали хлористый хромил; при этом получали уголь условной марки АУО-Сг.

Структурные параметры углей определяли по методикам, изложенным в [5]; окисленность угля (мг-экв/г) оценивали по адсорбции NaOH из 0,1 н. раствора [13]; функциональные группы анализировали на основании работ [2, 10]. Определение дифференциальных теплот адсорбции проводили газохроматографическим методом [9] с использованием в качестве адсорбата бензола (марка – х.ч. для хроматографии). Адсорбционно-каталитические свойства окисленных образцов углей (фракция $(0,25 \dots 0,50) \cdot 10^{-3} \text{ м}$) изучали импульсным методом [6] на хроматографе «Сhrom-5» с детекторами по теплопроводности (адсорбционные свойства) и ионизации пламени (каталитические свойства).

Для оценки условий окисления АУ исходили из принципа оптимальности. В качестве критериев оптимальности были приняты: величина удельной поверхности мезопор $S_{\text{уд}}$ и значение поверхностной окисленности η .

На первом этапе исследований был реализован двухуровневый метод полного факторного эксперимента. Условия опытов приведены в табл. 1. Интервалы изменения факторов в табл. 1 выбраны с учетом известной информации об аналогичных термических процессах.

Таблица 1
Условия синтеза окисленного лигнинного угля

| Образец угля | Температура, °С | Продолжительность окисления, ч | Линейная скорость потока воздуха, м/с | Удельная поверхность, м ² /г | Окисленность угля, мг-экв/г |
|--------------|-----------------|--------------------------------|---------------------------------------|---|-----------------------------|
| АУО-8 | 400 | 4 | 0,2 | 94,66 | 0,71 |
| АУО-11 | 300 | 4 | 0,2 | 82,98 | 0,32 |
| АУО-7 | 400 | 3 | 0,2 | 93,89 | 0,69 |
| АУО-2 | 300 | 3 | 0,2 | 75,35 | 0,27 |
| АУО-6 | 400 | 4 | 0,1 | 93,73 | 0,81 |
| АУО-10 | 300 | 4 | 0,1 | 85,80 | 0,34 |
| АУО-5 | 400 | 3 | 0,1 | 94,93 | 0,66 |
| АУО-9 | 300 | 3 | 0,1 | 79,88 | 0,34 |
| АУО-Сг-1 | - | - | - | 41,73 | 1,94 |
| АУО-Сг-2 | - | - | - | 74,49 | 1,25 |
| АУ | - | - | - | 72,40 | 0,24 |

В качестве факторов, влияющих на процесс окисления, рассмотрены температура t , продолжительность окисления τ и линейная скорость ω потока воздуха.

В результате расчета коэффициентов регрессии и их значимости по критерию Стьюдента [1] получены линейные уравнения для определения η и $S_{\text{уд}}$:

$$\eta = 0,52 + 0,20 X_1 + 0,03 X_2; \quad (1)$$

$$S_{уд} = 87,65 + 6,60 X_1 + 1,64 X_2, \quad (2)$$

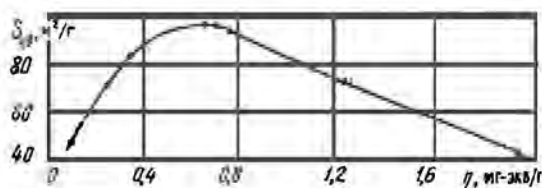
где X_1, X_2 – соответственно кодированные значения температуры и продолжительности окисления,

$$X_1 = \frac{t \pm 350}{50}; \quad X_2 = \frac{\tau \pm 3,5}{0,5}$$

Уравнения (1) и (2) являются адекватными: расчетные значения критерия Фишера F_p меньше табличного F_{τ} . Для уравнения (1) $F_p = 0,72$, $F_{\tau} = 4,46$; для уравнения (2) – $F_p = 1,82$, $F_{\tau} = 5,12$.

В связи с тем, что линейная скорость потока воздуха, незначимая для условий, приведенных в табл. 1, оказалась незначимой и при более широком интервале (0,1 ... 0,4 м/с), было решено отказаться от общепринятого по этому фактору поиска оптимума, требующего значительных экспериментальных затрат, и перейти к изучению влияния непосредственно окисленности угля на величину удельной поверхности, реализуя, с учетом уравнения (1), дополнительные опыты при больших значениях η .

Рис. 1. Зависимость удельной поверхности $S_{уд}$ от величины окисленности η



На рис. 1 видно, что при условиях опытов, обеспечивающих $\eta \leq 0,6 \dots 0,7$ мг-экв/г, имеет место образование только поверхностных функциональных групп с одновременным увеличением удельной поверхности мезопор без существенного изменения параметров пористой структуры (табл. 2). При $\eta > 0,7$ мг-экв/г наблюдается тенденция к снижению этих параметров, что, скорее всего, обусловлено протеканием окислительных процессов непосредственно в углеродной матрице с образованием CO_2 и H_2O . Зависимость $S_{уд} = f(\eta)$ (рис. 1) адекватно аппроксимируется уравнением

$$S_{уд} = 334,94 \eta^{0,86} e^{-1,36 \eta} \quad (3)$$

где η – рассчитывается по уравнению (1).

В табл. 2 приведены структурные характеристики отдельных образцов АУО различной окисленности. При $\eta > 0,7$ мг-экв/г

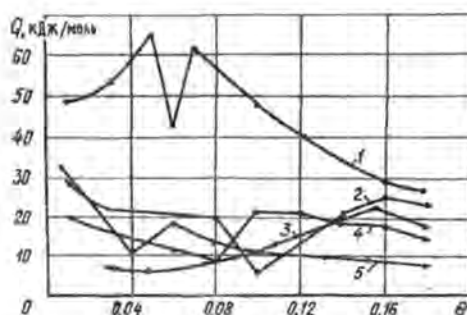
Таблица 2

**Параметры пористой структуры и химический состав
исследуемых образцов**

| Показатели | Значения показателей для углей | | | | | |
|---|--------------------------------|--------|-------|-------|-------|----------|
| | АУ | АУО-10 | АУО-5 | АУО-8 | АУО-6 | АУО-Сг-1 |
| Плотность, г/см ³ : | | | | | | |
| насыпная | 0,503 | 0,424 | 0,419 | 0,392 | 0,403 | - |
| кажущаяся | 0,375 | 0,738 | 0,717 | 0,684 | 0,709 | - |
| истинная | 1,855 | 1,792 | 1,944 | 1,906 | 1,889 | - |
| Объем пор, см ³ /г: | | | | | | |
| суммарный | 0,811 | 0,797 | 0,881 | 0,938 | 0,882 | - |
| макро- | 0,452 | 0,384 | 0,469 | 0,489 | 0,506 | - |
| мезо- | 0,106 | 0,124 | 0,136 | 0,119 | 0,150 | 0,059 |
| микро- | 0,253 | 0,289 | 0,276 | 0,329 | 0,226 | 0,125 |
| Структурные константы: | | | | | | |
| предельный сорбционный объем, см ³ /г | 0,359 | 0,413 | 0,412 | 0,448 | 0,376 | 0,184 |
| константа В · 10 ⁶ , град ² | 0,971 | 0,934 | 0,532 | 0,993 | 0,665 | 0,407 |
| характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль | 19,4 | 20,1 | 26,1 | 19,2 | 23,5 | 29,9 |
| постоянная уравнения Дубинина-Астахова <i>n</i> | 1,79 | 1,81 | 2,16 | 1,71 | 1,73 | 2,31 |
| Содержание функциональных групп, мг-экв/г: | | | | | | |
| фенольные | 0,10 | 0,17 | 0,28 | 0,24 | 0,37 | 0,91 |
| кислотные | 0,24 | 0,27 | 0,38 | 0,47 | 0,44 | 1,03 |
| перекисные | 0,06 | 0,08 | 0,15 | 0,16 | 0,18 | 0,42 |
| альдегидные | 0,11 | 0,19 | 0,21 | 0,29 | 0,30 | 0,87 |

наблюдается заметное уменьшение объема микропор, увеличение характеристической энергии адсорбции, что объясняется снижением размера микропор. Показатель *n* в термическом уравнении Дубинина-Астахова изменяется, но остается близким к 2, что позволяет оценивать окисленные образцы угля при $\eta \leq 0,7$ мг-экв/г как достаточно однородные микропористые сорбенты [9].

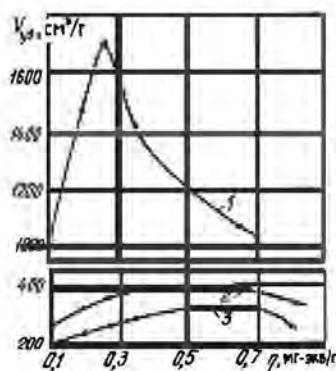
Рис. 2. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции бензола Q от степени заполнения поверхности θ : 1 – АУО-Сг-1; 2 – АУО-10; 3 – АУ; 4 – АУО-6; 5 – АУО-8



Для оценки общих свойств окисленных углей важной является информация о дифференциальных теплотах адсорбции (ДТА) и их распределении в зависимости от степени заполнения поверхности θ . Из рис. 2 видно, что характер изменения ДТА сложен и отличается от общепринятого [9]. Величина ДТА для окисленных образцов угля выше, чем у исходного АУ, что можно объяснить меньшим размером микропор и большим их объемом, а также наличием других, пока невыясненных, взаимодействий молекул адсорбата с поверхностью окисленного угля. Появление нескольких пиков при небольших степенях заполнения поверхности также, на наш взгляд, связано с появлением этих взаимодействий.

На основании приведенных данных можно отметить, что активный лигнинный уголь, в зависимости от величины окисленности, может выполнять функции адсорбента и его можно рекомендовать для исследований по очистке и рекуперации загрязняющих веществ из газов и сточных вод (при $\eta < 0,7$ мг-экв/г), а также в качестве катализатора окислительно-восстановительных процессов в системах обезвреживания газов и сточных вод и в технологии органического синтеза (при $\eta > 0,7$ мг-экв/г).

Рис. 3. Зависимость удельного удерживаемого объема $V_{уд}$ от величины окисленности η : 1 – бензол; 2 – пропанол-2; 3 – ацетон



Адсорбционную активность различных образцов окисленного угля оценивали по величине удерживаемого объема $V_{уд}$. На рис. 3 приведены зависимости удерживаемых объемов бензола, ацетона и пропанол-2 от величины окисленности при температуре 150 °С. Характер кривых, приведенных на рис. 3, показывает, что окисление активного угля до величины $\eta = 0,71$ мг-экв/г не приводит к снижению его адсорбционной активности относительно паров неполярных соединений (например бензола), способствуя повышению ее по парам

полярных соединений (ацетона, пропанола-2). При небольшой окисленности угля ($\eta = 0,10 \dots 0,25$ мг-экв/г) имеет место повышение его адсорбционной активности относительно паров бензола. Следовательно, при определенных условиях окисления можно получать активные угли с более высокой, чем у промышленных образцов углей, адсорбционной активностью по веществам различных классов.

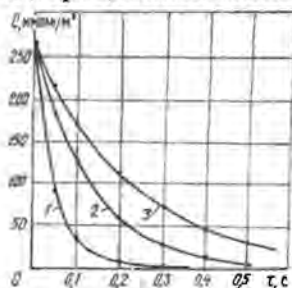


Рис. 4. Кинетические кривые дегидрогенизации пропанола-2 при различной температуре: 1 — 240; 2 — 200; 3 — 180 °C

Каталитическую активность окисленного лигнинного угля (образец АУО-Сг-1) изучали на примере дегидрогенизации пропанола-2 в газовой фазе. Эта реакция используется для синтеза ацетона при температуре 300 ... 400 °C в присутствии различных катализаторов (медные, платиновые и др.) [7]. При этом выход ацетона составляет 75 ... 80 %.

Из рис. 4 видно, что окисленный углеродный материал является более активным, чем известные промышленные катализаторы. В его присутствии высокий выход ацетона достигается при меньших значениях температуры. Скорость реакции окислительной дегидрогенизации W на образце АУО-Сг-1 подчиняется уравнению первого порядка

$$W = KC,$$

где K — константа скорости, $K = 3,43 \cdot 10^6 e^{-\frac{E}{RT}}$, с⁻¹;

E — кажущаяся энергия активации, $E = 51243,70$ Дж/моль;

R — газовая постоянная;

T — температура реакции, К;

C — текущая концентрация пропанола-2, ммоль/м³.

Следует отметить, что реакцию дегидрогенизации проводят в бескислородной среде (в токе гелия), скорость ее с течением времени снижается. Однако в присутствии кислорода воздуха активность образца АУО-Сг-1 восстанавливается, снижения скорости реакции не наблюдается.

Таким образом, на примере рассмотренной реакции можно отметить реальную возможность использования лигнинных углей, окисленных до $\eta \geq 0,6 \dots 0,7$ мг-экв/г, в качестве катализаторов для интенсификации различных технологических процессов (дегидрогенизация спиртов, окислительно-восстановительные и др.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Бондарь А.Г., Статюха Г.А. Планирование эксперимента в химической технологии. — Киев: Вища шк., 1976. — 184 с. [2]. Бозм Х.П. Химическая идентификация поверхностных групп // Катализ: Стереохимия и