

С.И. Трофименко, Н.В. Сыч, А.М. Пузий, Н.Н. Цыба

РАЗВИТИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОГО АКТИВИРОВАНИЯ КИЗИЛОВОЙ КОСТОЧКИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Химическим активированием кизиловой косточки ортофосфорной кислотой получены образцы высокопористого активированного угля. Исследовано влияние коэффициента пропитки и температуры активирования на пористую структуру угля. Установлены оптимальные параметры процесса активирования, позволяющие получать активированные угли с максимально развитой пористой структурой. Исследована осветляющая способность полученных углей по отношению к метиленовому голубому.

ВВЕДЕНИЕ. Лигноцеллюлозные отходы широко используются для получения сорбционных материалов. Эти отходы, как правило, образуются в больших количествах и являются легко возобновляемым сырьем. В этом аспекте особенно интересны фруктовые косточки и скорлупа орехов [1—5], получаемые в качестве побочных материалов в процессах переработки пищевой продукции. Их использование в качестве вторичного сырья делает весомый вклад в стратегию минимизации отходов и улучшения состояния окружающей среды. Среди множества прекурсоров лигноцеллюлозного происхождения привлекает внимание кизиловая косточка, образующаяся при переработке ягод кизила. Основным источником этого сырья в Украине являются естественные запасы кизила.

Процесс переработки кизила предполагает образование большого количества косточки, пригодной для получения сорбционных материалов.

В работах [7, 8] авторами уже была показана эффективность переработки кизиловой косточки путем проведения карбонизации с последующим активированием паром, в результате которого были получены высокопористые сорбционные материалы с удельной поверхностью по БЭТ, достигающей $1600 \text{ м}^2/\text{г}$.

Во многих работах, посвященных переработке лигноцеллюлозных отходов [9—12], описывается использование химического активирования, позволяющего повысить однородность углей, понизить температуру процесса и сделать технологию переработки энергосберегающей. Среди множества химических активаторов ортофосфорная кислота является одним из эффективных реагентов, позволяющих получать активные угли с регулируемой пористой структурой.

Цель настоящей работы — получение высоко-

копористых активированных углей из косточки кизила путем химического активирования ортофосфорной кислотой, исследование характеристик пористой структуры, определение сорбционных свойств по отношению к метиленовому голубому.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для проведения исследований косточки кизила измельчали, отбирали фракцию 0.5—2.0 мм и высушивали при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Затем материал пропитывали ортофосфорной кислотой до коэффициентов пропитки (X_p): 0.50, 0.75, 1.0 и 1.25. Импрегнированные образцы нагревали в токе аргона при температурах 400, 450 и $500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 мин. Полученные образцы промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального рН и высушивали в течение 6—7 ч при температуре $120\text{—}130 \text{ }^\circ\text{C}$.

Развитие пористой структуры полученных адсорбентов предварительно оценивали по адсорбции паров бензола эксикаторным методом. Для получения детальной информации о пористой структуре синтезированных углей исследовали адсорбцию азота при температуре 77 K , используя газоадсорбционный анализатор NOVA 2200 (Quantachrome, USA). Перед проведением измерений образцы выдерживали в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ Торр при температуре $180 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 16—20 ч.

Удельную поверхность рассчитывали методом БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$). Распределение объема пор по размерам рассчитывали при помощи NLDFT метода. Суммарный объем пор (V_{Σ}) оценивали по объему жидкого азота, адсорбированного при относительном давлении $P/P^0 = 0.99$. Объем мезопор ($V_{\text{ме}}$) рассчитывали как разницу между суммарным объемом пор и объемом микропор ($V_{\text{ми}}$).

Развиваемая в процессе активирования пористость, выраженная объемом сорбционных пор по

бензолу (V_S), выход продукта (Y) и насыпная плотность ($D_{\text{нас}}$) полученных углей представлены в табл. 1. В серии экспериментов, проводимых при различных температурах и одинаковом коэффициенте пропитки, насыпная плотность конечного продукта практически одинакова и составляет 0.36 — 0.37 г/см³. При этом максимальный объем пор по бензолу (0.77 см³/г) достигается при температуре 400 °С. При дальнейшем увеличении температуры происходит падение объема пор до величины 0.64 см³/г. Выход конечного продукта достаточно высокий и колеблется в пределах от 47 до 46 %, что соответствует общепринятому выходу при получении углей из косточкового сырья.

Дальнейшие исследования проводили при температуре 400 °С, изменяя коэффициент пропитки. При малых коэффициентах пропитки ($X_p = 0.5$ — 0.75) насыпная плотность составляет 0.44 — 0.45 г/см³. Объем сорбционных пор незначительный — 0.44 см³/г. При повышении коэффициента пропитки до 1.0 — 1.25 г/см³ насыпная плотность существенно снижается до 0.36 г/см³. Выход готового продукта остается практически одинаковым — 46 %. Объем сорбционных пор резко возрастает пропорционально увеличению количества ортофосфорной кислоты. При $X_p = 0.5$ $V_S = 0.33$, а при $X_p = 1.25$ составляет 0.80 см³/г. Таким образом, оптимальной для проведения эффективного химического активирования является температура 400 °С и коэффициенты пропитки X_p 1.0 и 1.25 , соответствующие получению активированных углей с максимальными объемами сорбционных пор по

Т а б л и ц а 1

Развитие объема сорбционных пор по бензолу и выход продукта в процессе химического активирования кизиловой косточки ($\tau_{\text{акт}} = 1$ ч)

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	X_p	$D_{\text{нас}}, \text{ г/см}^3$	$V_S, \text{ см}^3/\text{г}$	Выход, %
400	1.0	0.36	0.77	46
450	1.0	0.37	0.66	48
500	1.0	0.36	0.64	47
400	0.5	0.44	0.33	47
400	0.75	0.45	0.44	46
400	1.25	0.36	0.80	45

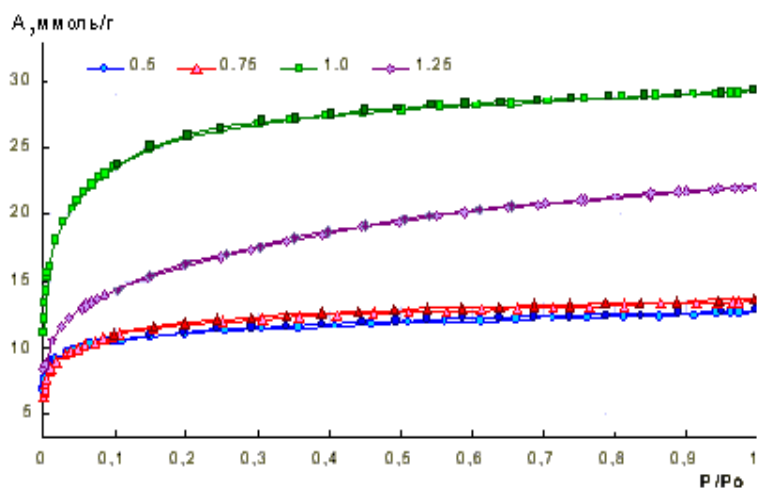


Рис. 1. Изотермы сорбции—десорбции азота (77 К) образцами активированных углей из кизиловой косточки ($\tau_{\text{акт}} = 60$ мин, $t_{\text{акт}} = 400$ °С).

бензолу (0.77 — 0.80 см³/г).

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции азота активированными углями, полученными из кизиловой косточки с разной степенью пропитки H_3PO_4 при температуре 400 °С. Согласно классификации ЮПАК [13], изотермы, полученные при коэффициентах пропитки $X_p = 0.5$ и 0.75 , относятся к I типу, который характерен для преимущественно микропористых адсорбентов. Изотермы адсорбции, соответствующие коэффициентам пропитки X_p 1.0 и 1.25 занимает промежуточное место между изотермами I и II типа. Первоначальный отрезок изотерм соответствует типу I и характеризуется наличием микропор. При более высоких значениях P/P^0 (свыше 0.2) наблюдается увеличение количества адсорбируемого азота, что характерно для изотерм II типа, представляющих неограниченную монослойно-многослойную адсорбцию. При увеличении коэффициента пропитки до $X_p = 1.25$ происходит утончение стенок между порами, за счет чего микропоры укрупняются и сливаются с образованием мезопор. В свою очередь мезопоры также укрупняются с образованием макропор, не способных поглощать молекулы азота. В результате таких превращений удельная поверхность по БЭТ резко падает (табл. 2).

В табл. 2 представлены характеристики пористой структуры активных углей, полученных при температуре 400 °С с различными коэффициентами пропитки. Импрегнирование исходного сырья до коэффициента пропитки $X_p = 0.5$ — 0.75 , приводит к получению активных углей с доста-

Т а б л и ц а 2

Характеристика пористой структуры активированных углей из кизиловой косточки ($t_{\text{акт}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{акт}} = 1\text{ ч}$)

X_p	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	V_{Σ}	$\text{см}^3/\text{г}$		$V_{\text{ми}}/V_{\Sigma}, \%$
			$V_{\text{ми}}$	$V_{\text{ме}}$	
0.50	933	0.44	0.34	0.346	77
0.75	979	0.47	0.38	0.315	81
1.00	2169	1.00	0.80	0.667	80
1.25	1319	0.77	0.32	0.371	42

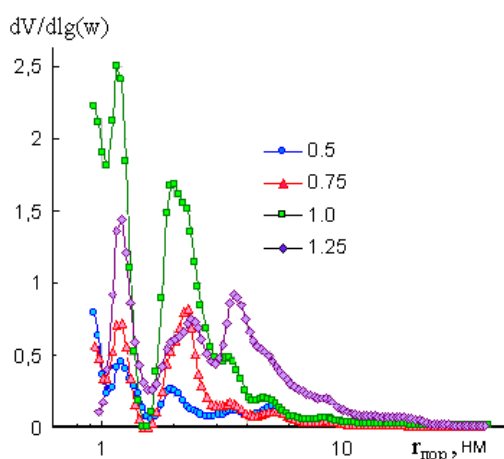


Рис. 2. Распределение объема пор по размерам для образцов активированных углей из кизиловой косточки ($\tau_{\text{акт}}=60\text{ мин}$, $t_{\text{акт}}=400\text{ }^{\circ}\text{C}$).

точно высокой удельной поверхностью (930—980 $\text{м}^2/\text{г}$). При увеличении коэффициента пропитки до $X_p=1.0$ удельная поверхность по БЭТ резко возрастает и достигает 2170 $\text{м}^2/\text{г}$, объем микропор при этом составляет 0.8 $\text{см}^3/\text{г}$. При дальнейшем увеличении коэффициента пропитки до 1.25 удельная поверхность по БЭТ падает до 1300 $\text{м}^2/\text{г}$, резко снижается объем микропор (0.32 $\text{см}^3/\text{г}$) и увеличивается объем мезо- и макропор.

На рис. 2 представлены кривые распределения объемов пор по размерам согласно модели, описывающей щелеобразно-цилиндрические поры (NLDFT). Кривые характеризуются наличием двух максимумов с эффективными радиусами 1.17—1.22 и 2.0—2.44 нм. Из анализа представленных кривых видно, что в этой области радиусов пор с увеличением коэффициента пропитки от 0.5 до 1.0 объем пор возрастает, а при дальнейшем увеличе-

нии X_p до 1.25 происходит достаточно резкое падение этого показателя. Анализируя область 3—10 нм, можно видеть, что для углей с коэффициентами пропитки 0.5—0.75 пористая структура развита незначительно. При увеличении коэффициента пропитки до 1.0—1.25 наблюдается резкое увеличение объемов пор с размером 3.7 нм. Это свидетельствует о развитии мезопор при использовании коэффициента пропитки 1.0—1.25.

Таким образом, подбор соотношения H_3PO_4 /прекурсор является важным фактором управления пористостью, позволяющим получать активные угли с желаемой пористой структурой. Оптимальными условиями получения активных углей с развитой микропористостью является температура 400 $^{\circ}\text{C}$, коэффициент пропитки $X_p=1.00$. Для получения углей с преимущественным развитием мезо- и макропор необходимо использовать коэффициент пропитки 1.25.

Проведенные сорбционные исследования по осветлению раствора метиленового голубого (МГ) хорошо согласуются с данными, характеризующими пористую структуру. Поскольку получаемые при химическом активировании угли являются преимущественно микропористыми, как правило, не удается достичь высоких показателей сорбционной активности по МГ (рис. 3). Изотерма адсорбции образца, полученного при минимальном коэффициенте пропитки $X_p=0.5$, характеризуется незначительным подъемом в области низких равновесных концентраций. В области концентраций 500—1400 мг/л наблюдается тенденция к насыщению.

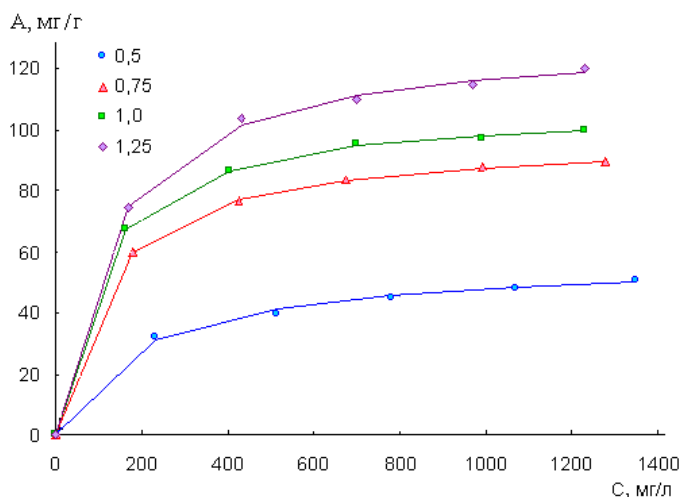


Рис. 3. Изотермы сорбции метиленового голубого образца активированных углей, полученных при разных коэффициентах пропитки.

Т а б л и ц а 3

Параметры изотерм Лэнгмюра, рассчитанные для различных коэффициентов пропитки

X_p	Константы изотерм Лэнгмюра		
	a_0 , мг/г	K	R^2
0.5	57.1	0.005	0.996
0.75	97.6	0.0089	0.999
1.0	107.7	0.0103	0.999
1.25	131.3	0.0079	0.999

Достигаемые значения сорбционной емкости составляют лишь 35–40 мг/г. При максимальном коэффициенте пропитки $X_p=1.25$ сорбционная емкость в области высоких равновесных концентраций достигает 120 мг/г. Этот показатель уже сопоставим с сорбционной активностью высокопористых промышленных углей [14].

Полученные изотермы адсорбции МГ были рассчитаны при помощи уравнения Ленгмюра:

$$a = a_0 \cdot K C_{\text{равн}} / (1 + K C_{\text{равн}}),$$

где $C_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация, мг/л; a_0 — величина максимальной адсорбции, мг/г; K — константа.

В табл. 3 представлены величины предельной адсорбции, коэффициентов уравнения Лэнгмюра и коэффициентов корреляции для углей с различными коэффициентами пропитки. Коэффициенты корреляции очень высоки для всех исследуемых образцов, что говорит о соответствии модели Лэнгмюра экспериментальным данным. Как видно, с увеличением коэффициента пропитки максимальная адсорбция постепенно увеличивается и достигает значения 131 мг/г для образца с $X_p=1.25$. Увеличение максимальной адсорбции при возрастании коэффициента пропитки хорошо согласуется с соответствующим изменением объема мезопор, что свидетельствует о том, что МГ преимущественно адсорбируется в мезопорах.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о перспективности дальнейшей работы в области переработки кизиловой косточки в высокопористые угли. Такая переработка, с одной стороны, органично решает проблему утилизации отходов сельскохозяйственной

продукции, с другой — служит прекурсором для получения активированного угля, который, в свою очередь, может использоваться для улучшения экологической ситуации.

РЕЗЮМЕ. Хімічною активацією кизилової кісточки ортофосфорною кислотою отримано зразки високопористого активованого вугілля. Досліджено вплив коефіцієнта просочування та температури активації на пористу структуру вугілля. Встановлено, що оптимальними параметрами процесу активації є температура 400 °С та коефіцієнти просочування X_p 1.0–1.25, що дозволяє отримувати активоване вугілля з максимально високими характеристиками поруватої структури. Досліджено знебарвлюючу здатність по відношенню до метиленового блакитного.

SUMMARY. High porous active carbons have been obtained by phosphoric acid activation of dogwood stone. The influence of impregnation ratio and activation temperature on porous structure has been investigated. It was established that optimal temperature of activation is 400 °C and impregnation coefficient X_p 1.0–1.25, that allow to obtain active carbons with maximal characteristics of porous structure. Decolorizing capacity concerning methylene blue has been investigated.

1. Zhonghua Hu, Huimin Guo, M.P. Srinivasan, Ni Yaming. // Separ. and Purif. Technol. -2003. -31. -P. 47–52.
2. Joao M. Valente Nabais, Pedro Nunes, Peter J.M. Carrott et al. // Fuel Proc. Techn. -2008. -89. -P. 262–268.
3. Joao Valente Nabais, Peter Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott et al. // Biores. Technol. -2008. -99. -P. 7224–7231.
4. Kermil Wilson, Hong Yang, Chung W. Seo, Wayne E. Marshall. // Ibid. -2006. -97. -P. 2266–2270.
5. Namasivayam C., Sangeetha D. // J. Hazard. Mater. -2006. -135. -P. 449–452.
6. http://www.kizil.com.ua/kizil_ukr.html
7. Сыч Н.В. // Экологические и ресурсосбережение. -2008. -№ 3. -С. 54–57.
8. Puziy A.M., Strelko V.V., Chubar N.I., Tsyba N.N. // Proc. ISSHAC-7, Poland, Kazimierz Dolny. -2009. -P. 63–65.
9. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. // Carbon. -2005. -43, № 14. -P. 2857–2868.
10. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. // Carbon. -2007. -45, № 10. -P. 1941–1950.
11. Budinova T, Ekinici E, Yardim F. et al. // Fuel Proces. Technol. -2006. -87, № 10. -P. 899–905.
12. Girgis BS, El-Hendawy AA. // Micropor. Mesopor. Mater. -2002. -52, № 2. -P. 105–117.
13. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. // Pure and Appl. Chem. -1985. -51, № 4. -P. 603–619.
14. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. -М.: Металлургия, 2000.