

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК: 661.183

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ПО КРИПТОНУ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ИЗ КОМПОЗИТА
ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ФЕНОЛ-ЛИГНИНО-
ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

© 2022 г. В. В. Самонин^{а,*}, Е. Д. Хрылова^а, Е. А. Спиридонова^а, М. Л. Подвязников^а

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: samonin@lti-gti.ru

Поступила в редакцию 21.06.2021 г.

После доработки 01.09.2021 г.

Принята к публикации 01.09.2021 г.

Исследована пористая структура гранулированных активированных углей из композита гидролизного лигнина и фенол-лиггино-формальдегидной смолы, определены объемы характерных типов пор, характеристическая энергия адсорбции и основные технические характеристики. Показана возможность получения микропористых, механически прочных сорбентов на основе отхода 3 класса опасности – гидролизного лигнина при введении в состав исходного сырьевого композита фенол-лиггино-формальдегидной смолы. Установлено, что степень обгара 35% является оптимальной для активных углей из данного вида сырья и позволяет получить сорбент с объемом микропор 0.36 см³/г и механической прочностью на истирание не менее 82%, что не уступает по сорбционным и техническим характеристикам промышленно выпускаемым активированным углям. Показано, что карбонизат из лигнина и фенол-лиггино-формальдегидной смолы обладает ярко выраженными молекулярно-ситовыми свойствами, при этом объем пор 0.30 см³/см³ доступен только для молекул с диаметром не более 0.44 нм. На примере сорбции криптона оценена возможность применения активных углей из лигнина для сорбции радиоактивных благородных газов.

Ключевые слова: пористая структура, активированный уголь, лиггин, сорбция

DOI: 10.31857/S0044453722020236

Благодаря своим физико-химическим свойствам, активированный уголь является уникальным сорбентом, с использованием которого можно решать вопросы химической и биологической безопасности человека и окружающей среды.

В течение последних нескольких лет средний ежегодный прирост мирового потребления активированного угля составлял около 5.5% и по итогам 2019 года составлял порядка 1.85–1.90 млн т. В 2000 году выпуск активированных углей в России не превышал 7 тыс. т/год и только с 2016 года начался заметный рост объемов производства. В 2020 году российскими предприятиями было выпущено 12 059.3 т активированного угля [1]. Отсутствие качественных отечественных активированных углей приводит к проблемам в таких отраслях как газопереработка, гидрометаллургия золота, очистка газовых выбросов АЭС, питьевое водоснабжение, детоксикация почв, противогазовая техника [2].

Для адсорбции газов и паров используют микропористые гранулированные активные угли.

С этой целью отечественная промышленность выпускает в настоящее время, как правило, из трех видов сырья, следующие марки газовых и рекуперационных активных углей: АГ-2, СКТ, АР, СКТ-3, АРТ, БАУ (БАУ-А; БАУ-К; БАУ-МФ). Угли АГ-2 (марок А и Б) и АР (марок АР-А, АР-Б, АР-В) получают из каменноугольной пыли и смолы методом парогазовой активации. Уголь СКТ синтезируют из торфа, а угли СКТ-3 и АРТ (марок АРТ-1 и АРТ-2) – из торфа и каменноугольной пыли методом химической активации, уголь БАУ получают из древесного угля марки А, обработкой его водяным паром при температуре более 800°С. Активные угли для газоочистки характеризуются объемом микропор в пределах 0.24–0.48 см³/г при суммарном объеме пор 0.52–1.00 см³/г, насыпная плотность их составляет 0.30–0.60 г/см³.

Основной объем (80–85%) активированного угля производится из невозобновляемых ресурсов, таких как ископаемые угли, древесина и торф [2, 3]. Одним из эффективных путей структуриро-

вания углеродсодержащих материалов, в том числе и торфа, для получения высокоактивных сорбентов с заданной пористой структурой является метод химической активации. Использование раствора сернистого калия для пропитки торфа и последующей карбонизации, и активации позволяет получать активные угли типа СКТ с объемом микропор $0.35\text{--}0.60\text{ см}^3/\text{г}$, прочностью не менее 60% и высокими сорбционными свойствами, в том числе по отношению к инертным и благородным газам, за счет наличия в структуре материала гетероатома серы [4].

Образующийся в технологическом цикле гидролизного производства путем перколяции серной кислоты через слой древесины лигнин, представляет собой сложную смесь продуктов гидролитического распада древесины, которая включает в себя измененный лигнин растительной клетчатки, полисахариды, лигногуминовые вещества, неотмытые минеральные и органические кислоты (преимущественно серная, муравьиная, уксусная) и зольные элементы [5]. По своему химическому составу лигнин является перспективным материалом для получения активных углей. На свалках гидролизных предприятий находится более 2 млн тонн гидролизного лигнина [6]. Таким образом, в силу экологической опасности и многотоннажности лигниновых отходов, использование их в качестве сырья для получения качественных активированных углей также весьма актуально.

Несмотря на ряд ценных достоинств лигнина, таких как возможность грануляции без связующего и дешевизну, активированные угли на его основе имеют большой объем макропор и низкую механическую прочность. Введение в состав лигнина специфических связующих, например, фенол-лигнино-формальдегидной смолы, позволит увеличить прочность адсорбентов, снизить объем крупных пор и повысить объем микропор. Целью данной работы является изучение пористой структуры и сорбционных свойств активного угля, получаемого из композита лигнина и фенол-лигнино-формальдегидной смолы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали углеродные сорбенты из композита гидролизного лигнина и фенол-лигнино-формальдегидной смолы.

В качестве сырья для получения активированных углей использовали гидролизный лигнин ЗАО «Петроспирт» (территория Ленинградского гидролизного завода) и фенол-лигнино-формальдегидную смолу ФЛА-4 ОАО «ВНИИБ».

Лигнин, после помола до фракции менее 160 мкм, смешивали с водой или водным раствором фенол-лигнино-формальдегидной смолы и

формовали на шнек-грануляторе. В смешанных образцах содержание смолы составляло 60 мас. %, что позволяло обеспечить достаточную прочность получаемого активированного угля. Сформованные гранулы подвергали карбонизации при температуре (650–700)°С и последующей активации при температуре (800–850)°С.

Качество полученных сорбентов оценивалось по методикам, принятым для аттестации активированных углей.

Насыпная плотность определялась в соответствии с ASTM D 2854; зольность в соответствии с ASTM D 2866, прочность на истирание в соответствии с ASTM D 3802, кажущаяся плотность — методом волюмометрии, пикнометрическая плотность пикнометрическим методом с использованием в качестве пикнометрической жидкости бензола и четыреххлористого углерода. Параметры микропористой структуры рассчитывались из изотермы адсорбции бензола, определенной адсорбционно-вакуумным методом. Для определения предельного объема сорбционного пространства использовали эксикаторный метод. Адсорбция криптона определялась в замкнутой циркуляционной установке методом меченых атомов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведено сравнение результатов исследования пористой и микропористой структуры и технических характеристик гранулированных активированных углей из композита гидролизного лигнина и фенол-лигнино-формальдегидной смолы полученных при различной степени обгара.

Зависимость технических характеристик полученных адсорбентов от степени обгара представлена в табл. 1.

Представленные в табл. 1 результаты показывают, что карбонизат смешанного образца имеет большую кажущуюся плотность по сравнению с карбонизатом образца из лигнина, что дает основание предположить, потенциальную возможность развития микропористости в процессе дальнейшей активации.

С ростом обгара пикнометрическая плотность всех образцов возрастает, причем если при обгаре (15 ± 2)% еще не весь объем пор доступен для четыреххлористого углерода, то при обгаре (35 ± 2)% пикнометрические плотности, определенные по бензолу и четыреххлористому углероду практически совпадают и соответствуют значениям для активированных углей. Это позволяет утверждать, что при степени обгара (35 ± 2)% достигнута достаточная полнота формирования углеродного скелета адсорбента.

Из представленных в табл. 1 результатов видно, что увеличение степени обгара приводит к снижению механической прочности образцов,

Таблица 1. Зависимость технических характеристик углеродных адсорбентов от степени обгара

α , %	Образец (исходное сырье)	Δ , г/см ³	δ , г/см ³	ρ , г/см ³		A , %	H , %
				C ₆ H ₆	CCl ₄		
0 (карбонизат)	Лигнин	0.35	0.66	1.86	1.47	5	89
	ФЛА-4	0.53	1.15	1.59	1.50	1	99
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.51	1.04	1.64	1.55	3	99
15 ± 2	Лигнин	0.29	0.56	1.82	1.61	6	85
	ФЛА-4	0.44	0.90	1.67	1.62	3	99
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.45	0.91	1.70	1.60	4	98
25 ± 2	Лигнин	0.28	0.51	1.92	1.71	8	80
	ФЛА-4	0.42	0.85	1.69	1.64	3	98
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.39	0.80	1.79	1.65	5	97
35 ± 2	Лигнин	0.25	0.46	1.97	1.82	9	75
	ФЛА-4	0.39	0.72	1.78	1.71	3	97
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.36	0.69	1.92	1.89	7	96

Обозначения: α – степень обгара, Δ – насыпная плотность, δ – кажущаяся плотность, ρ – пикнометрическая плотность, A – зольность, H – прочность.

Таблица 2. Параметры пористой структуры активированных углей

α , %	Образец	V_{Σ} , см ³ /см ³	$V_{ма}$, см ³ /см ³	$V_{ме}$, см ³ /см ³	$V_{ми}$, см ³ /см ³
15 ± 2	Лигнин	0.69	0.49	0.10	0.09
	ФЛА-4	0.46	0.24	0.08	0.14
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.47	0.18	0.09	0.19
25 ± 2	Лигнин	0.73	0.50	0.09	0.10
	ФЛА-4	0.53	0.31	0.08	0.15
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.55	0.24	0.10	0.23
35 ± 2	Лигнин	0.76	0.56	0.09	0.11
	ФЛА-4	0.60	0.32	0.09	0.19
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.64	0.28	0.11	0.25

Обозначения: α – степень обгара, V_{Σ} – суммарный объем пор, $V_{ма}$ – объем макропор, $V_{ме}$ – объем мезопор, $V_{ми}$ – объем микропор.

для образца из лигнина механическая прочность с увеличением обгара снижается на 20% и составляет 55%, вследствие чего, использование такого угля в динамических процессах адсорбции практически невозможно. Введение в состав исходного сырья фенол-лигнино-формальдегидной смолы приводит к уплотнению материала и увеличению его механической прочности, которая соответствует требованиям к высокопрочным промышленным активированным углям.

В некоторых областях использования активных углей, например, для очистки воды, особые требования предъявляются к зольности материала. Введение в состав низзолной фенол-лигнино-формальдегидной смолы (зольность которой составляет 1%) позволяет снизить зольность активированных лигниновых углей на 20%.

В работе изучены параметры пористой структуры, полученных активированных углей (табл. 2).

Как показывают результаты исследования пористой структуры полученных материалов, для активированных углей из лигнина, характерно наличие значительного объема макропор, который увеличивается с увеличением обгара, что приводит к снижению механической прочности. В то же время, увеличение степени обгара для образцов из лигнина не приводит к увеличению объема микропор. Введение же фенол-лигнино-формальдегидной смолы в исходный лигнин способствует проникновению смолы в пространство между частичками лигнина и в структуру лигнина, с образованием более плотного композиционного углеродсодержащего сырьевого материала, что ведет к значительному снижению

Таблица 3. Параметры микропористой структуры активированных углей

α , %	Образец	W_0 , см ³ /см ³	E , кДж/моль	\bar{X} , нм
15 ± 2	Лигнин	0.11	22	0.55
	ФЛА-4	0.14	21	0.56
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.22	21	0.56
25 ± 2	Лигнин	0.11	21	0.58
	ФЛА-4	0.15	20	0.59
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.23	20	0.59
35 ± 2	Лигнин	0.13	20	0.60
	ФЛА-4	0.20	20	0.61
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.25	19	0.64

Обозначения: α – степень обгара, W_0 – предельный объем адсорбционного пространства, E – характеристическая энергия адсорбции, \bar{X} – полуширина микропор.

доли макропор и увеличению доли микропор в пористой структуре полученных смешанных образцов углеродных адсорбентов. В процессе активации происходит постепенное выгорание фрагментов структуры исходных углеродсодержащих сырьевых материалов, имеющих различную термическую устойчивость и реакционно-способность. Уголь из лигнина получается (активируется) на более ранних стадиях, чем уголь из смолы (раскрытие пор происходит уже при степени обгара 15%). В смешанном образце в процессе активирования “смоляная” составляющая вносит свой определяющий вклад в развитие пористой и, особенно, микропористой структуры получаемого углеродного адсорбента. При этом объем микропор углеродного адсорбента из смешанного сырья превышает аналогичную характеристику как угля из лигнина, так и угля из фенол-лигнин-формальдегидной смолы.

На основании изотерм адсорбции паров бензола проведен расчет параметров микропористой структуры полученных активированных углей (табл. 3).

Как показывают результаты исследования параметров микропористой структуры, при увеличении степени обгара, наряду с ростом предельного объема сорбционного пространства, происходит некоторое увеличение размера микропор и снижение характеристической энергии адсорбции, рассчитанной по уравнению ТОЗМ М.М. Дубинина, величина которой снижается от 21 до 19 кДж/моль для образца из смешанного сырья при увеличении обгара от 15 до 35%.

В табл. 4 представлены результаты определения предельного объема сорбционного пространства по адсорбатам с различным критическим диаметром молекул.

Из результатов, представленных в табл. 4, видно, что с ростом степени обгара развивается как объем, так и размер микропор, что дает возмож-

ность достижения контролируемой оптимальной степени обгара. Результатом введения в состав сорбента фенол-лигнин-формальдегидной смолы является увеличение при прогрессирующей активации объема и размера мелких пор, недоступных для сравнительно крупных молекул бензола – изооктана – четыреххлористого углерода, что наглядно видно из сопоставления предельных объемов сорбционного пространства. При увеличении степени обгара с 25 до 35% предельный объем сорбционного пространства практически не изменяется, при этом доля пор с размером более 0.69 нм повышается с 61 до 84%.

Карбонизованный смешанный образец, в отличие от образцов из лигнина и фенол-лигнин-формальдегидной смолы, обладает ярко выраженным молекулярно-ситовым эффектом и объемом пор 0.30 см³/см³ доступен только для молекул с диаметром 0.44 нм. При этом для молекулы четыреххлористого углерода доступен только объем пор 0.04 см³/см³. Проведение активации материала до обгара 35% способствует к практически выравниванию объемов пор доступных для молекул с различным критическим диаметром. Например, для молекул метанола (0.44 нм) доступный объем пор для активного угля из смешанного сырья составляет 0.43 см³/см³, а для молекул *n*-октана (0.49 нм) и вплоть до четыреххлористого углерода (0.69 нм) 0.36–0.38 см³/см³, что является близкими величинами.

Активированный уголь из лигнина и фенол-лигнин-формальдегидной смолы, при высокой механической прочности, по параметрам пористой структуры не уступает промышленным углям, используемым для очистки газов и паров, и адсорбции из жидкой фазы (табл. 5).

Таким образом, по результатам исследований установлено, что введение фенол-лигнин-формальдегидной смолы в лигнин на стадии смешивания

Таблица 4. Предельные объемы сорбционного пространства по различным адсорбатам (указан критический размер молекул сорбатов [7])

Степень обгара, %	Образец	$W_s, \text{см}^3/\text{см}^3$				
		CH_3OH 0.44 нм	<i>n</i> -октан 0.49 нм	C_6H_6 0.58 нм	изооктан 0.67 нм	CCl_4 0.69 нм
0 (карбонизат)	Лигнин	0.12	0.12	0.08	0.04	0.03
	ФЛА-4	0.23	0.20	0.16	0.11	0.08
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.30	0.07	0.07	0.07	0.04
15 ± 2	Лигнин	0.19	0.18	0.19	0.17	0.13
	ФЛА-4	0.24	0.24	0.22	0.18	0.13
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.36	0.28	0.28	0.28	0.23
25 ± 2	Лигнин	0.31	0.20	0.19	0.19	0.16
	ФЛА-4	0.25	0.25	0.23	0.19	0.14
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.41	0.40	0.31	0.27	0.25
35 ± 2	Лигнин	0.41	0.20	0.20	0.21	0.19
	ФЛА-4	0.32	0.30	0.28	0.23	0.19
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.43	0.38	0.36	0.37	0.36

Обозначения: α – степень обгара, W_s – предельный объем сорбционного пространства.

Таблица 5. Характеристики активных углей

Образец	$V_{\text{ма}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ме}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ми}}, \text{см}^3/\text{г}$	$P, \%$
Лигнин + 60% ФЛА-4 (обгар 35%)	0.41	0.16	0.36	82
БАУ-А*	0.35–1.45	0.08–0.10	0.22–0.25	не менее 60
АДГ-II	0.13–0.25	0.03–0.12	0.50–0.85	не менее 75
СКТ-3	0.25–0.32	0.06–0.09	0.37–0.46	не менее 71
АЦБ-1	0.17–0.19	0.16–0.26	0.42–0.47	не менее 75

Обозначения: $V_{\text{ма}}$ – объем макропор, $V_{\text{ме}}$ – объем мезопор, $V_{\text{ми}}$ – объем микропор, P – механическая прочность при истирании. Звездочкой отмечены значения характеристик промышленных активных углей [8].

ния, позволяет получать активированные угли с объемом микропор $0.36 \text{ см}^3/\text{г}$ и механической прочностью на истирание не менее 82%. Установлено, что степень обгара 35% является оптимальной для активных углей из данного вида сырья. Карбонизат из лигнина и фенол-лигнино-формальдегидной смолы обладает ярко выраженным молекулярно-ситовым эффектом, при этом объем пор $0.30 \text{ см}^3/\text{см}^3$ доступен только для молекул с диаметром 0.44 нм. Полученный активированный уголь по параметрам пористой структуры не уступает промышленным российским углям, превышая их по механической прочности на истирание в 1.1–1.7 раза.

Одним из направлений использования активированных углей является очистка радиоактивных инертных газов, образующихся при делении топлива. Один из способов повышения сорбции благородных газов, снижение температуры отхо-

дящих газов и охлаждение сорбента. В работе исследована возможность применения активированных углей на основе лигнина и фенол-лигнино-формальдегидной смолы для очистки от радиоактивных благородных газов в широком диапазоне температур. Коэффициенты адсорбции криптона, численно равные объему сухого воздуха, полностью очищаемого от криптона в статических условиях, приведены в табл. 6. В качестве эталона для сравнительной оценки сорбционных свойств по благородным газам использовали активированный уголь типа СКТ-3, который является одним из лучших российских углеродных адсорбентов для этой цели.

Как показали проведенные исследования, адсорбция криптона образцом, полученным из смешанного сырья (лигнин + 60% ФЛА-4) выше, чем на угле СКТ-3 во всем интервале температур. Можно предположить, что высокая сорбционная способность по криптону (молекуле с размером

Таблица 6. Коэффициенты адсорбции криптона

α , %	Образец	Γ_{Kr} , см ³ /см ³				
		+20°C	0°C	–20°C	–40°C	–60°C
0 (карбонизат)	Лигнин	23	35	56	99	193
	Лигнин + 60% ФЛА-4	14.5	18	25	35	52.5
15 ± 2	Лигнин	42	58	85	135	235
	Лигнин + 60% ФЛА-4	58	83	118	186	312
25 ± 2	Лигнин	49	68	98	152	262
	Лигнин + 60% ФЛА-4	89	116	158	229	347
35 ± 2	Лигнин	56	77	111	176	287
	Лигнин + 60% ФЛА-4	105	135	178	246	363
	СКТ-3	36	52	81	162	332

Обозначения: α – степень обгара, Γ_{Kr} – коэффициент адсорбции криптона.

0.39 нм), у образца из смешанного сырья высока вследствие наличия значительного объема пор с малым размером ($d = 0.44$ нм), определенным по метанолу (табл. 4). Значительная сорбционная способность по плохосорбирующемуся благородному газу криптону как активным углем СКТ-3, так и образцом, полученным из смешанного сырья (лигнин + 60% ФЛА-4) обусловлена наличием в составе углей гетероатома серы, который в большой степени повышает дисперсионное взаимодействие адсорбента с молекулами криптона. Присутствие остаточного количества серы в образцах обусловлено технологией их получения. Для углей серии СКТ (сернисто-калиевые торфяные) характерно внесение серы на стадии формирования углей, а для получаемого в данной работе образца, сера находится в исходном лигнине, который образуется при перколяции серной кислоты через слой измельченной древесины. Отмывка образцов не приводит к абсолютному удалению серы из адсорбентов, вследствие чего присутствующий в угле гетероатом серы усиливает сорбционные свойства поглотителей. Особенность введения серы в структуру материала и ее состояние в адсорбенте во многом определяют сорбционные характеристики активного угля. Как видно из табл. 6, при температуре 20°C различие в сорбционной способности углей значительно, вероятно за счет различного состояния серы в угле вследствие различных приемов ее введения в адсорбент. При снижении температуры до –60°C эта избирательность утрачивается, вследствие определяющего влияния при данных условиях дисперсионного взаимодействия, обусловленного размерным фактором.

Как показали проведенные исследования, адсорбционная способность полученных активных углей по криптону во всем интервале температур превышает сорбционную емкость угля СКТ-3.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30029).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Обзор рынка активированного (активного) угля в России, СНГ и мире (10 издание). – http://www.infomine.ru/files/catalog/169/file_169_eng.pdf(дата обращения 07.06.2021).
2. Мухин В.М. // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. № 3. С. 309. <https://doi.org/10.15372/KhUR20160305>
3. Бамбалов Н.Н. // Химия твердого топлива. 2012. № 5. С. 6. *Bambalov N.N. // Solid Fuel Chemistry. 2012. Vol. 46. № 5. P. 282.* <https://doi.org/10.3103/S0361521912050023>
4. Мухин В.М. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: ПХТУ, 2012. 305 с. ISBN 9785723709058.
5. Болтовский В.С. // Тр. БГТУ. 2014. № 4 (168). С. 105.
6. Цветков М.В. // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 7. С. 988. DOI . *Tsvetkov M.V. Rus. J. of Applied Chemistry. 2018. V.91. № 7. P. 1129.* DOI <https://doi.org/10.1134/S1070427218070108>. <https://doi.org/10.1134/S0044461818070095>
7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 593 с.
8. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Часть I – СПб: “Мир и Семья”, 2002. 988 с.