

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

УДК 662.71+544.723

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОТХОДОВ АГРОПРОМЫШЛЕННОГО
КОМПЛЕКСА И ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ТОПЛИВА
И УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ

© 2023 г. Е. М. Красникова^{а,*}, Н. В. Моисеенко^а, В. В. Гончаров^а

^аЛипецкий государственный технический университет, Липецк, Россия

*e-mail: k.elena-73120@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.06.2022 г.

После доработки 07.09.2022 г.

Принята к публикации 08.10.2022 г.

Рассмотрены способы получения высокоэнергетического топлива из древесины сосны с применением кислотных добавок и оценена возможность использования химически обработанной скорлупы косточки вишни в качестве углеродного сорбента. С использованием низкотемпературного пиролиза получен ряд углеродсодержащих материалов. Показано, что содержание углерода в данных материалах зависит от реагента, которым обработано исходное сырье, температуры и времени пиролиза. При последующей активации карбонизата из скорлупы косточки вишни окислителями выявлено, что азотная кислота существенно увеличивает катионообменную емкость материала, позволяя его использовать в качестве адсорбента.

Ключевые слова: биотопливо, пиролиз, сорбенты, древесина сосны, источники энергии, кислотные добавки, биомасса

DOI: 10.31857/S0044453723040180, EDN: TGCLPH

ВВЕДЕНИЕ

Различные источники энергии играют важную роль в постоянно изменяющемся мире. Энергетические источники подразделяют на три категории: ископаемое топливо, ядерная энергетика и возобновляемые источники энергии. Под ископаемым топливом понимают уголь, нефть, природный газ, но, к сожалению, их запасы небесконечны. Единственный известный природный ресурс, который содержит в своем составе большое количество углерода и который можно использовать вместо ископаемого топлива, – биомасса. Биомасса – это все неископаемые органические материалы, обладающие высокой внутренней энергией. Она включает в себя водную и наземную растительность, в том числе отходы агропромышленного комплекса и деревообрабатывающей промышленности [1].

Глобальная популяемость отходов биомассы оценивается в 1011 тонн в год [2, 3]. Прямое использование биомассы затруднено из-за высокого содержания кислорода в ее составе, низкой растворимости целлюлозы и гемицеллюлозы, что особенно характерно для древесных отходов.

Одно из перспективных решений в области переработки биомассы в энергоценные топлива –

пиролиз. Пиролиз – это процесс термического разложения органического сырья с ограниченным доступом кислорода. При этом исходные материалы изменяются за счет удаления связанного кислорода, и, как следствие этого, увеличивается содержание углерода, уменьшается объем получаемых продуктов сгорания. В результате повышается температура сгорания вещества [4]. Экспериментальные данные показывают, что температурный режим пиролиза биомассы зависит от ее происхождения. Так, при пиролизе древесины сосны [5] выход твердого остатка максимален при низких температурах и скоростях нагрева. Однако, деструкции твердой фракции благоприятствует быстрое нагревание древесины.

Другое направление переработки отходов агропромышленного комплекса и деревообрабатывающей промышленности – производство различных сорбционных материалов. В последнее время данное направление исследований весьма актуально. Это объясняется, с одной стороны, возможностью переработки огромного количества отходов, а, с другой стороны, заинтересованностью в получении дешевых сорбционных материалов с заданными свойствами, которые по своим характеристикам, зачастую, не уступают

традиционным адсорбентам [6–8]. В качестве сырья для получения сорбционных материалов могут быть использованы опилки, косточки различных плодовых культур, лузга семян подсолнечника, стебли различных растений и т.д. [9–13].

Синтез углеродсодержащих адсорбентов из растительного сырья включает карбонизацию и активацию. От способа активации зависят химические свойства поверхности получаемого сорбента. Так, например, при модифицировании углеродного материала окислителями на его поверхности образуются различные функциональные группы (карбокисильные, гидроксильные, лактонные). Углеродные сорбционные материалы, полученные таким способом, в литературе называют окисленными углями. Отличие окисленных углей от обычных – их способность к катионному обмену за счет наличия на поверхности различных функциональных групп кислотного характера. Как следствие, окисленные угли имеют высокую адсорбционную активность по отношению к ионам металлов.

В исследовании авторов [14] для получения адсорбентов карбонизацию скорлупы любых орехов и косточек их плодов проводили при температуре 600–750°C с предварительной пропиткой исходного сырья раствором мочевины или тиомочевины. Полученный таким образом продукт подвергали парогазовой активации при повышенной температуре. В результате полученный адсорбент имел адсорбционную емкость по метиленовому голубому 290 мг/г, йодное число 1150 ед.

В работе [15] установлено, что основная стадия разложения скорлупы абрикосовой косточки происходит в интервале температур 200–360°C, а потеря массы – в интервале 300–600°C. Оптимальная температура карбонизации скорлупы косточки абрикоса составляла 350°C; время карбонизации 15 мин. Исходное сырье предварительно пропитывали насыщенным раствором NaCl.

Для получения углеродного адсорбента из скорлупы косточек вишни [16] исходное сырье предварительно обрабатывали 3.0 н. раствором гидроксида щелочного металла при 95–100°C. Далее материал промывали до нейтральной реакции среды и обрабатывали 4.0 н. раствором соляной кислоты с последующим доведением реакции среды до нейтральной. Карбонизацию и активацию проводили при 900°C. Полученный углеродный адсорбент имел удельную поверхность по БЭТ ~ 1000 м²/г.

В ходе исследований [17–19] получали окисленные углеродные адсорбенты, в качестве сырья для которых использовали различные углеродсодержащие материалы. Полученные материалы отличались высокой адсорбционной емкостью по отношению к ионам тяжелых металлов. В ходе

настоящего исследования в качестве сырья использовали скорлупу косточек вишни, карбонизацию которой проводили в интервале температур 300–400°C, поскольку было установлено, что дальнейшее увеличение температуры снижает выход углеродного материала. Также при повышении температуры карбонизации свыше 400°C возможно упорядочивание структуры углеродного материала, что неблагоприятно повлияет на его способности к окислению в ходе дальнейшего применения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сосновые опилки, скорлупа косточек вишни (СКВ), фосфорная кислота, азотная кислота, серная кислота, пероксид водорода (“ч.д.а.”, “х.ч.”, Россия).

Исходное древесное сырье измельчали до диаметра 1–5 мм, доводили до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105 ± 2°C в течение 2–3 ч. Далее проводили обработку сырья фосфорной кислотой в течение 24 ч, концентрация раствора H₃PO₄ составила 1 моль/л. На данном этапе протекали процессы кислотного гидролиза, а в случае ортофосфорной кислоты, также процессы фосфорилирования. После выдерживания в течение суток образцы отделяли от жидкой фазы, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Кислотность среды определяли универсальной индикаторной бумагой. Далее образцы снова сушили до постоянной массы. В результате получили материал, готовый к проведению низкотемпературного пиролиза.

При проведении пиролиза подготовленные образцы помещали в муфельную печь в тиглях с закрытыми крышками для обеспечения ограниченного доступа воздуха в систему. В качестве “стандартных” пиролизу подвергали образцы, необработанные фосфорной кислотой. Исследования проводили, изменяя температуру от 300 до 400°C (с шагом в 25 К) и время (30, 60, 90 мин).

В качестве сырья для получения сорбентов использовали скорлупу косточки вишни (СКВ). Скорлупа косточек плодовых культур имеет более прочную структуру по сравнению с опилками, поэтому более предпочтительна для производства углеродных адсорбентов. СКВ заливали ортофосфорной кислотой (концентрация 1 моль/л), выдерживали 24 ч при комнатной температуре, фильтровали и сушили при температуре 105 ± 2°C. После чего помещали в термостойкие тигли, накрывали крышками и проводили карбонизацию в муфельной печи при температуре 375°C в течение 20 мин.

Далее проводили модифицирование (окисление) полученного углеродного материала. В каче-

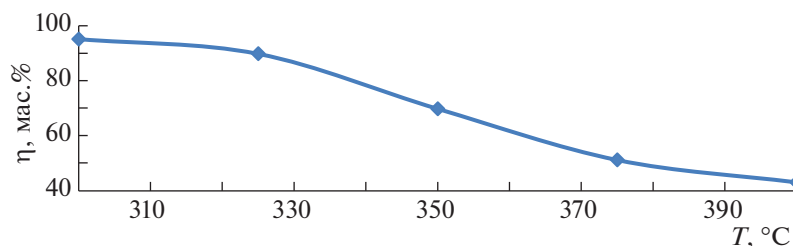


Рис. 1. Выход (η) углеродного материала (карбонизата) в зависимости от температуры карбонизации.

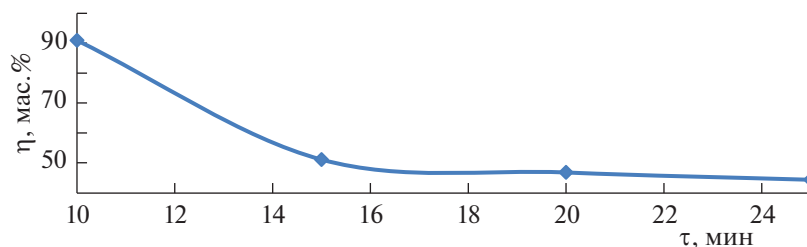


Рис. 2. Выход карбонизата (η) в зависимости от времени карбонизации (τ).

стве окислителей использовали HNO_3 , H_2SO_4 и H_2O_2 . На данном этапе работы исследовали оптимальную концентрацию окислителя. Для этого по 1 г карбонизата СКВ помещали в конические колбы и заливали 10 мл окислителя разной концентрации. Выдерживали сутки при комнатной температуре, а затем отмывали от раствора окислителя дистиллированной водой до нейтральной среды (рН 7). Значение рН контролировали с помощью стеклянного электрода на приборе “Эксперт-01” (Россия). После чего углеродный материал сушили при температуре $105 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

После проведения экспериментов с пиролизом сосновых опилок полученный остывший продукт взвешивали и рассчитывали его выход. Пиролиз проводили в муфельной электропечи SNOOL 8.2/1100 LSM 01 (страна производитель Литва). Образцы взвешивали на электронных аналитических весах “ГОСМЕТР” (страна производитель Россия).

Анализ выхода твердого углеродсодержащего продукта в зависимости от температуры пиролиза проводили для “стандарта” и материала, обработанного ортофосфорной кислотой.

На рис. 1 и 2 представлен выход углеродных материалов в зависимости от температуры и времени карбонизации. Исследование показало, что резкое снижение выхода твердого продукта наблюдается в интервале температур $300\text{--}320^\circ\text{C}$.

Это, вероятно, связано с тем, что на данном промежутке находится точка окончания выхода основных летучих компонентов исходного сырья. Выход углеродсодержащего продукта, полученного из “стандартного” образца при 360°C , составил 37.12%, а для образца, обработанного фосфорной кислотой, 44.87%. Максимальный выход карбонизата наблюдали при температуре пиролиза 300°C , время проведения процесса 10 мин.

В полученном биотопливе определяли содержание углерода. Анализ проводили на приборе SC 832 DR (страна производитель США) – анализаторе серы и углерода по стандартной методике.

В табл. 1 представлены полученные результаты. Биотопливо, полученное из образцов, обработанных ортофосфорной кислотой в интервале температур от 280 до 360°C , показало более высокое содержание углерода, что обеспечивает большую теплоту сгорания материалов. В связи с этим далее получали и исследовали карбонизат с предварительной обработкой исходного сырья раствором ортофосфорной кислоты с концентрацией 1 моль/л.

Для углеродсодержащего материала, полученного из СКВ, устанавливали оптимальную концентрацию окислителей. Для этого исследовали катионообменную емкость (КОЕ) полученных адсорбентов, как основную характеристику окисленных углей. Анализ проводили по методике, описанной в [20]. Результаты представлены в табл. 2.

Полученные результаты показали, что при окислении СКВ оптимальная концентрация

Таблица 1. Содержание углерода (%) в полученных биотопливах

№	Образец	280°C	300°C	360°C	Исходный образец
1	Стандарт	44.5	51.2	66.9	36.4
2	H ₃ PO ₄	45.4	61.7	69.0	

Таблица 2. Значения катионообменной емкости (КОЕ) при различных концентрациях окислителя (с)

№	Окислитель	с, моль/л	КОЕ, мг-экв/г
1	HNO ₃	1.673	4.0
		3.539	5.6
		5.618	7.2
		7.911	8.8
		10.390	9.1
2	H ₂ SO ₄	5.313	2.8
		7.113	3.5
		9.166	4.0
		11.490	4.1
3	H ₂ O ₂	1.799	3.2
		3.043	4.4
		4.973	5.2
		6.305	6.0
4	Неокисленный уголь	8.376	6.3
		—	3.2

(моль/л) составляет для HNO₃ – 7.911, H₂SO₄ – 9.166, H₂O₂ – 6.305. При окислении карбонизатов КОЕ значительно увеличилось. Наиболее эффективным окислителем оказалась азотная кислота: по сравнению с неокисленным образцом КОЕ выросла в 3 раза. Такой результат свидетельствует о возможности использования данной методики для получения сорбентов из скорлупы косточек вишни.

Для подтверждения протекания окислительных процессов на поверхности карбонизата, полученного из СКВ, при обработке его растворами азотной, серной кислот и пероксида водорода регистрировали ИК-спектры полученных материалов, представленные на рис. 3. В спектрах присутствуют максимумы поглощения при 2840 и 2920 см⁻¹, согласно [21], их можно объяснить колебаниями С–Н-связей в алифатических группах СН₃ и СН₂, а также колебаниями С=О-связей карбонильных и карбоксильных групп. Окисление углеродного

материала способствует росту интенсивности полос при 2840 и 2920 см⁻¹, за исключением образца, окисленного H₂SO₄. Наличие полосы поглощения в области 1720 см⁻¹, которая наблюдается у окисленных образцов, можно объяснить валентными колебаниями С=О в кетонах, альдегидах, ненасыщенных *п*-лактонах, а также и в карбоксильных группах. Максимум поглощения при 1470 см⁻¹ обусловлен деформационными колебаниями СООН-групп. Также наблюдается плоскостное деформационное колебание О–Н с максимумом при 1378 см⁻¹, которое также относят к симметричным колебаниям карбоксильной группы СОО⁻. Наличие максимума поглощения в области 1300 см⁻¹ свидетельствует о присутствии кето-эфирных соединений, а в области 1100 см⁻¹ (более четко прослеживается у образца, окисленного азотной кислотой), можно отнести к валентным колебаниям связи С–ОН. Также на всех спектрах прослеживается максимум в области 727 см⁻¹, который относится к С–Н-колебаниям в ароматических углеводородах.

Таким образом, ИК-спектры подтверждают наличие различных функциональных групп (карбоксильных, гидроксильных и лактонных) на поверхности окисленных углеродных адсорбентов, полученных из СКВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали:

1) методика низкотемпературного пиролиза может быть использована для получения карбонизата из необработанных и обработанных образцов древесины сосны;

2) оптимальные температурные условия пиролиза отходов древесины находятся в интервале 280–360°C;

3) предварительная обработка сырья из древесины сосны ортофосфорной кислотой (концентрация 1 моль/л) увеличивает выход углеродного материала на 10%;

4) оптимальные концентрации (моль/л) окислителей для получения из карбонизата адсорбционных материалов составляют: HNO₃ – 7.911, H₂SO₄ – 9.166, H₂O₂ – 6.305; наиболее эффективным окислителем является азотная кислота (обработка ею увеличивает катионообменную емкость материала в 3 раза);

5) ИК-спектры подтверждают наличие на поверхности окисленного углеродного материала (углеродных сорбентов) карбоксильных, гидроксильных, лактонных групп, отвечающих за ионный обмен, а, следовательно, адсорбенты, полу-

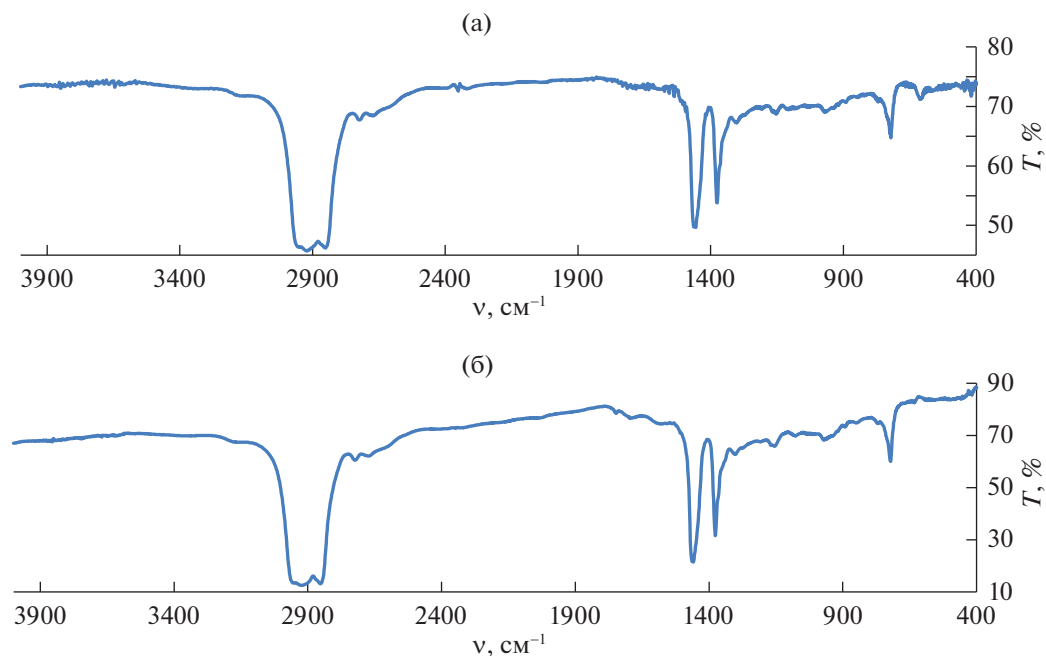


Рис. 3. ИК-спектры карбонизата из СКВ (а) и карбонизата из СКВ, предварительно обработанной H_3PO_4 (б).

ченные на основе скорлупы косточки вишни, можно использовать в природоохранных технологиях, в частности, при очистке сточных вод от тяжелых металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Balat M., & Ayar G.* // *Energy Sources*. 2005. V. 27(10). P. 931.
<https://doi.org/10.1080/00908310490449045>
2. *Caes B.R., Teixeira R.E., Knapp K.G., Raines R.T.* // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2015. V. 3. P. 2591.
3. *Chernyshev V.M., Kravchenko O.A., Ananikov V.P.* // *Russ. Chem. Rev.* 2017. V. 86. P. 357.
4. *Tabakaev R., Kanipa I., Astafev A. et al.* // *Fuel*, 2019. V. 245. P. 29.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.049>
5. *Sevgi Şensöz & Mukaddes Can.* // *Energy Sources*. 2002. V. 24 (4). P. 347.
6. *Броварова О.В., Кочева Л.С., Карманов А.П. и др.* // *Изв. вузов. Лесной журн.* 2004. № 4.
7. *Косолапова Н.И., Плаксина И.Н., Мирошниченко О.В.* // *Auditorium*. 2017. № 3 (15).
8. *Осокин В.М.* // *Ползуновский вестник* № 1 – Алтай, 2013. С. 280.
9. *Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Иванов И.П. и др.* // *Журн. СФУ. Химия*. 2015. № 2.
10. *Андриянцева С.А., Красникова Е.М., Корнеева А.О. и др.* // *Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: Сборник тез. докл. Всероссийск. конф. с международным участием, посвященной 120-летию со дня рождения М.М. Дубинина, М., 18–22 октября 2021 г. М.: Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 2021. С. 91.*
11. *Веприкова Е.В.* // *Химия растительного сырья*. 2020. № 4. С. 289.
<https://doi.org/10.14258/jcprgm.2020047378>
12. *Моисеенко Н.В.* // *Тенденции развития науки и образования*. 2021. № 70–2. С. 15.
<https://doi.org/10.18411/lj-02-2021-41>
13. *Красникова Е.М.* // *Заметки ученого*. 2021. № 6–1. С. 330.
14. *Сергеев В.В., Панурин Н.М., Грушанин А.И. и др.* Патент № 2622660 С1 Российская Федерация, МПК С01В 31/08. Способ получения активированного модифицированного угля: № 2016105328: заявл. 18.02.2016; опубл. 19.06.2017.
15. *Долбня И.В.* // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2015. № 4 (88). С. 32. – EDN TQIXML.
16. Пат. № 2104925 РФ. Способ получения активного угля. 1993. // *Б. И.* 1998. № 5.
17. *Пузий А.М., Поддубная О.И., Ставицкая С.С.* // *Журн. прикл. химии*. 2004. Т. 77. № 8. С. 1279.
18. *Тарковская И.А., Кулик Н.В., Росоха С.В. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2000. Т. 74. № 5. С. 899.
19. *Тарковская И.А.* *Окисленный уголь / Учебн. пособие для вузов*. Киев: Наукова думка, 1981. 200 с.
20. *Комиссаренков А.А., Федорова О.В.* *Сорбционные технологии. Определение свойств сорбентов: учебно-методическое пособие для выполнения курсовой работы*. СПб.: СПбГТУРП, 2015. 44 с.
21. *Zawadzki J.* // *Chemistry and Physics of Carbon*. N.Y.: Marcel Dekker, 1989. V. 21. P. 147–369.