

УДК 661.183.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В КАЧЕСТВЕ  
СЫРЬЯ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ

© 2012 М.Г. Белецкая, Н.И. Богданович

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск

Поступила в редакцию 26.11.2012

Методом термохимической активации синтезирована серия образцов адсорбента на основе гидролизного лигнина. Изучено влияние режимных параметров на выход и свойства полученных активных углей посредством осуществления планированного эксперимента.

Ключевые слова: гидролизный лигнин, адсорбент, пиролиз, активный уголь, планированный эксперимент

При создании схем рациональной переработки древесины одной из главных проблем является утилизация углеродсодержащих материалов. Основными способами утилизации лесосечных отходов, побочных продуктов деревообрабатывающих, целлюлозно-бумажных и гидролизных производств являются сжигание и термическая переработка. Прямое сжигание отходов, особенно побочных продуктов химической переработки древесины, обычно затруднено вследствие неоднородности их состава, высокой влажности, образования токсичных продуктов горения. Термическая переработка этих отходов, к которым в том числе относится гидролизный лигнин, процессами пиролиза позволяет получать ценные продукты, из которых основными являются твердый обуглероженный остаток. Пирогенетическая переработка способна обеспечить наиболее полное безотходное использование гидролизного лигнина с получением углеродсодержащих материалов – ценных твердых продуктов. Они также могут быть в дальнейшем подвергнуты какой-либо обработке с получением, например, активных углей (АУ) – ценных адсорбентов. Как известно, области применения активных углей все больше расширяются. Так, их можно использовать для выделения золота даже из очень разбавленных растворов, в фармацевтике для пирогазации растворов [2] и медицине для улавливания дорогостоящих анестезирующих препаратов [3].

Высокие адсорбционные свойства активного угля обеспечиваются в первую очередь структурой адсорбирующих пор. При этом для поглощения газов и паров, как правило, необходимы значительный объем микропор, высокая насыпная плотность, механическая прочность на истирание. Активные осветляющие угли должны иметь развитый предельный объем сорбционного пространства и в зависимости от условий применения иметь сравнительно высокую адсорбционную (осветляющую) способность по тем или иным модельным веществам.

Задачей данной работы являлось получение углеродных адсорбентов из гидролизного лигнина. В качестве метода активации гидролизного лигнина был выбран термохимический с использованием гидроксида натрия в качестве активирующего агента. В ходе эксперимента требовалось выяснить влияние технологических параметров на выход и свойства полученного активного угля.

На основании накопленных экспериментальных данных можно предположить, что расход NaOH на активацию древесных материалов можно существенно снизить за счет их предварительной карбонизации, что является действующим регулятором не только расхода реагента, но и адсорбционных свойств получаемых активных углей [4]. Поэтому синтез адсорбентов осуществлялся в 2 стадии: карбонизация гидролизного лигнина, и последующая активация угля-сырца. Таким образом, был реализован центральный композиционный ротатабельный униформ-план второго порядка для трех переменных, варьирующихся на 5 уровнях [5]. В качестве

Белецкая Марина Геннадьевна, аспирантка  
Богданович Николай Иванович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой лесохимических производств. E-mail: lesochim@agtu.ru

меняющихся параметров были температуры предпиролиза и пиролиза, а также дозировка активирующего агента. Полученный активный уголь в последующем подвергался выщелачиванию, и

была исследована его сорбционная активность по трем основным сорбатам: метиленовый голубой, йод, гексан.

**Таблица 1.** Значения и интервалы варьирования факторов

	Характеристики плана					
	шаг варьирования, $\lambda$	уровни факторов				
		-1,682 ( $\alpha$ )	-1	0	+1	+1,682 ( $\alpha$ )
$X_1, T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	30	350	370	400	430	450
$X_2, T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$	45	600	630	675	720	750
$X_3, \text{дозировка NaOH, у.е.}$	24	130	46	70	94	210

Для всех образцов были получены изотермы адсорбции по метиленовому голубому и йоду, и обчисланы по уравнениям Фрейндлиха и Лэнгмюра. 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. Ниже представлены уравнения регрессии.

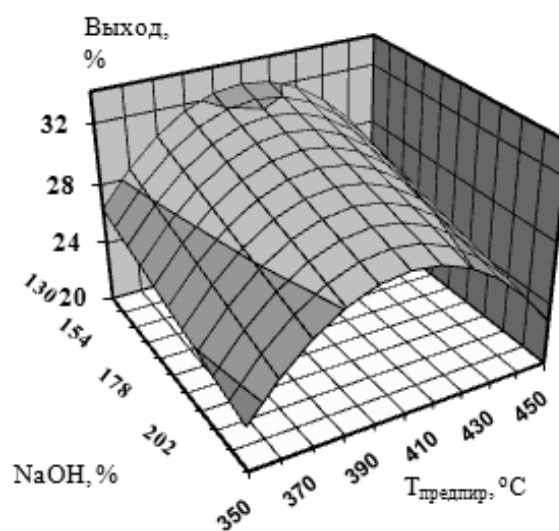
**Таблица 2.** Уравнения регрессии

выход к а.с.с, %	$Y_1=30,63-1,04 x_3-2,19 x_1^2+0,18 x_2^2$
насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	$Y_2=0,19+0,02x_1-0,02x_2+0,01x_1x_2-0,02x_1^2+0,02x_3^2$
сорбция йода, %	$Y_3=135,10+25,21x_1+12,12x_2+5,23x_1x_2+4,26x_2x_3+10,75x_1^2$
осв.способ по МГ, мг/г	$Y_4=841,94+115,31x_1+72,96x_2+36,83x_2x_1-36,98x_2^2$

Полученные модели оказались адекватными экспериментальными данными, поэтому их можно использовать для анализа поверхности отклика и прогнозирования значений выходного параметра в области варьирования переменных. Как видно из табл. 2, наиболее сильное влияние выход АУ и температура пиролиза находятся в линейной зависимости. Вместе с тем квадратичный коэффициент  $b_{11}$  отрицателен, следовательно, относительно температуры предпиролиза поверхность будет выпуклой, что так же видно из рис.1. Вместе с тем, поверхность отклика показывает, что наибольший выход наблюдается при температуре предпиролиза, являющейся центром плана, то есть около 400°C. Увеличение дозировки щелочи наоборот оказывает отрицательное влияние на выход адсорбента.

Из уравнения регрессии для адсорбционной активности по йоду видно, что из режимных параметров синтеза АУ наибольшее влияние оказывает температура предпиролиза. Для данного параметра характерно наличие как линейной зависимости, так и квадратичного эффекта. Также имеет место взаимное положительное влияние температуры предпиролиза и пиролиза на сорбцию йода АУ (рис. 2). Аналогичным образом на данный выходной параметр влияют температура пиролиза и дозировка гидроксида натрия. Следует отметить, что поверхность является вогнутой относительно температуры

предпиролиза. Что касается осветляющей способности по МГ, то из уравнения регрессии видно, что дозировка активирующего агента в данном случае не оказывает влияния на данный выходной параметр. Для температуры пиролиза и предпиролиза характерна как линейная зависимость, так и их взаимное влияние на адсорбцию по МГ. Относительно температуры пиролиза поверхность выпуклая, то есть проходит через максимум при значении около 675°C.



**Рис. 1.** Влияние дозировки щелочи и температуры предпиролиза на выход АУ

Как видно из рис. 4, наибольшее влияние на насыпную плотность АУ оказывает температура предпиролиза. Согласно уравнению регрессии для данного выходного параметра и представленной поверхности отклика прослеживается линейная зависимость насыпной плотности от температуры предпиролиза, взаимное влияние ее с температурой пиролиза, а так же квадратичный эффект. Значение насыпной плотности проходит через экстремальные точки при повышении температуры предпиролиза, и увеличивается при повышении температуры пиролиза. Вместе с тем следует отметить, что поверхность отклика для насыпной плотности (рис. 5) будет вогнутой относительно дозировки гидроксида натрия и выпуклой относительно температуры предпиролиза. Дозировка активирующего агента оказывает только квадратичный эффект на насыпную плотность синтезируемого адсорбента.

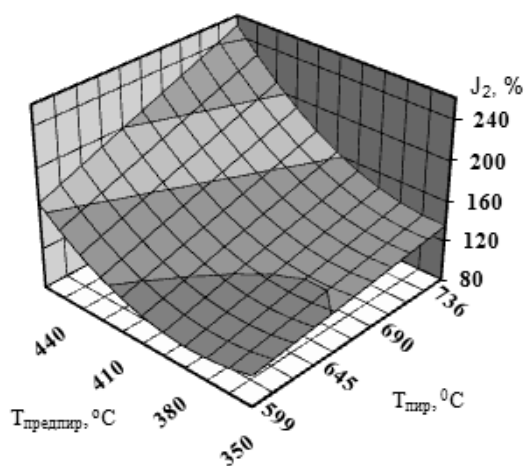


Рис. 2. Влияние температуры предпиролиза и пиролиза на сорбционную активность по йоду

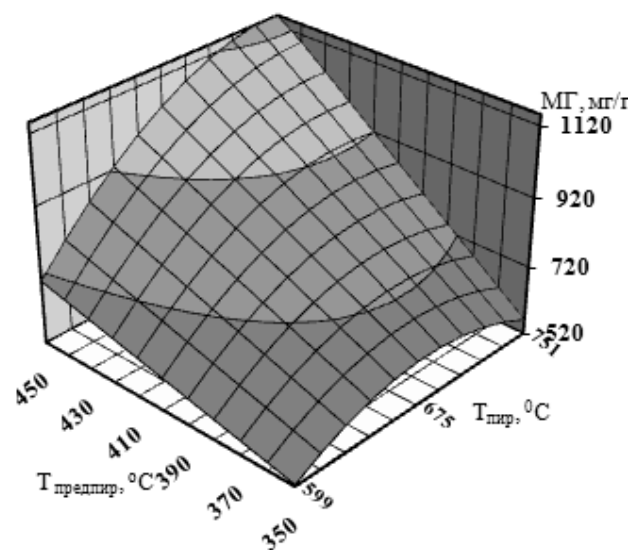


Рис. 3. Зависимость осветляющей способности по МГ от температуры предпиролиза и пиролиза

По результатам экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

- на выход активного угля влияет температура предпиролиза, оптимальное значение  $400^{\circ}\text{C}$ ;
- при минимальной и максимальной температуре предпиролиза получаем максимально легкий уголь;
- при высокой температуре предпиролиза получается уголь с высокими сорбционными свойствами;
- повышение дозировки щелочи не приводит к значительному повышению сорбционных свойств;
- для получения угля с наибольшей осветляющей способностью по МГ температура пиролиза должна быть не ниже  $675^{\circ}\text{C}$ .

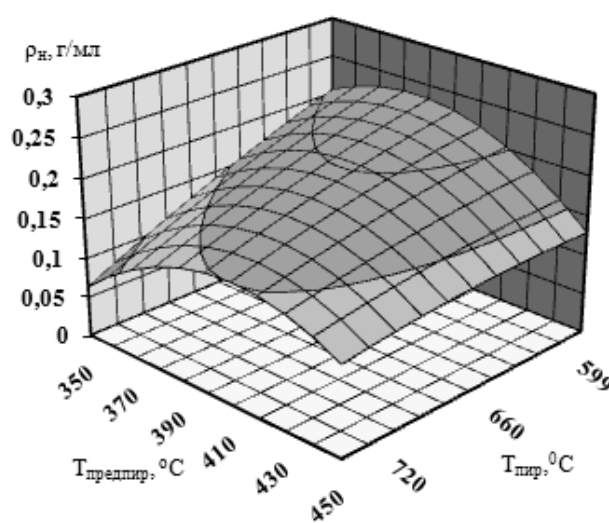


Рис. 4. Влияние температуры предпиролиза и пиролиза на насыпную плотность активного угля

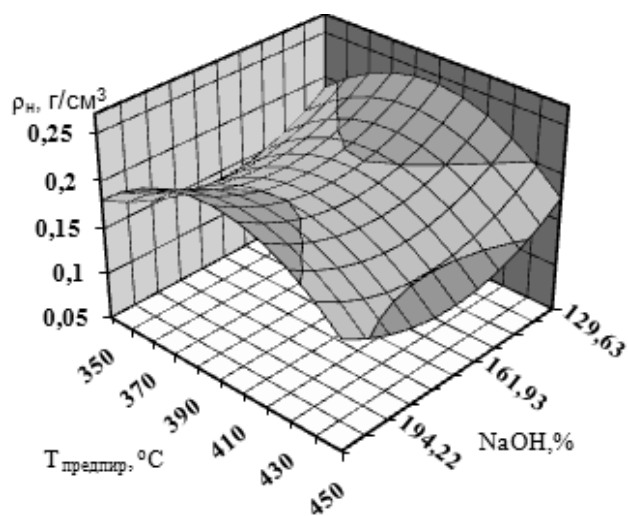


Рис. 5. Влияние температуры предпиролиза и дозировки гидроксида натрия на насыпную плотность АУ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Осипова, Л.В.* Использование продуктов растительного происхождения в качестве сырья для получения органических продуктов и полимерных материалов // Химическая промышленность за рубежом. 1989. №8. С. 48-60.
2. *Bansal, R.C.* Activated carbon adsorption / *R.C. Bansal, M. Goyal.* – Taylor and Francis Group, 2005. P. 250-260.
3. *Балыко, А.В.* Углеродные адсорбенты в ксеноновой анестезиологии / *А.В. Балыко, А.А. Фомкин* // Материалы XIV всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», Москва – Клязьма. 2010. С. 58.
4. *Богданович, Н.И.* Пиролиз технических лигнинов // Известия ВУЗов. Лесной журнал. 1998. №2-3. С. 125-132.
5. *Сидняев, Н.И.* Теория планирования эксперимента и анализ статистических данных: учебное пособие. – М.: Издательство Юрайт, 2011. 399 с.

## USING THE HYDROLYTIC LIGNIN AS RAW MATERIALS FOR SYNTHESIS THE NANOPOROUS CARBON MATERIALS

© 2012 M.G. Beletskaya, N.I. Bogdanovich

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk

By method of thermochemical activation it was synthesized a samples series of adsorbent on the basis of hydrolytic lignin. Influence of regime parameters on an exit and property of the received active coals by means of implementation the planning experiment is studied.

Key words: *hydrolytic lignin, adsorbent, pyrolysis, active coal, planning experiment*