

УДК 661.183.2

Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья**О. Н. Бакланова, Г. В. Плаксин, В. А. Дроздов**

ОЛЬГА НИКОЛАЕВНА БАКЛАНОВА — кандидат технических наук, научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов (ИППУ) СО РАН. Область научных интересов: синтез, исследование и применение углеродных материалов.

ГЕОРГИЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ ПЛАКСИН — доктор химических наук, главный научный сотрудник, руководитель группы углеродных материалов ИППУ СО РАН. Область научных интересов: синтез, исследование и применение углеродных материалов, катализ.

ВЛАДИМИР АНИСИМОВИЧ ДРОЗДОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИППУ СО РАН. Область научных интересов: исследование текстуры и свойств адсорбентов и катализаторов.

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, ИППУ СО РАН, тел. (3812)640-411, факс (3812)64-61-56,
E-mail plaksin@incat.okno.ru

Активные угли как газовые и жидкостные адсорбенты используются много лет, так как обладают высокой поверхностью с микро-, мезо- и макропорами [1]. В качестве сырья для получения активных углей применяются углеродсодержащие материалы различной природы: ископаемые торф и уголь, полимеры и смолы, растительное сырье (древесина, кора, скорлупа, косточки плодов и др.) [2–4]. Основные технологические вопросы, связанные с синтезом углеродных сорбентов широкого назначения из вышеперечисленного сырья, практически решены, и общепринятой является схема двустадийной обработки, включающая карбонизацию и газификацию (активацию) исходного сырья.

В последние 20–30 лет наиболее интенсивно ведутся исследования по созданию технологий получения углеродных сорбентов специального назначения, в частности однородно-микропористых. В текстуре таких сорбентов преобладают поры с радиусом < 2 нм. Подобные угли с микропористой структурой (радиус пор 0,2–0,4 нм) могут рассматриваться как молекулярно-ситовые адсорбенты, поскольку углерод, обладая плоско-щелевыми порами, обнаруживает высокую селективность для несимметричных молекул [5]. По сравнению с цеолитами углеродные микропористые сорбенты [углеродные молекулярные сита (УМС)] имеют следующие особенности: они гидрофобны, устойчивы в кислых и щелочных средах и достаточно дешевы.

Основной сложностью при синтезе УМС является формирование однородной текстуры углеродного материала с определенным радиусом микропор, поскольку от размеров микропор зависят основные разделительные свойства УМС, такие как селективность и скорость адсорбции. Ранее было показано, что текстура УМС обычно определяется рядом факторов, которые можно разбить на три группы: 1) природа предшественника, 2) условия карбонизации и газификации, 3) модификация поверхности [6].

Растительное сырье является традиционным при синтезе микропористых углей [7]. Хорошо известные предшественники для приготовления УМС — скорлупа орехов и косточки плодов: скорлупа грецкого ореха, косточки абрикосов, оливковые косточки и др.,

однако наибольшее распространение получили сорбенты из скорлупы кокосового ореха [8]. Для углей на основе этого материала характерным является низкое содержание золы и высокая прочность. Текстура кокосового угля отличается высоким объемом пор и специфическим распределением пор по размерам, обнаруживая максимум объема пор в области $R = 0,2–0,5$ нм, что обуславливает их высокую эффективность в газоразделительных процессах, в частности очистки CH_4 от примесей He , CO_2 , H_2O .

В Сибирском регионе перспективным сырьем для производства сорбента, аналогичного по своей текстуре сорбенту на основе кокосовой скорлупы, может быть скорлупа кедрового и маньчжурского орехов [9]. На рис. 1 показано строение кедровой скорлупы. Как видно из рисунка, стенки клеток пронизаны множеством поровых каналов, и эти каналы сильно ветвятся. Наличие в кедровой скорлупе трехмерного углеродсодержащего каркаса, образуемого стенками клеток и полых областей, соединенных каналами, позволяет предполагать возможность развития в процессе термообработки микропористой текстуры, однородной по всему объему.

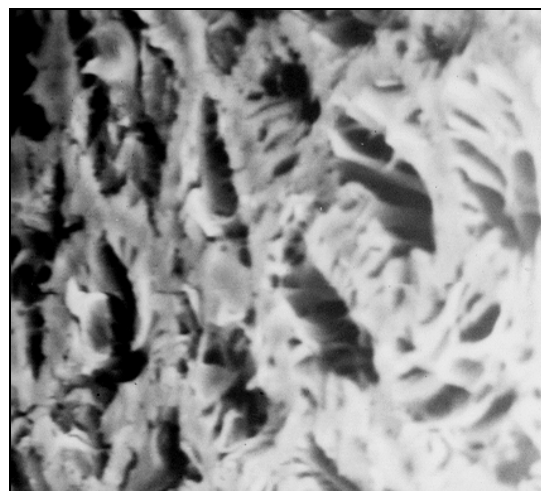


Рис. 1. Электронная микрофотография кедровой скорлупы

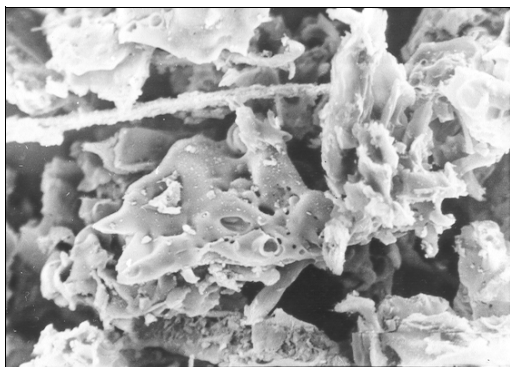


Рис. 2. Электронная микрофотография гидролизованного лигнина

Другим перспективным материалом для получения микропористых сорбентов является гидролизный лигнин — многотоннажный отход лесохимической промышленности, объем которого в России составляет более 1 млн т. Перспективность гидролизного лигнина в качестве сырья при получении микропористых сорбентов следует из специфических особенностей: высокого содержания углерода и развитой капиллярно-пористой поверхности [10]. Гидролизный лигнин по химическому составу и структуре существенно отличается от нативного лигнина и является наиболее конденсированным полимером из всех промышленно выделяемых лигнинов. Это обусловлено условиями его получения. Воздействие кислоты при высоких температурах и давлении (160—190 °С, 0,8—1,0 МПа) приводит к образованию прочной трехмерной сетки полимера. Значительную долю в гидролизном лигнине составляют углерод-углеродные связи между многоядерными ароматическими структурами. Структура гидролизного лигнина способна разрушаться только при пиролизе или под действием сильных окислителей [11]. На рис. 2 показана текстура гидролизованного лигнина.

Работы в направлении создания технологии синтеза пористых материалов на основе гидролизного лигнина ведутся в России многими исследователями [12, 13]. Однако авторы в основном стремятся к получению сорбентов общего назначения и практически не изучают формирование микропористой текстуры сорбентов на основе гидролизного лигнина, что, конечно, имеет теоретический и практический интерес, в частности для процессов разделения газовых смесей.

Целью данного исследования было изучение процессов формирования микротекстуры в углеродных сорбентах, полученных на основе отечественного растительного сырья — скорлупы кедровых и маньчжурских орехов, а также гидролизного лигнина.

Экспериментальная часть

Скорлупу кедровых и маньчжурских орехов измельчали, отбирали фракцию с размерами частиц 2—3 мм. Перед термообработкой скорлупу высушивали до постоянного веса при 105 °С.

Гидролизный лигнин Красноярского биохимического завода измельчали и просеивали, отбирая фракцию с размерами частиц 0,1—0,25 мм. На основе лигнинового порошка и жидкой дисперсионной среды готовилась пластичная паста. Экструзией пластичной

пасты через фильеру получали гранулы диаметром 6 мм, которые высушивали до постоянного веса при 105 °С.

Карбонизацию и газификацию высушенных лигниновых гранул или измельченной скорлупы проводили на лабораторной установке с реактором, имеющим объем реакционной зоны 0,5 дм³. Реактор обогревали внешним электронагревателем с системой стабилизации температуры (точность ± 2 °С). Для перемешивания материала реактор вращали с постоянной скоростью. Продукты реакции из зоны пиролиза удаляли потоком инертного газа, расход которого контролировали ротаметром.

Частицы скорлупы или гранулы гидролизного лигнина загружали в реактор с температурой 20—25 °С. Разогрев реактора до заданной температуры осуществляли с постоянной скоростью в диапазоне 0,1—4,0 °С/мин. Карбонизацию углеродсодержащих материалов проводили в атмосфере инертного газа при 300—1300 °С. Время пиролиза при заданной температуре было постоянным и составляло 120 мин. Газификацию (активацию) карбонизованного продукта проводили в среде водяного пара при температуре 800 °С. Время газификации 5—120 мин. По окончании газификации оценивали обгар углеродного материала.

Исследование текстуры и разделительной способности

Исследование текстурных и адсорбционных свойств проводили на приборах Sorptomatic-1900 и Sorpty-1750 (Fisons, Италия). При определении удельной поверхности образцов применяли метод БЭТ по N₂ в диапазоне равновесных значений $P/P_0 = 0,05—0,33$. Значение адсорбционной площади молекулы азота в заполненном монослое принимали равным $\omega = 0,162 \text{ нм}^2$. Суммарный объем пор образцов рассчитывали по величине адсорбции азота при $P/P_0 = 0,996$, принимая, что молярный объем адсорбционного слоя азота равен 34,68 см³/моль. Для описания микроструктуры использовали изотермы адсорбции азота (77 К) и углекислого газа (273 К) [14]. Для расчета характеристик микропор применяли уравнение Дубинина—Радушкевича теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [15]. Коэффициенты аффинности для азота и диоксида углерода были приняты равными 0,33 и 0,46, а плотности адсорбированных фаз при температурах опыта 77 К и 273 К принимали равными 0,808 г/см³ и 1,03 г/см³, соответственно [16]. Размер микропор оценивали по величине характеристической энергии адсорбции E_0 (кДж/моль), используя корреляционное уравнение: $X = 10/E_0$, где X — полуширина щелевидной микропоры, нм [17].

Удельную поверхность микропор оценивали из адсорбционных данных при допущении, что величина адсорбции, соответствующая предельному объему сорбционного пространства (W_0), приблизительно равна емкости заполненного монослоя (a_m) по БЭТ [15]. Так как адсорбция CO₂ при 273 К ($P/P_0 < 0,03$) обычно ограничена размерами ультрамикропор (поры меньше 0,55—0,70 нм), то рассчитываемая по данным адсорбции CO₂ внутренняя удельная поверхность S_{mi} соответствует наиболее мелким микропорам. При расчете S_{mi} , величина ω_{CO_2} принята равной 0,187 нм² [16]. Удельную поверхность микропор оценить из изотерм адсорбции азота при 77 К не удалось из-за низ-

ких величин адсорбции азота и отсутствия достаточного количества экспериментальных равновесных точек, что обусловлено сильными диффузионными затруднениями при адсорбции молекул азота в узких порах, характерных для материалов молекулярно-ситового действия [15].

Для проведения сравнительной оценки адсорбционных свойств различных микропористых сорбентов получены экспериментальные изотермы адсорбции кислорода и азота в области температур 293–323 К, а также диоксида углерода в области 273–303 К. По этим данным были рассчитаны величины равновесных адсорбционных емкостей данных газов, оценены константы Генри, а для отдельных образцов рассчитаны начальные дифференциальные теплоты адсорбции азота и кислорода в исследуемом интервале температур и давлений.

Для оценки предполагаемых молекулярно-ситовых свойств углеродных материалов был использован динамический параметр — адсорбционный условный коэффициент разделения [18]. Условный коэффициент разделения принимался нами как соотношение величин адсорбции кислорода и азота ($D = V_{O_2}/V_{N_2}$) при времени адсорбции («натекания») $\tau = 1$ мин, температуре $T = 303$ К и давлении $P = 135$ торр.

Эффективность процесса разделения смеси газов $N_2(He)-CH_4$ оценивали хроматографическим методом. Проверку разделительной способности сорбента проводили на модельной смеси газов $N_2(He)-CH_4$ при содержании гелия в исходной смеси 60–80%. Разделение смеси проводили на хроматографической колонке диаметром 3 мм и длиной 1 м. В качестве стационарной фазы использовали опытные образцы углеродных сорбентов с частицами размером 0,1–0,5 мм. Расход газа-носителя (Ag) — 40 мл/мин. Соотношение объемов газа-носителя и исследуемой газовой смеси 1 : 40. В качестве критерия разделительной способности сорбента использовали коэффициент K_p , рассчитанный из экспериментальных данных по уравнению:

$$K_p = \frac{b}{m_1 + m_2}$$

где b — расстояние между пиками выхода отдельных газов He и CH_4 ; m_1 и m_2 — ширина пика каждого из газов у основания.

Сорбенты на основе скорлупы кедровых и маньчжурских орехов

На первом этапе работы было изучено влияние температуры карбонизации скорлупы кедровых и маньчжурских орехов на пористую структуру получаемых материалов. На рис. 3 и 4 показано изменение удельной адсорбционной емкости в отношении азота и диоксида углерода, выраженной как количество адсорбированных газов n_{N_2} и n_{CO_2} , в мкмоль/г, для сорбентов из скорлупы кедровых и маньчжурских орехов в зависимости от температуры карбонизации. Скорость подъема температуры при карбонизации кедровой скорлупы составляла 0,1–0,2 град/мин, при карбонизации скорлупы маньчжурского ореха — 1–2 град/мин.

Кривые зависимости n_{CO_2} от температуры, характеризующие количество микропор в карбонизованном материале, имеют максимум при температурах 700–

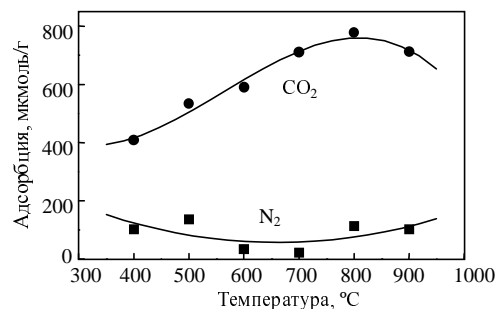


Рис. 3. Адсорбция азота при 77 К и 18 кПа и диоксида углерода при 298 К и 18 кПа на сорбентах, полученных из кедровой скорлупы при различной температуре карбонизации.

Скорость нагрева 0,1 град/мин; ● — n_{CO_2} ; ■ — n_{N_2}

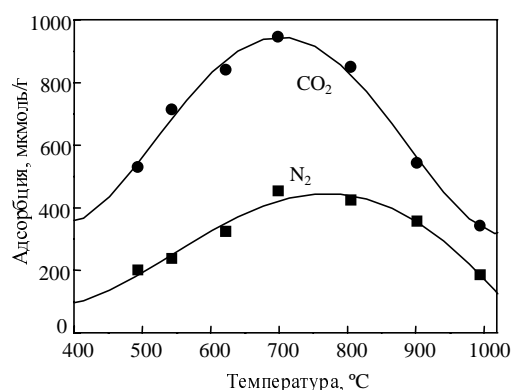


Рис. 4. Адсорбция азота при 77 К и 18 кПа и диоксида углерода при 298 К и 18 кПа на сорбентах, полученных из скорлупы маньчжурского ореха при различной температуре карбонизации.

Скорость нагрева 1 град/мин; ● — n_{CO_2} ; ■ — n_{N_2}

800 °С. Для сорбентов из кедровой скорлупы наибольшие значения n_{CO_2} составляют 600–750 мкмоль/г. Для сорбентов на основе скорлупы маньчжурского ореха величина n_{CO_2} достигает 980–1020 мкмоль/г (рис. 3 и 4).

Как видно из рис. 3 и 4, величины адсорбции n_{N_2} гораздо ниже, чем n_{CO_2} , а характер их изменений от температуры существенно отличен от характера изменения n_{CO_2} , особенно для образца сорбента из кедровой скорлупы.

Соответственно, рассчитанные из величин адсорбции азота по методу БЭТ значения удельной поверхности ($A_{БЭТ}$) карбонизованных образцов имеют невысокие значения во всем исследованном диапазоне температур: для материалов из кедровой скорлупы $A_{БЭТ} = 5–10$ м²/г, из скорлупы маньчжурского ореха $A_{БЭТ} = 40–60$ м²/г.

Низкие значения удельной поверхности $A_{БЭТ}$, определенной по адсорбции азота, соотнесенные с данными по высокой величине адсорбции CO_2 (n_{CO_2}), указывают на наличие в исследуемых образцах значительного количества ультрамикропор, отвечающих за молекулярно-ситовые свойства сорбентов.

Увеличение скорости подъема температуры при карбонизации кедровой скорлупы до 0,5–1,0 град/мин приводит к росту $A_{БЭТ}$ до 300–350 м²/г,

Таблица 1

Удельная поверхность микропористых сорбентов, полученных при карбонизации растительного сырья

По данным адсорбции азота при 77 К и диоксида углерода при 273 К

Параметры	Cocosnut		Кедровая скорлупа КС-276		Скорлупа маньчжурского МО-309	
	N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂
A _{БЭТ} , м ² /г	2,6	—	2,8	—	47	—
A _{ми} , м ² /г	—	529	—	566	—	957

величина n_{CO_2} при этом остается на том же уровне 600—700 мкмоль/г. При карбонизации скорлупы маньчжурского ореха рост $A_{БЭТ}$ зафиксирован лишь при скорости подъема температуры более 3,3 °С/мин. Величина значений n_{CO_2} при возрастании скорости подъема температуры, как и в случае кедровой скорлупы, остается на прежнем уровне (850—985 мкмоль/г).

В табл. 1 приведены текстурные характеристики сорбентов, полученных в процессе карбонизации кедровой скорлупы (образец КС-276) и скорлупы маньчжурского ореха (образец МО-309) при низких скоростях подъема температуры. Для сравнения в таблице приведены текстурные показатели (определение проводилось по нашим методикам) промышленного молекулярного сита Cocosnut (фирмы Air Products), используемого в PSA-процессах (короткоциклового безнагревательной адсорбции) разделения воздуха на N₂ и O₂.

Как свидетельствует материал табл. 1, рассчитанные значения удельной поверхности $A_{БЭТ}$ и значения удельной поверхности микропор, определенные по адсорбции CO₂, $A_{ми}$ для промышленного и опытных углеродных сорбентов имеют близкие значения, что указывает на подобное строение микротекстуры образцов.

В табл. 2 представлены данные по адсорбционным свойствам исследованных промышленного и опытного образцов на основании полученных изотерм адсорбции азота и диоксида углерода в диапазоне температур 273—323 К.

Как видно из табл. 2, адсорбционные характеристики для промышленного зарубежного сорбента, используемого для разделения воздуха на O₂ и N₂ (Cocosnut), и опытного микропористого сорбента на основе кедровой скорлупы (КС-276) различаются незначительно. Уровень значений статической адсорбционной емкости по азоту

и кислороду, а также значений констант Генри, найденных при одинаковых внешних условиях, отличаются не более чем на 15—20%.

Начальные дифференциальные теплоты адсорбции азота и кислорода, рассчитанные из экспериментальной зависимости $\ln K - 1/T$, также близки и составляют, например, для образца КС-276 16,5 кДж/моль (N₂) и 17,3 кДж/моль (O₂). Из приведенных экспериментальных данных следует, что равновесные термодинамические характеристики адсорбции азота и кислорода, полученные для промышленного и опытного микропористых сорбентов, имеют достаточно близкие значения. Это позволяет считать, что в целом микротекстура сорбента на основе кедровой скорлупы сходна с микротекстурой углеродного молекулярного сита на основе кокосовой скорлупы.

Однако кинетические адсорбционные эксперименты показали, что условный коэффициент разделения для образца на основе кедровой скорлупы в 2 раза меньше, чем для Cocosnut (табл. 2). Такое различие может быть связано с тем, что на кедровом сорбенте сорбция газов осложнена диффузионными явлениями. Сопоставление полученных результатов с особенностями текстуры сорбентов свидетельствует о том, что для кедрового сорбента характерным является наличие труднодоступных для адсорбтивов участков в материале, т.е. наличие пор, не связанных сквозными транспортными каналами в единую систему. В определенной степени об этом могут свидетельствовать результаты, полученные по адсорбции CO₂ в области температур 298—303 К. Значения адсорбционной емкости и константы Генри для УМС типа Cocosnut превышают почти в 2 раза уровень тех же показателей для образца КС-276. Можно полагать, что повышенная адсорбция молекулы диоксида углерода (имеющей наименьший размер по сравнению с молекулой азота и кислорода) в образце УМС типа Cocosnut относительно образца УМС на основе кедровой скорлупы, определяется, прежде всего, размерами и формой ультрамикропор, а также степенью их взаимосвязанности.

Таким образом, полученные результаты указывают на перспективность использования кедровой скорлупы в качестве исходного материала для синтеза сорбентов с молекулярно-ситовыми свойствами.

Полученные из кедровой скорлупы ультрамикропористые сорбенты (углеродные молекулярные сита) были испытаны в процессе очистки воздуха от CO₂ и H₂O методом короткоциклового безнагревной адсорбции (PSA). Проведенные испытания показали, что содержание влаги в воздухе снижается в 10—30 раз до уровня 1,0—1,2 ppm, а содержание CO₂ в 1,2—1,5 раз до уровня 300 ppm.

Таблица 2

Адсорбционные характеристики микропористых углеродных сорбентов на основе растительного сырья

Параметры	Cocosnut			КС-276		
	N ₂	O ₂	CO ₂	N ₂	O ₂	CO ₂
Адсорбционная емкость, ммоль/г, P = 1 атм, T = 303 К	0,32	0,38	1,11	0,37	0,43	0,57
Константа Генри, K _T × 10 ⁶ , ммоль/Па · г, T = 303 К	3,0	3,7	9,7	3,6	4,2	5,7
Условный коэффициент разделения, D = V _{O₂} /V _{N₂} , T = 303 К, P = 135 торр, t = 1 мин	4			2		

Сорбенты на основе гидролизного лигнина

Текстура активных углей на основе древесного сырья может изменяться в широких пределах при варьировании параметров термообработки — скорости подъема температуры, температуры термообработки, времени выдержки и состава среды. Текстура сорбента, в частности удельная поверхность, объем пор, распределение пор по размерам, определяет в конечном счете его способность к разделению смеси газов. В связи с этим в данной работе мы попытались выявить влияние основных параметров процесса карбонизации — температуры и скорости нагрева — на изменение таких характеристик как объем (V_{mi}), удельную адсорбционную поверхность ($A_{БЭТ}$) и размер ($2X$) микропор. На рис. 5 и 6 приведены зависимости изменения V_{mi} и $2X$ от температуры карбонизации (скорость нагрева $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин.}$). Увеличение температуры карбонизации от 400 до $700\text{ }^\circ\text{C}$, при постоянстве прочих параметров пиролиза, приводит к незначительному снижению объема микропор. Размер микропор существенно колеблется в пределах $1,04\text{--}1,48\text{ нм}$, принимая минимальные значения $2X = 1,04\text{ нм}$ при температуре $650\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$. В области температур $700\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается резкое уменьшение V_{mi} , и при дальнейшем увеличении температуры карбонизации до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ V_{mi} уменьшается в несколько раз. Ширина микропор в этой области возрастает до $2,74\text{ нм}$. Удельная адсорбционная поверхность $A_{БЭТ}$ при повышении температуры карбонизации изменяется аналогично V_{mi} .

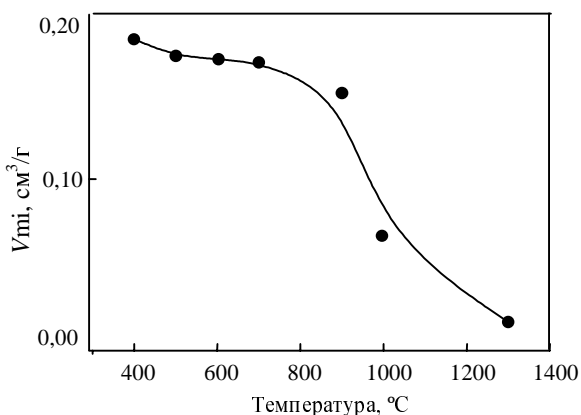


Рис. 5. Изменение объема микропор от температуры карбонизации лигнина

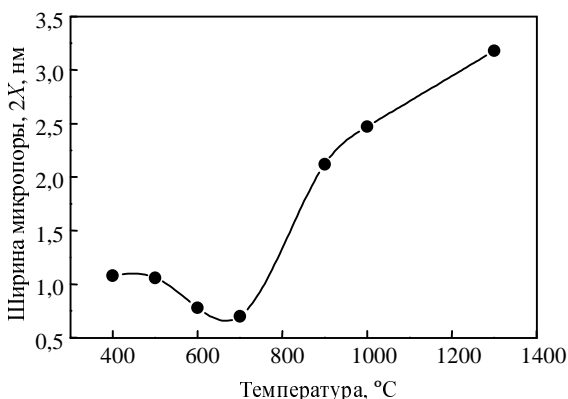


Рис. 6. Изменение среднего размера микропор от температуры карбонизации лигнина

В качестве рабочей гипотезы, объясняющей экстремальный характер изменения размеров микропор при увеличении температуры карбонизации, может быть выдвинуто следующее предположение. В интервале температур $400\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ протекают одновременно два основных процесса. Первый из них — реакции термической деструкции трехмерных полимерных структур, образовавшихся при гидролизе древесины. Второй процесс — поликонденсация остатков полимерных цепей, обусловленная, прежде всего, наличием в макромолекулах лабильных замещенных пропильных остатков и фенольных групп.

Совокупность этих процессов и особенности строения предшественника приводят к образованию хаотично сформированных и сшитых углеродсодержащих макрофрагментов, что не вызывает существенного изменения удельной поверхности и удельного объема микропор, но влияет на наблюдаемый немонотонный характер изменения размера микропор.

Дальнейшее повышение температуры карбонизации углубляет процесс перестройки углеродсодержащего вещества в более упорядоченные структуры, что приводит, в конечном итоге, к снижению микропористости. При этом размер микропор увеличивается до $2X = 1,8\text{--}2,7\text{ нм}$ с повышением температуры карбонизации.

Таким образом, температурный интервал карбонизации $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ для исследуемого гидролизного лигнина является оптимальным с точки зрения формирования микропористости с наименьшим размером пор.

Поскольку сложные процессы карбонизации лигнина имеют различную скорость, текстурные характеристики полученных материалов зависят от скорости подъема температуры (табл. 3).

Таблица 3

Влияние скорости подъема температуры (V_t^0) на текстурные параметры карбонизированных материалов при пиролизе гидролизного лигнина ($T_{\text{макс}} = 700\text{ }^\circ\text{C}$)

V_t^0 , град/мин	$A_{БЭТ}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_{mi} , $\text{см}^3/\text{г}$	$2X$, нм
1,0	410	0,24	0,76
2,2	371	0,18	0,80
3,3	319	0,17	0,94
4,0	304	0,15	1,24

Увеличение скорости нагрева приводит к уменьшению удельной поверхности, объема микропор и возрастанию ширины микропор от $0,76$ до $1,24\text{ нм}$. Можно полагать, что высокие скорости нагрева приводят к усилению процессов деполимеризации гидролизного лигнина, сопровождающихся удалением низкомолекулярных фрагментов. При низких скоростях нагрева возрастает роль более медленных процессов поликонденсации и уплотнения образующихся низкомолекулярных ароматических соединений, которые необходимы для создания микротекстуры с минимальным размером пор.

Влияние степени обгара на структуру лигниновых углей

Для дальнейшего развития микропористой структуры лигниновых углей была проведена газификация (активация) лигниновых карбонизированных продуктов до различных степеней обгара. В табл. 4 показано изменение удельной адсорбционной поверхности ($A_{БЭТ}$),

Таблица 4

Влияние степени обгара на текстуру лигнинового сорбента			
Степень обгара, %	V_{mi} , см ³ /г	$A_{БЭТ}$, м ² /г	$2X$, нм
—	0,15	304	1,24
18	0,22	4444	0,80
39	0,25	526	0,86
48	0,26	526	0,90
57	0,30	653	0,90
82	0,36	749	1,26

объема микропор (V_{mi}) и ширины микропор ($2X$) лигнинового угля в зависимости от степени обгара.

Экспериментальные данные показывают, что для активированных образцов в исследованном диапазоне степеней обгара характерно монотонное возрастание объема микропор и удельной адсорбционной поверхности по мере увеличения степени обгара. При этом средний размер пор при обгаре 18% сначала уменьшается, по сравнению с неактивированным материалом, а затем возрастает, достигая размера пор $2X = 1,26$ нм. Вероятно наблюдаемое увеличение содержания мелких пор в материале при малых степенях обгара связано с удалением части летучих и смолистых веществ и соответствующим вскрытием пор. Последующее возрастание среднего размера пор объясняется выгоранием части углеродистого материала. Было проведено сравнение полученных результатов изменения текстуры лигниновых сорбентов в процессе активации с результатами, полученными в работе [19] при активации углей на основе оливковых косточек. Оказалось, что независимо от природы использованного сырья растительного происхождения (лигнин или оливковые косточки), процессы формирования пористой структуры в процессе активации карбонизованных материалов протекают по аналогичным закономерностям.

Разделение модельной смеси газов $He-CH_4$ на лигниновых сорбентах

Как было показано в предыдущем разделе, текстура получаемых лигниновых сорбентов может изменяться в широких пределах при варьировании параметров термообработки. Разделительная способность сорбента зависит главным образом от параметров текстуры материала. На данном этапе исследования была установлена корреляционная связь между коэффициентом разделения смеси газов $He-CH_4$ и шириной микропор $2X$ лигнинового микропористого сорбента. Зависимость приведена на рис. 7.

Из рисунка видно, что лигниновые сорбенты с размером микропор 0,76–1,0 нм обнаруживают достаточно высокую разделительную способность смеси газов $He-CH_4$ ($K_p \geq 2$), что соответствует содержанию гелия в отходящем потоке не менее 99,9%.

В предыдущем разделе было показано влияние технологических параметров термообработки гидролизного лигнина на размер пор лигнинового угля. По оптимальным режимам термообработки, обеспечивающими получение сорбентов с размером пор 0,7–1,0 нм была получена опытная партия микропористого угля, определены его текстурные показатели и оценена разделительная способность при разделении смеси газов $He-CH_4$. Результаты испытаний показали, что размер микропор $2X$ для данного материала равен 0,78 нм, а коэффициент разделения $K_p = 2,37$.

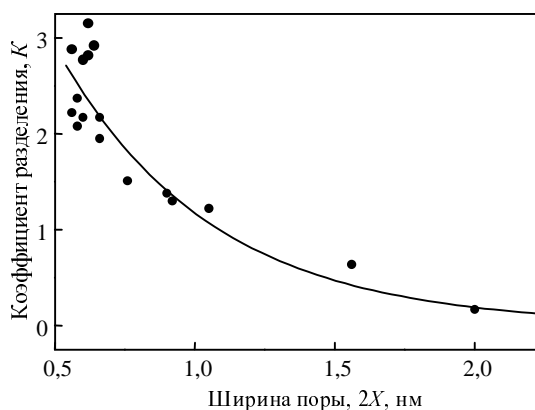


Рис. 7. Влияние среднего размера микропор активированного лигнинового сорбента на коэффициент разделения смеси гелий—метан

Таким образом, на основании изложенного выше материала можно сделать следующие выводы:

- гидролизный лигнин предпочтительнее использовать для получения однородномикропористых сорбентов с узким распределением по размерам пор в диапазоне 0,7–0,9 нм;
- структура предшественника является определяющей при синтезе ультрамикропористых сорбентов, причем наиболее перспективным растительным сырьем является косточковое сырье, в том числе отечественное сырье — скорлупа кедрового и маньчжурского ореха.

ЛИТЕРАТУРА

1. Foley H.C. Microporous Materials, 1995, v. 4, p. 407–433.
2. Chagger H.K., Ndaji F.N., Sykes M.L., Thomas K.M. Carbon, 1995, v. 33, p. 1405–1411.
3. Hatori H., Yamada Y., Shiraishi M. e. a. Ibid., 1992, v. 30, № 2, p. 305–306.
4. Braymer T.A., Coe C.G., Farris T.S. e. a. Ibid., 1994, v. 32, p. 445–452.
5. Mochida I., Yatsunami S., Kawabuchi Y., Nakayama Y. Ibid., 1995, v. 33, p. 1611–1619.
6. Baksh M.S., Yang R.T., Chung D.D. Ibid., 1989, v. 27, № 6, p. 931.
7. Nguen C., Do D.D. Ibid., 1995, v. 33, p. 1717–1725.
8. Патент США № 5.164.355, 1992.
9. Тарбаева В.М. Научные доклады Коми научного центра АН СССР. Препринт, Сыктывкар, 1990.
10. Плачев Т.Г., Ахмина Е.И., Бойкова Г.И. и др. Ж. прикл. химии, 1983, т. 56, с. 1296–1299.
11. Бабкин В.А., Леванова В.Р., Исаева Л.В. Химия в интересах устойчивого развития, 1994, № 2–3, с. 559–580.
12. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесная промышленность, 1983, 200 с.
13. Шинко М.Л., Бакланова О.Н., Дуплякин В.К., Кузнецов Б.Н. Химия в интересах устойчивого развития, 1996, т. 4, с. 467.
14. Фенелов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск, 1995, 518 с.
15. Дубинин М.М. Асорбция и пористость. М., 1972.
16. Carrasco-Martin F., Lopez Ramon M.V., Mareno Castillo C. Langmuir, 1993, v. 9, p. 2758–2760.
17. Dubinin M.M., Polykov N.S., Kataeva L.U. Carbon, 1991, v. 29, № 4/5, p. 481–488.
18. Ruther D.M., Raghavan N.S., Hasan M.M. Chem. Eng. Sci., 1986, v. 41, № 5, p. 1325–1332.
19. Gonzales M.T., Rodriguez-Reinoso F., Garsia A.N., Marcilla A. Carbon, 1997, v. 35, № 1, p. 159–162.