

карбонизат активировали при температуре 800°C с водяным паром в течение 1,5 часов. Удельную поверхность активированных углей определяли методом низкотемпературной десорбции аргона по БЭТ [3]. Установлено, что активированный уголь, полученный сопирилизом с ароматическими отходами имеет удельную поверхность $473 \pm 16 \text{ м}^2/\text{г}$, а с алифатическими — $852 \pm 37 \text{ м}^2/\text{г}$.

Выводы

В результате деконвалюции пиков разложения выделены индивидуальные составляющие каждого из компонентов смесей и установлено взаимодействие компонентов в составе тройных смесей при их термолизе. Смещение пиков ДТГ в низкотемпературную область позволяет проводить стадию карбонизации смесей при более низкой температуре. Сопирилиз угля и углеродсодержащих отходов разной природы позволяет получить активированные угли с достаточно высокой удельной поверхностью.

Литература

1. MicroMath Scientific Software, USA.
2. Русьянова Н.Д. Углекимия. — М: Мир, 2003. — С. 210–222.
3. Окисление и самовозгорание твердого топлива. Под ред. Сапунова В.А. — К.: Наукова думка, 1994. — С. 264.
4. Чесноков Н.В., Микова Н.М., Наймушина Л.В., Кузнецов Б.Н. Свойства модифицированных медью пористых углеродных материалов полученных пиролизом металлзамещенной целлюлозы и древесины осины // Химия растительного сырья, 2001. — № 4. — С. 59–64.
5. Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. А.А. Потехина. — Л: Химия, 1984. — 520 с.

*О Лыгина Е.С., Любчик С.Б., Третьяков В.Ф., Галушко О.Л.,
Галушко Л.Я., Дмитрук А.Ф., 2007*

УДК 630.283:630.866

**Дмитрук А.Ф., Лесишина Ю.О. (ДонГУЭТ), Симонова В.В. (ИнФОРУ НАНУ),
Каменев В.И. (ДонФТИ НАНУ)**

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ИЗ ЛИСТОВОГО ОПАДА

Методом рентгенофазового анализа активированных углей, полученных на основе листового опада, оценены их структурные параметры. Предложена функциональная зависимость, связывающая рентгеноструктурные и зарядовые характеристики поверхности активированных углей с их сорбционными свойствами.

Введение

Получение углеродных сорбентов из отходов растительного происхождения является важной и актуальной задачей эффективного использования возобновляемых природных ресурсов. К таким отходам относится и листовой опад, который ежегодно накапливается на территории городов. В данной работе показана возможность получения активированных углей на основе листового опада в ходе его термохимической активации,

изучены структурные характеристики полученных активированных углей и установлены функциональные зависимости, связывающие рентгеноструктурные параметры активированных углей с их сорбционными свойствами.

Экспериментальная часть

Активированные угли (АУ) на основе листового опада получали следующим образом: измельченную листву пропитывали водными растворами гидроксидов лития, натрия, калия, хлорида цезия различной концентрации (0,1М и 1М) в весовом соотношении сырье:раствор=1:1. Смесь выдерживали в течение 24 часов, сушили при $110\pm 5^\circ\text{C}$ и подвергали термолизу при различных значениях температуры 600°C – 800°C в течение 1 часа, либо активировали водяным паром или углекислым газом с момента достижения заданной температуры. Эксперименты по термической обработке образцов проводили в обогреваемом металлическом реакторе длиной 200 мм и диаметром 18 мм со скоростью нагрева $9^\circ\text{C}/\text{мин}$. Загрузка образцов в каждом отдельном случае составляла $(5,00\pm 0,02)\text{г}$. Полученный остаток тщательно промывали дистиллированной водой.

Удельную поверхность АУ ($S_{\text{БЭТ}}$) определяли методом низкотемпературной десорбции аргона [1], их сорбционную активность относительно йода и метиленового голубого (МГ) оценивали по известным методикам [2]. Для определения рН водной вытяжки АУ кипятили 5 минут в бидистиллированной воде, раствор декантировали после охлаждения и отстаивания. Величину рН декантированного раствора определяли потенциометрическим методом на приборе иономер И-160М.

Рентгеноструктурные исследования АУ проводили на дифрактометре типа ДРОН с $\text{NiK}_{\alpha_1+\alpha_2}$ -излучением с длиной волны $\lambda = 0,166$ нм. Параметры кристаллитов d_{002} (ошибка $\pm 0,005$ нм) L_c ($\pm 0,2$ нм) и L_a ($\pm 0,02$ нм), а также степень их пространственной упорядоченности h/l и число слоев в пакете рассчитывали в соответствии с [3].

Обсуждение результатов

Физико-химические характеристики АУ из листового опада, полученные при разных условиях, представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что выход АУ, полученных при данных условиях, составляет от 15–26%. АУ обуславливают щелочную среду водной вытяжки и характеризуются достаточно высоким значением удельной поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) и сорбционной активностью по йоду и МГ.

Основные типичные рентгеноструктурные параметры исследуемых АУ, представлены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, существенной особенностью АУ на основе листового опада являются достаточно большие величины межслоевого расстояния (d_{002} 0,380–0,530 нм). Как правило, в ряду АУ на основе различного углеродсодержащего сырья расстояния между слоями колеблются в значительно меньших пределах (0,344–0,365 нм) [4]. Высокие значения межслоевого расстояния могут объясняться присутствием в исследуемых АУ кислородсодержащих функциональных групп, приводящих к смещению максимума $\langle 002 \rangle$ в сторону малых углов.

Таблица 1. Физико-химические характеристики АУ, (продолжительность термообработки 1 час)

№	Раствор	Выход*, %	$S_{БЭТ}$, м ² /г	A_{i2} , мм/г	$A_{мг}$, мм/г	pH
C=1M, T=800°C без активации						
5	LiOH	22	86	1,70	2,23	9,84
6	NaOH	20	20	2,20	1,15	10,85
7	KOH	21	310	3,80	2,15	9,63
8	CsCl	20	372	3,80	1,75	9,92
C=1M, T=600°C без активации						
13	LiOH	22	66	2,61	1,21	9,91
14	NaOH	21	34	0,37	0,66	9,95
15	KOH	23	117	1,84	0,41	9,75
16	CsCl	21	130	1,96	1,08	9,28
C=0,1M, T=600°C активация водяным паром						
17	LiOH	20	116	5,87	0,18	9,75
18	NaOH	22	97	2,70	0,09	9,46
19	KOH	19	140	1,96	0,13	9,20
20	CsCl	26	165	2,45	0,08	9,11
C=1M, T=600°C активация водяным паром						
21	LiOH	20	120	2,00	0,18	10,16
22	NaOH	21	119	1,96	0,32	9,60
23	KOH	20	188	1,46	0,62	8,94
C=1M, T=600°C активация углекислым газом						
28	LiOH	15	4	0,73	0,34	9,95
29	NaOH	15	55	1,21	0,31	10,52
30	KOH	15	87	1,24	0,12	10,34

Значение параметра d_{002} наряду с величинами других рентгеноструктурных параметров зависит от условий получения АУ. Так, образцы АУ, полученные в результате термолиза при температуре 800°C, характеризуются меньшими размерами пакетов ($L_c = 1,83\text{--}2,30$ нм, $L_a = 4,8\text{--}6,4$ нм), состоящими из 5–6 слоев и упакованными более плотно ($d_{002} = 0,416\text{--}0,423$ нм), по сравнению с образцами АУ, активированных водяным паром или углекислым газом при температуре 600°C ($L_c = 1,62\text{--}2,23$ нм, $L_a = 4,3\text{--}15,7$ нм, $d_{002} = 0,423\text{--}0,447$ нм).

Таблица 2. Основные рентгеноструктурные параметры АУ

№	Условия получения АУ*	d_{002}	L_a	L_c	h/l	n
1	LiOH, 800°C, б/а	0,416	4,8	1,83	1,27	5
2	NaOH, 800°C, б/а	0,416	6,4	1,99	0,91	6
3	KOH, 800°C, б/а	0,423	6,4	2,30	1,24	6
4	CsCl, 800°C, б/а	0,530	6,1	2,17	1,45	5
5	LiOH, 600°C, H ₂ O	0,423	6,9	1,82	1,00	5
6	NaOH, 600°C, H ₂ O	0,433	5,9	2,03	1,75	6
7	KOH, 600°C, H ₂ O	0,423	15,7	1,98	0,82	6
8	LiOH, 600°C, CO ₂	0,447	4,3	2,23	1,08	6
9	NaOH, 600°C, CO ₂	0,380	12,7	1,62	0,58	5

*продолжительность термообработки всех образцов — 1 час.

Исключение составляет образец АУ, полученный из листового опада, обработанного раствором хлорида цезия и карбонизованного при $T = 800^\circ\text{C}$ ($d_{002} = 0,530$ нм). Кроме того, данный АУ характеризуется самой высокой величиной удельной поверхности (372 м²/г), которую определяли методом

тепловой десорбции аргона, и сорбционной активностью по йоду (3,8 ммоль/г). Очевидно, сорбция аргона и йода осуществляется в межслоевое пространство АУ, размеры которого превышают размеры посадочных площадок этих адсорбатов: аргона — 0,138 нм² и йода — 0,302 нм².

Уменьшение параметров, характеризующих размеры пакета L_c и L_a , при нагревании до 800°C может быть связано с разрушением части периферийных ароматических колец в результате термодеструкции органической составляющей сырья. Более плотная упаковка слоев в образцах 1–4 обусловлена, вероятно, ростом доли упорядоченных фрагментов в структуре этих углей. Степень слоевой упорядоченности h/l образцов исследуемых активированных углей составляет 0,58–1,75. Образец АУ, полученного в результате обработки листового опада гидроксидом натрия и активированного углекислым газом при $T = 600^\circ\text{C}$, характеризуется наименьшей степенью упорядоченности $h/l = 0,58$.

Следует ожидать, что свойства поверхности АУ характеризуются не только величиной ее площади, но и параметрами кристаллитной структуры и зарядовыми характеристиками. Методом нелинейной регрессии были найдены функциональные зависимости, связывающие сорбционные свойства АУ (A) относительно йода и красителя МГ с удельной поверхностью ($S_{\text{БЭТ}}$), удельной основностью (P), характеризующей зарядовые свойства поверхности, и продольным размером пакета АУ (L_a)

Параметр P (удельная основность), соответствующий количеству гидроксильных групп OH^- , которое генерирует в водной вытяжке 1 м² поверхности АУ и рассчитанный на основании измерений значений рН водных вытяжек исследуемых АУ, находили по уравнению (1)

$$P = (n_{\text{АУ}} - n_0)/n_0 \quad (1)$$

где $n_{\text{АУ}}$ — количество молей OH^- , которое генерирует 1 м² исследуемого АУ в 100 мл водной вытяжки; n_0 — количество молей OH^- которое генерирует 1 м² гипотетического нейтрального АУ в 100 мл водной вытяжки (рН=7).

Так, зависимость сорбционной активности полученных АУ по йоду от указанных факторов описывается уравнением (2) и представлена на рисунке 1:

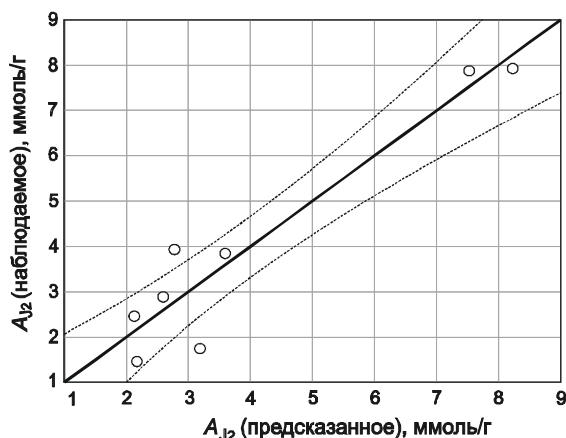


Рис. 1. Зависимость экспериментальных значений сорбционной активности по йоду от значений, рассчитанных в соответствии с уравнением (2).

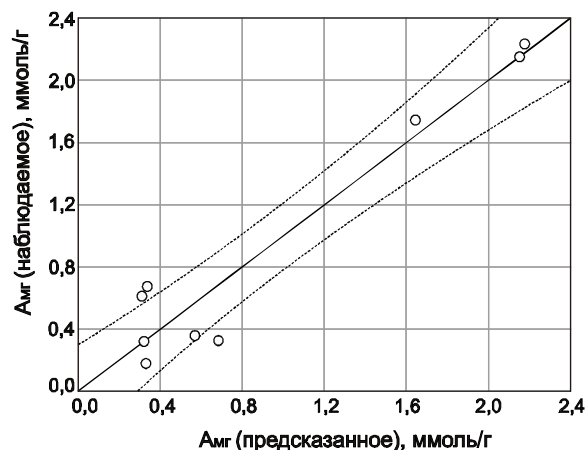


Рис. 2. Зависимость экспериментальных значений сорбционной активности по МГ от значений, рассчитанных в соответствии с уравнением (3).

$$A_{I_2} = 2,088 + 0,127 \cdot S_{\text{БЭГ}} \cdot \frac{\exp(0,081 \cdot P)}{\exp(0,472 \cdot L_a)} \quad (2)$$

$$r = 0,950; SE = \pm 0,799 \text{ ммоль/г}; p < 0,00008$$

где r — коэффициент корреляции; SE — стандартная ошибка; p — критерий достоверности модели.

Зависимость сорбционной активности полученных углей по МГ от тех же факторов описывается уравнением (3) и представлена на рисунке 2.

$$A_{\text{МГ}} = 0,322 + 211,726 \cdot S_{\text{БЭГ}} \cdot \frac{\exp(0,227 \cdot P)}{\exp(2,512 \cdot L_a)} \quad (3)$$

$$r = 0,961; SE = \pm 0,246 \text{ ммоль/г}; p < 0,00004$$

Как следует из уравнений (2–3), природа активных центров поверхности АУ определяется двумя факторами: зарядовым распределением (фактор P) и размерами кристаллитов АУ (фактор L_a), которые являются пропорциональными удельной поверхности АУ. Для эффективной сорбции йода более значимым является вклад фактора, характеризующего продольный размер кристаллита, для эффективной сорбции МГ определяющую роль играет фактор, характеризующий зарядовое распределение на поверхности АУ (удельная основность).

Выводы

Таким образом, установлено, что термообработка листового опада, предварительно обработанного растворами гидроксидов (или солей) щелочных металлов, приводит к формированию графитоподобной кристаллитной структуры. Найдены функциональные зависимости, связывающие сорбционную активность полученных АУ относительно йода и метиленового голубого с их удельной поверхностью, удельной основностью и параметром, характеризующим продольный размер кристаллита АУ.

Литература

1. **Окисление и самовозгорание твердого топлива** / Под ред. В.А. Сапунова. — Киев: Наукова думка, 1994. — 264 с.
2. **Уголь активный древесный дробленый**. Технические условия ГОСТ 6217-74. — М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 1992.
3. **Саранчук В.И.** Надмолекулярная структура и свойства угля / Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. // Киев: Наукова думка, 1988. — 192 с.
4. **Кинле Х., Бадер Э.** Активные угли и их промышленное применение. — Л.: Химия, 1984. — 215 с.

*Об Дмитриук А.Ф., Лесишина Ю.О., Симонова В.В.,
Каменев В.И., 2007*