

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 677.1/5-33.004.+621.577

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-472-482>

Поступила в редакцию 11.06.2019

Received 11.06.2019

Н. К. Лунёва, Т. И. Езовитова, В. В. Шевчук, А. А. Ратько

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДРЕВЕСНОГО УГЛЯ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Аннотация. Разработан одностадийный процесс получения активного угля путем термической переработки растительного сырья (опилок смеси различных пород древесины), пропитанного смесью ортофосфорной кислоты, карбамида и солей азотной кислоты. Показано активное влияние импрегнатов на процесс углефикации и порообразования углеродного остатка. Установлено, что углеродный остаток, полученный в интервале нагрева 20–700 °С, обладает высокой сорбционной активностью к парам органических соединений и имеет ионообменную емкость. Показано, что величина углеродного остатка в зависимости от используемого в древесине импрегната возрастает по сравнению с выходом необработанного исходного сырья в 3,1 раза при 600 °С и в 4,2 раза при 700 °С.

Ключевые слова: импрегнат, термическое разложение древесины, пористый сорбент, удельная поверхность, активность по бензолу, йоду

Для цитирования. Одностадийный способ получения бифункционального древесного угля и изучение его свойств / Н. К. Лунёва [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, №4. – С. 472–482. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-472-482>

N. K. Luneva, T. I. Ezovitova, V. V. Shevchuk, A. A. Ratko

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

ONE-STEP METHOD FOR OBTAINING BIFUNCTIONAL CHARCOAL AND STUDY OF ITS PROPERTIES

Abstract. Single-stage process of obtaining active carbon by thermal processing of plant raw materials (mixture of different types of wood sawdust) impregnated with the mixture of phosphoric acid, urea and nitric acid salts has been developed. Active influence of impregnates on the process of carbonization and formation of carbon residue has been demonstrated. It is established that carbon residue obtained in the interval of heating 20–700 °C possesses high sorption activity to the vapors of organic compounds and has ion-exchange capacity. It has been shown that the value of carbon residue depending on the impregnate used in the wood increases by 3,1 times at 600 °C and by 4,2 times – at 700 °C as compared to the yield of non-treated initial raw materials.

Keywords: impregnate, thermal decomposition of wood, porous sorbent, specific surface, activity by benzene, iodine

For citation. Luneva N. K., Ezovitova T. I., Shevchuk V. V., Ratko A. A. One-step method for obtaining bifunctional charcoal and study of its properties. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 472–482 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-472-482>

Введение. В настоящее время активные угли широко используются во многих процессах химической технологии, фармацевтической и пищевой промышленности, для очистки газов и сточных вод. Успешному развитию современной адсорбционной техники в значительной степени способствует постоянное повышение качества активных углей и снижение их стоимости, которое обусловлено совершенствованием технологии производства [1]. Сырьем для получения активных углей является древесина в виде опилок или уголь антрацит [1, 2].

В используемых способах получения активных углей предполагается производство угля-сырца на первой стадии при 500 °С и последующее его активирование в атмосфере окислительного газа (диоксида углерода, водяного пара) при 900–1000 °С, на второй стадии или углефикацию – активацию импрегнированной хлоридом цинка древесины при 700 °С в течение 4–6 ч и многократную отмывку полученного продукта кислотой, щелочью и горячей водой. Производство активного угля связано со значительным продолжительным расходом энергии, трудоемким его получением [2–8]. Поэтому разработка менее энергоемких и безопасных методов получения активных углей является весьма актуальной проблемой.

Цель работы – разработка одностадийного процесса получения активного угля путем термической переработки растительного сырья, пропитанного катализаторами процесса карбонизации

целлюлозы и порообразующими добавками, и изучение влияния состава импрегнатов на выход и параметры пористой структуры углей.

Материалы и методы исследования. В качестве исходного сырья использовали опилки смешанных различных пород древесины (отходы деревообрабатывающей промышленности, состоящие из опилок хвойных пород (80–85 %) и опилок лиственных пород (15–20 %), а в качестве импрегнатов растительного сырья – ортофосфорную кислоту, карбамид, соли азотной кислоты (калия, лития, аммония). Термическую обработку пропитанного растительного сырья проводили в газовой печи при температуре термообработки (ТТО) 20–700 °С и скоростью подъема температуры 20 °С·мин⁻¹. После термообработки полученный уголь тщательно отмывали кипящей дистиллированной водой в ванне при модуле 1 : 15 в течение 30–40 мин. Затем уголь сушили на воздухе.

Измерение удельной поверхности полученных углей проводили в адсорбционной вакуумной установке с использованием пружинных кварцевых весов при температуре 20 °С сорбцией ССl₄ по методу Браунауэра–Эметта–Теллера (БЭТ). Объем микропор рассчитывали по уравнению Дубинина–Радускевича в соответствии с теорией объемного заполнения микропор (ТОЗМ) по изотерме сорбции (при этом величина максимального объема сконденсированного пара ССl₄ определяется при $P/P_s = 0,15–0,98$ с учетом адсорбции в микропорах и на поверхности переходных пор) [9]. Оценку статической обменной емкости определяли после перевода ионообменных групп сорбента в Н⁺-форму с выдержкой в течение суток в растворе НСl, последующей отмывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции и дальше обратным титрованием навески угля с NaOH раствором соляной кислоты [10]. Суммарный объем пор, активность углей по йоду и статическую активность по бензолу определяли согласно ГОСТ 6217-74 [11].

Результаты и их обсуждение. Наши многолетние экспериментальные исследования, связанные с защитой древесины и целлюлозной ткани от огня, показали, что процесс пропитки целлюлозосодержащего сырья включает стадию заполнения жидкостью капиллярного пространства заболонной древесины, а также пор клеточных стенок при нагреве, когда раствор проникает сначала в аморфную часть, а затем в кристаллическую часть полисахаридов, и взаимодействие пропиточного состава с полисахаридами и лигнином [12–16]. Введение пропиточного состава в структуру древесины существенно изменяет процесс деградации полимера, свойства и выход получаемого углеродного остатка. Для изучения процесса углефикации и порообразования угля были записаны дериватограммы древесины, пропитанной разными составами, установлены корреляции между составами ингибиторов, изменением массы при нагреве, сохранностью вводимых элементов и выходом углеродного остатка. Термообработка импрегнированной древесины сопровождалась потерей сорбированной химически связанной и инклюдированной воды. В зависимости от состава импрегнатов термическая деструкция полимера приводит к выделению различных летучих и образованию угольного остатка. Термодеструкция древесины сопровождается сложными химическими процессами, при которых происходит не только разрыв цепей полисахаридов, конденсация имеющихся и образующихся в пропитывающем составе низкомолекулярных соединений, но и формирование на их основе неорганических полимерных соединений.

Для выбора оптимального состава импрегната древесины, катализирующего процесс углефикации, было проведено изучение особенностей термического разложения древесины, пропитанной составами Л-1, Л-2, Л-3 и Л-4, на воздухе в интервале температур 20–700 °С с использованием дериватографа (МОМ, Венгрия). В качестве импрегнатов использовали следующие составы: состав Л-1 – соотношение (массовые доли) азота (амидного) к фосфору, к азоту (нитрогрупп) и азоту (аммонийному) соответственно 1 : 9 : 1,1 : 1,42; состав Л-2 – соотношение азота (амидного) к фосфору, к азоту (нитрогрупп) и металлу (литий) соответственно 1 : 9 : 0,6 : 0,32; состав Л-3 – соотношение азота (амидного) к фосфору, азоту (нитрогрупп) и металлу (калия) соответственно 1 : 9 : 0,9 : 2,84; состав Л-4 – соотношение азота (амидного) к фосфору соответственно 1 : 9 (табл. 1). Дериватограммы разложения исходных и импрегнированных древесных опилок приведены на рис. 1.

Т а б л и ц а 1. Содержание фосфора и ионообменная емкость при получении угля с конечной температурой 600, 700 °С

Table 1. Phosphorus content and ion-exchange capacity at obtaining carbon with a final temperature of 600, 700 °С

Состав импрегната	Температура нагрева, °С	Сохранность содержания фосфора в конечном неотмытом продукте, %*	Величина ионообменной емкости, мг-экв · г ⁻¹
Исходные опилки	600	–	–
Исходные опилки	700	–	–
Л-1	600	88,00±0,05	1,3
Л-1	700	73,46±0,04	0,9
Л-2	600	89,31±0,01	1,0
Л-2	700	79,47±0,01	0,7
Л-3	600	88,03±0,05	1,0
Л-4	600	72,05±0,06	0,8
Л-4	700	68,40±0,02	0,4

*Сохранность фосфора (%) в неотмытом конечном материале – это отношение содержания фосфора в продукте, полученном при соответствующей температуре пиролиза, к величине вводимого содержания фосфора, пересчитанного с учетом изменившейся массы навески при рассматриваемой температуре пиролиза при условии отсутствия потерь фосфора.

Анализ полученных данных показывает, что процесс термического разложения исходных образцов древесных опилок (рис. 1, *a*) характеризуется на дифференциальной кривой потери массы максимумом при температуре 350 °С. На этой стадии нагрева наблюдаются, как известно, дегидратация целлюлозы, деполимеризация лигнина, терпенов, олифатических кислот и разрыв связей пиранозного кольца природного полимера. Потеря массы протекает со скоростью более 20 мг · град⁻¹ и составляет ~ 57 % от взятой навески, выход углеродного остатка при 500 °С – 19 %.

Опилки, пропитанные составом Л-4 (рис. 1, *b*), характеризуются тремя пиками. В низкотемпературной области при 150 °С удаляется физически связанная вода, протекает распад карбамида с образованием биуретана, аммиака и углекислоты и осуществляется фосфорилирование сохранившихся ОН-групп полисахарида [17]. Процесс протекает со скоростью 8,2 мг · град⁻¹, потери массы составляют ~ 6 %. Вторая стадия термолиза соответствует области нагрева 190–300 °С, где протекает основной процесс разложения древесины (дегидратация, деполимеризация, углефикация). Максимум скорости основной стадии наблюдается при температуре 260 °С, скорость этого процесса – 11 мг · град⁻¹ (в 2 раза меньше, чем скорость разложения исходных опилок), потеря массы – 42 %. Процесс третьей стадии термических превращений наблюдается в области температур 300–370 °С. Максимальная скорость потери массы образца в этой области значительно меньше – всего лишь 3,2 мг · град⁻¹ и наблюдается она при температуре 320 °С, потери массы в указанном диапазоне составляют 7 %. В этой области нагрева пропитанных опилок протекает дальнейшая глубокая термическая деструкция материала, а также происходит поликонденсация фосфорной кислоты с образованием полифосфорных соединений. Выход углеродного остатка, полученного при 500 °С, составляет 36 %.

Структурные преобразования образцов, полученных после этапов основной потери массы, подтверждаются данными ИК-Фурье спектроскопии. На ИК-спектрах поглощения исходных образцов и опилок после карбонизации (температура термолиза 350, 500 и 700 °С), как и при температуре 250 °С и выше для пропитанных образцов, наблюдаются переходы спектров, характерных для полисахаридов, в спектры углеродных остатков. Пропадают полосы в области частот 900–1200 см⁻¹, характерные для углеводов, и обнаруживаются полосы поглощения при 1600–1650 см⁻¹, которые, согласно литературным данным, следует отнести к поглощению С=C-связей образующихся углей.

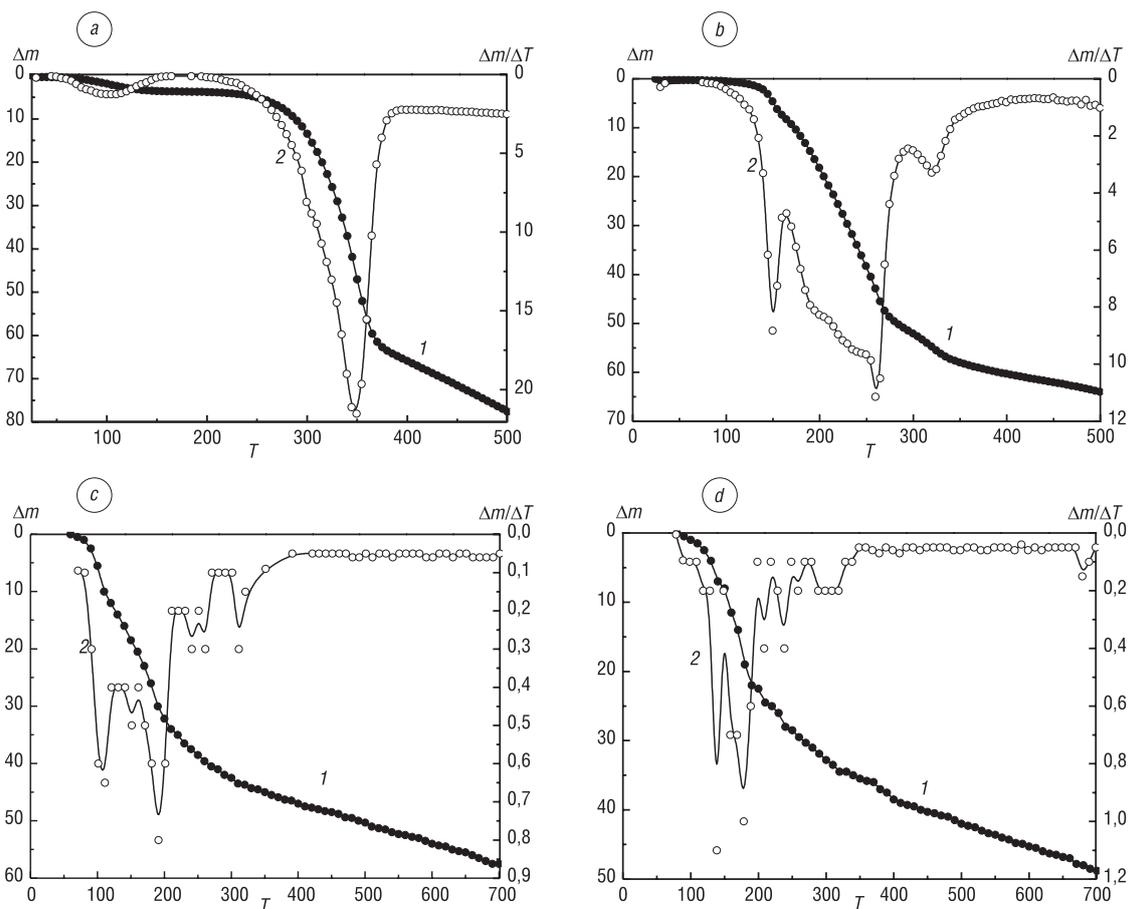


Рис. 1. Термогравиметрические кривые разложения в интегральной (1) и дифференциальной (2) формах записи образцов древесных опилок: *a* – исходные без пропитки, *b* – пропитанные фосфор-азотным препаратом (Л-4), *c* – пропитанные фосфор-азотным препаратом с добавлением NH_4NO_3 (Л-1), *d* – пропитанные фосфор-азотным препаратом с добавлением LiNO_3 (Л-2). T – температура, °C; Δm – потеря массы, %; $\Delta m/\Delta T$ – скорость потери массы, $\text{мг} \cdot \text{град}^{-1}$

Fig. 1. Integral (1) and differential (2) thermal gravimetric analysis curves of wood sawdust samples: *a* – initial sawdust without impregnation, *b* – sawdust impregnated by phosphorus-nitrogen formulation (L-4), *c* – sawdust impregnated by phosphorus-nitrogen formulation with the addition of NH_4NO_3 (L-1), *d* – sawdust impregnated by phosphorus-nitrogen formulation with the addition of LiNO_3 (L-2). T – temperature, °C; Δm – weight loss, %; $\Delta m/\Delta T$ – weight loss rate, $\text{mg} \cdot \text{deg}^{-1}$

Процесс разложения древесины, пропитанной составом Л-1 (рис. 1, *c*), который содержит дополнительно нитрат аммония к фосфорной кислоте и карбамиду, характеризуется кривой с экстремумами: 110, 150, 190, 240, 260 и 310 °C. Первый пик с максимумом при 110 °C относится к потере массы при сушке воды (максимальная скорость потери массы – $0,65 \text{ мг} \cdot \text{град}^{-1}$, потери массы в области температур 90–130 °C составляют 16 %). Второй пик с максимумом при 150 °C связан с термораспадом карбамида, начало которого отмечается при 115 °C, заканчивается эта стадия разложения при 180 °C. Потери массы описываемой стадии достигают ~ 7,5 %, процесс протекает со скоростью $0,5 \text{ мг} \cdot \text{град}^{-1}$. Третий пик, максимум скорости потери массы которого наблюдается при температуре 190 °C, относится к основному процессу термодеструкции (углефикация и порообразование), протекает со скоростью $0,75 \text{ мг} \cdot \text{град}^{-1}$ и потерей массы в 11,5 %. Следует отметить, что введение в состав импрегната нитрата аммония (состав Л-1) сдвигает основной процесс деградации древесных опилок в низкотемпературную область на 160 °C, для системы Л-4 сдвиг составляет 70 °C по сравнению с непропитанными опилками. Четвертый, пятый и шестой пики с максимумами, наблюдаемыми соответственно при температурах 240, 260 и 310 °C, относятся к процессам, протекающими с одинаковыми скоростями $0,3 \text{ мг} \cdot \text{град}^{-1}$, характеризуются равными потерями массы в 2,0 %. Известно, что в области 240–310 °C протекает разложение нитрата аммония с образованием N_2O , аммиака, азота и кисло-

рода. Получаемые продукты являются реакционно-активными и могут участвовать в реакции окисления получаемого углеродного материала. Выход угля, полученного с системой Л-1 при 500 °С, составляет 49 мас. %.

Опилки, пропитанные составом Л-2 (рис. 1, *d*), характеризуются процессами, протекающими с максимумами при 140, 180, 210, 240 и 300 °С. Первая стадия деградации опилок относится к потере кристаллизационной воды соли $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (максимальная скорость $0,8 \text{ мг} \cdot \text{град}^{-1}$) и наблюдается при температуре 140 °С, потеря массы на этой стадии достигает 6 %. Вторая стадия с максимумом потери массы при 180 °С связана с процессами дегидратации, карбонизации древесины и порообразования углеродного остатка. Сдвиг системы Л-2 в низкотемпературную область составляет 80 °С. Потеря массы на этом этапе – 16 %, скорость потери массы – $0,9 \text{ мг} \cdot \text{град}^{-1}$. Кроме того, имеются экстремумы в области температуры 210, 240 и 300 °С, которые связаны с процессами, протекающими со скоростями потери массы соответственно 0,3, 0,32 и $0,2 \text{ мг} \cdot \text{град}^{-1}$. Эти процессы могут относиться к продолжающейся углефикации древесины, порообразованию угля, преобразованием его структуры, а также разложением нитрата лития с образованием оксида лития, двуокиси азота и кислорода, и окислением образующегося углеродного остатка [18]. Выход угля из опилок, пропитанных составом Л-2, составляет 58 % при температуре 500 °С.

Процесс нагрева древесины, импрегнированной составом Л-3, содержащим нитрат калия, весьма похож на описанный выше и характеризуется стадией основного распада древесины, протекающего при температуре 185 °С со скоростью потери массы $0,9 \text{ мг} \cdot \text{град}^{-1}$ и величиной потери массы 16 %. Сдвиг в низкотемпературную область составляет 75 °С. Наблюдаются также еще две стадии разложения с максимумами при температурах 470 и 600 °С (скорость потери массы соответственно $0,4$ и $0,5 \text{ мг} \cdot \text{град}^{-1}$), которые связаны с процессом разложения нитрата калия и окислением образующегося угля. В связи с идентичностью кривой разложения древесины, обработанной составом Л-3 (добавка нитрата калия), и кривой разложения опилок, пропитанных нитратом лития (состав Л-2), мы не приводим на рис. 1 дериватограмму опилок, импрегнированных составом Л-3. Выход углеродного остатка при 500 °С составляет 57 %.

Получение угля для оценки его сорбционных свойств производили в газовой печи. Сырье, пропитанное импрегнатом, загружали в контейнер, представляющий собой стальной резервуар, к которому присоединена нагревательная секция, заполненная керамическим материалом (разработчик – Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси). Регистрация температуры производилась хромель-капельной термопарой. Углефикация – активация древесных опилок в печи протекала в атмосфере летучих продуктов пиролиза древесины и летучих продуктов сжигания пропан-бутановой газовой смеси. Процесс получения угля является замкнутым и соответственно экологически чистым. Время получения активного угля с ТТО 600 °С составляет 30 мин в отличие от традиционного (двухстадийного) способа получения активного угля с предварительной переработкой древесины в уголь-сырец в интервале 20–500 °С и далее осуществления активации угля-сырца водяным паром при 700–800 °С в течение 6–8 ч с выходом не более 25 %.

Сохранность содержания фосфора и величина ионообменной емкости в получаемых материалах представлены в табл. 1. Сохранность содержания фосфора в отмытом углеродном остатке изменяется незначительно и составляет в целом 2,1 % (для состава с нитратом аммония), для составов с нитратом лития и калия она несколько увеличивается – до 3,3 мас. %, максимальная величина ионообменной емкости $1,3 \text{ мг-экв} \cdot \text{г}^{-1}$ наблюдается при использовании пропитывающего состава с нитратом аммония, для составов, содержащих литий и калий, емкость по Na^+ изменялась от 0,4 до $1,0 \text{ мг-экв} \cdot \text{г}^{-1}$ в зависимости от температуры пиролиза.

В табл. 2 приведена характеристика исследуемых активных углей, полученных при 600, 700 °С. Полученные результаты по изучению сорбционной активности углей, полученных путем нагрева древесных импрегнированных фосфор-азотным составом с солями азотной кислоты (аммония, лития и калия) до 600–700 °С, показывают, что их сорбционная активность по бензолу изменяется от 0,15 до $0,61 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$, а ионообменная емкость – от 0,4 до $1,3 \text{ мг-экв} \cdot \text{г}^{-1}$.

Таблица 2. Характеристика углеродных адсорбентов (исходное сырье – древесные опилки хвойных пород)
Table 2. Characteristics of carbon adsorbents (raw materials – sawdust of softwood)

Состав импрегната	Температура нагрева, °С	Выход угля, мас.%	Активность по бензолу, г · г ⁻¹	Активность по йоду, мас.%
Исходные опилки	600	17,0	0,03 ± 0,01	–
Исходные опилки	700	12,0	–	–
Л-1	600	46,0	0,39 ± 0,01	–
Л-1	700	42,5	0,47 ± 0,02	37,82 ± 0,01
Л-2	600	54,7	0,51 ± 0,01	–
Л-2	700	51,2	0,61 ± 0,01	30,15 ± 0,03
Л-3	600	53,3	0,48 ± 0,02	–
Л-3	700	48,4	0,53 ± 0,01	28,72 ± 0,07
Л-4	600	32,5	0,15 ± 0,02	–
Л-4	700	30,0	0,16 ± 0,02	25,11 ± 0,04

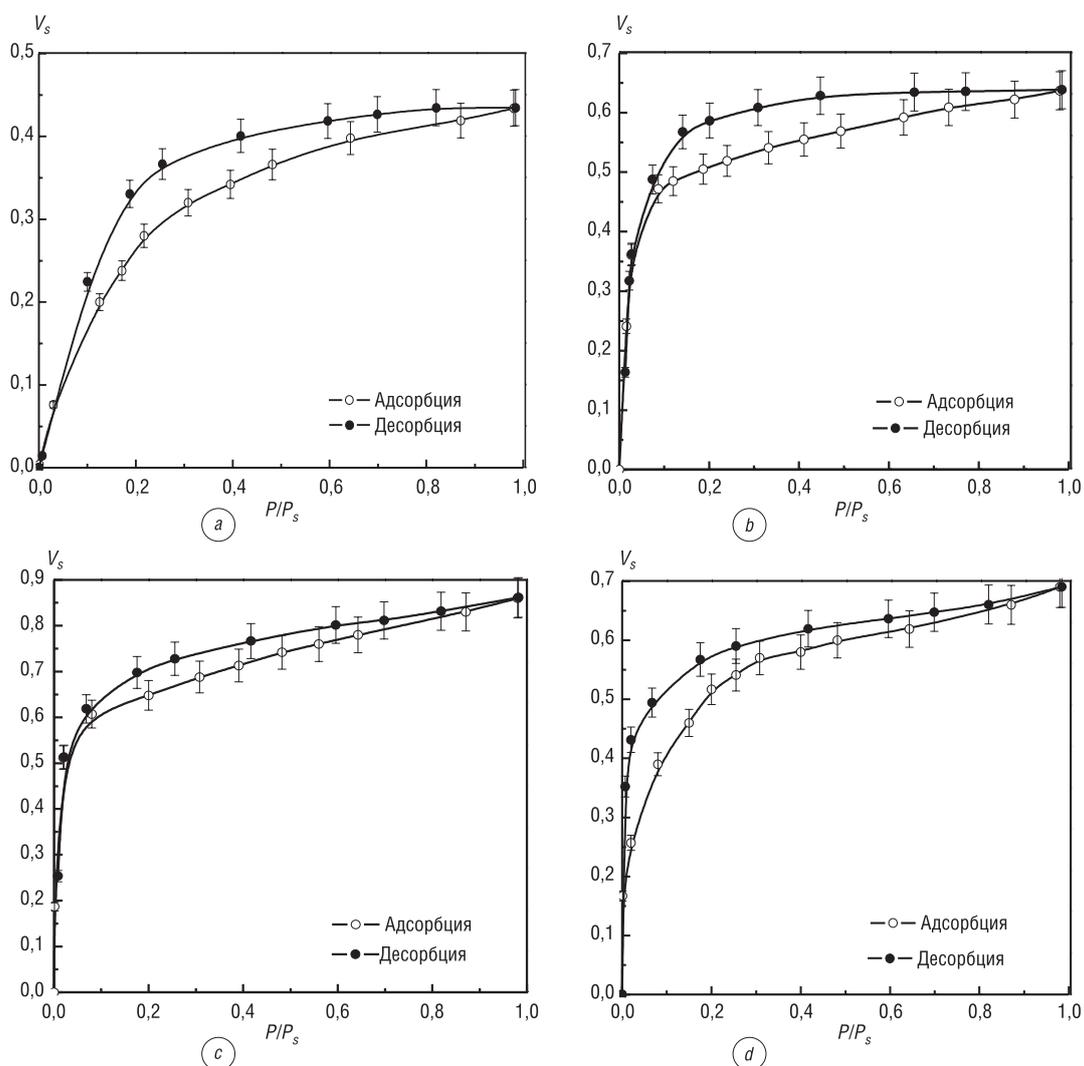


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров CCl_4 на активных углях, полученных при ТТО 700 °С. Опилки, пропитанные фосфор-азотным препаратом: *a* – (Л-4), *b* – с добавлением NH_4NO_3 (Л-1), *c* – с добавлением LiNO_3 (Л-2), *d* – с добавлением KNO_3 (Л-3). P/P_s – относительное давление; V_s – объем сорбционных пор, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

Fig. 2. Isotherms of adsorption of CCl_4 vapor on active carbons obtained at HTT 700 °C. Sawdust impregnated by phosphorus-nitrogen formulation: *a* – (L-4), *b* – with the addition of NH_4NO_3 (L-1), *c* – with the addition of LiNO_3 (L-2), *d* – with the addition of KNO_3 (L-3). P/P_s – relative pressure; V_s – volume of sorption pore, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

Исследование влияния продолжительности процесса углефикации импрегнированного растительного сырья на адсорбционную активность получаемых углей показало, что формирование пористой структуры практически завершается за 20–30 мин от начала процесса нагрева. Из полученных данных видно, что повышение температуры термолиза целлюлозосодержащего сырья приводит к увеличению адсорбционной емкости по парам бензола и несколько уменьшает величину ионообменной емкости по Na^+ . Увеличение температуры пиролиза выше 700 °С нецелесообразно, так как выход угля уменьшается, а сорбционная активность изменяется незначительно. В зависимости от состава импрегната статическая емкость по парам бензола с ТТО 700 °С составляет 0,16–0,61 г · г⁻¹. Экспериментальные изотермы адсорбции паров CCl_4 образцами активных углей, полученных при 700 °С, представлены на рис. 2.

Резкий подъем изотерм на начальном участке при невысоких значениях относительных давлений свидетельствует о наличии в угле микропор. Характер последующего заполнения внутренней поверхности адсорбентов дает основание предполагать наличие мезопор. По классификации ИЮПАК форма петли гистерезиса изотерм полученных адсорбентов соответствует микропористым адсорбентам (размер пор < 2 нм) [19–21]. В табл. 3 приведены характеристики пористой структуры полученных углей.

Т а б л и ц а 3. Характеристика пористой структуры и адсорбционной активности углеродных адсорбентов с ТТО 700 °С

Table 3. Characteristics of the porous structure and adsorption activity of carbon adsorbents with HTT 700 °C

Состав импрегната	Объем сорбционных пор, см ³ · г ⁻¹			Доля объема		Суммарный объем пор, V_{sum} , см ³ · г	Объем макропор, V_{ma} , см ³ · г ⁻¹ $V_{\text{ma}} = V_{\text{sum}} - V_{\text{s}}$	Удельная поверхность, $S_{\text{уд}}$, м ² · г ⁻¹	Эффективный радиус, нм
	адсорбционных пор, V_{s} $V_{\text{s}} = V_{\text{mi}} + V_{\text{me}}$	микропор, V_{mi}	мезопор, V_{me}	микропор, $V_{\text{mi}}/V_{\text{s}}$	мезопор, $V_{\text{me}}/V_{\text{s}}$				
Л-1	0,64	0,50	0,14	0,78	0,22	1,51	0,87	1105	1,2
Л-2	0,86	0,71	0,15	0,82	0,17	1,53	0,67	1440	1,5
Л-3	0,69	0,59	0,10	0,85	0,14	1,54	0,85	895	1,4
Л-4	0,43	0,24	0,19	0,56	0,44	1,45	1,02	690	1,2

Таким образом, угольные сорбенты (Л-1, Л-2, Л-3) являются микропористыми сорбентами с эффективным радиусом 1,2–1,5 нм, с долей микропор от общего объема сорбционных пор 0,56–0,85, доля мезопор изменяется от 0,14 до 0,44. В результате выполненного исследования оформлен и получен патент ВУ 17196 «Способ получения активного угля» [22].

Известно, что формирование угля при термообработке древесины происходит с менее термически устойчивых компонентов древесины, а затем в процесс перестройки включаются более устойчивые области полимера. В пределах древесины разложение начинается в аморфных областях, а затем переходит на упорядоченные области [23]. Это приводит к тому, что образующийся древесный уголь наследует в определенной мере макроструктуру исходной древесины – «эффект памяти». Вводимые импрегнаты в процессе термолиза образцов в результате нагрева при деградации древесины претерпевают химическую и структурную реорганизацию, образуют неорганические соединения, типа соли Мадрелла и Коррела, которые выполняют роль «подпорок» в процессе усадки древесного сырья, препятствуя закрытию пор в формирующемся угле. В микропорах благодаря близости стенок пор потенциал взаимодействия с адсорбированными молекулами значительно больше, чем в более широких порах, и величина адсорбции при данном относительном давлении особенно в области малых значений P/P_0 соответственно также больше. В мезопорах (размер 2–50 нм) происходит капиллярная конденсация: на изотермах наблюдается характерная петля гистерезиса. Макропоры (размер > 50 нм) настолько широки, что для них невозможно изучить изотерму адсорбции из-за ее близости к прямой $P/P_0 = 1$. Граница между различными классами не является жестко определенной, поскольку зависит и от формы пор, и от природы (особенно поляризуемости) молекул адсорбтива. Химическая и структурная неоднородность импрегнированной древесины способствует неравномерной усадке отдельных ее микрообластей в процессе термической перестройки.

Изучение тонкой структуры угля в процессе его формирования проводили с помощью рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы углей снимали на дифрактометре ДРОН-2 с использованием медного излучения в интервале значений углов Брэгга $2\theta = 5\text{--}57^\circ$. Полученные результаты показали, что на рентгенограммах углей с ТТО 600–800 °С имеются диффузные рефлексы с максимумом при $2\theta \sim 23^\circ 30'$, относящиеся к отражению от плоскостей 002 в пакетах упорядоченного углерода [24]. Размеры областей когерентного рассеяния (пакетов упорядоченного углерода) активных углей определяли по формулам Селякова–Шеррера, межплоскостное расстояние d_{002} – по формуле Вульфа–Брэгга [24].

Результаты рентгеноструктурного анализа активных углей, полученных при ТТО 600–800 °С, приведены в табл. 4. Известно, что пакеты углерода с упорядоченной структурой представляют собой параллельно расположенные плоскости (слои) ароматического углерода, но азимутально неупорядоченные в кристаллическую структуру [24]. Расстояние между этими плоскостями (d_{002}) для исходного угля, полученного при ТТО 600 °С, составляет 0,410 нм.

Т а б л и ц а 4. Данные рентгеноструктурного анализа активных углей, полученных при различных ТТО

Table 4. X-ray analysis data for activated carbons obtained at various HTTs

Состав импрегната	ТТО, °С	d_{002} , нм	L_c , нм	d , г·см ⁻³
Исходные опилки	600	0,410	0,80	1,52
Л-1	600	0,390	0,80	1,70
Л-1	700	0,380	0,83	1,74
Л-2	600	0,400	0,80	1,61
Л-2	700	0,390	0,81	1,66
Л-3	600	0,380	0,80	1,70
Л-3	700	0,375	0,85	1,75
Л-4	600	0,379	0,85	1,72
Л-4	700	0,375	0,97	1,80
Л-4	800	0,375	0,90	1,81

Введение в древесное сырье импрегнатов, катализирующих процесс углефикации древесины, приводит к уменьшению межплоскостного расстояния с 0,410 до 0,379 нм (при ТТО 600 °С); с увеличением ТТО до 800 °С d_{002} уменьшается незначительно; размер пакетов (L_c) изменяется незначительно (от 0,81 до 0,90 нм). Полученные угли следует отнести к неграфитизирующимся формам углерода со слабоупорядоченной структурной организацией [25–27], так как низкотемпературная дегидратация древесины приводит к образованию межмолекулярных связей (сшивок), препятствующих в дальнейшем протеканию процесса структурной упорядоченности (росту размеров «пакетов» углерода и уменьшению межплоскостного расстояния d_{002}).

Исходя из полученных данных, процесс формирования активных углей можно схематично описать следующим образом: низкотемпературная углефикация импрегнированного древесного сырья; неравномерная усадка материала, связанная с химической и структурной неоднородностью импрегнированной древесины, приводящая к формированию пористой структуры угля; термические преобразования импрегнатов с образованием термостойких неорганических соединений, препятствующих закрытию пор угля в процессе его структурной перестройки.

Полученные угли были испытаны на сорбцию метана в Институте тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси. Исследованные материалы обладают достаточно высокой сорбционной емкостью по метану (8–12 мас.%) при давлении 3,5 мПа и температуре 20 °С. Улучшение объемной плотности хранения метана может быть достигнуто при увеличении насыпной плотности сорбентов. Повышение плотности материалов до 1,1 кг·л⁻¹ при сохранности сорбционной активности может обеспечить значение плотности хранения метана 180 л·л⁻¹, что соответствует системам хранения и транспортировки природного газа в сжатом виде при давлении 20–25 мПа [28].

Угольные адсорбенты опробованы для очистки техногенной воды от органических загрязнений (масел). Поглощение масляного загрязнителя полученным сорбционным материалом проводили путем пропускания водного конденсата через слой сорбента на ТЭЦ-4 (г. Минск). В результате проведенного эксперимента установлено, что эффективность сорбции углеродным материалом загрязнителя в 1,5 раза выше, чем у обычных, штатно используемых порошковых углей 207 AP фирмы «Speak-man carbon limited» (Англия).

Получение угольного адсорбента с использованием рассматриваемых импрегнатов позволяет получать сорбционный катионообменный материал с высокоразвитой пористой структурой.

Заключение. В результате выполненной работы предложены импрегнаты древесных опилок (фосфорная кислота и соли азотной кислоты K , Li , NH_4) и разработан одностадийный, экологически чистый, ускоренный способ получения бифункциональных микропористых дешевых активных углей с высокой адсорбционной активностью и ионообменной емкостью путем термоллиза импрегнированной древесины при нагревании в интервале 500–700 °С (выход угля при 600–700 °С составляет 42,5–54,7 %). Установлено, что используемые импрегнаты являются одновременно катализаторами низкотемпературного разложения древесины (сдвиг максимальной скорости распада растительного сырья наблюдается на 70–80 °С ниже, чем исходных образцов) и порообразующими соединениями, и принимают активное участие в процессе углеродизации древесины и активации углеродного остатка.

Изучение порометрических характеристик полученных адсорбентов позволило установить, что получаемые активные угли обладают высокими удельными показателями пористости (суммарный объем пор составляет 1,51–1,54 см³ · г, микропор – 0,50–0,71 см³ · г, мезопор – 0,10–0,15 см³ · г) и относятся к микропористым материалам с эффективными радиусами 1,2–1,5 нм. Полученные угли характеризуются высокой сорбционной емкостью по отношению к парам бензола (до 0,61 г · г⁻¹), активностью по йоду (до 37,82 мас.%), а также обладают катионообменной емкостью (до 1,3 мг-экв · г⁻¹).

Список использованных источников

1. Беляев, Е. Ю. Получение и применение активированных углей в экологических целях / Е. Ю. Беляев // Химия раст. сырья. – 2000. – № 2. – С. 5–15.
2. Комплексная переработка антрацита в сорбционные материалы / Н. В. Сыч [и др.] // ЖПХ. – 2006. – Т. 79, № 5. – С. 732–736.
3. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite-II. Activation by NaOH / M. A. Lillo-Rodenas [et al.] // Carbon. – 2001. – Vol. 39, № 5. – P. 751–759. [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(00\)00186-x](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(00)00186-x)
4. Sorption of gold and silver on carbon adsorbents from thiocyanate solutions / O. N. Kononova [et al.] // Carbon. – 2005. – Vol. 43, № 1. – P. 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.021>
5. Стрелко, В. В. Комбинированная активация антрацита / В. В. Стрелко, Н. В. Герасименко, Н. Т. Картель // ЖПХ. – 2001. – Т. 74, № 6. – С. 931–933.
6. Картель, Н. Т. Влияние комбинированной обработки перед активацией на развитие поровой структуры антрацита / Н. Т. Картель, Н. В. Герасименко, В. В. Стрелко // ЖПХ. – 2002. – Т. 75, № 9. – С. 1443–1447.
7. Композиционные сорбирующие материалы на основе пористых углеродных порошков / Н. В. Сыч [и др.] // ЖПХ. – 2004. – Т. 77, № 2. – С. 210–213.
8. Морозова, А. А. Углеродные волокнистые материалы на основе вторичного сырья льноперерабатывающей промышленности / А. А. Морозова, Ю. В. Брежнева // Химические волокна. – 2001. – Т. 33, № 1. – С. 40–44.
9. Ustinov, E. A. Multicomponent equilibrium adsorption on heterogeneous adsorbents // Adsorption. – 2000. – Vol. 6, № 3. – P. 195–204. <https://doi.org/10.1023/A:1008977725974>
10. ГОСТ 20255.1–89. Иониты. Метод определения статической обменной емкости. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 5 с.
11. ГОСТ 6217–74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 7 с.
12. Лунева, Н. К. Интумесцентный антипирен для древесины и его защитные свойства / Н. К. Лунева, Л. И. Петровская // ЖПХ. – 2008. – Т. 81, № 4. – С. 667–672.
13. Лунева, Н. К. Влияние некоторых аммонийных солей на термораспад импрегнированной древесины и свойства активных углей / Н. К. Лунева, Л. И. Петровская // ЖПХ. – 2009. – Т. 82, № 7. – С. 1104–1108.
14. Лунева, Н. К. Ионообменные свойства термообработанного NH_4Cl -содержащего гидратцеллюлозного волокна / Н. К. Лунева, М. З. Гаврилов // ЖПХ. – 2011. – Т. 84, № 3. – С. 376–379.
15. Лунева, Н. К. Разработка новых огнебиозащитных препаратов для древесины, устойчивых к водным обработкам / Н. К., Лунева, Л. И. Петровская // ЖПХ. – 2011. – Т. 84, № 10. – С. 1680–1685.

16. Композиция ингибитора горения древесины на основе фосфор–азотного магнийсодержащего металлокомплекса / Н. К. Лунева [и др.] // ЖПХ. – 2017. – Т. 90, №9. – С. 1205–1214.
17. ГОСТ 2081–2010. Карбамид. Технические условия. М.: ФГУП «Стандартинформ», 2010. – 15 с.
18. Лидин, Р. А. Константы неорганических веществ: справочник / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. – М.: Дрофа, 2008. – 685 с.
19. Ягодовский, В. Д. Адсорбция / В. Д. Ягодовский. – М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 216 с.
20. Школьников, Е. И. Аналитическое уравнение для расчета распределений пор по размерам из адсорбционных данных / Е. И. Школьников, Е. В. Сидорова // Доклады Академии наук. – 2007. – Т. 412, №3. – С. 357–360.
21. Condon, James V. Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory / James V. Condon. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 296 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51964-1.X5000-6>
22. Способ получения активного угля: пат. 17196 ВУ: МПК С 01В 31/12 (2006.01) / Н. К. Лунева, А. М. Сафонова, Л. А. Петровская, Т. И. Езовитова, Н. П. Крутько. – Опубл. 30.06.2013.
23. Дейнеко, И. П. Химические превращения целлюлозы при пиролизе / И. П. Дейнеко // Изв. высш. учеб. заведений. Лесной журн. – 2004. – №4. – С. 96–112.
24. Дядин, Ю. А. Графит и его соединения включения / Ю. А. Дядин // Соровский образоват. журн. – 2000. – Т. 6, № 10. – С. 43–49.
25. Касаточкин, В. И. Переходные формы углерода: Структурная химия углерода и углей / В. И. Касаточкин. – М.: Наука, 1969. – С. 7–16.
26. Хайманн, Р. Б. Аллотропия углерода / Р. Б. Хайманн, С. Е. Евсюков // Природа. – 2003. – №8. – С. 66–72.
27. Елецкий, А. В. Эндоздральные структуры / А. В. Елецкий // УФН. – 2000. – Т. 170, №2. – С. 113–142.
28. New sorbent materials for the hydrogen storage and transportation / L. L. Vasiliev [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32, № 18. – P. 5015–5025. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.029>

References

1. Belyaev E. Yu. Production and use of activated charcoal for environmental purposes. *Khimija rastitel'noy syr'yy = Chemistry of plant raw materials*, 2000, no.2, pp. 5–15 (in Russian).
2. Sych N. V., Kartel' N. T., Nikolaichuk A. D., Strelko V.V., Tsyba N. N., Denisovich V. A. Integrated processing of anthracite into sorption materials. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, vol. 79, no. 5, pp. 722–726. <https://doi.org/10.1134/s1070427206050053>
3. Lillo-Rodenas M. A., Lozano-Castello D., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite–II. Activation by NaOH. *Carbon*, 2001, vol. 39, no. 5, pp. 751–759. [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(00\)00186-x](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(00)00186-x)
4. Kononova O. N., Danilenko N. V., Kachin S.V., Dmitrieva Zh. V., Kholmogorov A. G., Kononov Yu. S. Sorption of gold and silver on carbon adsorbents from thiocyanate solutions. *Carbon*, 2005, vol. 43, no. 1, pp. 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.021>
5. Strelko V. V., Gerasimenko N. V., Kartel' N. T. Combined activation of anthracite. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2001, vol. 74, no. 6, pp. 958–960. <https://doi.org/10.1023/a:1013013405996>
6. Kartel' N. T., Gerasimenko N. V., Strelko V. V. Influence of combined treatment before activation on the development of pore structure of anthracite. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, vol. 75, no. 9, pp. 1411–1415. <https://doi.org/10.1023/A:1022212525438>
7. Sych N. V., Kartel' N. T., Strelko V. V., Denisovich V. A., Zaitsev Yu. P. Composite sorbing materials based on porous carbon powders. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, vol. 77, no. 2, pp. 205–208. <https://doi.org/10.1023/b:rujac.0000030351.79710.07>
8. Morozova A. A., Brezhneva Y.V. Carbon fibre materials based on secondary stock from the flax–processing industry. *Fibre Chemistry*, 2001, vol. 33, no 1, pp. 48–52. <https://doi.org/10.1023/A:1019233731614>
9. Ustinov E. A. Multicomponent equilibrium adsorption on heterogeneous adsorbents. *Adsorption*, 2000, vol. 6, no 3, pp. 195–204. <https://doi.org/10.1023/A:1008977725974>
10. State Standart 20255.1–89. *Ion-exchange resins. Method of determining static ion-exchange capacity*. Moscow, IPK Publishing house of standards, 2002. 5 p. (in Russian).
11. State Standart 6217–74. *Wood crushed activated carbon. Specifications*. Moscow, IPK Publishing house of standards, 2003. 7 p. (in Russian).
12. Luneva N. K., Petrovskaya L. I. Performance of intumescent fire retardant for wood. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol. 81, no. 4, pp.704–707. <https://doi.org/10.1134/S1070427208040265>
13. Luneva N. K., Petrovskaya L. I. Effect of some ammonium salts on thermal decomposition of impregnated wood and properties of activated carbons. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, vol. 82, no. 7, pp. 1200–1204. <https://doi.org/10.1134/S1070427209070088>
14. Luneva N. K., Gavrilov M. Z. Ion exchange properties of heat-treated NH₄Cl-containing cellulose regenerated. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, vol. 84, no. 3, pp. 368–371. <http://doi.org/10.1134/S1070427211030050>
15. Luneva N. K., Petrovskaya L. I. Development of new water-treatment-resistant fire- and bioprotective preparations for wood. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, vol. 84, no. 10, pp. 1772–1777. <https://doi.org/10.1134/S107042721100168>
16. Luneva N. K., Onufreichuk A. V., Ezovitova T. I., Shevchuk V. V., Smychnik A. D. Composition of a wood combustion inhibitor based on magnesium complex containing phosphorus and nitrogen. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2017, vol. 90, no. 9, pp. 1459–1468. <https://doi.org/10.1134/S1070427217090130>

17. State Standart 2081–2010. *Carbamide. Specifications*. Moscow, FGUP «STANDARTINFORM», 2010. 15 p. (in Russian).
18. Lidin R. A., Andreeva L. L., Molochko V. A. *Constants of inorganic substances*. Moscow, Drofa Publ., 2008. 685 p. (in Russian).
19. Yagodovskii V. D. *Adsorption*. Moscow, BINOME. Laboratory of knowledge Publ., 2015. 216 p. (in Russian).
20. Shkol'nikov E. I., Sidorova E. V. Analytical equation for calculating the pore size distribution from adsorption data. *Doklady Physical Chemistry*, 2007, vol. 412, no. 1, pp. 4–7. <https://doi.org/10.1134/s0012501607010022>
21. Condon James B. *Surface area and porosity determinations by physisorption. Measurements and theory*. Amsterdam, Elsevier Publ., 2006. 296 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51964-1.X5000-6>
22. Luneva N. K., Safonova A. M., Petrovskaya L. I., Ezovitova T. I., Krutko N. P. *Method of producing active coal*. Patent BY 17196, 2013 (in Russian).
23. Deineko I. P. Chemical transformations of cellulose under pyrolysis. *Izvestiya vysshih uchebnykh zavedenii. Lesnoi zhurnal = Bulletin of Higher Educational Institutions. Forest journal*. 2004, no. 4, pp. 96–112 (in Russian).
24. Dyadin Yu. A. Graphite and its inclusion compounds. *Sorovskii obrazovatel'nyi zhurnal = Sorov Educational Journal*, 2000, vol. 6, no. 10 pp. 43–49 (in Russian).
25. Kasatochkin V. I. *Transite forms of carbon: Structural forms of carbon and coals*. Moscow, Nauka Publ., 1969. pp. 7–16 (in Russian).
26. Heimann R. B., Evsyukov S. E. Carbon allotropy. *Priroda*, 2003, no. 8, pp. 66–72 (in Russian).
27. Elets'kii A. V. Endohedral structures. *Physics–Uspekhi*, 2000, vol. 43, no. 2, pp. 111–137. <https://doi.org/10.3367/UFNr,0170,200002a.0113d>
28. Vasiliev L. L., Kanonchik L. E., Kulakov A. G., Mishikinis D. A., Safonova A. M., Luneva N. K. New sorbent materials for the hydrogen storage and transportation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, vol. 32, no. 18, pp. 5015–5025. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.029>

Информация об авторах

Лунёва Нина Клавдиевна – канд. хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: luneva@igic.bas-net.by

Езовитова Татьяна Ильинична – мл. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: t.ezovitova@gmail.com

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, д-р хим. наук, зав. лаб. минеральных удобрений. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shvchukslava@rambler.ru

Ратко Александр Анатольевич – канд. хим. наук, зам. директора по научной и инновационной деятельности. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aratko@igic.bas-net.by

Information about the authors

Nina K. Luneva – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: luneva@igic.bas-net.by

Tatiana I. Ezovitova – Junior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganova Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: t.ezovitova@gmail.com

Viacheslav V. Shevchuk – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Head of the Laboratory of Mineral Fertilizers. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganova Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shvchukslava@rambler.ru

Alexander A. Ratko – Ph. D. (Chemistry), Deputy Director for Science and Innovations. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganova Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aratko@igic.bas-net.by