

др. - М.: Химия, 1987. - 296 с. [4]. Стыскин Е.И., Ициксон Я.Б., Брауде Е.Б. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. - М.: Химия, 1986. - 288 с. [5]. Analysis of toxicity and biodegradability of organochlorine compounds released into environment in bleaching effluents of kraft pulping / M. Salkinoja-Salonen, M.L. Saxelin, P. Jaako et al. // Congress of the North American Continent, Las Vegas, Nevada, 1980. [6]. Campbell D., Ridgway I.M. The elimination of pentachlorophenol pollution from the Forth Catchment // J. IWEM. - 1989. - N3. - P. 599 - 603. [7]. Chlorinated phenols as contaminants of soil and water in the vicinity of two finnish sawmills / R. Valo, V. Kitunen, M. Salkinoja-Salonen, S. Raisanen // Chemosphere. - 1983. - 13, N 8. - P. 835 - 844. [8]. Ervin H.E., Ginnis J.G. Analysis of pentachlorophenol in waste water using high-performance liquid chromatography // J.Chromatogr. - 1980. - 190. - P. 203 - 207. [9]. Oikari A.O.J., Nittulla J. Subacute physiological effect of bleached kraft mill effluents (BKME) on the liver of trout *Salmo gairdneri* // Ecotox. and Environ. Safety. - 1985. - 10. - P. 157 - 172. [10]. Paasivirta J., Maatella P., Sarkka J. Organochlorine compounds in lake sediments. Role of the forest industry // Химия древесины. - 1993. - N 1. - С. 3 - 25.

Н. И. БОГДАНОВИЧ, Г. В. ДОБЕЛЕ, Л. Н. КУЗНЕЦОВА, С. А. ЦАПЛИНА

Архангельский государственный технический университет
Институт химии древесины (г. Рига, Латвия)

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В СОВМЕЩЕННОМ ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА-АКТИВАЦИИ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ НА НАТРИЕВОМ ОСНОВАНИИ*

Экспериментально доказано, что Na-основания, образующиеся при термохимическом восстановлении сульфита натрия, являются катализатором активации и участвуют в топочимических процессах формирования щелевидных микропор полушириной 0,50...0,64 нм; супермикропоры не образуются. Размер микропор определяется температурой активации и продолжительностью последующей термообработки, объем – продолжительностью подачи водяного пара.

It has been proved by experiments, that sodium bases, formed at thermochemical reduction of sodium sulfite, turn to be the activation catalyst and participate in topochemical processes of forming the slit-like micropores with half width of 0,50...0,64 nm, supermicropores not being formed. The size of

*Работа выполнена по ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения», подпрограмме «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья».

micropores is determined by the activation temperature and duration of the subsequent heat treatment, the volume - by the duration of steam supply.

Существующая технология производства углеродных адсорбентов с использованием методов парогазовой активации природного или специально синтезируемого углеродсодержащего сырья включает две последовательные стадии: пиролиз и карбонизацию сырья с образованием пористого науглероженного материала и последующее его активирование высокотемпературным окислителем, в качестве которого в большинстве случаев используется водяной пар [6]. В процессе активирования происходит газификация (выгорание) аморфного углерода, блокирующего доступ к порам внутри материала, с образованием разветвленной и взаимно сообщающейся внутренней сети пор и каналов, обладающей способностью избирательно сорбировать на своей поверхности вещества из газовой и жидкой сред. Двухстадийная термохимическая обработка исходного сырья усложняет технологию синтеза углеродных адсорбентов, выход готового продукта при этом обычно невысок. Так, при получении древесных активных углей выход продукта составляет 11...15 % в расчете на сырье. Это, естественно, стимулирует работу специалистов в направлении поиска путей упрощения технологии и повышения выхода и качества синтезируемых адсорбентов.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования, характеризующие влияние условий совмещенного термохимического процесса пиролиза и активирования водяным паром технических лигносульфонатов (ЛСТ) на формирование пористой и тонкой структуры получаемых активных углей. В совмещенном процессе пиролиза и активации упрощается технология синтеза углей за счет исключения стадии карбонизации. Выход активного угля при этом возрастает на 20...25 % [1]. Соединения натрия, присутствующие в исходном сырье, естественным образом катализируют газификацию углерода [6], что позволяет завершить активацию за несколько минут по сравнению с многочасовой выдержкой в печи активации традиционно или специально синтезируемого сырья.

Методическое построение экспериментальной части исследования при получении активных углей в условиях варьирования независимых переменных на пяти уровнях в соответствии с рекомендациями центрального композиционного ротатбельного равномерного плана [2] излагается в предыдущей работе [11]. Пористую структуру получаемых образцов активных углей исследовали обработкой изотерм адсорбции азота, снимаемых на автоматическом приборе «Sorptomatic-1900» фирмы «Corlo-Grba».

Общую удельную поверхность синтезированных активных углей рассчитывали из изотерм адсорбции методом БЭТ, поверхность мезопор – сравнительным методом, сопоставляя изотермы экспериментальные и полученные для образцов с энергетически однородной поверхностью, и методом гистерезиса [3]. Объем микропор рассчитывали

из сравнительных изотерм, из изотерм, характеризующих адсорбцию-десорбцию азота (гистерезис), а также по теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). В последнем случае расчет вели по двухчленному уравнению Дубинина – Радушкевича и уравнению Дубинина – Стекли [10]. Оба этих уравнения с высокой точностью аппроксимируют неоднородную микропористую структуру: одну – в области собственно микропор (радиус $< 0,7$ нм), другую – в области супермикропор (радиус $0,7...1,6$ нм). Определяющий размер микропор и характеристическую энергию адсорбции рассчитывали по теории ТОЗМ, распределение объемов мезопор – по уравнению Кельвина [3]. Использование уравнения Дубинина – Стекли позволило оценить дисперсию микропор исходя из предположения их нормального распределения.

Типичные экспериментальные изотермы адсорбции для образцов активных углей, полученных при фиксировании двух независимых переменных на нулевом уровне и варьировании третьей переменной на уровнях $-\alpha, 0, +\alpha$ (температура 800 °С, продолжительность подачи пара 10 мин, общая продолжительность термообработки 35 мин) [11], представлены на рис. 1 (кривые 2, 5, 8). На рис. 2 для этих же образцов приведены интегральные кривые, характеризующие распределение мезопор по размерам.

По классификации ИЮПАК на основании петли гистерезиса (рис. 1) изотермы синтезированных углеродных адсорбентов относятся к типу H3 [3]. Характерная форма пор таких сорбентов – щелевидная, т. е. открытая для проникновения молекул адсорбтивов, в отличие от бутылкообразной, тормозящей адсорбцию и десорбцию. Известно, что форма и разновидность пор, образующихся на стадии активации, прежде всего определяются типом исходного сырья [13]. При активации сырья с разупорядоченной молекулярной структурой и высоким содержанием летучих, к которым относятся ЛСТ, возможно образование новых пор «пенной структуры», что сглаживает петлю гистерезиса (рис. 1, б, кривая 4). Резкий подъем изотерм в начальном участке при невысоких значениях относительных давлений свидетельствует о формировании собственно микропор и практически полном отсутствии супермикропор. Характер последующего заполнения внутренней поверхности адсорбентов дает основание предполагать наличие мезопор.

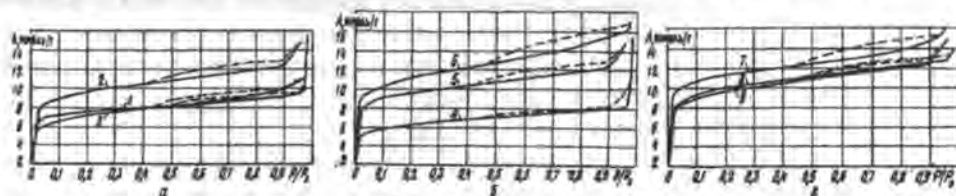


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота образцов углей, полученные при варьировании температуры (а), продолжительности активации (б) и общей продолжительности процесса (в): 1 – 750; 2 – 800; 3 – 850 °С; 4 – 3,3; 5 – 10,0; 6 – 16,7 мин; 7 – 18,2; 8 – 35,0; 9 – 51,8 мин (A – удельная адсорбция азота, P/P_s – относительное давление)

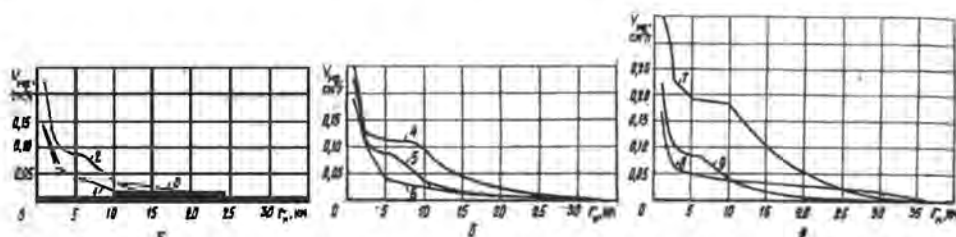


Рис. 2. Интегральные кривые распределения мезопор по размерам для образцов углей, результаты испытаний которых представлены на рис. 1 (V_{mc} – удельный объем мезопор; r_m – полуширина пор)

Скорость подъема изотерм при относительном давлении $P/P_s > 0,4$ определяется только адсорбцией на поверхности пор с полушириной более 1,6 нм, к которым относятся мезопоры.

Как повышение, так и снижение температуры термохимической активации ЛСТ от уровня 800 °С (рис. 1, а) приводит к уменьшению удельной адсорбции азота, в том числе и в микропорах. Мезопоры в одном случае (при температуре 750 °С) еще не сформированы, в другом (850 °С) – разрушены (рис. 2, а). Увеличение продолжительности активирования водяным паром в пределах варьирования положительно влияет на формирование микропор (см. рис. 1, б) и отрицательно – на общее содержание мезопор (рис. 2, б). С повышением продолжительности активирования мезопористое пространство становится более однородным в результате исчезновения пор полушириной более 5 нм.

Увеличение общей продолжительности термообработки приводит к последовательному уменьшению объема крупных мезопор (рис. 2, в). Мезопоры полушириной менее 2,5...3,0 нм практически не разрушаются. Адсорбция в микропорах в первые 35 мин от начала термообработки снижается, после чего стабилизируется (см. рис. 1, в).

Можно предположить, что влияние того или иного фактора на формирование пористой структуры в процессе пиролиза ЛСТ будет зависеть от уровня других факторов, принятых в качестве независимых переменных. Для оценки эффектов взаимодействия и искривленности поверхности отклика результаты расчета параметров пористой структуры были обработаны обычными методами регрессионного анализа с получением статистически достоверных (по критерию Фишера) уравнений регрессии. В последующем уравнения со значимыми коэффициентами были использованы для графического построения поверхностей отклика, характеризующих формирование пористой структуры активных углей в условиях пиролиза-активации.

С учетом полученных данных о влиянии общей продолжительности термообработки на изменение пористости при построении поверхностей отклика эту переменную фиксировали на нулевом уровне (35 мин). На рис. 3 представлены поверхности, характеризующие изменение объема микропор синтезируемых адсорбентов по различным вариантам расчета.

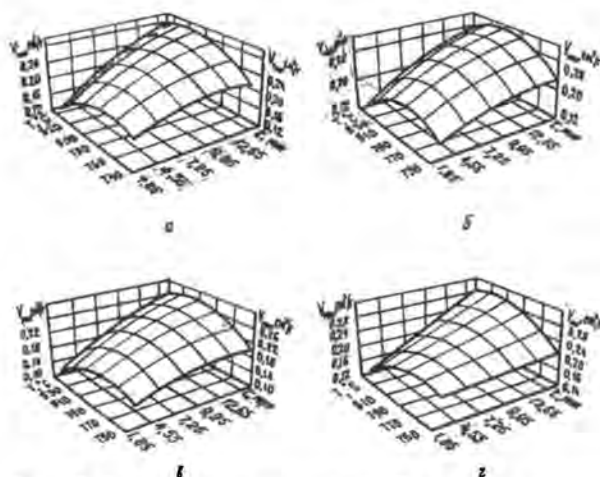


Рис. 3. Влияние температуры T и продолжительности активации τ на изменение удельного объема микропор $V_{\text{мик}}$, рассчитанного сравнительным методом (а), методом гистерезиса (б), по Дубинину–Радушкевичу (в), по Дубинину–Стекли (з)

Как следует из рис. 3, объем микропор определяется продолжительностью активации и почти линейно возрастает с увеличением промежутка времени, в течение которого в реактор подают водяной пар. По оси температуры в области 810...820 °С на графике наблюдается явно выраженный оптимум для всех вариантов расчета. Необходимо отметить, что все используемые методы расчета дают достаточно близкие абсолютные значения определяемого параметра.

На размер микропор, наоборот, определяющее влияние оказывает температура пиролиза-активации, в значительно меньшей мере – продолжительность подачи пара (рис. 4). В исследуемом интервале варьирования переменных формируется однородно микропористая структура с размером микропор 0,50...0,64 нм при расчете по Дубинину – Радушкевичу (рис. 4, а), 0,53...0,61 нм – по Дубинину – Стекли (рис. 4, б). Дисперсия распределения микропор обычно не превышает

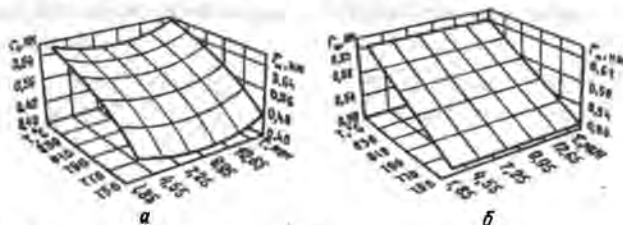


Рис. 4. Влияние температуры и продолжительности активации на изменение среднего размера микропор r_m , рассчитанного по Дубинину–Радушкевичу (а) и Дубинину–Стекли (б)

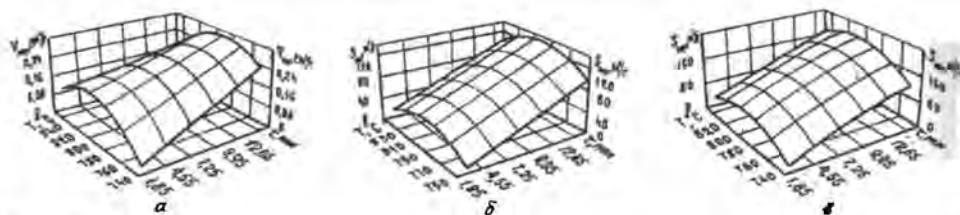


Рис. 5. Влияние температуры и продолжительности активации на изменение удельных объема V_{mc} (а) и поверхности S_{mc} мезопор (б, в), рассчитанных методом гистерезиса (а, б) и сравнительным методом (в)

0,001 нм. Супермикропоры в процессе парогазовой активации ЛСТ не образуются. Результаты расчета размера микропор по двухчленному уравнению Дубинина – Радушкевича и термическому уравнению Дубинина – Стекли несколько отличаются.

Характер изменения объема и поверхности мезопор в координатах температура–продолжительность активации (рис. 5) во многом воспроизводит поверхность отклика в этих координатах для объема микропор (рис. 3). С увеличением продолжительности подачи пара (продолжительности активации) как объем, так и поверхность мезопор возрастают. Повышение температуры несколько уменьшает положительное влияние продолжительности активации на формирование объема мезопор и не влияет на их поверхность. Оптимальные значения как объема, так и внутренней поверхности мезопор синтезируемых активных углей наблюдаются в интервале температур 800...820 °С. Следует отметить существенно отличающиеся абсолютные значения поверхности мезопор при расчете сравнительным методом (рис. 5, в) и методом гистерезиса (рис. 5, б). Заниженные значения, рассчитанные методом гистерезиса, объясняются, скорее всего, плохой воспроизводимостью данного метода при расчете крупных мезопор. Так, при возрастании полуширины пор r_m до 20 нм рассчитанная величина составляет только 90 % истинной, для $r_m = 100$ нм – 65 % [3]. Соответствующим образом будет снижаться и поверхность мезопор.

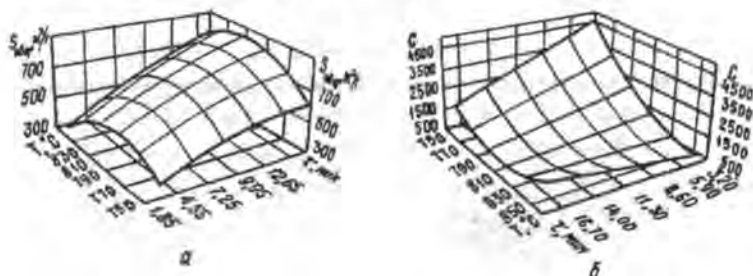


Рис. 6. Влияние температуры и продолжительности активации на изменение общей удельной поверхности $S_{общ}$ (а) и константы БЭТ (б)

Изменение общей удельной поверхности синтезируемых адсорбентов в области экспериментирования, рассчитанное по методу БЭТ (адсорбция N_2 при температуре кипения 77 К), демонстрирует поверхность отклика на рис. 6. На этом же рисунке представлено изменение константы БЭТ (константа C по Грегу и Сингу [3]). Известно, что увеличение константы БЭТ определяется изменением адсорбционного потенциала внутри микропор, а следовательно, и их размером. Возрастание константы БЭТ свидетельствует о жесткой локализации молекул адсорбата внутри пор и их объемном заполнении, что исключает использование данного метода для расчета удельной поверхности. В области экспериментирования, оптимальной с точки зрения формирования пористой структуры, а значит, и синтеза адсорбента (температура 800...820 °С, продолжительность подачи пара более 10 мин), значение константы БЭТ приближается к 500. Таким образом, удельная поверхность, превышающая значение 600 м²/г, определяется с невысокой погрешностью и правильно характеризует формирование углеродных слоев адсорбции.

Изменение объема макропор и общего объема пор углеродных сорбентов в зависимости от температуры и продолжительности активации представлено на рис. 7. Как видно из рис. 7, б, общий объем пор, достигающий значения 1 см³/г в оптимальной области (температура 810 °С, продолжительность активации 12 мин), во многом определяется формированием транспортных макропор (рис. 7, а). Однако основной вклад в общую пористость приносят адсорбционные микро- и мезопоры. Наличие макропор положительно сказывается на кинетике адсорбции, что весьма важно при использовании синтезируемых активных углей в реальных адсорбционных процессах.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать некоторые обобщения относительно механизма формирования пористой структуры активных углей в процессе пиролиза-активации ЛСТ. Известно, что формирующийся при активации традиционного сырья объем сорбирующих пор в общем случае пропорционален доле удаляемого углерода или степени обгара. С увеличением обгара наблюдается прогрессирующий рост линейных размеров микропор от ультра- до супермикропор. Для совмещенного процесса пиролиза-активации характерно одновременное формирование первичной пористости и ее развитие в результате обгара. С увеличением содержания летучих

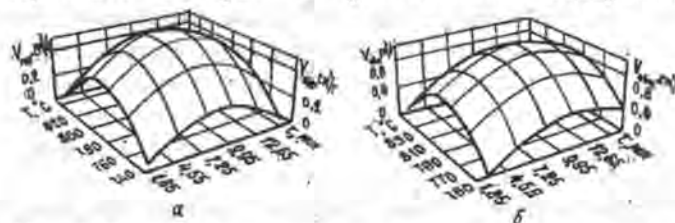


Рис. 7. Влияние температуры и продолжительности активации на изменение удельного объема макропор $V_{ма}$ (а) и общего объема пор $V_{общ}$ (б)

веществ обычно возрастает доля ультрамикропор на единицу массы активного угля, получаемого при активации любого сырья. Транспортная пористость начинает формироваться при низкотемпературном пиролизе [13].

Экспериментальные данные настоящего исследования свидетельствуют о несколько отличном механизме формирования микропор при использовании в качестве сырья ЛСТ и совмещении процессов карбонизации и активации. Так, общий объем доступных для азота микропор возрастает почти линейно с увеличением продолжительности активации (см. рис. 3) при неизменном их поперечном сечении (рис. 4). Полуширина микропор, наоборот, определяется исключительно температурой термообработки (рис. 4). Таким образом, увеличение объема микропор обусловлено формированием узкого щелевидного пространства между параллельными ароматическими слоями в результате выгорания аморфных фрагментов первоначально образовавшейся угольной структуры в продольном направлении. Сформировавшаяся таким образом микропористая структура при повышении температуры претерпевает изменения, связанные с упорядочиванием турбостратного пространства стенок пор шириной менее 0,35 нм и недоступного для молекул адсорбтивов. Уменьшение межслоевого расстояния кристаллитов в стенках пор с повышением температуры приводит к соответствующему увеличению полуширины самих микропор.

Минеральные включения солей натрия, образующиеся при термохимическом восстановлении сульфита натрия, во-первых, являются катализаторами газификации, а значит, и активации, во-вторых, они будут определенным образом определять размер первичных пор. Так размеры пространственной ячейки по наименьшим осям симметрии кристаллов неорганических соединений составляют, нм Na_2SO_3 – 0,544 и 0,613; Na_2SO_4 – 0,698 и 0,559; $\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4$ – 0,538; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ – 0,516; Na_2CO_3 – 0,524 и 0,644; Na_2O – 0,556; Na_2S – 0,654; $\beta\text{-NaHS}$ – 0,608 [12]. Как видно, минимальные размеры молекул для кристаллического состояния приведенных минеральных соединений колеблются в интервале 0,516...0,698 нм, что соизмеримо с полушириной микропор. Поэтому не исключается их механическое участие в топомехимических процессах формирования первичной микропористости которая, однако, достаточно устойчива к катализируемой водяным паром газификации углерода в условиях эксперимента.

Первичная пористость, формирующаяся в результате пиролиза ЛСТ без подачи водяного пара, включает как микро-, так и мезопоры, однако объем пор (опыты 1, 2 в табл. 1), доступных для молекул азота, невысок (кривая 2, рис. 8). Можно предположить, что формирование первичной пористости в некоторой мере будет предопределять последующее ее развитие при активации. Для выяснения этого вопроса был реализован специальный эксперимент, в котором температуру и продолжительность активации поддерживали на одном уровне (800 °С, 5 мин), а изменяли промежуток времени до подачи пара в реактор и общую продолжительность термообработки (опыты 3, 7 в табл. 1).

Таблица 1

Обра- зец угля	Продолжитель- ность, мин		Выход отмы- того угля*, %	Обгар, %	Удельная поверхность, м ² /г		Удельный объем пор, см ³ /г			
	задержки до подачи пара	термообра- ботки			БЭТ	мезо- пор	микро-	мезо-	макро-	общий
1	0	30	41,7	0,0	393	61	0,15	0,15	0,08	0,38
2	0	15	43,1	0,0	362	63	0,13	0,19	0,14	0,46
3	1	15	27,8	29,0	578	164	0,19	0,42	0,06	0,67
4	3	15	24,7	40,2	634	176	0,20	0,34	0,22	0,76
5	6	15	24,8	39,7	744	207	0,24	0,42	0,11	0,77
6	1	30	22,8	43,3	733	208	0,23	0,34	0,07	0,64
7	10	30	18,6	52,6	810	254	0,26	0,55	0,10	0,91

* В расчете на органические вещества ЛСТ.

В опытах 1 и 2 (табл. 1) водяной пар в реактор не подавали. Поверхность мезопор рассчитывали сравнительным методом, объем микропор - по уравнению Дубинина - Радускевича.

Из табл. 1 следует, что увеличение промежутка времени до подачи пара при сохранении общей продолжительности термообработки приводит к увеличению обгара и соответствующему снижению выхода активного угля. Увеличение обгара в свою очередь инициирует формирование внутренней адсорбционной поверхности угля по БЭТ вследствие развития поверхности мезо- и микропор. Объем мезо- и макропор при этом изменяется сложным образом. Определенной зависимости их формирования от продолжительности задержки подачи активизирующего агента не выявлено.

Увеличение общей продолжительности термообработки с 15 до 30 мин благоприятно сказывается на формировании внутренней поверхности синтезируемых углеродных адсорбентов, что напрямую связано с ростом объема микропор и уменьшением размера мезопор.

Таким образом можно констатировать, что при совмещении процессов пиролиза и активации ЛСТ водяной пар следует подавать в реактор по истечении определенного промежутка времени от начала термообработки. Наблюдаемая особенность объясняется, скорее всего, восстановлением сульфата натрия с образованием каталитически активных в реакции газификации карбоната, оксида и гидроксида натрия [9]. Так как процесс восстановления протекает во времени, в начальный период до образования заметных количеств указанных компонентов процесс активации происходит по обычному некаталитическому механизму, что подтверждается низким обгаром, а значит, и недостаточным раскрытием сформировавшихся пор.

В опытах 1 и 2 (табл. 1), поставленных без подачи водяного пара в реакционную зону, синтезируемый уголь содержит незначительный объем адсорбирующих и транспортных пор, доступных для молекул азота. В процессе активации наблюдается увеличение объема адсорбирующих микро- и мезопор, объем транспортных макропор

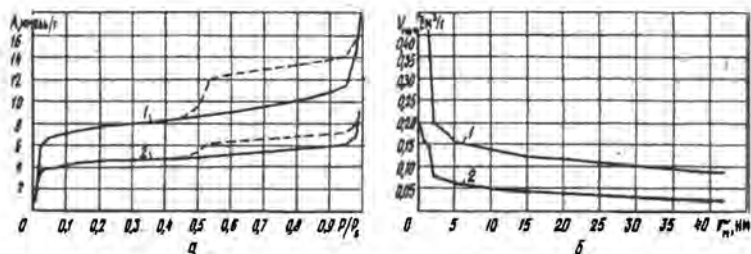


Рис. 8. Изотермы адсорбции азота (а) и распределение мезопор по размерам (б) в образцах 1 (1) и 2 (2) (см. табл. 1)

изменяется в меньшей мере и не всегда сопровождается их развитием. Наличие явно выраженной петли гистерезиса в области относительных давлений свыше 0,4 свидетельствует о значительном вкладе в адсорбционный процесс поверхности мезопор (рис. 8).

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что пористая структура активных углей формируется, в основном, на стадии карбонизации ЛСТ вследствие ряда одновременно протекающих процессов: образование пор за счет газовыделения, рост их объема при вспучивании и уменьшение при усадке. Микропористые зоны образуются в пространстве между плоскими макромолекулярными слоями и в щелях между пакетами кристаллов. Размер микропор на стадии карбонизации определяется размером кристаллической решетки натриевых соединений, участвующих в топохимических процессах формирования стенок пор. Особенность такой структуры состоит в том, что на входах в поры, особенно на входах в микропоры, проявляется эффект стягивания, обусловленный наличием на периферии плоских слоев и отложений углерода, образующегося при термическом разложении летучих веществ [8]. В процессе парогазовой активации (при подаче водяного пара) активирующий агент разрушает периферийные участки плоских слоев, содержащие функциональные группы, гетероатомы или радикалы. Это взаимодействие, очевидно, приводит к уменьшению стягивания плоских слоев на периферии, и, как следствие, объем доступных пор резко возрастает.

В табл. 2 представлены результаты элементного и рентгеноструктурного исследования образцов активных углей (нумерация соответствует табл. 1). Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием медного излучения, отфильтрованного никелевой фольгой. Порошкообразные образцы углей с добавлением раствора коллодия помещали в кюветы глубиной 2 мм. Рентгенограммы записывали в интервале значений углов Брэгга $2\Theta = 5...57^\circ$ с диапазоном чувствительности $1 \cdot 10^3$ имп./с, рабочее напряжение 36 кВ, сила анодного тока 18 мА. Высоту кристаллитов L_c рассчитывали по ширине линии 002 с максимумом в области $9,5...22,0^\circ$. Межплоскостные расстояния d_c находили по положению максимумов полосы 002 [5].

Таблица 2

Образец угля	Элементный состав, % от абс. сухой навески				Рентгеноструктурные характеристики	
	N	C	H	S	d_c , нм	L_c , нм
1	0,39	80,64	0,93	0,45	0,356	0,936
2	0,69	81,21	0,90	0,36	0,403	0,947
3	0,66	81,41	0,97	0,26	0,342	0,947
4	0,68	82,49	1,03	0,39	0,330	0,958
5	0,63	82,85	0,93	0,27	0,326	0,970
6	0,44	84,53	0,81	0,33	0,257	0,935
7	0,55	84,36	0,85	0,32	0,288	0,878

Примечания. 1. Зольность образцов составляла 12,5...13,5%. 2. Состав исходного ЛСТ (рассчитан на органическую массу), %: N – 0,41, C – 65,33, H – 5,95, S – 8,60.

Из табл. 2 следует, что в процессе активации действительно происходит науглероживание образцов углей из-за разрушения и улетучивания фрагментов, содержащих кислород, если общая продолжительность термообработки равняется 15 мин (опыты 3–5). Межплоскостное расстояние d_c в участках кристаллитов при этом последовательно снижается с 0,403 нм для угля неактивированного до 0,326 нм для активного угля с задержкой времени подачи пара 6 мин. Высота кристаллитов в результате устранения эффекта стягивания соответственно возрастает с 0,947 до 0,970 нм. При общей продолжительности термообработки 30 мин (опыты 6, 7 в табл. 2) процесс науглероживания нивелируется. Более длительная предварительная термообработка в этом случае, наоборот, приводит к увеличению d_c и снижению L_c .

С увеличением общей продолжительности термообработки с 15 до 30 мин (опыты 3 и 6) резко снижается d_c (с 0,342 до 0,257 нм), что, вероятно, связано с постэффектом сжатия слоев при термообработке после подачи пара. Сжатие слоев в данном случае приводит и к уменьшению L_c с 0,935 до 0,875 нм.

Таким образом, можно утверждать, что предварительная карбонизация ЛСТ приводит к образованию структуры угля и каталитически активных соединений натрия, способствующих термохимической активации высокотемпературным окислителем (водяной пар). Термообработка после обработки водяным паром способствует сжатию плоских ароматических слоев, уменьшению толщины стенок пор, что соответственно сказывается на увеличении диаметра микропор. Адсорбционные характеристики синтезируемых активных углей, особенно при адсорбции из растворов, должны улучшаться, если принять во внимание, что диаметр микропор изменяется в пределах 0,52...0,64 нм. Экспериментальные данные, подтверждающие сделанное допущение, представлены в табл. 3.

Как следует из табл. 3, адсорбционные характеристики углей по общепринятым адсорбтивам улучшаются в процессе активации пористой структуры. Продолжительность задержки подачи пара до

Таблица 3

Образец угля	Сорбционная активность угля по йоду, %		Осветляющая способность угля по метиленовому голубому, мг/г		Сорбция, мг/г	
	гранулиро- ванного	растертого*	гранулиро- ванного	растертого*	фенола	формальде-
					растертым углем	гида грану- лированным углем
1	19,45	44,33	58,13	70,04	77,84	113
2	17,96	37,91	12,87	42,84	101,48	120
3	55,69	65,03	48,91	151,07	176,31	320
4	60,58	68,58	75,74	164,36	186,91	390
5	65,89	71,83	66,31	181,68	200,23	415
6	63,85	71,94	71,85	206,51	206,51	392
7	68,82	76,23	77,72	282,31	257,43	490

* Гранулы диаметром 2...3 мм растирали в фарфоровой ступке до размера частиц менее 0,25 мм.

активации, так же как и продолжительность термообработки после активации, положительно влияют на адсорбционные свойства синтезируемых углеродных адсорбентов. Измельчение углей перед испытанием улучшает их адсорбционные свойства по причине устранения кинетических затруднений, возникающих при проникновении молекул адсорбтивов в поры. Особенно это заметно при использовании адсорбтивов с крупными молекулами, к которым относится метиленовый голубой. Эквивалентный диаметр молекул метиленового голубого равен 0,73 нм при вертикальной ориентации и 1,03 нм в горизонтальном положении по сравнению с 0,46 нм для йода (опытные значения, критический диаметр молекул йода 0,60 нм) [3, 6].

Рассматривая адсорбцию фенола из водного раствора, необходимо иметь в виду, что, помимо дисперсионного взаимодействия молекул с поверхностью адсорбента, на положение равновесия существенное влияние оказывают функциональные группы, сформированные за счет основного характера неорганических примесей угля. Усиление адсорбции фенола в результате дополнительного взаимодействия имеет важное практическое значение при необходимости глубокой очистки воды от микроколичеств токсичных загрязнений (отходы химической, коксохимической или металлургической промышленности). Более того, именно характеристической адсорбцией фенола из водных растворов пользуются для определения химической природы поверхности адсорбентов, в том числе для определения удельной поверхности [4]. Исследованные углеродные продукты отличаются значительной адсорбционной активностью по фенолу. Удельная адсорбция фенола лучшими из них превосходит таковую для промышленных активных углей (БАУ – 192,3 мг/г; АР-3 – 226,7 мг/г [7]). Результат расчета удельной поверхности по фенолу для образца 7 показывает незначительное отклонение этого параметра от рассчитанного по адсорбции азота – 781 против 810 м²/г.

Высокое значение адсорбции молекул формальдегида из паровой фазы на активной поверхности лучших адсорбентов свидетельствует, как и при адсорбции фенола, о наличии специфического взаимодействия данного адсорбтива с поверхностью, сформированной при активации. Изменение адсорбционных характеристик формальдегида подтверждает особенности формирования пористой структуры углей и их зависимость от режима подачи пара в реакционную зону и условий термообработки.

Выводы

1. Первичная пористая структура активных углей формируется на стадии карбонизации ЛСТ. Парогазовая обработка необходима для раскрытия уже сформировавшихся пор и обеспечения таким образом доступа к ним молекул адсорбтивов. Соединения натрия, образующиеся при восстановлении сульфита натрия, могут участвовать в топочимических процессах образования микропор.

2. В совмещенном процессе пиролиза-активации ЛСТ формируется развитая щелевидная пористая структура угля, включающая микропоры полушириной 0,50...0,64 нм с дисперсией 0,001 нм, мезо- и макропоры. Супермикропоры отсутствуют.

3. На объем микро- и мезопор определяющее значение оказывает продолжительность активации водяным паром и продолжительность термообработки после активации. Размер микропор определяется почти исключительно температурой термообработки, что связано, скорее всего, с формированием надмолекулярной структуры угля.

4. Перед подачей в реакционную зону активирующего агента требуется 6...10-минутная карбонизация ЛСТ, необходимая для образования каталитически активных в процессах газификации карбоната, оксида, гидроксида натрия. Продолжительность активирования водяным паром не превышает 10...12 мин.

5. Термообработка активированного паром угля благоприятно сказывается на формировании внутренней поверхности, что связано с увеличением объема микропор и уменьшением размера мезопор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Богданович Н.И., Гельфанд Е.Д., Рудаметова Г.П. Влияние водяного пара на выход и свойства угля, получаемого при пиролизе гидролизного лигнина // Лесохимия и подсочка: Реф. инф. - 1977. - № 7. - С. 4 - 6. [2]. Богданович Н.И. Расчеты в планировании эксперимента. - Л.: ЛТА, 1978. - 84 с. [3]. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. - М.: Мир, 1984. - 306 с. [4]. Дрожанина Н.Ф., Булгакова Н.О. Определение удельной поверхности активных углей с развитой переходной пористостью по адсорбции фенола из водных растворов // ЖПХ. - 1974. - № 2. - С. 298 - 301. [5]. Изменение структуры и свойств карбонизатов гидролизного лигнина в области температур 400...1000 °С / Т.Е. Шаралова, Г.А. Домбург, Т.Н. Скрипченко, Л.Л. Бродс // Химия древесины. - 1990. - № 4. - С. 86 - 92. [6]. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1984. - 592 с.

- [7]. Колышкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли. - Л.: Химия, 1972. - 56 с. [8]. Поляков Н.С., Петухова Г.А. Современное состояние теории объемного заполнения микропор // РХЖ. - 1995. - Т. XXXIX, № 6. - С. 7 - 14. [9]. Совмещенный процесс пиролиза-активации технических лигносульфонатов в среде водяного пара / Н.И. Богданович, С.А. Цаплина, Л.Н. Кузнецова, Г.В. Добеле // Лесн. журн. - 1996. - № 6. - С. 101 - 110. - (Изв. высш. учеб. заведений). [10]. Справочник химика. - Л.: Химия, 1971. - Т. 1. - 1070 с. [11]. Физико-химические исследования углеродсодержащих материалов – основа технологии углеродных сорбентов / Н.В. Лимонов, В.Ф. Олонцев, С.Л. Глушанков, Ю.Г. Пепеляев // РХЖ. - 1995. - Т. XXXIX, № 6. - С. 104 - 110. [12]. Mc Enaney B. 4th International carbon conference, 30 Juni - 4 Juli, 1986. - Baden-Baden, 1986. - P. 1 -14. [13]. Mc Kee D.W. Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon // Fuel. - 1983. - Vol. 62, N 2. - P. 170 - 175.
-