

УДК 630.86:661.183

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

**Н.И. Свердлова¹, Л.Е. Виноградова¹, Л.М. Штягина¹,
Ю.Н. Сазанов², С.М. Крутов³, Е.В. Ипатова³**

¹ Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна

² Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
г. Санкт-Петербург

³ Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет

Данная работа посвящена получению углеродных материалов из отходов биохимической промышленности гидролизного лигнина и полиакрилонитрила. Получен волокнистый углеродный адсорбент с полидисперсными порами с величиной удельной поверхности, достигающей 450 м²/г.

Ключевые слова: сорбенты, гидролизный лигнин, полиакрилонитрил.

Высокий интерес к углеродным волокнистым материалам, которые могут быть использованы в качестве эффективных сорбентов в различных областях промышленности, в бытовой сфере, медицине, инициирует рост объемов потребления активированных углеродных волокон, который сдерживается в первую очередь их высокой себестоимостью.

Использование доступного сырья в совокупности с простой и малозатратной технологией позволит существенно снизить стоимость углеродных сорбентов, обеспечить возможность их использования без регенерации и значительно расширить масштабы применения сорбционных технологий.

В настоящее время большое внимание во всем мире уделяется исследованиям отходов биохимических производств, в частности технических лигнинов, и поиску возможных способов их промышленного использования [1, с. 10; 2, с. 3; 3, с. 177–203; 4, с. 1162–1169].

В работе исследовались смесевые композиции гидролизного лигнина с раствором полиакрилонитрила и возможность формования из них волокон для получения сорбционно-активных материалов.

Для исследований использовались гидролизные лигнины (ГЛ) из отвальных полигонов Архангельского гидролизного завода и действующего Кировского биохимического завода (КИБИХ). Из указанных лигнинов совместно с полиакрилонитрилом (ПАН) были приготовлены композиции со следующими соотношениями: ПАН:ГЛ = 20:80, ПАН:ГЛ = 50:50, ПАН:ГЛ = 30:70. Были использованы следующие ингредиенты:

ПАН с молекулярной массой 40000 – 60000, в качестве растворителя – диметилсульфоксид (ДМСО). Гидролизный лигнин предварительно микромизирован до частиц размером 5–10 мк перед приготовлением формовочного раствора. Концентрация раствора ПАН в ДМСО составляла 3 % масс. Волокна формовали продавливанием через фильеру (≈ 1 мм) и осаждением дистиллированной водой. После сушки волокна подвергали термообработке.

На рис. 1 представлена технологическая схема получения активированного углеродного волокна из ГЛ и ПАН, состоящая из следующих стадий:

- приготовление раствора;
- формование волокна, промывка, сушка;
- карбонизация;
- активация.

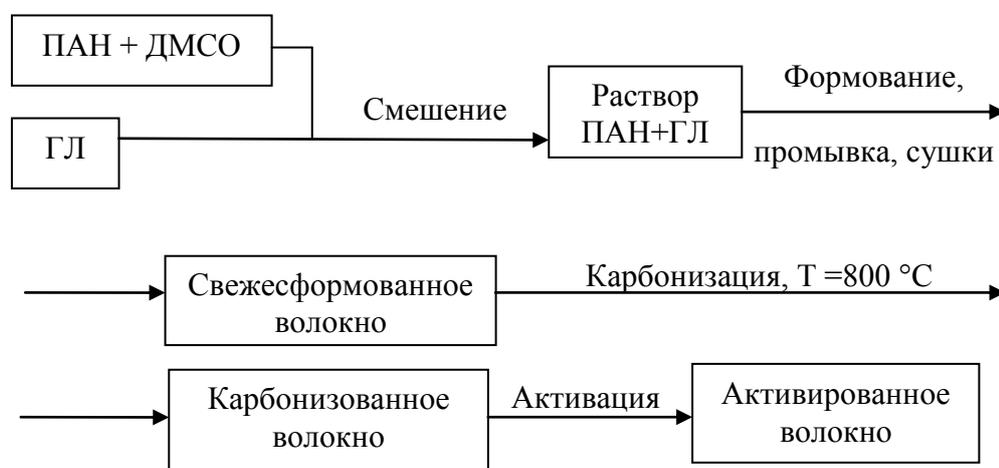


Рис. 1. Технологическая схема получения активированного углеродного волокна

Для характеристики прекурсорных композиционных волокон и углеродных адсорбционных материалов на их основе использовали разнообразные физико-химические методы анализа: инфракрасная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс в твердом теле, пиролитическая газовая хроматография с масс-спектрометрией, термический анализ, электронная микроскопия с элементным анализом, порометрия.

Элементный анализ изменения содержания углерода, кислорода и азота позволил наблюдать структурную трансформацию композитных волокон ГЛ:ПАН при их карбонизации в зависимости как от соотношения исходных компонентов, так и от условий термообработки.

Результаты исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1

Элементный анализ образцов карбонизированных композитов с различным соотношением ГЛ:ПАН

Номер образца	Соотношение компонентов ГЛ:ПАН	Температурные параметры динамического нагрева	Температура и время изотермической выдержки	Потеря массы, %	Элементный анализ, %			
					С	О	N	Примеси
1	80:20	15 гр·мин ⁻¹ До 750 °С	0.5 при 750 °С	58.8	85.9/ 85.7	6.0/ 4.4	7.0/ 9.3	1.1/ 0.7
2	50:50	15 гр·мин ⁻¹ До 750 °С	0.5 при 750 °С	64.6	79.4/ 81.2	6.0/ 3.4	14.3/ 14.9	0.4/ 0.4
3	70:30	15 гр·мин ⁻¹ До 750 °С	с паром	54.0	68.8/ 66.8	14.3/ 13.9	16.7/ 19.1	0.2/ 0.15
4	50:50	15 гр·мин ⁻¹ До 750 °С	с паром	60.6	84.8/ 84.4	4.5/ 3.9	10.3/ 11.2	0.5/ 0.6
5	Арх. 50:50	15 гр·мин ⁻¹ До 750 °С	с паром	61.6	86.0/ 81.0	2.9/ 2.9	11.2/ 16.2	-
6	80:20	15 гр·мин ⁻¹ До 800 °С	2 ч при 800 °С с паром	73.5	83.4/ 83.3	6.0/ 8.0	9.9/ 7.6	0.7/ 1.1

Сопоставление количества углерода и азота в изученных образцах (табл. 1) свидетельствует о преимущественной термодеструкции ГЛ с увеличением температуры карбонизации композита. Можно заметить, что при карбонизации композита в инертной среде содержание углерода в карбонизованных образцах коррелируется с количеством лигнина, входящего в состав композита. При активации процесса водяным паром разрушение лигнина происходит более интенсивно, что заметно по снижению количества углерода в образцах и значительному росту количества кислорода. Другой особенностью изменения элементного состава при карбонизации является достаточно стабильное и пропорциональное исходному соотношению компонентов содержание азота. Этот эффект можно объяснить более высокой термостойкостью соединений азота, участвующих в образовании карбонизованной структуры. Следует также отметить определенную закономерность содержания азота на поверхности образца и во внутреннем сечении. Согласно данным элементного анализа, поверхность образца (волокна) обогащена азотом, что свидетельствует об образовании своеобразного каркаса из азотсодержащих структур, через которые происходит выделение летучих продуктов деструкции. Особенности таких структур хорошо заметны на

фотографии среза волокна.

Оценку сорбционно-кинетических характеристик по сорбции красителя метиленового голубого (МГ) проводили по методике [5]. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Номер образцов	Соотношение ГЛ:ПАН	Программа карбонизации	Сорбционная емкость, мг/дм ³
1	80:20	750 °С, выдержка 30 мин	135
2	50:50	750 °С, выдержка 30 мин с паром	134
3	70:30	200 °С, выдержка 60 мин с паром, затем до 750°С, выдержка 30 мин	139
4	Арх.лигнин	750 °С, выдержка 30 мин с паром	144

Определение удельной поверхности образцов проводили при разных программах карбонизации. Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что наибольшей удельной поверхностью обладает образец 3 с соотношением ГЛ: ПАН 70:30.

Удельную поверхность по методу БЭТ (Bruner–Emmet–Teller) определяли согласно методике [6].

Установлено на примере композитного образца ГЛ:ПАН 80:20, что удельная поверхность ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) зависит от параметров активации водяным паром путем изменения температур и времени изотермической выдержки. При прогреве опытного образца до 750 °С со скоростью 15 град $\cdot \text{мин}^{-1}$ в инертной среде величина удельной поверхности составляла $86 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

При использовании для предварительной подготовки образца водяным паром в течение 0.5 ч при 200 °С в тех же условиях нагрева величина удельной поверхности образца почти не изменялась.

Увеличение времени выдержки образца в паровой среде до 2 ч

привело к возрастанию удельной поверхности образца до $96.0 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

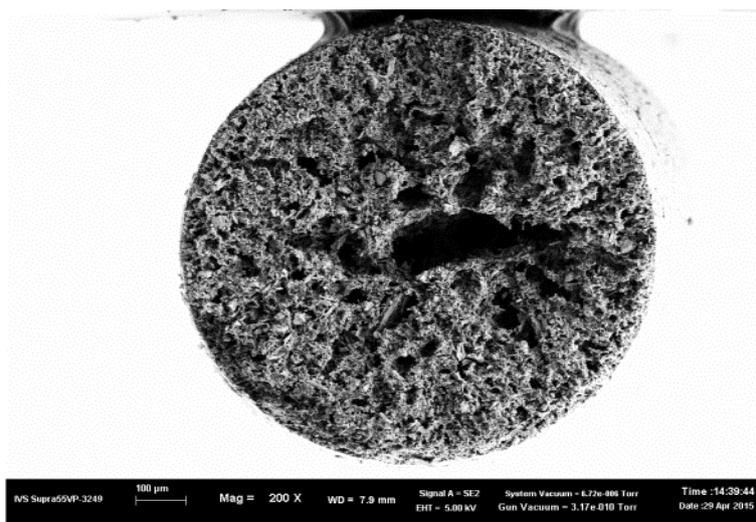
Выдержка с водяным паром при $750 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин в том же режиме нагрева привела к увеличению удельной поверхности до $126.5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Для композитного волокна при соотношении 50:50 хорошо заметно также влияние паровой активации на величину удельной поверхности. Предварительные опыты показали, что если без активации величина удельной поверхности в пределах $5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, то при обработке образца в течение 0,5 ч при $750 \text{ }^\circ\text{C}$ эта величина возрастает до $21 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Дальнейшее повышение температуры и увеличение времени паровой активации также приводит к заметному увеличению удельной поверхности испытуемых образцов.

Максимальное значение величин удельной поверхности достигнуто при увеличении времени паровой выдержки и повышении температуры нагрева до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ и составило $450.0 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Установлено определяющее влияние паровой активации при карбонизации на морфологию полученного сорбента.

Микрофотография поперечного среза карбонизованного волокна, представленного на рис. 2, дает основание установить характер структурных характеристик карбонизованных волокон.



Р и с . 2. Микрофотография поперечного среза волокна ГЛ:ПАН=80:20

Предложенные технологические условия карбонизации исследованных волокон оставили на поперечном срезе хорошо заметные внутренние полости неправильной формы с максимальным размером пор до 950 нм и множеством мелких пор от 108 до 25 нм .

Таким образом, получен волокнистый прекурсор из технического гидролизного лигнина и полиакрилонитрила с высоким содержанием лигнина (до 80 % масс) с достаточными механическими характеристиками для последующей карбонизации. Применение гидролизного лигнина для получения углеродного материала с высокими сорбционными характеристиками позволит внести заметный вклад в решение проблемы утилизации многотоннажных отходов гидролизного производства и получения адсорбента с полидисперсными порами, обеспечивающими технологически значимую величину удельной поверхности углеродного сорбента волокнистой структуры.

Список литературы

1. Сарканена К.В., Людвиг К.Х. Лигнины. М.: Лесная промышленность, 1975. 632 с.
2. Крутов С.М., Зарубин М.Я., Сазанов Ю.Н. Лигнины. СПб.: СПбГЛТА, 2011. 410 с.
3. Сазанов Ю.Н., Грибанов А.В. // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. вып. 2 С. 177–203.
4. Сазанов Ю.Н., Попова Е.Н., Федорова Г.Н., Юдин В.Е. // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. вып.7 С. 1162 - 1169.
5. Yandex [Электронный ресурс]. Электронный текст. Анализатор поверхности NOVA 4200 e. <http://ckp-nano.msu.ru/equipment/149> (Дата обращения: 22.04.2015).
6. Yandex [Электронный ресурс]. Электронный текст. Аналитический электронный микроскоп Supra55/55 VP. http://www.rusnanonet.ru/equipment/zeiss_supra55/ (Дата обращения: 22.04.2015).

RECEIVING THE CARBON FIBROUS SORBENTS BASED ON HYDROLYTIC LIGNIN AND POLYACRYLONITRILE

N.I. Sverdlova, L.E. Vinogradova, L.M. Shtyagina, Y.N. Sazanov, S.M. Krutov, E.V. Ipatova

¹ Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design

² Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences, St. Petersburg

³ St. Petersburg State Forestry University, St. Petersburg

This work is dedicated to the production of carbon materials from waste products of the chemical industry of hydrolytic lignin and polyacrylonitrile. Received fibrous carbon adsorbent with pore polydisperse with a specific surface area of up to 450 m²/g.

Keywords: *sorbents, hydrolytic lignin, polyacrylonitrile*

Об авторах:

СВЕРДЛОВА Наталия Ивановна – доцент, кандидат технических наук, доцент, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. e-mail: thvikm@yandex.ru

ВИНОГРАДОВА Людмила Егоровна – кандидат технических наук, доцент, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, e-mail: thvikm@yandex.ru

ШТЯГИНА Людмила Михайловна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. e-mail: thvikm@yandex.ru

САЗАНОВ Юрий Николаевич – профессор, доктор химических наук, профессор, Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, e-mail: thvikm@yandex.ru

КРУТОВ Степан Минаевич – доцент, кандидат химических наук, доцент, Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, e-mail: kruste@mail.ru

ИПАТОВА Елена Владимировна – аспирант, Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, e-mail: kruste@mail.ru