

О.В. Кузьмин\*, Ю.В. Тамаркина\*\*, Т.Г. Шендрик\*\*

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АДСОРБЕНТОВ

\*Национальный университет пищевых технологий, г. Киев, Украина

\*\* Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, г. Киев, Украина

Показаны возможности утилизации альтернативных «возобновляемых» ресурсов - отходов пищевой промышленности – в процессе производства пористых углеродных материалов (ПУМ), которые можно использовать в качестве сорбентов для очистки разных сред. Основным методом конверсии пиролизованых древесных отходов (ПДО) коптильного производства в ПУМ выбран метод химической активации сырья. Для исследования пористой структуры ПУМ использован метод адсорбции-десорбции азота; определено распределение пор по размерам, проведено сравнение пористой структуры ПУМ из древесного и угольного сырья.

Отмечены преимущества использованных отходов пищевой промышленности для получения углеродных сорбционных материалов по сравнению с ископаемым углем. Предложенный подход позволяет получать пористые материалы с большим выходом и заданным фракционным составом, их можно использовать в системах водоподготовки.

**Ключевые слова:** древесные отходы, химическая активация, пористые углеродные материалы.

Известно, что Украина занимает 8 место в мире в сфере импорта сорбентов, которые применяются в процессах водоподготовки и очистки воздуха рабочей зоны атомных электростанций [1]. В мире для производства сорбентов используется разнообразное природное и синтетическое сырье [2]. При этом только 2 % приходится на разного рода отходы, применяемые в качестве прекурсора ПУМ, хотя резервы здесь весьма велики. Реальным перспективным сырьем для изготовления пористых углеродных материалов (в том числе и в Украине) могут стать древесные отходы, образующиеся в процессе генерирования воздушно-дымовой смеси при пиролизе древесной щепы твердолиственных пород (бук, ольха, дуб, вяз, липа, лещина, клен и др.), а также косточковых пород (черешня, вишня, яблоня, абрикос, слива). В процессе копчения при неполном сгорании древесины формируются пиролизованные древесные отходы в виде твердого обуглероженного остатка.

Известно как минимум два способа получения ПУМ – при помощи химической и т.н. «физической» активации углеродсодержащего сырья. Каждая из них имеет свои преимущества. Для химической активации это одностадийность, более низкая температура процесса; относительно короткое время активации; хорошо развитая поверхность, контролируемая и развитая микропористость [3]. Химическая активация предшественников сорбентов предусматривает использование активирующего агента ( $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$  и др.), который вводят импрегнированием или смешиванием с сырьем, после чего его карбонизируют в атмосфере инертных или собственных газов [2].

Целью нашей работы была предварительная оценка альтернативного сырья – технологических отходов пищевой промышленности в качестве предшественника для производства пористых углеродных материалов – потенциальных сорбентов для очистки разных сред.

Полученные при копчении продуктов древесные отходы с влажностью  $W_1=67-82\%$  высушивали на воздухе ( $T_1=293-298$  К;  $v_1=1-2$  м/с) на протяжении  $\tau_1=(336-504)\cdot 60^2$  сек, далее сушили при температуре  $T_2=373-383$  К до воздушно-сухого состояния с влажностью  $W_2=4-8$  %.

Активирующим агентом - ортофосфорной кислотой ( $H_3PO_4$  – 85%) пропитывали сырье (метод импрегнирования) при соотношении ПДО/кислота – 1:0,5-1:1. Полученную смесь выдерживали при температуре  $T_3=291-295$  К, затем высушивали до постоянной массы с влажностью  $W_3=4-8\%$  при  $T_4=373-383$  К. Активацию проводили в потоке аргона (объемный расход –  $Q_1 \leq 5,6 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/с, при скорости нагрева 0,07 град./с до температуры активации  $T_5=773-973$  К с последующей изотермической выдержкой  $\tau_3=1 \cdot 60^2$  сек. Затем охлаждали в потоке аргона до температуры  $T_6=323$  К.

Образцы ПУМ отмывали от активирующего агента дистиллированной водой и сушили при  $T_7=378$  К до влажности  $W_4=4,92$  %, выход ( $Y_1$ ) при этом составлял 87,6 %. Проводили фракционирование ПУМ, выход рабочей фракции на ситах 3,6 мм и 1,00 мм составлял 84,4 %.

Основные показатели процесса в сравнении с активацией бурого угля при том же соотношении с активирующим агентом представлены в таблице.

Характеристики пористой структуры рассчитывали на основе изотерм адсорбции-десорбции азота при  $T=77$  К в интервале давлений  $P/P_0=0,00-1,00$  (прибор Quantachrome Autosorb 6В) (пример изотерм на рисунке 1).

Полученная изотерма характеризуется типом II по классификации [4], что отвечает полимолекулярной адсорбции.

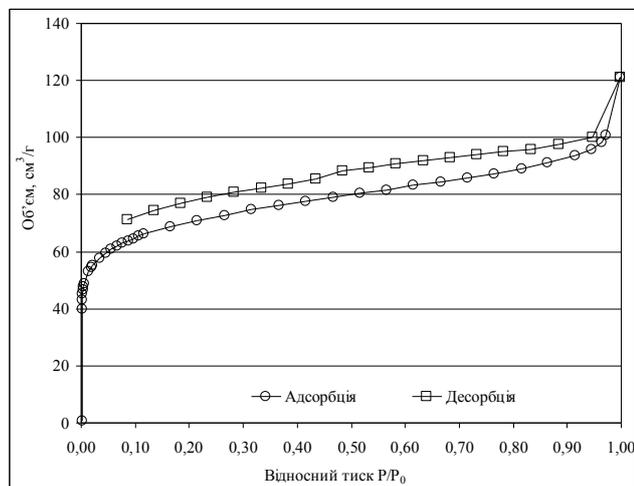


Рис. 1. Типичная изотерма адсорбции-десорбции азота на ПУМ при  $T=77$  К

Определяли такие характеристики ПУМ:  $Y$  – коэффициент выхода ПУМ (%),  $S_{BET}$  – удельная поверхность ( $m^2/g$ ),  $V_{\Sigma}$  – суммарный объем пор ( $cm^3/g$ ),  $V_{ma}$  – объем макропор ( $cm^3/g$ ),  $V_{me}$  – объем мезопор ( $cm^3/g$ ),  $V_{mi}$  – объем микропор ( $cm^3/g$ ).

Микропористая структура активированного образца характеризуется диаметром пор в диапазоне  $D_{mi}=0,60-2,5$  нм, где в наибольшей степени представлены поры с диаметром 0,87; 1,56 нм; объем микропор  $V_{mi}=0,091$   $cm^3/g$ ; доля микропор в общем объеме пор составляет 49 %.

Мезопористая структура имеет такие характеристики: диаметры пор лежат в диапазоне  $D_{me}=3,3-50,0$  нм (рис.2), где наибольшей частью представлены поры с диаметром 3,7 нм; объем мезопор варьируется в интервале  $V_{me}=0,005-0,049$   $cm^3/g$ ; площадь поверхности мезопор –  $S_{me}=5,7-28,0$   $m^2/g$ ; часть мезопор в общем объеме пор составляет 3-26 %

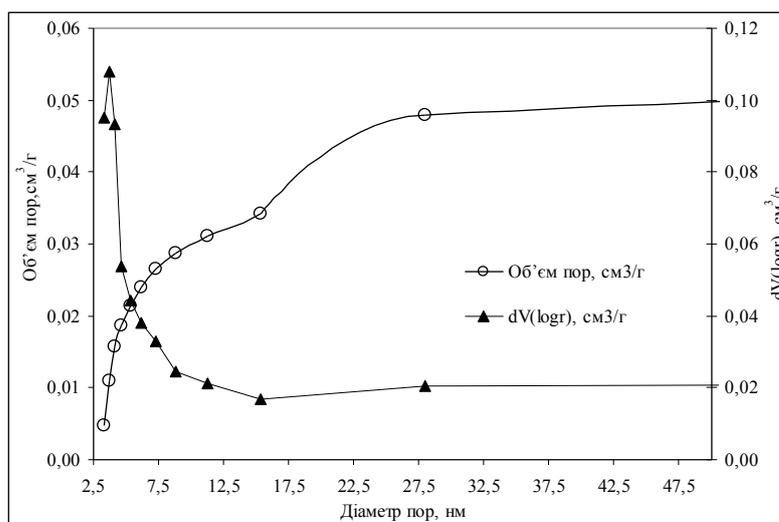


Рис.2. Распределение мезопор по размерам образца ПУМ (зависимость объема пор от их диаметра по В/Н методу)

Таблица. Характеристика ПУМ из бурого угля и пиролизированных отходов древесины

Наименование показателя	Способ получения ПУМ по [3].		Экспериментальные данные	
Тип сырья	бурый уголь		пиролизированная древесина	
Температура активации, К	1073		773	
Активирующий агент	КОН		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
Соотношение сырье/агент, кг/кг	1:1		1:1	
Y, %	40,0		87,6	
S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	980,0		257,0	
V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	0,500	100%	0,187	100%
V <sub>ма</sub> , см <sup>3</sup> /г	0,040	8%	0,047	25%
V <sub>ме</sub> , см <sup>3</sup> /г	0,220	44%	0,049	26%
V <sub>ми</sub> , см <sup>3</sup> /г	0,240	48%	0,091	49%

Приведенные результаты (таблица) показывают, что активация ортофосфорной кислотой пиролизованных отходов коптильного производства позволяет получать ПУМ с высоким выходом по сравнению со щелочной высокотемпературной активацией бурого угля (87,6% против 40,0%). При этом полученный ПУМ имеет более низкие показатели поверхности (S<sub>ВЕТ</sub>=257 м<sup>2</sup>/г против 980 м<sup>2</sup>/г и суммарный объем пор V<sub>Σ</sub>=0,187 см<sup>3</sup>/г против V<sub>Σ</sub>=0,500 см<sup>3</sup>/г для материала из бурого угля. При этом часть микропор в суммарном объеме пор (49% и 48%) для обоих вариантов одинакова, часть макропор в экспериментальном образце (25%) больше по сравнению с прототипом (8%), при этом доля мезопор в древесном образце меньше (26% против 44%), чем в угольном образце. Здесь следует отметить, что представленные результаты по активации ПДО являются предварительными, не оптимальными, но дают представление о перспективности выбранного сырья и метода активации.

Позитивными моментами исследованного нами процесса можно считать пониженные энергозатраты и наличие экологически более приемлемых промывных вод (раствор нетоксической ортофосфорной кислоты в исследуемом процессе против щелочных растворов большого количества в сравниваемом процессе). Следует также отметить, что при конверсии пиролизованной в процессе копчения щепы в адсорбенты уже не выделяются смолистые вещества (то есть, выбросы побочных продуктов и нагрузка на ОПС значительно меньше, чем при активации угля).

Таким образом, предложен относительно простой и энергосберегающий способ получения пористых материалов из вторичного «возобновляемого» ресурса - древесных отходов, образующихся в процессе копчения пищевых продуктов, с применением их активации при пониженных температурах 573-773 К в присутствии H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Способ позволяет, используя отходы пищевой промышленности, получить дешевые сорбенты с поверхностью не менее 260 м<sup>2</sup>/г, большим выходом (80-90%) и приемлемым фракционным составом (доля частиц с размером 1,0-3,6 мм более 84%). Сорбенты с такими показателями могут использоваться в системах водоподготовки с целью очистки воды от механических примесей, остаточного хлора, органических соединений, а также от неприятного запаха и привкуса.

#### Список литературы:

1. Тамаркина, Ю.В. Свойства адсорбентов, полученных щелочной активацией александрийского бурого угля / Ю.В. Тамаркина, В.Г., Колобродов, Т.Г. Шендрик, В.А.Кучеренко // ХТТ. – 2009. – № 4. – С. 46-50.
2. Marsh, H. Activated carbon / H. Marsh, F. Rodrigues-Reinoso. Amsterdam: Elsevier, 2006. – 542 p.
3. Тамаркина, Ю.В. Развитие удельной поверхности природного угля при термолитзе в присутствии гидроксида калия / Ю.В. Тамаркина, В.А. Кучеренко., Т.Г. Шендрик // Журн. приклад. химия – 2004. – Т. 7, вып. 9. – С. 1452 – 1455.
4. Barret, E. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Computations from nitrogen isotherms / E. P. Barret, L. C. Joyner, P. P. Halenda // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73, N 1. – P. 373–380.
5. Симонова, В.В. Адсорбция тяжелых металлов углеродными сорбентами различного происхождения. / В.В. Симонова, В.А. Тамко., Ю.В.Тамаркина, Л.А. Бован, Т.Г. Шендрик, А.С. Алемасова // Экология и промышленность. – 2012. – №3. – С. 32 – 36.