

Н. В. Сыч, академик НАН Украины В. В. Стрелко, Н. Н. Цыба,
А. М. Пузий

Влияние количества ортофосфорной кислоты на развитие пористой структуры углей при химическом активировании кукурузных кочерыжек

Шляхом хімічної активації качанів кукурудзи ортофосфорною кислотою синтезовано зразки активованого вугілля. Досліджено вплив коефіцієнта просочування та температури карбонізації на порувату структуру вугілля. Встановлено оптимальні параметри процесу активації, що дозволяють отримувати активоване вугілля (АВ) з максимально високими характеристиками поруватої структури. Показано, що АВ має високу сорбційну здатність по метиленовому блакитному (225 мг/г) та йоду (65%).

Одним из важнейших факторов, определяющих свойства активных углей, является пористая структура. При прямом парогазовом активировании не всегда удается достичь желаемых характеристик пористой структуры. В связи с этим для развития пористости часто прибегают к химическому активированию с использованием различных активаторов [1–3]. Ортофосфорная кислота — один из эффективных реагентов, позволяющих получать активные угли с регулируемой пористой структурой при значительном понижении температуры активирования [4–8].

Среди множества материалов, используемых для синтеза активированных углей (АУ), очень часто применяются продукты лигноцеллюлозного происхождения, в частности кукурузная кочерыжка как дешевое и легко возобновляемое сырье. Перспективность использования такого сырьевого источника показана в работах [9–11].

Цель настоящей работы — установить закономерности химического активирования с использованием ортофосфорной кислоты в качестве химического активатора, исследовать пористую структуру получаемых при этом активных углей, а также оценить их сорбционные свойства по веществам-маркерам.

Результаты и их обсуждение. Кукурузные кочерыжки измельчали и отбирали фракцию 1,0–2,0 мм. Измельченный продукт высушивали при температуре 100 °С. Подготовленный материал пропитывали ортофосфорной кислотой до получения фиксированных значений коэффициентов пропитки (X_p) 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00. Затем импрегнированные образцы выдерживали в токе аргона в течение 60 мин при температурах °С: 350, 400, 450, 500 и 550. Полученные АУ промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали.

Пористую структуру полученных адсорбентов оценивали предварительно путем измерения объема сорбционных пор по бензолу. Детальное изучение характеристик пористой структуры осуществляли при помощи физической адсорбции азота при 77 К, используя газоадсорбционный анализатор NOVA 2200 (Quantachrome, USA). Перед проведением измерений образцы выдерживали в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ Торр при 180 °С в течение 4 ч. Удельную поверхность оценивали уравнением БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера) ($S_{\text{ВЕТ}}$). t -Plot ме-

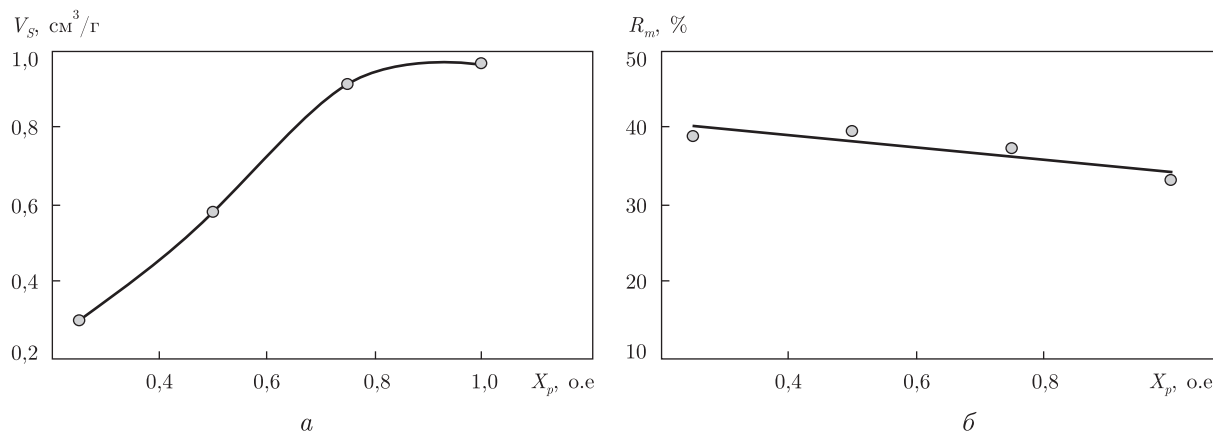


Рис. 1. Зависимость объема сорбционных пор (а) и выхода конечного продукта (б) от степени пропитки кукурузных кочерыжек ортофосфорной кислотой для углей, полученных при 400 °С

тодом рассчитывали объем мезо- и микропор (V_{mi}), а также поверхность микропор (S_{mi}), распределение пор по размерам — методом Баррета–Джойнера–Халенды по десорбционной ветви изотермы. Суммарный объем пор определяли по объему жидкого азота, адсорбированного при относительном давлении $p/p^0 = 0,99$, а объем мезопор — как разницу между суммарным объемом пор и объемом микропор.

Развиваемая в процессе активирования пористость, выраженная объемом сорбционных пор по бензолу (V_S), выход продукта (R_m) и насыпная плотность (D_n) полученных углей представлены в табл. 1. Увеличение температуры активирования сопровождается экстремальным ростом объема сорбционных пор, который достигает максимума 0,92 см³/г при 400 °С. При дальнейшем увеличении температуры значения постепенно снижаются до 0,48 см³/г (табл. 1).

На рис. 1, а представлена зависимость V_S от коэффициента пропитки (X_p) кукурузной кочерыжки, карбонизованной при 400 °С. Можно видеть достаточно резкий рост объема сорбционных пор при увеличении коэффициента пропитки до 0,75. При этом показатель V_S достигает значений 0,98–1,00 см³/г. При дальнейшем увеличении содержания H_3PO_4 в лигноцеллюлозном сырье объем сорбционных пор изменяется мало, т.е. наблюдается ослабление влияния количества активирующего агента на пористую структуру получаемого угля.

Зависимость выхода конечного продукта (R_m) от X_p кукурузной кочерыжки ортофосфорной кислотой для температуры карбонизации 400 °С показана на рис. 1, б. Из рисунка видно, что с увеличением X_p до 0,5 R_m вначале растет, а при дальнейшем увеличении количества фосфорной кислоты падает. Однако снижение выхода незначительно, что под-

Таблица 1. Физические характеристики активированных углей, полученных на основе стержней кукурузы

$t_{\text{актив}}, ^\circ\text{C}$	$D_n, \text{г/см}^3$	$V_S, \text{см}^3/\text{г}$	$R_m, \%$
350	0,40	0,67	39,0
400	0,39	0,92	37,5
450	0,38	0,79	36,8
500	0,38	0,55	35,9
550	0,36	0,48	35,2

Примечание. Время активирования – 1 ч, коэффициент пропитки $X_p = 0,75$.

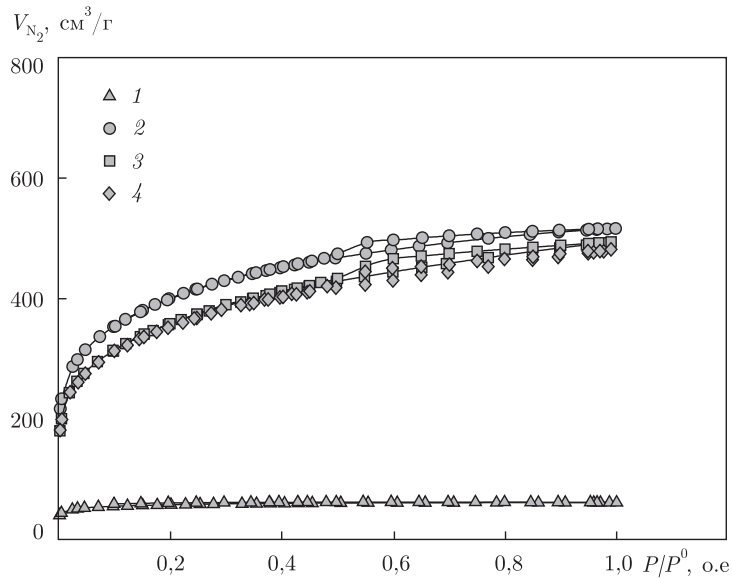


Рис. 2. Изотерма сорбции-десорбции азота (77 К) активированным углем из кукурузных кочерыжек (время активирования 60 мин, температура активирования 400 °С).

Здесь и на рис. 3: 1 — $X_p = 0,25$; 2 — $X_p = 0,50$; 3 — $X_p = 0,75$; 4 — $X_p = 1,00$

тверждает целесообразность переработки такого сельскохозяйственного отхода на активированный уголь.

На рис. 2 приведены изотермы сорбции азота активированными углями, полученными из кукурузной кочерыжки с разной степенью пропитки H_3PO_4 . Характер изотерм свидетельствует о том, что химическое активирование кукурузных кочерыжек значительно влияет на развитие пористой структуры. Импрегнирование исходного сырья малым количеством ортофосфорной кислоты ($X_p = 0,25$) практически не оказывает влияния на развитие пористой структуры. Данная изотерма характеризуется изотермой I типа, согласно классификации ЮПАК [12]. Введение в исходный материал больших количеств H_3PO_4 ($X_p = 0,5-1,0$) резко изменяет вид изотерм, превращая их в изотермы II типа, характеризующиеся наличием петель гистерезиса.

Характеристики пористой структуры АУ, полученных при 400 °С с различными коэффициентами пропитки ортофосфорной кислотой, представлены в табл. 2. Как видно, удельная поверхность ($S_{уд}$) по БЭТ резко возрастает при $X_p = 0,50$ и достигает $1457 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом $S_{уд}$ микропор равна $1093 \text{ м}^2/\text{г}$. При дальнейшем увеличении X_p до $0,75$ удельная поверхность по БЭТ уменьшается незначительно. При этом снижается также поверхность микропор, а поверхность мезопор увеличивается, достигая величины $477 \text{ м}^2/\text{г}$. Как видно

Таблица 2. Параметры пористой структуры активированных углей на основе кукурузных кочерыжек

X_p	Удельная поверхность			$V_{mi}, \text{ см}^3/\text{г}$	$\Sigma V_t, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{mi}/V_t, \%$
	по БЭТ, $\text{ м}^2/\text{г}$	$S_{meso}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{mi}, \text{ м}^2/\text{г}$			
0,25	218	20,8	197	0,08	0,09	85,1
0,50	1457	363	1093	0,49	0,80	61,3
0,75	1296	477,1	819	0,36	0,76	47,4
1,00	1281	360,2	921	0,41	0,75	54,7

Примечание. Температура активирования 400 °С, время активирования 1 ч.

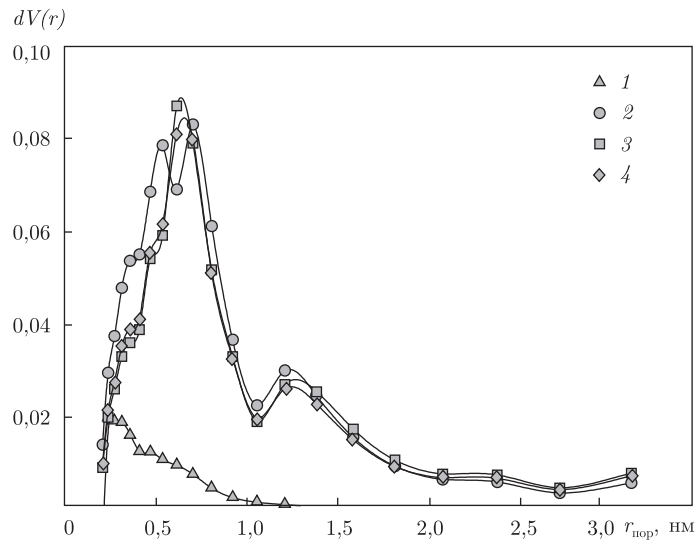


Рис. 3. Распределение объема пор по размерам для активированного угля из кукурузных кочерыжек (время активирования 60 мин, температура активирования 400 °С)

из данных табл. 2 и рис. 2, при увеличении коэффициента пропитки происходит перестройка пористой структуры углей.

Из кривых распределения объема пор по размерам (рис. 3) следует, что при увеличении коэффициента пропитки от 0,25 до 0,50 происходит резкое увеличение объема пор с радиусом более 0,4 нм. При дальнейшем увеличении X_p пористая структура изменяется мало.

Таким образом, подбор соотношения H_3PO_4 /прекурсор является важным рычагом управления пористостью, позволяющим получать активные угли с регулируемой пористой структурой. Оптимальными условиями приготовления активных углей с развитой микро- и мезопористостью является температура 400 °С, коэффициент пропитки 0,75.

Характеристики пористой структуры (см. табл. 2) углей из кукурузной кочерыжки методом активирования фосфорной кислотой соизмеримы с показателями промышленных углей типа КАУ, СКН [3]. Это свидетельствует о конкурентоспособности полученных углеродных адсорбентов по сравнению с существующими промышленными образцами.

Анализ сорбционных свойств с использованием веществ-маркеров показал достаточно высокую активность по метиленовому голубому и йоду для активированного угля, синтезированного при оптимальном режиме активирования (400 °С, $X_p = 0,75$). Так, сорбционная способность по метиленовому голубому составляет 225 мг/г, а активность по йоду достигает 65%.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о перспективности дальнейшей работы в области переработки кочерыжек кукурузы в высокопористые угли. Такая переработка, с одной стороны, органично решает проблему утилизации многотоннажных отходов переработки кукурузы, с другой — служит прекурсором для получения активированного угля, который, в свою очередь, может использоваться для улучшения экологической ситуации.

1. Tsai W. T., Chang C. Y., Lee S. L. Low Cost Adsorbents from Agricultural Waste Corn Cob by Zinc Chloride Activation // *Bioresource Technol.* — 1998. — **64**. — P. 211–217.
2. Torregrosa R., Martin-Martinez J. M. Activation of Lignocellulosic: A Comparison between Chemical Physical and Combined Activation in Terms of Porous Texture // *Fuel.* — 1991. — **70**. — P. 1173–1180.

3. *Мушкин В. М., Тарасов А. В., Клушин В. Н.* Активные угли России. — Москва: Металлургия, 2000. — 352 с.
4. *Toles C. A., Marshall W. E., Johns M. M.* Phosphoric Acid Activation of Nutshells for Metal and Organic Remediation: Process Optimization. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* — 1998. — **72**. — P. 255–263.
5. *Aggarwal P., Dollimore D.* The Production of Active Carbon from Corn Cob by Chemical Activation // *J. Thermal Anal.* — 1997. — **50**. — P. 525–531.
6. *Abdel-Nasser A., El-Hendavy, Samra S. E., Girgis B. S.* Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects.* — 2001. — **180**. — P. 209–221.
7. *Puziy A. M., Poddubnaya O. I., Martinez-Alonso A. et al.* Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin // *Carbon.* — 2005. — **43** (14). — P. 2857–2868.
8. *Puziy A. M., Poddubnaya O. I., Martínez-Alonso A. et al.* Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material // *Ibid.* — 2007. — **45** (10). — P. 1941–1950.
9. *Tsai W. T., Chang C. Y., Wang S. Y. et al.* Utilization of agricultural waste corn cob for the preparation of carbon adsorbent // *J. Environ. Sci. Health.* — 2001. — **36**, N 5. — P. 677–686.
10. *Abdel-Nasser A., El-Hendavy.* Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon // *Carbon.* — 2003. — **41**. — P. 713–722.
11. *Tsai W. T., Chang C. Y., Lee S. L.* Preparation and Characterization of Activated Carbons from Corn Cob // *Ibid.* — 1997. — **35**. — P. 1198–1200.
12. *Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W. et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems (with special reference to the determination of surface area and porosity) // *Pure & Appl. Chem.* — 1985. — **57**. — P. 603–619.

*Институт сорбции и проблем
эндоэкологии НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 12.12.2008.

N. V. Sych, Academician of the NAS of Ukraine **V. V. Strelko**, **N. N. Tsyba**,
A. M. Puziy

Effect of phosphoric acid on the development of a porous structure of carbons obtained by chemical activation of corn cobs

Active carbons have been obtained by the phosphoric acid activation of corn cobs. The impact of the H₃PO₄ impregnation ratio and the carbonization temperature on a porous structure has been investigated. It has been shown that optimal preparation parameters are the impregnation ratio of 0.75 and the carbonization temperature of 400 °C that allow obtaining carbons with developed porous structure. Carbons obtained by H₃PO₄ activation of corn cobs show a high sorption capacity to methylene blue (225 mg/g) and iodine (65%).