

Научная статья  
УДК: 661.183.2

## ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ИЗ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ И ИХ АНАЛИЗ

Андрей Владимирович Мамаев<sup>1</sup>, Дмитрий Давидович Гриншпан<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный Детский Технопарк, Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт физико-химических проблем,  
Минск, Республика Беларусь

<sup>1</sup> mamaev\_a06@mail.ru

<sup>2</sup> grinshpan@bsu.by

**Аннотация.** Рассматривается способ переработки древесных отходов (коры и опилок) в эффективный сорбент – активированный уголь с высокоразвитой за счет наличия микро- и мезопор удельной поверхностью и более низкой себестоимостью по сравнению с известными аналогами.

**Ключевые слова:** сорбент, активация, древесная кора, опилки, мезопоры, активированный уголь

Scientific article

## THERMOCHEMICAL SYNTHESIS OF MESOPOROUS ACTIVATED CARBON FROM WOOD WASTE AND ITS ANALYSIS

Andrey V. Mamaev<sup>1</sup>, Dmitriy D. Grinshpan<sup>2</sup>

<sup>1</sup> National Children's Technopark, Minsk, Belarus

<sup>2</sup> Research Institute for Physical and Chemical Problems of the Belarusian State  
University, Minsk, Belarus

<sup>1</sup> mamaev\_a06@mail.ru

<sup>2</sup> grinshpan@bsu.by

**Abstract.** The article deals with the method for processing of wood waste namely bark and sawdust into an effective sorbent – activated carbon (AC) with a highly developed specific surface due to the presence of micro- and mesopores and a lower cost compared to known analogues..

**Keywords:** sorbent, activation, tree bark, sawdust, mesopores, activated carbon

В Республике Беларусь активно развивается деревообрабатывающая, лесная и целлюлозно-бумажная промышленность. Это неизбежно приводит к возникновению огромного количества отходов: опилок, стружки, щепы, горбыля, коры и др. Так, в цехах Минлесхоза РБ за 2020 г. образовалось 630 тыс. куб. метров опилок и коры. Концерном «Беллесбумпром» в 2020 г. было экспортировано 243,4 тыс. т древесной щепы и стружки по цене 21 \$ за тонну, 11361 т опилок по цене 70,3 \$ за тонну. Кора отдельно не собирается, ее учет не ведется. ГЛХУ «Рогачевский лесхоз» реализует населению древесные отходы по следующим ценам: опилки древесные – 4,37 руб., отходы древесные – 5,25 руб., стружка древесная – 1,44 руб., щепа топливная – 34,98 руб. за 1 тонну.

Сегодня древесные отходы имеют несколько путей практического применения. Измельченную кору используют садоводы для мульчирования почвы. Древесные опилки используют для получения топливных гранул и пеллет, щепа также используется для получения тепловой энергии, из древесной стружки производят древесно-стружечные плиты, которые используются при строительстве и при производстве мебели [1,2]. Мы сочли целесообразным получить из коры и опилок активированный уголь.

В тоже время промышленные предприятия, которые сбрасывают в природные водоемы огромное количество загрязненных химическими веществами сточных вод, нуждаются в их очистке. Одним из самых лучших сорбентов для очистки воды является активированный уголь (АУ). На территории Беларуси активированный уголь не производится, так как получаемый по существующим технологиям (способом парогазовой активации из древесины березы) имеет очень высокую себестоимость, которая в 5 раз выше стоимости импортируемого угля. Это обстоятельство делает производство АУ по известным технологиям на территории Беларуси неконкурентоспособным. По информации Национального статистического комитета Республики Беларусь, импорт активированного угля из России, Китая и стран ЕС составил 571702 кг/год.

Для получения активированного угля последовательно проводили химическую и двухстадийную термическую обработку в муфельной печи при температурах 300 °С и 500 °С в течение различного времени. Полученный уголь по стандартной методике был исследован на сорбцию красителя метиленового голубого (МГ) и наличие ионообменных свойств. По данным низкотемпературной адсорбции азота была определена удельная поверхность АУ по БЭТ. Способность полученного активированного угля выступать в качестве сорбента в процессах фильтрации воды была определена путем анализа изменения цветности, химического потребления кислорода и содержания железа в исходной грязной воде и воде после фильтрации.

Полученные результаты (табл. 1–4 и рис. 1, 2) позволяют выбрать опилки в качестве сырья для получения высокоактивного АУ с высокой удельной поверхностью, равной 1289 м<sup>2</sup>/г, из которых 578 м<sup>2</sup>/г составляют микропоры, 770 м<sup>2</sup>/г – мезопоры. Суммарный объем пор равен 0,66 см<sup>3</sup>/г.

Таблица 1

Сорбционная активность (СА) по метиленовому голубому АУ, полученного в различных условиях из древесного сырья

Вид сырья и условия синтеза	Время химической активации, ч	Выход, %	СА по МГ, мг/г
Кора сосны (терм. обр.: 2 ч – 300 °С, 2 ч – 500 °С)	1	9,9	420
Кора сосны (терм. обр.: 2 ч – 300 °С, 3 ч – 500 °С)	24	–	490
Кора сосны (терм. обр.: 2 ч – 300 °С, 3 ч – 500 °С)	72	9,0	595
Опилки (терм. обр.: 2 ч – 300 °С, 3 ч – 500 °С)	1	26	610
Опилки (терм. обр.: 2 ч – 300 °С, 3 ч – 500 °С)	24	–	610
Опилки (терм. обр.: 2 ч – 300 °С, 3 ч – 500 °С)	72	–	600

Таблица 2

Сравнительная характеристика экспериментальных АУ и мировых аналогов

Название продукта, страна-производитель	СА по МГ, мг/г
Таблетки (Natur Product) производства Франции	15±5
Гранулы «Карболонг» производства Украины	90±5
Таблетки Борщаговского ХФЗ производства Украины	195±10
Таблетки «Norit» производства Нидерландов	170±10
Таблетки «Carbomedicinalis 0,3 g» производства Польши	140±10
Таблетки АО «Медисорб» производства России	190±10
Таблетки ПО «Курский КЛС» производства России	230±10
Порошок «Белосорб-П» производства Республики Беларусь	300±10
Активированный уголь (Несвиж) производства Республики Беларусь	320±10
Обычный древесный уголь производства Республики Беларусь	190±10
Таблетки «Kohle-Compnetten», (Merck) производства Германии	320±10
Таблетки «Ultracarbon» (Merck), Германия	250±10
Гранулы Карбовит-КУ-II производства Украины	250±10
Порошок АУТ-МИ (Светлогорск) производства Республики Беларусь	470±10
Таблетки «Углесорб», экспериментально полученные в НИИ ФХП БГУ	540±10
АУ из коры (1 мм), экспериментально полученный в НИИ ФХП БГУ	595±10
АУ из опилок, экспериментально полученный в НИИ ФХП БГУ	610±10

Таблица 3

Результаты анализа поровой структуры угля по БЭТ

$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г			Удельная поверхность пор, м <sup>2</sup> /г	
	$V_{\text{микропор}}$	$V_{\text{мезо-, макропор}}$	$V_{\text{общ}}$	$S_{\text{микропор}}$	$S_{\text{мезо-, макропор}}$
1289	0,21	0,45	0,66	478	811

Таблица 4

Ионный состав растворов, профильтрованных через слой АУ, полученного из различного растительного сырья

Сырье	Содержание катионов, мг/л							Содержание анионов, мг/л			
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sub>общ.</sub>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Кора неизмельченная	27,3	1	15,6	9,7	0,18	0,9	1,4	17,5	90,1	8,1	0,0
Кора, размер частиц 1 мм	1,0	0,5	34,1	14,0	0,29	0,1	1,4	15,6	44,1	78,1	0,0
Гидролизный лигнин	48,4	0,8	6,8	5,3	0,12	0,2	1,1	15,8	101,5	5,3	3,6
Бамбуковый уголь	373,9	19,9	11,5	9,2	0,14	0,0	1,2	19,2	258,0	0,0	10,0
Исходный раствор	0,2	0,0	9,2	9,8	0,59	0,9	1,9	15,7	45,6	0,0	0,0

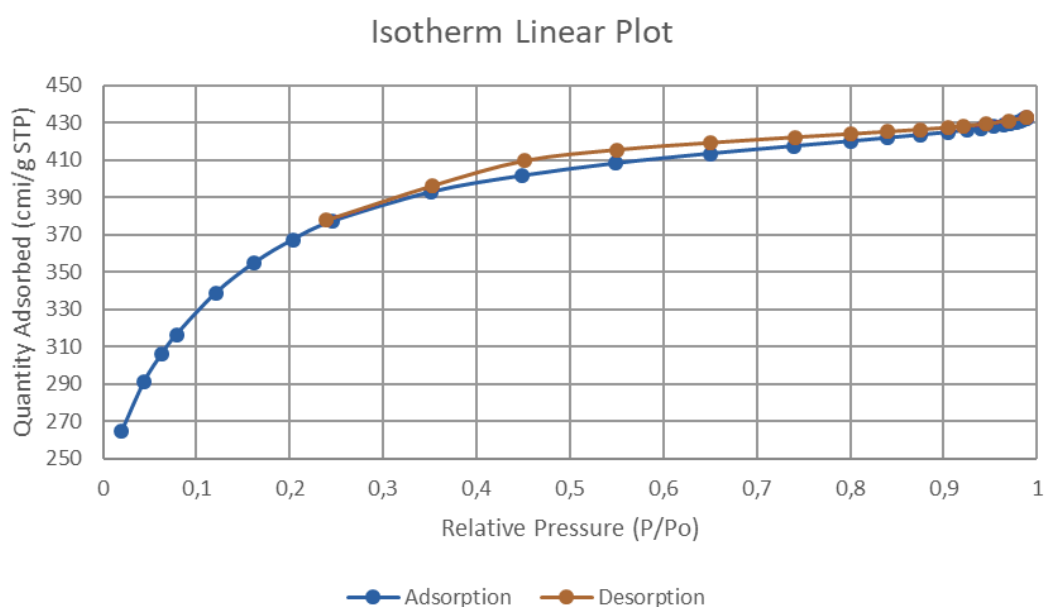


Рис. 1. Изотерма низкотемпературной сорбции–десорбции азота

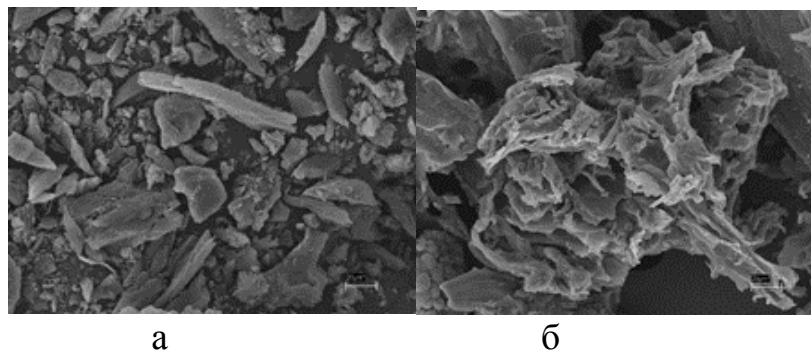


Рис. 2. СЭМ-снимки образцов АУ ( $\times 40$ ), полученных из опилок (а) и коры (б)

Установлено, что наилучшую сорбционную способность (610 мг/г) АУ имеет при использовании раствора активатора с концентрацией реагента 68 %. Выяснено, что активацию измельченной коры необходимо проводить в течение 72 часов, а опилки достаточно пропитывать раствором активатора в течение 1 часа. Показано, что получаемый АУ имеет катионообменные свойства. Так, в процессе фильтрации модельного раствора через слой АУ из коры концентрация ионов железа снизилась в 2 раза, а меди более чем в 8 раз. Развитая поверхность пор, которая видна на сканирующих электронных микрофотографиях, обуславливает способность АУ сорбировать молекулы разных размеров.

По результатам определения возможности использования полученного АУ в качестве адсорбента для фильтрации воды установлено, что после пропускания грязной воды через угольную загрузку наблюдается значительное снижение ее цветности, перманганатной окисляемости и концентрации ионов железа, что позволяет использовать очищенную воду для питьевых и хозяйственных целей.

Сегодня абсолютное большинство АУ, производимых в мире, являются микропористыми (размеры пор до 2 нм). Только очень небольшая часть таких углей наряду с микропорами содержит до 20 % мезопор. Мезопоры – это поры с диаметром от 2 нм до 50 нм. Такие угли называются мезопористыми. В отличие от микропористых углей мезопористые угли могут сорбировать из водных, водноорганических и органических сред молекулы органических красителей, лекарственных субстанций, например антибиотиков, ферменты, микотоксины, ПАВ, а также извлекать из газов не только маленькие, но и крупные молекулы и коллоидные частицы с размером больше 1,4 нм.

В настоящее время в Республике Беларусь активированный уголь из-за высокой стоимости не производится, а импортные мезопористые угли очень дорогие (около 20000 \$ за тонну сорбента) и при этом имеют более низкие характеристики, чем полученные нами экспериментальные образцы. Например, мезопористый уголь Norit обладает сорбционной активностью по метиленовому голубому всего лишь 200 мг/г. К слову, наш АУ имеет

сорбционную активность по МГ, равную 610 мг/г. Расчетная цена АУ, полученного по нашей технологии, составляет 5000 долларов за 1 тонну. Именно по этой цене Республика Беларусь импортирует российские активированные угли.

Таким образом, нами разработан и обоснован новый способ переработки отходов лесной промышленности. Высокоактивный мезопористый уголь с очень высокой удельной поверхностью может производиться и использоваться в нашей стране. Производство такого продукта будет прибыльным, поможет уменьшить количество импортируемого сырья и количество отходов деревоперерабатывающей промышленности, а также более эффективно очищать загрязненный воздух и сточные воды.

#### *Список источников*

1. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер; пер. с нем. Т. Б. Сергеевой ; под ред. Т. Г. Плаченова, С. Д. Колосенцева. – Ленинград : Химия, Ленинградское отделение, 1984. – 215 с.
2. Безотходная переработка коры пихты / В. А. Левданский, Н. И. Полежаева, А. И. Макиевская, Б. Н. Кузнецов // Химия растительного сырья. – 2000. – № 4. – С. 21–28.