

**ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ
ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

**RECEIVING THE CARBON FIBROUS SORBENTS BASED ON HYDROLYTIC LIGNIN
AND POLYACRYLONITRILE**

Н.И. Сverdlova¹, Л.Е. Виноградова¹, Л.М. Штягина¹, Ю.Н. Сазанов²
N.I. Sverdlova¹, L.E. Vinogradova¹, L.M. Shtyagina¹, Yu.N. Sazanov²

¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

²Институт Высокомолекулярных соединений РАН, (Санкт-Петербург)

¹Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design

²Institute of Macromolecular Compounds RAS, (Saint-Petersburg)

Представленная работа посвящена созданию углеродных материалов из отходов биохимической промышленности гидролизного лигнина и полиакрилонитрила. Получен волокнистый углеродный адсорбент с полидисперсными порами с величиной удельной поверхности, достигающей 540 м²/г.

Ключевые слова: сорбент, гидролизный лигнин, полиакрилонитрил

The present work is devoted to the creation of carbon materials from biochemical industry waste of hydrolytic lignin and polyacrylonitrile. A fibrous carbon adsorbent with polydispersed pores with a specific surface area of 540 m²/g is obtained.

Keywords: sorbent, hydrolytic, lignin, polyacrylonitrile

Значительный интерес к углеродным волокнистым материалам, используемым в качестве эффективных сорбентов в различных областях промышленности, в бытовой сфере и медицине, определяет целесообразность исследований по разработке новых технологий получения качественных углеродных сорбентов, обладающих развитой микропористой структурой, регулируемым размером пор и высокими прочностными характеристиками.

Активированные углеродные волокнистые материалы составляют особую группу углеродных волокнистых материалов и характеризуются развитой пористостью, удельной поверхностью, сочетанием в одном материале высоких фильтрующих и сорбционно-кинетических свойств.

Процессы активации химических волокон сравнительно легко могут быть вписаны в технологическую схему их получения. В экономическом плане существенный эффект может быть также получен за счет использования волокнистых отходов, которые при производстве отдельных видов химических волокон накапливаются в значительном количестве.

Ряд исследований посвящены поиску новых технологических режимов получения эффективных сорбентов на основе лигнина, что в совокупности с простой и малозатратной технологией позволит существенно снизить их стоимость, обеспечить возможность использования без регенерации и значительно расширить масштабы применения сорбционных технологий [1, 2, 3, 4].

Актуальным является изучение процессов получения активированных углеродных волокнистых материалов на основе лигнина и полимерных прекурсоров, в частности, полиакрилонитрила, что позволяет создавать дешевые и эффективные углеродные волокна [5].

Возможно также использование других исходных волокон-прекурсоров (поливинилхлоридных, поливинилспиртовых, полиарамидных, полиоксазольных, фенолформальдегидных и др.), но они не имеют промышленного значения из-за сложной технологии, более низких свойств получаемых углеродных волокон или их более высокой стоимости. Однако из-за специфики технологии переработки нефтяных и каменноугольных

пеков, их канцерогенности и других причин для получения углеродных волокон и углеродных волокнистых материалов с особыми физическими и физико-химическими свойствами используются почти исключительно вискозные и полиакриловые волокна.

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

Композиционное волокно получали при взаимодействии гидролизного лигнина с полиакрилонитрилом по следующей технологии: полиакрилонитрил (ПАН) в виде мелкодисперсного белого порошка выдерживали в диметилсульфоксиде (ДМСО) до полного набухания полимера (концентрация раствора ПАН в ДМСО составляла 3 % масс.). Затем в содержимое вводили при перемешивании гидролизный лигнин (ГЛ), предварительно измельченный до частиц размером 5-10 мк.

Приготовленные гомогенные смеси со следующими соотношениями ПАН:ГЛ 20:80, 50:50, 30:70 использовали для формования прекурсорных композитных нитей по мокрому способу в осадительную ванну с дистиллированной водой для коагуляции полимерного композитного раствора в форме волокна с последующей карбонизацией его в токе азота в течение 2 ч при температуре 800 °С и активацией химическим способом.

Технологическая схема получения активированного углеродного волокна состояла из следующих стадий:

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

Исследовалась возможность создания сорбционно-активных материалов на основе активированных углеродных волокон, полученных формованием из раствора полиакрилонитрила с максимально высоким содержанием гидролизного лигнина, путем оптимизации условий карбонизации, химической активации углеродных материалов и дополнительного ориентационного вытягивания композитного волокна в осадительной ванне на стадии его коагуляции.

Дополнительное ориентационное вытягивание композитного волокна на величину от 5 до 10 % на стадии коагуляции в осадительной ванне приводит к образованию микропор с монодисперсным распределением от 3 – 18 мкм с каналами, имеющими регулярное сочетание наружных и замкнутых пор удлиненной формы с расширением от центра волокна к его наружной поверхности и анизотропную ориентацию по всей длине композиционного волокна. Последнее происходит за счет постепенного целенаправленного разрушения менее термостойкого, чем полиакрилонитрил, гидролизного лигнина с выделением газообразных продуктов термодеструкции, которые и приводят к образованию в полиакрилонитриле микропор.

Результаты исследований по получению волокнистого углеродного сорбента приведены в таблице.

Для характеристики прекурсорных композиционных волокон и углеродных адсорбционных материалов на их основе использовались различные физико-химические методы анализа: инфракрасная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс в твердом теле, пиролитическая газовая хроматография с масс-спектроскопией, термический анализ, электронная микроскопия с элементным анализом, порометрия. Удельную поверхность по методу БЭТ проводили согласно методике [6]. Оценку сорбционно-кинетических характеристик по сорбции красителя метиленового голубого проводили по методике [7].

Результаты исследований по получению волокнистого углеродного сорбента приведены в таблице.

Таблица 1

Основные свойства волокнистых адсорбентов

Показатели	Композитное волокно с содержанием ГЛ : ПАН 80 : 20			Композитное волокно с содержанием ГЛ : ПАН 75 : 25	Композитное волокно с содержанием ГЛ : ПАН 70 : 30
	1	2	3		
№ примера	1	2	3	4	5
Величина вытяжки	5	7	10	10	10
Волокно до карбонизации					
Диаметр, мм	0,73	0,67	0,60	0,65	0,70
Прочность, МПа	61,0	65,5	60,0	66,1	76,7
Общая удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	470	500	540	430	305
Диапазон полидисперсности, мкм	3 - 18	4 - 16	5 - 12	5 - 17	6 - 18
Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	153	165	173	163	155

Микроструктура карбонизованного волокна подтверждена методом растровой электронной микроскопии. Исследование выполнено на электронном микроскопе SUPRA 55 VP, позволяющем исследовать поверхность с высоким разрешением (от 200 мкм до 10 нм).

Микрофотография поверхностного изображения композитного волокна с соотношением ГЛ : ПАН 80 : 20, подвергнутого 10 %-ному ориентационному вытягиванию на стадии формования, последующей карбонизации и активации, представлены на рисунке 1.

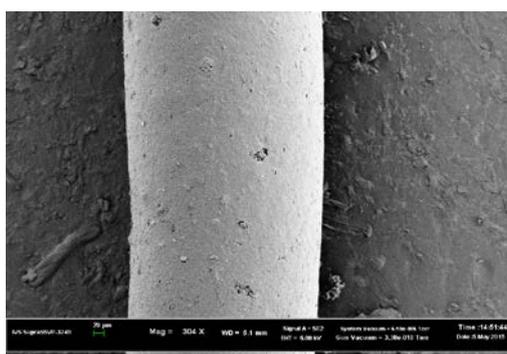


Рис 1. – Фотография поверхностного изображения композитного волокна с соотношением ГЛ:ПАН 80:20

Поверхность волокна карбонизованного в инертной атмосфере показывает характерные поперечные трещины, которые относятся к разрывам поверхности волокна за счет выделения газообразных продуктов термодеструкции ГЛ. При многократном увеличении этого изображения установлено, что поверхностные трещины состоят из ряда хаотически разбросанных отверстий (каверн) с размерами от 2900 до 118 нм (рисунок 2.).

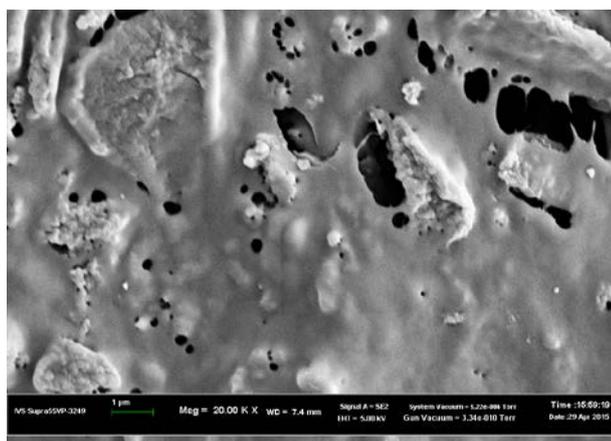


Рис. 2 – Тонкая структура поверхностного слоя волокон

– Разработан процесс карбонизации волокнистых композитов на основе полиакрилонитрила и гидролизного лигнина с максимальным содержанием последнего для использования их в качестве сорбентов.

– Установлено определяющее влияние паровой (вода) активации при карбонизации на морфологию полученного адсорбента.

– Сорбционные характеристики и прочность обеспечивают полученным композитным волокнам комплекс свойств, предоставляющих возможность их переработки в изделия, способные сохранять необходимую структуру фильтрующей поверхности желаемой формы при изготовлении узлов фильтрации, предназначенных для оформления процесса сорбции мелкодисперсных компонентов из различных сред природного и технологического происхождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сарканена, К. В. Лигнины [Текст] / К. В. Сарканена, К. Х. Людвиг. – М.: Лесная промышленность, 1975. – 632 с.
2. Крутов, С. М. Лигнины [Текст] / С. М. Крутов, М. Я. Зарубин, Ю. Н. Сазанов – СПб.: СПбГЛТА, 2011. – 410 с.
3. Сазанов, Ю.Н. Термохимия лигнина [Текст] / Ю.Н. Сазанов, А.В. Грибанов // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83. Вып. 2 – С. 177-203.
4. Сазанов, Ю.Н. Термоаналитическое исследование гидролизного лигнина [Текст] / Ю.Н. Сазанов, Е.Н. Попова, Г.Н. Федорова, В.Е. Юдин// Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. Вып.7 – С. 1162 - 1169.
5. Патент РФ № 2526380. Способ получения композитного волокна на основе гидролизного лигнина с полиакрилонитрилом / Сазанов Ю.Н., Добровольская И.П., Спирина Т.Н., Попрядухин П.В., Юдин В.Е., Сапрыкина Н.Н., Попова Е.Н., Федорова Г.Н., Куликова Е.М., Сумерский И.В., Крутов С.М., Новоселова А.В.; МПК D01F6/54, C08L97/00, D01F8/00; опубл. 20.08.2014.
- 6.Yandex [Электронный ресурс] –Электронный текст. Анализатор поверхности NOVA 4200 e. <http://ckp-nano.msu.ru/equipment/149> (Дата обращения: 22.04.2015).
- 7.Yandex [Электронный ресурс]. – Электронный текст. Аналитический электронный микроскоп Supra55/55 VP. http://www.rusnanonet.ru/equipment/zeiss_supra55/(Дата обращения: 22.04.2015).