

УДК 541.11

Влияние модифицирующих добавок на карбонизацию смесей березовых опилок с каменноугольным пеком

Светлана И. Цыганова^{а*}, Александр Н. Швецов^а,
Ирина В. Королькова^а, Николай В. Чесноков^{а,б}, Борис Н. Кузнецов^а

^а Институт химии и химической технологии СО РАН,
ул. К.Маркса, 42, Красноярск, 660049 Россия

^б Сибирский федеральный университет,
пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия ¹

Received 24.11.2008, received in revised form 15.12.2008, accepted 22.12.2008

Выявлены структурные изменения, протекающие в процессе приготовления и карбонизации углеродных материалов из смесей березовых опилок и каменноугольного пека (КП). Показано, что добавка КП в опилки березы повышает выход углеродного материала в процессе карбонизации. Установлено, что наибольшей удельной поверхностью (свыше $1500 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) обладают отмытые водой углеродные материалы, полученные карбонизацией композитов, модифицированных KOH и KOH-ZnCl₂, при 800 °С. Модифицирование композита фосфорной кислотой приводит к получению более прочного формованного углеродного материала с удельной поверхностью до $500 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Установлено, что высокотемпературная обработка воздухом способствует развитию пористой структуры углеродных продуктов.

Ключевые слова: пористые углеродные материалы, древесина, каменноугольный пек, карбонизация, активация, свойства.

Создание новых типов пористых углеродных материалов (ПУМ) из дешевого природного сырья является актуальной задачей, учитывая постоянно возрастающие объемы использования ПУМ в технологических процессах и в охране окружающей среды. Пористые углеродные материалы получают из различных видов природного сырья: ископаемых углей, древесины, торфа, сапропелей и др., а также из продуктов и отходов их переработки [1-6]. Однако мало используется смешанное сырье растительного и техногенного происхождения, хотя при термопревраще-

ниях смесей различных углеродсодержащих материалов возможно проявление эффектов неаддитивности [4,5].

Особый интерес в качестве предшественников углеродных материалов в этой связи представляют композиции, один из компонентов которых способствует повышению выхода углерода при карбонизации. Так, термическое превращение композиций опилок сосны со смолообразными продуктами углеродной переработки приводит к увеличению выхода углеродного продукта [4], очевидно, в результате карбонизации поликонденсированных

* Corresponding author E-mail address: light@icct.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

ароматических соединений, содержащихся в смолах.

В последнее время для получения углеродных сорбентов широко применяют активацию растительного сырья химическими реагентами [7-10]. Так, в работах [6,7] нами было исследовано влияние хлорида цинка на структурные изменения опилок березы в процессе карбонизации и показано, что $ZnCl_2$ промотирует реакции деоксигинации и конденсации органической массы древесины, что в итоге приводит к получению пористого углеродного продукта с удельной поверхностью до $670 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$.

Цель настоящей работы заключалась в изучении характера модифицирующего действия гидроксида калия, фосфорной кислоты, хлорида цинка в процессе получения пористых углеродных материалов из смесей опилок березы и каменноугольного пека.

Экспериментальная часть

Композиционный материал (КМ) был приготовлен из опилок воздушно-сухой древесины березы (фракция менее 0,5 мм) и высокотемпературного каменноугольного пека, измельченного до фракции 0,5 мм, марки “В” производства ОАО “Испат-Кармет” (Карагандинский металлургический комбинат) путем механического смешения. Соотношение каменноугольного пека к древесине в КМ составляло 1:4. Элементный состав древесины и пека, приведенный в табл. 1, свидетельствует о возможном «взаимовыгодном сотрудничестве» пека и древесины: высокое содержание углерода в пеке может повысить выход

углеродного продукта, а высокое содержание кислорода в древесине при определенных условиях может способствовать активации углеродного продукта в процессе карбонизации композита.

Композиционный материал модифицировали двумя способами. Один из них включает пропитку водным раствором КОН или H_3PO_4 в весовом соотношении модификатора к композиту 1:1 (КМ-КОН или КМ- H_3PO_4). Полученную модифицированную смесь тщательно перемешивали и формовали на лабораторном прессе в виде таблеток диаметром 15 мм и высотой 5 мм, которые высушивали до постоянной массы.

Другой способ основан на пропитке опилок березы водным раствором хлорида цинка с последующей сушкой при температуре $110 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянного веса. Содержание $ZnCl_2$ в модифицированных образцах составляло 10 вес.%. Модифицированную древесную массу смешивали с каменноугольным пеком в соотношении 4:1 (КМ- $ZnCl_2$) и затем пропитывали водным раствором едкого калия ((КМ- $ZnCl_2$)-КОН). Соотношение (КМ- $ZnCl_2$):КОН составляло 1:1.

Полученные таблетки, в зависимости от типа модификатора, приобретают различную окраску. Для исходного и с добавкой хлорида цинка композитов характерен светло-зеленый цвет. При добавлении щелочи появляется красновато-бурый оттенок и наблюдается усадка таблетки примерно на 10 % после сушки. При введении кислоты таблетка приобретает черную окраску

Таблица 1. Элементный состав древесины березы и каменноугольного пека

Исходный образец	Элементный состав, вес. %				
	С	Н	О	С/Н	С/О
Древесина березы	50,3	6,1	44,5	0,7	1,5
Каменноугольный пек	91,8	4,4	1,1	1,8	116,6

Полученные образцы подвергали карбонизации в металлическом реакторе диаметром 150 мм, длиной 900 мм при программированной скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ в токе аргона, подаваемого со скоростью $130\text{ см}^3\cdot\text{мин}^{-1}$. При достижении заданной температуры ($200\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$) образцы выдерживали в токе аргона в течение 30 минут. В ряде случаев образцы, карбонизованные при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, подвергали тридцатиминутной обработке воздухом при этой же температуре. В процессе карбонизации наблюдается разрушение таблеток из исходного и с добавкой КОН композитов. Образцы, модифицированные фосфорной кислотой и хлоридом цинка, сохраняют свою исходную форму, лишь уменьшаясь в диаметре примерно на 20-25 %. Полученный твердый углеродный материал (УМ) отмывали дистиллированной водой при температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Удельную поверхность углеродных материалов измеряли методом тепловой десорбции азота на приборе Газометр-1. Регистрацию ИК-спектров исследуемых образцов в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ осуществляли на ИК-Фурье спектрометре Tensor-27 (фирма Bruker), число сканов – 50, разрешение 2 см^{-1} . Обработка спектральной информации проведена с использованием пакета программ OPUS 5.0. Образцы для съемки ИК-спектров готовились в матрице бромистого калия при фиксированных навесках вещества и матрицы.

Результаты и обсуждение

Для выяснения изменений, происходящих в процессе приготовления композиционных материалов, были сопоставлены ИК-спектры исходных компонентов композитного материала и модифицированных образцов. На рис. 1 представлены ИК-спектры исходных компонентов композита. Интенсивная широкая полоса поглощения в об-

ласти $3800\text{--}3050\text{ см}^{-1}$ (основной максимум $\approx 3422\text{ см}^{-1}$) относится к валентным колебаниям гидроксильных групп, связанных водородными связями, а полосы при 1653 и 665 см^{-1} – к деформационным колебаниям ОН-групп [11]. Поглощение в областях $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ и $1450\text{--}1370\text{ см}^{-1}$ обусловлено, соответственно, валентными и деформационными колебаниями алифатических CH_3 - и CH_2 -групп [11], а полоса с максимумом при 1742 см^{-1} характеризует валентные колебания карбонильных групп.

В спектре пека присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей в ароматических соединениях. Поглощение в области $1640\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ можно отнести к скелетным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ групп, связанных с ароматическим ядром. Интенсивное поглощение в области ниже 900 см^{-1} , очевидно, обусловлено деформационными колебаниями связи $\text{C}-\text{H}$ [11].

Сопоставление ИК-спектров немодифицированных и модифицированных композитов (рис. 2) свидетельствует о незначительном влиянии хлорида цинка на их структуру. Добавление КОН в образец существенно меняет спектральную картину. Присутствие в спектре интенсивных полос поглощения с максимумами при 1600 , 1376 и 1062 см^{-1} может свидетельствовать о наличии в составе образца калиевых солей карбоновых кислот. Аналогичные полосы поглощения меньшей интенсивности имеются и в спектре образца (КМ- ZnCl_2)-КОН.

Для спектра КМ- H_3PO_4 характерна интенсивная полоса поглощения в области $1050\text{--}980\text{ см}^{-1}$, свидетельствующая о наличии фосфорорганических соединений с группами $\text{P}-\text{O}$ -алкил и $\text{P}-\text{O}-\text{P}$, а широкая полоса поглощения ОН-групп в области $2700\text{--}2560\text{ см}^{-1}$, характерная для фосфорных соединений, содержащих группу $\text{P}-\text{OH}$ [12].

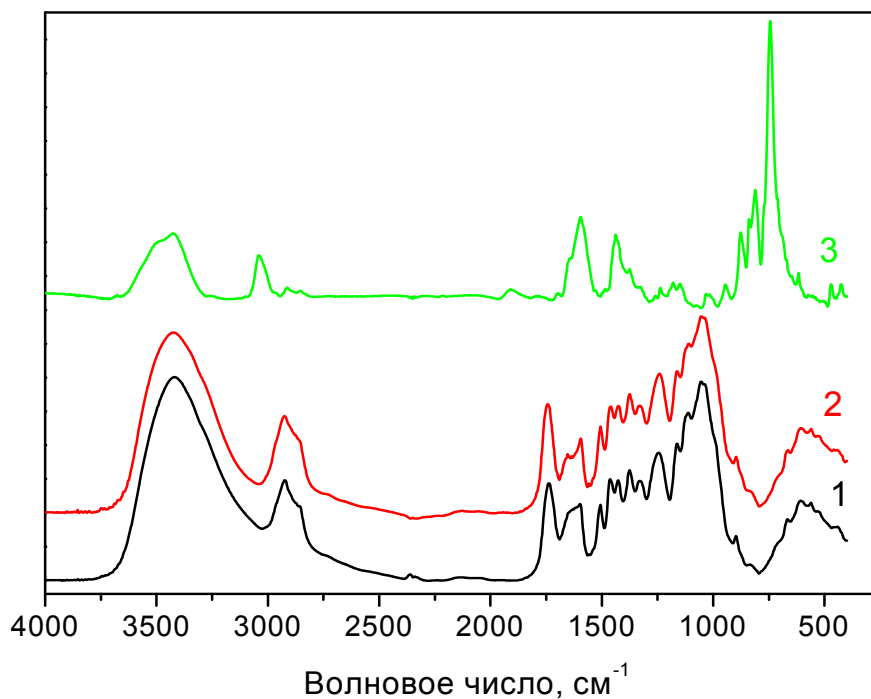


Рис. 1. ИК-спектры компонентов композиционного материала: древесины березы (1), древесины березы с 10 вес.% ZnCl₂ (2) и каменного угля (3)

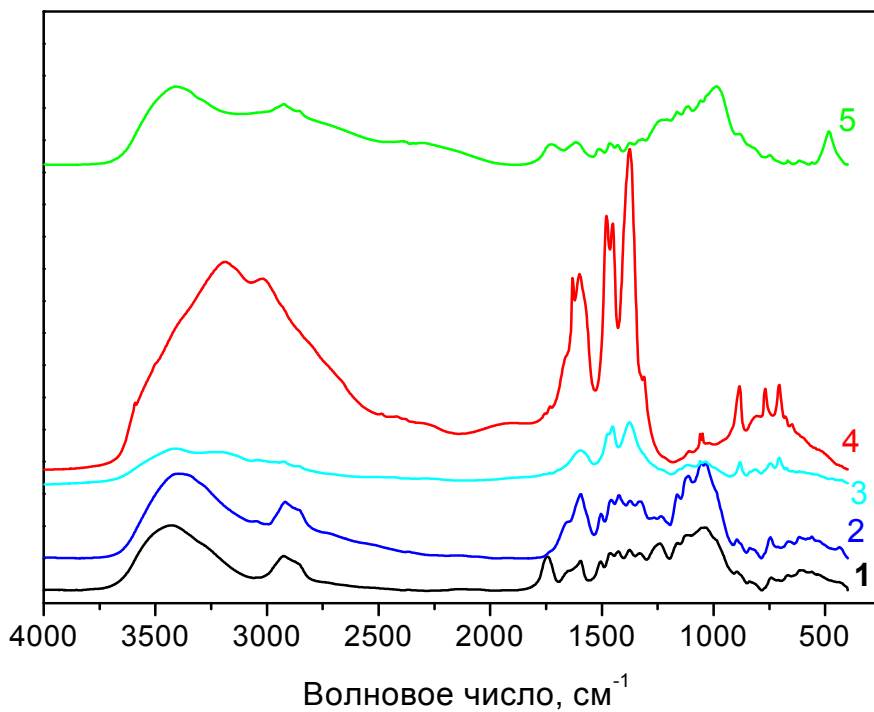


Рис. 2. ИК-спектры исходного (1) и модифицированных ZnCl₂ (2), ZnCl₂-KOH (3), KOH (4) и H₃PO₄ (5) композитов

Таблица 2. Выход твердых продуктов, полученных карбонизацией древесины березы (ДБ) и образцов модифицированных и немодифицированных композитов

Образец	Выход, вес. %			
	500 °С	600 °С	700 °С	800 °С
ДБ	22,3	21,9	19,8	18,9
КМ	36,6	35,4	34,1	32,4
КМ-ZnCl ₂	43,9	40,3	35,2	32,8
КМ-H ₃ PO ₄	54,9	52,3	51,3	45,7
КМ-КОН	57,5	56,6	55,4	47,8
(КМ-ZnCl ₂)-КОН	77,6	76,1	74,7	73,6

Таким образом, под действием щелочи происходит заметное изменение структуры композита с образованием калиевых солей карбоновых кислот. Взаимодействие фосфорной кислоты с композитным материалом сопровождается образованием фосфорорганических соединений, таких как фосфатные и полифосфатные эфиры [8, 13].

В табл. 2 приведены данные о выходе углеродных материалов, полученных при различных температурах карбонизации модифицированных и немодифицированных композитов. Установлено, что добавление к древесным опилкам каменноугольного пека повышает выход УМ на 14 вес.%. Модифицирование этого композита ZnCl₂ незначительно влияет на выход УМ при 800 °С. Добавление фосфорной кислоты или гидроксида калия в композит приводит к заметному росту выхода УМ: при 500 °С – примерно на 20 %, при 800 °С – на 14 % по сравнению с его выходом из немодифицированного КМ. Наибольший выход углеродного материала наблюдается при карбонизации образца (КМ-ZnCl₂)-КОН, который в два раза превышает выход УМ из немодифицированного композита.

Величина удельной поверхности УМ из модифицированных образцов заметно растет в интервале температур карбонизации 700-800 °С (рис. 3). Наиболее высокая удельная поверхность наблюдается для УМ, получен-

ного карбонизацией образца КМ-H₃PO₄, и составляет около 300 м²·г⁻¹ при температуре обработки 800 °С.

Заметное изменение удельной поверхности УМ наблюдается после их промывки водой при 60 °С с целью удаления водорастворимых неорганических соединений. Удельная поверхность промытого углеродного материала, полученного при карбонизации КМ-H₃PO₄ в диапазоне температур 500-800 °С, повышается от 310 до 500 м²·г⁻¹ (рис. 4).

Как следует из полученных данных, после промывки углеродных материалов, полученных карбонизацией КМ-КОН и (КМ-ZnCl₂)-КОН, величина удельной поверхности возрастает практически на два порядка при температурах карбонизации 700 и 800 °С. Однако выход УМ при этом уменьшается, в результате удаления водорастворимых компонентов и составляет 10-15 вес. %. Максимальная удельная поверхность (1535 м²·г⁻¹) наблюдалась для отмытого УМ, полученного карбонизацией (КМ-ZnCl₂)-КОН при 800 °С. Данные рентгенофлуоресцентного анализа показывают, что в твердом образце, полученном карбонизацией КМ-КОН при 800 °С, содержание калия составляет 60 %, а после его отмывки – менее 3 %. Следовательно, калий-содержащие соединения в этом углеродном материале водорастворимые, и их удаление раскрывает пористую структуру УМ. Об-

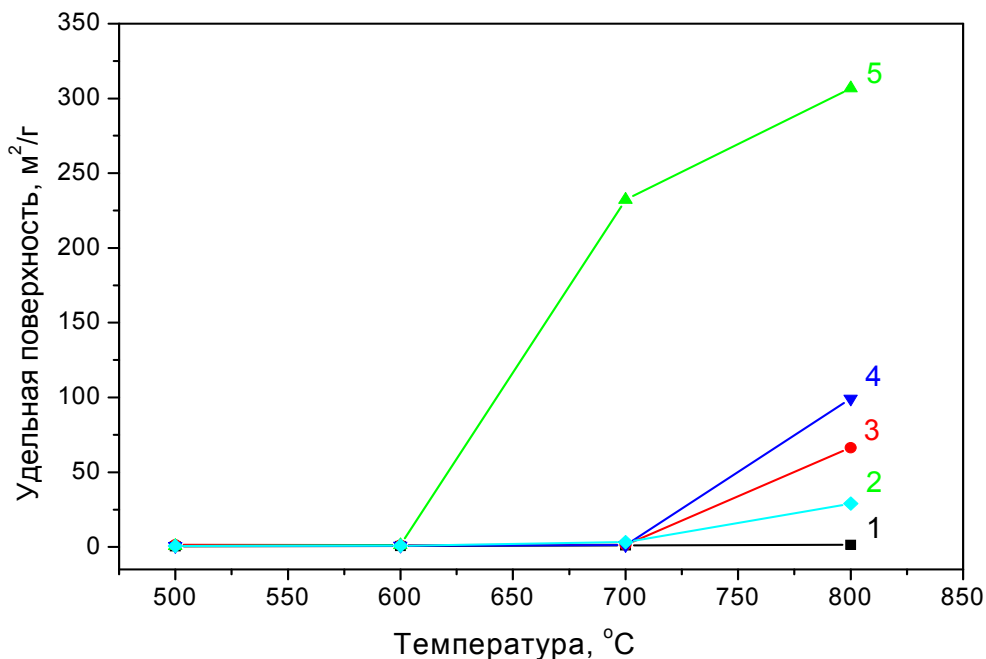


Рис. 3. Влияние температуры на величину удельной поверхности углеродных материалов, полученных карбонизацией KM (1), (KM-ZnCl₂)-KOH (2), KM-ZnCl₂ (3), KM-KOH (4) и KM-H₃PO₄ (5)

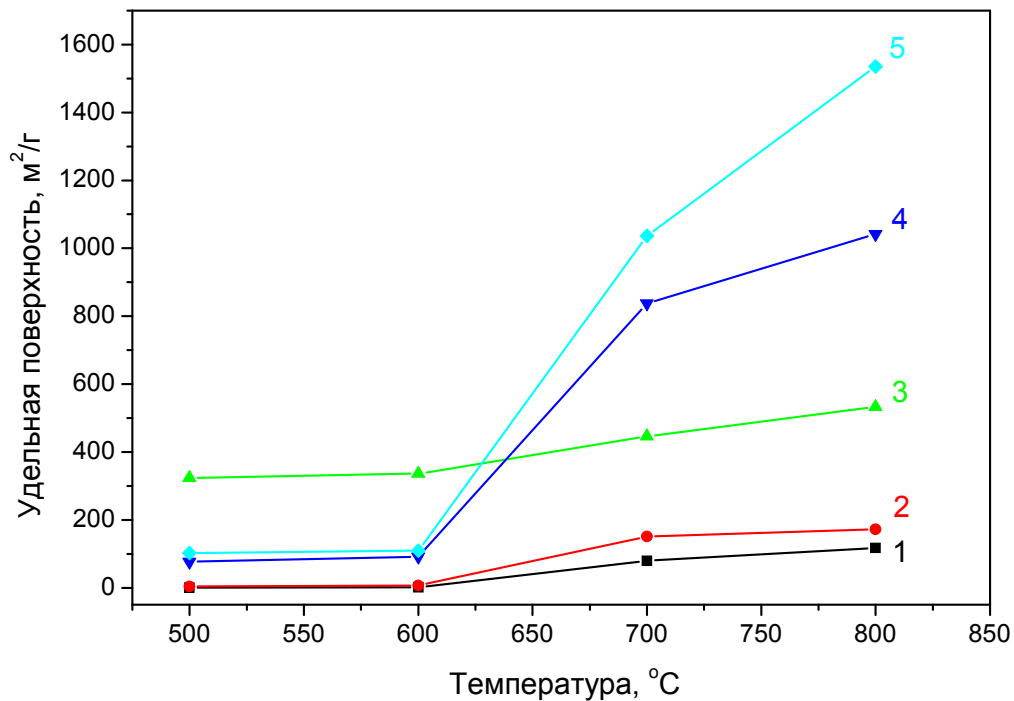


Рис. 4. Влияние температуры на величину удельной поверхности карбонизованных и отмытых водой углеродных материалов: KM (1), KM-ZnCl₂ (2), KM-H₃PO₄ (3), KM-KOH (4) и (KM-ZnCl₂)-KOH (5)

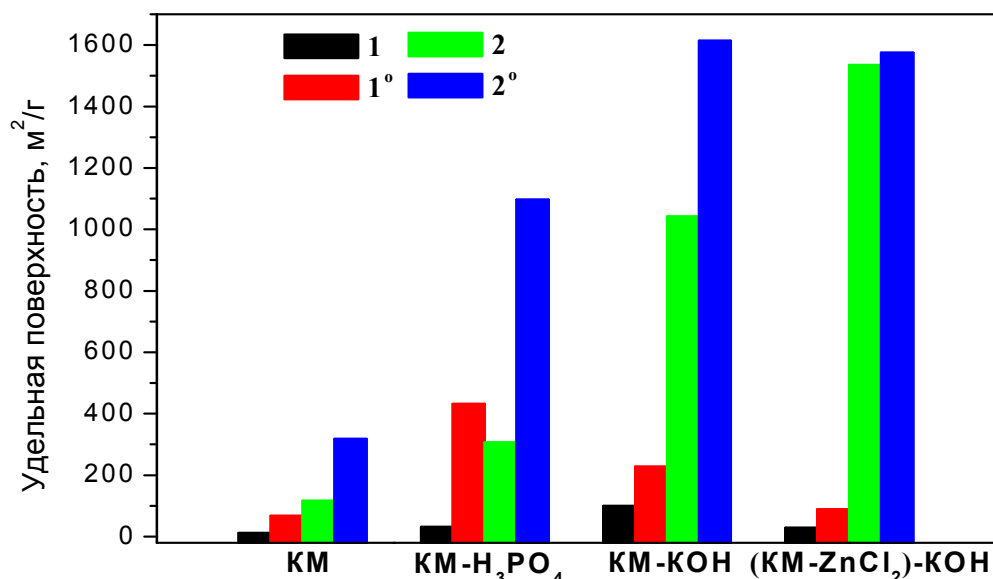


Рис. 5. Сопоставление удельной поверхности углеродных материалов, полученных карбонизацией композитов при 800 °С с последующей тридцатиминутной выдержкой в среде аргона (1, 2) и на воздухе (1°, 2°)

работка водой карбонизованных образцов KM-H₃PO₄ практически не влияет на выход и удельную поверхность углеродного материала.

Таким образом, модифицирование композита фосфорной кислотой позволяет получить формованный продукт с высоким выходом и удельной поверхностью 500 м²·г⁻¹. Модифицирование композита щелочью и хлоридом цинка приводит к резкому повышению величины удельной поверхности (до 1535 м²·г⁻¹) после стадии отмывки углеродного материала.

Полученные данные показывают, что используемые модификаторы различным образом реагируют с исходным материалом в процессе приготовления, при карбонизации и отмывке водой УМ. Под действием фосфорной кислоты композиционная масса визуально заметно изменяется, приобретая черную окраску. Это, вероятно, обусловлено разложением реакционноспособных компонентов древесины, в частности гемицеллюлоз. Пре-

вращения целлюлозы, катализируемые фосфорной кислотой, могут привести к образованию фосфатных и полифосфатных эфиров. Формирование пористой структуры УМ при температурах выше 500 °С, по-видимому, вызвано удалением фосфорорганических групп при этих температурах [8].

По данным Марша с соавторами [14], активация углеродного материала под действием KOH сопровождается с протеканием реакций газификации, при которых углерод окисляется до CO и CO₂, что способствует созданию пористой структуры, а K₂CO₃ образуется как побочный продукт. Отмечается также, что при температурах 550-900 °С возможно образование металлического калия, интеркалированного между графитовыми слоями в результате восстановления K₂O углеродом. Это, по мнению авторов, ведет к увеличению внутреннего объема углеродной структуры. По-видимому, разрушение формованного образца KM-KOH до порошкообразного состояния в процессе карбонизации

и формирование пористой структуры после отмывки водой, в основном, связано с образованием калиевых солей, которые не способствуют сшивке биополимерных фрагментов в процессе карбонизации и легко вымываются водой, раскрывая его пористую структуру.

Введенные в композит добавки хлорида цинка могут действовать аналогично фосфорной кислоте, промотируя реакции дегидратации и конденсации целлюлозного компонента древесины, а также реакции деполимеризации гемицеллюлоз и лигнина.

Как известно, физическая активация УМ такими реагентами, как O_2 , CO_2 , H_2O , способствует развитию его пористой структуры [15]. С целью повышения удельной поверхности углеродных материалов, полученных карбонизацией исходных и химически модифицированных композитов, использована их окислительная обработка воздухом. Характер влияния высокотемпературной обработки УМ в воздушной и инертной средах на их удельную поверхность иллюстрируется рис. 5. Обнаружено, что тридцатиминутная выдержка полученных УМ при $800\text{ }^\circ\text{C}$ на воз-

духе заметно повышает их удельную поверхность.

Выводы

Установлен характер модифицирующего действия гидроксида калия, фосфорной кислоты и хлорида цинка в процессе получения пористых углеродных материалов из смесей опилок березы и каменноугольного пека. Показано, что добавка пека в древесные опилки повышает выход углеродного материала. Модифицирование композита древесина-пек фосфорной кислотой приводит к получению формованного материала с выходом 46 вес.% и удельной поверхностью до $500\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. Добавки гидроксида калия и хлорида цинка в композит снижают прочность продуктов его карбонизации, однако способствуют повышению его удельной поверхности (свыше $1500\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$) после стадии отмывки водой при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$. Окислительная обработка УМ кислородом воздуха при $800\text{ }^\circ\text{C}$ способствует дальнейшему развитию его пористой структуры.

Список литературы

1. Кузнецов Б.Н. Углеродные подложки из природного органического сырья и палладиевые катализаторы на их основе. *Кинетика и катализ*. 2007. Т.48. №4. С. 612-620.
2. Simonova V.V., Shendrik T.G., Kucherenko V.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Study of Thermochemical Transformations of Hydrolytic Lignin and the Properties of the Produced Active Carbon. *J. Siberian Federal Univ.: Chemistry*. 2008, N 2, P. 107-117.
3. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Mikova N.M., Shendrik T.G. Palladium Catalysts on Carbon Supports prepared from a Natural Graphite and Anthracite. *J. Siberian Federal Univ.: Chemistry*. 2008, N 1, P. С. 3-14.
4. Хохлова Г.П., Шишлянникова Н.Ю., Патраков Ю.Ф. Возможности получения углеродных сорбентов на основе композиции древесных отходов и смолообразных продуктов углепереработки. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005. Т.13. №1. С.103–110.
5. Шендрик Т.Г., Пашенко Л.В., Симонова В.В., Дроздов В.А., Кучеренко В.А., Хабарова Т.В. Адсорбенты из лигнина и смывочных нефтяных отходов. *Химия твердого топлива*. 2007. №2. С.62-67.

6. Цыганова С.И., Мельников А.Н., Королькова И.В., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Получение пористых углеродных материалов из модифицированных $ZnCl_2$ опилок березы. *Журнал прикладной химии*. 2007. Т.80. № 6. С. 943-945.
7. Цыганова С.И., Чесноков Н.В., Мельников А.Н., Павленко Н. И., Никулин М. Я., Кузнецов Б.Н. Получение и свойства пористых углеродных продуктов из модифицированной древесины березы. *Сб. научных трудов «25 лет Институту химии и химической технологии СО РАН: итоги и перспективы»*. Красноярск. 2006. С. 95-104.
8. Solum M.S., Pugmire R.J., Jagtoyen M., Derbyshire F. Evolution of carbon structure in chemically activated wood. *Carbon*. 1995. V.33, N 9. P. 1247-1254.
9. Benaddi H., Badosz T.J., Jagiello J., Schwarz J.A., Rouzaud J.N., Legras D., Beguin F. Surface Functionality and Porosity of Activated Carbons Obtained from Chemical Activation of Wood. *Carbon*. 2000. V. 38. P. 669-674.
10. Yang T., Chong Lua A. Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shells by potassium hydroxide activation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. V. 63. P. 113-124.
11. Белами Л. Инфракрасная спектроскопия сложных молекул. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. 590 с.
12. Дехант И, Данц Р., Киммер В., Шмонсе Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 471 с.
13. Nakagawa Y., Molina-Sabio M. and Rodríguez-Reinoso F. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H_3PO_4 and $ZnCl_2$. *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 103. 2007. P. 29-34.
14. Marsh H., Yan D.S., O'Grady T.M. Wenneerberg A. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide. *Carbon*. 1984. V.22. N6. P. 603-611.
15. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 414 с.

Influence of Modified Agents on Carbonization Birchwood Sawdust and Coal-tar Pitch Mixtures

**Svetlana I. Tsyganova^a, Alexandr N. Shvezov^a, Irina V. Korol'kova^a,
Nikolai V. Chesnokov^{a,b} and Boris N. Kuznetsov^{a,b}**

^a *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia*

^b *Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Structural changes during preparing and carbonization of carbonic materials from birch sawdust and coal-tar pitch mixtures have been presented. It has been shown that adding of coal-tar pitch in birch sawdust increase a yield of carbonic material during carbonization. It has been established that maximum of specific surface area (more than 1500 m²·g⁻¹) have washed away by water the carbonic materials obtained for carbonization of composites modified with KOH and KOH-ZnCl₂ at 800°C. Modification of composite with phosphoric acid reduces to production more strong shaped carbonic material with specific surface area up to 500 m²·g⁻¹. It has been established that high-temperature air processing of all samples promotes developing of a void structure of carbonic products.

Keywords: porous carbon materials, birchwood, coal-tar pitch, carbonization, activation, properties.
