

УДК 661.183.

## Возможности получения углеродных сорбентов на основе композиции древесных отходов и смолообразных продуктов углепереработки

Г. П. ХОХЛОВА, Н. Ю. ШИШЛЯННИКОВА, Ю. Ф. ПАТРАКОВ

*Институт угля и углехимии Сибирского отделения РАН,  
ул. Рукавишниковая, 21, Кемерово 650610 (Россия)**E-mail: chem@kemnet.ru*

(Поступила 10.03.04; после доработки 22.06.04)

### Аннотация

На примере карбонизации бинарных композиций опилок сосны с рядом смолообразных продуктов углепереработки показано, что использование в качестве исходных для получения углеродных сорбентов композиций соединений разной природы позволяет изменять механизм термодеструкции, сдвигая температурные интервалы и уменьшая скорости интенсивного разложения. Выход углеродного остатка не аддитивно увеличивается. Такой подход позволяет существенно расширить ассортимент углеродных сорбентов, в том числе за счет материалов, практически не карбонизирующихся в индивидуальном виде.

### ВВЕДЕНИЕ

Создающие экологическую проблему низкоэнергетические и некондиционные угли, растительные и органические техногенные отходы в то же время являются источниками больших запасов углеродсодержащего сырья. Однако из-за отсутствия экономически приемлемых технологий переработки в пользующиеся спросом продукты их использование до сих пор ограничено. В связи с этим актуальны исследования, связанные с разработкой новых эффективных процессов утилизации разного рода отходов, в том числе получение углеродных сорбентов (активных углей). Углеродные сорбенты находят широкое применение в различных сферах хозяйственной деятельности. Потребность в данных продуктах превышает объемы их производства. Несмотря на то что в мировой практике накоплены значительные количества активных углей различного назначения, вопросы расширения ассортимента и усовершенствования процесса их получения остаются весьма актуальными.

Углеродные сорбенты, как известно, получают карбонизацией и последующей акти-

вацией высокомолекулярных углеродсодержащих материалов (углей, древесины, синтетических полимеров и др.) [1, 2]. При карбонизации одновременно с образованием углеродного каркаса протекают процессы деструкции с отщеплением гетероатомных и углеродсодержащих низкомолекулярных соединений. Соотношение между процессами структурирования и деструкции определяет выход углеродного остатка (УО). Очевидно, что для получения углеродных сорбентов подходят только те материалы, при пиролизе которых существенными являются процессы структурирования. Использование определенных приемов, в частности добавкой других компонентов, процессы деструкции могут быть подавлены и равновесие сдвинуто в сторону структурообразования. С другой стороны, использование композиций, состоящих из веществ различной природы, позволяет существенно расширить возможности получения углеродных сорбентов и варьировать их свойства. Особый интерес в качестве предшественников углеродных материалов в этой связи представляют композиции, один из компонентов которых способствует повышению выхода углерода при карбонизации. Так, при изу-

чении термических превращений композиций пека с некоторыми полимерами (целлюлозой, поликапроамидом) было обнаружено, что пек способствует карбонизации полимеров, не аддитивно увеличивая выход УО, и высказано предположение, что в роли инициатора реакций карбонизации выступают поликонденсированные ароматические соединения, присутствующие в составе пеков [3, 4]. Можно предположить, что и другие продукты угле- и нефтепереработки, содержащие конденсированные ароматические соединения, будут положительно влиять на карбонизацию подобных полимерных материалов.

В данной работе исследована возможность получения углеродных сорбентов на основе бинарных композиций целлюлозосодержащего материала – опилок сосны со смолообразными продуктами переработки угля, содержащими в своем составе соединения с поликонденсированными ароматическими фрагментами. Этот выбор особенно актуален для Кузбасса и подобных регионов, где запасы угольных и древесных отходов наиболее велики.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного целлюлозосодержащего материала для получения углеродных сорбентов выбраны опилки сосны, составляющие основную массу в ряду древесных отходов на территории Кузбасса. В качестве второго компонента исследованы коксохимическая смола Западно-Сибирского металлургического комбината, легкая и тяжелая смолы Ленинск-Кузнецкого завода полукочкования, отходы Кузнецкого металлургического комбината (КМК) из шламособорников. Данные компоненты являются продуктами переработки угля или содержат их в представительном количестве (отходы КМК) и нуждаются в расширении путей квалифицированного использования.

Образцы отходов КМК отбирали в пяти разных участках шламособорника, тщательно перемешивали и фильтровали через сетку с ячейками размером  $1 \times 1$  мм для удаления инородных включений (камней, веток и т. п.). Из опилок путем просеивания выделяли фракцию с размером частиц 1–2 мм и сушили при тем-

пературе 110 °С в течение 2 ч. Количество остаточной воды определяли на основании данных термогравиметрии и учитывали при дальнейших расчетах. Характеристика опилок и смол представлена в табл. 1. В отходах КМК массовая доля так называемых фусов – веществ, не растворимых в органических растворителях и представляющих собой главным образом мелкодисперсные частицы углерода и оксидов металлов, – составляет 19 %. Бинарные композиционные смеси готовили путем механического смешения соответствующих количеств индивидуальных компонентов. Карбонизацию образцов (в кварцевой лодочке, навеска примерно 10 г) проводили в трубчатой муфельной печи в токе аргона, подаваемого со скоростью 10 см<sup>3</sup>/мин, скорость подъема температуры печи составляла 5 °С/мин, конечная температура 900 °С. Активацию полученных УО (навеска около 2 г) осуществляли в той же печи при температуре 900 °С водяным паром, подаваемым со скоростью 0.07 г/мин (~0.035 г/г · мин) до соотношения Н<sub>2</sub>О/УО, равного 0.5–1.0 г/г. Сорбционные свойства полученных углеродных материалов оценивали по сорбции паров бензола в статических условиях, определяемой эксикаторным методом [5], и сорбции йода (ГОСТ 6217–74). Удельную поверхность  $S_{уд}$  определяли методом тепловой десорбции аргона (метод БЭТ) на анализаторе удельной поверхности “Сорботметр” (производство ЗАО “Катакон”, Институт катализа СО РАН). Термогравиметрические исследования проводили на приборе STA 409 PG/PC фирмы NETZSCH нагреванием образца в токе He, подаваемого со скоростью 10 см<sup>3</sup>/с, при скорости нагрева 10 К/мин до конечной температуры 900 °С.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выходы УО при карбонизации исходных веществ и их композиций представлены на рис. 1. Видно, что выходы УО при массовой доле компонентов 0 и 100 % соответствуют выходам УО индивидуальных веществ. В условиях наших экспериментов выход УО опилок составляет 21 % (по массе). Коксохимическая смола и отходы КМК в индивидуальном виде образуют УО с близким выхо-

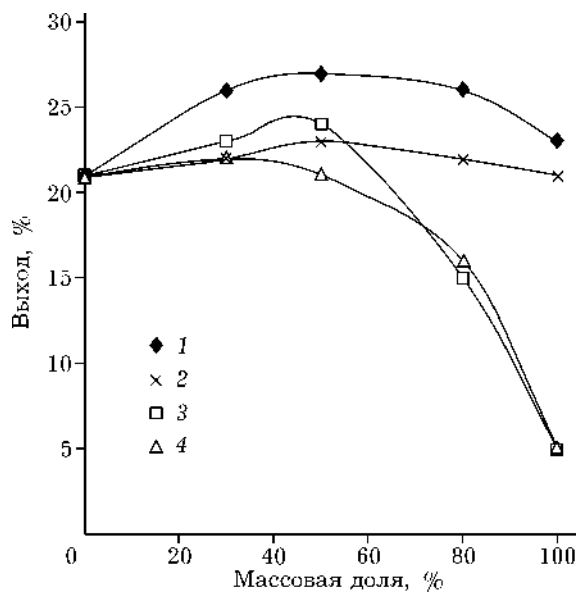


Рис. 1. Выходы углеродных остатков композиций опилок сосны с коксохимической смолой (1), с отходами КМК (2), легкой (3) и тяжелой (4) смолами полукоксования при различном содержании компонентов.  $T = 900$  °C.

дом – 23 и 21 % соответственно. Карбонизация легкой и тяжелой смол полукоксования практически не приводит к получению УО (выход менее 5 %). Выход УО при карбонизации бинарных композиций зависит от природы смолы и ее содержания. Наиболее высокие выходы УО достигаются в случае композиций с коксохимической смолой, немного ниже – с отходами КМК. Это справедливо во всем диапазоне изменения концентраций, однако максимальные значения наблюдаются при близких соотношениях компонентов. В случае композиций со смолами полукоксова-

ния высокий выход УО сохраняется до содержания смол 50 % (по массе).

Теоретически ожидаемые выходы УО композиций, рассчитанные на основании выходов индивидуальных составляющих и их содержания, на графике представляют собой прямую линию, соединяющую выходы УО индивидуальных компонентов. Но, как видно из рис. 1, для всех композиций выходы УО превышают теоретически ожидаемые во всем диапазоне концентраций (кривые выгнуты вверх), т. е. проявляется синергический эффект. Наибольшее отклонение от аддитивности проявляется в случае легкой и тяжелой смол полукоксования, т. е. для тех компонентов, которые в индивидуальном виде практически не образуют УО. Они же содержат наибольшее количество летучих фракций, выкипающих при температурах 200–300 °C (табл. 1), что соответствует началу термодеструкции опилок (см. ниже). Наименьшее отклонение от аддитивности наблюдается в случае отходов КМК, которые в индивидуальном виде образуют УО с достаточно высоким выходом, а в области температур 200–300 °C количество выкипающих фракций в два раза ниже, чем у смол полукоксования (см. табл. 1). Коксохимическая смола по отклонению от аддитивности занимает промежуточное положение и характеризуется примерно таким же выходом УО, как отходы КМК, но более высоким содержанием фракций, выкипающих при 300–400 °C (см. табл. 1). Эти факты могут свидетельствовать о решающем влиянии на проявление синергического эффекта фракций, выделяющихся в области темпера-

ТАБЛИЦА 1

Характеристики исходных веществ

Образец	Массовая доля, %			Н/С, ат./ат.	Выход летучих, % (по массе), в интервале температур, °C*		
	С	Н	Зола		20–200	200–300	300–400
Коксохимическая смола	89.3	5.4	0.5	0.726	17	22	26
Легкая смола полукоксования	78.7	8.7	0	1.327	25	45	26
То же, тяжелая	78.1	7.3	0	1.122	29	45	21
Отходы КМК	65.1	6.8	3.3	1.253	49	22	5
Опилки**	52.4	7.1	Следы (~0.1)	1.636	–	–	–

\* По данным термогравиметрии.

\*\*В пересчете на сухой образец.

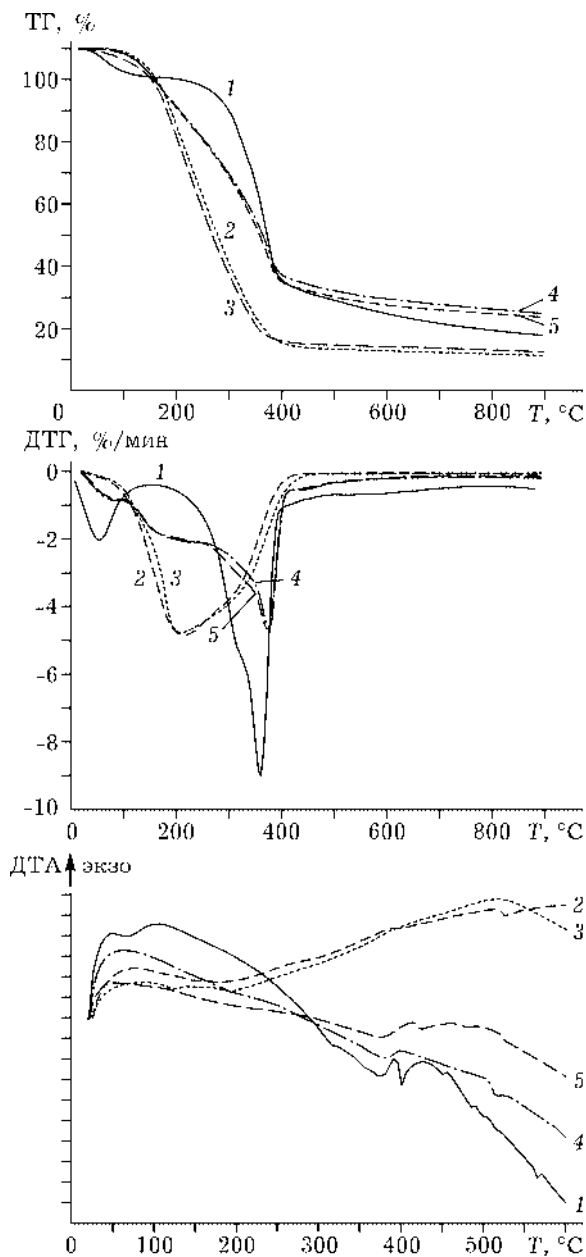


Рис. 2. Термограммы опилок сосны (1), тяжелой (2) и легкой (3) смол полукоксования и их композиций с опилками в массовом соотношении 50 : 50 % (4, 5 соответственно).

тур деструкции второго компонента (в данном случае опилок). Неаддитивное увеличение выхода УО при карбонизации композиций, является, по-видимому, следствием того, что фрагменты, образующиеся при термодеструкции отдельных компонентов, взаимодействуют между собой с образованием углеродной структуры. В случае карбонизации индивидуальных составляющих они выделяются в виде летучих продуктов.

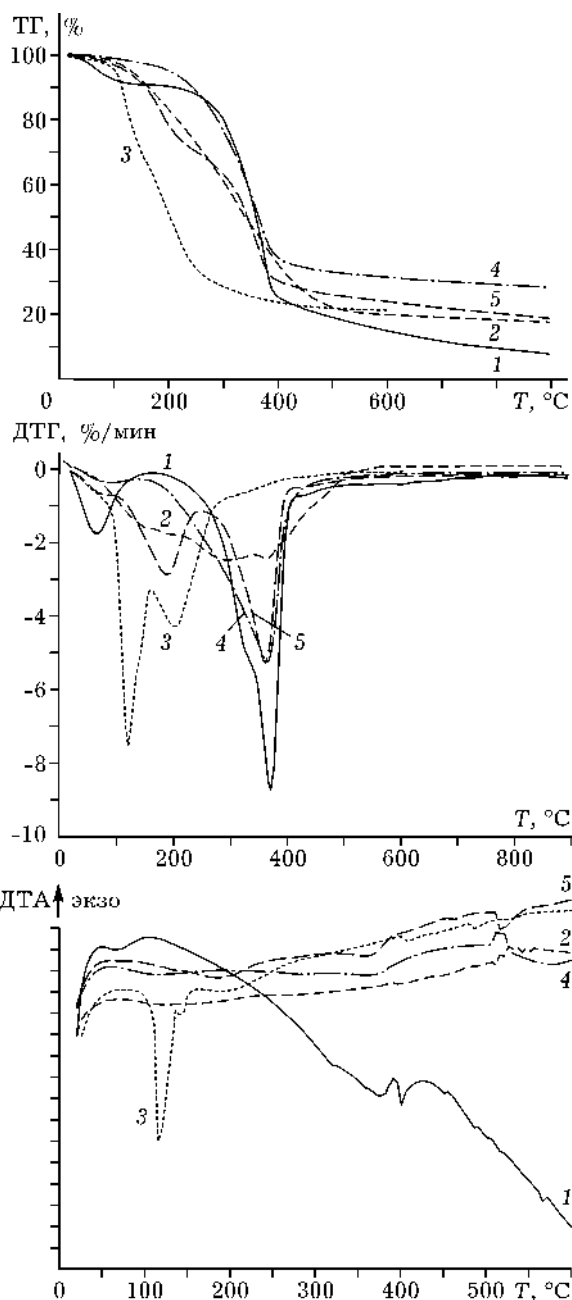


Рис. 3. Термограммы опилок сосны (1), коксохимической смолы (2), отходов КМК (3) и их композиций с опилками в массовом соотношении 50 : 50 % (4, 5 соответственно).

Термогравиметрические исследования подтверждают наличие сильного взаимного влияния компонентов на процесс термодеструкции композиции. На рис. 2, 3 приведены термограммы исходных веществ и их композиций при массовом соотношении компонентов 50 : 50 %. Видно, что основные процессы термодеструкции опилок проходят в относительно узком температурном интервале с макси-

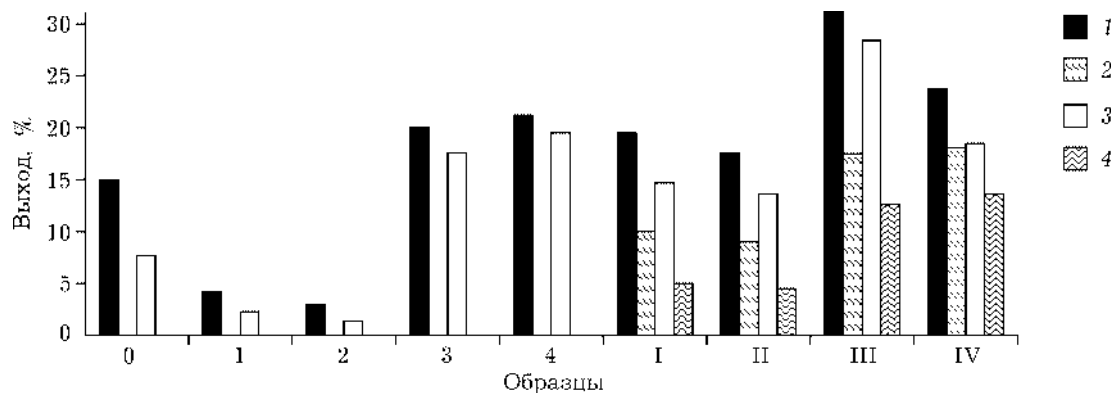


Рис. 4. Выходы углеродных остатков (УО) при 600 и 900 °С (по данным термогравиметрии) опилок сосны (1), тяжелой (2) и легкой (3) смол полукоксования, коксохимической смолы (4), отходов КМК (5), их композиций с опилками в массовом соотношении 50 : 50 % (I – IV соответственно): 1 – УО 600, 2 – Т 600, 3 – УО 900, 4 – Т 900. УО 600 и УО 900 – полученные для композиций, Т 600 и Т 900 – теоретически ожидаемые для композиций на основании выходов УО индивидуальных составляющих.

мумом при 371 °С и максимальной скоростью разложения 8.7 %/мин. Характер разложения легкой и тяжелой смол полукоксования различается мало. Интенсивная потеря массы этими веществами проходит в широком температурном интервале, который заканчивается примерно при той же температуре, что и для опилок, но значительно расширен за счет низкотемпературной области. Максимальные скорости разложения наблюдаются при 211 и 221 °С для легкой и тяжелой смол соответственно и составляют 4.8 %/мин. У коксохимической смолы интенсивные деструктивные процессы протекают в еще более широком температурном интервале, захватывающем как более низкотемпературную, так и более высокотемпературную области по сравнению с опилками. Максимальная скорость разложения достигается при 310 °С и составляет 2.6 %/мин. Потеря массы отходами КМК почти полностью проходит в низкотемпературной области – до начала интенсивного разложения опилок; на кривой ДТГ имеются два четких максимума – при 120 и 202 °С со скоростями разложения 7.5 и 4.3 %/мин соответственно.

Термограммы композиций (см. рис. 2, 3) значительно отличаются от таковых для индивидуальных составляющих. Интенсивная потеря массы композициями опилок со смолами полукоксования захватывает температурный интервал, включающий области потери массы индивидуальных компонентов. На сложном пике ДТГ наблюдаются максимумы,

соответствующие термодеструкции индивидуальных компонентов, однако скорости разложения в случае композиций ниже. Интенсивная термодеструкция композиций опилок с коксохимической смолой проходит в значительно более узком температурном интервале, чем в случае индивидуальной смолы, и по своему характеру похожа на термодеструкцию опилок, но со сдвигом начала интенсивного разложения в область более низких температур и снижением максимальной скорости деструкции до 5.3 %/мин. Термодеструкция композиций опилок с отходами КМК характеризуется двумя областями интенсивной потери массы, близкими по положению к областям термопревращений индивидуальных компонентов, однако со значительными изменениями. Вместо двух пиков на кривой ДТГ, характерных для отходов КМК, в случае композиции наблюдается один пик, лежащий в области температур более высоких, чем первый пик, но более низких, чем второй, с максимальной скоростью разложения 2.9 %/мин при 189 °С. Одновременно пик, характерный для термодеструкции индивидуальных опилок, сдвигается в стороны более низких температур, а максимальная скорость разложения в этой области составляет 5.3 %/мин.

Соответствующие изменения наблюдаются на кривых ДТА (см. рис. 2, 3). На термограммах композиций исчезают эндотермические эффекты в низкотемпературной области, присутствующие в случае индивидуальных тяжелой и легкой смол полукоксования и от-

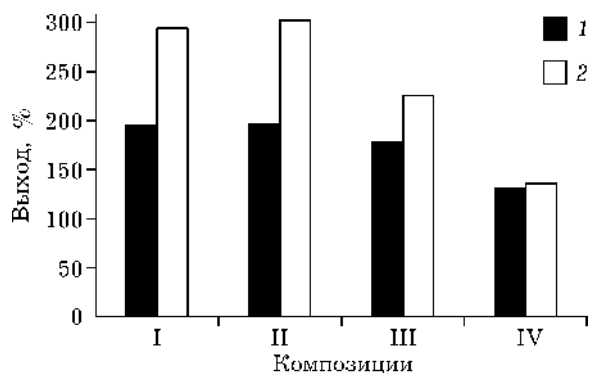


Рис. 5. Выходы углеродных остатков относительно теоретически ожидаемых для композиций 50 : 50 % (по массе): опилок сосны с тяжелой (I) и легкой (II) смолами полукоксования, коксохимической смолой (III) и отходами КМК (IV) при 600 (1) и 900 (2) °С.

ходов КМК. Эндотермический пик при 375 °С, характеризующий термодеструкцию опилок, присутствует (с некоторыми температурными сдвигами) и на кривых ДТА всех исследуемых композиций, однако его интенсивность значительно снижается. Эндотермический пик при 399 °С при переходе от опилок к композициям исчезает, перекрываясь более интенсивным экзотермическим пиком.

Выходы УО, определенные по данным термогравиметрии<sup>1</sup> (рис. 4), подтверждают наличие синергического эффекта, отмеченного выше при исследовании карбонизации в печи (см. рис. 1). Отклонение от аддитивности достигает 200–300 % для композиций с легкой и тяжелой смолами полукоксования, 230 % – с коксохимической смолой и 140 % – с отходами КМК (рис. 5). При сравнении выходов УО при 600 и 900 °С можно заметить, что синергический эффект при 900 °С существенно выше, чем при 600 °С практически для всех исследуемых композиций (в случае отходов КМК они примерно равны) (см. рис. 4, 5). Следовательно, в случае карбонизации композиций уже при 600 °С формируется углеродная структура, обладающая более высокой термической устойчивостью, а поэтому более энергетически выгодная и совершенная, чем в случае карбонизации индивидуальных

составляющих, нагревание которых от 600 до 900 °С сопровождается более значительной потерей массы.

Таким образом, использование композиций позволяет значительно влиять на процессы термопревращений, увеличивая вклад структурирования и, следовательно, повышая выход УО, что дает возможность расширить круг веществ, пригодных для получения углеродных материалов. В данном случае все исследуемые компоненты (в том числе, и те, которые в индивидуальном виде практически не образуют УО) в составе композиций с опилками позволяют получить углеродный материал с достаточно высоким выходом.

Взаимное влияние компонентов, имеющее место при карбонизации композиций, определяет и особенности дальнейшей активации полученных УО, что отражается в разной способности к взаимодействию с активирующим агентом и сорбционных свойствах получаемых материалов. Некоторые характеристики активированных углеродных материалов (АУО) приведены в табл. 2. Для сравнения определены аналогичные характеристики для промышленных углеродных сорбентов на каменноугольной (АГ-3) и древесной (БАУ-А) основе, известных высокой активностью и широко применяемых для очистки воды и воздуха [2]. Из табл. 2 видно, что наиболее высокие показатели сорбционной активности (с учетом обгара) достигаются в случае опилок. Углеродный остаток на основе коксохимической смолы очень плохо поддается активации: в тех условиях, при которых другие вещества весьма легко обгорают, УО на основе этой смолы практически не взаимодействует с активирующим агентом, вследствие чего сорбционная способность получаемого материала весьма низкая. Из всех исследуемых смол только отходы КМК в индивидуальном виде обеспечивают высокий выход УО (см. рис. 1, 3) и легко поддаются активации, давая углеродный материал, обладающий высокой сорбционной активностью по бензолу. В то же время в составе композиций с опилками все изученные смолы образуют достаточно легко активируемые УО и позволяют получать сорбенты с относительно высокими выходом и сорбционными характеристиками (сорбционной активностью по

<sup>1</sup>Различия в данных по выходу УО при термогравиметрических исследованиях и полученных при карбонизации в печи объясняется различием в технологических параметрах процесса карбонизации, которые существенно влияют на результаты [6].

ТАБЛИЦА 2

Некоторые характеристики углеродных сорбентов на основе индивидуальных компонентов и композиций, полученных при разных расходах активизирующего агента

Образец	Расход активизирующего агента Н <sub>2</sub> О/УО, г/г	Обгар, % (по массе)	Статическая активность по бензолу, мг/г	Сорбционная активность по йоду, %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
Углеродный сорбент, полученный на основе индивидуальных компонентов:					
опилки сосны	0.5	35	520	125	964
отходы КМК	1.0	55	429	–	–
коксохимическая смола	0.5	3	25	–	–
Углеродный сорбент, полученный на основе композиции 50 : 50 % (по массе) опилок сосны:					
с отходами КМК	0.5	35	446	46	311
с коксохимической смолой	1.0	47	419	54	700
с легкой смолой полукоксования	0.5	27	254	45	491
с тяжелой смолой полукоксования	0.5	21	214	30	255
	0.75	35	338	44	299
	1.0	54	669	74	569
АГ-3	–	–	311	56	825
БАУ-А	–	–	329	47	730

бензолу и йоду), в ряде случаев сопоставимыми с аналогичными показателями для АГ-3 и БАУ-А и соответствующие по этим параметрам требованиям, предъявляемым к некоторым другим маркам промышленных активных углей [2]. Недостаточно высокие удельная поверхность ( $S_{уд}$ ) и сорбционная активность отдельных образцов АУО могут быть повышены за счет увеличения их степени активации (обгара) (см. табл. 2), а также, вероятно, путем варьирования соотношения компонентов в исходной композиции.

Несомненно, процесс получения и свойства углеродных сорбентов на основе различных композиций требуют более детальных исследований, в результате которых можно будет повысить выход продукта и его сорбционные характеристики и рекомендовать сферу наиболее рационального использования. Разная сорбционная активность образцов с примерно равным обгаром указывает, очевидно, на разную пористую структуру сорбентов, оп-

ределяемую природой исходного соединения. В связи с этим использование в качестве исходного материала композиций веществ разной природы открывает неисчерпаемые возможности для варьирования пористых характеристик получаемых на их основе углеродных сорбентов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что на основе композиций древесных отходов и смолообразных продуктов углепереработки могут быть получены углеродные сорбенты с достаточно высокими выходом и сорбционными характеристиками. При карбонизации таких композиций в результате взаимодействия продуктов термодеструкции индивидуальных составляющих между собой изменяется механизм термических превращений, что проявляется в сдвигах температурных интервалов интенсивного раз-

ложения и уменьшении скорости деструкции композиций, при этом выход УО не аддитивно увеличивается, т. е. наблюдается синергический эффект. В результате этого использование композиций позволяет увеличить выход готового продукта и расширить ассортимент углеродных сорбентов, в том числе за счет материалов, практически не карбонизирующихся в индивидуальном виде.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. Б. Фенелонов, Пористый углерод, изд. ИК СО РАН, Новосибирск, 1995.
- 2 В. М. Мухин, А. В. Тарасов, В. Н. Клупин, Активные угли России, Металлургия, Москва, 2000.
- 3 С. С. Шукин, Ю. Г. Кряжев, А. А. Соколовский, *Хим. волокна*, 4 (1991) 19.
- 4 Т. Г. Джашиашвили, Ю. Г. Кряжев, О. Киррет, А. Когерман, *Изв. АН ЭССР*, 34, 2 (1985) 150.
- 5 Л. Д. Глузман, И. И. Эдельман, Лабораторный контроль коксохимического производства, Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, Харьков, 1957.
- 6 И. Н. Ермоленко, И. П. Люблинер, Н. В. Гулько, Элементосодержащие угольные волокнистые материалы, Наука и техника, Минск, 1982.