

УДК 661.183.2, 620.181.4

Формирование высокопористых углеродных материалов из древесины березы, модифицированной фосфорной кислотой и гидроксидом калия

С.И. Цыганова^а, И.В. Королькова^а, Г.В. Бондаренко^б,
Н.В. Чесноков^{а,в}, Б.Н. Кузнецов^{а,в}

^а Институт химии и химической технологии СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок

^б Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок

^в Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹

Received 3.08.2009, received in revised form 7.09.2009, accepted 14.09.2009

Изучено влияние температуры карбонизации и последующей водной обработки на выход и строение активных углей, получаемых химической активацией древесины березы фосфорной кислотой и гидроксидом калия.

Ключевые слова: древесина березы, карбонизация, кислотная и щелочная модификация, отмывка водой, активные угли.

Активные угли (АУ) занимают особое место в решении экологических проблем, включая очистку технологических, сточных вод, газовых выбросов и др. [1, 2]. Одним из способов получения АУ является химическая активация сырья, позволяющая не только уменьшить энергозатраты, но и получить более развитую поверхность углеродного материала, а также повысить его выход [1-11]. Однако из-за множества факторов, влияющих на формирование АУ, достаточно сложно понять степень их воздействия и определить оптимальные условия получения продукта с заданными характеристиками. При этом выбор акти-

визирующего реагента может иметь важное значение [8-11].

В настоящее время в литературе имеются лишь ограниченные сведения о влиянии стадии водной отмывки химического модификатора на развитие пористой структуры АУ, получаемых методом химической активации.

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния природы модификаторов – фосфорной кислоты и гидроксида калия на выход и строение активных углей, полученных из древесины березы путём карбонизации в инертной среде и последующей водной обработки.

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

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

Экспериментальная часть

Модифицирование опилок древесины березы (фракция менее 0,5 мм) проводили путем пропитки водными растворами фосфорной кислоты или гидроксидом калия. Полученную смесь сушили при температуре 102-105 °С в течение 2-3 суток до постоянного веса. Содержание КОН и H_3PO_4 в древесине березы (образцы ДБ-КОН и ДБ- H_3PO_4) составляло 50 мас.%.

Карбонизацию проводили на установке с горизонтальным проточным реактором в токе аргона, подаваемого со скоростью 130 см³·мин⁻¹. Скорость нагрева составляла 10 °С·мин⁻¹, конечные температуры нагрева 200 °С, 300 °С, 400 °С, 500 °С, 600 °С, 700 °С и 800 °С, выдержка при конечной температуре – 30 минут. Полученный углеродный материал (УМ) промывали водой в течение 1,5 часов при температуре 60 °С и сушили при температуре 105-110 °С.

Удельную поверхность (БЭТ) образцов измеряли на анализаторе удельной поверхности СОРБОМЕТР-М. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Tensor-27, относительное содержание калия и фосфора определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Pioneer.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость выхода твердых углеродных продуктов и их удельной поверхности от температуры карбонизации исходной и модифицированной древесины. Как следует из полученных данных, модификаторы повышают выход углеродного продукта при температурах карбонизации выше 300 °С (рис. 1а). Наибольший выход УМ наблюдается при карбонизации образца, модифицированного щелочью. Удельная поверхность УМ из исходной древесины и древесины, модифицированной КОН, практиче-

ски не зависит от температуры карбонизации и варьируется от 1 до 30 м²·г⁻¹. Однако при карбонизации образцов ДБ- H_3PO_4 наблюдается заметный рост удельной поверхности в области температур 700-800 °С.

Проведенный рентгенофлуоресцентный анализ образцов показал, что с ростом температуры карбонизации наблюдается заметное уменьшение содержания фосфора и незначительное снижение содержания калия в полученных углеродных материалах. Так, при 800 °С содержание фосфора в УМ на порядок меньше, чем в исходном образце, а содержание калия практически не меняется по сравнению с исходным. Это свидетельствует о термической нестабильности фосфорсодержащих соединений и удалении их в виде летучих продуктов из образца, что, в свою очередь, может способствовать формированию пористой структуры углеродного материала в высокотемпературной области. Таким образом, модификация древесины фосфорной кислотой повышает выход и удельную поверхность получаемого УП, а модификация щелочью приводит лишь к увеличению выхода карбонизованного продукта.

Водная обработка модифицированных образцов способствует удалению водорастворимых соединений и раскрытию пористой структуры углеродного материала. На рис. 2 приведены данные по выходу и удельной поверхности отмытых водой УМ, полученных при различной температуре карбонизации.

Наибольшее количество водорастворимых веществ образуется в термообработанных образцах древесины, модифицированной щелочью, причем образец, полученный при температуре обработки 200-300 °С, практически полностью растворяется в воде (рис. 2а). Повышение температуры карбонизации приводит к снижению растворимости модифицированных КОН образцов, очевид-

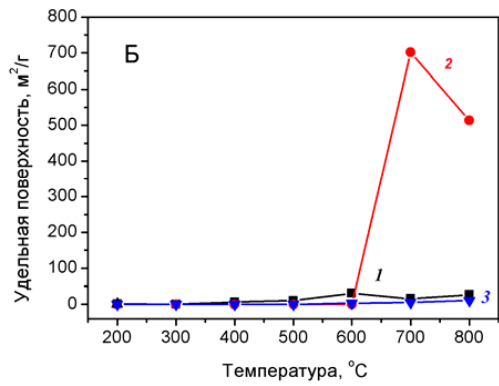
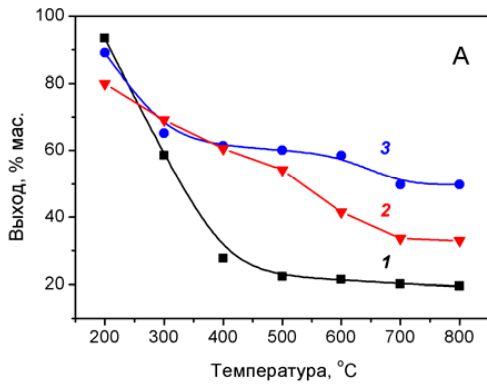


Рис. 1. Зависимость выхода (А) и удельной поверхности (Б) твердого продукта из исходной древесины березы (1) и древесины, модифицированной H₃PO₄ (2) и KOH (3), от температуры карбонизации

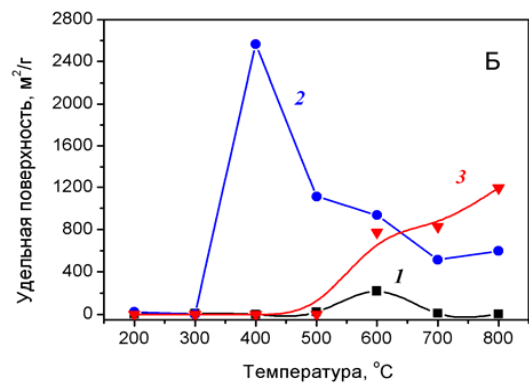
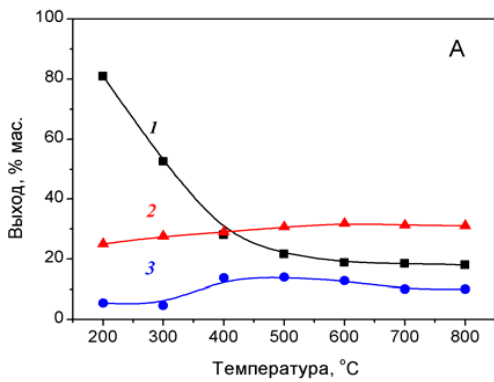


Рис. 2. Зависимость выхода (А) и удельной поверхности (Б) отмытого водой углеродного материала из исходной древесины березы (1) и древесины, модифицированной H₃PO₄ (2) и KOH (3), от температуры карбонизации

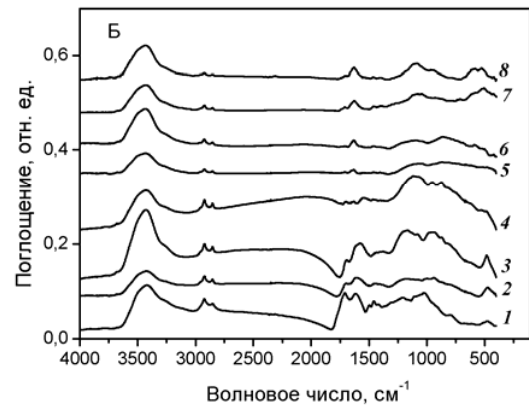
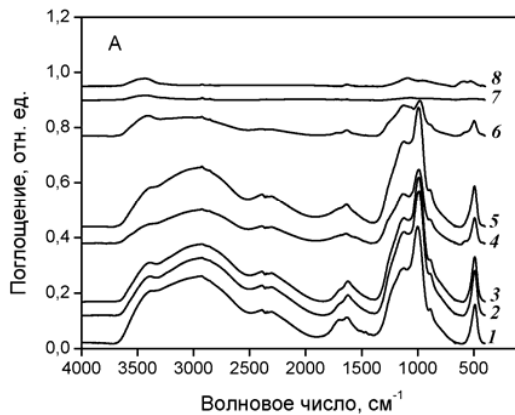


Рис. 3. ИК-спектры твердых продуктов, полученных термообработкой ДБ-H₃PO₄, при различных температурах: 1 – 25 °C, 2 – 200 °C, 3 – 300 °C, 4 – 400 °C, 5 – 500 °C, 6 – 600 °C, 7 – 700 °C, 8 – 800 °C, до (а) и после (б) водной обработки

но, за счет увеличения относительного содержания углеродного материала в твердом продукте.

Твердые продукты, полученные термообработкой древесины, модифицированной фосфорной кислотой, менее растворимы в воде, чем образцы ДБ-КОН. С ростом температуры карбонизации содержание водорастворимых веществ в образцах ДБ-Н₃Р₄ уменьшается, и после обработки при 800 °С полученный твердый продукт практически нерастворим в воде.

Отмывка водой карбонизованных образцов модифицированной древесины приводит к существенному увеличению их удельной поверхности. Максимальная удельная поверхность (2560 м²·г⁻¹) наблюдается для УМ, полученного карбонизацией образца ДБ-Н₃Р₄ при 400 °С (рис. 2б).

Отмывка водой карбонизованных модифицированных образцов приводит к существенному повышению их удельной поверхности. Максимальная удельная поверхность (2560 м²·г⁻¹) наблюдается для образца из ДБ-Н₃Р₄, карбонизованного при 400 °С (рис. 2 б). Одной из причин такой высокой удельной поверхности полученного УМ может являться удаление водорастворимых фосфорсодержащих соединений в процессе отмывки водой, о чем свидетельствуют данные рентгенофлуоресцентного и ИК-спектрального (рис. 3) анализов образцов. Снижение удельной поверхности образца, полученного карбонизацией при температурах выше 500 °С, может быть вызвано образованием нерастворимых в воде продуктов, блокирующих поры.

В случае углеродных материалов, полученных карбонизацией образцов ДБ-КОН, удельная поверхность заметно растет лишь при температурах термообработки выше 500 °С (рис. 2б) и обусловлена, по-видимому,

удалением водорастворимых калийсодержащих соединений.

Таким образом, водная обработка карбонизованных образцов модифицированной древесины раскрывает пористую структуру полученного УМ, причем для древесины, модифицированной Н₃Р₄, это происходит наиболее заметно при температурах до 500 °С, а для образцов древесины, модифицированной КОН – при температурах выше 500 °С.

На рис. 3 и 4 представлены ИК-спектры твердых продуктов термообработки модифицированных образцов древесины до и после водной обработки.

Спектры поглощения образцов ДБ-Н₃Р₄, полученных термообработкой ДБ-Н₃Р₄ в интервале температур 25–500 °С (рис. 3а), имеют схожий характер. Интенсивное поглощение в области 3600–2000 см⁻¹ свидетельствует о наличии ОН-групп, включая Р-ОН группы, и небольшого количества алифатических метильных и метиленовых групп. Полосы поглощения с максимумами при 1714 см⁻¹ указывают на присутствие С=О связей. Поглощение в области 1400–980 см⁻¹, вероятно, обусловлено валентными колебаниями С-О, С-С, Р-О-С или алкилзамещенным и арилзамещенным ионными фосфатными группами, а также деформационными колебаниями СН₂ и СН₃ групп [12-14]. В спектрах образцов 6, 7, 8, полученных при температурах обработки 600-800 °С, интенсивность полос поглощения заметно уменьшается, особенно в спектре образца 7. Уменьшение числа полос поглощения может свидетельствовать о прогрессирующем удалении функциональных групп при карбонизации образцов ДБ-Н₃Р₄ при повышенных температурах.

Интенсивность всех полос поглощения также резко уменьшается после водной отмывки термообработанных образцов (рис. 3б). Это свидетельствует об удалении водорас-

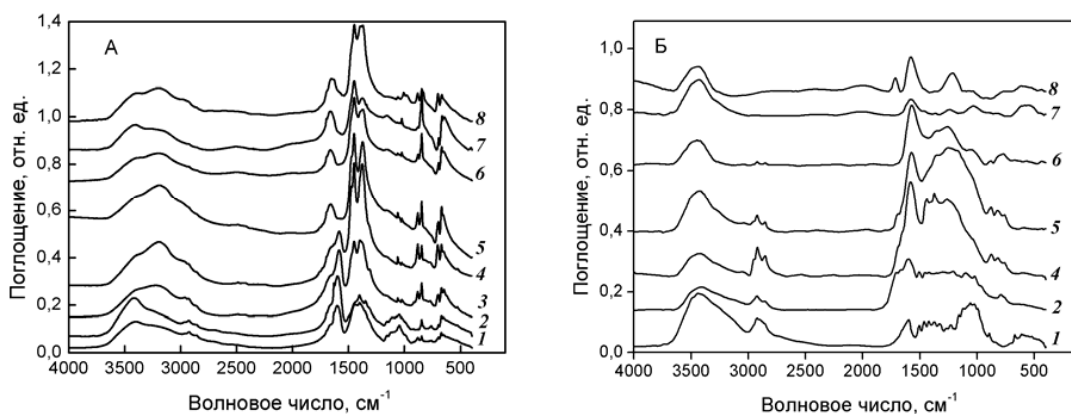


Рис. 4. ИК-спектры твердых продуктов, полученных карбонизацией ДБ-КОН при различных температурах: 1 – 25 °С, 2 – 200 °С, 3 – 300 °С, 4 – 400 °С, 5 – 500 °С, 6 – 600 °С, 7 – 700 °С, 8 – 800 °С, до (а) и после (б) водной обработки

творимых соединений, содержащих функциональные группы Р–ОН, Р–О–С и др. Это подтверждается ИК-спектральным анализом водных вытяжек, в спектрах которых были обнаружены полосы поглощения фосфорсодержащих групп. Это является косвенным подтверждением предположения о том, что увеличение удельной поверхности отмытых в воде твердых продуктов карбонизации ДБ-Н₃РО₄ обусловлено дополнительным раскрытием пористой структуры в результате удаления водорастворимых веществ из УМ.

В спектрах всех образцов ДБ-КОН (рис. 4а) с ростом температуры термообработки происходит уменьшение интенсивностей полос поглощения лишь алифатических СН₂ и СН₃ групп (3000–2800 см⁻¹). Интенсивные полосы в области 1450–850 см⁻¹ и при 1584 см⁻¹, наблюдаемые в спектрах всех образцов (вне зависимости от температуры термообработки), могут относиться к колебаниям карбонатов и калиевых солей карбоновых кислот [13, 14].

После водной отмывки термообработанных образцов (рис. 4б) наблюдается существенное изменение в их ИК-спектрах. Во-первых, в спектрах отсутствуют полосы

поглощения, относящиеся к колебаниям КОН, во-вторых, с ростом температуры термообработки наблюдается уменьшение интенсивностей всех полос поглощения. Наличие полос поглощения при 1700 и 1300–1040 см⁻¹ свидетельствует о присутствии в составе образцов кето-эфирных соединений, содержание которых заметно уменьшается в образцах, карбонизованных при температурах выше 500 °С [14].

В ИК-спектрах водных вытяжек из термообработанных образцов ДБ-КОН наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к КОН, карбонат-ионам и алифатическим группам. Важно отметить общую закономерность, характерную для образцов УМ с высокой удельной поверхностью – это низкое содержание функциональных групп.

Таким образом, в результате выполненных исследований выявлены некоторые закономерности формирования пористой структуры активных углей, получаемых карбонизацией древесины березы, модифицированной фосфорной кислотой и гидроксидом калия.

Установлено, что важными факторами, определяющими выход карбонизованного

продукта и его удельную поверхность, являются природа модифицирующего агента и температура карбонизации. Дополнительное раскрытие пористой структуры карбонизованного продукта происходит на стадии его водной обработки, в результате удаления водорастворимых соединений.

Осуществлен подбор условий карбонизации древесины березы, модифицированной фосфорной кислотой, обеспечивающих получение пористых углеродных

материалов с удельной поверхностью до $700 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Активные угли с наиболее высокой удельной поверхностью (свыше $2560 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) получены путём водной отмывки продукта карбонизации при $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Для образцов из древесины березы, модифицированной гидроксидом калия, максимальная удельная поверхность полученных активных углей достигает $1500 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ после карбонизации при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ и последующей отмывки водой.

Список литературы

1. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 414 с.
2. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon. Elsevier Ltd., 2006. 536 p.
3. 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.
4. Caturla F., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F. Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl_2 . *Carbon*. 1991. V. 29. № 7. P. 999-1007.
5. Цыганова С.И., Швецов А.Н., Королькова И.В., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Влияние модифицирующих добавок на карбонизацию смесей березовых опилок с каменноугольным пеком. *Журнал сибирского федерального Университета, Химия*. 2008. № 4. С. 389-397.
6. Munoz-Gonzalez Y., Arriagada-Acuna R., Soto-Garrido G., Garcia-Lovera R. Activated carbons from peach stones and pine sawdust by phosphoric acid activation used in clarification and decolorization processes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2009. V. 84. P. 39–47.
7. Nakagawa Y., Molina-Sabio M., 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*. 2007. V. 103. P. 29-34.
8. Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., Lopez-Ramon M.V., Alvarez-Merino M.A. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon*. 2001. V. 39. N 9. P. 1415-1420.
9. Yue Z., Mangun C.L., Economy J. Preparation of fibrous porous materials by Chemical activation 1. ZnCl_2 Activation of Polymer Coated Fibers. *Carbon*. 2002. V. 40. N. 8. P. 1181-1191.
10. Yue Z., Economy J., Mangun C.L. Preparation of fibrous porous materials by Chemical activation 2. H_3PO_4 Activation of Polymer Coated Fibers. *Carbon*. 2003. V. 41. N. 9. P.1809-1817.
11. Khalili N.R., Campbell M., Sandi G., Gola J. Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: I. Effect of zinc chloride activation. *Carbon*. 2001. V. 39. N. 9. P.1103-1116.
12. Fu R., Liu L., Huang W., Sun P. Studies on the structure of activated carbon fibers activated by phosphoric acid. *J. Applied Polymer Science*. 2003. V. 87. P. 2253-2261.

13. Дехант И., Данц Р., Киммер В. и др. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 471 с.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностранной литературы, 1964. 590 с.

Synthesis of Active Carbons from Birch Wood Modified by Phosphoric Acid and Potassium Hydroxide

**Svetlana I. Tsyganova^a, Irina V. Korolkova^a, Galina V. Bondarenko^b,
Nikolai V. Chesnokov^{a,c} and Boris N. Kuznetsov^{a,c}**

^a *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

^b *L.V. Kirensky Institute of Physics SB RAS,
Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

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

The influence of carbonization temperature and following treated by water on the yield and structure of active carbons produced by chemical activation of birch wood with phosphoric acid and potassium hydroxide.

Key words: birch wood, carbonization, acid and alkali activation, water treatment, active carbons.
