

УДК 541.11:677.46

Г.П. Хохлова

ВЛИЯНИЕ МОЛИБДАТА АММОНИЯ НА ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ И ИХ КОМПОЗИЦИИ СО СМОЛОЙ ПОЛУКОКСОВАНИЯ

На примере карбонизации бинарных композиций опилок сосны с рядом смолообразных продуктов углепереработки было показано [1], что использование в качестве исходных для получения углеродных сорбентов (УС) композиций соединений разной природы позволяет изменять механизм термодеструкции, сдвигая температурные интервалы и уменьшая скорости разложения. Выход углеродного остатка (УО) не аддитивно увеличивается. Сделан вывод, что такой подход позволяет существенно расширить ассортимент УС, в том числе за счет материалов, практически не карбонизующихся в индивидуальном виде. Механизм взаимного влияния компонентов был исследован для композиций целлюлозы (являющейся основным компонентом древесины) с каменноугольным пеком, асфальтенами нефти и природным асфальтитом [2]. Показано, что полиареновые сопряженные системы проявляют катализическое влияние на дегидратацию целлюлозы и ее карбонизацию, в результате чего для композиций характерны снижение температур начала и окончания термораспада, а выход УО выше, чем сумма выходов для отдельных компонентов. Добавка соединений переходных металлов, являющихся эффективными катализаторами карбонизации целлюлозы, в частности, молибдата аммония и хлорида железа, влияет на процессы термопревращения композиций аналогично ее влиянию на целлюлозу, еще более сдвигая начало деструктивных процессов в низкотемпературную область и увеличивая выход УО, что показано на примере целлюлозно-пековой композиции [3]. Более того, эти катализаторы повышают эффективность взаимодействия фрагментов молекул целлюлозы и пека в процессе их совместной термодеструкции, усиливая синергический эффект, наблюдаемый для выхода УО композиций [3]. Можно предположить, что аналогичное влияние молибдат аммония будет оказывать на термодеструкцию древесины и ее композиций со смолообразными про-

дуктами угле- и нефтепереработки, увеличивая выход получаемых на их основе УС.

В данной работе исследованы особенности термопревращения - древесных отходов и их композиции со смолой полукоксования угля в присутствии молибдата аммония и определено его влияние на дальнейший процесс активации и свойства получаемых УС.

В качестве исходных материалов использованы опилки сосны и легкая смола Ленинск-Кузнецкого завода полукоксования. Некоторые характеристики исходных веществ представлены в табл. 1.

В качестве катализатора использовали молибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Mo), количество которого бралось из расчета 0,005 и 0,05 г-ат Mo на 100 г опилок. Композиции готовили путем механического смешения равных (по массе) количеств опилок и смолы [1]; катализатор вносили из водного раствора путем пропитки опилок. Термогравиметрические исследования проводили на приборе STA 409 PG/PC фирмы «NETZSCH» нагреванием образца в токе, подаваемого со скоростью $10 \text{ см}^3/\text{с}$, при скорости нагрева $10 \text{ К}/\text{мин}$. Выход УО рассчитывали с учетом влажности образцов, определяемой по данным термогравиметрии. Карбонизацию осуществляли в трубчатой муфельной печи в токе аргона, подаваемого со скоростью $10 \text{ см}^3/\text{мин}$, скорость подъема температуры печи составляла $5^\circ/\text{мин}$, конечная температура - 900°C . Активацию полученных УО осуществляли в той же печи водяным паром при температуре 800 и 900°C .

Энергию активации термодеструкции (E_a) рассчитывали по данным термогравиметрии по формуле [4]: $E_a = (RT_{\max}^2 dm/dt)/(A_o - b_{\max})$, где dm/dt – скорость разложения в максимуме, b_{\max} – степень конверсии в максимуме, A_o – полная конверсия, T_{\max} – температура (К) в максимуме, $R = 8,314 \text{ Дж}/\text{моль}\cdot\text{К}$.

Активность полученных УС оценивали по

Таблица 1. Характеристика исходных веществ

Образец	Массовая доля, %			Н/С, ат/ат	Выход летучих, мас.%, в интервале температур, $^\circ\text{C}^*$		
	C	H	зола		20-200	200-300	300-400
Опилки**	52,4	7,1	Следы (~0,1)	1,64	-	-	-
Смола	78,7	8,7	0	1,33	25	45	26

* По данным термогравиметрии

** В пересчете на сухой образец

сорбции паров бензола, определяемой экскаторным методом в статических условиях [5], и сорбции йода (ГОСТ 6217-74).

С целью сравнения свойств именно углеродной составляющей данные по выходу УО, обгару и сорбции бензола и йода для молибденсодержащих образцов пересчитаны на углеродную часть. При расчетах учитывалось, что молибдат аммония в карбонизованных и активированных остатках находится в виде оксидов молибдена $\text{MoO}_2\text{-MoO}_3$ переменного состава [6].

Основные процессы термодеструкции опилок, как видно из данных термогравиметрического анализа рис. 1, табл. 2, характеризуются сложным пиком с максимумом при 371°C и перегибом при

ет протеканию процесса деструкции древесины как единого целого. На кривых ДТА добавка молибдата аммония вызывает аналогичные изменения в положении и интенсивности эндотермических пиков, соответствующих деструкции опилок, и изменяет положение и интенсивности эндотермических пиков в более высокотемпературной области, не сопровождающихся значительной потерей массы. Наблюдается также сдвиг высокотемпературной ветви кривой ДТА, отражающей процессы перестройки углеродного скелета, в область более значительных экзотермических эффектов, что указывает на формирование в присутствии Mo более совершенной углеродной структуры.

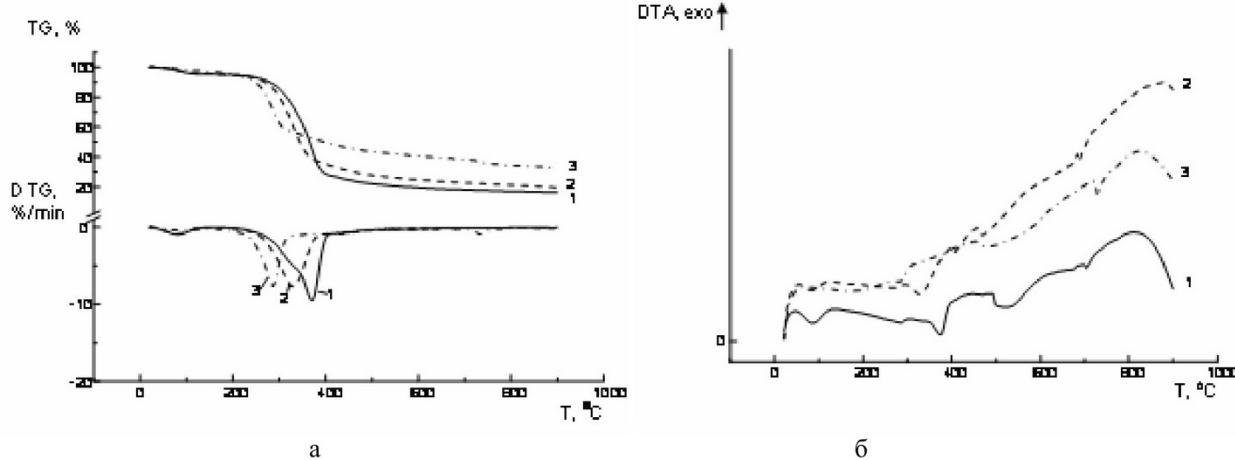


Рис. 1. Кривые термогравиметрического (а) и дифференциального-термического анализа (б):
1 – опилки, 2 – опилки/0,005Mo, 3 – опилки/0,05Mo

$\sim 340^{\circ}\text{C}$, что является следствием наличия в них разных составляющих (целлюлозы, лигнина и др.). Добавка молибдата аммония действует на термо-превращение опилок аналогично его действию на целлюлозу [3] – сдвигает реакции термолиза в область более низких температур, снижает максимальную скорость термодеструкции и увеличивает выход УО. С увеличением количества катализатора эти эффекты более значительны. Кроме того, в присутствии катализатора происходит сужение температурного интервала интенсивной термодеструкции опилок и исчезает мультимодальность пика ДТГ. То есть молибдат аммония способствует

Интенсивная потеря массы композиции опилок со смолой (рис. 2, табл. 2), согласно [1], захватывает температурный интервал, включающий области потери массы индивидуальных компонентов. На сложном пике ДТГ наблюдаются максимумы, соответствующие термодеструкции индивидуальных компонентов, однако скорости разложения в случае композиции ниже. На кривой ДТА композиции уменьшается площадь пика, соответствующего интенсивной термодеструкции опилок, а тепловые эффекты в высокотемпературной области сглаживаются. Эти данные свидетельствуют о совместном термопревращении опилок и

Таблица 2. Параметры термодеструкции по данным термогравиметрии

Образец	$T_{\text{нач}}$, $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{кон}}$, $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{макс}}$, $^{\circ}\text{C}$	$V_{\text{макс}}$, %/мин	E_a , кДж/ моль·К	Выход УО при 900°C , мас. %	
						получен- ный	расчет- ный
Смола	149	356	211	4,8	-	1,4	-
Опилки	316	395	371	9,6	120	17,0	-
Опилки/0,005Mo	287	368	329	7,7	56	19,6	-
Опилки/0,05Mo	256	315	286	7,7	51	30,2	-
Опилки/смола	-	400	374	4,7	85	14,3	9,2
Опилки/смола/0,005Mo	-	393	368	4,8	74	20,8	10,5
Опилки/смола/0,05Mo	-	343	286	3,7	29	21,0	15,8

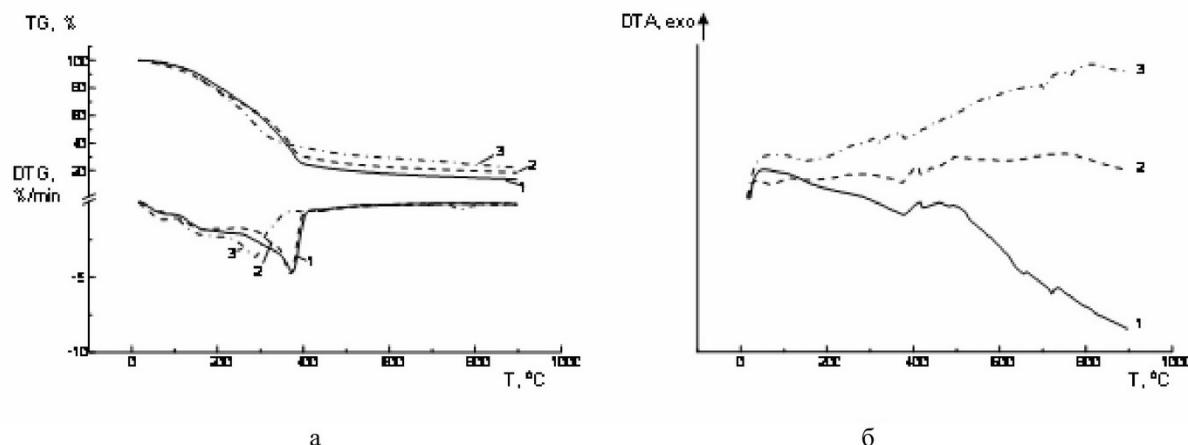


Рис. 2. Кривые термогравиметрического (а) и дифференциального-термического анализа (б): 1 – опилки/смола, 2 – опилки/смола/0,005Mo, 3 – опилки/смола/0,05Mo

фракций смолы, деструктирующих в высокотемпературной области [1]. Из-за наложения пиков, относящихся к низкотемпературным превращениям смолы, трудно определить $T_{\text{нач}}$ композиции в области деструкции опилок. В присутствии молибдата аммония характер пиков, относящихся к низкотемпературным превращениям смолы, как и следовало ожидать, не изменяется, но в области деструкции опилок наблюдается сдвиг пика интенсивного разложения композиции в сторону низких температур, его сужение, снижение скорости деструкции и увеличение выхода УО.

Аналогичные изменения отмечались при добавке молибдата аммония в целлюлозно-пековую композицию [3]. На кривых ДТА происходят изменения, аналогичные отмеченным для индивидуальных опилок (рис. 2, табл. 2).

Энергия активации термодеструкции (табл. 2) наиболее высокая в случае опилок. Присутствие смолы снижает энергию активации в полтора раза, а добавка Mo – более чем в два раза. E_a композиции в присутствии Mo также снижается.

Синергический эффект, наблюдаемый при карбонизации композиций [1], сохраняется и в

присутствии Mo – выход УО выше, чем рассчитанный на основании выходов УО для индивидуальных компонентов (табл. 2). Сохранение неаддитивного увеличения выхода УО было отмечено и в случае добавки Mo в целлюлозно-пековые композиции [3].

Исследование процесса активации УО, полученных при карбонизации опилок и композиции, показало, что присутствие оксидов Mo ускоряет обгар (рис. 3). Аналогичный эффект был отмечен ранее при активации УО на основе целлюлозы [7]. Как видно из рис. 3, достижение, например, 40%-ного обгора для молибденсодержащего УО обеспечивается 2 г/г воды при 800 °C. В случае УО без катализатора для такого обгора необходимо или увеличение расхода воды до 3 г/г, или повышение температуры до 900 °C. Молибденсодержащий УО в этих условиях обгорает примерно на 60 %.

Сорбционная активность углеродных материалов в значительной степени определяется степенью активации, то есть обгаром. Однако увеличение обгора приводит к уменьшению выхода готового продукта и его механической прочности. Поэтому обычно выбирается оптимальный вари-

Таблица 3. Свойства углеродных сорбентов (УС)

Исходный материал	Выход УО* мас.%	Обгар, мас.%	Выход УС, %	Сорбция, %	
				бензола	йода
Опилки	21	35	14	52	125
-«-	-«-	23	16	28	93
Опилки/0,005Mo	24	34	16	50	-
Опилки/0,05Mo	31	42	18	58	192
Опилки/смола	24	27	18	25	45
-«-	-«-	40	14	45	-
Опилки/смола/0,005Mo	25	33	17	42	-
-«-	-«-	42	15	51	-
Опилки/смола/0,05Mo	28	30	20	33	74

* Различия в данных по выходу УО при термогравиметрических исследованиях и полученных при карбонизации в печи объясняются различием в технологических параметрах процесса карбонизации, которые существенно влияют на результаты [9].

ант. В табл. 3 представлены свойства УС, полученных активацией водяным паром при 900 °С и расходах активирующего агента, обеспечивающих обгар 23-42%.

Как видно из приведенных данных, при одинаковом обгаре сорбционная активность по бензолу и йоду для УС на основе опилок выше, чем в случае композиции. Присутствие в опилках соединений Mo практически не влияет на сорбционную активность УС по бензолу, что соответствует результатам, полученным для УС на основе целлюлозы [7], однако наблюдается увеличение сорбции йода, свидетельствующее об увеличении количества относительно широких пор. Рост количества мезопор в присутствии Mo был отмечен и ранее при получении УС на основе целлюлозы [8]. В случае композиции добавка Mo существенно увеличивает сорбционную активность как по бензолу, так и по йоду, в результате чего она становится лишь немного ниже, чем для УС на основе опилок с тем же обгаром.

Для достижения одинаковой сорбционной активности УС на основе композиции требуется более высокий обгар, чем в случае индивидуальных опилок. Но даже в этом случае выход УС на основе композиции остается на более высоком уровне (табл. 3). Добавка Mo еще более увеличи-

вает выход готового продукта (табл. 3). Как видно из таблицы, наибольший выход при достижении одинаковой сорбционной активности УС обеспечивают опилки с добавкой Mo (причем с более высоким его содержанием), затем композиция, также с добавкой Mo, и затем опилки и композиция без катализатора.

Важно отметить, что уже при небольшом увеличении (на 1-2 %) выхода УС его сорбционная активность может понижаться почти в 2 раза (ср. данные для УС на основе опилок с выходом 14 и 16 % в табл. 3), поэтому такое увеличение выхода при сохранении той же сорбционной активности является важным результатом.

Таким образом, добавка в качестве катализатора карбонизации молибдата аммония влияет на процессы термопревращения древесных опилок и их композиции со смолой полукоксования угля, сдвигая начало деструктивных процессов в низкотемпературную область, снижая энергию активации и увеличивая выход УО. Оставаясь в полученным УО, соединения Mo действуют как катализаторы окисления, интенсифицируя процесс активации. Полученные в присутствии Mo УС характеризуются более высоким выходом и повышенной сорбционной активностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хохлова Г.П., Шишлянникова Н.Ю., Патраков Ю.Ф. Возможности получения углеродных сорбентов на основе композиций древесных отходов и смелообразных продуктов углепереработки. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. 13. № 1. С. 103-110.
2. Хохлова Г.П., Шишлянникова Н.Ю., Кряжев Ю.Г. Влияние добавок высокомолекулярных конденсированных ароматических систем природного происхождения на термопревращения целлюлозы. // ХТТ. 2006. № 2. С. 76-85.
3. Хохлова Г.П., Шишлянникова Н.Ю., Казарбина Т.В. Влияние соединений молибдена и железа на термопревращения целлюлозы и целлюлозно-пековой композиции. // Вестн. КузГТУ. 2004. № 6.2. С. 52-56.
4. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел.-М.:Мир, 1983. 360 с.
5. Глузман Л.Д., Эдельман И.И. Лабораторный контроль коксохимического производства. Харьков: Изд-во литер. по чер. и цвет. металлургии. 1957. 636 с.
6. Silva I.F., Palma C., Klimkiewicz M., Eser S. Kinetics, *in situ* X-ray diffraction and environmental scanning electron microscopy of activated charcoal gasification catalyzed by vanadium oxide, molybdenum oxide and their eutectic alloy. // Carbon. 1998. V. 36. № 7-8. P. 861-868.
7. Хохлова Г.П., Кряжев Ю.Г. Влияние соединений некоторых переходных металлов на процесс активации и свойства получаемого на основе гидратцеллюлозы углеродно-волокнистого материала. // ХТТ. 2001. № 4. С. 55-61.
8. Варданян Р.Ш., Волощук А.М., Кряжев Ю.Г., Петров И.Я., Хохлова Г.П. Пористая структура и адсорбционные свойства углеродных волокнистых адсорбентов, полученных методом термодеструкции гидратцеллюлозы в присутствии соединений V, Mo, W и Cr. // ХТТ. 2000. №2. С. 34-41.
9. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы.- Минск: Наука и техника, 1982. 272 с.

□ Автор статьи:

Хохлова

Галина Павловна

- канд.хим.наук, с.н.с. лаб.химии
и химической технологии угля ИУУ СО
РАН