

ты показывают, что эффект воздействия магнитного поля, вероятно, уменьшается с увеличением его напряженности – при напряженности более 10 мТл внешний вид получаемые частицы не отличаются от частиц, полученных в отсутствии магнитного поля.

На основании полученных эксперименталь-

ных данных было установлено, что формирование различной структуры металлического серебра в процессе химического восстановления микрокристаллов AgHal зависит как от условий проведения обработки, так и от морфологии и формы самих кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андреевский Р. А.* Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. I. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления / Андреевский Р. А., Глезер А. М. // Физика металлов и металловедение. - 1999. - Т. 88. - № 1.-С. 50-73.
2. *Андреевский Р.А.* Наноструктурные материалы / Андреевский Р.А., Рагуля А.В. // М.: Издательский центр «Академия», 2005.
3. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия/ Сергеев Г.Б./ М.: Университетский книжный дом, 2006.
4. *Миура Т. И.* Исследование механизмов проявления с помощью электронного микроскопа. Пер. с япон./ Миура Т. И. //Хихон сясин гаккайси, 1983, т.46, №1, с.18-22.
5. *Чибисов К.В.* Фотографическое проявление/ Чибисов К.В./ М.: Наука, 1989.
6. *Свергун Д. И.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние/ Свергун Д. И., Фейгин Л. А./ М.: "Наука" – 1986 .
7. *Dodonov V.G.* The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data/ Dodonov V.G. // Z. Kristallogr. Supplied issue, 1991, No 4, P. 102.
8. *Додонов В.Г.* Применение малоуглового рассеяния для анализа структуры неоднородных материалов. Пакет прикладных программ / Додонов В.Г. // IX Международн. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов РФХ-9. Тез.докл, Томск, 1996, С. 139-140.
9. *Джеймс Т.Х.* Теория фотографического процесса/ Джеймс Т.Х./ Л.: Химия, 1980.
10. *Белоус В.М.* Люминесцентные исследования процессов, происходящих при ХС галогеносеребряных эмульсий/ Белоус В.М./ Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1989, т.25.

□ Авторы статьи:

Лапсина
Полина Владимировна
– аспирант каф. химической технологии твердого топлива и экологии
КузГТУ,
Тел.8(3842)39-63-07

Кагакин
Евгений Иванович
– докт.хим.наук, профессор каф.
химической технологии твердого
топлива и экологии КузГТУ
Email: kei.htf@kuzstu.ru

Додонов
Вадим Георгиевич
– канд.физ.-мат.наук, доцент
КемГУ
Email: kei.htf@kuzstu.ru

УДК 662.74 : 541.183

Н.И. Федорова, О.С. Гладкова, Ю.Ф. Патраков

СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БУРЫХ УГЛЕЙ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

Канско-Ачинский угольный бассейн является крупнейшим в Восточной Сибири. Угли на территории бассейна известны с XVIII века, их полукустарная добыча осуществлялась в 1905-1917 гг., планомерное изучение и освоение бассейна начато в 30-х годах прошлого столетия. Угли в основном бурые – малозольные и малосернистые, незначительно различаются по степени углефикации. Отражательная способность витринита изменяется от 0.32 до 0.46%. Угли некрепкие и быстро разрушаются на поверхности и на выходах пластов [1]. В результате исследований бурых углей установлены малая эффективность их обогащения и ограниченная возможность брикетирования. Данный вид топлива в основном находит применение для энергетических нужд.

Разведанные запасы бурого угля в бассейне

83.1, предварительно оцененные 32.7 млрд т; из них 98% пригодных для отработки открытым способом. В настоящее время разрабатываются 8 месторождений: Назаровское, Ирша-Бородинское и Березовское крупными разрезами. Более мелкими угольными предприятиями – Итатское, Большесырское, Абаканское и Переяславское месторождения [2].

Добыча угля на Большесырском месторождении ведется с 1965 года открытым способом (разрез «Балахтинский»). В настоящее время производственная мощность разреза 350 тыс. тонн угля в год. Разрез разрабатывает мощный пласт «Верхнесырский», средней мощностью - 19,0 м. простого строения. По степени устойчивости марочного состава угля - единая марка по всему полю разреза с весьма устойчивыми показателями класса, кате-

гории, типа и подтипа углей (классификация по ГОСТ 25543 - 88) - Уголь марки ЗБР (бурый, рядовой), показатель отражения витринита -0,46 %, код - 0412005.

Уголь, добываемый на разрезе, уникален среди других бурых углей и по своим характеристикам. Угли Верхненсырского пласта группы ЗБ относятся к самым лучшим углям Канско-Ачинского бассейна. Они сухие (со средней пластовой влагой 22%), малозольные (до 5,0%) и с высокой низшей теплотой сгорания 4920 ккал/кг. Уголь может использоваться для пылевидного и слоевого сжигания как на крупных ТЭЦ и ГРЭС, так и в коммунально-бытовом секторе.

На сегодняшний день развитие угольных месторождений Восточной Сибири практически полностью зависит от спроса на уголь со стороны электростанций Красноярского края, Иркутской и Читинской областей. При существующей системе тарифообразования на железнодорожном транспорте поставка бурых углей на большие расстояния (на Урал и в центр России) экономически нецелесообразна, так как затраты на перевозку угольного топлива достаточно высоки (до 70% в цене конечного продукта). Выходом из такого положения может быть организация на угледобывающих территориях крупнотоннажной переработки добываемого угля в продукцию более ценную и удобную для транспортировки. Следовательно, нетопливные пути использования испытываемых углей нуждаются в существенной разработке, технико-экономической оценке и широкой практической реализации.

Одно из наиболее перспективных направлений нетопливного использования углей – переработка в сорбционные материалы различного назначения, позволяющая получать товарную продукцию, которая пользуется повышенным спросом и по стоимости значительно превышает исходное сырье. Например, считается, что бурые угли Канско-Ачинского бассейна являются перспективным сырьем для производства углеродных сорбентов (УС) [3,4].

Формирование пористой структуры сорбентов зависит от многих факторов, в том числе от особенностей надмолекулярной организации исходного угля, содержания гетероатомных функциональных групп и их состава, условий измельчения, карбонизации и активации.

Цель проведенного исследования - изучение влияния условий предварительного измельчения бурого угля на сорбционные свойства углеродных сорбентов, получаемых на его основе.

В качестве объекта исследования использовали товарную пробу бурого угля марки ЗБ с разреза «Балахтинский», предварительно измельченную на щековой дробилке до размера частиц < 0.5 см.

Для сопоставительного анализа предварительное измельчение угля проводили на лабораторной роторной мельнице «Pulverisette 14» фирм-

мы «Fritsch» (Германия) при вращении рабочего органа 8000 об/мин и мельнице-активаторе планетарно-центробежного типа АГО-2 (разработка ИХТТИМ СО РАН) в течение 10 мин в воздушной среде. В качестве воздействующих тел на АГО-2 использовали стальные шары диаметром 8 мм, центробежное ускорение 60 г. Применили барабан вместимостью 100 см³, в который на 1/3 объема загружали шары, на 1/3 – исследуемый объект. Такая загрузка соответствует ударно-истирающему режиму и обеспечивает максимальное воздействие мелющих тел на исследуемый объект. Во время работы барабаны охлаждали водой для исключения значительного перегрева материала.

Карбонизацию угольных образцов проводили в керамических тиглях с крышкой в муфельном шкафу с плавным подъемом температуры (~2 град/мин) от 25 до 900°C и выдержкой при конечной температуре в течение 2 часов. Активацию карбонизованных остатков (КО) осуществляли в трубчатой печи при температуре 900°C углекислым газом, подаваемым со скоростью 0.5 мл/с в расчете на 1 грамм образца в течение 10, 20 и 30 мин. Удельную поверхность (S_{BET} , м²/г) определяли по низкотемпературной адсорбции азота на приборе «Сорбтометр-М» с использованием метода БЭТ. Активность полученных материалов оценивали по адсорбции паров бензола (A_B , мг/г) и йода (A_I , мг/г) в статических условиях. Также использовали удельные адсорбционные характеристики в расчете на 1 м² поверхности активных углей – параметры A_W/S_{BET} и A_B/S_{BET} , мг/м², и удельный прирост величины поверхности ΔS в расчете на 1% убыли массы карбонизата в процессе его активации ($\Delta S/\alpha$, м²%).

Содержание кислорода в «активной» форме определяли по сумме его количества в виде фенольных, карбонильных и карбоксильных групп, а в «неактивной» форме – по их разности. Количество карбонильных групп определяли по реакции с гидроксиламином солянокислым, карбоксильных – ацетатным методом, сумму карбоксильных и гидроксильных – ионным обменом с гидроксидом натрия.

ИК-спектры образцов углей регистрировали на Фурье-спектрометре «Инфраком-ФТ-801» в области 400-4000 см⁻¹. При определении оптической плотности полос в качестве базовой линии принимали прямую, проведенную между максимумами пропускания в области 650 и 1800 см⁻¹.

Характеристики исследованных угольных образцов, а также карбонизатов, полученных на их основе приведены в табл. 1 и 2. Установлено, что в результате механоактивационной обработки в аппарате АГО-2 в угольном образце возрастает величина атомного отношения Н/С при одновременном уменьшении отношения О/С сопровождающее увеличением содержания кислорода в «активной» форме (табл. 2). Рост количества «ак-

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов*

Образец	Технический анализ, %		Элементный состав, % на daf			H/C	O/C
	W ^a	A ^d	C	H	O+N+S		
угольные образцы							
Б исх	3.0	3.4	73.2	4.7	22.1	0.77	0.23
Бмо	7.0	3.6	73.9	4.9	21.2	0.79	0.22
карбонизаты							
Б исх	0.4	6.2	97.3	0.4	2.3	0.05	0.02
Бмо	0.6	6.8	96.9	0.5	2.6	0.06	0.02

*мо – обработка в аппарате АГО-2

Таблица 2. Распределение кислорода по функциональным группам

Образец	Функциональный состав, мг-экв/г ОМУ			Содержание кислорода, % на daf		Выход карбонизата, % на ОМУ
	>C=O	-COOH	-OH	«активного»	«неактивного»	
угольные образцы						
Б исх	2.34	0.56	2.65	7.90	14.20	53.2
Бмо	3.05	0.61	3.45	9.90	11.30	51.1
карбонизаты						
Б исх	1.63	-	0.73	2.20	0.10	-
Бмо	2.45	-	0.79	2.50	0.10	-

тивных» О-групп может быть связан с уменьшением «неактивных» форм кислорода, вероятно, за счет эфирных и хиноидных. Хиноидные группы относятся к карбонильным, но не определяются по реакции с гидроксиламином солянокислым и по разнице относятся к «неактивному» кислороду.

Перераспределение кислорода по структурным группам качественно подтверждается данными ИК-спектроскопии. Изменения в ИК-спектрах механообработанного угля характеризуются увеличением интенсивности полос поглощения OH-групп фенолов ($320\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$), спиртов ($1050\text{, }1100\text{ cm}^{-1}$) и C=O-карбонильных ($1650\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$). Слабо изменяются интенсивности полос поглощения CH_x-алифатических ($2920\text{, }2850\text{, }1380\text{ cm}^{-1}$), CH-ароматических ($3040\text{, }700\text{--}870\text{ cm}^{-1}$).

Ультратонкий помол и формирование на поверхности угольных частиц различных кислородсодержащих групп меняет характер процесса карбонизации. Уменьшение размера частиц при пиролизе облегчает выход летучих продуктов и значительно уменьшает эффект вторичного «науглероживания» стенок пор. В результате чего наблюдается незначительное снижение выхода карбонизованного остатка (КО), полученного из механообработанного угля (табл. 2). При этом следует отметить, что КО из данного угля характеризуется большей величиной атомного отношения O/C, большим содержанием кислорода в «активной» форме и обладает достаточно развитой удельной поверхностью (табл. 3).

Основная цель процесса активации – развитие

Таблица 3. Адсорбционные характеристики карбонизованных остатков

Образец	S_{BET} , $\text{m}^2/\text{г}$	Адсорбционная активность			
		A_B , $\text{мг}/\text{г}$	A_I , $\text{мг}/\text{г}$	A_B/S_{BET} , $\text{мг}/\text{м}^2$	A_I/S_{BET} , $\text{мг}/\text{м}^2$
Б исх	108	162	125	1.5	1.2
Бмо	163	172	330	1.1	2.0

Таблица 4. Изменение адсорбционных характеристик углеродных сорбентов от времени углекислотной активации

Образец	Время активации, мин	Степень обгора (α), % масс	S_{BET} , $\text{m}^2/\text{г}$	$\Delta S/\alpha$, $\text{m}^2/\%$	Адсорбционная активность			
					A_B , $\text{мг}/\text{г}$	A_I , $\text{мг}/\text{г}$	A_B/S_{BET} , $\text{мг}/\text{м}^2$	A_I/S_{BET} , $\text{мг}/\text{м}^2$
Б исх	10	21	135	1.3	166	330	1.2	2.4
	20	30	154	1.5	200	360	1.3	2.3
	30	40	175	1.7	300	410	1.7	2.3
Бмо	10	26	400	9.1	330	740	0.8	1.9
	20	34	520	10.5	430	860	0.8	1.6
	30	46	640	10.4	570	990	0.9	1.5

структуры пор во всем объеме активируемой частицы, другими словами, требуется создание условий реагирования углерода с газом-носителем во всем объеме частицы. Для соблюдения этого требования необходим доступ окислителя к центру частицы, что может быть обеспечено соответствующей текстурой активируемой частицы и условиями проведения процесса активации [5]. Формируемая в процессе карбонизации механообработанного угля углеродная структура имеет более высокую реакционную способность по отношению к CO₂.

Из табл. 4 видно, что после 10 мин активации данного образца образуется углеродный материал с S_{БЕТ}=400 м²/г, когда как исходный образец не достигает данной величины и после 30 мин углекислотной обработки.

Считается, что адсорбция йода определяется величиной удельной поверхности образца и мало чувствительна к среднему диаметру пор [6], а сорбционная способность по бензолу в большей степени зависит от объема микропор и степени конденсированности [7]. Следовательно, из бурого угля, подвергнутого измельчению в аппарате АГО-2, в результате углекислотной активации образуется УС с высокой удельной поверхностью, развитой микропористой структурой и, вероятно, с достаточно высокой степенью конденсированности углеродного каркаса. Можно полагать, что размерный фактор угольных частиц и их карбонизатов способствует снятию кинетических и диффузионных ограничений в процессе активации, обеспечивает более быстрое и глубокое проникновение молекул окислителя к внутренней поверхности углеродных частиц, уменьшает обгар внешней поверхности и транспортных макропор,

тем самым, способствуя развитию микропористости получаемых УС.

Полученные углеродные материалы из механообработанных углей в аппарате АГО-2 по своим сорбционным характеристикам не уступают некоторым промышленным активным углям. Например, широко применяемый для очистки воды активный уголь марки БАУ-МФ имеет удельную поверхность 400-500 м²/г и сорбционную активность по бензолу порядка 60% [8].

Применение адсорбционных материалов, полученных из бурого угля, измельченного на роторном дезинтеграторе, несмотря на относительно невысокие пористые характеристики, может быть в экономическом отношении весьма целесообразно даже при однократном использовании, поскольку для их получения используется доступное и относительно дешевое сырье.

Таким образом, бурые угли Большесырского месторождения (разрез «Балахтинский») можно использовать для получения углеродных адсорбентов. При изучении влияния различных условий предварительного измельчения бурых углей установлено, что максимальные значения удельной поверхности и адсорбционной активности по бензолу и йоду имеет углеродный сорбент, полученный в результате механообработки исходного угля в аппарате АГО-2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционного проекта №104 «Стимулирование термохимических превращений твердых горючих ископаемых методами активирующего физического и химического воздействия с целью создания научных основ энергосберегающих технологий глубокой переработки бурых углей Монголии и Восточной Сибири (РФ)»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еремин И.В. Петрография и физические свойства углей / И.В. Еремин, В.В. Лебедев, Д.А. Цикарев // М.: Недра, 1980. – 263 с.
2. Справочник геолога-угольщика. – М.: Недра, 1991. – 363 с.
3. Еремин И.В. Марочный состав углей и их рациональное использование / И.В. Еремин, Т.М. Броновец // М.: Недра, 1994. – 254 с.
4. Углеродные адсорбенты из канского-ачинского бурого угля / А.О. Еремина [и др.] // Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты : сб. тез. докл. / Кемерово, 2007. – С. 152-154.
5. Передерий М.А. Углеродные сорбенты из ископаемых углей: состояние проблемы и перспективы развития / М.А. Передерий // Химия твердого топлива, 2005. - №1. – С. 76-89.
6. Шендрик Т.Г. Адсорбционные свойства активированного угля из лигнина / Т.Г. Шендрик [и др.] // Химия твердого топлива, 2007. - №1. – С. 44-50.
7. Поконова Ю.В. Модифицированные угольные адсорбенты / Ю.В. Поконова, Л.И. Заверткина, А.И. Грабовский // Химия твердого топлива, 1990. - №2. – С. 105-110.
8. Мухин В.М. Активные угли России / В.М. Мухин, А.В. Тарасов, В.Н. Клишин // М.: Металлургия, 2000. – 352 с.

□ Авторы статьи:

Федорова
Наталья Ивановна
– канд. хим. наук, с.н.с. Института
углемеханики и химического
материаловедения СО РАН
Email:chem@kemnet.ru

Гладкова
Ольга Сергеевна
– вед. инж. Института углемеханики и
химического
материаловедения СО РАН
Тел. 8(3842)36-55-86

Патраков
Юрий Федорович
– докт. хим. наук, зав. лабораторией
Института угля СО РАН
Тел. 8(3842)36-34-10
Email: chem@kemnet.ru