

DOI: 10.26730/1999-4125-2017-4-170-175

УДК 547.992.2:662.73

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ПРИРОДНООКИСЛЕННОГО БАРЗАСКОГО УГЛЯ, ИМПРЕГНИРОВАННОГО ГИДРОКСИДОМ КАЛИЯ

SYNTHESIS OF CARBON SORBENTS FROM NATURALLY OXIDATED BARZAS COAL IMPREGNATED WITH POTASSIUM HYDROXIDE

Козлов Алексей Петрович^{1,2},

кандидат хим. наук, доцент, e-mail: KozlovAP@iccms.sbras.ru

Kozlov Alexey P.^{1,2}, C. Sc. (Chemistry), Associate Professor

Зыков Игорь Юрьевич²,

кандидат физ.-мат. наук, научный сотрудник: zyak.kot@mail.ru

Zykov Igor Yu.², C. Sc. (Mathematics and Physics), Researcher

Дудникова Юлия Николаевна²,

кандидат хим. наук, научный сотрудник, e-mail: dudnikova.yuliya80@mail.ru

Dudnikova Yuliya N.², C. Sc. (Chemistry), Researcher

Фёдорова Наталья Ивановна²,

кандидат хим. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

Fedorova Nataliya I.², C. Sc. (Chemistry), leading Researcher

Исмагилов Зинфер Ришатович^{1,2},

член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой, e-mail: Zinfer1@mail.ru

Ismagilov Zinfer R.^{1,2},

Corresponding member of the Russian Academy of Sciences, Head of the department

¹Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28.

¹T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, ul. Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

²Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН (Институт углехимии и химического материаловедения), 650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18

²Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS (Institute of coal chemistry and materials science), 18, pr. Soviety, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация. В работе представлен метод получения углеродных сорбентов из природноокисленного угля Барзасского месторождения. Синтез проведён в две стадии: пропитка угля раствором щёлочи при заданных массовых соотношениях уголь/щёлочь и карбонизация при 800°C. При соотношении уголь/щёлочь 1:2 проведено исследование изменения текстурных характеристик полученных сорбентов в зависимости от крупности помола исходного угля. Показано, что сорбенты, полученные из барзасского природноокисленного угля активированного гидроксидом калия, обладают развитой пористой структурой и высокими адсорбционными характеристиками.

Abstract. This paper presents a method of producing carbon sorbents from the naturally oxidized coal of the Barzas field. The synthesis was carried out in two stages: impregnation of the coal with the KOH solution at predetermined coal/alkali weight ratios and carbonation at 800°C. The research of changes in the sorbent texture characteristics depending on the initial coal milling size was carried out at the weight ration coal/alkali 1:2. It is shown that the sorbents obtained from the naturally oxidized Barzas coal activated by potassium hydroxide have a developed porous structure and high adsorption characteristics.

Ключевые слова: углеродные сорбенты, окисленный уголь, карбонизация, пористая структура, адсорбция.

Keywords: carbon sorbents, oxidized coal, carbonization, porous structure, adsorption.

Введение

Сохранение водных ресурсов планеты считается одной из основных задач развития современной науки, а очистка питьевых и промышленных

сточных вод важным этапом её решения. Существуют различные методы очистки воды, но наиболее простым и широко известным является адсорбционный метод, основанный на использо-

вание твёрдых сорбентов. При этом следует отметить, что уровень производства отечественных марок углеродных материалов, пригодных для использования в качестве сорбентов, остаётся не высоким.

Существуют различные схемы получения углеродных материалов, которые включают подготовку и модифицирование исходного угля, карбонизацию и последующую активацию газом или химическим реагентом.

Известно [1], что в результате выветривания в пластовых условиях органическая масса углей приобретает новый набор различных кислородсодержащих групп, а наличие подобного рода функциональных групп обуславливает высокую реакционную способность углей по отношению к активирующему агенту (например, КОН), что положительно влияет на процесс химической активации в процессе их карбонизации. Преимуществами данного метода являются возможность использования природноокисленных углей для получения углеродных материалов с целью последующего их использования в качестве носителей катализаторов, сорбентов и других видов продукции. В работах [2-4] показано, что химическая активация щёлочью с последующей карбонизацией природноокисленных углей приводит к формированию развитой пористой структуры сорбентов. Данный метод использовался в настоящей работе для получения углеродных сорбентов из барзасского угля.

Цель работы – исследование возможности получения углеродных сорбентов, обладающих развитой пористой структурой и высокими адсорбционными характеристиками, из природноокисленного угля Барзасского месторождения.

Экспериментальная часть

В работе использовали образец угля Барзасского месторождения, отобранный в районе пос. Барзасс из шурфа глубиной до 3 м из зоны окисления. Далее проба угля была раздроблена до размера частиц менее 3 мм и промыта водой для удаления глинистых включений.

Исследования характеристик исходного угля проведены в соответствии со стандартами ИСО 602 - 74, 562 – 74 (технический анализ) и ИСО 625 – 75 (элементный состав). Зола для химического анализа получали медленным озолением пробы угля в течение 3 часов при температуре 815°C в муфельной печи. Концентрации золообразующих элементов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Состав органической массы угля определяли методами элементного анализа на CHNOS-анализаторе «ThermoFlash-2000». Содержание кислорода в «активной» форме определяли, как суммарное количество его в виде фенольных, карбонильных и карбоксильных групп, а в «неактивной» форме – по разности общего кислорода и

кислорода в «активной» форме. Количество карбонильных групп определяли по реакции с гидроксиламином солянокислым, карбоксильных – ацетатным методом, сумму карбоксильных и гидроксильных – ионным обменом с гидроксидом натрия.

Получение сорбентов проводили методом карбонизации (термолизом) со щёлочью по методике, описанной в [2, 3]. Навеска измельчённого угля пропитывалась в течение 24 часов 50%-ным раствором щелочи при определенном соотношении уголь/щёлочь - 1:0.5; 1:1; 1:2. Далее смесь сушилась, помещалась в закрытые керамические тигли и направлялась в муфельную печь для карбонизации. Термолиз состоял из двух этапов: нагрев до 800°C со скоростью 7-9°C/мин и выдерживание при 800°C в течение 60 минут. Далее тигли вынимались и помещались в сухую атмосферу для остывания. Остывший сорбент промывался от остатков щёлочи и сушился при 105°C до постоянной массы.

Барзасский уголь является природным объектом сапромикситового типа. Степень измельчения природного угля оказывает влияние на характеристики образцов различной крупности [5]. Поэтому, для проведения синтеза углеродных сорбентов готовились навески угля с заданным размером частиц 0.045-0.1мм, 0.1-0.2мм, 0.2-0.5мм, 0.5-1мм, <0.5мм. При получении угля с определённым гранулометрическим составом измельчалась отдельная проба исходного угля.

Исследование пористой структуры и свойств полученных сорбентов, включая удельную поверхность ($S_{\text{вст}}$), общий объем пор V_{Σ} , объем мезо ($V_{\text{ме}}$) - и микропор ($V_{\text{ми}}$), проводили на установке ASAP-2020 методом низкотемпературной адсорбции азота. Измерения изотерм адсорбции-десорбции проводились в области равновесных относительных давлений паров азота от 10^{-3} до 0.995 р/р₀. Перед исследованием образцы сорбентов вакуумировались при 200°C в течение 720 минут и остаточном давлении $5 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст.

Измерение активности сорбентов осуществляли по придельной статической адсорбции паров бензола ($A_{\text{б}}$).

Результаты и обсуждение

Характеристика образца природноокисленного угля Барзасского месторождения представлена в таблицах 1-3.

По результатам технического анализа видно, что исходный окисленный уголь характеризуется достаточно высокой зольностью (11.8%), большим содержанием гетероатомов (14.4% на *daf*) и наличием кислородсодержащих функциональных групп, в том числе «активных» (3.6% на *daf*). Анализ минеральной части выявил высокое содержание соединений кальция, а также алюминия, кремния, железа и серы.

Таблица 1. Характеристика образца барзасского угля
Table 1. The Barzas coal characteristics

Образец	Технический анализ, %			Элементный состав, % на <i>daf</i>			Атомное отношение	
	<i>W^a</i>	<i>A^d</i>	<i>V^{daf}</i>	C	H	(O+N+S)	H/C	O/C
Барзас ок.	1.5	11.8	70.2	77.8	7.8	14.4	1.20	0.14

Таблица 2. Распределение кислорода по функциональным группам
Table 2. Distribution of oxygen by functional groups

Образец	Функциональный состав, мг-экв/г на <i>daf</i>			Кислород в группах, % на <i>daf</i>	
	>C=O	-COOH	-OH	«активных»	«неактивных»
Барзас ок.	1.11	0.21	1.28	3.6	10.8

Таблица 3. Химический состав золы барзасского угля (масс. %)
Table 3. Chemical components of the Barzas coal ash (weight. %)

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
Барзас ок.	15.0	15.4	12.8	35.0	5.5	1.6	1.2	0.2	1.3	12.0

Таблица 4. Характеристики сорбентов из барзасского угля
(соотношение уголь/щёлочь 1:2 по массе)

Table 4. Characteristics of sorbents from the Barzas coal (Ratio of coal/alkali 1:2 by weight)

Щёлочь	<i>S_{BET}</i> , м ² /г	<i>V_Σ</i> , см ³ /г	<i>V_{микро}</i> , см ³ /г	<i>V_{мезо}</i> , см ³ /г	<i>A_Б</i> , мг/г
КОН	1400	0.74	0.27	0.23	760
NaOH	330	0.18	0.07	0.06	290

Таблица 5. Характеристики сорбентов, полученных из барзасского угля различной крупности (соотношение уголь/КОН 1:2)

Table 5. Characteristics of the sorbents synthesized from various sized Barzas coal
(Ratio of coal/KOH 1:2)

№	Размер частиц, мм	<i>S_{BET}</i> , м ² /г	<i>V_Σ</i> , см ³ /г	<i>V_{ми}</i> , см ³ /г	<i>V_{ме}</i> , см ³ /г	<i>A_Б</i> , мг/г
1	0.045-0.1	1400	0.66	0.41	0.12	660
2	0.1-0.2	1400	0.69	0.36	0.14	690
3	0.2-0.5	1690	0.82	0.42	0.17	800
4	0.5-1	1590	0.75	0.44	0.13	710
5	<0.5	1590	0.77	0.40	0.17	760

Известно, что природа щелочи оказывает значительное влияние на характеристики углеродных сорбентов, полученных из углей в процессе химической активации [6]. Поэтому, в данной работе было исследовано влияние природы щёлочи (гидроксида натрия и гидроксида калия) при получении углеродных сорбентов из барзасского угля. Характеристика пористой структуры и адсорбционная активность по бензолу (*A_Б*) полученных образцов приведена в таблице 4. Видно, что из барзасского угля термоллизом в присутствии гидроксида калия получается углеродный сорбент с наиболее развитой удельной поверхностью и лучшей сорбционной ёмкостью по бензолу.

В таблице 5 представлены характеристики сорбентов, полученных карбонизацией испытуемого угля различной крупности, пропитанного раствором КОН в соотношении уголь/щёлочь 1:2.

Сорбенты, полученные из угля с размерами

частиц 0.2-0.5 мм, 0.5-1 мм и образец из угля с частицами <0.5 мм обладают высокими значениями *S_{BET}* 1590, 1690 и 1590 м²/г соответственно. Образец 4 отличается наибольшим значением *V_{ми}* 0.44 см³/г и относительно не большим значением *V_{ме}* 0.13 см³/г. Суммарный объём пор *V_Σ* высокий у образцов 3 и 5 и составляет 0.77 и 0.82 см³/г соответственно. Данные по статической сорбции бензола *A_Б* коррелируют с суммарным объёмом пор для всех образцов.

Таким образом, сорбент, приготовленный из угольных частиц с размерами 0.2-0.5 мм, обладает наилучшими характеристиками из всех вариантов гранулометрического состава угля.

Полученные сорбенты из барзасского угля, пропитанного гидроксидом калия при массовом соотношении уголь/щёлочь 1:2, имеют микропористую структуру, что подтверждается изотермами адсорбции-десорбции азота (рис. 1).

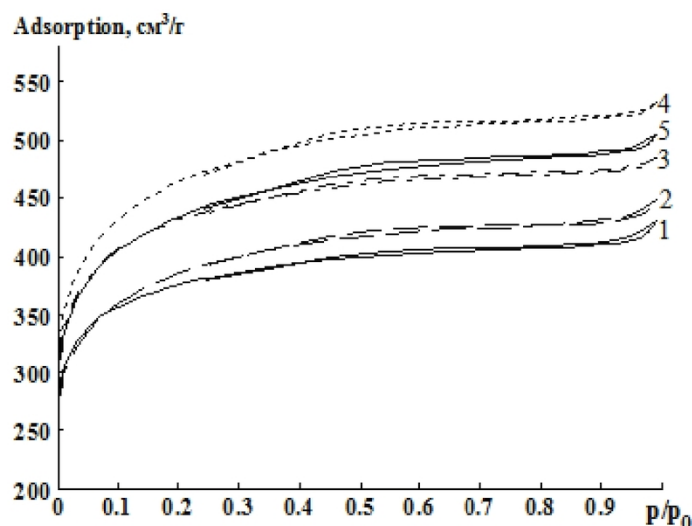


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77K образцами углеродных сорбентов, полученных из барзасского угля различного гранулометрического состава (номера образцов соответствуют таблице 5)

Fig. 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K of carbon sorbents synthesized from the Barzas coal of various granulometric composition (the sample numbers correspond to Table 5)

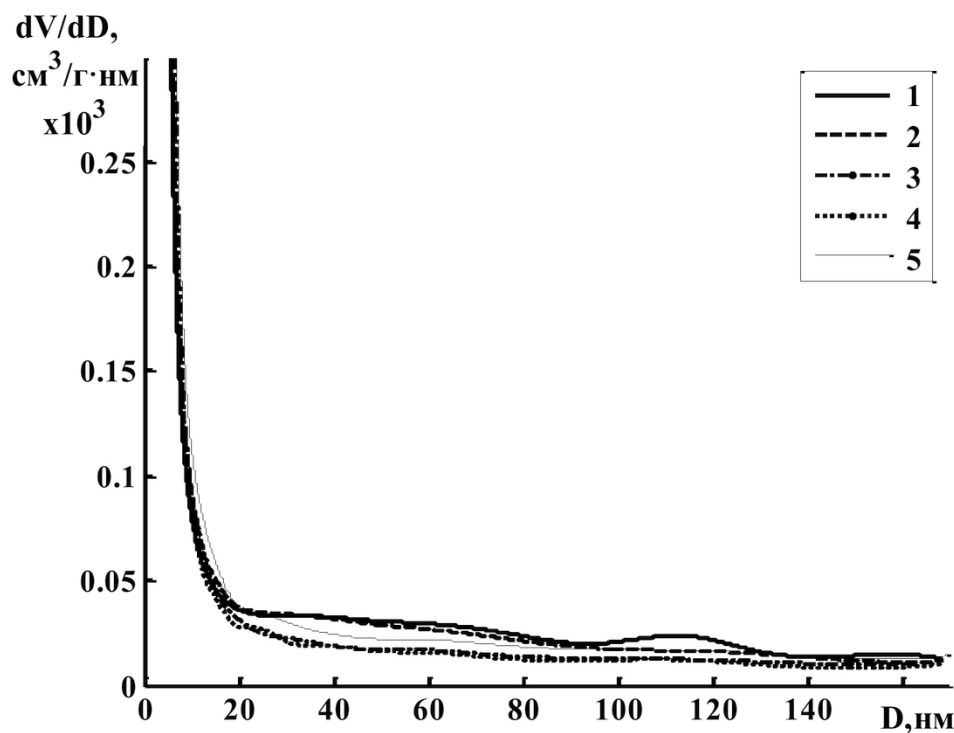


Рис. 2. Дифференциальное распределение размера пор в образцах углеродных сорбентов, полученных из барзасского угля различного гранулометрического состава (номер образца соответствует таблице 5)

Fig. 2. Differential pore size distribution in samples of carbon sorbents synthesized from the Barzas coal of various granulometric composition (the sample numbers correspond to Table 5)

Представленные изотермы (Рис. 1) отличаются незначительно и являются типичными для микропористых образцов: начальный участок быстрого объёмного заполнения микропор, затем их

насыщение, что выражается в выходе изотермы на плато при высоких значениях p/p_0 . Участок параллельный оси относительных давлений находится при значениях близких к значению максимальной

Таблица 6. Характеристики сорбентов, полученных из барзасского угля при различных соотношениях уголь/КОН

Table 6. Characteristics of the sorbents synthesized from the Barzas coal at different coal / KOH ratios

№	Уголь/КОН	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	V_{mi} , см ³ /г	V_{me} , см ³ /г	$A_{\text{Б}}$, мг/г
5	1:2	1590	0.77	0.40	0.17	760
6	1:1	1210	0.58	0.34	0.12	630
7	1:0.5	1120	0.56	0.32	0.20	590

адсорбции. На изотерме наблюдается участок с узкой петлёй гистерезиса, что говорит о малом вкладе мезопор в адсорбцию. Углеродные сорбенты имеют узкое распределение размера пор (Рис. 2), поры с размерами меньше 20 нм значительно преобладают.

На втором этапе работы были исследованы текстурные характеристики углеродных сорбентов, полученных термолизом природноокисленного барзасского угля (с размером частиц менее 0.5 мм) в смеси с различным содержанием гидроксида калия (таблица 6).

Из данных таблицы 6 видно, что увеличение количества вводимого гидроксида калия при химической активации барзасского природноокисленного угля приводит к увеличению всех текстурных и адсорбционных характеристик полученных сорбентов. Однако объём мезопор не коррелирует с количеством вводимой щёлочи. Воз-

можно, при развитии мезопористой структуры в сорбентах из барзасского угля соотношение уголь/щёлочь не является доминирующим фактором.

Заключение

Подводя итоги можно сказать, что углеродные сорбенты, полученные термолизом из природноокисленного барзасского угля, пропитанного раствором гидроксида калия, обладают развитой удельной поверхностью и преимущественно мезопористой структурой. Данные углеродные материалы могут найти применение для эффективной очистки жидких промышленных сбросов и питьевой воды.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ УУХ СО РАН. по проекту V.46.3.4.

При выполнении работы использовалось оборудование ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семёнова, С.А. Влияние выветривания на изменение состава и технологических свойств углей / С.А. Семёнова, Ю.Ф. Патраков // Кокс и химия, 2017. - №3. - С. 8-14.
2. Переработка низкосортных окисленных углей с получением высокоэффективных углеродных сорбентов / Т.С. Манина, Н.И. Федорова, С.А. Семенова, З.Р. Исмагилов // Кокс и химия, 2012. - №3. - С. 43-46.
3. Характеристика пористой структуры адсорбентов на основе природноокисленных углей Кузбасса сорбентов / Т.С. Манина, Н.И. Федорова, С.А. Семенова, З.Р. Исмагилов // Кокс и химия, 2012. - №11. - С. 32-34.
4. Влияние условий щелочной обработки на свойства адсорбентов на основе природноокисленных углей Кузбасса сорбентов / Т.С. Манина, Н.И. Федорова, С.А. Семенова, З.Р. Исмагилов // Кокс и химия, 2013. - №5. - С. 25-28.
5. Федорова, Н.И. Распределение органической массы сапромикситового угля Барзасского месторождения по классам крупности // Вестник кузбасского государственного технического университета, 2009. - №5. - С. 95-97.
6. Marsh, H. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide / H. Marsh, S. Yan. Denis // Carbon, 1984. - Vol. 22. - N. 26. - P. 603-611.

REFERENCES

1. Semenova, S.A. Vliyaniye vyvetrivaniya na izmeneniye sostava i tekhnologicheskikh svoystv ugley / S.A. Semenova, YU.F. Patrakov // Koks i himiya, 2017. - №3. - p. 8-14.
2. Pererabotka nizkosortnykh okislennykh ugley s polucheniem vysokoeffektivnykh uglerodnykh sorbentov / T.S. Manina, N.I. Fedorova, S.A. Semenova, Z.R. Ismagilov // Koks i himiya, 2012. - №3. - pp. 43-46.
3. Harakteristika poristoy struktury adsorbentov na osnove prirodnookislennykh ugley Kuzbassa sorbentov / T.S. Manina, N.I. Fedorova, S.A. Semenova, Z.R. Ismagilov // Koks i himiya, 2012. - №11. - pp. 32-34.
4. Vliyaniye usloviy shchelochnoy obrabotki na svoystva adsorbentov na osnove prirodnookislennykh ugley Kuzbassa sorbentov / T.S. Manina, N.I. Fedorova, S.A. Semenova, Z.R. Ismagilov // Koks i himiya, 2013. - №5. - pp. 25-28.
5. Fedorova N.I. Raspredeleniye organicheskoy massy sapromiksitovogo uglya Barzasskogo mestorozhdeniya po klassam krupnosti // Vestnik kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta, 2009. - №5. - pp. 95-97.

6. Marsh, H. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide / H. Marsh, S. Yan. Denis // Carbon, 1984. - Vol. 22. - N. 26. - P. 603-611.

Поступило в редакцию 13 мая 2017

Received 13 May 2017