

DOI: 10.26730/1999-4125-2019-4-64-69

УДК 662.74; 544.723.212

**ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ
ИЗ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЙ МЕТАМОРФИЗМА****TEXTURAL CHARACTERISTICS OF CARBON SORBENTS FROM COALS OF
VARIOUS STAGES OF METAMORPHISM****Зыков Игорь Юрьевич²,**канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, e-mail: zyak.kot@mail.ru
Igor Yu. Zыkov², C. Sc. in Physics and Mathematics, researcher,**Звеков Александр Андреевич²,**доктор физ.-мат. наук, заместитель директора по научной работе,
e-mail: zvekovaa@gmail.com**Aleksandr A. Zvekov,**

Dr. Sc. in Physics and Mathematics, Deputy Director for scientific work

Дудникова Юлия Николаевна²,

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

Yuliya N. Dudnikova², C. Sc. in Chemistry, researcher**Федорова Наталья Ивановна²**

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

Natalia I. Fedorova², C. Sc. in Chemistry, leading researcher,**Исмагилов Зинфер Ришатович^{1,2},**

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

Zinfer R. Ismagilov^{1,2},

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

¹ Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия,
г. Кемерово, ул. Весенняя, 28¹ T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyaya St., Kemerovo, 650000, Russian Federation² Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18.² Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS,
18, av. Soviet, Kemerovo, 650000, Russian Federation**Аннотация:**

В работе исследованы текстурные характеристики сорбентов из длиннопламенного «Д», газового «Г», слабоспекающегося «СС» и тощего «Т» каменных углей. Получение сорбентов было проведено при 800°C методом щелочной активации гидроксидом калия при соотношении KOH/уголь (R_{KOH}) 0.5 г/г. С использованием метода низкотемпературной адсорбции азота (анализатор ASAP-2400) определены значения текстурных характеристик полученных сорбентов: объем пор, объем микропор и удельная поверхность. Показано, что сорбенты, полученные в работе, являются преимущественно микропористыми. Наибольшими текстурными характеристиками обладает сорбент на основе длиннопламенного угля, его удельная поверхность составляет 1220 м²/г, а объем пор – 0.54 см³/г.

Ключевые слова: углеродные сорбенты, каменный уголь, щелочная активация, текстурные характеристики, пористая структура.

Abstract:

The textural characteristics of sorbents from subbituminous “D”, high volatile bituminous “G”, low volatile bituminous “SS” and lean “T” coals were investigated. The sorbents were prepared at 800°C by alkaline activation with potassium hydroxide at the KOH / coal mass ratio (R_{KOH}) 0.5 g/g. The values of textural characteristics

Таблица 1. Характеристика исходных образцов каменных углей
 Table 1. Characteristics of raw coal samples

Марк а угля	Показатель отражения витринита $R_{o,r}, \%$	Технический анализ, %				Элементный состав, % на daf			Атомное отношение	
		W^a	A^d	V^{daf}	S_t^d	С	Н	(O+N+S)	Н/С	О/С
«Д»	0.57	4.5	3.4	43.3	0.5	80.2	5.6	14.2	0.84	0.13
«Г»	0.64	2.2	3.1	43.3	0.3	81.8	5.6	12.6	0.82	0.12
«СС»	1.25	1.9	6.0	19.5	1.0	87.5	4.5	8.0	0.62	0.07
«Т»	1.88	0.5	8.4	14.1	0.6	90.3	4.1	5.6	0.54	0.05

Таблица 2. Характеристики сорбентов, полученных щелочной активацией угля и без использования щелочной активации.

Table 2. Characteristics of the sorbents obtained by alkaline activation of coal and without using of alkaline activation

№	Марка исходного угля	$R_{кон}, \text{г/г}$	Выход сор- бента, %	$S_{вет}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_p, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{ц}, \text{см}^3/\text{г}$
1	«Д»	0	62	35	-	-
2		0.5	51	1220	0.54	0.48
3	«Г»	0	63	30	-	-
4		0.5	55	840	0.41	0.33
5	«СС»	0	84	17	-	-
6		0.5	72	420	0.16	0.15
7	«Т»	0	89	15	-	-
8		0.5	78	260	0.12	0.11

of the prepared sorbents (pore volume, micropore volume, and specific surface area) were determined using the low-temperature nitrogen adsorption method (ASAP-2400 analyzer). It is shown that the sorbents prepared in this work are predominantly microporous. The sorbent based on subbituminous coal has the highest textural characteristics, its specific surface area is $1220 \text{ m}^2 / \text{g}$ and the pore volume is $0.54 \text{ cm}^3 / \text{g}$.

Key words: carbon sorbents, coal, alkaline activation, porous structure, textural characteristics.

Известно, что углеродные сорбенты можно получать из широкого ряда различных углеродсодержащих природных, синтетических и искусственных материалов [1]. Однако в угледобывающих регионах, таких как Кузбасс, именно каменный уголь может стать доступным и приемлемым сырьем для получения углеродных сорбентов. Для получения углеродных сорбентов целесообразно использовать наименее востребованные в коксовом производстве марки углей: длиннопламенный, газовый, слабоспекающийся и тощий. Все вышеуказанные марки углей добываются на угольных предприятиях в Кузбассе.

В предыдущих работах [2-6] было показано, что щелочная активация (термолиз в присутствии щелочи) углей различной природы приводит к формированию развитой пористой структуры полученных углеродных сорбентов. Использование гидроксида калия в качестве активатора в процессе щелочной активации углей приводит к значительному росту удельной поверхности полученных углеродных сорбентов [7].

Целью данной работы было исследовать текстурные характеристики углеродных сорбентов,

полученных щелочной активацией из каменных углей различных стадий метаморфизма.

Характеристики угля

В работе использовали угольные образцы четырех марок («Д», «Г», «СС», «Т»), отобранные на угледобывающих предприятиях Кузбасса. Исходного угля каждой марки последовательно были приготовлены пробы с крупностью частиц 0.2-0.5 мм и высушены на воздухе. Аналитические исследования проведены для проб угля с размером частиц менее 0.2 мм. Определения технических характеристик проведены в соответствии со стандартами ИСО 602-74, 562-74 (технический анализ) и ИСО 625-75 (элементный состав). Анализ на содержание серы в органической массе угля проводили согласно ГОСТ 8606-93. Петрографический анализ исследованных образцов был выполнен на автоматизированном комплексе оценки марочного состава углей SIAMS 620. Исследованные характеристики исходных углей представлены в таблице 1.

Результаты технического анализа показывают, что исходные угли характеризуется

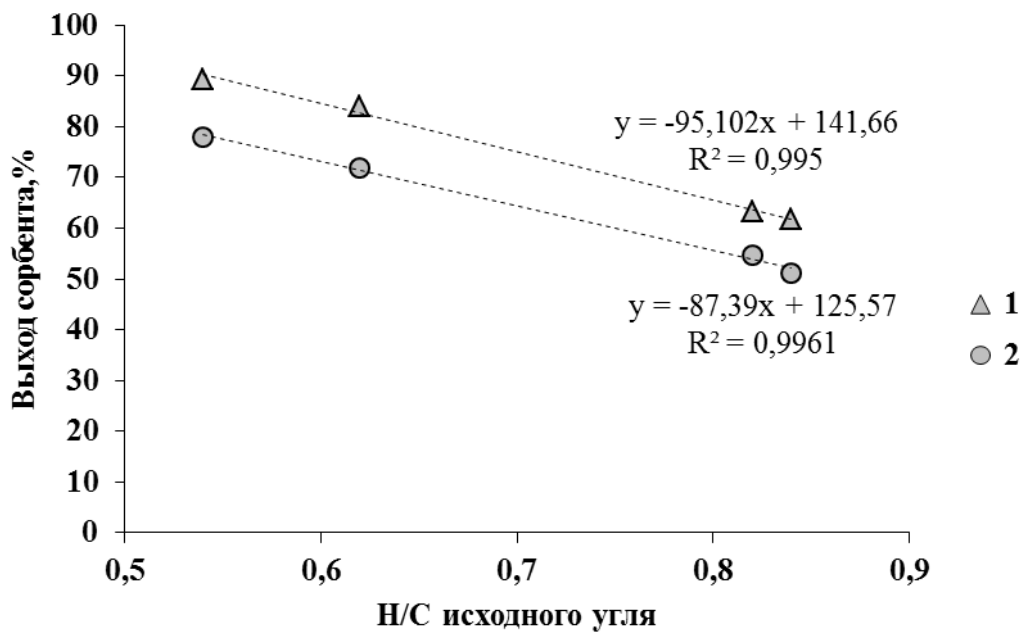


Рис. 1. Выход сорбентов из каменного угля при активации гидроксидом калия с соотношением $R_{кон}$ 0,5 г/г (2) и без использования активации гидроксидом калия (1).

Fig. 1. Output of the sorbents from the coals by activation with potassium hydroxide at $R_{кон}$ ratio 0.5 g / g (2) and without activation (1).

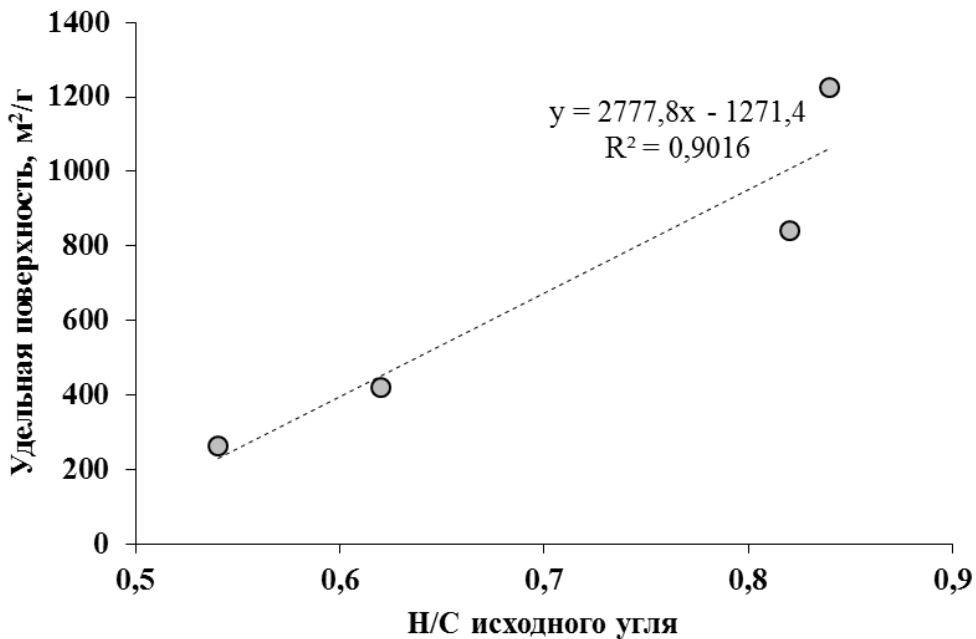


Рис. 2. Удельная поверхность сорбентов из каменного угля при активации гидроксидом калия в соотношении $R_{кон}$ 0,5 г/г.

Fig. 2. The specific surface area of sorbents from the coals activated by potassium hydroxide at $R_{кон}$ ratio 0.5 g / g.

невысокой зольностью (3.1-8.4%) и влажностью (до 4.5%), с ростом стадии метаморфизма содержание гетероатомов в углях уменьшается с 14.2% (марка «Д») до 5.6% (марка «Т»). Сера в угольных образцах обнаружена в количестве не более 1%.

Получение сорбентов

Получение сорбентов проводили методом щелочной активации по доработанной методике работ

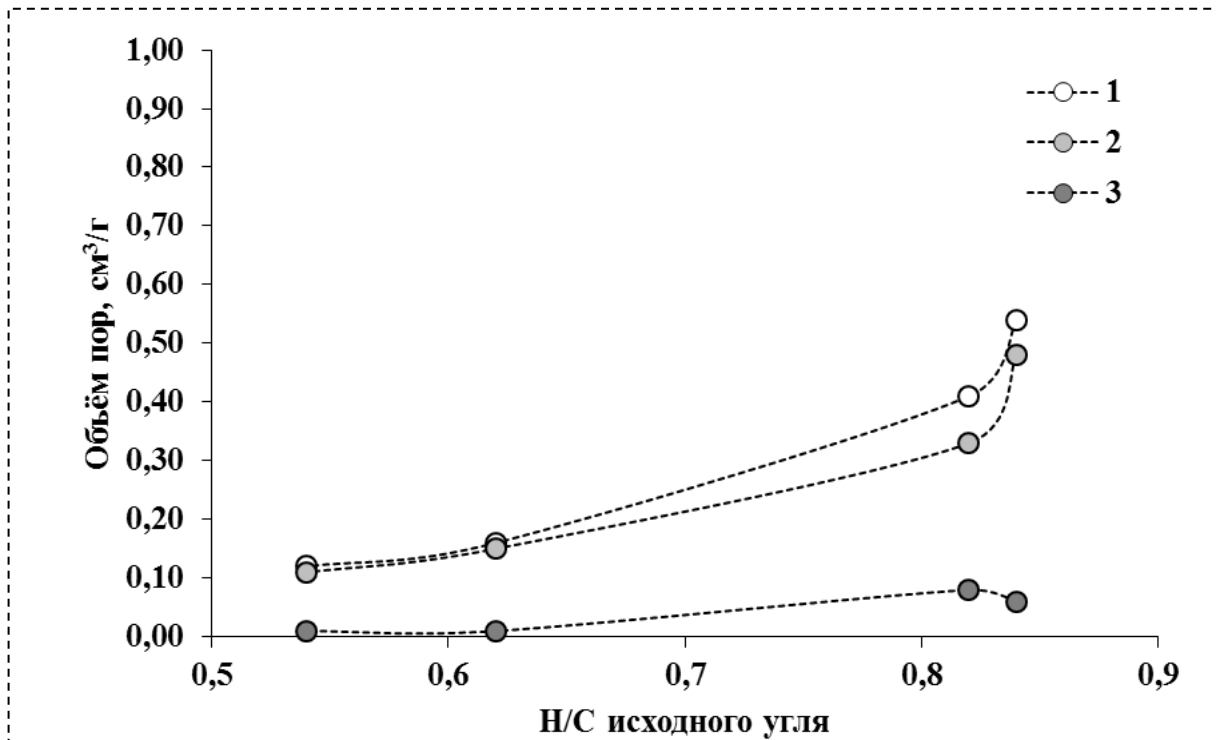


Рис. 3. Значения общего объема пор V_p (1), объема микропор V_μ (2) и разность этих объемов пор $V_p - V_\mu$ (3) сорбентов из каменного угля при активации гидроксидом калия в соотношении $R_{кон}$ 0.5 г/г.
 Fig. 3. The values of total pore volume V_p (1), micropore volume V_μ (2) and pore volume difference $V_p - V_\mu$ (3) of sorbents from coal when activated by potassium hydroxide at $R_{кон}$ ratio 0.5 g / g.

[8,9]. В процессе получения сорбентов использовали уголь с размером частиц 0.2-0.5 мм. В качестве щелочного реагента использовали гидроксид калия.

Смесь угля и гидроксида калия подготавливали при массовом соотношении щелочь/уголь $R_{кон} = 0.5$ г/г. Смешение проводили в шаровой мельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия). Стальной барабан на 1/3 объема загружали смесью угля и щелочи. В качестве воздействующих тел применяли стальные шары диаметром 8 мм, загруженные на 1/3 объема. Процесс проводили в течение 80 секунд, добиваясь равномерного распределения угля и гидроксида калия в смеси.

Нагрев углещелочной смеси проводили в керамических тиглях со средней скоростью нагрева от комнатной температуры до рабочей $\sim 9^\circ\text{C}/\text{мин}$. Щелочную активацию проводили при температуре 800°C в течение 60 минут в изотермических условиях. После термолiza сорбенты охлаждали до комнатной температуры в инертной среде. Крупные агломерации спекшихся частиц сорбента измельчали до крупности < 1 мм, затем отмывали от оставшегося гидроксида калия последовательно дистиллированной водой, 0.1 н раствором соляной кислоты и далее дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Промытые сорбенты высушивали в сушильном шкафу при $105 \pm 3^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Процесс получения сорбентов для соотношения $R_{кон} = 0$ (карбонизация без

щелочной активации) был аналогичен процессу получения сорбентов при щелочной активации за исключением этапа смешения. Для проведения исследования текстурных характеристик из неоднородного по размерам сорбента подготовили образцы с крупностью 0.2-0.5 мм.

Пористая структура

Исследование пористой структуры полученных углеродных сорбентов проводили на анализаторе ASAP-2400 (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA). Характеристики пористой структуры (удельная поверхность – $S_{вет}$, $\text{м}^2/\text{г}$, общий объем пор – V_p , $\text{см}^3/\text{г}$, объем микропор – V_μ , $\text{см}^3/\text{г}$) определяли по изотермам адсорбции азота при 77 К в области равновесных относительных давлений паров азота от 0,005 до 0.99 p/p_0 . Перед проведением измерений для полного удаления сорбированных примесей образцы сорбентов вакуумировали при температуре 200°C в течение 12 часов и остаточном давлении не более 0.001 мм. рт. ст.

Для определения удельной поверхности сорбентов использовали модель Brunauer-Emmett-Teller (БЭТ). Для расчета объема микропор применяли t-plot метод с использованием уравнения Harkins-Jura. Данные методы позволяют рассчитать характеристики пористой структуры углеродных сорбентов, полученных на основе ископаемых углей [10].

Обсуждение результатов

В таблице 2 приведены характеристики пористой структуры полученных углеродных сорбентов ($S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность, V_p – общий объем пор, V_{μ} – объем микропор). Используемая методика недостаточно точно определяет низкие значения объемов пор у карбонизатов углей, поэтому в работе была измерена только удельная поверхность.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что карбонизация угля при 800°C позволяет получить сорбенты с низкими текстурными характеристиками, а полученная удельная поверхность не превышает 15-35 м²/г. При щелочной активации гидроксидом калия происходит значительный рост текстурных характеристик. Удельная поверхность сорбентов из угля марки «Д» при щелочной активации выше, чем при карбонизации без щелочи, в 35 раз, а сорбентов из угля марки «Т» – в 17 раз.

При использовании гидроксида калия при соотношении $R_{\text{КОН}}$ 0.5 г/г выход сорбентов сокращается по сравнению с карбонизацией без добавления щелочи. Для различных марок каменных углей выход сорбента отличается, что представлено на рис. 1. В качестве параметра, характеризующего марку угля на рис. 1 и последующих рисунках, в работе было выбрано атомное соотношение Н/С (таблица 1). Соотношение Н/С уменьшается с ростом степени метаморфизма исходного угля (таблица 1), вместе с этим и уменьшается выход сорбентов (рис. 1), что в свою очередь можно связать с уменьшением выхода летучих V^{daf} (таблица 1).

При изменении степени метаморфизма угля от марки «Д» (Н/С = 0.84) к марке «Т» (Н/С = 0.54) удельная поверхность полученных сорбентов уменьшается. Наибольшим значением удельной поверхности обладает сорбент, полученный из угля марки «Д», она составляет 1220 м²/г. При уменьшении соотношения Н/С в исходном угле удельная поверхность сорбентов, полученных активацией гидроксидом калия при соотношении $R_{\text{КОН}}$ 0.5 г/г, уменьшается практически линейно (рис. 2.).

Подобным образом ведет себя объем пор

полученных сорбентов, увеличение которого с ростом Н/С исходного угля представлено на рис. 3.

Все образцы сорбентов, полученных щелочной активацией при 800°C, являются преимущественно микропористыми, что также показано на примере сорбента из бурого угля в работе [6]. Стоит обратить внимание, что сорбенты из углей марок «СС» и «Т» характеризуются большим относительным содержанием микропор (практически весь объем пор представлен микропорами). В то время как пористая структура сорбента из угля марки «Д» характеризуется суммарным объемом макро- и мезопор 0.06 см³/г. Наибольший объем пор диаметром более 2 нм ($V_p - V_{\mu}$) наблюдается у сорбента на основе угля «Г» (0.08 см³/г).

Выводы:

Методом щелочной активации гидроксидом калия при соотношении КОН/уголь 0.5 г/г и температуре 800°C получены сорбенты из углей марок «Д», «Г», «СС», «Т».

Проведено исследование текстурных характеристик сорбентов методом низкотемпературной адсорбции азота, определены значения объема пор, объема микропор и удельной поверхности. Установлено, что сорбенты, полученные в работе, являются преимущественно микропористыми. Наибольшими текстурными характеристиками обладает сорбент на основе угля марки «Д», его удельная поверхность составляет 1220 м²/г, а объем пор – 0.54 см³/г.

Использование метода щелочной активации приводит к значительному росту текстурных характеристик получаемых сорбентов по сравнению с карбонизацией без щелочи. Удельная поверхность сорбентов из угля марки «Д» выше при щелочной активации, чем при карбонизации, в 35 раз, а сорбентов из угля марки «Т» – в 17 раз.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект АААА-А17-117041910147-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухин В.М. Активные угли России / В.М. Мухин, Тарасов А.В., Клушин В.Н. Под общей редакцией проф. д-ра техн. наук А.В.Тарасова. - М.: Металлургия, 2000. – 352 с.
2. Адсорбционные характеристики углеродных сорбентов из природноокисленного барзасского угля / И.Ю. Зыков [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития, 2017 - Т. 25 - № 6 - С. 621-625.
3. Переработка бурых углей в эффективные сорбенты для решения задач охраны окружающей среды и повышения качества жизни / А.П. Козлов [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета, 2018. - № 3 (127). - С. 93-101.
4. Исследование формирования структуры углеродных сорбентов, полученных из ископаемых углей, методом спектроскопии комбинационного рассеяния / А.П. Никитин [и др.] // Кокс и химия. 2018. - № 12. - С. 4-10

5. Синтез углеродных сорбентов из природноокисленного барзасского угля, импрегнированного гидроксидом калия / А.П. Козлов [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета, 2017 - № 4 (122) - С. 170-176.
6. Влияние температуры щелочной активации на характеристики пористости сорбентов на основе бурого угля / А.П. Козлов [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета, 2018.- № 5 (129). - С. 68-76.
7. Marsh H. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide / Marsh H., Yan S. Denis // Carbon, 1984 - V. 22 - N. 26 - P. 603-611.
8. Fedorova N.I. Effect of the mechanoactivation treatment of coals mixed with an alkali on the properties of adsorbents obtained on their basis / N.I. Fedorova, T.S. Manina, Z.R. Ismagilov // Solid Fuel Chemistry, 2014 - V. 48 - № 4 - P. 245-250
9. Manina T.S. Carbon sorbents based on oxidized kuznetsk basin coal / T.S. Manina, N.I. Fedorova, Z.R. Ismagilov // Coke and Chemistry, 2016 - V. 59 - № 7 - P. 260-263.
3. 10. Методические аспекты определения параметров пористой структуры углеродных сорбентов на основе ископаемых углей / А.П. Козлов [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета, 2017 - № 6 (124) - С. 197-204.

REFERENCES

1. Mukhin V.M. Aktivnye ugli Rossii / V.M. Mukhin, Tarasov A.V., Klushin V.N. Pod obshchey redaktsiyei prof. d-ra tekhn. nauk A.V.Tarasova. - M.: Metallurgiya, 2000. – 352 s.
2. Adsorbtsionnye kharakteristiki uglerodnykh sorbentov iz prirodnookislennogo barzasskogo uglya / I.Yu. Zыkov [i dr.] // Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya, 2017 - T. 25 - № 6 - S. 621-625.
3. Pererabotka burykh ugley v effektivnye sorbenty dlya resheniya zadach okhrany okruzhayushchey sredy i povysheniya kachestva zhizni / A.P. Kozlov [i dr.] // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta, 2018. - № 3 (127). - S. 93-101.
4. Issledovanie formirovaniya struktury uglerodnykh sorbentov, poluchennykh iz iskopaemykh ugley, metodom spektroskopii kombinatsionnogo rasseyaniya / A.P. Nikitin [i dr.] // Koks i khimiya. 2018. - № 12. - S. 4-10
5. Sintez uglerodnykh sorbentov iz prirodnookislennogo barzasskogo uglya, impregnirovannogo gidroksidom kaliya / A.P. Kozlov [i dr.] // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta, 2017 - № 4 (122) - S. 170-176.
6. Vliyanie temperatury shchelochnoy aktivatsii na kharakteristiki poristosti sorbentov na osnove burogo uglya / A.P. Kozlov [i dr.] // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta, 2018.- № 5 (129). - S. 68-76.
7. Marsh H. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide / Marsh H., Yan S. Denis // Carbon, 1984 - V. 22 - N. 26 - P. 603-611.
8. Fedorova N.I. Effect of the mechanoactivation treatment of coals mixed with an alkali on the properties of adsorbents obtained on their basis / N.I. Fedorova, T.S. Manina, Z.R. Ismagilov // Solid Fuel Chemistry, 2014 - V. 48 - № 4 - P. 245-250
9. Manina T.S. Carbon sorbents based on oxidized kuznetsk basin coal / T.S. Manina, N.I. Fedorova, Z.R. Ismagilov // Coke and Chemistry, 2016 - V. 59 - № 7 - P. 260-263.
10. Metodicheskie aspekty opredeleniya parametrov poristoy struktury uglerodnykh sorbentov na osnove iskopaemykh ugley / A.P. Kozlov [i dr.] // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta, 2017 - № 6 (124) - S. 197-204.