

УДК 552.574; 662.74; 543.544-414

DOI: 10.15372/ChUR2022411

EDN: VGBLJZ

Физико-химические основы технологии получения сорбентов из каменных углей активацией гидроксидом калия

Г. Р. МОНГУШ¹, М. П. БАРАНОВА^{2,3}, Т. В. САПЕЛКИНА¹

¹Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, Кызыл (Россия)

E-mail: mongush983@mail.ru

²Сибирский федеральный университет, Красноярск (Россия)

³Красноярский аграрный университет, Красноярск (Россия)

Аннотация

Углеродные сорбенты получены при различных соотношениях уголь/щелочь из углей Каа-Хемского, Межегейского и Элегестского месторождений. Установлено, что для данных образцов углей на стадии активации необходимо использовать массовое соотношение уголь/щелочь, равное 1 : 3 или 1 : 4. Избыточная концентрация щелочи снижает текстурные характеристики. Методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии показано, что в результате щелочной обработки в углях происходят химические изменения молекулярной структуры: увеличивается содержание кислородсодержащих фрагментов, уменьшается количество углерода в ароматических структурах и, как следствие, снижается спекаемость. Выявлено значительное снижение конечной температуры и сужение интервала основного разложения органической массы угля, изменение профиля кривых потери массы в области температур 500–750 °С, соответствующей зоне разложения ароматических структур углей. Определены физико-химические закономерности формирования материалов и оптимальные условия, обеспечивающие получение сорбентов с высокими текстурными характеристиками из спекающихся углей. На основании исследований адсорбционных характеристик (по йоду и метиленовому голубому) образцов сделан вывод о целесообразности использования полученных углеродных сорбентов для очистки промышленных сточных вод от органических загрязнителей (фенол, пиридин и др.).

Ключевые слова: каменный уголь, карбонизация, сорбенты, удельная поверхность, объем пор, гидроксид калия

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для Республики Тыва особо важной задачей является расширение энерготехнологической переработки углей для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. В Улуг-Хемском угольном бассейне имеются большие залежи угля, добыча которого на некоторых месторождениях (Элегестское месторождение) в настоящее время приостановлена из-за высокой стоимости транспортировки (отсутствует железная дорога). Во-

прос местной переработки тувинских углей в ценные продукты весьма актуален. Получение углеродных сорбентов широкого применения может стать одним из направлений их малотоннажной глубокой переработки. Традиционная технология получения углеродных сорбентов из угля включает карбонизацию исходного материала (500–1000 °С) и стадию активации карбонизованного остатка (в присутствии CO₂ или пара) [1].

В последние 20 лет российскими учеными ведутся исследования [2], направленные на получение высокопористых углеродных сорбентов

методом щелочной активации. В работах [3–7] углеродные сорбенты с развитой нанопористой структурой и высокой удельной поверхностью (1000–3000 м²/г) были получены путем импрегнирования твердых ископаемых видов топлива (бурый уголь, уголь и антрацит) гидроксидами щелочных металлов. Для каждого активирующего реагента существует оптимальный температурный диапазон, при котором процесс активации протекает наиболее эффективно, например, для гидроксидов щелочных металлов он составляет 700–900 °С. Исследования [8] показали, что наиболее высокие адсорбционные свойства достигнуты после щелочной активации угля гидроксидом калия (по сравнению с гидроксидом натрия), а увеличение массового соотношения уголь/щелочь (R) (от $R_{\text{KOH}} = 1 : 0.2$ до $R_{\text{KOH}} = 1 : 2$) [5] приводит к возрастанию удельной поверхности и объема пор. Время щелочной обработки в среднем составляет примерно 24 ч [4, 5, 8, 9]. Показано [10], что при повышении температуры от 20 до 800 °С в процессе термолитической смеси бурого угля и гидроксида калия ($R_{\text{KOH}} = 1 : 1$) увеличиваются удельная поверхность (от 8 до 1005 м²/г) и суммарный объем пор (от 0.048 до 0.579 см³/г). В работе [9] также изучалось влияние температуры (от 700 до 800 °С) щелочной активации ($R_{\text{KOH}} = 1 : 0.5, 1 : 1, 1 : 2$). Установлено, что конечная температура процесса карбонизации угольно-щелочных смесей различного состава, приготовленных на основе бурого угля, влияет на текстурные характеристики сорбентов, полученных на их основе. Повышение температуры карбонизации приводит к росту удельной поверхности в среднем в 1.3 раза. При относительно низких соотношениях R_{KOH} в тех же условиях щелочной активации сырье с более низким содержанием кислорода образует сорбент с меньшей удельной поверхностью [11]. В работе [8] подтверждается, что для получения сорбентов с развитой пористой структурой и хорошими адсорбционными характеристиками ($S_{\text{ВЕТ}} > 1000$ м²/г) из природного окисленного барзасского угля (О/С = 0.14), активированного гидроксидом калия, достаточно использовать массовое соотношение $R_{\text{KOH}} = 1 : 0.5$. Авторы [8] также выявили влияние измельчения (частицы не более 0.2 мкм) исходного угля при щелочной активации на объем пор и установили [12], что углеродные материалы, полученные на основе угольно-щелочных смесей, подвергнутых предварительной механической активации, имеют более развитую пористую структуру и высокую адсорбционную актив-

ность. Изучена [13, 14] активируемость (способность образовывать высокопористые материалы) ископаемых углей метаморфического ряда ($C^{\text{daf}} = 70.4\text{--}95.2\%$) в процессе щелочной активации ($R_{\text{KOH}} = 1 : 1$) при нагревании до 800 °С изотермической выдержкой в течение 1 ч. Установлено, что удельная поверхность и объем микропор активированных углей уменьшаются с увеличением степени метаморфизма исходного угля. Угли Улуг-Хемского бассейна среднеметаморфизированные, спекающиеся, что затрудняет получение из них высокопористых углеродных сорбентов. В данной работе, наряду с получением сорбентов с высокими текстурными и сорбционными характеристиками, рассматривается влияние щелочной активации на физико-химические свойства исходного сырья.

Сорбенты имеют ряд параметров, которые определяют их дальнейшее применение в промышленности [2]. В качестве эталонных веществ часто используются йод, метиленовый голубой и бензол [5, 8, 12, 13].

Цель данной работы – исследование методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии изменений физико-химических свойств спекающихся углей Улуг-Хемского бассейна Республики Тыва в процессе их щелочной обработки, а также оптимизация метода получения углеродных сорбентов и изучение их адсорбционных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использованы спекающиеся каменные угли Улуг-Хемского угольного бассейна: Каа-Хемского марки ГЖ (ГЖ), Межегейского марки Ж (Ж1) и Элегестского марки Ж (Ж2) месторождений. Их физико-химические свойства рассмотрены в работах [15–17]. Технические показатели товарных проб углей определены стандартными методами (табл. 1).

Элементный состав используемых материалов установлен с помощью универсального элементного анализатора Vario EL cube (Elementar, Германия), который предназначен для одновременного определения элементов С, Н, N, S (см. табл. 1).

Особенность проведенных исследований заключалась в использовании в качестве щелочного реагента КОН с высокой концентрацией (до $R_{\text{KOH}} = 1 : 5$). Щелочную обработку осуществляли пропиткой исследуемых образцов 50 % водным раствором КОН в течение 24 ч при ком-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика каменных углей

Образец (место- рождение)	A ^a , %	W ^a , %	V ^{daf} , %	S _t ^d , %	Содержание элементов, мас. %					Атомное отношение	
					С	Н	N	S	O*	Н/С	О/С
ГЖ (Каа-Хемское)	2.1	2.0	46	0.21	78.9	5.5	1.6	0	13.9	0.8	0.1
Ж1 (Межегейское)	3.5	0.9	40.4	0.42	82.5	5.3	2.1	0	10.1	0.7	0.0
Ж2 (Элегестское)	6.8	0.8	35.9	0.51	75.0	4.7	2.7	0.03	17.5	0.7	0.1

* Расчет по остатку.

Примечание. A^a – зольность топлива в аналитической пробе, мас. %; W^a – влага воздушно-сухого топлива или аналитическая, мас. %; V^{daf} – выход летучих веществ на сухое беззольное состояние топлива, мас. %; S_t^d – содержание общей серы на сухое состояние топлива, мас. %.

ТАБЛИЦА 2

Расшифровка и формулы расчета структурных параметров углей

Структурный параметр	Расшифровка	Формула расчета*
H _{al} /H	Доля водорода в алифатических фрагментах	$H_{al}/H = I_{3000-2800}/(I_{3000-2800} + I_{900-700})$
AR1	Индекс ароматичности 1	$AR1 = I_{3100-3000}/I_{3000-2800}$
AR2	Индекс ароматичности 2	$AR2 = I_{900-700}/I_{3000-2800}$
f _c	Показатель конденсированности	$f_c = I_{3100-3000}/I_{1600}$
CH ₃ /CH ₂	Длина алифатической цепи	$CH_3/CH_2 = I_{2960}/I_{2920}$
C=O	Доля кислородсодержащих фрагментов	$C=O = I_{1800-1650}/(I_{1800-1650} + I_{1600})$
CH _{al} /C=C _{ar}	Показатель спекаемости	$CH_{al}/C=C_{ar} = I_{2920}/I_{1600}$

* I – числовые значения интенсивности пиков при соответствующем волновом числе.

натной температуре, затем пробу сушили при температуре 105±5 °С. Варьируемые параметры при синтезе: массовое соотношение уголь/щелочь равно 1 : 1; 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5. Фракция угольной пыли составляла менее 0.2 мм, навеска – 10 г.

Карбонизацию образцов проводили в закрытых лабораторных фарфоровых тиглях в муфельной печи. Процесс нагрева состоял из двух этапов: увеличение температуры со скоростью 10 °С/мин до 800 °С и изотермическое выдерживание в течение 1 ч. Далее тигли помещали в эксикатор для охлаждения. Спекшиевые карбонизированные остатки измельчали в фарфоровых ступках с пестиком и отмывали от щелочи дистиллированной водой, раствором соляной кислоты и далее дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Промытые сорбенты высушивали в сушильном шкафу при 105±5 °С до постоянной массы. Для физико-химических исследований угли, пропитанные раствором щелочи (модифицированные угли), также проходили процедуру отмывки от щелочи до нейтральной среды и сушку.

Для определения изменения структуры полученных образцов исходных и модифицирован-

ных углей (с наиболее высокими текстурными характеристиками) применялся ИК-спектральный анализ, который проводился с помощью ИК-Фурье спектрометра Tensor II (Bruker, Германия) в области волновых чисел 400–4000 см⁻¹. Спектры обрабатывали с использованием программного обеспечения OPUS, прилагаемого к спектрометру, с привлечением литературных данных [18]. В табл. 2 представлены пояснения и базовые расчетные уравнения.

Для подтверждения полученных данных был проведен термогравиметрический анализ исходных и химически модифицированных углей с использованием синхронного термического анализатора STA 409 PC (Netzsch, Германия). Образцы нагревали до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин в атмосфере азота со скоростью потока 30 мл/мин. В ходе анализа регистрировали потерю массы (ТГ, %) и скорость потери массы (ДТГ, %/мин).

Для определения удельной поверхности сорбентов регистрировали изотермы адсорбции-десорбции азота (с использованием анализатора удельной поверхности “Термосорб F” (Россия)), по которым устанавливали характеристики пористой структуры. Для определения удельной поверхности и распределения микропор по раз-

мерам некоторые образцы сорбентов проанализированы с помощью анализатора удельной поверхности и пористости ASAP 2020 (Micromeritics, США).

Измерение адсорбционной активности сорбентов осуществляли по статической сорбции йода из водного раствора ($A_{\text{йод}}$) методом титрования тиосульфатом натрия (ГОСТ 6217-74) и адсорбцией из водного раствора метиленового голубого ($A_{\text{голл}}$) (ГОСТ 4453-74).

Для определения структуры полученных образцов сорбентов были сделаны микроснимки поверхности углеродных сорбентов с помощью сканирующего электронного микроскопа ТМ 1000 (Hitachi, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных табл. 1 видно, что исследуемые образцы угля малозольные, с высоким выходом летучих веществ. Содержание общей серы составляет доли процента (до 0.5 мас. %). Угли близки по элементному составу, атомные отношения (О/С, Н/С) слабо отличаются друг от друга. Наиболее высоким содержанием кислорода и атомным отношением О/С характеризуется образец угля Ж2, а отношением Н/С – образец ГЖ.

Для сравнения изменений строения углей после щелочной активации были определены структурные параметры, полученные расчетным путем с использованием данных ранее проведенной работы [18] методом ИК-спектроскопии (табл. 3).

В модифицированных углях наблюдается уменьшение количества углерода в ароматических фрагментах (показатели ароматичности AR1 и AR2). Исключение составляет образец Ж1, для которого данные показатели изменяются в меньшей степени. Уменьшение количества ароматических фрагментов происходит за счет

увеличения кислородсодержащих групп, что подтверждается увеличением структурного параметра С=О (кислородсодержащие фрагменты) (см. табл. 3). Этот рост происходит за счет уменьшения доли водорода в алифатических фрагментах ($H_{\text{ал}}/H$), что указывает на снижение длины алифатической цепи (CH_3/CH_2) и показателя конденсированности углей (f_c). Исключение составляет образец Ж2. Согласно параметру $CH_{\text{ал}}/C=C_{\text{ар}}$, спекаемость модифицированных щелочью (KOH) углей снижается, что облегчает получение сорбентов с высокими текстурными характеристиками. Наибольшей спекаемостью обладают угли Межегейского и Каа-Хемского месторождений по сравнению с углем Элегестского месторождения, что согласуется с пластометрическими показателями образцов (Ж1 – 33, ГЖ – 20, Ж2 – 14), определенными в отделе технического контроля Тувинской горнорудной компании (ТГРК) [16]. В ИК-спектре угля Элегестского месторождения фиксируется наивысшее значение структурного показателя С=О, что может указывать на некоторую природную окисленность данного угля, а это дает преимущество – снижение концентрации щелочи в процессе активации [8].

Результаты исследований образцов методом термогравиметрии представлены на рис. 1 и в табл. 4. Методом термического анализа образцов исходных и модифицированных углей установлено, что на температурной зависимости скорости изменения массы (ДТГ) присутствует два основных пика (см. рис. 1). Первый (в температурном интервале 65–79 °С) соответствует удалению гигроскопической влаги. Второй пик (447–750 °С) связан с разложением органической массы угля (ОМУ) и углеродного остатка образцов углей. Для образцов углей после щелочной активации наблюдается снижение конечной температуры ОМУ (T_2), за счет чего значительно сужается интервал основного раз-

ТАБЛИЦА 3

Структурные параметры углей, рассчитанные на основе метода ИК-спектроскопии

Образец	$H_{\text{ал}}/H$	AR1	AR2	f_c	CH_3/CH_2	С=О	$CH_{\text{ал}}/C=C_{\text{ар}}$
ГЖ	0.664	0.043	0.506	0.024	1.562	0.505	0.351
ГЖ ($R_{\text{KOH}} = 1 : 4$)	0.767	0.009	0.304	0.004	1.667	0.530	0.294
Ж1	0.638	0.080	0.566	0.074	1.515	0.502	0.607
Ж1 ($R_{\text{KOH}} = 1 : 4$)	0.608	0.071	0.644	0.060	1.507	0.506	0.564
Ж2	0.649	0.073	0.541	0.024	1.574	0.574	0.210
Ж2 ($R_{\text{KOH}} = 1 : 3$)	0.671	0.156	0.490	0.038	1.641	0.551	0.146

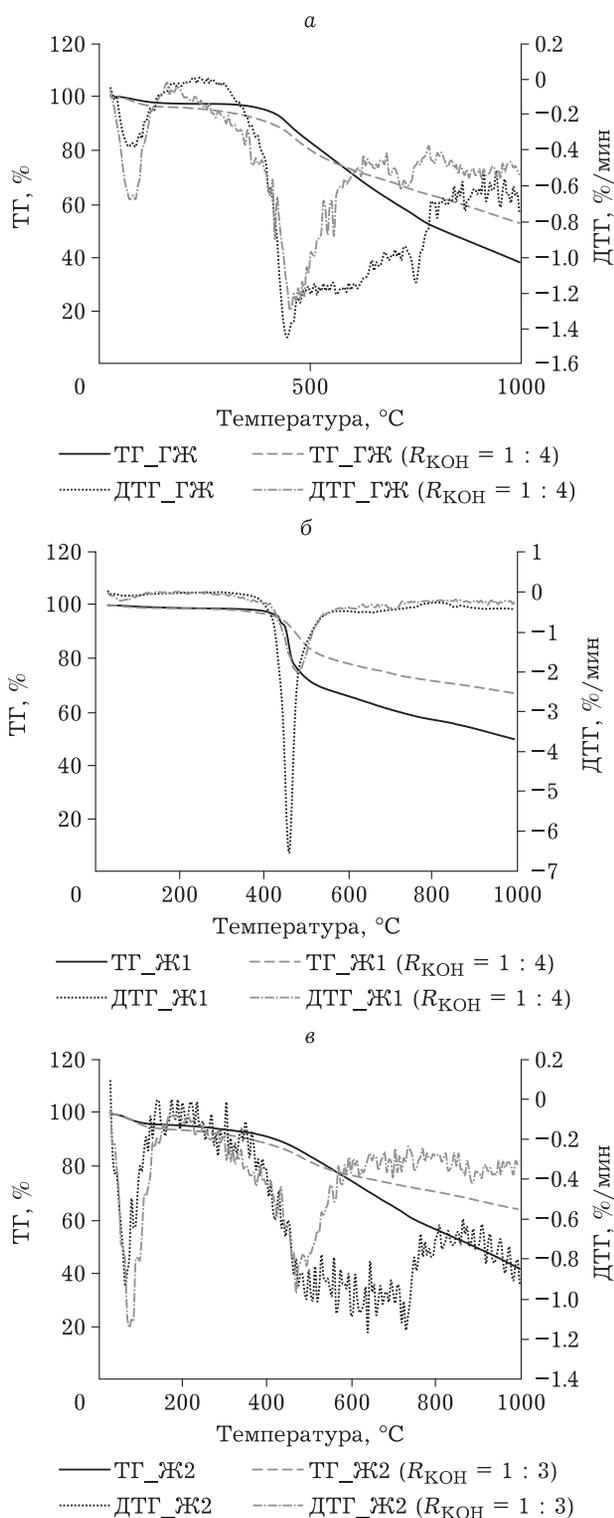


Рис. 1. Термический анализ образцов исходных и модифицированных КОН углей: а – ГЖ и ГЖ ($R_{\text{KOH}} = 1 : 4$); б – Ж1 и Ж1 ($R_{\text{KOH}} = 1 : 4$); в – Ж2 и Ж2 ($R_{\text{KOH}} = 1 : 3$).

ложения. Однако при этом увеличивается общий интервал температурных границ разложения (ΔT) из-за снижения начальной температуры (T_1). Максимальная скорость потери массы

увеличивается лишь для образцов углей ГЖ и Ж1 (см. табл. 4), которые характеризуются высокими показателями атомного соотношения Н/С и высокими выходами летучих веществ. Все температурные изменения связаны с изменением молекулярной структуры углей, преимущественно за счет разрушения высокомолекулярных углеводородов и окисления структурных фрагментов, что подтверждено результатами исследования методом ИК-спектроскопии. Особенно заметны изменения на кривых ДТГ для образцов углей ГЖ и Ж2 в области 500–750 °С, соответствующей температурной зоне разложения ароматических структур угля. Для образца угля Ж1 в интервале основного разложения ОМУ не наблюдается заметного изменения, но для исходного угля процесс протекает более интенсивно, что показывает кривая ДТГ (V_{max} растет до 6 %/мин).

Исследование текстурных свойств образцов (рис. 2, табл. 5) показало, что для образцов угля ГЖ и Ж1 максимальная удельная поверхность и объем пор достигаются при соотношении уголь/щелочь, равном 1 : 4, а для образца Ж2 – при 1 : 3. Очевидно, что данные условия химической активации для исследуемых спекающихся углей обеспечивают улучшение всех текстурных и адсорбционных характеристик полученных сорбентов.

Одним из технологических показателей пригодности сорбента для использования является размер пор (w). Полученные в работе сорбенты имеют узкое распределение пор по размерам. Согласно данным рис. 3, преобладают поры с размерами менее 20 нм. Из данных рис. 4 и табл. 6 следует, что распределение по размерам микропор практически одинаково для образцов сорбентов из углей Ж1 и Ж2, а образец углеродного сорбента из угля ГЖ отличается характером распределения микропор и увеличением среднего размера пор 2.5–6 нм. Для всех образцов углеродных сорбентов на кривых (см. рис. 4) обнаружены пики, характерные для размеров пор 0.8 и 1.2 нм, а также 2.2 (для образцов из углей Ж1, Ж2) и 2.7 нм (для образца из угля ГЖ). Наибольшей удельной поверхностью микропор (220 м²/г) и удельным объемом микропор (0.07 см³/г) характеризуется сорбент образца угля ГЖ (для сравнения: удельная поверхность сорбентов из углей Ж1, Ж2 составляет 53 и 93 м²/г соответственно, объем микропор – 0.020 и 0.028 см³/г соответственно, см. табл. 6).

Судя по микрофотографиям углеродных сорбентов (рис. 5), в результате активации образ-

ТАБЛИЦА 4

Результаты ТГ- и ДТГ-анализа образцов исходных и модифицированных углей

Образец	Температурные границы основного разложения, °С				$V_{max}, \%/мин$
	T_1	T_{max}	T_2	$\Delta T = T_2 - T_1$	
ГЖ	362	447	750	388	1.25
ГЖ ($R_{KOH} = 1 : 4$)	320	460	719	399	1.40
Ж1	410	474	703	292	6.40
Ж1 ($R_{KOH} = 1 : 4$)	366	477	702	335	1.95
Ж2	396	490	723	327	1.10
Ж2 ($R_{KOH} = 1 : 3$)	311	479	695	384	0.85

ТАБЛИЦА 5

Характеристика сорбентов

Образец	Соотношение уголь/щелочь, R_{KOH}	$S_{ВЕТ}, м^2/г$	$V_o, см^3/г$	$A_{йод}, \%$	$A_{гол}, мг/г$
ГЖ	1 : 1	1176.4	0.472	88	—
ГЖ	1 : 2	338.9	0.136	87	—
ГЖ	1 : 3	791.4	0.316	85	—
ГЖ	1 : 4	1464.6	0.588	85	—
ГЖ	1 : 5	1390.8	0.557	91	—
Ж1	1 : 1	1248.2	0.500	57	1225
Ж1	1 : 2	1757.5	0.706	83	1025
Ж1	1 : 3	1785.5	0.715	85	1475
Ж1	1 : 4	1952.3	0.782	86	1350
Ж1	1 : 5	568.2	0.228	87	1400
Ж2	1 : 1	483.4	0.194	80	—
Ж2	1 : 2	919.9	0.369	64	—
Ж2	1 : 3	2330.4	0.933	61	—
Ж2	1 : 4	1549.8	0.621	82	—
Ж2	1 : 5	1315.2	0.527	83	—

Примечания. 1. $S_{ВЕТ}$ – удельная поверхность; V_o – суммарный объем пор; $A_{йод}$ и $A_{гол}$ – адсорбция йода и метиленового голубого соответственно. 2. Прочерк – не анализировали.

цов угля гидроксидом калия и карбонизации полученные сорбенты имеют пористую неупорядоченную структуру с различными размерами пор. Образцы ГЖ ($R_{KOH} = 1 : 4$) и Ж2 ($R_{KOH} = 1 : 3$) имеют губчатую структуру, а образец сорбента Ж1 ($R_{KOH} = 1 : 4$) – чешуйчатую структуру. Показано, что процесс активации КОН оказывает существенное влияние на формирование пористой структуры в ходе высокотемпературного процесса карбонизации исходных образцов угля.

Данные табл. 5 демонстрируют, что для сорбентов ГЖ и Ж1, активированных щелочью КОН, адсорбционная активность по йоду практически одинаковая и относительно высока – 85–91 %. Видно, что общий объем пор сорбентов в диапазоне 0.136–0.933 $см^3/г$ влияет на адсорб-

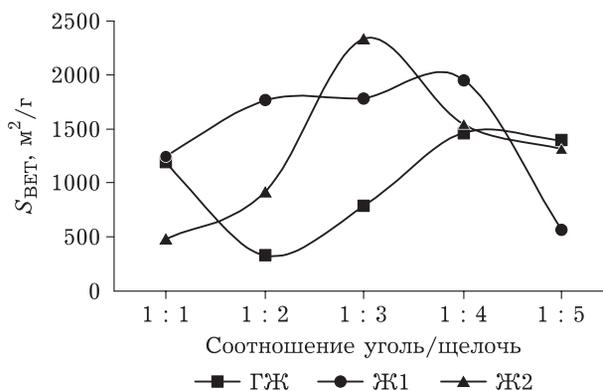


Рис. 2. Графическая зависимость удельной поверхности сорбентов от соотношения уголь/щелочь для образцов ГЖ, Ж1, Ж2.

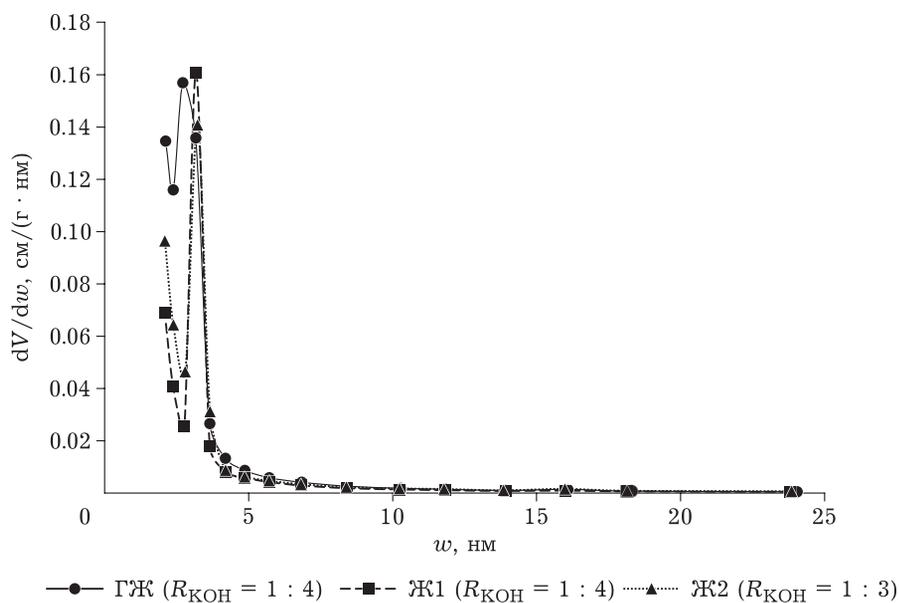


Рис. 3. Дифференциальное распределение пор (dV/dw) по размерам (w) в образцах углеродных сорбентов, полученных из модифицированных углей ГЖ ($R_{\text{KOH}} = 1:4$), Ж1 ($R_{\text{KOH}} = 1:4$), Ж2 ($R_{\text{KOH}} = 1:3$).

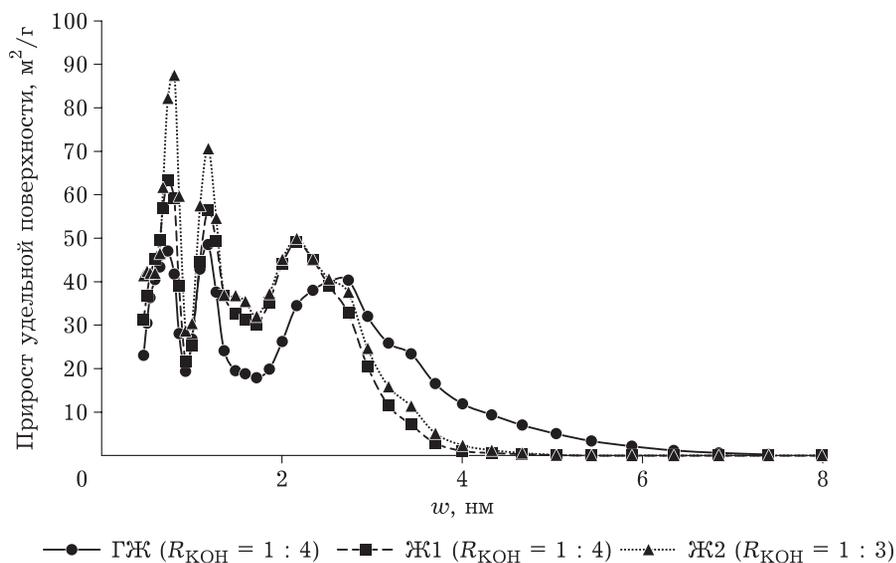


Рис. 4. Распределение микропор по размерам (w) в образцах сорбентов, полученных из модифицированных углей ГЖ ($R_{\text{KOH}} = 1:4$), Ж1 ($R_{\text{KOH}} = 1:4$), Ж2 ($R_{\text{KOH}} = 1:3$).

цию йода образцов углей по-разному. Адсорбция йода незначительно зависит от суммарного объема пор (V_o) в образцах углеродных сорбентов

из углей ГЖ и Ж1, слабо повышаясь в области больших значений V_o , а взаимосвязи сорбции йода образца Ж2 от объема пор не выявлено.

ТАБЛИЦА 6

Текстульные характеристики сорбентов из модифицированных образцов углей

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{m}^2/\text{г}$	$S_{\text{ВЕТ}}^{\text{микро}}$, $\text{m}^2/\text{г}$	$S_{\text{ВЕТ}}^{\text{спрочие поры}}$, $\text{m}^2/\text{г}$	V_o , $\text{cm}^3/\text{г}$	$V_o^{\text{микро}}$, $\text{cm}^3/\text{г}$	$D_{\text{сп}}^{\text{микро}}$, nm
ГЖ ($R_{\text{KOH}} = 1:4$)	1503.6	220.5	1283.2	0.92	0.07	2.5
Ж1 ($R_{\text{KOH}} = 1:4$)	1735.4	53.4	1682.0	0.92	0.02	2.1
Ж2 ($R_{\text{KOH}} = 1:3$)	1967.9	93.2	1874.8	1.06	0.02	2.2

Для определения адсорбционной активности по метиленовому голубому выбран образец углеродного сорбента из угля Ж1. Этот сорбент имеет самые высокие показатели (до 1475 мг/г) в сравнении с образцом активированного угля (активный уголь КАД-молотый ТУ 2162-010-79906011-2006) со значением 218 мг/г, определенным в соответствии с ГОСТ 4453-74 74 “Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный” [17]. Из данных табл. 5 также следует, что самые высокие показатели адсорбционной активности по метиленовому голубому соответствуют области больших объемов пор.

Полученные результаты демонстрируют возможность применения сорбентов из тувинских спекающихся углей для очистки технологических стоков Кызылской ТЭЦ от ряда органических загрязнителей, например, фенолов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования определены физико-химические закономерности активации КОН спекающихся углей Каа-Хемского, Межегейского и Элегестского месторождений с целью получения углеродных сорбентов. Сорбенты имеют преимущественно микропористую структуру (с преобладанием пор размером до 20 нм). Для получения сорбентов с высокими сорбционными характеристиками (с удельной поверхностью до 2300 м²/г и объемом пор до 0.933 см³/г) для спекающихся углей на стадии активации необходимо использовать КОН с массовым соотношением уголь/щелочь, равным 1 : 3 или 1 : 4. Из природноокисленного угля Элегестского месторождения можно получить более высокопористые материалы, чем из спекающегося угля Каа-Хемского месторождения. Удельная поверхность таких материалов составила порядка 1500 м²/г.

Используя методы ИК-спектроскопии и термогравиметрии установлено, что модифицированные щелочью образцы углей претерпевают изменения в молекулярной структуре, что облегчает получение сорбентов с высокими сорбционными характеристиками. В частности обнаружено, что количество углерода в ароматических структурах модифицированных углей уменьшается, увеличивается содержание кислородсодержащих фрагментов, снижается спекаемость углей. В характеристиках термического разложения органической массы наблюдается значительное снижение конечной температуры

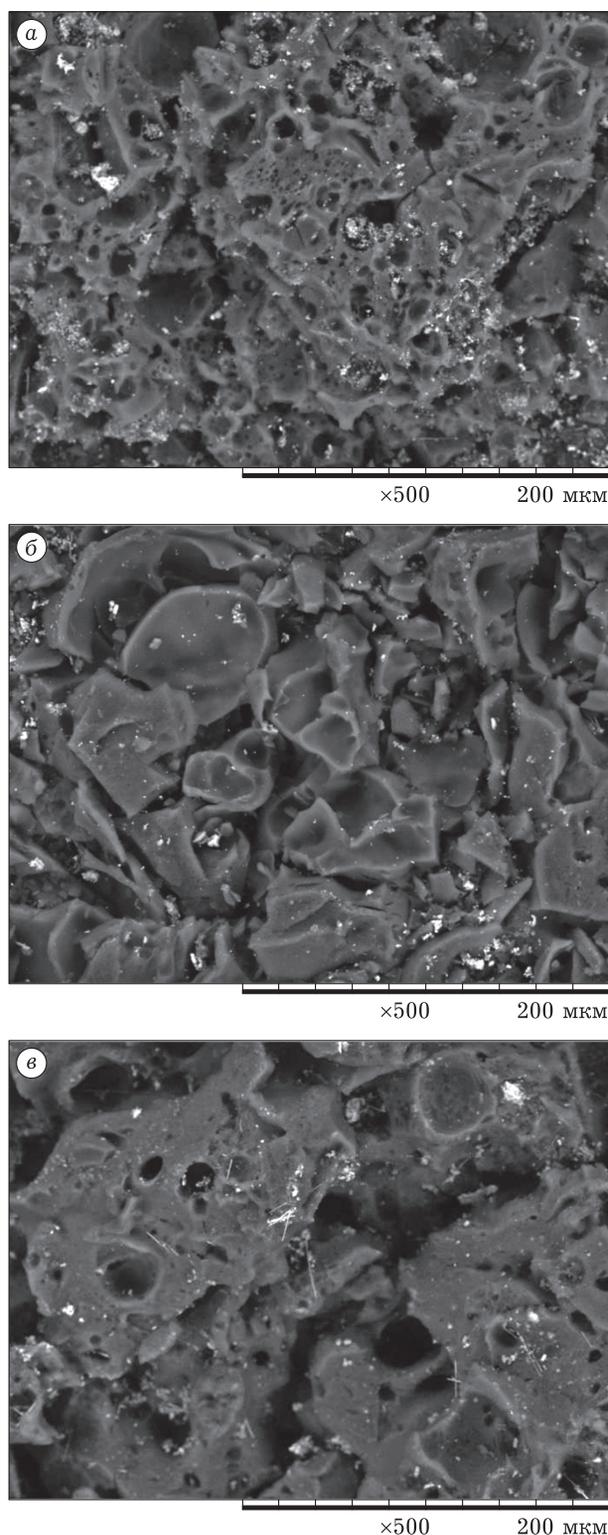


Рис. 5. Микрофотографии углеродных сорбентов, полученных в результате активации щелочью (КОН) исследуемых образцов углей: а – ГЖ ($R_{\text{КОН}} = 1 : 4$); б – Ж1 ($R_{\text{КОН}} = 1 : 4$), в – Ж2 ($R_{\text{КОН}} = 1 : 3$).

разложения ОМУ, при этом общий интервал температурных границ разложения угля увеличивается за счет снижения начальной темпера-

туры. Особенно значимы изменения на кривых потери массы для образцов углей ГЖ и Ж2 в области 500–750 °С – температурной зоне разложения ароматических структур угля. Полученные результаты подтверждают, что щелочная активация увеличивает реакционную способность образцов углей и процесс порообразования проходит более интенсивно при низких температурах. Этот факт, безусловно, положительно влияет на производство высокопористых углеродных материалов.

Результаты определения адсорбционной активности по йоду и метиленовому голубому позволяют сделать вывод о возможности использования полученных сорбентов для очистки промышленных сточных вод от ряда органических загрязнителей (фенолов, пиридинов и т. д.).

Работа выполнена в рамках базового проекта “Исследование ресурсосберегающих процессов углубленной переработки углей и вскрышных пород угленосных формаций и техногенных отходов” ТувИКОПР СО РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-43-420016/20.

Авторы выражают благодарность И. П. Иванову, О. Ю. Фетисовой (Институт химии и химической технологии СО РАН) за помощь при анализе проб.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кураков Ю. И., Маликов И. Н., Свиридова А. Н. Углеродные сорбенты из ископаемых углей // Евразийский союз ученых. 2015. № 9 (18). С. 50–54.
- Зыков И. Ю., Звекон А. А., Дудникова Ю. Н., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р. Исследование физико-химических характеристик углеродных сорбентов из каменных углей Кузбасса // Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та. 2019. № 5. С. 20–27.
- Кучеренко В. А., Тамаркина Ю. В., Раенко Г. Ф. Влияние гидроксида калия на структуру и развитие поверхности бурого угля при щелочной активации // Химия, физика и технология поверхности. 2019. Т. 8, № 2. С. 133–142.
- Тамаркина Ю. В., Колобродов В. Г., Шендрик Т. Г., Кучеренко В. А. Влияние гидроксида калия на структуру и развитие поверхности бурого угля при щелочной активации // Химия твердого топлива. 2009. № 4. С. 44–48.
- Ворсина Е. В., Москаленко Т. В., Михеев В. А. Получение углеродных сорбентов химической модификацией бурого угля Харанорского месторождения // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 2 (часть 3). С. 1–8.
- Хоанг К. Б., Ондаганова З. К., Пестов С. М., Флид В. Р., Темкин О. М. Особенности технологии получения активированных углей на основе антрацита // Химия твердого топлива. 2021. № 5. С. 3–14.
- Шендрик Т. Г., Тамаркина Ю. В., Кучеренко В. А., Грибанова А. С. Жидкие продукты щелочной активации бурого угля Александрийского месторождения // Химия твердого топлива. 2011. № 5. С. 16–21.
- Зыков И. Ю., Дудникова Ю. Н., Козлов А. П., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р. Адсорбционные характеристики углеродных сорбентов из природноокисленного барзасского угля // Химия уст. разв. 2017. Т. 25, № 6. С. 621–625.
- Козлов А. П., Зыков И. Ю., Дудникова Ю. Н., Цветков В. Э., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р. Влияние температуры щелочной активации на характеристики пористости сорбентов на основе бурого угля // Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та. 2018. № 5. С. 68–75.
- Тамаркина Ю. В., Кучеренко В. А., Шендрик Т. Г. Взаимосвязь газовой выделенности и порообразования при щелочной активации бурого угля // Химия твердого топлива. 2015. № 2. С. 34–40.
- Тамаркина Ю. В., Кучеренко В. А., Шендрик Т. Г. Развитие удельной поверхности при термолитизе в присутствии гидроксида калия // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, № 9. С. 1452–1455.
- Федорова Н. И., Манина Т. С., Исмагилов З. Р. Влияние механоактивационной обработки углей в смеси со щелочью на свойства адсорбентов, полученных на их основе // Химия твердого топлива. 2014. № 4. С. 32–37.
- Тамаркина Ю. В., Кучеренко В. А., Шендрик Т. Г. Щелочная активация углей Донбасса разной степени метаморфизма // Химия твердого топлива. 2013. № 1. С. 3–7.
- Звекон А. А., Зыков И. Ю., Дудникова Ю. Н., Михайлова Е. С., Цветков В. Э., Исмагилов З. Р. Исследование сорбции органических соединений углеродными сорбентами из углей Кузбасса // Кокс и химия. 2019. № 6. С. 22–27.
- Монгуш Г. Р., Баранова М. П., Чульдун К. К. Определение особенностей горения углей методами термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии // Журн. Сибирского федер. ун-та. Сер. Техника и технологии. 2022. Т. 15, № 3. С. 346–355.
- Монгуш Г. Р. Исследование изменения технических показателей и химических свойств (методом ИК-спектрального анализа) угольных смесей тувинских месторождений. // Междунар. журн. приклад. и фундам. исслед. 2019. № 12. С. 157–162.
- Монгуш Г. Р., Сапелкина Т. В., Тас-оол Л. Х. Изменение физико-химических свойств мелкодисперсного угля Каа-Хемского месторождения при обогащении в тяжелых водных средах // Успехи современного естествознания. 2018. № 12. С. 14–19.
- Jiang J., Yang W., Cheng Y., Liu Zh., Zhang Q. Molecular structure characterization of middle-high rank coal via XRD, Raman and FTIR spectroscopy: Implications for coalification // Fuel. 2019. No. 239. P. 559–572.