

УДК 662.74; 544.723.212

DOI: 10.15372/ChUR2019179

Текстурные характеристики сорбентов из каменных углей Кузбасса

И. Ю. ЗЫКОВ, Ю. Н. ДУДНИКОВА, В. Э. ЦВЕТКОВ

*Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово (Россия)**E-mail: zyak.kot@mail.ru*

Аннотация

Исследованы текстурные характеристики углеродных сорбентов, полученных из каменных углей Кузбасса марок Д, Г, Ж, СС и Т методом щелочной активации с использованием гидроксида калия. Гомогенизацию углещелочной смеси проводили механическим смешением при массовом соотношении КОН/уголь, равном 1 : 1. Показано, что сорбенты, приготовленные из активированного щелочью каменного угля, обладают развитой пористой структурой и выраженной микропористостью. Структура микропор сорбентов практически не зависит от марки каменного угля. Вклад мезопор в пористость сорбентов незначителен и наблюдается в большей степени при использовании угля марки Ж. Установлено, что удельная поверхность и объем пор сорбентов увеличиваются в следующем ряду марок каменных углей: Т < СС < Ж < Г < Д. Максимальными текстурными характеристиками обладает сорбент из угля марки Д: его удельная поверхность составляет 1340 м²/г, объем пор – 0.58 см³/г; минимальными – сорбент из угля марки Т: 780 м²/г и 0.33 см³/г соответственно.

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

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение водных ресурсов – важная проблема, с которой сталкивается современное общество. На территории Российской Федерации большинство источников пресной воды загрязнены [1], поэтому в настоящее время необходимо совершенствовать подходы к очистке воды как на стадии забора воды из водоемов, так и при ее сбросе. Эффективный и недорогой способ очистки воды от широкого ряда примесей – сорбционный метод с использованием углеродных сорбентов.

Углеродные сорбенты получают различными способами из широкого ряда углеродсодержащих природных, синтетических и искусственных материалов [2]. В качестве исходного сырья для получения углеродных сорбентов можно

использовать каменный уголь. Ранее нами показано [3–7], что химическая активация различных углей гидроксидом калия способствует формированию развитой пористой структуры углеродных сорбентов.

Твердые углеродные сорбенты представляют собой пористый материал, на поверхности и в порах которого происходит сорбция растворенных в воде веществ. Эффективность процесса сорбции может определяться химической природой самой поверхности, ее площадью и структурой пор. Удельная площадь поверхности сорбента – важный показатель сорбционных свойств. Изучение физической адсорбции газов сорбентами может дать ценную информацию об их удельной поверхности и пористой структуре. Наиболее широко для этой цели в настоящее время используется адсорбция азота.

Цель работы – исследование текстурных характеристик углеродных сорбентов, полученных методом щелочной активации каменных углей Кузбасса различной стадии метаморфизма.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения углеродных сорбентов использовали низкосольные каменные угли пяти марок (Д, Г, Ж, СС, Т) месторождений Кузбасса. Из товарного угля каждой марки последовательным измельчением и квартованием приготовлены пробы с крупностью частиц 0.2–0.5 мм и высушены на воздухе. Для аналитических исследований использовался уголь с размером частиц менее 0.2 мм.

Характеристики исходного угля изучены в соответствии со стандартами ИСО 602–74, ИСО 562–74 (технический анализ) и ИСО 625–75 (элементный состав). Состав органической массы угля определяли методами элементного анализа с помощью CHNOS-анализатора ThermoFlash-2000 (Thermo Fisher Scientific, Великобритания).

Сорбенты получали методом щелочной активации по методике, описанной в [8]. Каменный уголь и КОН смешивали при массовом соотношении 1 : 1 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 до равномерного распределения частиц угля и КОН в смеси.

Щелочную активацию каменного угля осуществляли в изотермических условиях при температуре 800 °С в течение 60 мин. Средняя скорость нагрева от комнатной температуры до температуры активации составляла ~9 °С/мин. После активации сорбенты охлаждали в инертной среде до комнатной температуры. Крупные агломерации спекшихся частиц образца измельчали до крупности <1 мм, затем отмывали от оставшегося КОН последовательно дистиллированной водой, раствором 0.1 М HCl и далее дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Промытые сорбенты высушивали в сушильном шкафу при 105±3 °С до постоянной массы. Полученные углеродные сорбенты представляли собой неоднородный по размерам частиц порошок. Для исследования текстурных характеристик использовали фракцию 0.2–0.5 мм.

Изучение пористой структуры углеродных сорбентов, включающее определение удельной поверхности (S_{BET}), общего объема пор (V_{Σ}),

объема мезопор (V_{me}) и микропор (V_{mi}), проводили с использованием анализатора ASAP-2020 (Micromeritics, США) методом низкотемпературной адсорбции азота. Измерения изотерм адсорбции-десорбции азота при 77 К проводили в области равновесных относительных давлений паров азота $p/p_0 = 0.001–0.995$. Перед проведением измерений образцы сорбентов вакуумировали при 200 °С в течение 720 мин и остаточном давлении 0.67 Па для полного удаления сорбированных примесей из пор.

Для определения удельной поверхности сорбентов использовали модель Brunauer–Emmett–Teller (BET). Для расчета объема микропор применяли t-Plot метод с использованием уравнения Harkins–Jura. Объем мезопор рассчитывали методом Barrett–Joyner–Halenda (BJH). Распределение микропор по размерам построено при помощи метода функционала плотности (density functional theory, DFT). Данные методы позволяют рассчитать характеристики пористой структуры углеродных сорбентов, полученных на основе ископаемых углей [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики исходных образцов каменного угля, использованных для получения сорбентов, представлены в табл. 1 в порядке увеличения стадии метаморфизма. Из результатов технического анализа следует, что исходные каменные угли характеризуются невысокими значениями зольности (3.1–8.4 %) и влаги (до 4.5 %). Выход летучих компонентов для углей марок СС и Т не превышает 20 %, а для углей марок Д и Г одинаков и составляет ~43 %. Содержание гетероатомов в использованных в работе каменных углях уменьшается с 14.2 до 5.6 % на *daf* при увеличении стадии метаморфизма.

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота для полученных сорбентов. Кривые имеют типичный для микропористых образцов вид: присутствует начальный участок быстрого заполнения микропор, затем происходит их насыщение, что выражается в выходе изотермы на плато при значениях $p/p_0 > 0.1$. Участок, параллельный оси относительных давлений, находится при значениях поглощенного объема азота, близких к значению максимальной адсорбции. На изотермах для сорбентов из углей марок Д, Г и Ж наблюдается узкая петля гистерезиса, что свидетельствует о незначительном содержании мезопор в сорбенте. Для сорбен-

ТАБЛИЦА 1

Характеристики исходных образцов каменного угля Кузбасса

Марка угля	Технический анализ, %			Элементный состав, % на daf			Атомное отношение	
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C	H	(O + N + S)	H/C	O/C
Д	4.5	3.4	43.3	80.2	5.6	14.2	0.84	0.13
Г	2.2	3.1	43.3	81.8	5.6	12.6	0.82	0.12
Ж	1.4	6.5	34.3	86.3	5.7	8.0	0.79	0.07
СС	1.9	6.0	19.5	87.5	4.5	8.0	0.62	0.07
Т	0.5	8.4	14.1	90.3	4.1	5.6	0.54	0.05

Примечание. W^a – влага аналитическая, A^d – зольность, V^{daf} – выход летучих веществ, daf – сухое беззольное состояние образца.

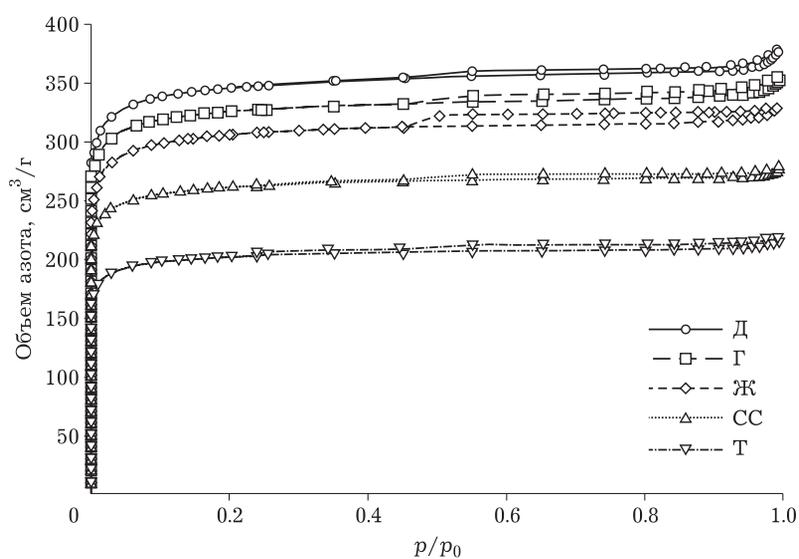


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К образцов углеродных сорбентов, полученных щелочной активацией каменного угля Кузбасса различных марок.

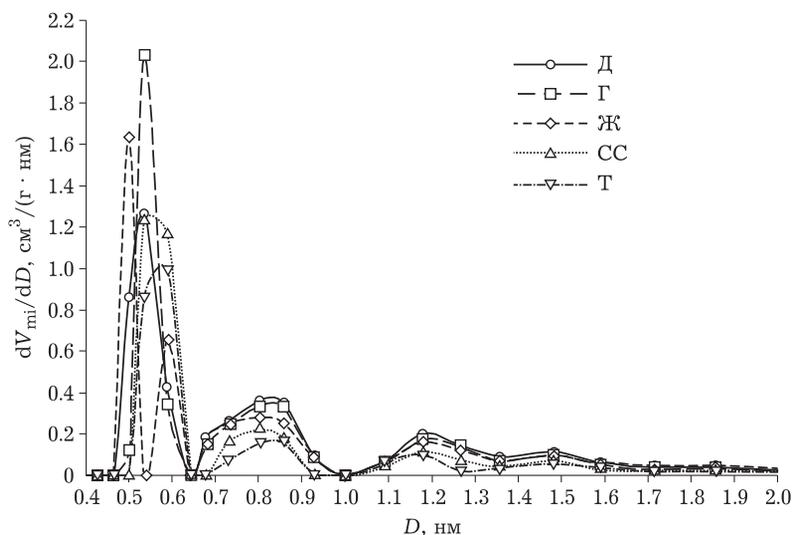


Рис. 2. Дифференциальное распределение микропор в образцах углеродных сорбентов, полученных щелочной активацией каменного угля Кузбасса различных марок

тов из углей марок СС и Т гистерезис изотерм адсорбции азота практически отсутствует.

При помощи программного обеспечения прибора ASAP-2020 методом DFT построено дифференциальное распределение объема микропор dV_{mi}/dD , по классификации ИЮПАК верхняя граница диаметра микропор $D = 2$ нм (рис. 2).

Углеродные сорбенты имеют полимодальное распределение микропор по размерам (см. рис. 2). Для всех исследуемых углеродных сорбентов можно выделить три области микропор: до 0.65, 0.7–0.9 и 1.0–2.0 нм. Аналогичным характером распределения микропор обладают образцы полукочков каменного угля [10] и сорбентов из бурого угля [11]. Максимум распределения пор приходится на поры диаметром 0.45–0.65 нм. В данной области для сорбентов из углей марок Д и Г определяется один острый пик с максимумом в районе 0.54 нм, для сорбента из угля марки Ж таких максимумов два (при 0.50 и 0.59 нм), а для марок СС и Т наблюдается широкий максимум в районе 0.54–0.59 нм. Средняя область распределения 0.7–0.9 нм представлена широким пиком без четко выраженного максимума, величина площади под которым увеличивается при переходе от сорбента из угля марки Т к сорбенту из угля марки Д. Подобная картина наблюдается и в третьей области микропор (1.0–2.0 нм): кривая распределения для сорбента из угля марки Д проходит выше остальных. Таким образом, сорбенты, полученные из различных марок каменных углей, обладают подобной структурой микропор в области 0.7–2.0 нм, отличаясь только их объемом. Иная картина наблюдается в области менее 0.65 нм, где для каждого сорбента преобладают различные микропоры.

В табл. 2 приведены характеристики пористой структуры полученных сорбентов. Анализ данных показывает, что исследуемые сорбенты

обладают высокими текстурными характеристиками. Минимальная удельная поверхность сорбента из угля марки Т составляет $780 \text{ м}^2/\text{г}$, максимальная (сорбент из угля марки Д) – $1340 \text{ м}^2/\text{г}$. Объем микропор, как и общий объем пор, уменьшаются с ростом стадии метаморфизма исходного угля. Объем мезопор для сорбентов из низкотемпературных углей выше, чем для образцов, полученных из высокометаморфизованных углей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углеродные сорбенты, полученные щелочной активацией каменных углей Кузбасса, обладают высокими текстурными характеристиками и выраженной микропористой структурой. Развитие мезопор в сорбентах незначительно. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота для полученных сорбентов подобны, как и распределения микропор по размерам. Все исследованные текстурные характеристики сорбентов увеличиваются в ряду марок каменных углей $T < СС < Ж < Г < Д$, что коррелирует с уменьшением стадии метаморфизма угля в ряду $T > СС > Ж > Г > Д$. Максимальными характеристиками обладает сорбент из угля марки Д, его удельная поверхность составляет $1340 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор – $0.58 \text{ см}^3/\text{г}$. Относительное содержание мезопор максимально для сорбента из угля марки Ж, однако количество их невелико и составляет только 13.7 % по объему.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект № АААА-А17-117041910147-2).

При выполнении работы использовалось оборудование Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Государственный доклад “О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2017 году”. М.: Минприроды России; НПП “Кадастр”, 2018. С. 87–112.
- 2 Мухин В. М., Тарасов А. В., Клушин В. Н. Активные угли России / под общ. ред. проф. д-ра техн. наук А. В. Тарасова. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
- 3 Зыков И. Ю., Дудникова Ю. Н., Козлов А. П., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2017. Т. 25, № 6. С. 621–625.
- 4 Козлов А. П., Зыков И. Ю., Дудникова Ю. Н., Цветков В. Э., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р. // Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та. 2018. № 3 (127). С. 93–101.

ТАБЛИЦА 2

Характеристики углеродных сорбентов, полученных из каменных углей Кузбасса методом щелочной активации

Марка угля	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ми}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ме}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
Д	1340	0.58	0.46	0.07
Г	1260	0.54	0.44	0.06
Ж	1180	0.51	0.41	0.07
СС	1010	0.43	0.35	0.03
Т	780	0.33	0.27	0.03

- 5 Федорова Н. И., Дудникова Ю. Н., Зыков И. Ю., Козлов А. П., Исмагилов З. Р. // Кокс и химия. 2018. № 8. С. 19–23.
- 6 Никитин А. П., Зыков И. Ю., Козлов А. П., Исмагилов З. Р. // Кокс и химия. 2018. № 12. С. 4–10.
- 7 Козлов А. П., Зыков И. Ю., Дудникова Ю. Н., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р. // Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та. 2017. № 4 (122). С. 170–176.
- 8 Звеков А. А., Зыков И. Ю., Дудникова Ю. Н., Михайлова Е. С., Цветков В. Э., Исмагилов З. Р. // Кокс и химия. 2019. № 6. С. 22–27.
- 9 Козлов А. П., Дудникова Ю. Н., Зыков И. Ю., Созинов С. А., Исмагилов З. Р. // Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та. 2017. № 6 (124). С. 197–203.
- 10 Федорова Н. И., Дудникова Ю. Н., Исмагилов З. Р. // Кокс и химия. 2018. № 4. С. 29–33.
- 11 Kozlov A. P., Zykov I., Dudnikova Yu., Tsvetkov V., Fedorova N., Ismagilov Z. R. / Proceed. of the 9th Russian-Chinese Symposium “Coal in the 21st Century: Mining, Intelligent Equipment and Environment Protection” Qingdao, 18–21 October 2018. P. 328–331.