

УДК 662.74

ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУКОКСА ИЗ ДЛИННОПЛАМЕННОГО УГЛЯ

Дудникова Ю.Н., к.х.н., научный сотрудник

Федорова Н.И., к.х.н., ведущий научный сотрудник

Научный руководитель: Исмагилов З.Р., чл.-корр. РАН

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
г. Кемерово

Одним из направлений нетопливного использования ископаемых углей является производство на их основе углеродных сорбентов. Считается, что наиболее приемлемыми для получения сорбционных материалов являются каменные угли с высоким (более 40%) выходом летучих веществ, например, бурые, длиннопламенные и газовые [1,2]. Благодаря такому количеству летучих веществ, подобные угли можно использовать для получения сорбентов путем пиролиза и активации.

Длиннопламенные каменные угли содержатся почти во всех угольных бассейнах страны, и, в частности, в Кузбассе. Угли Кузнецкого угольного бассейна характеризуются невысоким содержанием золы (до 12-14%), серы (0.4%) и выходом летучих веществ до 41-43%. Содержание витринита в них колеблется в пределах 65-98%. Все показатели указывают на то, что данные угли можно использовать для получения адсорбентов.

Одним из наиболее важных показателей качества углеродных сорбентов является их пористая структура. Параметрами пористой структуры приняты суммарный объём пор (сумма объёмов пор всех разновидностей, $\text{см}^3/\text{г}$ сорбента); предельный объём сорбционного пространства, представляющий собой сумму объёмов сорбирующих пор ($V_{mi} + V_{me}$, $\text{см}^3/\text{г}$ сорбента), размер пор (диаметр, нм) [2]. Высокую адсорбционную способность определяет развитая пористая структура активных углей.

Традиционная технология получения углеродных сорбентов из каменных углей включает в себя стадии карбонизации исходного материала, в результате которой создается первичная пористая структура, и активации карбонизированного остатка, где происходит дальнейшее развитие структуры пор. Следовательно, целесообразно проводить исследования, направленные на выявление текстурных характеристик пористого пространства, образующегося в процессе пиролиза.

В данной работе приведены результаты исследования пористой структуры карбонизата, полученного из длиннопламенного (марка Д) угля.

В качестве объекта исследования использовалась теварная проба технологической марки Д, отобранная на шахте Алексиевская (Кузнецкий угольный бассейн), характеристика которого приведена в таблице 1. Технический анализ

углей проводили стандартными методами. Состав органической массы углей определяли методами элементного анализа.

Таблица 1. Характеристика исходного угля

Код об- разца угля	Технический анализ, %				Элементный состав, % на <i>daf</i>			Атомное отношение	
	<i>W^a</i>	<i>A^d</i>	<i>V^{daf}</i>	<i>S_t^d</i>	С	Н	(О +Н + С)	Н/С	О/С
Д	1.8	9.4	44.4	0.3	79.4	5.6	15.0	0.85	0.14

Термический анализ проводили на термоанализаторе фирмы *Netzsch STA 409* в следующих условиях: масса образца 40 мг; тигель платиново-иридиевый; нагрев до 1000⁰С со скоростью 10⁰С/мин в среде гелия. В ходе анализа регистрировали потерю массы (ТГ) и скорость потери массы (ДТГ). Для характеристики термического разложения использовали показатели: *T_{max}* – температура максимальной скорости разложения, *V_{max}* – скорость разложения в точке перегиба. Потерю массы (*Δm*) рассчитывали в интервалах температур наиболее интенсивного разложения образца.

Карбонизацию угольного образца (размер частиц менее 3 мм) проводили в муфельной печи в фарфоровых тиглях с притертymi крышками. Режим пиролиза: нагрев со скоростью 10 град/мин до температуры 600⁰С, далее изотермическая выдержка 1 ч и последующее быстрое охлаждение тиглей с коксющими остатками в экскаторе. После охлаждения образовавшиеся карбонизаты вынимали из тиглей, измельчали до размера частиц менее 2 мм и подвергали аналитическим исследованиям.

Морфологические свойства карбонизованного остатка изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем микроскопе JSM 6390 LA (Jeol, Япония).

Величину удельной поверхности (*S_{BET}*, м²/г) и характеристики пористой структуры (общий объем пор *V_Σ*, см³/г; объем мезо- и микропор - *V_{me}* и *V_{mi}*, см³/г) изученных образцов углеродных материалов получали из анализа изотерм адсорбции-десорбции N₂ при -195,97⁰С (77,4 К), измеренных на объемной вакуумной статической установке ASAP-2400. Перед проведением адсорбционных измерений исследуемые образцы вакуумировали непосредственно в специальном порту прибора при 200⁰С в течение 12 часов до остаточного давления не менее 10⁻⁵ Па. Измерения изотерм адсорбции-десорбции азота вели в области равновесных относительных давлений паров от 10⁻³ до 0,996 *P/P₀*. Средний диаметр пор оценивали по формуле *D_{cp} = 4V_Σ/S_{BET}*.

На первом этапе работы для выявления особенностей термической деструкции угля и определения температуры выдержки при карбонизации был проведен термогравиметрический анализ испытуемого угля (таблица 2). Полученные результаты показывают, что основное разложение органической массы исследованного образца угля происходит в интервале температур 300-600⁰С.

Потеря массы угольный образцом в данном температурном интервале составляет величину 25.0%, в высокотемпературной области (600-800°C) потеря массы не превышает 6.3%. В соответствии с полученными результатами термогравиметрического анализа, процесс карбонизации исходного угля проводили в муфельной печи при температуре основного удаления летучих веществ (600°C).

Таблица 2. Результаты термогравиметрического анализа образца угля

Код образца угля	T _{max} , °C	V _{max} , % /min	Δm, мас. %, при температурах, °C				
			20-160	160-300	300 - 600	600-800	20-1000
Д	444	2,11	2,0	1,3	25,5	6,3	37,4

Карбонизованный остаток из угля марки Д слабоспекшийся, представлял собой кусочки, которые ломались при небольшом надавливании. Поверхность образца неоднородная: с участками, характеризующимися плотной структурой и с пористой текстурой (рисунок 1). Участки с пористой текстурой имеют рифлёную поверхность с открытыми щелевидными и туннелевидными выходами, образующими систему пор с достаточно мелкими размерами.

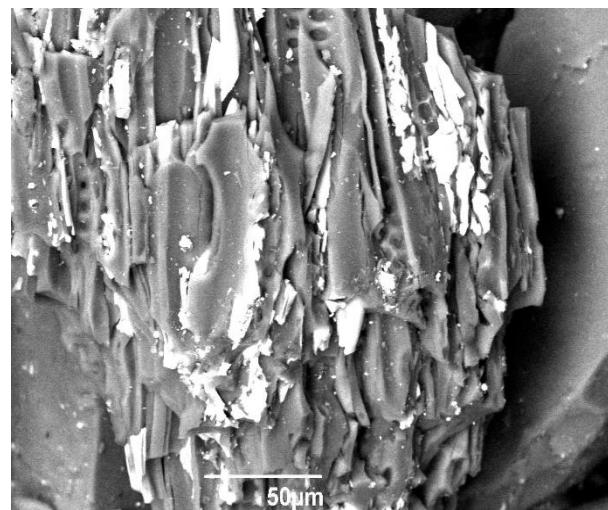
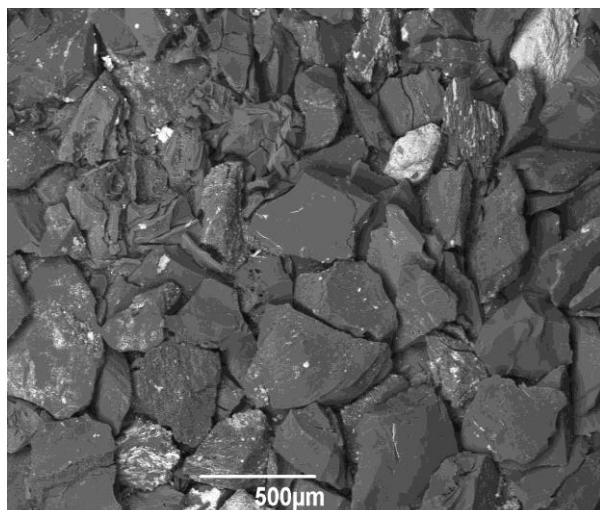


Рисунок 1. Морфология поверхности карбонизата, полученного из угля технологических марок Д

Изучение пористой структуры карбонизата проводили методом низкотемпературной адсорбции азота. На рисунке 2 приведена изотерма адсорбции-десорбции азота изученным образцом карбонизата, которую по классификации IUPAK можно отнести к I типу, что указывает на наличие в пористой структуре образца достаточного количества микропор. Представленная изотерма имеет петлю капиллярно-конденсационного гистерезиса типа H4, который характерен для микропористых твердых тел, у которых преобладают щелевидные

поры, развитая микропористая система, и относительно невысокий объём пор других размеров.

Параметры пористой структуры, рассчитанные по изотермам адсорбции-десорбции азота представлены в таблице 3.

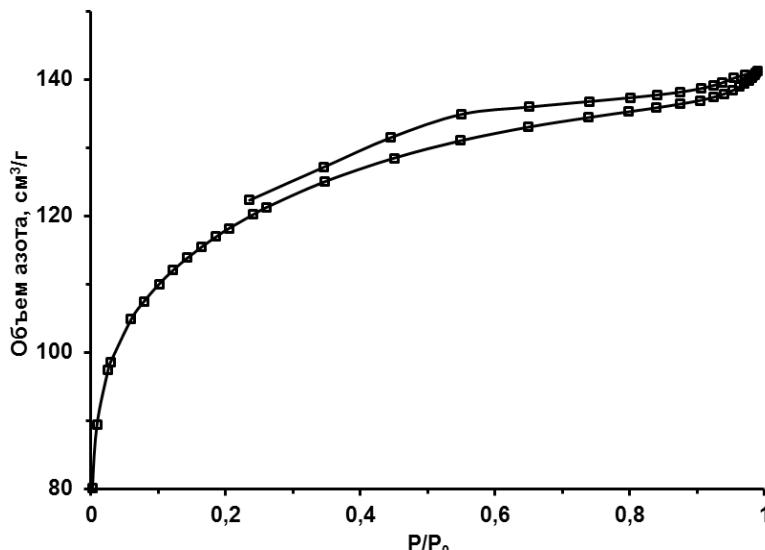


Рисунок 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота

Таблица 3. Характеристика пористой структуры исследованного образца карбонизата, полученных из угля технологических марок Д

Удельная поверхность S_{BET} , м ² /г	Общий объем пор V_{Σ} , см ³ /г	Объем микропор V_{mi} , см ³ /г	Объем мезопор V_{me} , см ³ /г	Объем макропор V_{ma} , см ³ /г	Относительное содержание микропор V_{mi}/V_{Σ} , %	Относительное содержание мезопор V_{me}/V_{Σ} , %	Средний диаметр пор D_{cp} , нм
431	0.21	0.11	0.05	0.05	52.4	23.8	20.2

Полученные результаты показывают, исследованный образец обладает достаточно развитой удельной поверхностью (более 400 м²/г), формирование пористой структуры при низкотемпературном пиролизе происходит за счет образования преимущественно микропор (более 50%).

Полученная кривая распределения микропор по размерам в рамках метода теории нелокального функционала плотности (*NL DFT*) имеет полимодальный характер и демонстрируют три выраженные области микропор: 0.5-

0.7 нм (область ультрамикропор), 0.7-0.8 нм и 1.0-2.0 нм (области супермикропор) (рисунок 3).

Анализ изотермы, полученной с применением метода *BJH* к адсорбционной ветви (рисунок 4), показывает, что формирование мезопористого пространства происходит в основном за счет мелких мезопор диаметром 3-5 нм с максимумом на кривых распределения пор по размерам при 3 нм.

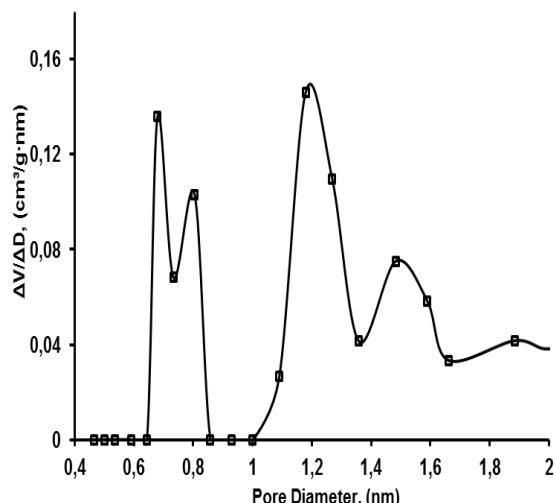


Рисунок 3. Кривая распределения микропор по размерам, рассчитанная методом *NL DFT*

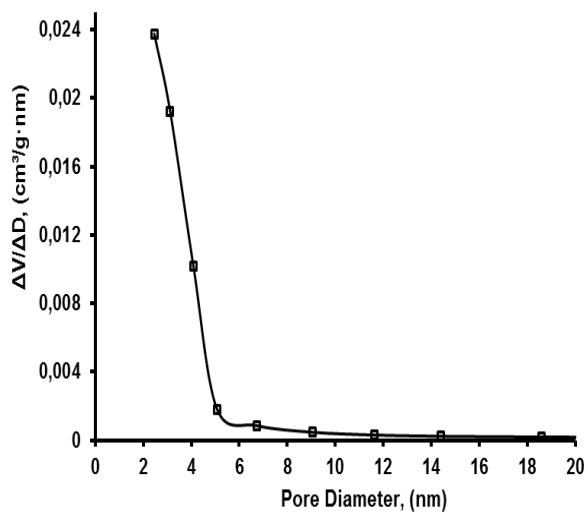


Рисунок 4. Кривая распределения мезопор по размерам, рассчитанная методом *BJH*

Таким образом, в результате низкотемпературного пиролиза (600°C) на основе длиннопламенного угля образуется полукокс с развитой удельной поверхностью (более 400 м²/г) и относительным объемом микропор более 50%. Микропоры в основном представлены супермикропорами размером от 0.7 до 2.0 нм. Как известно, подобные углеродные материалы наиболее пригодны для работы в жидких средах. Применение такого адсорбционного материала в экономическом отношении вполне может быть целесообразно даже при однократном использовании, поскольку для его получения используется доступное и относительно дешевое сырье.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» Уникальный идентификатор соглашения RFMEF161317X0079.

Список литературы:

1. Артемьев, В.Б. Петрография углей и их эффективное использование / В.Б. Артемьев, И.В. Еремин, С.Г. Гагарин. – М.: Недра коммюникейшнс ЛТД, 2000. – 334 с.
2. Мухин, В.М. Активные угли России / В.М. Мухин, А.В. Тарасов, В.Н. Клишин. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.