

УДК 547.992.2:662.73

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА ИЗ БАРЗАССКОГО ПРИРОДНООКИСЛЕННОГО УГЛЯ

Цветков В.Э., аспирант, 1 курс, Зыков И.Ю., н.с., к.ф-м.н.

Научный руководитель: Козлов А.П., заместитель директора, к.х.н.

Институт углехимии и химического материаловедения

ФИЦ УУХ СО РАН

г. Кемерово

Экологические проблемы, касающиеся загрязнения водных ресурсов, в настоящее время сохраняют свою актуальность. Качество некоторых природных источников воды зачастую является неприемлемым для использования их для пищевых целей и технических нужд. В водоёмах могут присутствовать, зачастую в количествах значительно превышающих ПДК, опасные органические вещества, тяжёлые металлы, радионуклиды – такая вода является не качественной и нуждается в очистке. Использование углеродных сорбентов (как часть процесса очистки или как основной его этап) в этом направлении является актуальным. При этом следует отметить, что при высоком спросе и большом количестве импортных сорбентов уровень производства отечественных марок углеродных сорбентов остаётся не высоким.

В качестве исходного сырья для получения углеродных сорбентов можно использовать природноокисленный уголь. Основным отличием природноокисленного угля является относительно небольшая глубина залегания, поэтому в результате выветривания в пластовых условиях органическая масса угля дополнительно приобретает набор различных кислородсодержащих групп [1]. За счет наличия кислородсодержащих функциональных групп природноокисленные угли проявляют высокую активность по отношению к щелочам. В работах [2,3] показано, что химическая активация природноокисленных углей щёлочью с последующей карбонизацией углешелочной смеси приводит к формированию развитой пористой структуры получившихся углеродных сорбентов. Вышеуказанный метод было решено использовать в настоящей работе для получения углеродных сорбентов из угля Барзасского месторождения.

Основными характеристиками сорбентов принято считать прочностные характеристики; текстурные характеристики (БЭТ поверхность, объём пор, диаметр пор) и сорбционные характеристики (адсорбционная активность, степень извлечения и ёмкость адсорбента по веществу). В процессах очистки от загрязняющих веществ одной из важных характеристик используемых сорбентов является их адсорбционная активность (измеряется по

утверждённой ГОСТом методике в процентах или как масса поглощаемого загрязняющего вещества по отношению к массе сорбента). В качестве эталонных веществ часто используются йод, фенол, метиленовый голубой или бензол.

Цель проведённой работы – получение сорбентов из природноокисленного угля Барзасского месторождения и исследование закономерностей сорбции бензола, фенола и йода, а также определение характеристик пористого пространства в сорбенте.

Для получения сорбентов был взят уголь Барзасского месторождения, отобранный в районе посёлка Барзасс из шурфа глубиной до 3 м из зоны выветривания. Проба угля была раздроблена до частиц менее 3 мм и промыта водой для удаления глинистых включений. Для аналитических исследований использовался уголь с размером частиц менее 0.2 мм.

Исследования характеристик исходного угля проведены в соответствии со стандартами ИСО 602 - 74, 562 – 74 (технический анализ) и ИСО 625 – 75 (элементный состав). Золу для химического анализа получали медленным озолением пробы угля в муфельной печи при температуре 815°C. Качественный и количественный состав золообразующих элементов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе *iCAP 6500 Duo LA*. Состав органической массы угля определяли методами элементного анализа на CHNOS-анализаторе «*ThermoFlash-2000*». Количество карбонильных групп определяли по реакции с гидроксиламином солянокислым, карбоксильных групп – ацетатным методом, сумму карбоксильных и гидроксильных групп – ионным обменом с гидроксидом натрия. Характеристика образца природноокисленного угля Барзасского месторождения, используемого при синтезе сорбентов, представлена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика образца из природноокисленного угля Барзасского месторождения

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

Примечание. W^a - влага аналитическая, A^d – зольность, V^{daf} - выход летучих.

Функциональный состав, мг-экв/г на daf >C=O 1.11, –COOH 0.21, –OH 1.28. 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).

Получение углеродных сорбентов проводили методом карбонизации в присутствии щелочи по методике, использованной в [2, 3]. Навеска измельчённого угля пропитывалась в течение 24 часов 50%-ным раствором

щелочи. Для пропитки использовали такое количество раствора щелочи, чтобы соотношение уголь/щёлочь было заданным - 1:0.5; 1:1; 1:2. Далее смесь сушили, помещали в закрытые керамические тигли и направляли в муфельную печь для карбонизации. Процесс карбонизации проходил в два этапа: нагрев до 800°C со скоростью 7-9°C/мин и выдерживание при 800°C в течение 60 минут. Далее тигли вынимали и помещали в эксикатор для охлаждения. Спекшиеся карбонизованные остатки измельчали до крупности частиц менее 1 мм, затем последовательно отмывали от щелочи дистиллированной водой, 0.1 н раствором соляной кислоты и далее опять дистиллированной водой, после чего образцы высушивали до постоянной массы при 105°C.

Исследование характеристик пористого пространства в сорбенте, таких как удельная поверхность (S_{BET}), общий объем пор (V_0), объем мезо (V_{me}) - и микропор (V_{mi}), проводили на анализаторе ASAP-2020 методом низкотемпературной адсорбции азота. Перед проведением измерений образцы сорбентов вакуумировали при 200°C в течение 720 минут и остаточном давлении $5 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст.

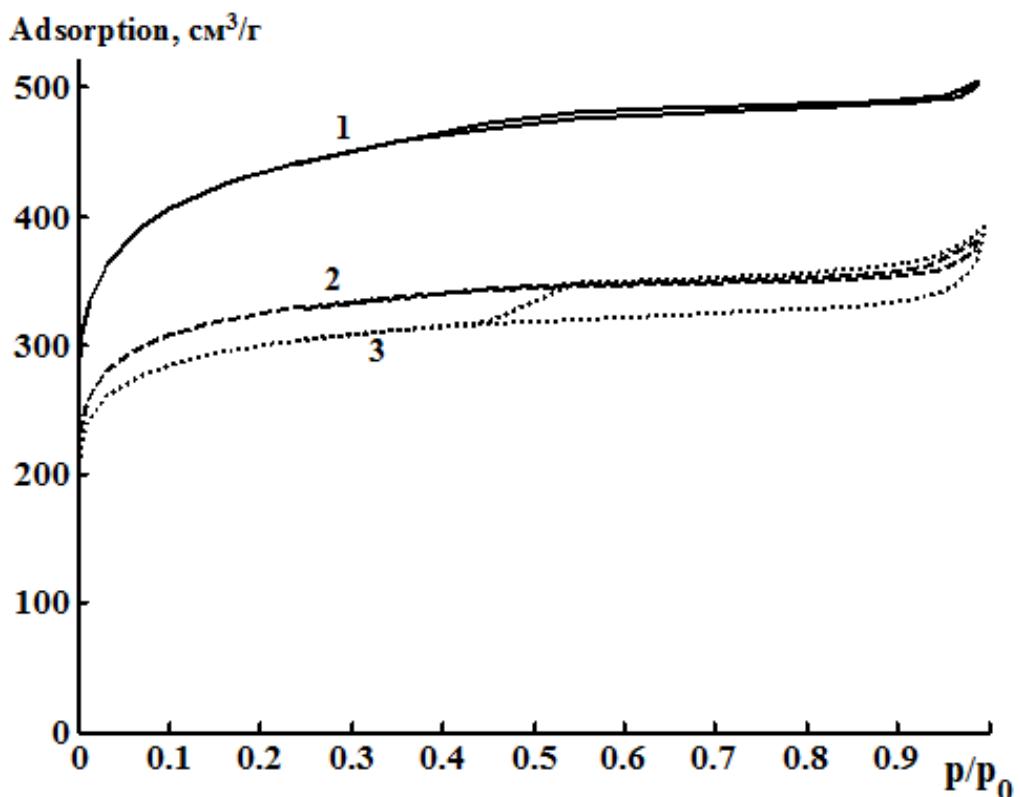


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77К образцами углеродных сорбентов, полученных из природноокисленного угля Барзасского месторождения (обозначения в тексте).

На рисунке 1 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота для сорбентов, полученных из барзасского угля, пропитанного гидроксидом калия при массовом соотношении уголь/щёлочь 1:2 (1), 1:1 (2) и 1:0.5 (3). Представленные изотермы имеют начальный участок быстрого заполнения

микропор, затем происходит 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 адсорбции. На изотермах образцов 1 и 2 наблюдается участок с узкой петлёй гистерезиса, что говорит о малом вкладе мезопор в адсорбцию азота. На изотерме образца 3 присутствует более выраженный гистерезис, обусловленный сорбцией азота в мезопорах (Таблица 2).

Измерение активности сорбентов осуществляли по статической сорбции паров бензола (A_b), статической сорбции фенола из водного раствора (A_f) и статической сорбции йода из водного раствора (A_i). Придельную сорбцию паров бензола измеряли по приросту массы сорбента помещенного в атмосферу паров бензола на 24 часа. Измерение сорбции фенола проводили на спектрофотометре, измеряя концентрацию оставшегося в растворе фенола после сорбции по градуировочной зависимости. Исследование сорбционной активности по йоду проводили методом титрования йода, оставшегося после сорбции, тиосульфатом натрия (ГОСТ 6217-74).

Таблица 2. Характеристики углеродных сорбентов полученных из природноокисленного угля Барзасского месторождения, активированного щёлочью.

№	R_o	S_{BET} , м ² /г	V_o , см ³ /г	V_{mi} , см ³ /г	V_{me} , см ³ /г	A_b , мг/г	A_f , мг/г	A_i , мг/г
1	1:2	1590	0.77	0.40	0.17	760	172	423
2	1:1	1210	0.58	0.34	0.12	630	149	397
3	1:0.5	1120	0.56	0.32	0.20	590	150	395

Примечание. R_o - соотношение уголь/щёлочь, S_{BET} – удельная поверхность, V_o - общий объём пор, V_{mi} - объём микропор, V_{me} - объём мезопор, A_b - адсорбционная активность по бензолу, A_f - адсорбционная активность по фенолу, A_i - адсорбционная активность по йоду.

В таблице 2 приведены характеристики пористой структуры сорбентов (S_{BET} – удельная поверхность, V_o - общий объём пор, V_{mi} - объём микропор, V_{me} - объём мезопор), а также их сорбционные активности по бензолу (A_b), фенолу (A_f) и йоду (A_i). Анализ полученных данных показывает, что увеличение количества вводимого гидроксида калия при химической активации угля Барзасского месторождения приводит к увеличению всех адсорбционных характеристик и характеристик пористости полученных сорбентов. Однако увеличение количества использованного при получении сорбентов KOH с 0.5 до 2 по отношению к массе угля (в 4 раза) приводит к росту величины удельной поверхности сорбентов только на 40%, общего объёма пор на 37%, при этом рост объёма микропор составляет 25%, адсорбция по бензолу увеличивается на 30%, по фенолу на 15%, увеличение сорбции йода менее 10%. Тем самым значительное увеличение количества

используемого гидроксида калия приводит к не такому значительному улучшению характеристик сорбента.

В заключении можно сказать, что углеродные сорбенты, полученные термолизом природноокисленного угля Барзасского месторождения, пропитанного раствором щёлочи, обладают преимущественно микропористой структурой. Количество вводимого KOH в приделах массовых соотношений 1:2-1:0.5 оказывает не значительное влияние на сорбционные характеристики сорбентов. Поэтому для получения сорбентов из исследованного угля достаточно использовать массовое соотношение уголь/KOH 1:0.5. Однако если для решения задач по сорбции необходим выбор наиболее эффективного сорбента, то использование большого количества щёлочи будет целесообразно. Углеродные сорбенты, полученные из природноокисленного угля Барзасского месторождения пропитанного гидроксидом калия, могут найти применение для очистки жидких промышленных сбросов и вод.

Работа выполнена в рамках государственного задания 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. Влияние условий щелочной обработки на свойства адсорбентов на основе природноокисленных углей Кузбасса / Т.С. Манина, Н.И. Федорова, С.А. Семенова, З.Р. Исмагилов // Кокс и химия, 2013. - №5. - С. 25-28.
3. Синтез углеродных сорбентов из природноокисленного барзасского угля, импрегнированного гидроксидом калия / А.П. Козлов, И.Ю. Зыков, Ю.Н. Дудникова, Н.И. Федорова, З.Р. Исмагилов // Вестник КузГТУ. - 2017. - №4. - С. 170-175.