

УДК 662.74 : 541.183

DOI: 10.15372/KhUR20150404

Исследование влияния предварительной химической обработки сапропелей на свойства и текстурные характеристики углерод-минеральных материалов

О. И. КРИВОНОС, Е. Н. ТЕРЕХОВА, Г. В. ПЛАКСИН

*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)**E-mail: oksana@ihcp.ru*

(Поступила 23.01.15; после доработки 17.04.15)

Аннотация

Изучено влияние щелочной и кислотной обработки на свойства и текстурные показатели нативных сапропелей на примере оз. Горчаковское (Омская обл.) и полученных на их основе при последующей карбонизации углерод-минеральных материалов. Установлено, что кислотная обработка слабоконцентрированными растворами HCl приводит к увеличению суммарного объема пор по воде в углерод-минеральных материалах до 0.42 см³/г, при этом зольность снижается без изменения насыпной плотности за счет удаления органической и минеральной части в нативном сапропеле. Щелочная обработка водными растворами NaOH позволяет развить удельную поверхность в углерод-минеральных материалах до 106 м²/г. Основная доля пор в обработанных углерод-минеральных материалах приходится на мезопоры диаметром 3.4–5.4 нм и макропоры диаметром более 600 нм.

Ключевые слова: углерод-минеральные материалы, карбонизация, щелочной гидролиз, кислотный гидролиз, деминерализация, сапропель

ВВЕДЕНИЕ

Растущие масштабы использования пористых материалов в промышленности, в том числе в качестве сорбентов и носителей, определяют актуальность исследований по разработке новых видов пористых материалов, в том числе углеродных и углерод-минеральных (УМ), из природного возобновляемого органического сырья. В структуре мирового промышленного производства преобладают УМ, получаемые из бурых и каменных углей, однако в последние годы появляются работы, где в качестве сырья для получения УМ используются торф, мох и другие виды растительной биомассы [1–6]. В то же время информации об использовании озерных сапропелей как предшественников для получения пористых углеродных материалов практически нет.

В литературных и патентных источниках приводятся скудные сведения об использовании пресноводных сапропелей как сырья для химической, термической и термохимической переработки [7–9]. В то же время в сапропелях содержится до 90 % органического вещества, которое представлено гуминовым комплексом, битумом, водорастворимыми, легко- и трудногидролизруемыми веществами и включает до 48–69 % углерода, а также минеральная структурообразующая матрица с долей кремния 38–70 %. Благодаря этому сапропели можно рассматривать в качестве перспективного сырья для получения пористых бифункциональных материалов. Ранее мы показали возможность получения углерод-минерального материала на основе сапропелей путем карбонизации нативного сырья в неокислительной среде в диапазоне темпера-

тур 300–1000 °С и последующей активации кислородсодержащими агентами [10, 11]. В этом случае УМ представляют собой макропористые объекты со средним радиусом пор 100–5000 нм, удельной поверхностью до 100 м²/г и суммарным объемом пор 0.3–1.1 см³/г. Данный вид макропористых УМ может найти широкое применение в качестве предшественника катализаторов или их носителей для относительно быстрых каталитических реакций, протекающих при атмосферном давлении и массопереносе путем диффузии, а также в качестве сорбентов для адсорбции крупных макромолекул.

Для варьирования свойств и текстурных характеристик углеродных и углерод-минеральных материалов используют различные методы химического и физико-химического воздействия на исходное сырье. В роли химических реагентов преимущественно используют водные растворы неорганических кислот и щелочей. Это позволяет, с одной стороны, извлекать ценные компоненты органической части, которые могут в дальнейшем применяться в ветеринарии, сельском хозяйстве, медицине, а с другой стороны, – высвободить в мультимерной структуре некоторую долю пор и развивать поверхность.

Обработка сапропелей растворами кислоты и щелочи проводится с учетом извлечения растворителем определенного класса веществ. Щелочная обработка позволяет выделить гуминовые соединения, кислотная обработка – легкогидролизуемые вещества, входящие в углеводный комплекс, и частично катионы щелочных и щелочноземельных металлов минеральной составляющей (K⁺, Na⁺, Ca²⁺).

Цель данной работы – изучение возможности регулирования физико-химических свойств и текстурных характеристик пористых углерод-минеральных материалов на основе сапропеля путем предварительного химического воздействия на нативное сырье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбран сапропель оз. Горчаковское Омской области (фракция 0.5–1.0 мм) (табл. 1). Согласно данным химического анализа, сапропель относит-

ТАБЛИЦА 1

Физико-химическая характеристика исходного сапропеля

Показатели	Значение
Зольность, %	26.1
Элементный состав, % на daf:	
С	49.8
Н	6.4
Н	5.3
S	1.2
О (по разности)	37.3
Содержание, г/кг сухого вещества:	
водорастворимые вещества	37.7
битум	21.2
гуминовые вещества	330.4
легкогидролизуемые вещества	185.1
трудногидролизуемые вещества	63.8
негидролизуемый остаток	94.2
минеральный остаток	267.6
Состав золы, мас. %:	
SiO ₂	56.6
Na ₂ O	2.17
K ₂ O	2.30
CaO	7.11
MgO	9.32
Fe ₂ O ₃	6.69
Al ₂ O ₃	13.9
TiO ₂	0.58
PO ₄ ³⁻	1.21
SO ₄ ²⁻	0.03

ся к органическому типу, с высоким содержанием гуминовых веществ (~45 %) и углеводного комплекса (~34 %) на органическую часть.

Зольный остаток его минеральной части содержит преимущественно оксид кремния (56.6 %), а также оксиды алюминия (13.9 %), магния (9.32 %), железа (6.69 %), кальция (7.11 %) и в незначительном количестве оксиды натрия (2.17 %), калия (2.30 %), титана (0.58 %), фосфаты (1.21 %) и сульфаты (0.03 %).

Щелочную и кислотную обработку нативного сапропеля проводили следующим образом. Предварительно готовили водные растворы КОН и HCl в концентрациях 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 и 2.0 мас. %. Затем нативный сапропель, высушенный до постоянной массы при 105 °С, в количестве (60.00±0.05) г встряхивали со

100 мл раствора щелочи или кислоты на водяной бане при температуре 60 °С в течение 3 ч. По окончании обработки образцы охлаждали и отфильтровывали с использованием вакуумного насоса. Твердый остаток промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, затем помещали в сушильный шкаф и сушили при 105 °С до постоянной массы.

Углеродный материал синтезировали в процессе карбонизации нативного сапропеля и твердого остатка, полученного из предварительно химически обработанного сапропеля, на лабораторной установке, которая состоит из горизонтального кварцевого реактора (частота вращения 5–10 мин⁻¹) с объемом реакционной зоны 0.5 дм³, обогреваемого внешним электронагревателем с системой стабилизации температуры ±2 °С; скорость подъема температуры 5 °С/мин до 300–900 °С, последующая изотермическая выдержка ($\tau_{\text{обр}}$) в течение 0.5 и 1.0 ч в атмосфере аргона [10].

Насыпную плотность образцов ρ определяли по ГОСТ 16190–70 “Сорбенты. Метод определения насыпной плотности”, зольность A^{daf} – по ГОСТ 11022–95 “Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности”. Исследование текстурных характеристик образцов проводили по данным адсорбции азота (77.4 К) на приборе Sorptomatic 1900, с предварительным вакуумированием при нагреве для удаления с поверхности загрязнений или адсорбированных на воздухе веществ при остаточном давлении не более 0.1 Па. Удельную поверхность образцов определяли

по методу БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$), погрешность измерения составляет ±2.8 %. Суммарный адсорбционный объем пор V_{Σ} определяли по величине адсорбции при $P/P_0 = 0.996$.

Суммарный объем пор по воде $\Sigma V_{\text{пор}}^{\text{H}_2\text{O}}$ определяли по ГОСТ 17219–71 “Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные исследования по выбору оптимальных условий синтеза УМ из нативных сапропелей показали, что с ростом температуры карбонизации снижается выход УМ и увеличивается зольность, при этом насыпная плотность и суммарный объем пор по воде практически не изменяются (табл. 2). В связи с этим в качестве оптимальных выбраны следующие условия синтеза УМ из сапропелей: конечная температура 600 °С, скорость подъема температуры 5 °С/мин, время выдержки не менее 0.5 ч.

По данным адсорбции азота, полученные УМ имеют удельную поверхность 87 м²/г, при этом основная доля пор (74 %) приходится на мезопоры со средним диаметром пор 5.8 нм, суммарный объем пор по азоту составляет 0.158 см³/г.

Далее изучено влияние химической обработки нативного сапропеля на основные физико-химические показатели и текстурные характеристики твердых остатков и УМ, полученных на их основе.

ТАБЛИЦА 2

Влияние условий синтеза на выход и физико-химические свойства УМ на основе нативного сапропеля

$T_{\text{обр}}$, °С	$\tau_{\text{обр}}$, ч	Выход УМ, мас. %	ρ , г/см ³	A^{daf} , %	$\Sigma V_{\text{пор}}^{\text{H}_2\text{O}}$, см ³ /г
300	0.5	77.2	0.45	39.2	0.39
	1.0	74.1	0.46	39.8	0.37
600	0.5	52.0	0.43	55.9	0.36
	1.0	51.0	0.44	55.6	0.34
700	0.5	51.6	0.45	60.0	0.36
	1.0	51.7	0.45	60.2	0.36
900	0.5	47.7	0.44	61.3	0.41
	1.0	45.3	0.46	59.4	0.36

ТАБЛИЦА 3

Основные показатели твердых остатков после химической обработки

Концентрация растворов, %	Δm , %	ρ , г/см ³	A^{daf} , %
КОН			
0.2	6.7	0.52	29.7
0.5	6.9	0.53	30.2
1.0	8.4	0.49	30.4
1.5	9.3	0.48	31.6
2.0	9.7	0.45	32.4
НСI			
0.2	4.8	0.55	28.3
0.5	6.2	0.55	27.3
1.0	6.5	0.54	27.0
1.5	7.8	0.55	26.4
2.0	8.1	0.53	26.0

Как видно из данных табл. 3, с увеличением концентрации растворов КОН и НСI потеря массы возрастает с 6.7 до 9.7 % и с 4.8 до 8.1 % соответственно, т. е. при действии более концентрированных растворов гидролиз и удаление ОВ проходят наиболее полно. Зольность твердых остатков при щелочной обработке увеличивается, тогда как при кислотной снижается с 28.3 до 26.0 %, что, вероятно, связано с удалением уже минеральных компонентов. Насыпная плотность и при кислотной, и при щелочной обработке в целом снижается.

Интересная картина наблюдается для суммарного объема пор (рис. 1). После щелочного гидролиза при возрастании концентрации он

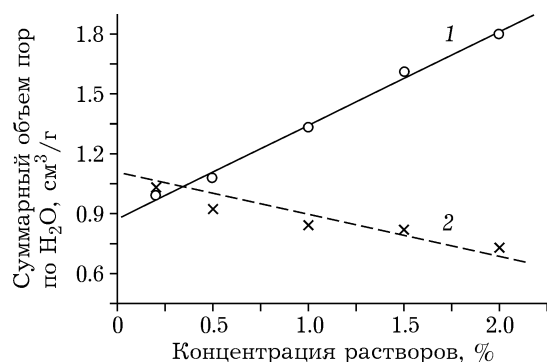


Рис. 1. Влияние концентрации КОН (1) и НСI (2) на суммарный объем пор в твердых остатках.

ТАБЛИЦА 4

Основные показатели УМ после химической обработки нативного сапропеля (600 °С, 30 мин, 5 °С/мин)

Концентрация растворов, %	Δm , %	ρ , г/см ³	A^{daf} , %	$\Sigma V_{\text{пор}}^{\text{H}_2\text{O}}$, см ³ /г
КОН				
0.2	47.7	0.53	54.1	0.30
0.5	49.2	0.52	56.2	0.31
1.0	45.9	0.49	56.1	0.27
1.5	44.9	0.49	61.7	0.28
2.0	44.1	0.48	63.4	0.27
НСI				
0.2	46.7	0.54	55.7	0.42
0.5	46.2	0.55	55.4	0.36
1.0	46.4	0.54	54.2	0.39
1.5	47.4	0.57	53.8	0.34
2.0	47.5	0.55	51.8	0.35

повышается с 0.99 до 1.79 см³/г, а при кислотном гидролизе уменьшается с 1.10 до 0.58 см³/г.

Карбонизация твердых остатков, полученных после обработки нативного сапропеля слабоконцентрированными растворами NaOH (0.2–0.5 %), приводит к увеличению потери массы Δm , что связано с незначительным удалением ОВ в нативном сапропеле (табл. 4). С повышением концентрации щелочи растет доля извлекаемых органических веществ. Как следствие, незначительно изменяется потеря массы и увеличивается зольность в УМ при последующей карбонизации.

С повышением концентрации раствора щелочи насыпная плотность УМ уменьшается, что объясняется химическим взаимодействием щелочи с компонентами минеральной матрицы.

Также наблюдается снижение показателя суммарного объема пор по воде в УМ после щелочной обработки (0.27–0.30 см³/г) по сравнению с УМ, полученным из нативного сапропеля (0.36 см³/г) в результате удаления межслоевых структурных единиц органических макромолекул.

Концентрация раствора кислоты незначительно влияет на потерю массы при карбонизации ($\Delta m = 46.2$ – 47.5 %) – не более 1 % (см. табл. 4). Кроме того, кислотная обработка сапропелей слабоконцентрированными растворами позволяет повысить суммарный объем

ТАБЛИЦА 5

Характеристика текстуры УМ, полученных после обработки КОН и HCl, по данным адсорбции азота при 77.4 К (600 °С, 0.5 ч, 5 °С/мин)

Концентрация растворов, %	V_{Σ} , см ³ /г	Доля пор, %			$S_{БЭТ}$, м ² /г	$D_{ср}$, нм
		Макро- (600 > D > 50 нм)	Мезо- (50 > D > 2 нм)	Микро- (D < 2 нм)		
Исходный	0.158	22	74	4	87	5.8
КОН						
0.2	0.148	36	54	10	96	5.7
0.5	0.171	20	68	12	106	6.4
1.0	0.152	14	72	14	103	6.2
1.5	0.142	27	61	12	90	6.2
2.0	0.134	29	60	11	93	6.0
HCl						
0.2	0.137	21	68	11	93	5.9
0.5	0.166	29	63	8	86	7.8
1.0	0.150	25	61	14	91	6.6
1.5	0.160	33	57	10	94	6.8
2.0	0.108	20	65	15	93	4.6

в УМ до 0.42 см³/г. Концентрация кислоты не влияет на насыпную плотность, что связано с равномерным удалением как органической, так и минеральной составляющей. Изменение зольности в УМ обратно пропорционально концентрации раствора HCl.

После щелочного и кислотного гидролиза по изотермам адсорбции азота оценены текстурные характеристики УМ (табл. 5). Предварительная обработка растворами КОН позволила повысить показатели удельной поверхности в УМ до 106 м²/г. Видно (рис. 2), что после хими-

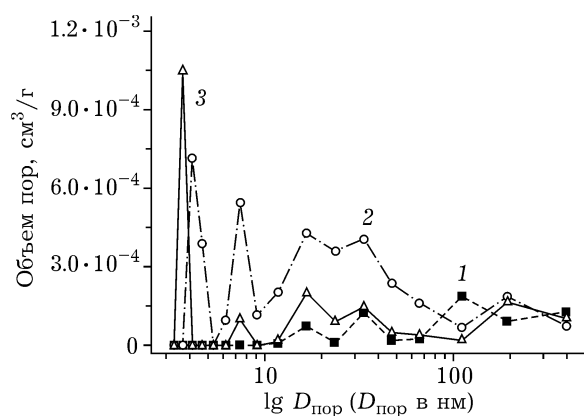


Рис. 2. Кривые распределения пор по размерам по данным адсорбции азота при 77.4 К для образцов УМ, полученных из необработанного сапропеля (1), после щелочной (2) и кислотной (3) обработки.

ческой обработки (кривые 2, 3) появляются поры размером менее 10 нм, при этом доля микропор в УМ после щелочной обработки нативного сапропеля увеличивается по сравнению с необработанными в 3–4 раза и составляет 12–14 % от общего объема. Основная же доля приходится на мезопоры диаметром 3.4–5.4 нм и макропоры диаметром более 600 нм.

Предварительная обработка нативного сапропеля соляной кислотой приводит к незначительному снижению доли мезопор в УМ, причем при обработке более концентрированными растворами HCl удельная поверхность незначительно выше по сравнению с УМ, полученным из нативного сапропеля, по-видимому, за счет увеличения доли пор диаметром менее 2 нм. При этом объем пор по азоту снижается до 0.108 см³/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что предварительная химическая обработка нативного сапропеля растворами щелочи и кислоты позволяет регулировать физико-химические свойства и основные текстурные показатели УМ, полученных в ходе дальнейшей карбонизации. Данные образцы по сравнению с УМ на основе натив-

ного сапропеля характеризуются более развитой удельной поверхностью с большим содержанием микропор диаметром менее 2 нм. При этом предварительная обработка КОН и НС1 способствует увеличению общего выхода органической части, т. е. данная обработка является своего рода активацией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Мухин В. М., Тарасов А. В., Клушин В. Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
- 2 Бутырин Г. М. Высокопористые углеродные материалы. М.: Химия, 1976. 192 с.
- 3 Иванов И. П., Шарыпов В. И., Рудковский А. В., Таран О. П., Страховенко В. Д., Кузнецов Б. Н. // Химия уст. разв. 2014. Т. 22, № 3. С. 275–281.
- 4 Онищенко Д. В., Рева В. П. // Химия и технология топлив и масел. 2013. № 2. С. 3–6.
- 5 Кузнецов Б. Н., Рудковский А. В., Шипко М. Л., Guet J. M., Cohaut N., Дуплякин В. К., Гулиева Т. И. // Химия уст. разв. 2000. Т. 18, № 6. С. 809–814.
- 6 Пат. 2166990 РФ, 2001.
- 7 Добрецов В. Б. Сапропели России: освоение, использование, экология. М.: Гиорд, 2005. 200 с.
- 8 Бракш Н. А. Сапропелевые отложения и пути их использования. Рига, 1971. 187 с.
- 9 Коваленко Т. А. Исследование физико-химических закономерностей сорбции органических веществ и ионов металлов на углеродминеральных сорбентах, полученных из сапропелей: Дис. ... канд. хим. наук. Тюмень, 2010. 126 с.
- 10 Пат. 2414961 РФ, 2011.
- 11 Плаксин Г. В., Кривонос О. И., Носенко В. Н. // Материалы междунар. науч.-практ. конф. "Сапропель и продукты его переработки". Омск, 2008. С. 75–78.