

УДК 547.992.2:662.73

DOI: 10.15372/KhUR20170605

Адсорбционные характеристики углеродных сорбентов из природноокисленного барзасского угля

И. Ю. ЗЫКОВ¹, Ю. Н. ДУДНИКОВА¹, А. П. КОЗЛОВ¹, Н. И. ФЕДОРОВА¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}

¹Институт углехимии и химического материаловедения
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
Кемерово, Россия

E-mail: zyak.kot@mail.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, Россия

(Поступила 04.12.17)

Аннотация

Исследованы адсорбционные характеристики углеродных сорбентов, полученных из природноокисленного угля Барзасского месторождения. Синтез сорбентов проводили методом химического активирования с использованием КОН или NaOH и карбонизации при температуре 800 °С. Исследовано влияние природы и количества вводимой щелочи на стадии пропитки на характеристики полученных сорбентов. Адсорбционные характеристики исследованы на примере бензола, фенола и йода. Установлено, что адсорбция бензола в исследованных условиях линейно зависит от общего объема пор в сорбенте. Показано, что сорбенты, полученные из барзасского природноокисленного угля, активированного КОН, обладают развитой пористой структурой и хорошими адсорбционными характеристиками. Для их получения при активации КОН достаточно использовать массовое соотношение уголь/КОН = 1 : 0.5.

Ключевые слова: углеродные сорбенты, окисленный уголь, карбонизация, пористая структура, адсорбция

ВВЕДЕНИЕ

Экологические проблемы, касающиеся загрязнения водных ресурсов, сохраняют свою актуальность. Качество некоторых природных источников воды зачастую неприемлемо для использования их в пищевых целях и для технических нужд. В водоемах могут присутствовать опасные органические вещества, тяжелые металлы, радионуклиды в количествах, значительно превышающих ПДК. Такая вода нуждается в очистке, и в этом плане перспективно использование углеродных сорбентов (как часть процесса очистки или как основной его этап). В то же время при высоком спросе и широком ассортименте импортных сорбентов уровень

производства отечественных марок углеродных сорбентов остается низким.

Известны различные схемы получения углеродных сорбентов, которые включают подготовку и модифицирование исходного угля, карбонизацию и последующую активацию карбонизата газом или химическим реагентом. Стадии модифицирования могут сильно варьироваться или полностью отсутствовать, но неизменным процессом получения углеродных сорбентов является карбонизация. Нагревание угля до высоких температур инициирует в нем процессы частичного разложения с выделением газообразных продуктов, которые, в свою очередь, и формируют пористую структуру.

В качестве исходного сырья для получения углеродных сорбентов можно использовать природноокисленный уголь. Основная его особенность – относительно небольшая глубина залегания, поэтому в результате выветривания в пластовых условиях органическая масса угля приобретает новый набор различных кислородсодержащих групп [1]. Благодаря этим функциональным группам природноокисленные угли проявляют высокую активность по отношению к щелочам. В работах [2–4] показано, что химическая активация природноокисленных углей щелочью и последующая карбонизация углещелочной смеси способствуют формированию развитой пористой структуры углеродных сорбентов. Данный метод использован в настоящей работе для получения углеродных сорбентов из барзасского угля.

Основными показателями сорбентов принято считать прочностные, текстурные характеристики (БЭТ-поверхность, объем пор, диаметр пор) и сорбционные характеристики (адсорбционная активность, степень извлечения и емкость адсорбента по веществу). В процессах очистки от загрязняющих веществ одним из важных параметров используемых сорбентов является их адсорбционная активность (измеряется по утвержденной ГОСТом методике в процентах или как масса поглощаемого загрязняющего вещества по отношению к массе сорбента). В качестве эталонных веществ часто используются йод, фенол или бензол.

Цель работы – исследование адсорбционных характеристик и закономерностей сорбции бензола, фенола и йода углеродными сорбентами, полученными из природноокисленного угля Барзасского месторождения методом карбонизации углещелочных смесей различного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения сорбентов использован уголь Барзасского месторождения, отобранный в районе пос. Барзасс из шурфа глубиной до 3 м из зоны выветривания. Далее пробу угля дробили до размера частиц менее 3 мм и промывали водой для удаления глинистых включений. Для аналитических исследований использован 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 °С. 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. Содержание кислорода в “активной” форме определяли как суммарное количество его в виде фенольных, карбонильных и карбоксильных групп, а в “неактивной” форме – по разности общего кислорода и кислорода в “активной” форме. Количество карбонильных групп определяли по реакции с гидроксиламином солянокислым, карбоксильных групп – ацетатным методом, сумму карбоксильных и гидроксильных групп – ионным обменом с гидроксидом натрия.

Сорбенты получали методом карбонизации (термолизом) в присутствии щелочи по методике, описанной в [2, 3]. Использован уголь с размером частиц не более 0.5 мм. Навеска измельченного угля пропитывалась в течение 24 ч 50 % раствором щелочи. Раствор щелочи вводили в таком количестве, чтобы массовое соотношение уголь/щелочь составляло 1 : 0.5, 1 : 1, 1 : 2. Далее смесь сушили, помещали в закрытые керамические тигли и направляли в муфельную печь для карбонизации. Термолиз состоял из двух этапов: нагрев до 800 °С со скоростью 7–9 °С/мин и выдерживание при 800 °С в течение 60 мин. Далее тигли вынимались и помещались в эксикатор для охлаждения. Спекшиеся карбонизованные остатки измельчали до крупности частиц <1 мм, затем последовательно отмывали от щелочи дистиллированной водой, раствором 0.1 М HCl и далее опять дистиллированной водой. Затем образцы высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при 105 °С.

Исследование пористой структуры сорбентов, включая удельную поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$), общий объем пор (V_o), объем мезо- ($V_{\text{мезо}}$) и микропор ($V_{\text{микро}}$), проводили на анализаторе ASAP-2020 методом низкотемпературной адсорбции азота. Измерения изотерм адсорб-

ции–десорбции проводились в области равновесных относительных давлений паров азота от 10^{-3} до $0.995 p/p_0$. До проведения измерений образцы сорбентов вакуумировали при $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 720 мин и остаточном давлении $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

Измерение активности сорбентов осуществляли по статической сорбции паров бензола (A_b), сорбции фенола из водного раствора ($A_{\text{ф}}$) и сорбции йода из водного раствора ($A_{\text{йода}}$). Статическую предельную сорбцию паров бензола измеряли по приросту массы сорбента, помещенного в атмосферу паров бензола на 24 ч; сорбцию фенола – 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).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики образца природноокисленного угля Барзасского месторождения, используемого при синтезе сорбентов, представлены в табл. 1. Функциональный состав, мг-экв/г на daf: >C=O 1.11, –COOH 0.21, OH 1.28; кислород в группах, % на daf: “активных” 3.6, “неактивных” 10.8. Химический состав золы природноокисленного угля, мас. %: SiO₂ 15.0, Al₂O₃ 15.4, Fe₂O₃ 12.8, CaO 35.0, MgO 5.5, TiO₂ 1.6, Na₂O 1.2, K₂O 0.2, P₂O₅ 1.3, SO₃ 12.0. Видно, что 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). Анализ минеральной части выявил высокое содержание соединений кальция, алюминия, кремния, железа и серы.

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.

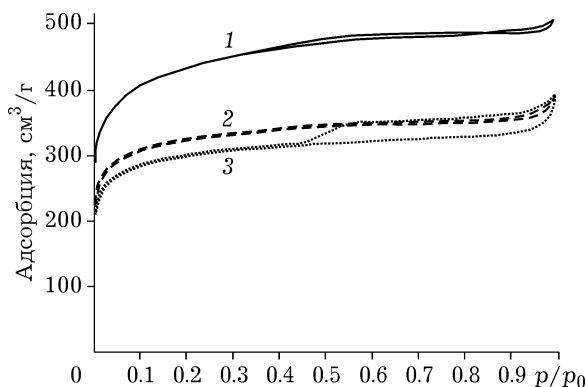


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота при 77 К образцами углеродных сорбентов 1–3 (1–3), полученных из природноокисленного угля Барзасского месторождения (номера образцов см. табл. 2).

Нами синтезировано шесть различных образцов углеродных сорбентов из барзасского природноокисленного угля. На анализаторе ASAP 2020 получены изотермы адсорбции–десорбции азота синтезированных сорбентов. Все они подобные и типичные для микропористых образцов.

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции–десорбции азота для сорбентов, полученных из барзасского угля, пропитанного КОН при различных массовых соотношениях уголь/щелочь. Видно, что все изотермы имеют начальный участок быстрого заполнения микропор, затем происходит их насыщение, что выражается в выходе изотермы на плато при высоких значениях p/p_0 . На изотермах образцов 1 и 2 наблюдается участок с узкой петлей гистерезиса, что говорит о малом вкладе мезопор в адсорбцию азота. На изотерме образца 3 присутствует выраженный гистерезис относительно изотерм образцов 1 и 2.

Углеродные сорбенты имеют узкое распределение размера пор (рис. 2), поры с размерами меньше 20 нм значительно преобладают. Для образца 3 вклад пор с диаметром больше 20 нм гораздо выше, чем для образцов 1 и 2,

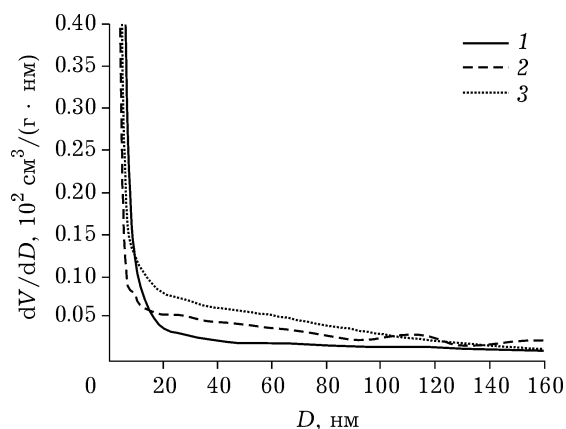


Рис. 2. Дифференциальное распределение размера пор в образцах углеродных сорбентов 1–3 (1–3), полученных из природноокисленного угля Барзасского месторождения (номера образца см. табл. 2).

что выражается в петле гистерезиса для этого образца (см. рис. 1).

При получении сорбентов из угля природа щелочи оказывает значительное влияние на процесс активации исходного угля, а следовательно, на свойства полученных сорбентов [5].

В табл. 2 приведены характеристики пористой структуры сорбентов, а также их сорбционные активности по бензолу, фенолу и йоду. Видно, что из барзасского угля термолизом в присутствии гидроксида калия получают углеродные сорбенты с более развитой удельной поверхностью и большим объемом пор, чем в присутствии гидроксида натрия. Йод из водного раствора сорбируется образцами в равной степени, однако сорбция фенола и бензола

для сорбентов, полученных при химической активации КОН, значительно выше.

Видно, что увеличение количества вводимого гидроксида калия при химической активации барзасского угля приводит к улучшению всех текстурных и адсорбционных характеристик полученных сорбентов. Однако с увеличением количества КОН с 0.5 до 2 по отношению к массе угля (в 4 раза) удельная поверхность сорбентов повышается только на 40 %, общий объем пор на 37 %, при этом рост объема микропор составляет 25 %, адсорбция по бензолу увеличивается на 30 %, по фенолу на 15 %, увеличение сорбции йода менее 10 %. Таким образом, увеличение количества используемого КОН не оказывает существенного влияния на улучшение характеристик сорбента.

Объем мезопор не коррелирует с количеством вводимой щелочи. Возможно, при развитии мезопористой структуры в сорбентах из барзасского угля соотношение уголь/щелочь не является доминирующим фактором.

Для понимания общей картины процесса сорбции в углеродных сорбентах исследована взаимосвязь характеристик синтезированного углеродного сорбента из барзасского природноокисленного угля и адсорбционной активности по бензолу, фенолу и йоду. Образцы 1–4 синтезированы из угля с размером частиц <0.5 мм; для образцов 5 и 6 крупность частиц угля составляла 0.2–0.5 и 0.5–1.0 мм соответственно [6].

Из данных табл. 2 видно, что для сорбентов, активированных NaOH, адсорбционные активности по фенолу и по бензолу, БЭТ-по-

ТАБЛИЦА 2

Характеристики углеродных сорбентов, полученных из природноокисленного угля Барзасского месторождения, активированного щелочью

Номер образца	Щелочь	R_o	d , мм	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V_o , см ³ /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	A_b , мг/г	$A_{\text{ф}}$, мг/г	$A_{\text{йод}}$, мг/г
1	КОН	1 : 2	<0.5	1590	0.77	0.40	0.17	760	172	423
2	КОН	1 : 1	<0.5	1210	0.58	0.34	0.12	630	149	397
3	КОН	1 : 0.5	<0.5	1120	0.56	0.32	0.20	590	150	395
4	NaOH	1 : 2	<0.5	330	0.18	0.07	0.06	290	43	392
5	КОН	1 : 2	0.2–0.5	1690	0.82	0.42	0.17	800	142	472
6	КОН	1 : 2	0.5–1	1590	0.75	0.44	0.13	710	133	460

Примечание. R_o – соотношение уголь/щелочь, d – крупность частиц угля, $S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность, V_o – общий объем пор, $V_{\text{микро}}$ – объем микропор, $V_{\text{мезо}}$ – объем мезопор, A_b – адсорбционная активность по бензолу, $A_{\text{ф}}$ – адсорбционная активность по фенолу, $A_{\text{йод}}$ – адсорбционная активность по йоду.

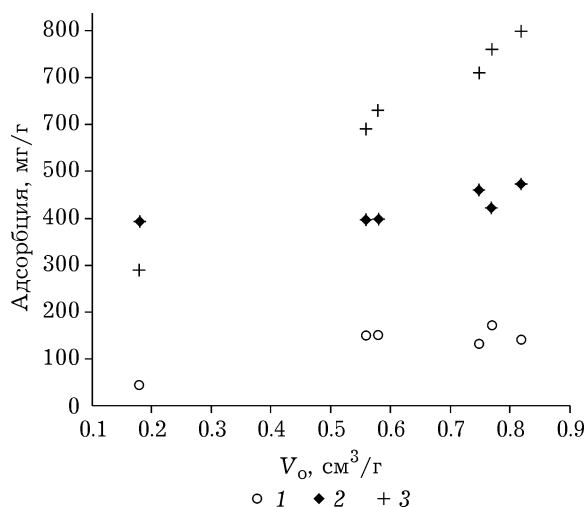


Рис. 3. Экспериментальные значения адсорбции фенола (1), йода (2) и бензола (3) в зависимости от общего удельного объема пор в углеродном сорбенте (V_o).

верхность, суммарный объем пор и объем микропор минимальные, однако даже с такими низкими характеристиками образец 4 демонстрирует относительно высокую активность по йоду. Активность по йоду для всех шести образцов углеродных сорбентов практически одинаковая и варьирует в пределах 39–48 %.

На рис. 3 приведена зависимость количества адсорбированного вещества от общего удельного объема пор углеродных сорбентов (V_o). Видно, что общий объем пор сорбента в диапазоне 0.1–0.9 cm^3/g влияет на адсорбцию разных веществ различным образом. Адсорбция йода незначительно зависит от суммарного объема пор в образце, слабо повышаясь в области больших значений V_o ; адсорбция фенола при больших значениях V_o не изменяется, а адсорбция бензола линейно зависит от величины V_o . Для малых значений V_o адсорбция йода превышает адсорбцию бензола. Исходя из данных рис. 3, можно сделать вывод, что с увеличением V_o количество адсорбированного фенола и йода растет нелинейно и незначительно, а процесс сорбции может быть обусловлен особенностями поверхности в порах, а не их количеством. Сорбция бензола в исследованных условиях (статическая сорбция паров) линейно возрастает при увеличении объема пор в углеродном сорбенте. Взаимосвязи сорбции исследуемых веществ

(паров бензола, фенола и йода) и количества микропор и мезопор в работе не выявлено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, углеродные сорбенты, полученные термолизом природноокисленного барзасского угля, пропитанного раствором щелочи, обладают преимущественно микропористой структурой. Для получения сорбентов с хорошими сорбционными характеристиками из барзасского природноокисленного угля на стадии активации необходимо использовать КОН. Количество вводимого КОН в пределах массовых соотношений (1 : 2)–(1 : 0.5) незначительно влияет на сорбционные характеристики сорбентов, поэтому для исследованного угля достаточно использовать массовое соотношение уголь/КОН = 1 : 0.5. Однако, если для решения задач по сорбции необходим выбор наиболее эффективного сорбента, то целесообразно использовать большое количество щелочи при активации. Углеродные сорбенты, полученные из природноокисленного угля Барзасского месторождения, пропитанного КОН, могут найти применение для очистки жидких промышленных сбросов и вод.

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 RFMEFI61317X0079.

При выполнении работы использовалось оборудование ЦКП ФИЦ УУХ СОРАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семенова С. А., Патраков Ю. Ф. // Кокс и химия. 2017. № 3. С. 8–14.
- Манина Т. С., Федорова Н. И., Семенова С. А., Исмагилов З. Р. // Кокс и химия. 2012. № 3. С. 43–46.
- Манина Т. С., Федорова Н. И., Семенова С. А., Исмагилов З. Р. // Кокс и химия. 2012. № 11. С. 32–34.
- Манина Т. С., Федорова Н. И., Семенова С. А., Исмагилов З. Р. // Кокс и химия. 2013. № 5. С. 25–28.
- Marsh H., S. Yan. Denis // Carbon. 1984. Vol. 22, No. 26. P. 603–611.
- Козлов А. П., Зыков И. Ю., Дудинкова Ю. Н., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р. // Вестн. КузГТУ. 2017. № 4. С. 170–175.

