

УДК 547.992.2:662.73

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА
ИЗ ВЫВЕТРИВШЕГО УГЛЯ****С.А. Семенова¹, Т.С. Манина¹, Т.И. Гуляева², А.Б. Арбузов², В.А. Дроздов²,
Н.И. Федорова¹, З.Р. Исмагилов¹**¹Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, г. Кемерово, e-mail: semilight@mail.ru²Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, г. Омск, e-mail: tangul-8790@ihcp.oscsbras.ru**Аннотация**

Рассмотрены несколько способов окислительного модифицирования углеродного сорбента на основе естественно окисленного угля марки СС. Установлено, что обработка сорбента низкотемпературной кислородной плазмой, озоном и перекисью водорода способствует изменению характеристик углеродного материала. Показано, что окислительное модифицирование приводит к значительному изменению качественных и количественных характеристик пористой структуры и функционального состава углеродного сорбента. Несмотря на уменьшение удельной поверхности материалов, существенно увеличивается их функциональность, что может быть доказательством эффективности использования данных окислительных методов обработки для придания сорбентам ионообменных свойств.

Ключевые слова: активация, сорбент, углерод, свойства, водород, озон, кислород, плазма

Введение

Для создания эффективных промышленных сорбентов и ионитов возможно использование некондиционных углей и углеотходов. В первую очередь, интерес представляют естественно окисленные угли вскрышных пластов. В настоящее время они практически не перерабатываются, складываются в отвалы и являются источником сильного пылевыведения и возгорания породных масс. С целью утилизации таких отходов реализуются технологии брикетирования, производства гуминовых препаратов и строительных материалов. Вместе с тем, не менее перспективно их использование в качестве дешевого исходного сырья для получения высокопористых углеродных материалов (ПУМ) и сорбентов с приемлемыми катионообменными свойствами.

В последние десятилетия активизировались исследования, направленные на получение углеродных материалов с высокими параметрами пористой структуры с применением метода щелочной активации, например, импрегнирование исходных углей гидроксидами щелочных металлов [1-3]. Исследованиями авторов [4] показано, что термолиз природно-окисленных углей в присутствии КОН позволяет получать сорбционные материалы с достаточно развитой удельной поверхностью (около 1000 м²/г) и высокой адсорбционной активностью по метанолу, бензолу и йоду.

Для придания сорбентам ионнообменных свойств дополнительно используют стадии окислительной активации. В качестве традиционных окислительных агентов применяют молекулярный кислород, пероксид водорода, минеральные кислоты и др. [5-7]. Недостаточно изученными остаются особенности модифицирования другими кислородными формами, в частности, озоном и кислородом, активированным в низкотемпературной плазме.

Цель данного исследования - установить отличительные особенности окислительного модифицирования озоном, низкотемпературной кислородной плазмой и перекисью водорода на сорбционные характеристики и химический состав углеродного сорбента, полученного из естественно окисленного каменного угля методом щелочной пропитки.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использован углеродный сорбент, полученный методом щелочной карбонизации природноокисленного угля марки СС (разрез Шестаки, Беловский район, Кемеровская область). Приготовление сорбента включало пропитку угольной пробы (фракция < 0,2 мм) водно-щелочным раствором в соотношении Н₂О:КОН = 1:1, сушку, измельчение, карбонизацию при 800 °С в течение 1 ч, последовательную промывку карбонизата

раствором HCl и дистиллированной водой, сушку отмытого углеродного материала до постоянной массы и его измельчение до крупности < 1 мм. Синтезированный описанным способом порошкообразный углеродный материал подвергали окислительной активации для придания ему катионообменных свойств.

Озонирование ПУМ (навеска 10 г) осуществляли при температуре 25 °С в термостатируемом вращающемся реакторе, обеспечивающем равномерное перемешивание навески образца, с непрерывной подачей озono-кислородной смеси с концентрацией озона 45 мг/л в течение 1 ч (озонатор ОГВК фирмы МЭЛП, г. Санкт-Петербург). По окончании озонирования промежуточные продукты реакции озона с полиароматическими структурами ПУМ (озониды) разрушали термической выдержкой при 110 °С в течение 2 ч.

Обработку ПУМ в низкотемпературной кислородсодержащей плазме (НТКП) выполняли на установке [8] с вращающимся реактором при следующих условиях: частота – 40,68 МГц, мощность – 20-70 Вт, напряжение – 860-900 В, температура в реакторе – 50-70 °С, расход кислорода – 5 мл/мин, давление в разрядной зоне реактора – 3 мм. рт. ст., навеска образца – 100 мг. Время обработки (не более 30 мин) соответствовало начальному периоду окисления (потеря массы не более 1-2 %).

Окисление пероксидом водорода проводили обработкой навески ПУМ (~ 10 г) раствором с концентрацией 36 % (соотношение ПУМ : H₂O₂ = 1:10) с выдержкой до окончания газовыделения. Обработанный образец отделяли от жидкой фракции фильтрованием и сушили при температуре 100-105 °С.

Количество кислородсодержащих групп определяли: карбонильных – по реакции с гидроксиламином солянокислым, карбоксильных – ацетатным методом, суммарную кислотность – ионным обменом с гидроксидом натрия. Содержание кислорода в «активных» группах (O_{акт}) определяли суммированием его процентного содержания в идентифицируемых группах; количество «неактивного» кислорода (O_{неакт}) – по разнице между общим содержанием кислорода и O_{акт}.

Характеристики удельной поверхности и пористой структуры исследуемых образцов получены из анализа изотерм адсорбции-десорбции N₂ при -195,97 °С (77,4 К), измеренных на объёмной вакуумной статической установке ASAP-2020M «Micromeritics». Перед проведением адсорбционных измерений исследуемые образцы вакуумировали при 300 °С в течение 12 ч до остаточного давления не менее 10⁻⁵ Па.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре IRPrestige-21 фирмы «Shimadzu» в диапазоне 400-3600 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и числом накопления спектров 50. Спектры представлены после обработки в программном пакете «ORIGIN» (коррекция базовой линии и сглаживание).

Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» в монохроматизированном Cu-K_α излучении в интервале углов 2θ от 5 до 80° с шагом сканирования 0,05° и временем накопления сигнала 5 с/шаг. Для расшифровки полученных данных использовали базу данных ICDD.

Обсуждение результатов

Характеристики основных текстурных параметров исходного и модифицированных образцов представлены в табл. 1. Из данных следует, что исходный углеродный материал, полученный методом щелочной активации природноокисленного каменного угля, характеризуется высокой удельной поверхностью - 935 м²/г и развитой неоднородно-пористой структурой с объемом микропор 0,36 см³/г, что соответствует традиционным промышленным сорбентам для адсорбции из жидкой фазы марок КАД-молотый, УАФ, СКТ-0, ОУ-А, ОУ-Б [10].

Окислительная обработка исходного сорбента, независимо от выбранного способа, приводит к снижению всех текстурных характеристик (табл. 1). Так, величина удельной поверхности модифицированных образцов снижается в среднем на 25 %, а их адсорбционный объем – на 35-42 %. Оценка вклада разновидностей пор в адсорбционный объем свидетельствует о более резком снижении удельного объема мезопор (в 1,7-2 раза) по сравнению с микропористой составляющей.

Анализ кривых распределения мезопор по размерам, рассчитанных методом Баррета-Джойнера-Халенды [11] для адсорбционной ветви (рис. 1) показывает, что формирование мезопористого пространства для исходного

сорбента происходит в основном за счет средних и крупных мезопор с диаметром 10-60 нм с максимумом на кривой распределения пор по размерам 28 нм.

Таблица 1 – Основные параметры текстуры исследуемых углеродных материалов*

Образец ПУМ, способ обработки	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{адс}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро } \alpha_S\text{-метод}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{микро } \alpha_S\text{-метод}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}/V_{\text{адс}}$
Исходный	935	0,847	0,539	0,309	756	0,36
Озон	691	0,493	0,264	0,230	562	0,46
H_2O_2	699	0,552	0,324	0,230	564	0,42
НТКП	708	0,548	0,315	0,235	576	0,41

* $S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность (выбранный интервал применимости уравнения БЕТ: 0.009-0.1); $V_{\text{адс}}$ – адсорбционный объем пор при $P/P_s=0.990$; $V_{\text{мезо}}$ – объем мезопор определен из материального баланса величин адсорбции $V_{\text{мезо}} = V_{\text{адс}} - V_{\text{микро-}\alpha}$; $V_{\text{микро}}$ (α_S -метод), $S_{\text{микро}}$ (α_S -метод) – удельная поверхность и объем микропор, определенные сравнительным α_S -методом [9].

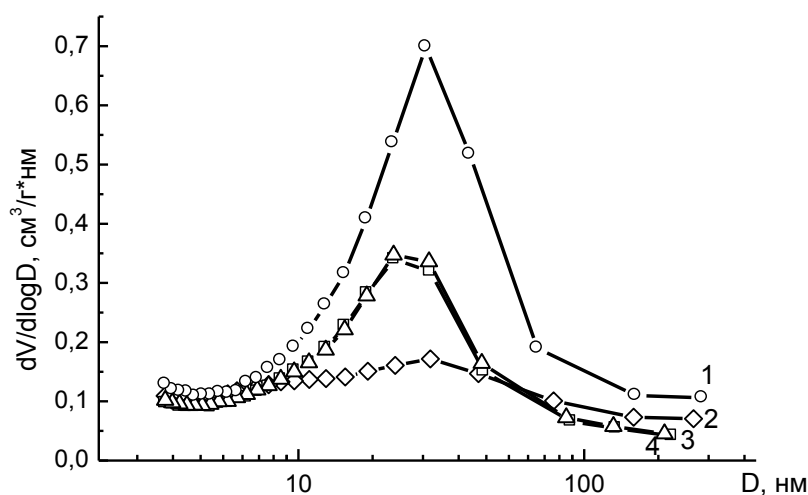


Рис.1 – Кривые распределения мезопор по размерам для исходного (1), озонированного (2), обработанного H_2O_2 (3) и в НТКП (4) образцов ПУМ

Окислительное модифицирование приводит к значительному снижению их вклада, а наибольший эффект наблюдается для озонированного образца. Этот способ модифицирования приводит к формированию углеродного материала с почти равным вкладом мезо- и микропор. Вероятно, окислительная обработка при формировании дополнительных кислородсодержащих функциональных групп на поверхности сорбента, в то же время, способствует разрушению структуры мезопор и приводит к более резкому снижению пористости материалов.

Обработка сорбента в различных окислительных средах оказывает существенное влияние на его сорбционную способность (табл. 2). Так, наряду с уменьшением адсорбционного объема, у всех модифицированных образцов снижается сорбционная активность по йоду, бензолу и метанолу. Уменьшение сорбционной активности модифицированных образцов по йоду и бензолу может быть вызвано блокированием транспортных пор образовавшимися поверхностными О-группами.

Вместе с тем, не столь значительное снижение активности окисленных образцов по метанолу, по-видимому, обусловлено низ-

кой доступностью микропор для молекул используемых окислителей, что согласуется с данными текстурных параметров (табл. 1).

Таблица 2 – Сорбционные характеристики модифицированных сорбентов

Образец ПУМ, способ обработки	Активность, мг/г			$A_m/A_{\text{н}}$	$A_m/A_{\text{б}}$
	по йоду, $A_{\text{н}}$	по бензолу, $A_{\text{б}}$	по метанолу, A_m		
Исходный	1100	550	280	0,25	0,51
Озон	630	370	260	0,41	0,70
H_2O_2	470	340	250	0,53	0,74
НТКП	900	340	240	0,27	0,71

На основании изложенных данных можно заключить, что снижение текстурных и адсорбционных характеристик у модифицированных ПУМ происходит в результате любого используемого способа окисления, но степень воздействия на пористую структуру отличается в зависимости от выбранных условий обработки и затрагивает в большей степени область средних и крупных мезопор с диаметрами 10-60 нм.

В органическом веществе (ОВ) сорбентов в результате их окислительной обработки снижается содержание углерода, увеличивается содержание кислорода и атомное отношение О/С (табл. 3). Наибольший прирост общего содержания кислорода наблюдается при обработке сорбента перекисью водорода (~ в 3 раза), основная доля которого приходится на образование «неактивных» эфирных «сшивок» и гетероциклов.

Это может быть вызвано влиянием процессов интенсивного газообразования в результате глубокой окислительной деструкции ОВ исходного ПУМ.

Озонирование приводит к значительному увеличению содержания поверхностных карбонильных и фенольных групп и появлению отсутствовавших ранее в исходном сорбенте карбоксильных групп. Доля «активного» кислорода при этом возрастает почти в 10 раз, а содержание «неактивных» эфирных и гетероциклических форм кислорода незначительно уменьшается. Можно полагать, что именно образование «активных» поверхностных групп при озонировании сорбента оказывает преобладающее влияние на более выраженные изменения его текстурных характеристик (табл. 1, рис. 1).

Модифицирование в НТКП в меньшей степени способствует накоплению кислорода в ОВ сорбента за счет высокой скорости рекомбинации активированных компонентов плазмы и окисления преимущественно внешней поверхности образца [12].

На рис. 2 представлены ИК-спектры исходного ПУМ и образцов, обработанных различными окислителями.

Таблица 3 – Химический состав сорбентов

Образец ПУМ, способ обработки	Элементный состав, % на daf			Н/С	О/С	Функциональный состав, мг-экв/г			Кислород в группах, %	
	С	Н	О+Н+ S			COOH	ОН	СО	$O_{\text{акт}}$	$O_{\text{неакт}}$
Исходный	85,2	1,4	13,4	0,20	0,12	-	0,27	0,78	1,06	12,34
Озон	75,9	1,9	22,2	0,30	0,22	0,14	4,40	3,66	10,42	11,78
H_2O_2	58,6	3,3	38,1	0,66	0,49	-	0,76	1,39	2,32	35,78
НТКП	82,2	1,0	16,8	0,15	0,15	-	0,78	2,96	3,62	13,18

Анализ полученных спектров показал, что для всех образцов сорбентов в области $1000-1200\text{ см}^{-1}$ регистрируются полосы поглощения (п.п.), соответствующие валентным колебаниям связи С-О в спиртовых и фенольных структурах. В области $3000-3600\text{ см}^{-1}$ проявляется широкая п.п., относящаяся к валентным колебаниям ОН-групп, связанных водородной связью. В структуре исследуе-

мых образцов присутствуют группы $-\text{CH}_2-$, валентные колебания связей С-Н которых регистрируются в характерной области $2800-3000\text{ см}^{-1}$. В области $1540-1590\text{ см}^{-1}$ регистрируется п.п., которая соответствует валентным колебаниям связей С=С полиароматических систем, типичных для углеродных материалов.

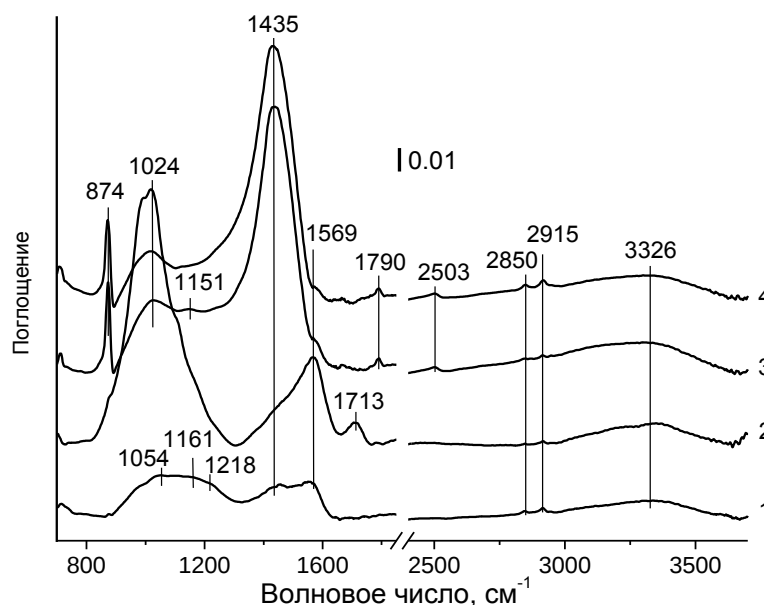


Рис. 2 – ИК-спектры исходного (1), озонированного (2), обработанного H_2O_2 (3) и в НТКП (4) образцов ПУМ

В ИК спектре исходного образца ПУМ (рис. 2, спектр 1) в спектральной области $1200-1230\text{ см}^{-1}$ дополнительно проявляется п.п., относящаяся к валентным колебаниям связи С-О в эфирных и лактонных группах. Также для этого образца в спектральном диапазоне $1430-1460\text{ см}^{-1}$ проявляется интенсивная п.п. с максимумом при 1453 см^{-1} , которая вероятно, соответствует колебаниям связи С-О карбонат-иона CO_3^{2-} .

После озонолитической обработки в ИК-спектре ПУМ (рис. 2, спектр 2) в области $1700-1740\text{ см}^{-1}$ регистрируется появление новой п.п. с максимумом при 1713 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям связи С=О карбоксильной группы. Также отмечается увеличение интенсивности в спектральной области $1000-1200\text{ см}^{-1}$ (С-О- в фенолах и спиртах) и $1540-1590\text{ см}^{-1}$ (С=С-связи полиароматических систем). Наблюдаемое уменьшение интенсивности п.п. в области $1200-1230\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям связи С-О в эфирных и лактон-

ных группах, по-видимому, связано с их превращением при озонолитической активации.

После обработки исходного ПУМ перекисью водорода в ИК-спектре (рис. 2, спектр 3) существенно увеличивается интенсивность п.п. при $1430-1460\text{ см}^{-1}$, соответствующая внутривалентным валентным колебаниям С-О-связи некоординированного карбонат-иона CO_3^{2-} . Частота внеплоскостных валентных колебаний С-О этого иона располагается в области $820-890\text{ см}^{-1}$ и ей соответствует п.п. при 874 см^{-1} . В спектральной области $1770-1810\text{ см}^{-1}$ регистрируется п.п. с максимумом при 1790 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям С-О органического карбоната. Дополнительно в ИК-спектре регистрируется п.п. при 2503 см^{-1} , которую связывают с образованием внутримолекулярной водородной связи в спиртах, если в углеродном материале не присутствуют другие гетероатомы (например, N, В или Р).

Обработка образца в НТКП (рис. 2, спектр 4) не приводит к существенным изменениям в ИК-спектре по сравнению с обработкой H_2O_2 , что согласуется с результатами химического анализа (табл. 3).

Согласно данным РФА, на дифрактограммах как исходного, так и модифицированного различными способами ПУМ, наблюдаются два основных широких пика в области 2θ : $15^\circ \div 35^\circ$ и 2θ : $40^\circ \div 50^\circ$. Эти рефлексы можно отнести к разупорядоченным графитоподобным углеродным материалам. При этом ширина и форма профиля рефлексов в указанных областях говорят о достаточно малом размере кристаллитов углерода и присутствии большой доли турбоэпитаклиального беспорядка. Исходный сорбент представляет собой многофазную систему, содержащую кроме разупорядоченного графитоподобного углерода примеси из $CaCO_3$, а острый рефлекс на $2\theta = 26,6^\circ$ может соответствовать графиту. Других фаз достоверно не обнаружено. Фазовый состав образцов после обработки перекисью водорода и в НТКП, аналогичен фазовому составу исходного сорбента и содержит в качестве примесной фазы только $CaCO_3$. Для озонированного образца дополнительно к фазе $CaCO_3$ зарегистрирована и примесная фаза типа $KAlSiO_4$.

Заключение

В результате проведенного исследования установлено, что окислительное модифицирование углеродного сорбента на основе выветрившегося угля марки СС, характеризующегося высокой удельной поверхностью и развитой неоднородно-пористой структурой, приводит к значительным качественным и количественным изменениям его текстурных характеристик, сорбционной способности и химического состава, характер которых зависит от условий обработки исходного материала.

Исследуемые ПУМ как до, так и после окислительной активации по характеристикам формируемой пористой структуры сходны с порошкообразными и измельченными активными углями для адсорбции из жидкой фазы марок КАД-молотый, УАФ, СКТ-0, ОУ-А, ОУ-Б, полученными на основе каменноугольного и древесного сырья. Исключение составляет лишь факт наличия примесей минеральных карбонатных и силикатных структур.

Несмотря на некоторое снижение удельной поверхности ПУМ, значительно увеличивается функциональный состав поверхностных кислородных групп, что может свидетельствовать об эффективности данных методов обработки в целях придания сорбентам ионнообменных свойств, например, для сорбции тяжелых металлов или полярной органики из водных сред.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИППУ СО РАН и ИУХМ СО РАН за помощь в выполнении и интерпретации результатов анализов: Н.Н. Леонтьевой (рентгенофазовый анализ), с.н.с. А.Н. Заостровскому (модифицирование в НТКП), Н.А. Король (химический анализ О-групп), Т.Г. Вычиковой (элементный анализ).

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта СО РАН и АНМ 2011-2012 гг. «Разработка научных основ энергосберегающих технологий глубокой переработки углей Монголии и Западной Сибири РФ методами активирующего химического и физического воздействия».

Литература

1. Шендрик Т.Г., Тамаркина Ю.В., Хабарова Т.В. и др. Формирование пористой структуры бурого угля при термолизе с гидроксидом калия // Химия твердого топлива. - 2009. - №5. - С. 51-55.
2. Lozano-Castello D., Lillo-Rodenas M.A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH // Carbon. - 2001. - V. 39. - P. 741-749.
3. Тамаркина Ю.В., Бован Л.А., Кучеренко В.А. Свойства твердых продуктов термолиза бурого угля, импрегнированного щелочью // Химия твердого топлива. - 2008. - №4. - С. 13-18.
4. Манина Т.С., Федорова Н.И., Семенова С.А. и др. Переработка низкосортных окисленных углей с получением высокоэффективных углеродных сорбентов // Кокс и химия. - 2012. - №3. - С. 43-46.
5. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наук. думка. 1981. - 197 с.
6. Гиндулин И.К., Ю.Л. Юрьев, С.В. Еранкин, Л.А. Петров. Исследование процесса окисления активного древесного угля ки-

слородом воздуха // Химия растительного сырья. -2007. -№4. -С. 117-120.

7. Кузин И.А. МIRONENKO В.М. Исследование продуктов окисления активного угля азотной кислотой // Журнал прикладной химии. -1969. -Т. 42. -№ 47. -С. 833-838.

8. С.А. Семенова, А.Н. Заостровский, Ю.Ф. Патраков, И.В. Семенов. Модификация витринитовых углей в низкотемпературной кислородной плазме // Химия твердого топлива. -2010. -№ 6. -С. 38-42.

9. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура пористых и дисперсных материалов. -Новосибирск: Наука, 1999. -137 с.

10. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.1. -С.-Пб.: АНО НПО «Мир и Семья», АНО НПО «Профессионал», 2002. - 988 с.

11. Barrett E.P., Joiner L.G., Halenda P.H. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // J. Amer. Chem. Soc. - 1951. -V.73. -P. 373-380.

12. Мак-Таггарт Ф. Плазмохимические реакции в электрических разрядах. -М.: Атомиздат, 1972. - 256 с.

OXIDIZING ACTIVATION OF CARBONIC SORBENT FROM NATURAL OXIDIZED COAL

S.A. Semenova¹, T.S. Manina¹, T.I. Gulyaeva², A.B. Arbuzov², V.A. Drozdov², N.I. Fedorova¹, Z.R. Ismagilov¹

¹Institute of Coal-chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS
650000, Kemerovo, 18, Sovetsky ave.
e-mail: iccms@iccms.sbras.ru

²Institute of Hydrocarbons Processing of the Siberian Branch of the RAS
644040, Omsk, 54, Neftezhavodskaya str.
e-mail: val@ihcp.oscsbras.ru

Abstract

Several ways of oxidative modification of carbon sorbents based natural oxidized coal of range SS was reviewed. The effect was established of treatment in low-temperature oxygen plasma, ozone and hydrogen peroxide to change the characteristics of the sorbent. It is shown that oxidative modification leads to considerably change the qualitative and quantitative characteristics of the porous structure and functions composition of carbon sorbents. Despite the decrease in specific surface of the material, greatly increasing their functionality, which can be evidence of the effectiveness of oxidative treatment methods in order to give a sorbent ion-exchange properties.

ҮШЫП ШЫҚҚАН КӨМІРДЕН КӨМІРТЕКТІК СОРБЕНТТІ ТОТЫҚТЫРУ АРҚЫЛЫ АКТИВТЕНДІРУ

С.А. Семенова¹, Т.С. Манина¹, Т.И. Гуляева², А.Б. Арбузов², В.А. Дроздов², Н.И. Федорова¹, З.Р. Исмагилов¹

¹Ресей ғылым академиясының Сібір бөлімшесінің химиялық материалтану және көмір химия институты, Кемерово қ., e-mail: semilight@mail.ru

²Ресей ғылым академиясының Сібір бөлімшесінің көмірсутектерді қайта өңдеу проблемалары институты, Омск қ., e-mail: tangul-8790@ihcp.oscsbras.ru

Аннотация

Табиғи тотыққан СС маркалы көмір негізінде көміртекті сорбентті тотығу арқылы модифицирлеудің бірнеше тәсілдері қарастырылды. Төментемпературалық оттектік плазмамен, озонмен және сутек пероксидімен сорбентті өңдеу көміртекті материалдың сипаттамаларын өзгеруіне жағдай жасайтыны анықталды. Тотықтыру арқылы модифицирлеу көміртекті сорбенттің функционалдық құрамы және кеуекті құрылымының сандық және сапалық сипаттамасын аздаған өзгеріске алып келетіні анықталды. Материалдың меншікті беттік ауданының төмендеуіне қарамастан, сорбентке ионалмасу қасиетін беру үшін тотықтыру әдісімен өңдеу мәндерін қолдану тиімділігінің дәлелі болып табылатын олардың функционалдығы жоғарылайды.