

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОГО СЫРЬЯ

*М. А. Бондаренко^{а, б, в}, А. В. Бервено^{а, б, 1}, В. П. Бервено^б,
Е. О. Пенцак^{б, в}, С. Ю. Лырищikov^б*

^а Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово, Россия

^б Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

^в Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

В работе изучены пористые углеродные материалы из антрацита (зольность 2,5%), полученные при разных температурах активации с разной степенью обгара. По данным ИК-спектроскопии и элементного анализа, при окислении наблюдается удаление алифатических и образование кислородсодержащих групп (в основном OH). При окислении на воздухе обнаружено появление трещин, а также мезо- и макропор.

In this work porous coal-based materials from anthracite (ash-content 2.5%) obtained at various activation temperatures are studied. The desorption of aliphatic groups and formation of oxygen-containing groups (mainly OH) are observed in the data of IR-spectroscopy and elemental analysis. After oxydation in air the formation of cracks, as well as meso- and macropores, is detected.

PACS: 81.05.V-

К настоящему времени имеется огромный опыт применения углеродных сорбентов для обесцвечивания растворов, очистки газов, сорбции тяжелых металлов, также данные процессы активно используют для очистки окружающей среды от вредных выбросов. В пищевой и фармацевтической промышленности наибольшее распространение приобрели активные угли, традиционно получаемые из разнообразного углеродсодержащего сырья карбонизацией с последующей активацией газом/паром или химическими реагентами. При синтезе активных углей их свойства можно регулировать, при этом на выход и рабочие характеристики угля влияют природа сырья, метод активирования, условия и продолжительность процесса. Пиролиз с последующей активацией паром используют для производства продукта с низкой зольностью и микропористой структурой; химическим активированием получают уголь с микро- и мезопорами, но при этом возрастают затраты на очистку угля от используемых реагентов. Выгорание наименее плотных слоев аморфного углерода в процессе пиролиза приводит к снижению выхода сорбента.

Промышленно значимым сырьем для производства активных углей традиционно являются древесные опилки, торф, каменные и бурые угли. В последние годы предполагается использование и других природных материалов — скорлупы орехов, плодовых косточек, лузги зерновых культур.

¹E-mail: neFripp@mail.ru

В настоящее время для этих целей используются многие синтетические (полипропиленовые, полиэтиленовые и др.) и природные неорганические, органические и элементоорганические материалы (золы, кокс, силикагели, глины, алюмогели и др.).

Как известно, сорбционные свойства углеродных материалов определяются распределением пор по размерам, природой активных центров, а также зарядом на поверхности. Окислительная активация исходных углеродных материалов с получением широкопористых углеродных материалов происходит за счет выгорания средней молекулы аренов в ассоциатах из трех молекул — в элементарных нанотекстурных фрагментах матрицы исходных углеродных материалов [1, 2]. При такой обработке углеродного материала образуется сорбционный материал, который сохраняет гидрофильные компоненты.

Эффективность разделения в углеродных мезопористых материалах определяется шириной щелевых пор, размером молекул аренов, боковые поверхности которых являются стенками пор (рис. 1, 2). Окислительная активация исходных углеродных материалов с получением адсорбента происходит за счет выгорания средней молекулы аренов в ассоциатах из семи молекул (для антрацита) — элементарных наноструктурных фрагментов матрицы исходных углеродных материалов [2].

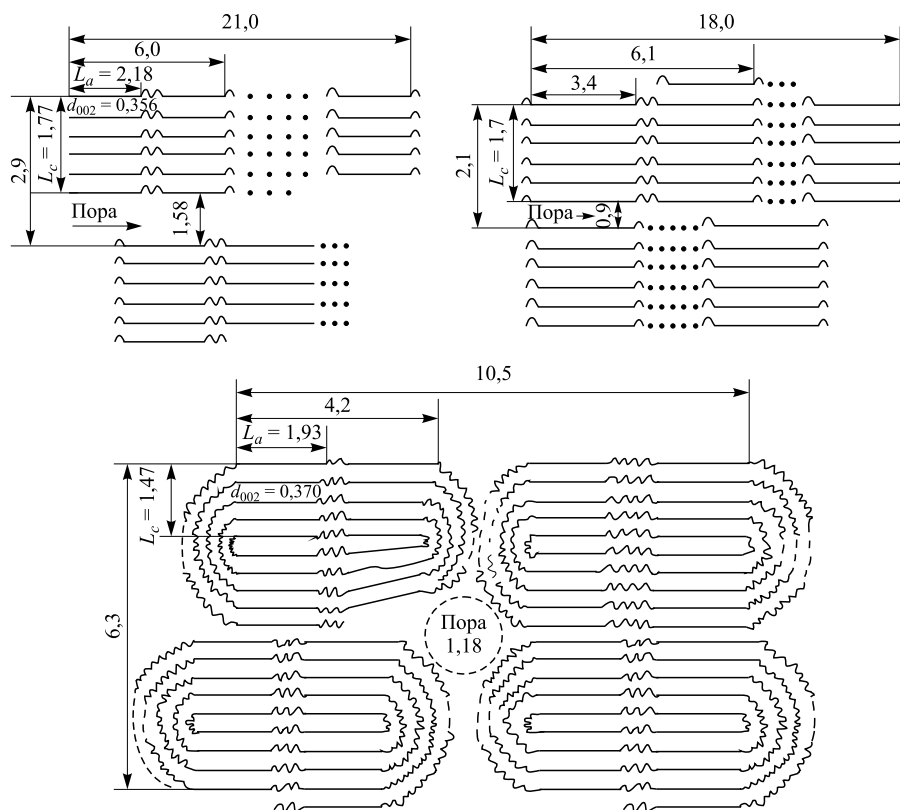


Рис. 1. Надмолекулярная структура в антрацитах, содержание углерода 91–95% [3]

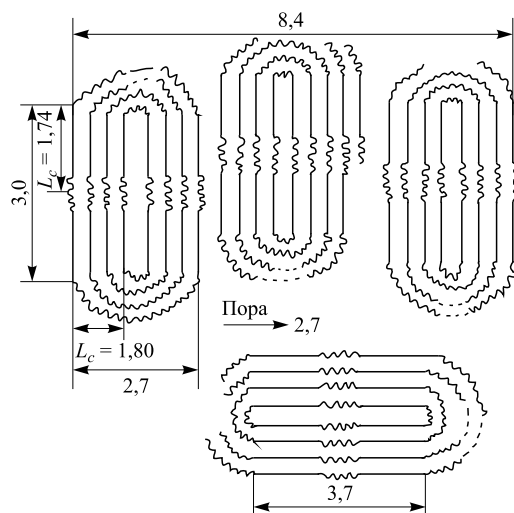


Рис. 2. Надмолекулярная структура в углях с содержанием углерода 80–90 % [3]

На представленных рисунках видно, что поры, имеющиеся в исходных углеродных материалах, являются наноразмерными. Однако перспективу «раскрытия» графенов — плоскостей в исходных углеродных материалах — можно реализовать с помощью термической окислительной активации.

Целью работы являлось определение оптимальных условий получения мезопористых сорбентов из каменных углей, изучение зависимости сорбционных свойств от температуры получения мезопористого углеродного материала и времени активации исходного антрацита, связи свойств пористого углеродного материала (ПУМ) с изменением межплоскостного расстояния между молекулами в нанофрагментах при увеличении размеров молекул в зависимости от температуры их получения.

Объектом исследования были углеродные мезопористые наноструктурированные материалы из антрацита, активированные в специальных условиях при 320, 325 и при 330 °С, с разной степенью обгара (до 50 %) и разным временем активации.

Состав функциональных групп изучался по ИК-спектрам. Структуру и нанотекстуру, элементный состав полученных ПУМ исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа и энергодисперсионного спектрометра. Для изучения пористости использовали сорбцию в УМС бензола, толуола, гексана, воды, метанола, йода.

Изучены ПУМ из антрацита (зольность 2,5 %), полученные при разных температурах активации, с разной степенью обгара. По данным ИК-спектроскопии и элементного анализа, при окислении наблюдается удаление алифатических и образование кислородсодержащих, в основном ОН-групп. При окислении на воздухе при 330 °С на микрофотографиях заметно появление трещин и большого числа мезо- и макропор.

Установлено, что сорбционная емкость, микропористость и мезопористость полученных сорбентов увеличиваются до обгара около 36,6 %, затем остаются постоянными — для метанола, незначительно уменьшаются — для воды и бензола в образцах с обгаром

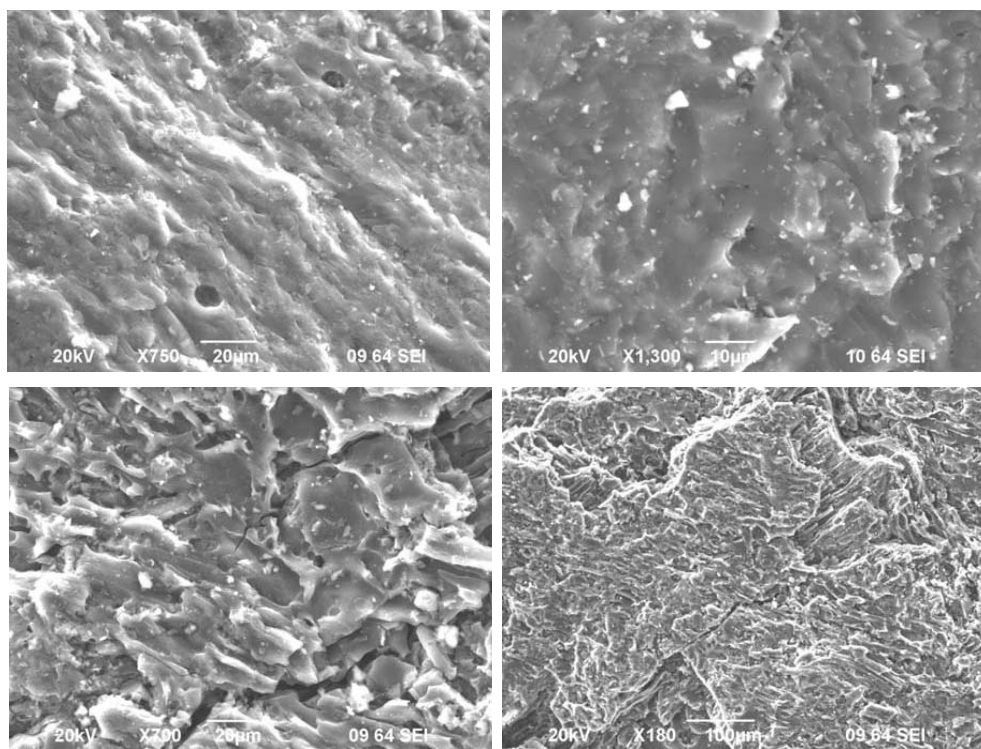


Рис. 3. Микрофотографии образцов мезопористых материалов из антрацитов с обгаром более 40 %

около 41 % и далее с обгаром существенно уменьшаются — это свидетельствует о схлопывании образующихся при этом микропор и дальнейшем увеличении мезопористости [4].

Сорбционные свойства присущи образцам с обгаром около 36 %, усадка же антрацита в образцах с обгаром более 36,6 % сопровождается разрушением частиц антрацита; это видно на микрофотографиях (рис. 3). Однако после некоторого уменьшения размеров пор происходит их увеличение до размеров около 1–3 нм (по результатам сорбции углекислого газа и азота с помощью поромера «Термосорб», метод — ТОЗМ).

В ближайшее время планируется доработать технологию синтеза углеродных мезопористых наноструктурированных материалов с помощью варьирования температуры и времени исходного обгара материала. Этот материал в будущем может использоваться при изготовлении суперконденсаторов, на что и будет направлена дальнейшая работа.

Таким образом, синтезированы нанопористые углеродные материалы из антрацита и жирного угля. Исследованы их сорбционные свойства, нанотекстурные и структурные характеристики, состав функциональных групп, элементный состав. Разработана методика получения углеродных мезопористых наноструктурированных материалов с помощью термического модифицирования. В результате выяснено, что антрацит пригоден для получения мезопористых наноструктурированных углеродных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stoeckli F., Daguerre E., Gulliot A.* // Carbon. 1999. V. 37, No. 12. P.2075.
2. *Бервено А. В., Бервено В. П.* Исследование сорбционно-кинетических свойств углеродных молекулярных сит // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45, №4. С. 411–414.
3. *Саранчук В. И., Айруни А. Т., Ковалев К. Е.* Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. Киев: Наук. думка, 1988.
4. *Бервено А. В., Бервено В. П.* Получение и исследование свойств углеродных ультрамикropористых материалов для разделения газов // Исследования и достижения в области теоретической и прикладной химии: Ползуновский вестн. Барнаул, 2009. № 3. С. 189–192.