



УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ИЗ МОНГОЛЬСКИХ БУРЫХ УГЛЕЙ

Домрачева В.А., Шийрав Гандандорж

ФГБОУ ВПО НИ Иркутский Государственный Технический Университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

Абстракт

Приведены данные об угольные месторождениях Баганур и Шивэ-Ово Монголии, их технический и элементный составы. Получены углеродные сорбенты из окисленных бурых углей, определены их физико-химические и сорбционные характеристики. Методом дериватографии изучен процесс карбонизации исходных углей. Методом ИК-спектроскопии исследована функциональная поверхность образцов исходного угля и сорбентов, выполнена их количественная оценка. С использованием электронной микроскопии подтверждено наличие пористой структуры сорбентов.

Ключевые слова: уголь, углеродный сорбент, карбонизация, активация, сорбция, пористая структура.

Введение

В настоящее время увеличивается загрязнение окружающей среды, особенно гидросферы в результате индустриализации, добычи и разработки полезных ископаемых. Решение этих проблем находятся в центре внимания всего человечества. Одна из важных задач – очистка сточных вод (СВ), прежде всего промышленных.

Использование фильтрующих материалов играет значительную роль для очистки СВ. В качестве фильтрующих материалов используют углеродные сорбенты, природные и синтетические сорбенты, глинистые породы, цеолиты и т.д. В последние десятилетия большое внимание для очистки СВ уделяется углеродным сорбентам (УС).

Углеродный сорбент (активный уголь) – углеродный материал для очистки СВ от неорганических (ионы тяжелых металлов (ТМ)) и органических (нефтепродукты и др.) примесей с высокой удельной поверхностью, высокоразвитой пористой структурой и наличием разнообразных функциональных групп на поверхности сорбента.

Сырьем для получения УС может служить древесина (в виде опилок), древесный

уголь, торф, торфяной кокс, ископаемых угли и тяжелые отходы нефти. Для получения УС, обладающих высокими прочностными свойствами и большим объемом тонких пор, используются такие нетрадиционные материалы, как скорлупа различных видов орехов, фруктовые косточки и др. [1]. УС используются для извлечения ионов тяжелых цветных металлов из производственных растворов металлургической промышленности [2].

Монголия богата ископаемыми углями, занимает 15 место по запасам угля в мире (175 млрд.т). В Монголии находятся 15 угольных бассейнов, в которых содержится порядка 200 месторождений угля. Возраст углей относится к карбону, перми, юри, мелу. В настоящее время геологи исследовали около 50 месторождений.

Баланс монгольского топлива формируется из 63% угля, 32% нефтепродуктов, остальное составляет древесина и биотопливо. Доля углей в балансе энергетических топлив страны составляет 93% [3].

В 2011 году добыча угля в Монголии достигла более 16 млн. т., при этом их экс-



порт составил 10.2 млн. т. Остальной уголь использовался только в энергетике.

Следует отметить, что уголь – не только сырье для энергетики, но и ценное, важное сырье в химической и других отраслях промышленности.

В разных отраслях народного хозяйства Монголии применяют различные импортные активные угли и сфера их применения постоянно расширяется. Так, например, в 2010 г. в Монголии было использовано 527,6 т импортного активного угля, стоимость которого составляет 2,15 долл./кг. Поэтому получение УС из ископаемых углей местных месторождений имеет большое практическое и экономическое значения.

Авторы статьи [4] определили оптимальные условия карбонизации и активации ископаемых углей некоторых месторождений Монголии и древесных отходов. В работах [5,6] исследованы сорбционные и ионнообменные характеристики окисленного угля баганурского месторождения и возможность его использования для очистки сточных вод кожевенной промышленности от ионов хрома (III).

Авторы работ [7,8] получили УС из ка-

менных углей монгольских месторождений Алагтоого (Д, К, Ж), Нарийнсухайт (Ж) и Шарынгол (Д) по схеме: карбонизация → парогазовая активация → окисление. Определили физико-химические, сорбционные и ионообменные характеристики УС и объяснили механизм сорбции некоторых тяжелых металлов (Cd, Hg, Pb).

Результаты и обсуждение

Настоящая работа посвящена отработке оптимальных условий получения УС из окисленных бурых углей монгольских месторождений Баганур и Шивэ-Ово.

Баганурское месторождение находится в 110 км на востоке от г. Улан-Батора в Центральной части Тавансуванской впадины. Площадь месторождения составляет около 60 км², запасы составляют 3118 млн. т. По степени углефикации эти угли относятся к технологической группе 2Б-1Б.

Месторождение Шивэ-Ово находится в 20 км на юге от г. Чойра. Геологические запасы составляют 2700 млн. т. По степени углефикации угли относятся к технологической группе 2Б. Технический и элементный составы бурых углей месторождений Баганур и Шивэ-Ово приведены в табл. 1.

Таблица 1

Технический и элементный состав бурых углей

Месторождение	Технический состав			Элементный состав, %			
	Влага, W _p ^a , %	Зольность, A ^d , %	Выход летучих веществ V ^{daf} , %	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S ^{daf}
Баганур	9,15	12,68	43,97	67,7	6,07	0,30	0,36
Шивэ-Ово	8,62	15,08	43,05	72,7	3,43	0,70	0,73

Из табл. 1 следует, что исследуемые монгольские бурые угли относятся к малосернистым, с невысоким содержанием золы. Высокий выход летучих веществ предполагает развитие пористой структуры в процессе пиролиза, что является положи-

тельным моментом для характеристики исходных углей.

Получение УС проводили по упрощенной классической технологии, включающей карбонизацию и парогазовую активацию (рис. 1).

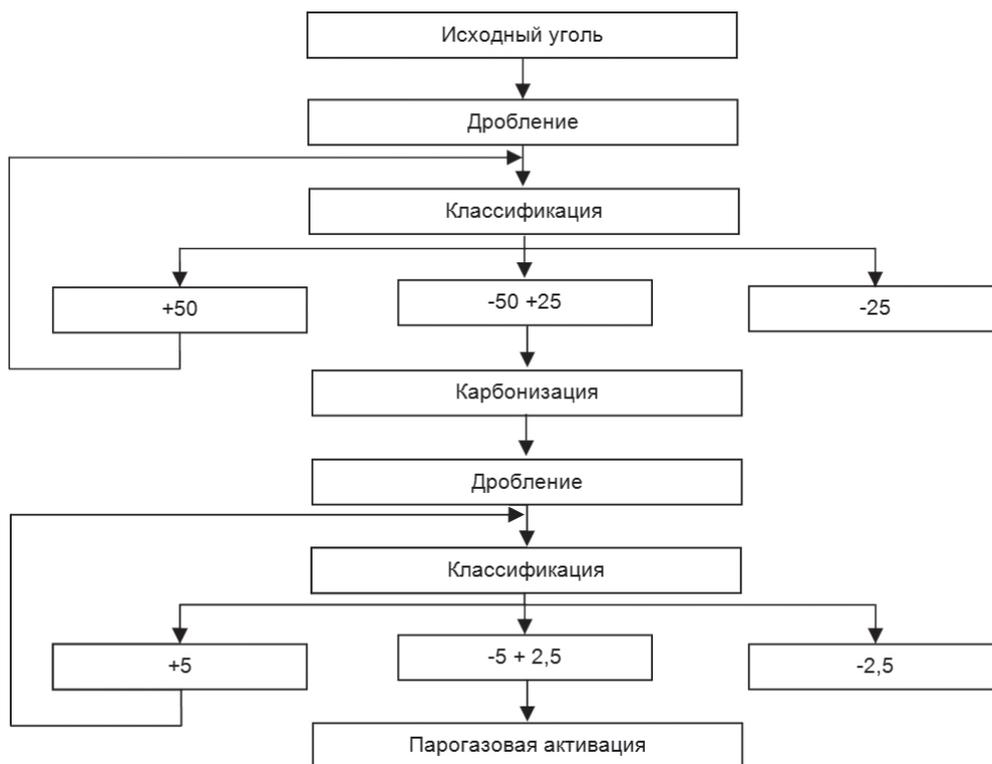


Рис. 1. Принципиальная схема получения УС

В качестве вспомогательных операций углеподготовки были использованы дробление и грохочение. Гранулирования углей осуществляли наиболее простым методом дробления с последующим отсевом пылевых фракций. Исходные угли дробили на щековой дробилке до кусков с размером $-50+25$ мм.

Для определения температурного интервала проведения процесса карбонизации были сняты дериватограммы исходного угля.

Дериватографические исследования проводили на термоанализаторе MOM T-1500 в следующих условиях: масса образца 500мг, нагрев до 1000°C со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Одновременно записывались кривые температур (Т), потери веса (ТГ), скорости разложения (ДТГ) и термоэффектов (ДТА).

Дериватограмма приведена на рис. 2.

Полученные дериватограммы характеризуются наличием на кривых ДТА эндоэффекта при температурах $80-150^{\circ}\text{C}$, связанного с выделением гигроскопической влаги.

Разложение поверхностных функциональных групп при дальнейшем повышении температуры ($250-800^{\circ}\text{C}$) происходит практически непрерывно с экзотермическим эффектом. Эффект наблюдаемый при 420°C относится к процессу хемосорбции кислорода и образованию фазовых оксидов.

Вероятно, что интервал от 230 до 320°C соответствует периоду деструкции и отщеплению алифатических и алициклических фрагментов угля, от 320 до 440°C - разрушению ароматических структур, а $440-680^{\circ}\text{C}$ - конденсации и укрупнению различных фрагментов угля, что в целом соответствует выводам.

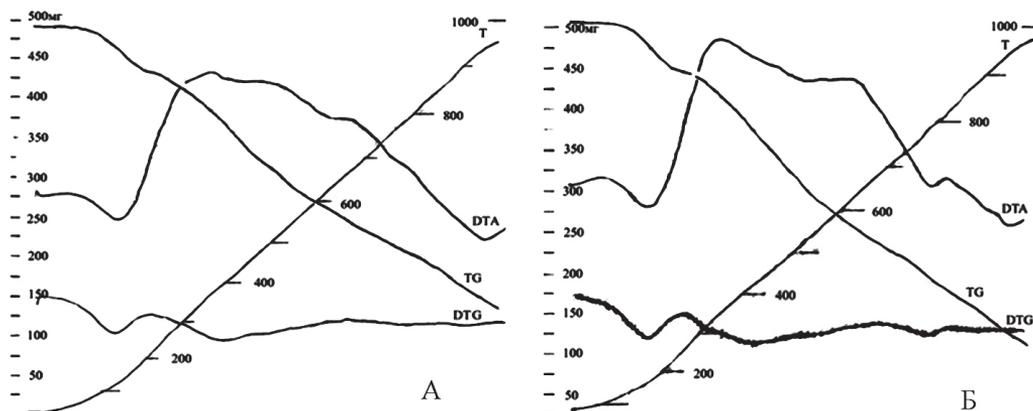


Рис. 2. Дериватограммы исходных углей
А – месторождение Баганур, Б – месторождение Шивэ-Ово

Результаты ДТА показали, что процесс активации можно начинать при 800°C, поскольку при достижении этой температуры пиролиз угля практически заканчивается.

Максимальной потерей массы в интервале температур 250-650°C.

Карбонизацию, т.е. термообработку без доступа воздуха, проводили в инертной засыпке в емкости с внешним обогревом. Варьировали температуру карбонизации и время выдержки. Оптимальными является температура карбонизации 800°C и время выдержки 60 мин. Карбонизат дробили на щековой и валковой дробилках до фракции - 5+2,5 мм.

В процессе пиролиза разрушаются макромолекулы органического сырья, образуются газообразные и жидкие продукты с разными молекулярными массами, структурами и составами и карбонизированные твердые остатки. При пиролизе газообразные и жидкие продукты находятся в контакте друг с другом и с поверхностями твердых остатков. В процессе пиролиза происходит распад углеродных фрагментов крекинга, ароматизации, циклизации, дегидрирования и т.д., что сопровождается уплотнением твердого остатка, обогащение его углеродом [9,10].

Для парогазовой активации обычно ис-

пользуется водяной пар и диоксид углерода. При активации слабые связи разрываются, удаляются низкомолекулярные продукты и создаются условия для образования новых функциональных групп. В результате активации увеличиваются размеры пор, образуются новые микро- и мезо-поры и формируются новые функциональные группы.

Активацию проводили водяным паром (4-5 г водяного пара на 1 г карбонизата), варьировали температуру активации и время выдержки. Оптимальными является 800±20°C и время выдержки месторождений Баганур 1,5 часа и Шивэ-Ово 0,5 ч. Степень обгара не превышала 40%.

УС оцениваются рядом стандартных показателей: суммарная пористость по водопоглощению, сорбционная емкость по метиленовому голубому и йоду. Активность по йоду коррелируют с микропористой структурой (поры диаметром ≤ 2нм), а адсорбция молекул больших размеров, например, метиленового голубого протекает, прежде всего, на поверхности мезопор, диаметром 2-50 нм.

Насыпную плотность и суммарную пористость по водопоглощению полученного активного угля определяли в соответствии с методикой [11], суммарную пористость по водопоглощению - по ГОСТ



17219-71, сорбционную активность по йоду - по ГОСТ 6217-74, сорбционную активность по метиленовому голубому по - ГОСТ 4453-74.

Сравнение физико-химических характеристик УС проводили с промышленным активированным углем марки КАД-

йодный, который широко применяется в качестве адсорбента в различных отраслях промышленности.

В табл. 2 приведены основные физико-химические и сорбционные характеристики полученных сорбентов.

Таблица 2

Физико-химические и сорбционные характеристики сорбентов

Сорбент	Насыпная плотность, г/см ³	Суммарная пористость по водопоглощению, см ³ /г	Активность	
			по йоду, %	по метиленовому голубому, мг/г
АББ*	0,50	0,70	47,60	11,70
АБШ*	0,52	0,80	67,4	16,10
КАД-йодный	0,45	0,75	≥55	11,30

* АББ - сорбент на основе бурого угля месторождения Баганур; АБШ – сорбент на основе бурого угля месторождения Шивэ-Ово

Анализ табл. 2 показывает, что полученные сорбенты по сорбционной активности не уступают сорбенту КАД-йодный. Из сорбентов сорбент АБШ имеет более развитую пористую структуру, чем КАД-йодный.

В сорбционном извлечении ионов тяжелых металлов важное значение приобретают ионообменные процессы [12]. Развитая пористая структура и наличие функциональных групп основного и кислотного характера на поверхности сорбентов - необходимые условия для извлечения тяжелых металлов из производственных растворов. Функциональные группы (карбокисильные, фенольные, лактонные и др.) способны в растворах к обмену протонами или гидроксильными группами на ионы металлов или их комплексы [13].

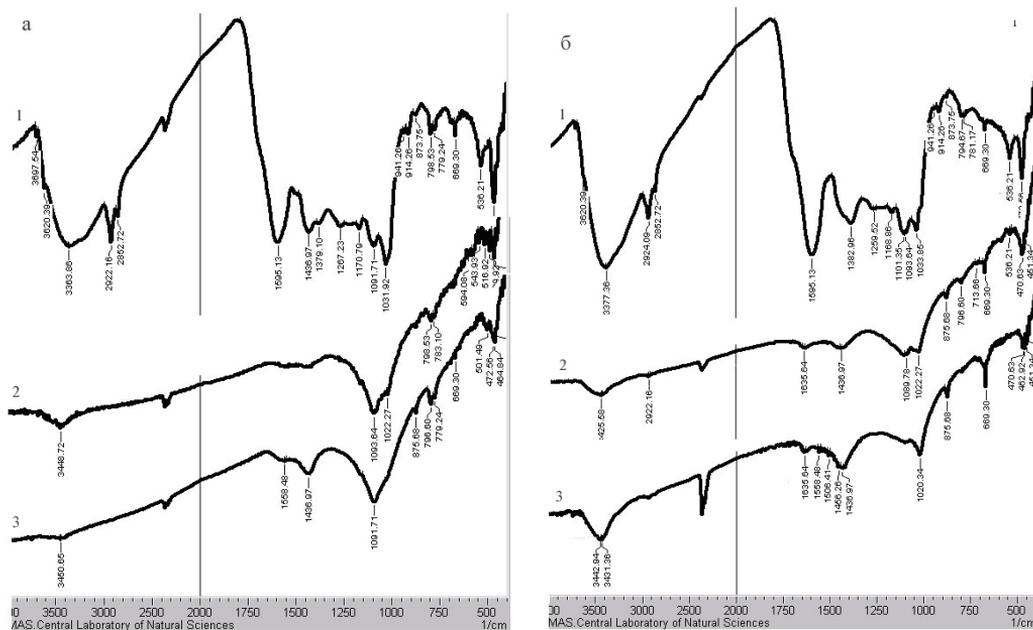
С целью выявления наличия функциональных групп на поверхности сорбенты были сняты ИК-спектры. Образцы готовили в виде таблеток, полученных прессованием тщательно высушенного КВг и углей. Съемку проводили в интервале 400-4000 см⁻¹ на спектрометре IRPrestige-21.

На рис. 3 приведены ИК-спектры, полученные для исходного, карбонизированного и активированного углей.

Анализ спектров показал, что в исходном, карбонизированном и активированном углях присутствуют полосы поглощения, характеризующие наличие гидроксильных групп ОН⁻ (3600 см⁻¹), первичных и вторичных аминов, N-замещенных амидов (3360 см⁻¹), алифатических углеводородных соединений СН, СН₂, СН₃, (2860, 2920, 1440-1370 см⁻¹), ароматических углеводородов С=С группы (1600 см⁻¹), С=О карбонильные соединения (1650-1630см⁻¹), деформационные колебания СООН групп (1400, 1100см⁻¹) ароматических С–Н групп (900-750 см⁻¹), кислородсодержащих групп (1300-1100 см⁻¹) [14,15].

Из спектров карбонизатов видно, что уменьшилась интенсивность всех пиков: свободных ОН⁻ групп (3600 см⁻¹), амино- и амидогрупп (3360 см⁻¹), ОН⁻ групп спиртов и других кислородсодержащих групп (1300-1100 см⁻¹).

Из спектров активатов видно увеличение интенсивности этих пиков, что подтверждает формирование новых функциональных групп. Наличие различных функциональных групп позволяет предположить их участие в сорбционном процессе.



**Рис. 3. ИК-спектры исходных углей, карбонизатов, активатов
а–месторождение Баганур, б–месторождение Шивз-Ово
1-исходный, 2-карбонизат, 3-активат**

Таблица 3

Содержание функциональных групп углеродных сорбентов

Сорбент	Карбоксильные группы, моль/г			Фенольные группы, моль/г
	Сильные	Слабые	Сумма	
АББ	27,9	27,45	55,35	5,27
АБШ	12,38	3,38	15,76	8,33

Количественную оценку функциональных групп на поверхности сорбентов проводили методом селективной нейтрализации (метод Боема). Результаты определения функциональных групп приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что количественное содержание функциональных групп у сорбента АББ больше, чем у сорбента АБШ, что может быть объяснено разным време-

нем активации.

С использованием электронной микроскопии Hitachi TM-1000 были получены фотографии для исходного, карбонизированного и активированного углей.

На рис. 4 приведены фотографии для исходного, карбонизированного и активированного углей.

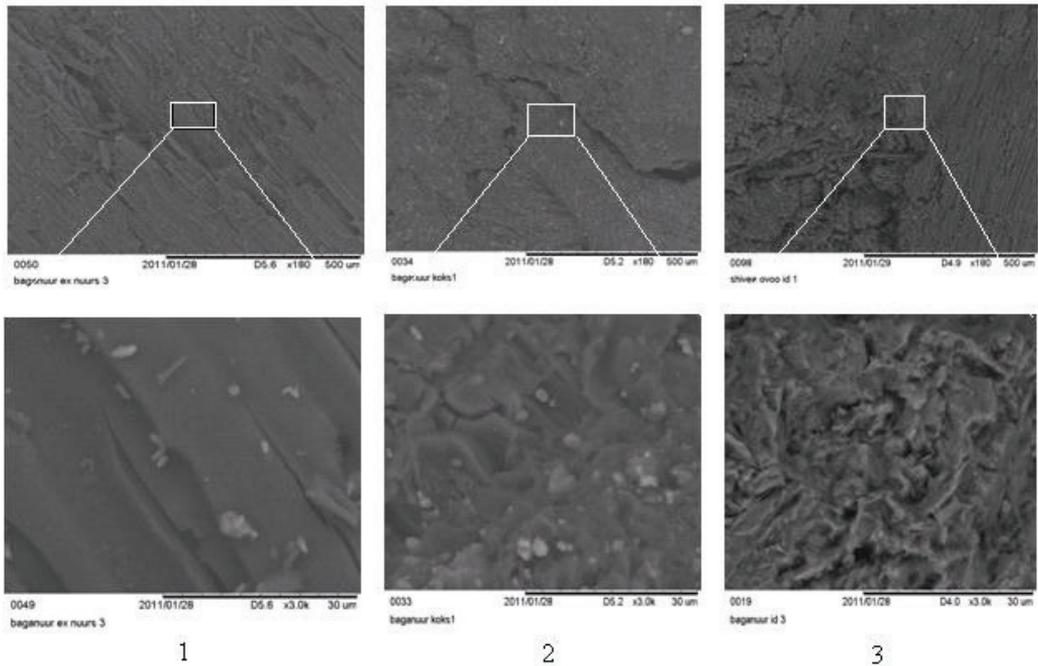


Рис. 4. Фотографии электромикроскопии исходных углей, карбонизатов, активатов месторождения Баганур, увеличение в 180 и 3000 раз
1-исходный, 2-карбонизат, 3-активат

Из фотографий видно, что в процессе карбонизации начинается развитие пористой структуры. В процессе активации наблюдается значительное формирование

пористой структуры, т.е. происходит образование новых микро- и мезо-пор.



Выводы:

1. Получены новые углеродные сорбенты из бурых углей Монгольских месторождений Баганур и Шивэ-Ово. Определены оптимальные параметры процессов карбонизации и активации.
2. Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие функциональных групп на поверхности активных углей, прежде всего, карбоксильных, гидроксильных и фенольные, которые могут участвовать в образовании химических связей в процессе сорбции ионов тяжелых металлов.
3. Физико-химические и сорбционные характеристики сорбентов на основе бурых углей месторождения Баганур и Шивэ-Ово подтверждают наши предположения о достаточной сорбционной активности полученных углеродных сорбентов.
4. Полученные сорбенты на основе бурых углей обладают развитой пористой структурой и могут быть после дополнительных исследований применены для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Библиографический список

- [1] Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. -Л.: Химия, 1984. -216 с.
- [2] Lia Y.F., Thomas K.M. Adsorption of cadmium ions on oxygen surface sites in activated carbon // Langmuir. -2000. -16. -P. 1114-22.
- [3] Гомбосурэн Я., Очирбат П. Монгольская угольная промышленность в XX веке. -УБ.: 2002. -178 с.
- [4] Дугаржав Ж., Пүрэвсүрэн Б., Шийрав Г., Намхайноров Ж., Батмөнх Р. Получение активных углей // Annual scientific reports, Institute of Chemistry and Chemical Technology of MAS. Ulaanbaatar, -2007. № 9. -р. 28-35.
- [5] Шийрав Г., Дугаржав Ж. Исследование поглотительной емкости и ионного обмена естественно окисленного и искусственно окисленного углей Баганурского месторождения // Научные труды МГУНТ. Улан-Батор, -2008. №3/83. -С. 134-138.
- [6] Шийрав Г., Дугаржав Ж. Использование окисленного угля в очистке сточных вод // Тез. док. конференции молодых научных сотрудников в Хүрэлтогoot. -Улан-Батор, 2006. -С. 29-34.
- [7] Ariuna A., Narangerel Zh., Erdenechimeg R., Bazarova Zh.G. Coal based carbon materials for adsorption of heavy metal ions from solution // Вестник Бурятского государственного университета. -Улан-уде, 2010. Выпуск 3. -С. 60-67.
- [8] Ариунаа А., Нарангэрэл Ж., Пүрэвсүрэн Б., Патраков Ю.Ф., Эрдэнэчимэг Р. Окисление активных углей месторождений Нарийнсухайт и Алагтог // Новости Монгольской академии наук. -Улан-Батор, 2009. №3. -С. 3-13.
- [9] Краткая химическая энциклопедия. М.: Изд-во "Советская энциклопедия". 1964, -1070 с.
- [10] Алехин В.И. Пиролиз бурых углей. Новосибирск: Изд-во Сиб. Отдел., 1973.
- [11] Кольшкн Д.А., Михайлова К.К. Активные угли. – Л.: Химия, 1982.–37-39 с.
- [12] Колотое Ю.А. Теоретические основы ионного обмена. -Л.: Химия, 1986. -280 с.
- [13] Домрачева В.А., Вещева Е.Н. Модифицирование углеродных сорбентов для повышения эффективности извлечения тяжелых металлов из сточных вод и техногенных образований // Вестник ИрГТУ. -Иркутск, 2010. -№4. -С. 134-138.
- [14] Баронская В.К. Применение метода инфракрасной спектроскопии к изучению ископаемых углей и продуктов их переработки. -Иркутск, 1983. -С. 4-11.
- [15] Русьянова Н.Д. Углекислота. -М.: Химия, 2000. -105-118 с.



CARBON SORBENTS FROM MONGOLIAN BROWN COALS

V.A. Domracheva, Shürav Gandandorj

National Research Irkutsk State Technical University, 83, Lermontov St., Irkutsk, 664074.

Abstract

Have been determined main technical characteristics and elemental compositions of coal samples from Mongolian coal deposits named Baganuur and Shivee-Ovoo. Activated carbon sorbents have been obtained from these oxidized brown coals and determined their technical and sorption characteristics. By the method derivatography studied the process of carbonization of coal source. By IR spectroscopy investigated the functional surface of the samples of raw coal and sorbents, performed their quantification. Using electron microscopy confirmed the presence of the porous structure of sorbents.

Домрачева Валентина Андреевна, доктор технических наук, профессор кафедры обогащения полезных ископаемых и инженерной экологии.

Шийрав Гандандорж, аспирант кафедры обогащения полезных ископаемых и инженерной экологии.