

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

*Н. Ю. Вертелецкая, Л. М. Левченко, Б. М. Шавинский*

## PHYSICO-CHEMICAL RESEARCH OF COALS

*N. Yu. Verteletskaia, L. M. Levchenko, B. M. Shavinsky*

Комплексом физических методов были определены параметры пористой структуры каменных углей: морфология и размер частиц, химический и примесный состав, пикнометрическая плотность, зольность и удельная поверхность. На основании термоаналитических результатов установлена термическая устойчивость образцов каменных углей, спектроскопически идентифицированы кислородсодержащие группы на поверхности образцов. Установлено, что средний размер частиц углей составляет около 5 – 10 мкм. Выбранные угли относятся к малозольным, содержание золы варьируется в интервале от 2,4 до 12 масс %. Отмечается корреляционная связь между зольностью угля и термической устойчивостью.

With a range of physical methods, the parameters of the porous structure of coals: morphology and particle size, chemical and impurity composition, bottle density, ash level and specific surface area have been defined. Based on the thermoanalytical data results, thermal stability of coal samples has been determined. Oxygen-containing groups have been identified by spectroscopic method. The Average particle size of coal is about 5 – 10 microns. Our samples are low-ash coal, their ash level varies in the range from 2.4 to 12 mass percent. The correlation between the ash level of coal and thermal stability is marked.

**Ключевые слова:** каменный уголь, активированный уголь, микроскопические исследования, морфология.

**Keywords:** coal, activated carbon, microscopic examination, morphology.

**Введение**

Хорошо известно, что углеродные материалы широко используются в областях химической промышленности в качестве адсорбентов, области применения их – это разделение и очистка газов, адсорбция из растворов (в пищевой и химической промышленности, очистка сточных вод, технологических растворов, масел, топлив и т. д.), применение в медицине, вакуумной технике, хроматографии, катализе [1 – 8].

Особенности структуры углеродных материалов (пористая структура и химическое состояние поверхности), высокая механическая прочность, химическая, термическая и радиационная устойчивость являются несомненными преимуществами при решении важных технологических задач [9 – 14].

Одним из способов создания пористой структуры является увеличение поверхности угля. Это достигается как путем создания новых пор, так и путем освобождения имеющихся от содержащихся в них смолистых веществ [8].

Наиболее качественные адсорбенты получают из таких видов сырья, как кокосовая и миндальная скорлупа, отходы кофейного и хлопкового производства и другого растительного сырья. В России наиболее доступным сырьем для разработки эффективных адсорбентов являются месторождения каменных углей [1].

Целью настоящей работы на первом этапе было проведено физико-химическое изучение каменных углей следующих технологических марок: Д (длинно-пламенный), Г (газовый), К (кокосовый), ОС (отощенный спекающийся), СС (слабоспекающийся).

**Экспериментальная часть**

Исходные образцы выбранных углей подвергали измельчению на лабораторном планетарно-фрикционном активаторе АГО-2С. Величина загрузки угля составляла 20 г, общая масса мелющих шаров была равна 300 г, количество мелющих шаров – 400 штук при

ускорении до 100 г. Время измельчения составляло 20 минут.

Морфология и размер частиц определяли на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390 LA. Химический анализ проводили на CHN анализаторе EuroEAA3000. Содержание микропримесей образцов каменных углей определяли методом атомноэмиссионного спектрального анализа с применением двухструйного плазмотрона. Пикнометрическую плотность определяли по толуолу [15], зольность термическим нагревом до 850°C в течение 3-х часов на воздухе, удельную поверхность – на анализаторе Сорбтометр М по методу БЭТ. Термогравиметрические эксперименты проб проводили с использованием термовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH в смеси аргона и кислорода. ИК спектры записывали на Фурье ИК спектрометре SCIMITAR FTS 2000 в диапазоне 400 – 4000 см<sup>-1</sup>. Образцы для ИК исследований таблетировали (навески 0,4–2,0 мг) с KBr в соответствии с соотношениями масс (г) образец: матрица = (1–1,5) : 150. Для отнесения сложных сигналов в ИК спектрах была использована компьютерная обработка спектров – максимальная растяжка слабых сигналов.

**Результаты и их обсуждение**

На рисунке 1 приведены электронные микрофотографии образцов каменных углей, из которых видны отдельные агломераты неправильной формы, имеющие размер от 3 до 40 мкм. Для углей Д и Г агломераты могут достигать до 40 мкм, однако средний размер частиц составляет около 5 – 10 мкм. Видно, что крупные агломераты имеют сложную структуру и являются совокупностью большого числа малых частиц. Можно сказать, что в порошках большие агломераты механически непрочны и легко распадаются на частицы меньшего размера. Интересно, что для коксового угля (рис. 1б) характерны частицы размером меньше 10 мкм, которые имеют более сферическую, приближенную к сферической форму.

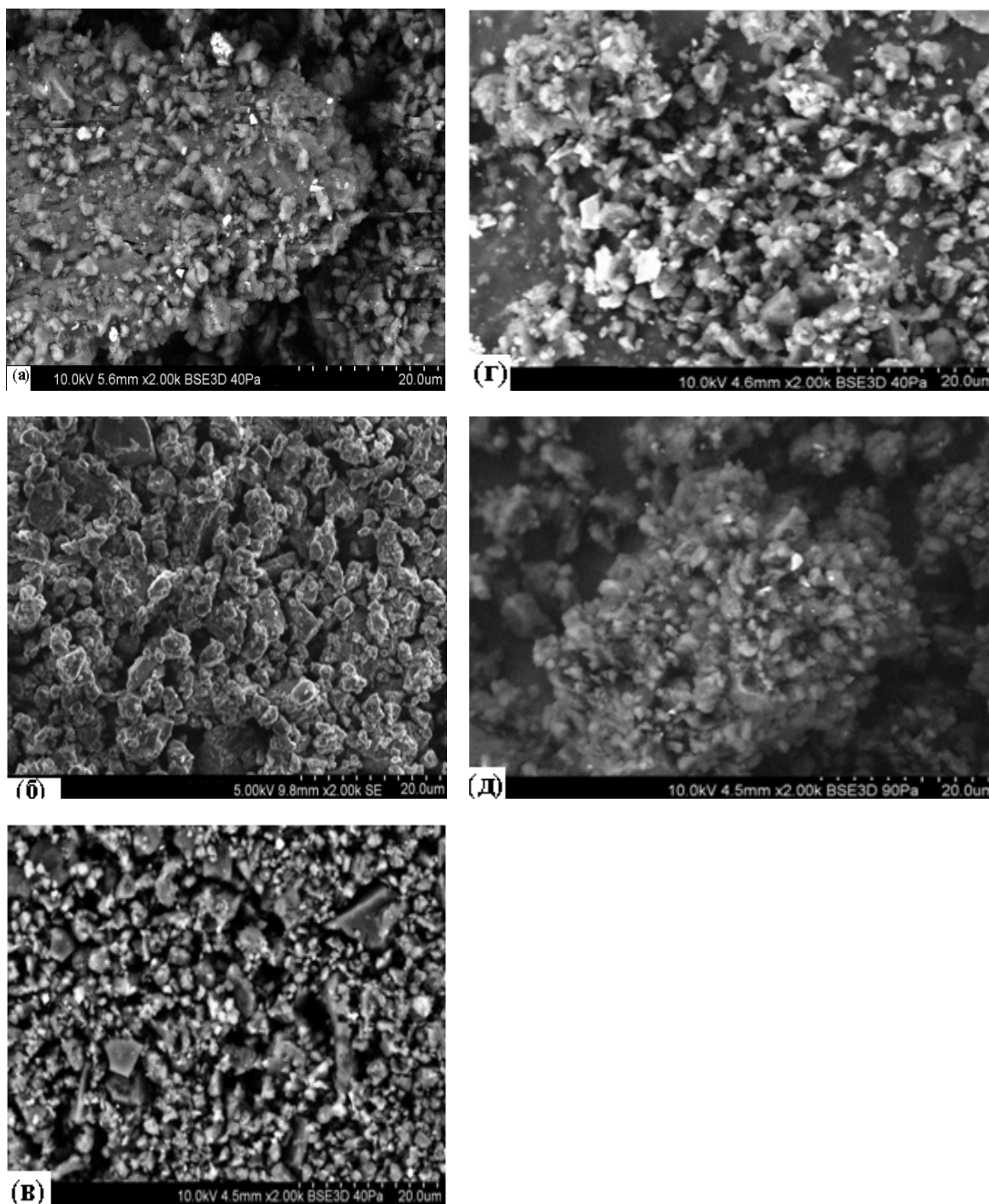


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии каменных углей: (а) длиннопламенный уголь, (б) коксовый уголь, (в) слабо-спекающийся уголь, (г) отощенноспекающийся уголь (д) газовый уголь

Образцы длиннопламенного, газового, коксового, отощенноспекающегося и слабоспекающегося каменных углей были охарактеризованы по величинам насыпной и пикнометрической плотности, зольности и удельной поверхности и составу. Результаты физико-химических характеристик образцов углей приведены в таблице 1. Из данных таблицы 1 следует, что характерно последовательное увеличение содержания углерода, сопровождающееся параллельным снижением содержания водорода и азота от длиннопламенного до слабоспекающегося угля. Выбранные угли относятся

к малозольным, содержание золы варьируется в интервале от 2,4 до 12 масс %. Отмечается корреляционная связь между зольностью угля и термической устойчивостью. Величины зольности для образцов углей хорошо согласуются с результатами примесного состава образцов, в пересчете на оксиды. В таблице 2 приведены данные по элементному примесному составу исследованных образцов.

Физико-химические характеристики каменных углей

ШИФР	$S_{уд}, м^2/г$	Пикнометрическая плотность, $г/см^3$	Насыпная плотность, $г/см^3$	Зольность, масс %	N, масс %	C, масс %	H, масс %	O, масс %	$T^{\circ}C$
Д	6,7±0,6	1,22±0,13	0,62±0,06	3,5±0,3	2,6	72,0	6,4	19,0	260
Г	5,7±0,3	1,23±0,14	0,52±0,04	2,4±0,2	2,8	73,85	6,3	17,5	290
К	6,9±0,3	1,27±0,14	0,66±0,06	12,1±0,9	2,3	81,0	5,1	11,6	340
ОС	5,4±0,2	1,28±0,14	0,59±0,05	8,0±0,7	2,0	81,4	5,2	11,4	320
СС	6,1±0,3	1,29±0,14	0,58±0,05	11,6±0,8	1,9	81,9	4,6	11,6	330

Таблица 2

Элементный примесный состав каменных углей

Элемент	Содержание, масс % (Д)	Содержание, масс % (К)	Содержание, масс % (СС)	Содержание, масс % (ОС)	Содержание, масс % (Г)
Al	0,45	0,7	0,7	0,2	0,25
Ca	0,3	0,04	0,05	0,15	0,4
Fe	0,15	0,35	0,3	0,2	0,1
Mg	0,065	0,025	0,02	0,025	0,15
Mn	$8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$
Si	0,5	1,6	1,5	2	0,2
Ti	0,015	0,01	0,04	$8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Ag, Be	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$
Bi, Cu,	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$
Pb, Sn, Tl,	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$
Co, Cr, Zn	$<2 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-3}$
Ni	$<5 \cdot 10^{-3}$	$<5 \cdot 10^{-3}$	$<5 \cdot 10^{-3}$	$<5 \cdot 10^{-3}$	$<5 \cdot 10^{-3}$
Au, B,	$<0,01$	$<0,01$	$<0,01$	$<0,01$	$<0,01$
As, Ta, W	$<0,1$	$<0,1$	$<0,1$	$<0,1$	$<0,1$
$\Sigma_{прим.}$	1,48	2,83	2,61	2,58	1,1

Из данных элементного анализа содержание кислорода рассчитывали по разнице, при этом наибольшее значение характерно для образца длиннопламенного угля.

Методом ИК-спектроскопии была проведена идентификация кислородсодержащих групп на образцах каменного угля. На рисунке 2 представлены ИК-спектры углей. Основное внимание было уделено идентификации полос поглощения в области от 500 до 200  $см^{-1}$ , где находятся колебания кислородсодержащих поверхностных групп (карбокислых, гидро-

кислых, лактонных). Наблюдали ряд полос поглощения, которые были отнесены к деформационным колебаниям (O-C=O, O-C-O) при 752-873  $см^{-1}$ . Полоса поглощения при 1606,6  $см^{-1}$  является сложной и может включать в себя колебания как ароматической решетки, так и ионизированной карбокислой группы. Полосы поглощения при 1444,9  $см^{-1}$  были отнесены к симметричным валентным колебаниям (COO<sup>-</sup>), а при 1377,2  $см^{-1}$  к валентным колебаниям (C-O в COOH).

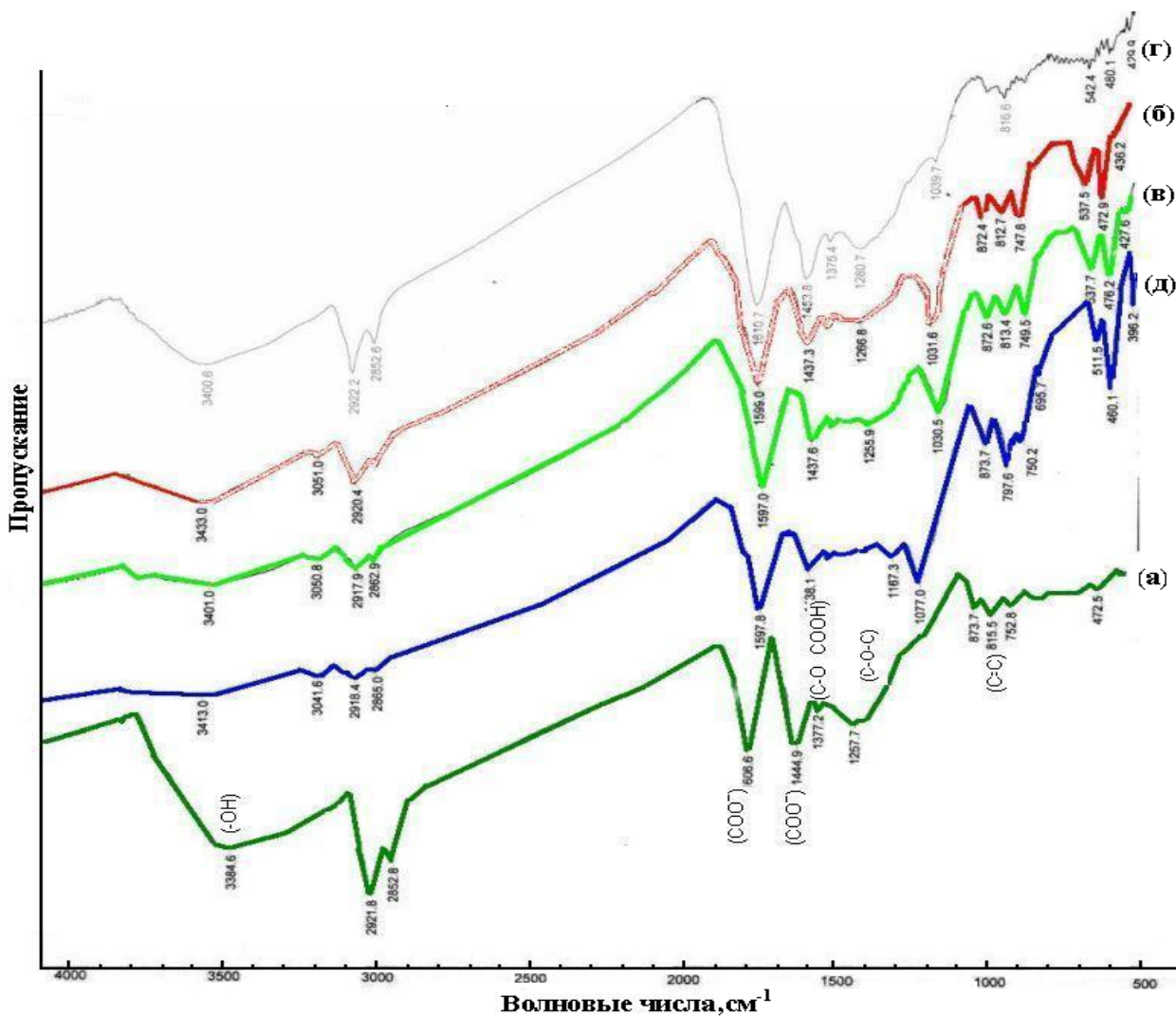


Рис. 2. ИК спектр образцов каменного угля: (а) длиннопламенный уголь, (б) коксовый уголь, (в) слабоспекающийся уголь, (г) отощенноспекающийся уголь, (д) газовый уголь

На основании данных рисунка 1 и 2 для определения величины удельной поверхности был выбран уголь марки длиннопламенный. Была измерена удельная поверхность формованных образцов длиннопламенного угля. Анализировали два образца угля данной марки, имеющие форму шара ( $\phi = 5 \cdot 10^{-3}$  м) и параллелепипеда ( $a = 17 \cdot 10^{-3}$  м;  $b = 6 \cdot 10^{-3}$  м;  $c = 6 \cdot 10^{-3}$  м) с массой 0,8985 г и 1,0486 г. соответственно. Образцы предварительно обрабатывали 9М HCl для перевода ряда неорганических примесей в хлориды, которые при последующей промывке водой удалялись. Тем самым уменьшалась зольность угля и освобождались поры. Для увеличения пористости образцы последовательно обрабатывались 9М KOH, затем горячей 9М HCl и толуолом с последующим 10-ти кратным промыванием водой и высушиванием до постоянного веса при температуре 100°C в сушильном шкафу. После кислотно-щелочной обработки проводили нагрев образцов в вакууме при 900°C.

Результаты по изменению площади удельной поверхности приведены в таблице 3.

**Выводы**

1. По результатам сканирующей электронной микроскопии показано, что средний размер частиц углей составляет около 5 – 10 мкм. Образованные

крупные агломераты являются совокупностью большого числа малых частиц и могут легко распадаться на частицы меньшего размера. Наиболее упорядоченную структуру имеет коксовый уголь.

2. На основании изучения состава и микротекстурных особенностей каменных углей было показано, что данные характеристики зависят от принадлежности углей к технологическим маркам. Исследование особенностей образцов каменных углей позволило выбрать длиннопламенный уголь для дальнейших исследований по процессам активации с целью увеличения поверхности углей.

3. Методом ИК-спектроскопии идентифицированы кислородсодержащие группы на образцах каменного угля.

4. Было показано, что уголь марки длиннопламенный обладает собственной небольшой пористостью, а кислотно-щелочная обработка и вакуумный прогрев позволяет увеличить площадь удельной поверхности.

5. Длиннопламенный уголь, имеющий наибольшее содержание кислорода 19 масс % и небольшую зольность 3,5 масс % может быть перспективным материалом для получения адсорбентов.

## Изменение величины удельной поверхности формованных образцов угля

	<i>Шар</i>	<i>Параллелепипед</i>
Геометрическая площадь исходного образца, м <sup>2</sup>	0,157·10 <sup>-3</sup>	0,480·10 <sup>-3</sup>
*S <sub>уд.</sub> м <sup>2</sup> /г исходного образца	0,140	0,140
S <sub>уд.</sub> м <sup>2</sup> /г образца после обработки КОН	0,529	0,032
S <sub>уд.</sub> м <sup>2</sup> /г, образца после обработки HCl,	1,142	0,559
S <sub>уд.</sub> м <sup>2</sup> /г образца после обработки толуолом,	1,409	0,529
S <sub>уд.</sub> м <sup>2</sup> /г после обжига в вакууме	-	0,675

## Литература

1. Дубинин, М. М. Адсорбенты, их получение, свойства и применение / М. М. Дубинин, Т. Г. Плаченков. – Л.: Наука, 1971. – 280 с.
2. Мухин, В. М. Активные угли России / В. М. Мухин, А. В. Тарасов, В. Н. Клушин; под общ. ред. проф. д-ра тех. наук Тарасова А. В. – М.: Metallurgia, 2000. – 352 с.
3. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности / отв. ред. Т. Г. Плаченков. – Ч. 2. – Пермь, 1969. – 149 с.
4. Коуль, А. Л. Очистка газа / А. Л. Коуль, Ф. С. Ризенфельд; пер. с англ., под ред. И. И. Абрамсона; изд. 2-е. испр. и доп. – М.: Недра, 1968. – 392 с.
5. Колышкин, Д. А. Активные угли. Справочник / Д. А. Колышкин, К. К. Михайлова; под ред. Т. Г. Плаченкова. – Л.: Химия, 1972. – 56 с.
6. Smisek, M., Cerny S. Aktivni uhli. Praha. – SNTL. – SVTL. – 1964. – 322 S., Active carbon. – Amsterdam; London; New York: Elsevier. – 1970. – XII. – 479 p.
7. Кржиль, Ф. Исследование и оценка технических адсорбционных веществ / Ф. Кржиль; пер. с нем., под ред. И. С. Телетова. – Харьков; Киев: Из-во Кокс і хемія. – 1933. – 370 с.
8. Дубинин, М. М. Физико-химические основы сорбционной техники / М. М. Дубинин. – М.; Л.: ОНТИ: Госхимтехиздат. – 1932. – 381 с.
9. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
10. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности // Научный совет Академии наук СССР по адсорбции. – М.: Наука. – 1983.
11. Балабеков, О. С. Очистка газов в химической промышленности / О. С. Балабеков, Л. Ш. Балтабаев. – М.: Химия, 1991. – 256 с.
12. Серпионова, Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров / Е. Н. Серпионова. – М.: Высшая школа, 1969. – 416 с.
13. Фенелонов, В. Б. Пористый углерод / В. Б. Фенелонов. – Новосибирск, 1995. – 518 с.
14. Бутырин, Г. М. Высокопористые углеродные материалы / Г. М. Бутырин. – М.: Химия, 1976. – 190 с.
15. Митькин, В. Н. Углеродсодержащий сорбент и способ его получения / В. Н. Митькин, Л. М. Левченко, В. В. Мухин [и др.]. Патент РФ № 2141376. Россия. Приоритет от 24.09.1997. Оpubл. БИ № 1. 1999.
16. Ткачев, А. Г. Технологическое оборудование для переработки газообразных материалов: лабораторные работы / А. Г. Ткачев, З. А. Михалева, А. А. Баранов [и др.]. – Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2005. – С. 5 – 7.

## Информация об авторах:

**Вертелецкая Наталья Юрьевна** – аспирант Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, [Nataverteleckaya@mail.ru](mailto:Nataverteleckaya@mail.ru).

**Natalia Yu. Verteletskaya** – post-graduate student at Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of the Siberian Branch of the RAS.

**Левченко Людмила Михайловна** – доктор химических наук, заведующая лабораторией химии углеродных материалов Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН.

**Liudmila M. Levchenko** – Doctor of Chemistry, Head of the Laboratory of Carbon Materials Chemistry, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of the Siberian Branch of the RAS.

**Шавинский Борис Михайлович** – кандидат химических наук, научный сотрудник Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН.

**Boris M. Shavinsky** – Candidate of Chemistry, Researcher at Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of the Siberian Branch of the RAS.