

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.72.Qq, 81.05.Rm, 81.05.U-, 83.80.Mc, 89.30.ag

Оптимизация порометрических характеристик и сорбционной способности нанопористого угля Aquacarb

Н. В. Сыч, С. И. Трофименко, Н. Н. Цыба, В. В. Викарчук

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 13,
03164 Киев, Украина*

Рассматриваются разные подходы к варьированию пористой структуры промышленного активированного угля Aquacarb с заданными морфологией и параметрами пористой структуры, которые представляют альтернативу общепринятым способам разработки пористой структуры углей. За счёт проведения физического и комбинированного активирования микропористого угля Aquacarb получены образцы с развитой мезопористой составляющей. Доказана эффективность апробированных технологических подходов. Наиболее результативными способами активирования оказались: физическое активирование с помощью активатора пар–воздух ($S_{\text{БЭТ}} = 2265 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{ме}} = 378 \text{ м}^2/\text{г}$) и комбинированное активирование, включающее первоначально химическое активирование H_3PO_4 с последующим активированием смесью пар–воздух ($S_{\text{БЭТ}} = 2444 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{ме}} = 438 \text{ м}^2/\text{г}$).

Розглядаються різні підходи до варіювання поруватої структури промислового активованого вугілля Aquacarb із заданими морфологією та параметрами поруватої структури, які представляють альтернативу загальноприйнятим способам розробки поруватої структури вугілля. За рахунок проведення фізичного та комбінованого активування мікропоруватого вугілля Aquacarb одержано зразки з розвиненою мезопоруватою складовою. Доведено ефективність апробованих технологічних підходів. Найбільш результативними способами активування виявилися: фізичне активування за допомогою активатора пар–повітря ($S_{\text{БЭТ}} = 2265 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{ме}} = 378 \text{ м}^2/\text{г}$) та комбіноване активування, що включає першочергове хемічне активування H_3PO_4 з наступним активуванням сумішшю пар–повітря ($S_{\text{БЭТ}} = 2444 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{ме}} = 438 \text{ м}^2/\text{г}$).

Different approaches to the variation of the porous structure of industrial activated carbon Aquacarb with given morphology and parameters of the porous structure are considered and represent an alternative to the con-

ventional methods for the development of the porous structure of coals. Due to the physical and combined activation of microporous coal Aquacarb, samples with a developed mesoporous component are obtained. The effectiveness of approved technological approaches is proven. The most effective activation methods are a physical activation by means of the steam-air activator ($S_{\text{БЕТ}}=2265 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{\text{ме}}=378 \text{ m}^2/\text{g}$) and a combined activation involving the initial chemical activation of H_3PO_4 followed by activation with a vapour-air mixture ($S_{\text{БЕТ}}=2444 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{\text{ме}}=438 \text{ m}^2/\text{g}$).

Ключевые слова: промышленный микропористый уголь Aquacarb, физическое активирование, комбинированное активирование, удельная поверхность, пористая структура, сорбционные свойства, метиленовый голубой.

Ключові слова: промислове мікропорувате вугілля Aquacarb, фізичне активування, комбіноване активування, питома поверхня, порувата структура, сорбційні властивості, метиленовий голубий.

Key words: industrial microporous carbon Aquacarb, physical activation, combined activation, surface area, porous structure, sorptive properties, methylene blue.

(Получено 16 апреля 2018 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

С учётом размеров пор наиболее привлекательными с коммерческой точки зрения являются микропористые и мезопористые адсорбенты с большой удельной поверхностью. Микропористые адсорбенты являются наилучшими адсорбентами для сорбции молекул малого размера [1, 2], но в ряде случаев имеется потребность в мезопористых сорбционных материалах, предназначенных для адсорбции молекул большего размера [3, 4]. Большинство мезопористых материалов обладают прекрасной адсорбционной способностью благодаря большой удельной поверхности, упорядоченной пористой структуре, унифицированному размеру пор и контролируемому соотношению функциональных групп. С точки зрения приведённых характеристик в настоящее время широко исследуются способы получения мезопористых адсорбентов.

Цель настоящей работы — увеличение доли мезопористой составляющей в микропористом промышленном угле марки Aquacarb (Бельгия) за счёт использования физического активирования, при котором в качестве газа окислителя применяется смесь водяной пар-воздух, а также комбинированного активирования, включающего модифицирование образца ортофосфорной кислотой и последующее активирование паром/смесью пар-воздух.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья использовали микропористый активированный уголь Aquacarb (на основе скорлупы кокосового ореха) фирмы Chemviron Carbon (Бельгия). Физико-химические показатели угля представлены в табл. 1.

Данные о характере пористой структуры сорбционных материалов получали с помощью изотерм сорбции–десорбции азота, снятых при температуре 77 К, используя газовый анализатор NOVA 2200 (Quantachrome, USA) [5, 6]. Перед проведением измерений образцы выдерживали под вакуумом $1 \cdot 10^{-4}$ торр при температуре 180°C в течение 4 ч. Удельную поверхность рассчитывали с помощью уравнения БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$). t -Plot-метод использовали для оценки объёма переходных ($V_{\text{ме}}$) и микропор ($V_{\text{ми}}$), а также поверхности микропор ($S_{\text{ми}}$). Распределение пор по размерам рассчитывали с помощью ВЖН-метода, используя изотерму десорбции. Суммарный объём пор оценивали, превращая максимальный объём азота, поглощённого при относительном давлении $p/p^0 = 0,99$, в объём жидкого азота. Объём переходных пор рассчитывали как разницу между суммарным объёмом пор и объёмом микропор.

Для оценки поглощательной способности важное значение имеет изучение сорбции веществ-маркеров с относительно небольшой молекулярной массой ($M \sim 1000$). В качестве маркера в работе использовали водный раствор метиленового голубого (МГ). Сорбцию МГ проводили путём непрерывного взбалтывания навески сорбента ($m = 0,05$ г), высушенного при 100°C, в течение 6 часов с растворами МГ (объём раствора $V = 25$ мл, исходная концентрация МГ $C_0 = 1,5$ г/л). Концентрацию МГ определяли фотоколориметрически в видимой части спектра (при 610 нм) на

ТАБЛИЦА 1. Физико-химические свойства исходного активированного угля Aquacarb.¹

Физико-химические показатели	Значения
Размер частиц	1,0–3,0 мм
Насыпная плотность, г/см ³	0,54
Влажность, %	3,1
Зольность, %	0,6
рН водной вытяжки	5,9
Твёрдость	98,2
Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	988
Сорбционная ёмкость по МГ, мг/г	108
Сорбционная активность по йоду, %	72

фотоколориметре КФК-3.

Адсорбционную активность угля по МГ (A) в миллиграммах МГ на 1 г активного угля вычисляли по формуле:

$$A = (C_1 - C_2K) \cdot 0,025/m; \quad (1)$$

C_1 — концентрация исходного раствора метиленового голубого в миллиграммах на 1 литр; C_2 — концентрация раствора МГ после проведения адсорбции, найденная по калибровочному графику, в миллиграммах на 1 литр; K — коэффициент разбавления раствора, взятого для анализа после адсорбции; m — масса навески АУ в граммах; 0,025 — объём раствора метиленового голубого, взятого для адсорбции в литрах.

При формировании пористой структуры и сорбционных свойств активированного угля можно варьировать способом активации и активирующим агентом, продолжительностью процесса.

В настоящей работе было апробировано несколько технологических подходов, направленных на развитие мезопористой составляющей.

Это, прежде всего, физическое активирование, при котором в качестве газа окислителя была выбрана смесь водяной пар-воздух, химическое активирование с использованием ортофосфорной кислоты в качестве химического активатора, а также комбинированное активирование, включающее химическое модифицирование с последующим физическим активированием паром или смесью водяной пар-воздух.

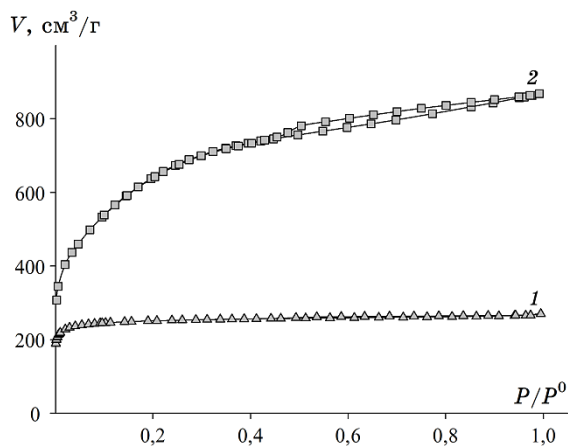


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота: 1 — исходный уголь Aquasarb; 2 — уголь Aquasarb, активированный смесью водяной пар-воздух.²

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ полученных изотерм адсорбции (рис. 1) показывает, что реализация предложенного технологического подхода приводит к значительному росту объема поглощенного азота. Согласно классификации ЮПАК [7], изотерма, полученная для исходного образца, относится к I типу, характерному преимущественно для микропористых адсорбентов. Объем поглощенного азота составляет около 200 см³/г. Образец, подвергнутый физическому активированию смесью водяной пар-воздух, обладает большей способностью поглощать азот по сравнению с исходным образцом. Объем поглощенного азота составляет уже около 800 см³/г. Можно видеть, что в процессе такой активации удельная поверхность по БЭТ выросла с 990 м²/г до 2265 м²/г (табл. 2). Поверхность переходных пор увеличилась с 40 м²/г для исходного материала до 378 м²/г для образца, полученного активированием смесью пар-воздух, а доля мезопор (V_{meso}/V_t) при этом увеличилась с 11,9 до 68%. Можно наблюдать также смещение эффективного радиуса пор с 8,4 до 31,3 Å, что, несомненно, указывает на развитие мезопористой составляющей. Анализируя полученные данные, можно заключить, что активация смесью пар-воздух является очень эффективным способом развития мезопористой структуры адсорбента.

ТАБЛИЦА 2. Порометрические характеристики исходного активированного угля Aquacarb и полученных на его основе образцов.³

Образец	V_s , см ³ /г	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	S_{meso} , м ² /г	V_t , см ³ /г	V_{meso} , см ³ /г	V_{meso}/V_t , %	R , Å
Исходный активированный уголь Aquacarb	0,36	990	40,5	0,42	0,05	11,9	8,44
Исходный уголь после физического активирования смесью пар-воздух	1,25	2265	378	1,34	0,42	31,3	11,86
Исходный уголь после комбинированного активирования H ₃ PO ₄ с последующим активированием паром	0,76	1720	146	0,83	0,13	15,7	9,64
Исходный уголь после комбинированного активирования H ₃ PO ₄ с последующим активированием смесью пар-воздух	1,47	2444	438,5	1,64	0,58	35,4	13,4

Примечание: Продолжительность активирования — 1 час.

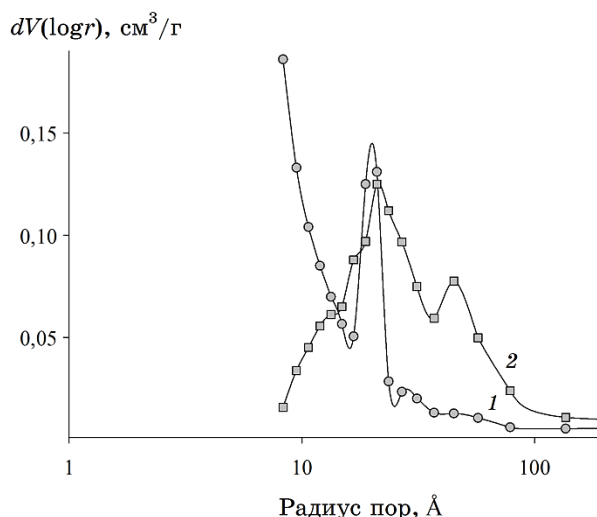


Рис. 2. Распределение пор по размерам: 1 — исходный уголь Aquasarb; 2 — уголь Aquasarb, активированный смесью водяной пар-воздух.⁴

Из анализа кривых распределения пор по радиусам (рис. 2) видно, что исходный образец характеризуется наличием чёткого пика, соответствующего 20 Å, что отвечает максимальному объёму поглощённого азота. При физическом активировании образца Aquasarb смесью пар-воздух первоначальный пик уже разделяется на два чётко выраженных пика, соответствующих радиусам пор 21 Å и 42 Å. Интенсивность пиков при этом незначительно падает. Как видим, неоспоримым есть факт смещения характеристических пиков в сторону больших размеров пор, что также указывает на развитие мезопористой составляющей.

На рисунке 3 представлены изотермы адсорбции азота исходного угля и угля, модифицированного ортофосфорной кислотой с последующим активированием паром/смесью пар-воздух при температуре 850°C. Изотерма адсорбции фосфорсодержащего угля, активированного паром, может быть отнесена к изотермам II типа, для которых характерна неограниченная моно- и многослойная адсорбция в макропорах. В то же время на изотерме отсутствует петля гистерезиса, обычно проявляющаяся для мезопористого угля. Объём поглощённого азота составляет 550 см³/г. Изотерма адсорбции фосфорсодержащего угля, проактивированного смесью пар-воздух, может быть отнесена к изотермам смешанного типа II и типа IV по классификации ЮПАК. Начальному ходу изотерм может быть приписана адсорбция в моно- и полислоях, что соответствует изотермам II типа. Характерной особенностью изотерм IV типа является наличие петли гистерези-

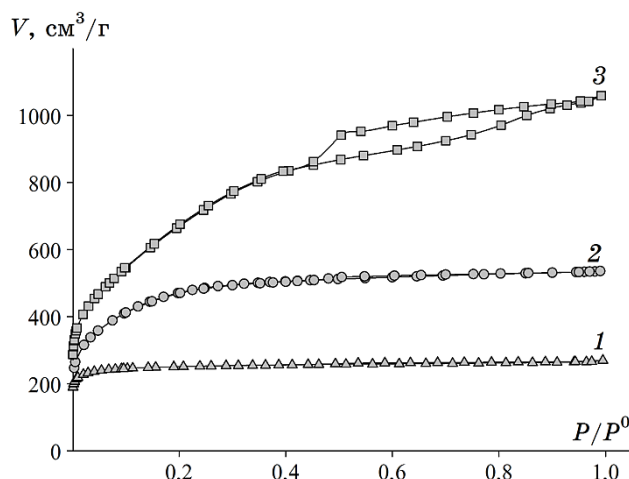


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота: 1 — исходный уголь Aquacarb; 2 — фосфорсодержащий уголь Aquacarb, активированный водяным паром; 3 — фосфорсодержащий уголь Aquacarb, активированный смесью водяной пар-воздух.⁵

са, которая ассоциируется с капиллярной конденсацией, имеющей место в мезопорах в интервале высоких значений относительного давления. Полученная изотерма характеризуется широкой петлей гистерезиса, начальная точка которой отвечает относительному давлению $0,45p/p^0$, а конечная — $0,95p/p^0$. Это свидетельствует о наличии значительной доли мезопор. Объем поглощенного азота составляет в этом случае более $1100 \text{ см}^3/\text{г}$, что вдвое больше, чем в случае активирования водяным паром.

В таблице 2 представлены характеристики пористой структуры образцов исходного активированного угля и полученных с использованием модифицирования исходного угля ортофосфорной кислотой с последующей активацией паром/смесью пар-воздух в течение 1 час. Как следует из данных, представленных в таблице, показатели пористой структуры стремительно возрастают при использовании предложенного технологического подхода. Так, образец фосфорсодержащего угля, проактивированный водяным паром, характеризуется удельной поверхностью по БЭТ $1720 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельная поверхность переходных пор достигает $146 \text{ м}^2/\text{г}$. Суммарный объем пор составляет $0,83 \text{ см}^3/\text{г}$, доля мезопор — $15,7\%$, что превышает количество мезопор исходного угля Aquacarb. Образец фосфорсодержащего угля, проактивированный паровоздушной смесью, имеет чрезвычайно высокую удельную поверхность по БЭТ — $2444 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельная поверхность переходных пор достигает граничной для углеродных адсорбентов вели-

чины — $438,5 \text{ м}^2/\text{г}$. Ощутимо возрастает доля мезопор — $35,4\%$ и эффективный радиус пор — с $8,4 \text{ \AA}$ для исходного угля до $13,4 \text{ \AA}$ для рассматриваемого образца.

На рисунке 4 представлены кривые распределения объёмов пор по размерам в соответствии с моделью, описывающей щелеобразно-цилиндрические поры. Из рисунка видно, что применяемые методы активации способствуют увеличению мезопористой составляющей. Характерным является рост интенсивности получаемых пиков практически на порядок по сравнению с исходным образцом. При этом размер пор остаётся практически неизменным — порядка $18\text{--}20 \text{ \AA}$. Безусловно, это свидетельствует об эффективности применяемого метода активации.

Дополнительная информация о свойствах разработанных адсорбентов была получена за счёт исследования кинетики адсорбции метиленового голубого (рис. 5), выбранного в качестве модельного раствора при изучении адсорбции органических добавок и токсинов из водных растворов. Такое тестирование интересно для оценки сорбционной способности исследуемых адсорбентов. Из полученных кривых видно, что наибольшую сорбционную активность проявляет фосфорсодержащий уголь, проактивированный смесью водяной пар–воздух. Сорбция метиленового голубого за $15\text{--}20$ минут достигает величины 700 мг/г . Промежуточное положение занимает фосфорсодержащий уголь, активированный водяным паром ($A \sim 500 \text{ мг/г}$). Это чрезвычайно большие показатели, указывающие на высокую эффективность получаемых адсорбентов.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проведенных исследований доказана эффективность апробированных технологических подходов. Наиболее результативными способами активирования оказались: физическое активирование с помощью активатора пар–воздух ($S_{\text{БЭТ}} = 2265 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{ме}} = 378 \text{ м}^2/\text{г}$) и комбинированное активирование, включающее первоначально химическое активирование H_3PO_4 с последующим активированием смесью пар–воздух ($S_{\text{БЭТ}} = 2444 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{ме}} = 438 \text{ м}^2/\text{г}$).

Следует отметить также, что химическая активация с использованием H_3PO_4 положительно влияет на однородность полученного угля, позволяет снизить температуру процесса, что способствует энергосбережению в процессе переработки.

Полученные в результате применяемых подходов угли обладают высокой сорбционной способностью относительно маркера — метиленового голубого, что свидетельствует о высокой эффективности полученных материалов.

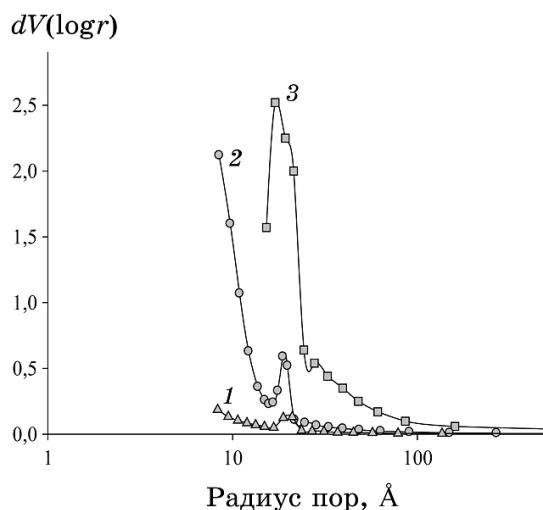


Рис. 4. Распределение пор по размерам: 1 — исходный уголь Aquacarb; 2 — фосфорсодержащий уголь Aquacarb, активированный водяным паром; 3 — фосфорсодержащий уголь Aquacarb, активированный смесью водяной пар-воздух.⁶

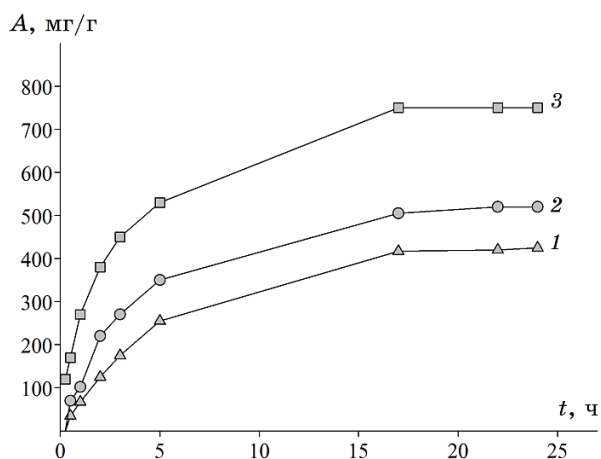


Рис. 5. Кинетика сорбции метиленового голубого: 1 — исходный уголь Aquacarb; 2 — фосфорсодержащий уголь Aquacarb, активированный водяным паром; 3 — фосфорсодержащий уголь Aquacarb, активированный смесью водяной пар-воздух.⁷

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Бёрингер, Х. Фон-Блюхер, Я.-М. Гибельхаузен, *Высокоэффективные адсорбенты на основе активированного угля с высокой микропористостью*

- (Патент RU 2378046 C01B31/08, B01J20/20).
2. Н. М. Микова, И. П. Иванов, Б. Н. Кузнецов, Н. В. Чесноков, *Способ получения микропористого углеродного материала из лигноцеллюлозного сырья* (Патент RU 2393111 C01B31/08; B01J20/20).
 3. В. Н. Пармон, П. М. Елецкий, В. А. Яковлев, *Способ получения мезопористого углеродного материала* (Патент RU 2366501 C01B31, B01J20/20).
 4. В. А. Астахов, М. М. Дубинин, *Изучение свойств адсорбентов* (2003).
 5. *NOVA Operating Manual, 'Quantachrome Instruments'* (2005).
 6. *Материалы официального сайта компании 'Quantachrome'* (<http://www.quantachrome.com>).
 7. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, *Pure and Appl. Chem.*, **51**: 603 (1985).

REFERENCES

1. B. Bjoringer, H. Fon-Bljuher, and Ja.-M. Gibelhauzen, *Vysokoehffektivnyye Adsorbenty na Osnove Aktivirovannogo Uglya s Vysokoy Mikroporistost'yu* (Patent RU 2378046 C01B31/08, B01J20/20) (in Russian).
2. N. M. Mikova, I. P. Ivanov, B. N. Kuznetsov, and N. V. Chesnokov, *Sposob Polucheniya Mikroporistogo Uglerodnogo Materiala iz Lignotsellyuloznogo Syr'ya* (Patent RU 2393111 C01B31/08, B01J20/20) (in Russian).
3. V. N. Parmon, P. M. Eletskiy, and V. A. Yakovlev, *Sposob Polucheniya Mezoporistogo Uglerodnogo Materiala* (Patent RU 2366501 C01B31, B01J20/20) (in Russian).
4. B. A. Astakhov and M. M. Dubinin, *Izuchenie Svoistv Adsorbentov* (2003) (in Russian).
5. *NOVA Operating Manual, 'Quantachrome Instruments'* (2005).
6. *Materialy Ofitsial'nogo Saita Kompanii 'Quantachrome'* (<http://www.quantachrome.com>) (in Russian).
7. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, *Pure and Appl. Chem.*, **51**: 603 (1985).

*Institute for Sorption and Endoecology Problems, N.A.S. of Ukraine,
13, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

¹ **TABLE 1.** Physicochemical properties of initial activated carbon Aquacarb.

² **Fig. 1.** Isotherms of nitrogen adsorption: 1—initial carbon Aquacarb; 2—carbon Aquacarb obtained by activating a water vapour–air mixture.

³ **TABLE 2.** The porometric characteristics of the activated carbon Aquacarb and the samples obtained on base of it.

⁴ **Fig. 2.** Pore size distribution: 1—initial carbon Aquacarb; 2—carbon Aquacarb obtained by activating a water vapour–air mixture.

⁵ **Fig. 3.** Isotherms of adsorption of nitrogen: 1—initial carbon Aquacarb; 2—phosphorus-containing carbon Aquacarb activated with a water vapour; 3—phosphorus-containing carbon Aquacarb activated by a water vapour–air mixture.

⁶ **Fig. 4.** Pore size distribution: 1—initial carbon Aquacarb; 2—phosphorus-containing carbon Aquacarb activated with a water vapour; 3—phosphorus-containing carbon Aquacarb activated by a water vapour–air mixture.

⁷ **Fig. 5.** Kinetics of methylene-blue sorption: 1—initial carbon Aquacarb; 2—phosphorus-containing carbon Aquacarb activated with a water vapour; 3—phosphorus-containing carbon Aquacarb activated by a water vapour–air mixture.