

За даними аналізу встановлено, що смола сірчистого вугілля за складом є більш ціннішою сировиною для отримання моторного палива порівняно із смолою малосірчистого вугілля.

У роботі також застосовані математико-статистичні методи кількісного опису кореляційних зв'язків між складом вугілля та його властивостями. Вони показали, що вугілля слабовідновленого і відновленого типів розрізняються за елементним складом та технологічними властивостями.

Таким чином, можна зробити висновок, що при виборі чи розробці перспективних технологій переробки сірчистого вугілля треба враховувати таку важливу характеристику вугілля, як генетичний тип за відновленістю.

Література

1. **Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Минкова В.Н.** Термохимическая деструкция бурых углей. — Киев, Наукова думка, 1993. — 209 с.
2. **Аммосов И.И.** Геология месторождений угля и горючих сланцев. — М.: Госуд. научно-технич. изд.-во литературы по геологии и охране недр, 1963. — Т. 1. — 1210 с.
3. **Аронов С.Г., Несторенко О.В.** Переработка твердых горючих ископаемых. — Киев: Техника, 1973. — 361 с.
4. **ГОСТ 147-95 (ИСО 1928-76)** Твердое топливо. Методы определения теплоты сгорания твердого топлива.
5. **Справочник по качеству каменных углей и антрацитов** Донецкого и Львовско-Волынского бассейнов. — М.: Недра, 1972. — 168. с.
6. **Улановский М.Л, Мирошниченко Д.В.** Изменение структурных характеристик угля в ряду метаморфизма. Расчет теплоты сгорания по элементному составу, содержанию минеральных веществ и зольности // Кокс и химия, 2003. — № 8. — С. 39–40.

Ó Бутузова Л.Ф., Сафін В.О., Бондаренко О.В., Бутузов Г.М., 2007

УДК: 634.0.866.631.571

Галушко О.Л. (ИнФОУ НАН Украины), **Медведева Е.Л.** (ДонНУ), **Лесишина Ю.О.** (ДонНУЭТ)

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПЛОДОВ КАШТАНА

Рассмотрены способы получения пористых углеродных материалов (ПУМ) из плодов каштана. Изучены кривые ДТА сырья и определены условия получения ПУМ. Изучены зависимости выхода продукта и величины удельной поверхности от размера частичек исходного материала и времени активации. Проведен сравнительный анализ адсорбционной активности по МГ и йоду полученных ПУМ до и после удаления минеральной части.

Известно, что в условиях роста загрязнения окружающей среды потребность в активном угле (АУ) во всем мире неуклонно растет. В то время как ежегодное производство АУ на Украине оценивается в несколько десятков тонн, потребность в нем только в промышленно развитом Донбассе составляет примерно 2–5тыс. тонн/год [1]. Таким образом, промышленность и хозяйство Украины ощущают острый дефицит активного угля. Современной тенденцией развития химии АУ во всем мире является поиск новых, дешевых и легкодоступных природных материалов, а также усовершенствование условий

проведения их активации с целью получения высокоэффективных пористых углеродных материалов (ПУМ) с широким спектром свойств [1].

В данной работе в качестве сырья были использованы плоды каштана конского, так как этот вид древесной растительности широко используется в озеленении Донецкого региона. Измельченные плоды каштана предварительно помещали в бюкс и высушивали в сушильном шкафу при температуре $110 \pm 3^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Содержание влаги достигало 36%. Зольность определяли прокаливанием навески сырья, помещенной в фарфоровый тигель, в электрической муфельной печи при температуре $830 \pm 25^\circ\text{C}$. Определена зольность отдельно для плодов и скорлупы: очищенные плоды $A = 2,17 \pm 0,05\%$, скорлупа — $1,10 \pm 0,01\%$.

Количественное и качественное определение элементного состава плодов проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре «Спектроскан». Используемая методика [2] позволила определить 29 элементов. Преобладающими элементами в плодах каштана конского, который произрастает в Донецком регионе, являются Ca, Fe, Mn, Ba Zn. Среди токсичных металлов, которые характерны для Донецкого региона, выделяют свинец и кадмий [3]. Содержание кадмия в плодах на порядок превышает значения ПДК (ПДК_{Cd} — 0,03 мг/кг). Содержание Pb (ПДК_{Pb} — 1,2 мг/кг), а так же As, Hg, Cu, Zn не превышает значений ПДК этих элементов в растительном сырье.

Подбор оптимальных параметров карбонизации и активации делали, базируясь на результатах предварительной термической деструкции образцов плодов каштана. Результаты получены на дериватографе Q-1500 производства ВНР в режиме линейного повышения температуры от 20 до 950°C со скоростью $5,0^\circ\text{C}/\text{мин}$. Тигель платиновый (лабиринт), образец засыпан кварцевым песком, скорость подачи ленты 1,0 мм/мин, чувствительность установки — $\gamma = 2,16$ мг/мм.

Как видно из рисунка 1 для кривой DTG плодов каштана характерно наличие четырех пиков. Первый эффект наблюдается при температурах

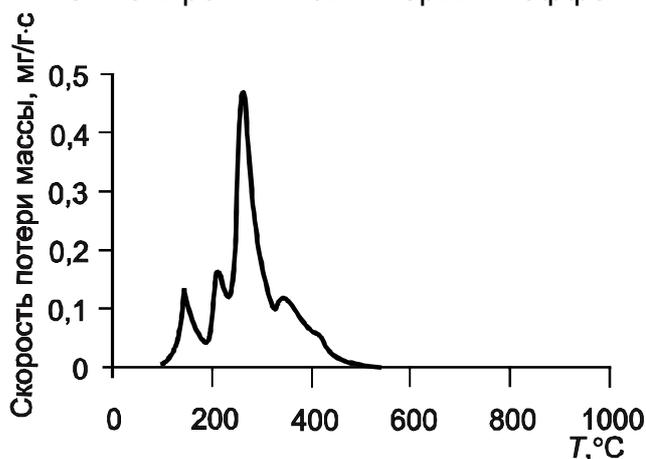


Рис. 1. Термограмма образца плодов каштана конского.

наблюдается при температурах $235\text{--}335^\circ\text{C}$, что может быть связано с удалением смолистых веществ и термодеструкцией крахмала. На этом этапе теряется до 30% общей массы. Последний пик можно объяснить перестройками в углеродной матрице вещества. Дальнейшее нагревание образца не приводит к существенным потерям массы.

ПУМ получали двумя методами: без предварительной карбонизации исходного сырья и с предварительной карбонизацией

$80\text{--}195^\circ\text{C}$ и его можно объяснить удалением физически связанной воды и окклюзивных газов. Потеря массы на этом этапе составляет 6,9%. Следующий эффект, который регистрируется на кривой DTG в интервале температур $195\text{--}235^\circ\text{C}$, может свидетельствовать о потере химически связанной воды и летучих углеводородов. Потеря массы 6,5%. Третий и наиболее интенсивный пик

Исходя из данных дериватографии, активацию плодов каштана проводили в интервале температур 600°C–800°C. Каждый последующий опыт проводился с материалом из предыдущего, удельная поверхность определялась после промывки части образца, вторая часть направлялась на дальнейшую активацию. Активации подвергались высушенные дробленые плоды каштана по схеме: в стальной реактор помещали 110 г плодов, поднимали температуру до 200°C, пускали водяной пар, повышали температуру до 600°C и выдерживали 2 часа, а затем каждый час повышали температуру на 50°C до 800°C. Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной десорбции аргона по БЭТ [4]. Результаты активации приведены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость выхода и величины удельной поверхности ПУМ от температуры активации.

Температура, °C	Время, часы	Навеска, г	Выход		S _{БЭТ} , м ² /г
			г	%	
600	2	110	29,4	26,72	23,9
650	1	28,7	23,1	21,5	123,2
700	1	22,9	18,5	17,4	295,8
750	1	18,0	12,0	11,6	550,5
800	1	12,0	3,8	3,7	527,7

Как видно, максимальная удельная поверхность ПУМ образуется при проведении активации водяным паром при температуре 750°C без предварительной карбонизации. Она составляет 550,5 м²/г. Однако выход при таких условиях получения достаточно мал — 11,6%.

Были проведены исследования получения ПУМ по двух стадийной схеме: карбонизация и последующая активация. Карбонизация плодов каштана проводилась в стальной ампуле с отводной трубкой без доступа воздуха. Загружалась навеска плодов 110 г и выдерживалась при температуре 250°C в течении двух часов. Выход карбонизата составил 54,1%. Активировались три фракции карбонизата по размерам гранул: 3–5 мм, 1–3 мм и ≤1,0 мм в токе водяного пара при температуре 750°C. Результаты активации приведены в таблице 2 (выход* посчитан от карбонизата). Можно заметить, что величина удельной поверхности слабо зависит от размера частичек карбонизата и времени проведения активации. При данных условиях получения ПУМ наблюдаются более высокие показатели выхода продукта — до 24,6%, однако величина удельной поверхности уменьшается.

Таблица 2. Зависимость выхода и величины удельной поверхности ПУМ из плодов каштана от размера частиц и времени активации при 750°C

Фракция, мм	Время, часы	Навеска, г	Выход*		S _{БЭТ} , м ² /г
			г.	%	
3–5	1,0	50	20,2	40,4	267,7
3–5	1,5	50	19,6	39,2	336,1
1–3	1,0	50	22,7	45,4	286,8
1–3	1,5	50	18,6	37,2	308,1
< 1	1,0	50	13,1	26,2	304,4

Представляло интерес выяснить влияние минеральной составляющей ПУМ на их сорбционную способность.

ПУМ полученные активацией плодов каштана водяным паром при температуре 500°C без предварительной карбонизации ($S_{БЭТ}=347 \text{ м}^2/\text{г}$) подвергались обработке соляной кислотой. Навеску ПУМ помещали в концентрированную HCl и грели на водяной бане при температуре $70\pm 5^\circ\text{C}$ на протяжении 10 часов. Затем остужали, отфильтровывали и отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод [5]. Получали ПУМ(Д) (деминерализованный).

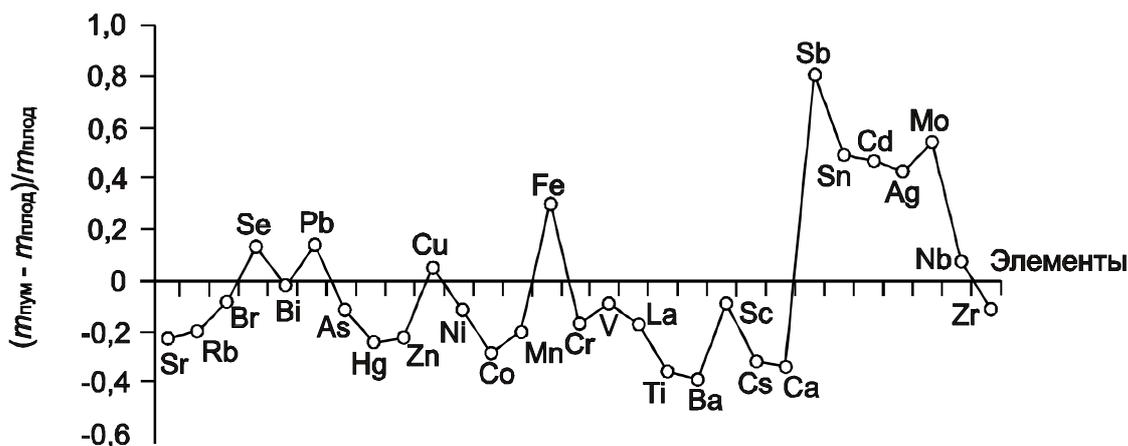


Рис. 2. Изменение относительного содержания элементов в плодах каштана конского до и после термообработки.

Содержание микроэлементов в ПУМ и ПУМ(Д) оценивалось методом рентгенофлуоресцентного анализа. Преобладающими элементами в ПУМ, как и ожидалось, оказались микроэлементы Ca, Fe, Mn, Zn, Ba. Сравнивая элементный состав продуктов пиролиза и газификации с составом плодов, можно заметить тенденцию к накоплению некоторых микроэлементов в полученных ПУМ (рис. 2). В результате термообработки плодов каштана возрастает доля таких микроэлементов как Fe, Sb, Sn, Cd, Ag, Mo, уменьшается доля Ca, Ba, Cs, Ti, относительное содержание других элементов почти не изменяется.

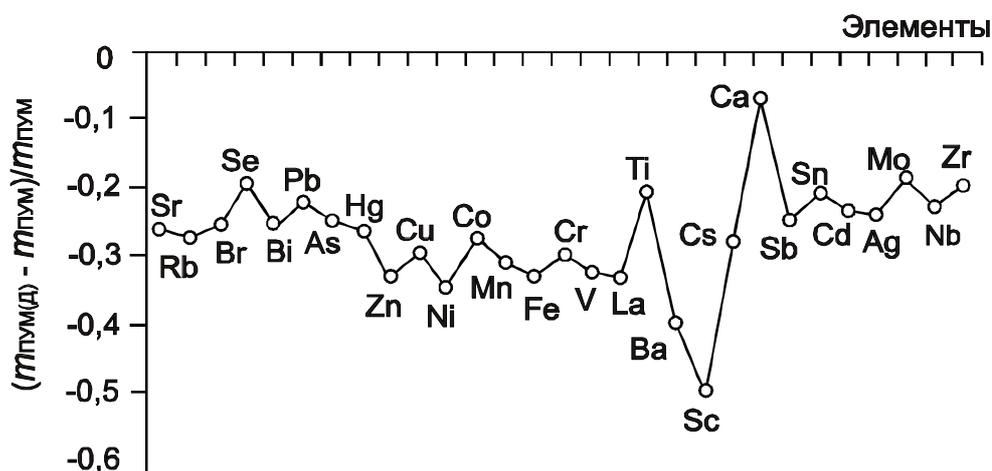


Рис. 3. Изменение относительного содержания элементов в ПУМ до и после удаления минеральной части.

Преобладающие элементы в ПУМ(Д) не изменились, однако содержание их (как и предполагалось) уменьшилось. Практически неизменным осталось содержание кальция, максимальное уменьшение содержания наблюдается для Sc (рис. 3.).

Определена удельная поверхность $S_{\text{БЭТ, ПУМ(Д)}} = 264,2 \text{ м}^2/\text{г}$. Полученный результат был достаточно неожиданным: уменьшается и содержание минеральной составляющей, и величина удельной поверхности.

Сорбционные свойства ПУМ и ПУМ(Д) изучали, исследуя изотермы адсорбции метиленового голубого (МГ) и адсорбционную активность по йоду по ГОСТированной методике [6]. Результаты адсорбционных испытаний относительно МГ были статистически обработаны в соответствии с уравнением Ленгмюра [7], результаты приведены в таблице 3. В таблице r — коэффициент корреляции; A_{∞} — предельное значение адсорбции, отвечающее полному заполнению поверхности адсорбента молекулами адсорбата мономолекулярным слоем; K — константа равновесия адсорбции.

Таблица 3. Параметры адсорбции МГ на ПУМ и ПУМ(Д) на основе плодов каштана при температуре 290К

Система адсорбент–адсорбат	Параметры уравнения Ленгмюра		
	r	A_{∞} , ммоль/г	K , л/ммоль
ПУМ-МГ	0,981	0,475	2,881
ПУМ(Д)-МГ	0,989	1,795	16,09

Найденные значения адсорбционной активности по йоду составляют: $X_{\text{ПУМ}}=3,6 \text{ ммоль/г}$, $X_{\text{ПУМ(Д)}}=2,75 \text{ ммоль/г}$,

Видно, что полученный ПУМ на основе плодов каштана, уступает в сорбционной активности по МГ ПУМ(Д), и превосходит его в сорбционной активности относительно йода. Этот факт можно объяснить, тем, что в ПУМ, вероятно, преобладают микропоры, которые для крупных молекул МГ недоступны. По всей видимости некоторые перегородки между порами состоят из минеральной части, которая при длительной обработке соляной кислотой растворяется, тем самым увеличивая размер пор и повышая сорбционную активность ПУМ(Д) относительно МГ, но в то же время это приводит к уменьшению удельной поверхности. Данное объяснение хорошо согласуется с полученными результатами адсорбционной активности по йоду.

Литература

1. «Донбас-2020: охорона довкілля та екологічна безпека» // Матеріали науково-практичної конференції. — Донецьк, 2002. — Т. 1. — 273 с.
2. **Методологічні вказівки по проведенню енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу рослинних матеріалів.** — М.: Колос, 1983. — 47 с.
3. **Алемасова А.С., Молоканова Л.В., Мещанінова Н.В.** Удосконалення та розробка нових методик визначення токсичних речовин у харчових продуктах // Обладнання та технології харчових виробництв: Темат. зб. наук. пр. — Донецьк: ДонДУЕТ, 2004. — Вип. 10. — С. 183.
4. **Окисление и саиевозгорание твердого топлива** / Под ред. В.А. Сапунова. — К.: Наукова думка, 1994. — 264 с.
5. **Кинле Х., Бадер Э.** Активные угли и их промышленное применение. — Л.: «Химия», 1984. — 215 с.
6. **ГОСТ 6217-74.** Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. — М.: Гос. Комитет СССР по стандартам, 1992.
7. **Колышкин Д.А., Михайлов К.К.** Активные угли. — М., 1972. — 48 с.

О Галушко О.Л., Медведева Е.Л., Лесишина Ю.О., 2007