

УДК: 662.7.552.57

## СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БУРЫХ УГЛЕЙ И ОТХОДОВ ПЛАСТИКА В ПРОЦЕССЕ ДВУХСТАДИЙНОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ

В.Н. Шевкопляс, Л.Ф. Бутузова  
ИнФОУ НАН Украины,  
Донецкий национальный технический университет

*Рассмотрена целесообразность совместного использования бурых углей и пластика в процессе двухстадийной активации в потоке водяного пара для получения сорбентов. Установлено влияние добавки пластика, температуры и времени термообработки на выход и поверхностные характеристики сорбентов. Полученные сорбенты можно использовать для очистки воды от нефтяных отходов и различных химических загрязнителей.*

В настоящее время актуальной является проблема очистки сточных вод различных технологических циклов от органических веществ и минеральных примесей, содержащих катионы тяжелых металлов. Проведение природоохранных мероприятий также направлено на усиление контроля над качеством потребляемой питьевой воды. Современные водозаборные станции и очистные сооружения не обеспечивают достаточную очистку воды от различных загрязнителей до предельно-допустимых концентраций. Поэтому, необходимость получения из углеродсодержащего сырья сорбентов, способных обеспечить высокую степень очистки воды, является актуальной. В настоящее время основным сырьем для получения сорбентов являются углеродсодержащие материалы различной природы [1]. Доля получаемых сорбентов из различного углеродсодержащего сырья составляет: для каменных углей - около 30%; бурых углей - 14%; торфа - 10%; древесины - 35%; скорлупы кокосовых орехов - около 10 % [2]. На сегодня важной задачей остается разработка новых методов производства сорбентов с заданной пористой структурой, химией углеродной поверхности и специфическими адсорбционными свойствами. Украина располагает большими запасами низкосортных, в т.ч. бурых углей, которые можно использовать в качестве источника углеродсодержащего сырья для получения сорбентов. Авторами [3] получены хорошие результаты по очистке воды от органических загрязнителей при использовании сорбентов на основе бурого угля и летучей золы.

Для улучшения качества получаемых сорбентов широко используются методы предварительной модификации исходных углеродных материалов химическими веществами различной природы [4].

Целью данной работы было получение сорбентов из бурого угля с добавкой пластика, определение их сорбционных характеристик, оценка перспективности для очистки воды от нефтеотходов и различных химических загрязнителей.

В качестве объекта исследования использовали бурый уголь Днепровского бассейна (Константиновский разрез) с содержанием углерода ( $C^{daf} = 66,8 \%$ ) и отходы пластика (полиэтилентерефталата).

Сорбенты получали из смеси бурого угля и отходов пластика по методу двухстадийной активации. На первом этапе для получения карбонизатов навеску бурого угля (фракция  $\leq 0,5$  мм) смешивали с пластиком таким образом, чтобы содержание пластика в смеси составляло 5-40 %. Затем приготовленную смесь (5,0 г) помещали в реактор с неподвижным слоем, вакуумировали и нагревали со скоростью  $25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  в интервале температур  $450\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Карбонизацию смеси проводили в закрытой системе без давления. Продолжительность со-пиролиза при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  составляла - 0, 60 и 120 мин. Также была проведена карбонизация пластика в муфельной печи с ограниченным доступом воздуха при температуре  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  по известной методике. На втором этапе (активация) навеску со-карбонизата (2,0 г) загружали в реактор, нагревали до  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  и активировали при данной температуре в потоке водяного пара в течение 0-60 мин. Пар в реактор с карбонизатом подавали, начиная с температуры  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . По окончании активации сорбент выгружали из реактора, взвешивали и затем из соотношения  $m/m_1 \cdot 100 \%$  подсчитывали выход сорбента в процентах (где  $m$  - навеска карбонизата, г;  $m_1$  - выход сорбента, г).

Анализ данных двухстадийного процесса карбонизации-активации бурого угля, пластика и приготовленных на их основе смесей показал, что по предложенной методике активации из смеси, содержащей добавку пластика 30 %, при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  можно получать сорбенты с удельной поверхностью  $244 \text{ м}^2/\text{г}$ . Увеличение количества добавки пластика в смеси (40 %) или повышение температуры активации ( $750\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) не оказывает существенного влияния на развитие удельной поверхности сорбента ( $210\text{-}230 \text{ м}^2/\text{г}$ ). При этом с увеличением количества добавки пластика в смеси и температуры активации выход сорбента увеличивается с  $81,7 \%$  до  $89,0 \%$  ( $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и до  $91,5 \%$  ( $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Показано, что активация карбонизата, полученного из пластика в реакторе с неподвижным слоем, ведет к существенному увеличению удельной поверхности сорбента ( $370 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Активация карбонизата, полученного в муфельной печи при ограниченном доступе воздуха позволяет получать сорбент с удельной поверхностью  $405 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Удельная поверхность сорбента, полученного из бурого угля, может достигать 440 м<sup>2</sup>/г.

В Результате исследований было установлено, что время активации существенно влияет на развитие удельной поверхности получаемого сорбента. Для этого активации подвергали со-карбонизат, полученный при температуре 700 °С, из смеси бурого угля и пластика (30 %). Увеличение времени активации до 20 мин позволяет увеличить удельную поверхность сорбента до 410 м<sup>2</sup>/г. При этом выход сорбента существенно снижался с 86,5 % (0 мин) до 29,3 % у сорбента, полученного в течение 30 мин. активации. Увеличение времени изотермической выдержки более 30 мин. не приводит к существенному развитию удельной поверхности сорбента (380 м<sup>2</sup>/г). Следовательно, оптимальным временем активации является время 10-20 мин.

Данные по активации карбонизата пластика, полученного в муфельной печи при 800°С, свидетельствуют, что увеличение времени изотермической выдержки до 60 мин позволяет получать сорбент с удельной поверхностью до 1020 м<sup>2</sup>/г, что в 2,5 раза выше по сравнению с сорбентом, полученным при 800 °С без изотермической выдержки. Однако при этом наблюдалось значительное снижение выхода сорбента с 60,0 % (0 мин.) до 6,7 % (60 мин).

Измерения удельной поверхности проводили методом низкотемпературной десорбции аргона (БЭТ) [5], который заключается в определении количества адсорбированного аргона навеской карбонизата или сорбента при температуре жидкого азота. Было обнаружено, что для со-карбонизатов (450 и 800 °С) десорбционная кривая аргона расщепляется на два сигнала [6]: первый, узкий сигнал, обусловлен десорбцией аргона с внешней поверхности угольных частиц, а также из пор, геометрические размеры которых намного превосходят эффективный диаметр молекул аргона, то есть более 0,5 нм (таблица, F<sub>1</sub>). Широкий сигнал обусловлен десорбцией аргона из пор с различной геометрической формой, десорбция из которых осложняется диффузией. Диаметр таких пор составляет менее 0,5 нм (таблица, F<sub>2</sub>). Как видно из таблицы, с увеличением температуры карбонизации до 800 °С существенно меняется соотношение F<sub>1</sub>/F<sub>2</sub> в пористой структуре со-карбонизата. Такая же тенденция в развитии системы пор характерна и для процесса активации.

Поверхность сорбента с системой пор менее 0,5 нм может составлять 73,0 %, а общая поверхность сорбента достигает 390 м<sup>2</sup>/г. Подсчитано, что активация карбонизата (450 °С) при температуре 800 °С в потоке водяного пара позволяет получать сорбенты с удельной поверхностью F<sub>общ</sub> = 500 м<sup>2</sup>/г. Отсутствие пор F<sub>1</sub> после проведения активации (800 °С) указывает на структурную перестройку углеродного каркаса карбонизата с последующим формированием вторичной

пористой структуры сорбента [7]. В такой микропористой структуре преобладают поры диаметром 1,5 нм с отверстиями и сужениями размером около 0,5 нм, что ограничивает доступ к ним реагентов [8].

**Таблица**

Поверхностные характеристики со-карбонизатов, полученных при различных условиях процесса

Т, °С	Добавка пластика, %	Время опыта, мин.	F <sub>общ.</sub> , м <sup>2</sup> /Г	F <sub>(1)</sub>		F <sub>(2)</sub>	
				м <sup>2</sup> /Г	%	м <sup>2</sup> /Г	%
450	10	0	3,3	2,4	73,7	0,9	26,3
500	10	0	5,9	3,1	53,2	2,8	46,8
600	10	60	13,1	2,2	16,5	10,9	83,5
600	10	120	43,4	3,7	8,6	39,7	91,4
600	10	0	35,7	1,9	5,2	34,4	94,8
700	10	0	40,8	2,2	5,3	38,6	94,7
800	5	0	49,6	10,0	20,1	39,6	79,9
800	10	0	45,1	2,3	5,0	42,8	95,0
800	20	0	28,4	9,1	32,2	19,3	67,8

Результаты исследований позволяют сделать вывод, что предложенный способ получения сорбентов из низкосортных бурых углей Днепровского бассейна, пластика или смесей, составленных на их основе, может быть перспективным направлением для очистки воды от нефтеотходов и различных химических загрязнителей.

#### Библиографический список

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение.-Л.: Химия, 1984.- 216 с.
2. Кузнецов Б. Н. Химия твердого топлива.-1997.-№ 2.-С.94-96.
3. Богатырева Г. М., Волкова М. В., Зубкова Ю. Н. Сб. науч. ст. Межд. науч.-практ. конф. "Экологическая и технологическая безопасность". Харьков, Украина, 2000. - С. 20-24.
4. Carrol S. C., Allen S.J., Spedding P. L. Carbon '97, PennState, PN, 1997.-v. I.-P.74-75.
5. Саранчук В. И., Русчев Д., Семененко В. К., Галушко Л. Я., Макарова К., Пащенко Л. В., Темерова Г. П. Окисление и самовозгорание твердого топлива.- Киев: Нукова думка, 1994.-264 с.
6. Галушко Л. Я., Хазинов В. А., Пащенко Л. В., Саранчук В. И. // Химия твердого топлива.-1995.-№ 6.-С.45-52.
7. Шевкопляс В. Н. III International Conference on Catalysis and Adsorption in Fuel Processing and Environmental Protection, Kudowa Zdsj, Poland, 1999.-P.319-324.
8. Лазаров Л., Ангелова Г. Структура и реакции углей.-София: Изд-во БАН, 1990.-232 с.