

УДК 661.183:552.577.2

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ВЕРХОВОГО ТОРФА ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРА РОССИИ

© 2024 г. И. Н. Зубов<sup>1, \*</sup>, Ю. А. Саврасова<sup>2, \*\*</sup>, Н. И. Богданович<sup>2, \*\*\*</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. акад. Н.П. Лаверова  
УрО РАН (ФИЦКИА УрО РАН), Архангельск, 163002 Россия

<sup>2</sup>Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова (САФУ), Архангельск, 163002 Россия

\*e-mail: zubov.ivan@fciactic.ru

\*\*e-mail: yulia925@mail.ru

\*\*\*e-mail: n.bogdanovich@narfu.ru

Поступила в редакцию 09.11.2023 г.

После доработки 14.11.2023 г.

Принята к публикации 20.12.2023 г.

Проведено исследование активных углей полученных методом термохимической активации с NaOH из верхового торфа Европейского Севера России с различными видами предобработки (дебитуминизация и предпиролиз). По результатам низкотемпературной адсорбции азота, полученные активные угли относятся к адсорбентам, в структуре которых преобладают микропоры. Удельная поверхность пор углей достигает 2330 м<sup>2</sup>/г, суммарный объем пор – 1.44 см<sup>3</sup>/г. Установлено, что внедрение стадии предпиролиза позволяет существенно увеличить выход активных углей. Для исходного торфа рост составляет 28%, обезбитуминированного – 97%, а также существенно улучшить их сорбционные характеристики. Показано, что слаборазложившийся верховой торф Европейского Севера России может использоваться в качестве сырья для получения высокоэффективных углеродных микропористых адсорбентов.

Ключевые слова: *верховой торф, предпиролиз, химическая обработка, углеродные адсорбенты, активные угли, пористая структура*

DOI: 10.31857/S0023117724030036 EDN: NCKEDM

### ВВЕДЕНИЕ

Активные угли (АУ) представляют практический интерес ввиду широкого спектра их применения. Основные направления использования АУ сегодня: очистка жидкостей и газов в производственных процессах [1, 2], рекуперация растворителей [3], в качестве носителя гетерогенных катализаторов [4], самостоятельных катализаторов [5], а также основы для суперконденсаторов [6, 7].

Ключевыми свойствами АУ, и углеродных материалов в целом, являются величина удельной поверхности и особенности пористой структуры (гетерогенность, форма и размер пор), которые определяют возможные направления использования АУ [8–10]. Эти показатели во многом зависят от вида и характеристик углеродных материалов, используемых для синтеза АУ, а также метода активации [3, 11].

В настоящее время в России наблюдается острый дефицит АУ с высокой адсорбционной

емкостью, что делает поиск углеродного сырья и условий его активации актуальной научно-технической задачей. Одним из перспективных и широко используемых видов углеродных материалов для получения АУ, наряду с каменным и бурым углями, косточками и скорлупой различных плодов, древесиной и продуктами ее переработки, является торф [3]. Однако состав и характеристики торфа могут существенно отличаться и во многом определяются условиями торфообразования [12]. На Европейском Севере РФ, и в Архангельской области в частности, широкое распространение имеют болота верхового типа, торфяная залежь которых характеризуется высокой степенью однородности по ботаническому составу, низкой степенью разложения и малой зольностью. Эти особенности позволяют рассматривать верховые торфа в качестве сырья для производства высокоэффективных углеродных адсорбентов [13].

Цель данного исследования – получение высокоэффективных углеродных сорбентов из вер-

хового торфа Архангельской области и изучение его сорбционных свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали слабозрелый образец верхового торфа, характеристика группового химического состава представлена в работе [13]. В качестве сырья для получения углеродных адсорбентов (УА) использовали исходный воздушно-сухой торф, а также торф, предварительно обработанный полярным органическим растворителем, с целью удаления из его структуры фракции битумов. В качестве растворителя использовали этилацетат, полярность которого позволяет достаточно полно извлечь экстрактивные соединения из клеточных оболочек растительных остатков торфа. Основу извлекаемых соединений составляют пентациклические тритерпеноиды (до 65%), а также стероиды, кислоты, кетоны, токоферолы, *n*-алканы, *n*-алкан-2-оны [14]. Исчерпывающую экстракцию торфа этилацетатом проводили в аппарате сокслета в течение 24 ч. Выход битумов составил 4.40%.

Получение УА проводили методом термохимической активации со стадией предпиролиза и без нее. В качестве активирующего агента применяли раствор NaOH (концентрацией 61–65%). Температура пиролиза 700°C, продолжительность 90 мин. Температура предпиролиза 400°C, продолжительность 180 мин.

Трехстадийную отмывку угля проводили согласно схеме расположенной на рис. 1. Для дальнейшего исследования использовали воздушно-сухие образцы измельченные и просеянные через сито 0.5 мм.

Элементный анализ образцов УА проводили методом сжигания на элементном CHN-анализаторе EuroEA 3000 (*Eurovector*, S.p.A., Италия). Зольность УА определяли методом сжигания согласно [15].

Анализ пористой структуры полученных углеродных адсорбентов проводился методом низ-

котемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости *ASAP 2020 MP* (*Micromeritics*, USA). Предварительно образцы подвергали дегазации при температуре 350–400°C в течение 2 ч до остаточного давления 667 Па. Навеска образца составила 0.05 г [16]. По полученным изотермам адсорбции–десорбции с помощью программного обеспечения прибора рассчитывались параметры пористой структуры образцов. Для определения удельной поверхности, суммарного объема и средней ширины пор сорбентов использовали модель *Brunauer–Emmett–Teller* (БЭТ); удельной поверхности, объема и средней ширины мезопор (1.7–50 нм) сорбентов использовали модель *VНдес*, *Broekhoff-de Boer*; объема и средней ширины микропор сорбентов использовали модель *Horvath–Kawazoe* и *Dubin–Radushkevich*.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Различные виды предобработки сырья способны оказывать существенное влияние на качественные характеристики АУ. В частности, стадия предпиролиза позволяет произвести искусственное науглероживание исходного сырья, за счет удаления кислорода в виде кислородсодержащих газов (преимущественно CO<sub>2</sub>) и низкомолекулярных карбоновых кислот [11]. Внедрение данной стадии приводит к существенному снижению расхода щелочи, увеличению выхода углеродных адсорбентов, а также может оказывать влияние на их пористую структуру.

В ходе исследования проведена оценка влияния стадий предобработки (дебитуминизация и предпиролиз) на состав и сорбционные характеристики получаемых АУ. В табл. 1 представлены данные о составе и выходе полученных АУ.

Согласно полученным данным, внедрение стадии предпиролиза позволяет существенно увеличить выход препаратов АУ. Для исходного торфа рост составляет 28%, обезбитуминированного – 97%. Рост выхода обусловлен более мягким температурным режимом предпиролиза, в ходе кото-

Таблица 1. Состав и выход полученных АУ

Образец	Удаления битумов	Предпиролиз	Выход, % от исходного торфа	Z, %	Элементный состав, %			Н/С
					С	Н	Н	
1	–	+	11.9	1.3 ± 0.1	75.5 ± 0.2	1.51 ± 0.03	0.45 ± 0.01	0.22
2	–	–	9.3	0.4 ± 0.1	72.8 ± 0.1	1.79 ± 0.02	1.03 ± 0.01	0.25
3	+	+	15.0	0.7 ± 0.1	78.1 ± 0.2	1.04 ± 0.17	0.43 ± 0.02	0.20
4	+	–	7.6	1.5 ± 0.1	72.6 ± 0.1	1.70 ± 0.05	0.67 ± 0.01	0.26

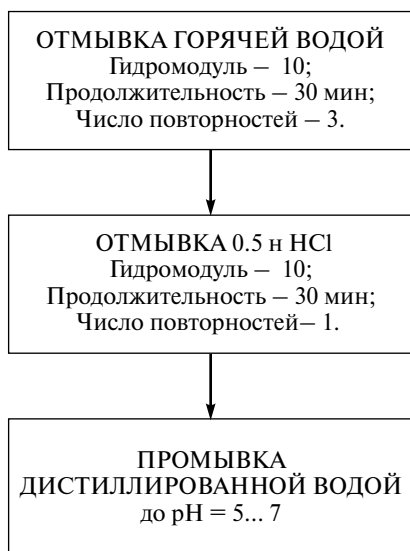


Рис. 1. Схема отмывки угля от содопродуктов.

рого достаточно селективно происходит удаление легколетучих фракций компонентов торфа, основу которых составляют легкогидролизуемые и трудногидролизуемые вещества. Эти компоненты преимущественно имеют алифатическую структуру, что приводит к снижению атомного отношения Н/С и науглероживанию образца за счет увеличения доли ароматической части.

Зольность препаратов АУ не превышает 1.5%, что обусловлено низкой зольностью исходного сырья [13], а также многостадийной отмывкой АУ от остатков содопродуктов (рис. 1).

Исследование пористой структуры полученных АУ проводился методом низкотемпературной адсорбции азота. Изотермы адсорбции–десорбции азота представлены на рис. 2.

Согласно классификации IUPAC, изотермы адсорбции всех полученных АУ относятся к IV типу. Данный тип характерен для твердых пористых тел с конечной адсорбцией при приближении давления пара  $p$  к давлению его насыще-

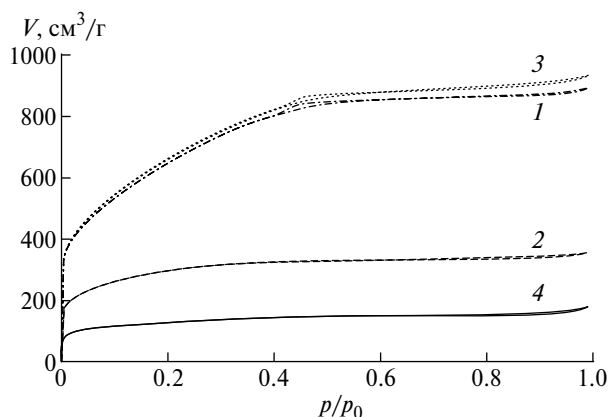


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции азота.

ния  $p_s$  [17]. Анализ полученных данных позволяет установить, что удаление битумов из структуры торфа практически не влияет на форму изотермы. При этом наличие стадии предпириролиза (образец 1 и 3) сопровождается ростом предельной величины адсорбции азота, а также ростом величины относительного давления ее достижения, что свидетельствует об увеличении мезопористости этих образцов (табл. 2, рис. 3). Величина удельной поверхности пор, рассчитанная по теории BET, для исследуемых образцов варьируется в диапазоне 412–2330 м²/г, суммарный объем пор 0.2–1.44 см³/г. На мезопоры приходится от 7.9 до 22.3% от удельной поверхности АУ и от 16.4 до 31.3% от суммарного объема пор.

Анализ диаграммы распределения пор по размерам (рис. 3) позволяет установить, что для образцов 2 и 4 наблюдается один достаточно узкий максимум в области микропор (0.8–1.2 нм). Средняя ширина пор, рассчитанная по модели Horvath–Kawazoe, составляет 1.14 и 1.12 нм соответственно. Также для образцов АУ 2 и 4 характерно незначительное количество мезопор, площадь поверхности которых составляет 7.9 и 12.6% от общей поверхности АУ. Основная часть мезопор укладывается в размерный диапазон 2–4 нм (рис. 3), при этом средняя ширина мезопор рас-

Таблица 2. Сорбционные характеристики АУ

Образец	Удельная поверхность, м²/г		Суммарный объем, см³/г			Средняя ширина, нм		
	$S_{\text{пор}}$ (BET)	$S_{\text{мезопор}}$ (ВЖ)	$V_{\text{пор}}$ (BET)	$V_{\text{мезопор}}$ (ВЖ)	$V_{\text{Σмикропор}}$ (Dubinin–Radushkevich)	$w_{\text{пор}}$ (BET)	$w_{\text{мезопор}}$ (ВЖ)	$w_{\text{микропор}}$ (Horvath–Kawazoe)
1	2290	480	1.37	0.39	0.91	2.40	3.29	1.18
2	940	74	0.55	0.09	0.40	2.34	7.42	1.14
3	2330	520	1.44	0.45	0.81	2.47	3.37	1.14
4	412	52	0.28	0.08	0.18	2.67	6.12	1.12

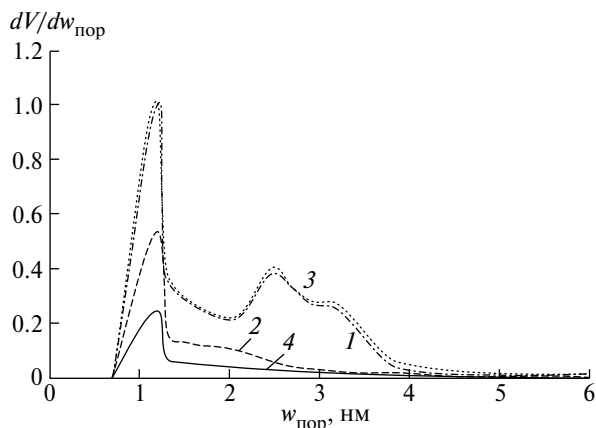


Рис. 3. Диаграмма распределения пор по размерам.

считанная по модели *ВЖН* составляет для образца 2 – 7.42 нм, образца 4 – 6.12 нм.

Данный факт обусловлен наличием в структуре образцов полученных без стадии предпириролиза незначительного количества крупных мезопор. Образование последних происходит за счет более резкого нагрева образцов торфа, вскипания физико-химически связанной влаги и/или остатков этилацетата, а также более интенсивного удаления легколетучих фракций компонентов торфа. В результате этого происходит укрупнение мезопор путем разрушения их совместных перегородок. Все это способствует снижению выхода и площади поверхности образца АУ.

Для образцов 1 и 3 помимо основного максимума в области микропор (0.8–1.2 нм), характерно значительное количество мезопор образующих сдвоенный максимум в области от 2 до 4 нм. Средняя ширина мезопор рассчитанная по модели *ВЖН* составляет для образца 1 – 3.29 нм, образца 3 – 3.37 нм. В целом для образцов 1 (21.0%) и 3 (22.3) характерно значительное количество мезопор ( $w_{\text{пор}} > 2.0$  нм), что указывает на то, что АУ могут быть дополнительно адаптированы для применения в суперконденсаторах с высокой удельной энергией и мощностью [6].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно полученным экспериментальным данным слаборазложившийся верховой торф Европейского Севера России может использоваться в качестве сырья для получения высокоэффективных углеродных микропористых адсорбентов, удельная площадь поверхности ( $S_{\text{пор}}$ ), которых достигает 2310 м<sup>2</sup>/г.

Показано, что стадия предпириролиза позволяет увеличить выход АУ, а также существенно улучшить их сорбционные характеристики. Одновременно с этим стадия дебитуминирования не оказывает существенного влияния на выход и сорбционные характеристики активных углей.

Высокая удельная площадь поверхности и особенности распределения пор по размеру, в том числе значительное количество мезопор ( $w_{\text{пор}} > 2.0$  нм), позволяет рассматривать АУ, полученные методом термохимической активации со стадией предпириролиза в качестве сырья для элементов секций суперконденсаторов с высокой удельной энергией и мощностью.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 23-27-10029.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trevino-Cordero H., Juarez-Aguilar L.G., Mendoza-Castillo D.I. et al. // Ind. Crops Prod. 2013. V. 42. P. 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.indcr.2012.05.029>
2. Bergna D., Hu T., Prokkola H., Romar H., Lassi U. // Waste and Biomass Valorization. 2020. V. 11. P. 2837–2848. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00584-2>
3. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2012. 308 с.
4. Lahti R., Bergna D., Romar H., Hu T. et al. // Top. Catal. 2017. V. 60. № 17–18. P. 1415–1428. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0823-z>
5. Lee J., Kim K.H., Kwon E.E. // Renew Sust. Energy Rev. 2017. V. 77. P. 70–79.
6. Harmas M., Palm R., Thomberg T. et al. // Journal of Applied Electrochemistry. 2020. V. 50. P. 15–32. <https://doi.org/10.1007/s10800-019-01364-5>
7. Zuo W., Li R., Zhou C. et al. // Adv. Sci. 2017. V. 4. № 7. Art. 1600359. <https://doi.org/10.1002/advs.201600359>
8. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России / Под общ. ред. Тарасова А.В. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
9. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: каталог / Под общ. ред. Мухина В.М. М.: Руда и металлы, 2003. 280 с.

10. Сузовикин Ю.В., Лихолобов В.А., Сергеев В.В., Макаров И.В. // ХТТ. 2014. № 6. С. 47–56 [Solid Fuel Chemistry, 2014, vol. 48, № 6, pp. 371–381. <https://doi.org/10.3103/S0361521914060081>].
11. Калиничева О.А., Богданович Н.И., Добеле Г.В. // Известия вузов. Лесной журнал. 2008. № 2. С. 117–122.
12. Lishtvan I.I., Selyanina S.B., Trufanova M.V. et al. // Solid Fuel Chemistry. 2021. V. 55. № 4. P. 244–251. <https://doi.org/10.31857/S0023117721040034>
13. Zubov I.N., Orlov A.S., Popov A.N., Ponomareva T. I., Losyuk G.N. // Solid Fuel Chemistry. 2022. V. 56. № 5. P. 330–335. <https://doi.org/10.3103/s0361521922050123>
14. Селянина С.Б., Татарничева В.Г., Серебренникова О.В., Орлов А.С. // Успехи современного естествознания. 2019. № 5. С. 83–88.
15. ASTM D 2866 – 11. Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. – Intr. 1983. – PA, USA.: ASTM Intern., 2011. – 35 p.
16. Орлов А.С., Зубов И.Н., Яковлев Е.Ю., Богданович Н.И. // ХТТ. 2023. № 5. С. 50–54. <https://doi.org/10.31857/S0023117723050055> [Solid Fuel Chemistry, 2023, vol. 57, № 5, pp. 343–347. <https://doi.org/10.3103/S0361521923050051>].
17. Макаревич Н.А. Межфазная граница “газ–жидкость–твердое тело”: монография / Сев. (Арктич.) фед. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск САФУ. 2018. 411 с.

## Preparation of Highly Effective Carbon Adsorbents Based on High-Moor Peat from the European North of Russia

© 2024 I. N. Zubov<sup>1,\*</sup>, Y. A. Savrasova<sup>2,\*\*</sup>, N. I. Bogdanovich<sup>2,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, 163002 Russia

<sup>2</sup>Northern (Arctic) Lomonosov Federal University, Arkhangelsk, 163002 Russia

\*e-mail: [zubov.ivan@fciarctic.ru](mailto:zubov.ivan@fciarctic.ru)

\*\*e-mail: [yulia925@mail.ru](mailto:yulia925@mail.ru)

\*\*\*e-mail: [n.bogdanovich@narfu.ru](mailto:n.bogdanovich@narfu.ru)

The study of active coals obtained from high-moor peat of the European North of Russia was conducted by method of thermochemical activation with NaOH with various types of pre-treatment (debituminization and pre-hydrolysis). Based on the results of the low-temperature adsorption of nitrogen, the derived active coals belong to the adsorbents in which the structure of the micro-agents predominates. The specific surface of the coal pores reaches 2330 m<sup>2</sup>/g, the total volume of pores – 1.44 cm<sup>3</sup>/g. It has been determined that the introduction of the pre-hydrolysis stage makes it possible to increase significantly the yield of active coals. For initial peat samples, the growth is 28%; for debituminized – 97%, moreover it significantly improve its sorption characteristics. It has been shown that weakly decomposed peat of the European North of Russia can be used as raw material for producing high-efficiency carbon microporous adsorbents.

Keywords: *high-moor peat, pre-pyrolysis, chemical treatment, carbon adsorbents, activated carbons, porous structure*