

2020

Республика Казахстан  
ТОО «Институт химии угля и технологии»

Казанкапова М.К., Ермағамбет Б.Т., Касенов Б.К.,  
Наурызбаева А.Т., Касенова Ж.М., Кемелова Б.А.

## ПОРИСТО-УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ КАЗАХСТАНА

Описание и подробный анализ



Нур-Султан



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН  
ТОО «ИНСТИТУТ ХИМИИ УГЛЯ И ТЕХНОЛОГИИ»

КАЗАНКАПОВА М.К., ЕРМАҒАМБЕТ Б.Т., КАСЕНОВ Б.К.,  
НАУРЫЗБАЕВА А.Т., КАСЕНОВА Ж.М., КЕМЕЛОВА Б.А.

**ПОРИСТО-УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ КАЗАХСТАНА**

г. НУР-СУЛТАН, 2020

УДК 661.66, 677.4, 677.499, 620.22-419; 63:502.171; УДК 628.38; 628.3

УДК 546 (035.3)

ББК 24.74

П 59

**Авторы: PhD, Казанкапова М.К., проф. Ермагамбет Б.Т., д.х.н., д.х.н., проф. Касенов Б.К., Наурызбаева А.Т., Касенова Ж.М., Кемелова Б.А.**

**П 59** Пористо-углеродные материалы на основе углерод-минерального сырья Казахстана. Монография / Казанкапова М.К., Ермагамбет Б.Т., Касенов Б.К., Наурызбаева А.Т., Касенова Ж.М., Кемелова Б.А. – Нур-Султан: ТОО «Институт химии угля и технологии», 2020. – 323 с.

ISBN 978-601-7596-35-4

Монография посвящена разработке технологии получения пористо-углеродных материалов различного функционального назначения путем переработки углерод-минерального сырья, изучению их физико-химических свойств и апробации полученных материалов. Описаны результаты исследования физико-химических и электрофизических свойств полученных продуктов. Разработана технология получения пористо-углеродных материалов на основе угля, полукокса, золоуноса, золошлака, текстильного корда, резиновых стружек, отходов растениеводства и животноводства, ила сточных вод и др., проведены их апробация для очистки сточных вод и газов.

Монография предназначена для научных работников, специалистов, занимающихся в области глубокой переработки углеродсодержащего сырья, нанотехнологии, также может быть полезна преподавателям и обучающимся учебных заведений соответствующего профиля.

Рекомендовано к изданию Научно-техническим Советом Института химии угля и технологии.

УДК 546 (035.3)

ББК 24.74

ISBN 978-601-7596-35-4

**© Казанкапова М.К., Ермагамбет Б.Т., Касенов Б.К., Наурызбаева А.Т., Касенова Ж.М., Кемелова Б.А. 2020**

## *Предисловие*

Пористо-углеродные материалы с его огромной способностью адсорбировать из газовой и жидкой фаз является уникальным материалом. Он занимает особое место с точки зрения создания чистой окружающей среды, включая очистку воды, а также разделение и очистку в химической и смежных отраслях промышленности. В этих ролях он демонстрирует высокую эффективность, поскольку международное производство составляет более полумиллиона тонн в год, при этом 2 миллиона тонн используются постоянно.

В последние годы наука об углероде быстро расширилась и имеет большое значение для понимания пористо-углеродного материала. Эффективное использование пористо-углеродного материала требует знания структуры его пористости, полученной из данных равновесия, а именно распределения микропористости, мезопористости по размерам пор и состава углеродных поверхностей на котором происходит адсорбция, и знание динамики адсорбции, чтобы указать на ее эффективность при промышленном использовании. Такой уникальный и универсальный материал, естественно, привлек внимание широкого круга исследователей, от инженеров-водников, экологических групп, инженеров-проектировщиков до химиков, физиков, математиков, разработчиков компьютерных моделей и т.д. Центральным элементом пористо-углеродного материала является процесс активации, который увеличивает первоначальную пористость в углероде. Для активации используются углекислый газ, водяной пар, хлорид цинка, фосфорная кислота и гидроксиды щелочных металлов, каждый из которых имеет свой химический состав для активации.

В этой книге, подробно рассказывается о происхождении пористо-углеродного материала - активированного угля, его структуре и производстве, а также об их эффективности для очистки и разделения. Эта книга указывает на общее направление приложений, которое представляет собой столь обширную предметную область. Данный труд является не только обобщением результатов работ авторов, перечисленных в списке использованных источников, но и включает исследования самих авторов в области синтеза пористо-углеродных материалов на основе углерод-минерального сырья Казахстана. Книга написана для научных работников, специалистов, занимающихся в области глубокой переработки углеродсодержащего сырья, нанотехнологии, также может быть полезна преподавателям и обучающимся учебных заведений соответствующего профиля.

Б.Т. Ермагамбет  
Казахстан, Нур-Султан,  
08.10.2020

## СОДЕРЖАНИЕ

	Сокращения и обозначения	6
	Введение	7
1	Общие сведения и характеристика пористо-углеродных материалов	11
1.1	Получение пористо-углеродных материалов в твердой фазе	19
1.1.1	Твердофазная карбонизация	20
1.1.2	Изменение площади поверхности при нагревании	24
1.2	Пористо-углеродные материалы на основе угля	25
1.3	Жидкофазная карбонизация	28
1.4	Подготовка углеродов в газовой фазе	30
1.5	Моделирование пористо-углеродных материалов	38
2	Характеристика пористо-углеродного материала	48
2.1	Изотерма адсорбции	50
2.1.1	Определение пористости – адсорбция газа	52
2.1.2	Качественная интерпретация изотерм	54
2.1.3	Количественная интерпретация изотерм	55
2.1.4	Объем пор и их средний радиус	57
2.2	Характеристика пористости, функциональные группы поверхности	58
2.2.1	Анализ поверхностных функциональных групп	60
2.3	Определение пористости: кривые прорыва	63
2.4	Характеристика пористости: энтальпии адсорбции	65
2.5	Мезопористость. Определение мезопористости	68
3	Процессы активации: термические и физические	74
3.1	Термическая активация	74
3.1.1	Сравнение активации углекислым газом и паром	81
3.2	Химическая активация	82
4	Применение пористо-углеродного материала	86
4.1	Адсорбция неорганических растворенных веществ из водного раствора	88
4.2	Адсорбция органических веществ из водного раствора	90
4.3	Адсорбция газовой фазы	92
4.4	Очистка сточных вод	95
5	Технологии производства пористо-углеродного материала	98
5.1	Печи для производства пористо-углеродного материала	100
5.2	Контроль качества пористо-углеродного материала	102
5.3	Регенерация пористо-углеродного материала	106
6	Мировой рынок активированного угля	108
6.1	Потребление на рынке АУ	110
6.2	Обзор цен АУ	114
7	Казахстанский рынок активированного угля	116
7.1	Объем рынка АУ	117
7.2	Проблемы и перспективы развития рынка активированного угля	118

8	Методика получения активированных углей	121
8.1	Сырьевая база для получения активированных углей	121
8.2	Краткое описание углей месторождений Казахстана	123
8.3	Методы исследований	129
8.4	Синтез пористо-углеродных материалов на основе углеродсодержащего сырья Казахстана	130
8.4.1	Получение пористо-углеродных материалов на лабораторных установках	130
8.4.2	Синтез ПУМ на основе бурого угля Казахстана	131
8.4.3	Синтез углеродных наносорбентов из окисленного бурого угля	138
8.4.4	Углеродные материалы на основе гуминовых веществ	145
8.4.5	Синтез наноманнитных сорбентов на основе гуминовых веществ	153
8.4.6	Синтез ПУМ на основе каменного угля Казахстана	160
8.4.7	Получение ПУМ из ЗШО угля	165
8.4.8	Получение ПУМ на опытно-полупромышленных установках	174
9	Апробация пум по очистке газа, сточных и питьевых вод	214
10	Материальный баланс и технологическая схема технологии получения пористо-углеродных материалов	262
10.1	Материальный баланс и технологическая схема технологии получения адсорбентов методом парогазовой активации	262
10.2	Материальный баланс и технологическая схема технологии получения адсорбентов методом импергирования щелочью	267
10.3	Материальный баланс и технологическая схема технологии получения адсорбентов из коксовой мелочи	271
11.	Технико-экономическое обоснование технологии получения пористо-углеродных материалов	277
11.1	Предварительный финансовый расчет для производства адсорбентов на основе угля "Шоптыколь" (бассейн «Майкубен»)	277
11.2	Предварительный финансовый расчет для производства адсорбентов из угля "Шоптыколь" (бассейн «Майкубен») импергированием щелочью	286
	Заключение	295
	Список использованных источников	298

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

$W_t^r$	– влажность
$A^r$	– зольность
$V^d$	– летучесть
T	– температура, К
V	– объем, м <sup>3</sup>
ПУМ	– пористо-углеродные материалы
АУ	– активированный уголь
УНМ	– углеродные наноматериалы
УНВ	– углеродные нановолокна
УНТ	– углеродные нанотрубки
НКМ	– нанокompозитные материалы
ЗШО	– золошлаковые отходы
УНС	– углеродные наносферы
ГАУ	– гранулированный активированный уголь
ГВ	– гуминовые вещества
ГК	– гуминовая кислота
СЭМ	– сканирующий электронный микроскоп
ПЭМ	– просвечивающая электронная микроскопия
ПММА	– полиметилметакрилат
ПАН	– полиакрилонитрил
РФА	– рентгенофазовый анализ
КРС	– комбинационное рассеяние света
БЭТ	– метод Брунауэра-Эммета-Теллера
ЖКХ	– жилищно-коммунальное хозяйство
БПК	– биологическая потребность кислорода
ХПК	– химическая потребность кислорода
ПАВ	– поверхностно-активные вещества
CVD	– Chemical Vapor Deposition
СУ	– сферический углерод
ПДК	– предельно-допустимая концентрация
МПа	– мегапаскаль
ПВДФ	– поливинилиденфторида хлорид
ASTM	– американское общество по испытанию материалов
БСЕ	– базовая структурная единица
ЛМО	– локальная молекулярной ориентация
ЭПР	– электронный парамагнитный резонанс
ДРИФТС	– спектроскопия диффузного отражения
РФС	– рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СПГ	– сжатый природный газ

## ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние мировой угольной промышленности и Казахстана показывает о снижении конкурентоспособности угля по сравнению с другими энергоносителями. Как показывает практика, повышение рентабельности угольных предприятий и снижение эколого-экономического ущерба возможно при условии наиболее полного использования потенциала угля, включая надугольные и подугольные составляющие, а также углеотходы при добыче. Особую важность имеют технологии глубокой переработки не только угля, но и вскрышных пород, хвостов обогащения, золошлаковых отходов, золоуноса, с получением продуктов и полупродуктов с высокой добавленной стоимостью, такие как адсорбенты, синтез-газ, нанокompозитные материалы, углеродные нанотрубки (УНТ) и графеноподобные материалы, глинозем, кремнезем и др.

В связи со стремительным развитием «зеленой энергетики», добыча твердых топлив в мире, как энергетическое сырье сокращается. Это обуславливает поиск высокоэффективных технологий комплексной переработки горючих ископаемых в продукты с высокой добавочной стоимостью высокого передела, что является актуальной задачей науки и промышленности. Так, стоимость углеродных нанотрубок на мировом рынке колеблется от 30 до 100 долл. за 1 кг., стоимость наносорбентов в 450 раз превышает стоимость сырья при огромном объеме рынка сбыта, а суммарное мировое производство пористых углеродных материалов в настоящее время составляет около 1 млн. т. в год [1]. Самый дорогой активированный уголь (ПУМ) Казахстан импортирует из Японии –16 тыс. \$ США за одну т. Из России, как основного импортера, активированный уголь ввозится по стоимости в среднем 1103 \$ за 1 тонну продукции. В среднесрочной перспективе казахстанский рынок активированного угля будет расти не менее чем на 10-12% в год, в первую очередь ввиду ужесточения экологических норм. Ожидается, что к 2021 году объем рынка достигнет 10,7 тыс. тонн. Помимо высокой потребности для Казахстана в активированном угле в целом, экспертами отмечается факт роста потребности активированного угля высокого качества. Высокое качество активированного адсорбента зависит в первую очередь от используемого сырья, а также технологий для его производства [2]. Вместе с тем, в Казахстане имеются все необходимые для производства ресурсы. Собственное производство позволит выпускать недорогую и качественную продукцию, способную заменить импортную. Кроме того, получаемые в результате реализации проекта адсорбенты будут в несколько раз дешевле зарубежных из-за применения дешевого и доступного сырья и эффективности используемой технологии.

Развитие работ в области нанотехнологий и наноматериалов, системный подход к организации соответствующих научных исследований и внедрению их результатов в промышленное производство, становление nanoиндустрии как самостоятельной отрасли инновационной экономики приобретают



особую значимость. Последние десятилетия ознаменовались всплеском научной активности по разработке и изучению углеродных материалов. Это нашло отражение в целенаправленном синтезе аллотропных форм углерода (карбинов, фуллеренов, нанотрубок, циркуленов и др.), а также в создании широкого спектра пористых материалов в ряду смешанных (переходных) форм углерода, представляющих практический интерес в качестве адсорбентов, катализаторов и носителей для катализаторов.

Углеродные наноматериалы, такие как активированные угли, углеродные нанотрубки, нановолокна, графен, оксид графена, углеродные квантовые точки, углеродные точки привлекли внимание благодаря своим исключительным физическим, химическим, биологическим потребительским свойствам. Высокий спрос на рынке и высокая цена на разработку углеродных наноматериалов с помощью экологически чистых и недорогих материалов, а также конкурентное исследование привел к усилению финансирования со стороны правительственных органов и предпринимателей во всем мире.

Прекурсоры для синтеза углеродных наноматериалов играют особую роль в развитии технологий nanoиндустрии. В этом аспекте уголь считается как дешёвый альтернативный ресурс для производства активированного угля, углеродных нанотрубок, нановолокна, графена, фуллерена, оксид графена и углеродных квантовых точек и др. Для нашей республики развитие научно – исследовательских, опытно - конструкторских работ в области углеродных наноматериалов и производства новых материалов на их основе, было бы началом новой индустрии, как для науки, так и для экономики.

Таким образом, учитывая обширность возможных областей применения УНМ, развитие и удешевление технологий их синтеза позволит внедрить огромное количество прорывных технологий в массовое промышленное производство. Таким образом, создание технологий синтеза углеродных наноматериалов актуально.

Успехи последних лет в химии углерода открывают безмерно широкие перспективы в получении композиции на основе углеродсодержащего сырья [2, 3]. За счет уникальным свойствам, чрезвычайно высокой химической стойкости, термопрочности, термостойкости и удельной прочности углеродные композиты нашли применение в качестве продуктов для изготовления подшипников скольжения, тормозных дисков, нагревателей, тепловых экранов, чехлов для термопар, и других деталей высокотемпературной техники. Так же известны многие работы по получению углеродсодержащих огнеупорных, высокотемпературных композиционных продуктов [4-6], получению модифицированных электродов [7-13], композиционных материалов, как наполнителей для шинной и резинотехнической производств [14-16] каталитических систем на основе углеродсодержащего сырья [17-21] и др.

Для получения больших частей этих материалов разного функционального предназначения используют пористые углеродные материалы (ПУМ) на основе углерод-минерального сырья в качестве основной матрицы [22-24]. В настоящее время ПУМ представляют собой важный класс адсорбентов, в целях носителей катализаторов и электродов, промышленное производство которых измеряется многими сотнями тысяч тонн и постоянно возрастает из-за развития традиционных и появления новых областей применения [25]. Их можно будет представить, как конструкцию, построенную из пластов атомов углерода, образующих конструкцию похожую на графит. Различие от графита состоит в всяческой степени внутрислоевой и межслоевой разупорядоченности атомов. Благодаря такой структуре ПУМ имеют так называемое пористое пространство, масштаб и размер пор которого определяются размером первичных кристаллитов, характером их упаковки и взаимной ориентацией. Отличают микропоры (размер  $\leq 2$  нм), мезопоры (размер в диапазоне от 2 до 50 нм) и макропоры с размером  $>50$  нм. Среди микропор выделяют супермикропоры с размером в диапазоне  $0,7 \div 2$  нм и ультрамикропоры с размером  $<0,6-0,7$  нм [26]. В связи наличие пор ПУМ имеют высокую площадь удельной поверхности и обладают развитым строением, которая дает им ряд уникальных свойств. К ПУМ могут быть отнесены предварительно всего активные угли, а так же углеродные волокна, вспененные пеки и смолы, различные коксы [27 с. 50].

Материалом для получения ПУМ служат разные углеродсодержащие вещества: древесина, опилки, стружки, лигнин, скорлупа кокосовых орехов, смола, деготь, торф, ископаемые угли, отходы гидролизного производства и т.д. [28-33].

Научная новизна данной работы заключается в создании отечественной технологии переработки углеродсодержащего природного сырья как уголь, также углеотходов - смола, зола, углеродсодержащие синтетические отходы (резина, текстильный корд), растительные отходы сельского хозяйства, отходы животноводства, ила сточных вод и др. с производством продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Нами, впервые получены композитные ПУМ из углерод-минерального сырья Казахстана, методом карбонизации и активации, импергированием щелочью, экстракцией, модифицированием ПУМ наночастицами, микросферой, оксидом кремния, гуминовой кислотой для увеличения эффективности разделения техногенных загрязнителей, который является инновационным подходом для синтеза ПУМ. Работа направлена на разработку высокоэффективной технологии и создание опытного производства углеродных нанопористых композитных материалов из отечественного сырья. Углеродные ПУМ можно использовать для выделения и очистки водорода из синтез-газа, выделения азота из воздуха, очистки воздуха от метана, монооксида и диоксида углерода, очистки сточных вод от токсичных примесей, изготовления суперконденсаторов для литий-ионных аккумуляторов и носителей для катализатора.

Монография представляет собой всесторонний обзор тех вопросов в углеродной науке и технологии, которые считаются важными для понимания происхождения, получения, характеристики и применения пористо-углеродного материала. Углеродные материалы и, в частности, активированный уголь представляют собой сложные материалы, изучение которых не ограничивается одной дисциплиной, а несколькими дисциплинами от геологии до кристаллографии, от химии до теоретической физики, от технологии производства и контроля окружающей среды, включая аспекты экономики и маркетинга. Хорошие практические знания структурных характеристик (то есть, что находится внутри пористо-углеродного материала), кинетики газификации и пиролиза (как сделать пористо-углеродного материал) и теории адсорбции (очень эффективный способ понимания пористости углерода) жизненно важны для тех, кто интересуется в отношении промышленного применения ПУМ.

**Казанкапова М.К., Ермағамбет Б.Т., Касенов Б.К.,  
Наурызбаева А.Т., Касенова Ж.М., Кемелова Б.А.**

**Пористо-углеродные материалы на основе  
углерод-минерального сырья Казахстана**

**Монография**



Подписано в печать 22.10.2020 г.  
Формат 60x84 1/16. Гарнитура Times New Roman.  
Усл.п.л. 20,25. Тираж 100 экз. Заказ №640.



Опечатано в типографии ТОО «Шаңырақ-Медиа»  
г. Нур-Султан, ул. Кокарал, 2/1  
тел. 8 7172 57 99 06, 8 707 777 00 66