

СТАТЬЯ

УДК 544.576:549.88

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА СВОЙСТВА УГЛЯ**

**Камбарова Г.Б., Жоробекова Ш.Ж., Худайбергенова Э.М.**

*Институт химии и фитотехнологий Национальной академии наук Кыргызской Республики,  
Бишкек, e-mail: gulnara\_kambarova@mail.ru*

В настоящее время актуальной проблемой является получение целевых продуктов с использованием экологически безопасных технологий переработки угля. К перспективным направлениям переработки угля относится получение сорбентов с использованием ультразвука. В данной статье приводятся результаты исследований по влиянию ультразвука на физико-химические свойства и формирование пористой структуры угля. В качестве сырья для получения углеродных сорбентов можно использовать высокообуглероженный, средней зольности уголь месторождения Мин-Куш. Обработка ультразвуком влияет на элементный состав угля: уменьшается количество углерода и серы, повышается содержание кислорода. Увеличение содержания кислотных групп на поверхности угля и повышение пористости зависят от продолжительности ультразвуковой обработки. Удельная поверхность образцов модифицированного угля увеличивается в 2 раза по сравнению с исходным углем ( $374 \text{ м}^2/\text{г}$ ). При более длительной обработке ультразвуком, в течение 60 мин, количество пор и удельная поверхность уменьшаются. По данным исследования исходный уголь имеет плотную поверхностную структуру. Морфология исходного материала не изменяется. Таким образом, методом активации угля ультразвуком получен сорбент с характерной пористой структурой, рыхлой морфологией поверхности и текстуры.

**Ключевые слова:** окисление, пористость, свойства, структура, уголь, ультразвук

**THE EFFECT OF ULTRASOUND ON THE PROPERTIES OF COAL**

**Kambarova G.B., Zhorobekova Sh.Zh., Khudaybergenova E.M.**

*Institute of Chemistry and Phytotechnologies of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic,  
Bishkek, e-mail: gulnara\_kambarova@mail.ru*

Currently, an urgent problem is to obtain targeted products using environmentally friendly coal processing technologies. Promising areas of coal processing include the production of sorbents using ultrasound. This article presents the results of studies on the effect of ultrasound on the physicochemical properties and formation of the porous structure of coal. As a raw material for the production of carbon sorbents, highly carburized, medium-ash coal from the Min-Kush deposit can be used. Sonication affects the elemental composition of coal, reduces the amount of carbon and sulfur, and increases the oxygen content. The increase in the content of acid groups on the surface of the coal and the increase in porosity depends on the duration of the ultrasonic treatment. The specific surface area of modified coal samples increases by 2 times compared to the original coal ( $374 \text{ m}^2/\text{g}$ ). With longer sonication, within 60 min, the number of pores and specific surface area decreases. According to the study, the source coal has a dense surface structure. The morphology of the source material does not change. Thus, by the method of carbon activation by ultrasound, a sorbent with a characteristic porous structure, loose surface morphology and texture was obtained.

**Keywords:** oxidation, porosity, properties, structure, carbon, ultrasound

В последнее время наибольший интерес для интенсификации различных химических превращений углей и для получения ценных углехимических продуктов представляет использование ультразвука и микроволнового излучения [1]. Ультразвуковое воздействие интенсифицирует процессы массообмена, диспергирования, смешения, растворения, поэтому оно находит применение в процессах очистки сточных вод, измельчения и обогащения минералов, десульфуризации топлива, выщелачивания металлов, обогащения ископаемых углей, нефти и дизельного топлива, а также перспективных водно-угольных суспензий [2].

Ультразвуковые волны могут способствовать массопереносу и ускорению химических реакций в угле и вызывают сильные пузырьковые колебания, которые приводят к разрушению и распространению трещин, играющих важную роль в повышении про-

ницаемости угля [3]. В ультразвуковом поле разрушение угля происходит за счет диспергирования выступающих кромок и острых углов угольных частиц, обладающих небольшой твердостью, в результате чего частицы угля приобретают округлую форму со сглаженной поверхностью [4].

Обработка угля ультразвуком вызывает обогащение его структуры и поверхности различными кислородсодержащими функциональными группами, улучшая их физико-химические свойства. Ультразвуковая активация позволяет изменять структуру пор, размеры и форму частиц, а также влияет на сорбционную активность угля. Развитие и применение ультразвуковых технологий открывает перспективы в создании новых веществ и материалов, в придании известным материалам и средам новых свойств.

В данной работе изучено влияние ультразвука на физико-химические свойства

и формирование пористой структуры угля. Обработанные ультразвуком образцы угля были изучены на адсорбционную способность по отношению к йоду и метиленовому голубому.

Объектом исследования является уголь месторождения Мин-Куш Кавакского бурогольного бассейна. Угли месторождения Мин-Кушской группы плотные, матовые, относятся к группе БЗ. Данные угли используются в качестве энергетического топлива, как химическое сырье они слабо изучены [5, с. 30–40].

### Материалы и методы исследования

Технический анализ угля проводили стандартными методами [6, с. 172–177]. Элементный состав угля определяли методом рентгеновского энергодисперсионного анализа. Ультразвуковую обработку угля проводили на ультразвуковой установке BioBase UC – 20 А, при частоте 40 кГц, мощности ультразвука 120 W и температуре 50 °С. Окисление проводили на 20% водную суспензию угля (соотношение Т:Ж – 1:5) и время воздействия ультразвука – 20, 40, 60 мин.

Структуру поверхности угля изучали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе TESCAN Vega 3 LMH, оборудованном энерго-дисперсионным рентгеновским микроанализатором Oxford X-ACT с программным обеспечением Oxford AZtec Energy.

Для определения удельной поверхности образцов применялся раствор метиленового голубого (МГ). Время контактирования раствора МГ с полученными сорбентами 30 мин. Массу поглощенного вещества определяли по изменению концентрации адсорбтива в растворе. Адсорбцию метиленового голубого рассчитывали в соответствии со значениями оптической плотности, измеренными фотометрическим методом при длине волны 400 нм [7]. По величине адсорбции, соответствующей горизонтальному участку, определяют удельную поверхность материала [8].

Адсорбционную способность по йоду определяли по ГОСТ 6217-74 прямым титрованием с тиосульфатом натрия, до и после контакта с навеской образца в течение точно заданного времени. Определение адсорбции метиленового голубого проводили фотоколориметрическим методом (ГОСТ 4453-74). Адсорбцию фенола проверяли на модельных растворах (50 мг/л), в которые помещали сорбент, в статических условиях. Для этого в раствор фенола помещали 0,5 г сорбента и встряхивали с малой интенсивностью в течение 60 мин. Затем водный раствор отделяли и определяли остаточное содержание фенола в растворе [9].

### Результаты исследования и их обсуждение

В работе был исследован основной пласт угля месторождения Мин-Куш. Проведенный технический анализ угля показал, что по содержанию внешней влаги они относятся к малообводненным углям. Пласты этих углей не подвергались окислению, то есть естественному выветриванию, так как содержание гуминовых кислот в них ниже 5%. Содержание битумов низкое, что говорит о том, что эти угли не пригодны для переработки путем экстракции. Уголь высокообуглероженный, низкосернистый.

Физико-химические свойства нативного и модифицированного угля приведены в табл. 1.

Обработка ультразвуком приводит к уменьшению зольности угля до 3–5%.

Результат ИК-спектроскопического метода показал, что в обработанном ультразвуком угле появляются пики поглощения в области 1445–1400 см<sup>-1</sup>, характерные для колебания связей в различных кислородсодержащих группах, соответствующих валентным колебаниям -ОН групп и деформационным колебаниям -СОН групп. Полоса поглощения в области 1620 см<sup>-1</sup> указывает на ароматический характер углеводородов и характеризует наличие кислородсодержащих групп С=О.

Таблица 1

Физико-химические свойства образцов окисления угля Мин-Куш

Образец	УЗО, мин	W <sup>a</sup> , %	A <sup>d</sup> , %	Плотность образцов, г/см <sup>3</sup>		
				насыпная	кажущаяся	истинная
1	–	10,80	12,56	0,771	1,160	0,443
2	20	11,27	3,27	0,642	0,283	0,020
3	40	17,39	5,50	0,500	0,275	0,062
4	60	16,00	4,18	0,622	0,257	0,037

Таблица 2

Содержание кислородсодержащих групп в образцах угля

Образец угля	УЗО, мин	Содержание функциональных групп, мг-экв/г		
		общее количество	карбоксильные	фенольные
1	–	3,22	1,06	2,16
2	20	4,20	1,60	2,60
3	40	4,50	2,00	2,50
4	60	4,90	2,50	2,40

Таблица 3

Текстурные характеристики сорбентов

Образец	УЗО, мин	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г		
			V <sub>г</sub>	W <sub>s</sub>	V <sub>ма</sub>
1	–	374	0,051	0,024	0,027
2	20	744	0,600	0,037	0,563
3	40	770	0,686	0,047	0,639
4	60	595	0,100	0,019	0,081

В процессе ультразвуковой обработки угля на поверхности увеличивается содержание кислотных групп в зависимости от времени УЗО (табл. 2).

Первостепенную роль в выборе адсорбента для решения задачи очистки веществ от различных загрязнителей играет его пористая структура. Пористость угля характеризуется показателями его плотности. Результаты определения пористой структуры показывают, что ультразвуковая обработка угля повышает количество пор. Суммарный объем пор увеличивается почти в 12 раз, сумма микро- и мезопор – в 2 раза, но в полученных образцах преобладают макропоры.

Важной характеристикой адсорбентов является также удельная поверхность – величина поверхности раздела фаз, приходящаяся на единицу массы или объема адсор-

бента. Удельная поверхность образцов угля, обработанных ультразвуком, увеличивается в 2 раза, по сравнению с исходным углем (374 м<sup>2</sup>/г) (табл. 3).

Обработка ультразвуком угля более 40 мин нецелесообразна, так как количество пор и удельная поверхность при более длительной обработке уменьшаются.

На снимках СЭМ (рис. 1) показано наличие пористой структуры. Образец исходного угля (рис. 1, а) имеет плотную поверхностную структуру. При активации угля ультразвуком (рис. 1, б) получен сорбент с характерной пористой структурой, рыхлой морфологией поверхности и текстуры.

На выделенных участках поверхности образцов установлено массовое (%) содержание элементов углерода, кислорода и серы (рис. 2).

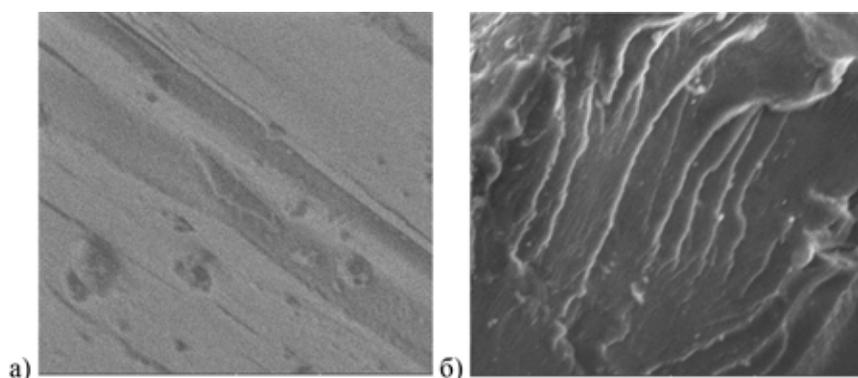


Рис. 1. Микрофотография поверхности угля:  
а – нативная форма, б – обработанная ультразвуком

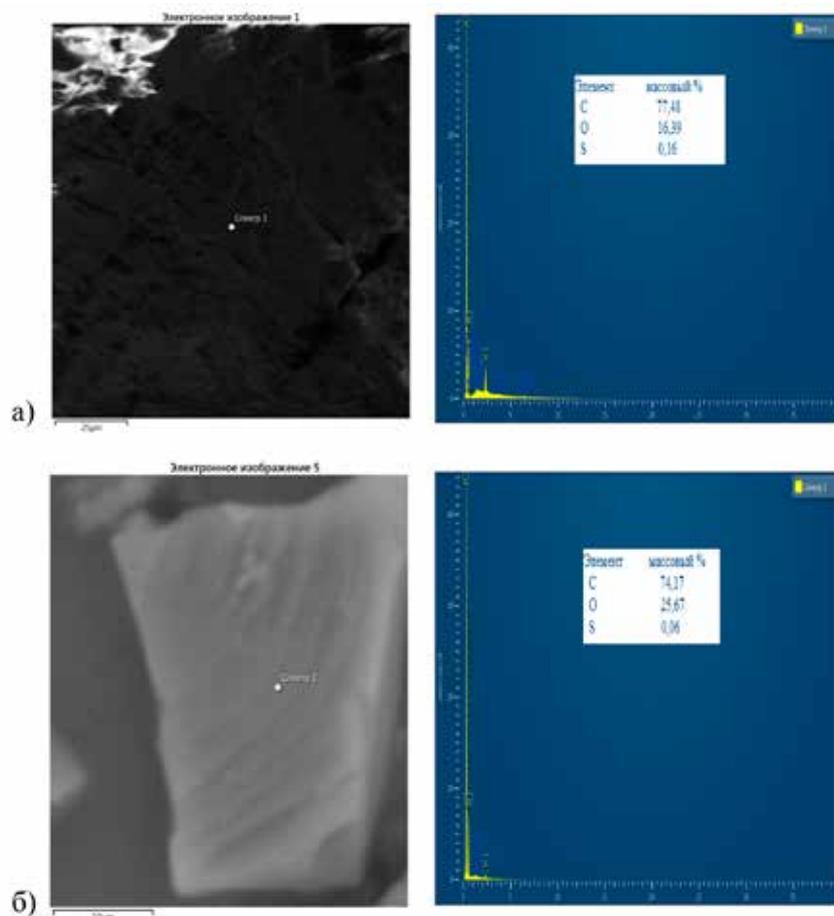


Рис. 2. Элементный состав: а – угля, б – угля, модифицированного ультразвуком

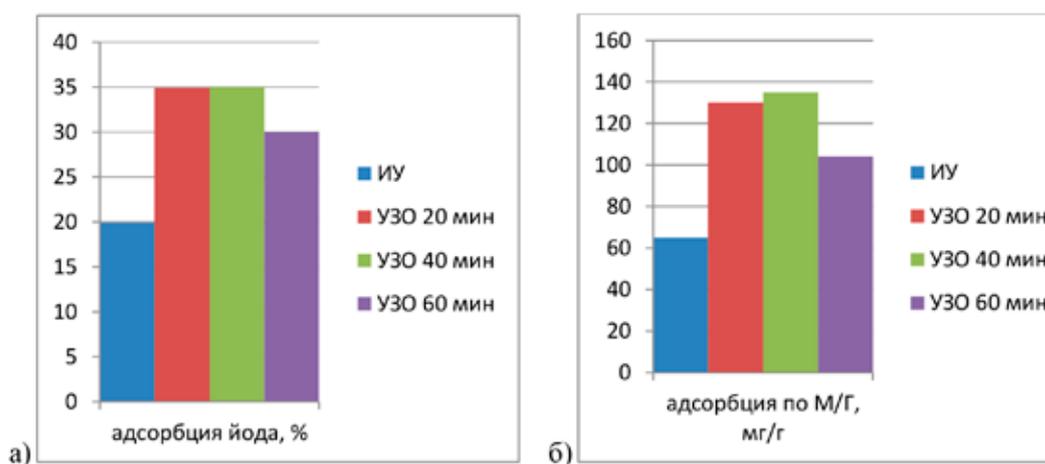


Рис. 3. Адсорбционная активность по йоду (а) и метиленовому голубому (б)

Обработка ультразвуком влияет на элементный состав, уменьшается количество углерода и серы, повышается содержание кислорода вследствие присутствия его в функциональных группах.

Основной характеристикой сорбентов являются адсорбционные свойства, которые зависят от пористой структуры и природы функциональных групп на поверхности сорбента. Обработанные ультразвуком

образцы угля были изучены на адсорбционную способность по отношению к йоду и метиленовому голубому (рис. 3). Адсорбционная способность по йоду характеризует микропористость сорбента, по метиленовому голубому свидетельствует об увеличении объема мезопор в структуре сорбента. При использовании йода в качестве адсорбтива можно установить, что в сорбенте имеются поры диаметром около 1 нм. Адсорбция по метиленовому голубому (МГ) дает представление о поверхности активированного угля, образованного порами с диаметром больше 1,5 нм.

Адсорбционная активность по йоду образцов, обработанных ультразвуком в течение 20–40 мин, достигает 35%, по сравнению с исходным углем активность увеличивается в 1,8 раза. При увеличении времени обработки активность уменьшается, следовательно, дальнейшее увеличение времени ультразвуковой обработки нецелесообразно.

Значение адсорбционной активности по МГ исследуемых образцов в 2 раза превышает активность исходного угля и незначительно увеличивается со временем ультразвуковой обработки.

Данные адсорбционной способности полученных сорбентов по йоду и МГ показывают, что ультразвуковая модификация увеличивает адсорбционную активность в 2 раза по сравнению с исходным углем.

Одной из актуальных задач экологической безопасности является предотвращение попадания фенола и его соединений, являющихся токсичными загрязнителями, в природные объекты. Полученные образцы были изучены как сорбент для удаления фенола из водных растворов. Количество адсорбированного фенола сорбентами, полученными ультразвуковой обработкой угля, вне зависимости от времени обработки увеличивается в 3 раза по сравнению с исходным углем (0,23 мг/г) и достигает 0,78 мг/г. Степень извлечения фенолов из водных растворов сорбентами, полученными ультразвуковой обработкой угля, достигает 77%.

В целом полученные данные свидетельствуют о перспективности использования угля месторождения Мин-Куш в качестве сырьевой базы для получения сорбентов с целью очистки водной среды от различных загрязнителей.

### Заключение

Ультразвуковая обработка угля представляет собой перспективный метод для изменения его структуры и свойств, а значит, и для улучшения его сорбционной активности. Дальнейшие исследования в этой области могут привести к разработке более эффективных целенаправленных методов обработки угля.

### Список литературы

1. Жакина А.Х., Амирханова А.К., Василец Е.П. и др. Изучение возможности применения ультразвукового и микроволнового облучения для получения сорбентов // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX. № 1. С. 25–27.
2. Peng Liu, Ang Liu, Fangxiang Zhong, et al. Pore fracture structure and gas permeability alterations induced by ultrasound treatment in coal and its application to enhanced coalbed methane recovery // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2021. № 205. P. 1–13.
3. Ikenyiri P.N., Ukpaka C.P. Overview on the effect of particle size on the performance of wood based adsorbent // Journal of Chemical Engineering & Process Technology. 2016. № 7. Vol. 315. DOI: 10.4172/2157-7048.1000315. 200.
4. Mesroghli Sh., Yperman J., Reggers G., et al. Impacts of sonication and post-desulfurization on organic sulfur species by reductive pyrolysis // Fuel. 2016. № 183. P. 258–291.
5. Назарова Н.И., Алыбакова Н.К. Угли Киргизии и состав их гуминовых кислот. Фрунзе: Илим, 1976. 103 с.
6. Августевич И.В., Сидорчук Е.И., Броневец Т.М. Стандартные методы испытания углей. Классификация углей. М.: Реклама мастер, 2018. 576 с.
7. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2010. С. 24.
8. Павленко В.В. Синтез и использование многофункциональных углеродных наноструктурированных материалов на основе растительной клетчатки: дис. ... докт. философии (PhD). Алматы, 2014. 129 с.
9. Шакирова В.В., Садомцева О.С., Елина В.В. и др. Исследование процессов сорбции фенолов на различных сорбентах // Экологические системы и приборы. 2014. № 1. С. 43–48.