

December 2018

## Preparation and study of porous properties of activated coal on the base of solid fuel from paper wastes and plastic

Zikrilla Bobomuratovich Alimov

*SE "Uzbekistan-Japan Innovation Center of Youth", Tashkent, Uzbekistan, zikrilla\_ab@rambler.ru*

Zukhra Chingizovna Kadirova

*SE "Uzbekistan-Japan Innovation Center of Youth", Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan, zuhra\_kadirova@yahoo.com*

Shahlo Sharipovna Daminova

*SE "Uzbekistan-Japan Innovation Center of Youth", Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan, daminova\_sh@mail.ru*

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

---

### Recommended Citation

Alimov, Zikrilla Bobomuratovich; Kadirova, Zukhra Chingizovna; and Daminova, Shahlo Sharipovna (2018) "Preparation and study of porous properties of activated coal on the base of solid fuel from paper wastes and plastic," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2018 : No. 4 , Article 4. Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2018/iss4/4>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact [sh.erkinov@edu.uz](mailto:sh.erkinov@edu.uz).

## PREPARATION AND STUDY OF POROUS PROPERTIES OF ACTIVATED COAL ON THE BASE OF SOLID FUEL FROM PAPER WASTES AND PLASTIC

Zikrilla Bobomuratovich ALIMOV<sup>1</sup> (zikrilla\_ab@rambler.ru),  
Zuhra Chingizovna KADIROVA<sup>1,2</sup> (zuhra\_kadirova@yahoo.com), Shahlo Sharipovna DAMINOVA<sup>1,2</sup> (daminova\_sh@mail.ru)  
<sup>1</sup>SE "Uzbekistan-Japan Innovation Center of Youth", Tashkent, Uzbekistan  
<sup>2</sup>Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan

RPF-fuel granules consisted of paper and plastic wastes in various ratios, and activated carbons based on RPF were obtained. The optimal conditions of steam activation in the nitrogen atmosphere are revealed. Physically activated samples are mesoporous and can be used for adsorption from solutions (SBET = 521 m<sup>2</sup>/g). The calcium, silicon, aluminum, titanium oxides and aluminosilicate compounds formed during the activation process are insoluble in water. Depending on the temperature and method of activation, the content of inorganic elements varies from 5 to 45% mass.

Keywords: activated coal, RPF-fuel granules, paper and plastic wastes, mesoporous.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ СВОЙСТВ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА ИЗ ОТХОДОВ БУМАГИ И ПЛАСТИКА

Зикрилла Бобомуратович АЛИМОВ<sup>1</sup> (zikrilla\_ab@rambler.ru),  
Зухра Чингизовна КАДИРОВА<sup>1,2</sup> (zuhra\_kadirova@yahoo.com), Шахло Шариповна ДАМИНОВА<sup>1,2</sup> (daminova\_sh@mail.ru)  
<sup>1</sup>ГП «Узбекско-японский молодежный центр инноваций», Ташкент, Узбекистан  
<sup>2</sup>Ташкентский химико-технологический институт, Узбекистан

Получены гранулы RPF-топлива, состоящие из отходов бумаги и пластика в различных соотношениях, и активированные угли на их основе. Выявлены оптимальные условия активации водяным паром в атмосфере азота. Физически активированные образцы являются мезопористыми и могут быть использованы для адсорбции из растворов (SBET=521 м<sup>2</sup>/г). Образующиеся в процессе активации оксиды кальция, кремния, алюминия, титана и соединения алюмосиликатной природы являются нерастворимыми в воде. В зависимости от температуры и способа активации содержание неорганических элементов колеблется от 5 до 45% масс.

Ключевые слова: активированный уголь, гранулы RPF-топлива, отходы бумаги и пластика, мезопористость.

## QO'G'UZ CHIQUINDILARI VA PLASTMASSALARDAN IBORAT QATTIQ YOQILG'I ASOSIDAGI FAOLLASHTIRILGAN KOMIRNI OLISH VA G'OVAKLIK XOSSALARINI ORGANISH

Zikrilla Bobomuratovich ALIMOV<sup>1</sup> (zikrilla\_ab@rambler.ru),  
Zuhra Chingizovna KADIROVA<sup>1,2</sup> (zuhra\_kadirova@yahoo.com), Shahlo Sharipovna DAMINOVA<sup>1,2</sup> (daminova\_sh@mail.ru)  
<sup>1</sup>DK "O'zbekistan-Yaponiya Yoshlar innovatsiya markazi", Toshkent, O'zbekiston  
<sup>2</sup>Toshkent kimyo-texnologiya instituti, O'zbekiston

Xar xil nisbatdagi qog'oz va plastmassa chiqindilaridan tashkil topgan RPF-ëqig'gisi granulari asosida faollashtirilgan komir olindi. Azot atmosferasida suv bug'i bilan faollashtirish uchun muqobil sharoit aniqlandi. Fizikaviy usulda faollashtirilgan namunalarda mezoporali bolib, ritmalarni adsorbsi lashda ishlalilishi mumkin (SBET=521 m<sup>2</sup>/g). Faollashtirish jara'fida hosil bolgan kal siy, kremniy, al miniy, titan oksidlari, al mosilikat tabiatli birikmalar suvda rimaydi. Harorat va faollashtirish usuliga qarab noorganik lementlarning tarkibi 5 dan 45% gacha ozgaradi.

Kalit so'zlar: faollashtirilgan uglerod, RPF-yoqilg'ining granulari, qog'oz va plastmassa chiqindilari, mezoporozitiya.

### Введение

Проблемы сокращения выбросов углекислого газа и энергоэффективности становятся все более актуальными и требуют замены традиционных энергетических источников [1]. Известно, что твердое топливо из бытовых и нетоксичных промышленных отходов может заменить уголь и углеродное топливо во многих промышленных процессах [2-3]. В настоящее время нашли применение два типа твердого топлива из отходов: топливо на основе отходов и бытового мусора (RDF) и прессованное топливо на основе бумаги и пластика (RPF). Однако, наличие в составе бытовых отходов большого количества влаги (до 45%) осложняет формование RDF-топлива, что не позволяет обеспечить требуемую плотность и ряд других эксплуатационных характеристик без проведения процесса сушки и удаления влаги из сырья. Процесс требует достаточно большого количества энергии для получения стандартизированного продукта в соответствии с технической спецификацией Европей-

ского комитета (CEN/TS 15359: 2006). Поскольку получение твердого RPF-топлива из использованной бумаги и отходов пластика практически не требует сушки исходного сырья, то получение и хранение RPF-гранул имеет ряд преимуществ. Входящие в состав пластмасс термопласты играют ключевую роль в качестве связующего для других компонентов RPF-топлива при получении гранул и брикетов. При гранулировании термопластичные пластики вводятся в количестве 15-50 масс. % при температуре около 200 °С. Компоненты RPF-топлива в основном получают при сортировке промышленных и бытовых отходов в соответствии с японским промышленным стандартом (JIS). В настоящее время в Японии и Корее используются 2 вида промышленных установок для получения RPF-топлива с производительностью 0.15-3 т/ч.

Поскольку теплотворная способность является важной характеристикой твердого топлива, в таблице приведено сравнение теплотворной способности для разных видов топ-



Рис. 1. Внешний вид RPF-топлива и АУ.

лива. Очевидно, что RPF-топливо характеризуется хорошими энергетическими параметрами, что позволяет использовать его в различных процессах в сталелитейной, цементной промышленности и т.д., а также может являться сырьем для получения активированного угля [4] наравне с другими углеродсодержащими отходами производства [5].

Целью данной работы являлось получение, изучение состава и пористых свойств образцов RPF-топлива разного состава и активированного угля (АУ) на его основе.

#### Объекты и методы исследования

Образцы RPF-топлива гранул получали из измельченного картона и отходов ПЕТ пластика (полиэтилентерефталат), соотношение в смеси бумага/пластик в полученных образцах составляло около 1/1. Гранулы RPF-топлива имели форму цилиндрического стержня размером в несколько сантиметров (рис. 1).

В методе одностадийной активации образец непосредственно активировали водяным паром. В методе двухступенчатой активации первоначально проводили карбонизацию, а затем уже активацию. Карбонизацию проводили путем нагрева RPF гранул при 500 °С в течение 2 ч в токе сухого N<sub>2</sub>. Физическую активацию RPF-топлива проводили нагреванием при 500-900°С в атмосфере N<sub>2</sub> в течение 2 ч в атмосфере влажного N<sub>2</sub> (20% водяного пара) и охлаждением в потоке сухого N<sub>2</sub>. Зольность RPF образца определяли путем нагрева RPF до 1000 °С на воздухе.

Анализ на С,Н, N произведен на элементном анализаторе Carlo-Erba EA-1108. Определение неорганических элементов проводили на рентгенофлуоресцентном анализаторе XRF-1800 (Shimadzu, Япония). Значения удельной поверхности ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ), распределения размеров пор ( $PSD$ ), полного объема пор ( $V_p$ ) и среднего радиуса пор ( $R_{\text{ав}}$ ) были получены из изотерм адсорбции и десорбции N<sub>2</sub> при 77 К (Autosorb Quantochrom, США), образцы предварительно

Таблица 1  
 Теплотворность различных видов топлива и отходов

Топливо или отходы	Теплотворная способность, ккал/кг
RDF	4000 - 5000
RPF	6000 - 8000
Уголь	6000 - 8000
Нефть/битум	9500
Дерево / бумага	4300
Пластмассы (полиэтилен)	11000
Типичные бытовые отходы	1000 - 1500

прогревались при 120 °С в течение 20 ч в вакууме. Значения  $S_{\text{ВЕТ}}$  были вычислены с помощью метода ВЕТ, а  $PSD$  были определены методом ВЖН, используя десорбционные изотермы. Для установления фазового состава снимались дифрактограммы с использованием дифрактометра LabX XRD-6100 (Shimadzu, Япония).

#### Результаты и обсуждение

Полиэтилентерефталат (ПЕТ) и бумажные отходы можно использовать в качестве сырья для получения активированного угля с высокой удельной поверхностью, как в индивидуальном виде [6-8], так и при получении гранулированного RPF-топлива.

В данной работе соотношение бумаги и ПЕТ пластика в смеси для получения RPF-гранул находилось в диапазоне от 3:7 до 7:3. RPF-топливо имело следующие свойства: объемная плотность - 0.4 г/см<sup>3</sup>, содержание углерода - 60% масс., содержание золы - 4.7% масс. и теплота сгорания - 30-20 кДж/г. Чтобы избежать образования диоксинов и предотвратить коррозию оборудования при выделении хлороводорода для получения RPF-топлива не использовали пластики, содержащие хлор.

В таблице 2 приведены данные рентгенофлуоресцентного анализа по химическому составу золы гранул RPF-топлива, которые свидетельствуют о сильной дифференциации состава в отдельно отобранных образцах RPF-гранул. Среднее содержание золы в RPF-топливе составляло 4,7% масс., что соответствует требованиям предъявляемым к RPF.

Основными составляющими золы являются SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, образующиеся из каолинита и мела. В некоторых случаях в зависимости от состава пластика наблюдалось достаточно высокое содержание оксида титана (рутил и анатаз), что подтверждено данными рентгенофазового анализа (рис.2).

Учитывая высокое содержание минеральных компонентов, можно сделать вывод об

Таблица 2

Химический состав золы RPF-топлива (% масс.) по данным рентгенфлуоресцентного анализа

№	Зольность, %	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	3.7	18.16	3.68	9.31	16.13	0.31	1.78	0.10	0.17	31.52	8.42	0.41
2	5.8	0.80	5.22	24.05	39.90	0.55	2.02	0.07	0.35	21.09	4.06	1.36
3	3.3	4.59	1.80	5.93	10.95	0.47	0.90	0.11	0.12	12.09	60.21	0.68
4	4,5	0.48	7.38	13.08	49.35	0.73	1.68	0.04	0.34	15.20	5.23	0.43

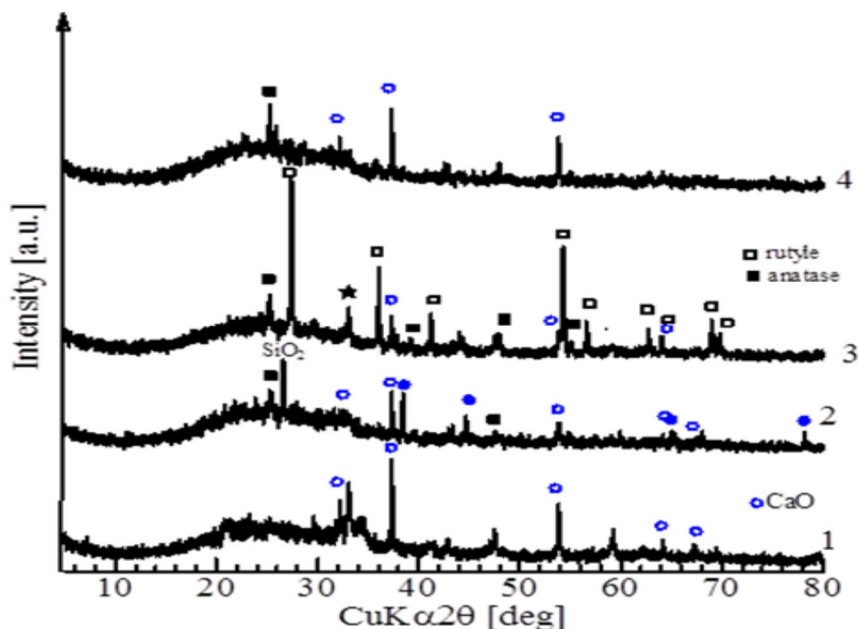


Рис. 2. Данные рентгенофазового анализа золы RPF-топлива.

аморфном состоянии неорганической фазы в составе золы RPF-топлива. Зола плохо растворяется в воде, что может указывать на образование плохо растворимых аморфных алюмосиликатов.

АУ, приготовленные методом физической активации с использованием пара, сохраняли исходную форму гранул после активации, хотя исходные RPF-гранулы содержали достаточно большое количество наполнителей – каолинит (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), мел (CaCO<sub>3</sub>) и тальк (Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>). В работе для получения активированного угля наравне с одностадийной прямой активацией паром RPF-гранул использовали также двухстадийную схему:

1. Карбонизация при 500 °С
2. Активация водяным паром при разных температурах.

После карбонизации RPF-топлива, зольность карбонизированных образцов для приготовления АУ увеличилась до 23% масс. и потеря массы происходила, в основном, за счет разложения целлюлозы ([C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>]<sub>n</sub>) до углерода и дегидроксилирования каолинита [7-8]. Последующая физическая активация карбонизированных образцов вызывала дальнейшее увеличение зольности при повышении температуры активации паром. Зольность физически активированного при 900 °С образца АУ достигала 45% масс.

Таблица 3

Химический состав адсорбентов, полученных двухстадийным методом (масс. %) по данным рентгенфлуоресцентного анализа

Температура активации, °С	Физическая активация										
	C	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
500	76.57	1.32	1.29	4.32	6.33	0.27	0.08	6.73	1.99	0.28	
600	77.58	1.06	1.28	3.90	6.34	0.16	0.08	6.51	2.03	0.25	
700	73.78	1.36	1.38	4.65	6.46	0.38	0.09	7.75	2.83	0.33	
800	70.53	1.35	1.70	5.08	7.86	0.42	0.11	8.86	2.93	0.31	
850	61.18	1.69	2.37	7.12	10.51	0.55	0.19	11.45	3.64	0.45	
900	55.22	1.82	2.79	8.35	12.65	0.39	0.18	13.41	4.07	0.56	

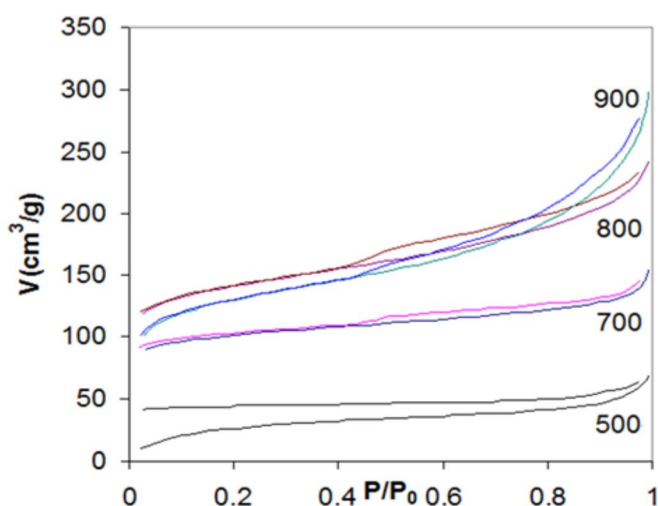


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота ( $T=77$  К) для АУ, активированных при разных температурах.

(Табл. 3). При этом при помещении образцов АУ в воду происходит постепенное частичное выщелачивание неорганических компонентов, водная суспензия адсорбента имеет  $pH=7-8$ , а следы ионов тяжелых металлов в растворе отсутствуют.

На рис. 3 показаны низкотемпературные изотермы сорбции и десорбции  $N_2$  при 77 К для полученных образцов АУ, которые показывают наличие гистерезиса, что свидетельствует об адсорбции по типу капиллярной конденсации. Такие изотермы могут быть отнесены к IV типу изотерм по классификации IUPAC и характеризуют мезопористые материалы [9]. Значения величин удельной поверхности ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) в зависимости от температуры активации для полученных пористых материалов приведены в таблице 4. Образцы показывают максимальные значения  $S_{\text{ВЕТ}}$  при 700 и 900 °C (510 и 521  $m^2/g$ ) в случае одностадийной активации. При двухстадийной схеме получения АУ наибольшую удельную поверхность имеет образец, полученный при 850 °C (450  $m^2/g$ ), соответственно.

Кривые распределения размера пор образцов АУ, активированных при разных температу-

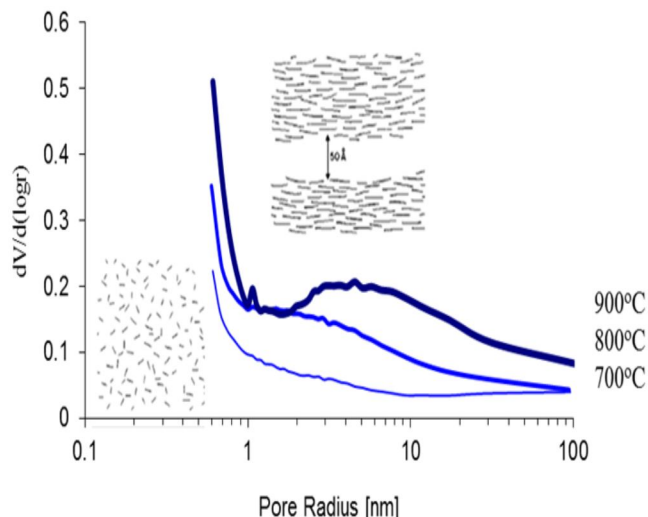


Рис. 4. Кривые распределения размера пор (PSD) образцов АУ, активированных при разных температурах

рах, (рис. 4) позволяют предположить, что образующиеся в результате активации поры, представляют собой, в основном, микропоры ( $<2$  нм) (табл. 4). При повышении температуры активации паром происходит значительное изменение строения пористой структуры [10] и в образце АУ-900 наблюдаются многочисленные мезопоры в достаточно широком диапазоне размеров от 10 до 100 нм.

В результате образцы АУ, активированные при разных температурах, характеризуются различным строением пор на наноуровне. В случае образцов АУ, активированных при высоких температурах (850-900 °C), поры можно подразделить на узкие длинные щелеобразные мезопоры (H-типа) и щелевые микропоры, образованные многочисленными параллельно ориентированными полигексагональными слоями углеродных атомов. Активация при более низких температурах (500-700 °C) приводит к изотермам адсорбции, приближающимся к L-типу, характерному для структур хаотически сшитых поперечными мостиками с менее определенными щелями, образованными связанными между собой слоями.

Таблица 4

Свойства АУ, полученных из RPF-топлива

Параметр	Метод	Температура активации, °C					
		500	600	700	800	850	900
$S_{\text{ВЕТ}}$ , $m^2/g$	1-стадия	176	251	512	398	468	521
	2-стадии	96	180	305	435	455	409
$R_{\text{ав,нм}}$	2-стадии	2.28	1.66	1.57	1.72	1.95	2.26
$V_p$ , мл/г	2-стадии	0.11	0.18	0.24	0.37	0.5	0.46
Зольность, %	1-стадия	23.19	24.54	19.11	17.74	26.05	47.45
	2-стадии	23.43	22.42	26.22	29.47	38.82	44.78
Выгорание при активации, %	1-стадия	77.96	83.27	85.86	89.91	91.99	94.52
	2-стадии	6.35	11.92	28.33	45.48	60.01	65.11

### Заключение

Таким образом, получены активированные угли, где в качестве исходного сырья использовали гранулы RPF-топлива, состоящие из отходов бумаги и пластика в различных соотношениях. Активацию проводили физическим методом (водяной пар) в атмосфере азота. Были установлены оптимальные условия активации, приводящей к продукту, обладающему высокими сорбционными характеристиками (температура – 850-900°C, время – 2 ч). Метод физической активации более прост и экономичен, чем химическая активация, полученные адсорбенты не содержат в своем составе тяжелых металлов и являются экологически безвредными. Физически активирован-

ные образцы являются мезопористыми и могут быть использованы для адсорбции из растворов ( $S_{\text{ВЕТ}}=521 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Основными минеральными компонентами, содержащимися в составе АУ, помимо углерода и железа, являлись – кальций, кремний, алюминий, титан. Неорганические компоненты являются остатками веществ, используемых в качестве различных наполнителей и добавок для бумаги и пластика (мел, окись титана, тальк, окись алюминия и т.д.). Образующиеся в процессе активации оксиды кальция, кремния, алюминия, титана и соединения алюмосиликатной природы являются нерастворимыми в воде. В зависимости от температуры и способа активации содержание неорганических элементов колеблется от 5 до 45% масс.

### REFERENCES

1. Ahn S.Y., Eom S.Y., Rhie Y.H., Sung Y.M., Moon C.E., Choi G. M., Kim D.J. Application of refuse fuels in a direct carbon fuel cell system, *Energy*, 2013, vol. 51, pp. 447-456.
2. Hwang I.H., Kobayashi J., Kawamoto K. Characterization of products obtained from pyrolysis and steam gasification of wood waste, RDF, and RPF, *Waste management*, 2014, vol. 34, no. 2, pp. 402-410.
3. Kim J., Jeong S. Economic and Environmental Cost Analysis of Incineration and Recovery Alternatives for Flammable Industrial Waste: The Case of South Korea, *Sustainability*, 2017, vol. 9, no. 9, p. 1638.
4. Kadirova Z., Kameshima Y., Nakajima A., Okada K. Preparation and sorption properties of porous materials from refuse paper and plastic fuel (RPF), *Journal of hazardous materials*, 2006, vol. 137, no. 1, pp. 352-358.
5. Mondal M.K., Garg R.A comprehensive review on removal of arsenic using activated carbon prepared from easily available waste materials, *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, vol. 24, no. 15, pp. 13295-13306.
6. Mendoza-Carrasco R., Cuerda-Correa E.M., Alexandre-Franco M.F., Fernandez-Gonzalez C., Gomez-Serrano V. Preparation of high-quality activated carbon from polyethyleneterephthalate (PET) bottle waste. Its use in the removal of pollutants in aqueous solution, *Journal of environmental management*, 2016, vol. 181, pp. 522-535.
7. Okada K., Yamamoto N., Kameshima Y., Yasumori A. Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, vol. 262, no. 1, pp. 179-193.
8. Okada K., Yamamoto N., Kameshima Y., Yasumori A. Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation, *Journal of colloid and interface science*, 2003, vol. 262, no. 1, pp. 194-199.
9. Sing K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and applied chemistry*, 1985, vol. 57, no. 4, pp. 603-619.
10. Albornoz A. et al. Evidence for the formation of slit mesopores in activated carbon, *Journal of materials science letters*, 1999, vol. 18, №. 24, pp. 1999-2000.