

УДК 661.183.2

DOI: 10.15372/KhUR20180602

Получение активных углей на основе углепекковой композиции

В. М. МУХИН¹, Н. В. КОРОЛЕВ²¹АО “ЭНПО “Неорганика”,
Электросталь (Россия)

E-mail: victormukhin@yandex.ru

²АО “ТопПром”,
Новокузнецк (Россия)

Аннотация

Исследована возможность использования отечественных каменных углей марок Ж, Д и КС Кузнецкого бассейна, относящихся к типу битуминозных углей, в качестве сырья для получения активных углей. Разработаны рецептуры композиций каменный уголь – пек с использованием каменноугольного пека в качестве связующего. Установлено оптимальное содержание пека в композиции (5 мас. %). Синтезированы новые активные угли на основе углепекковых композиций, исследованы параметры их микропористой структуры, адсорбционные свойства и прочностные характеристики.

Ключевые слова: каменный уголь, каменноугольный пек, активный уголь, пористая структура, адсорбционная активность, механическая прочность, зольность, размол, брикетирование, дробление, активация, карбонизация

ВВЕДЕНИЕ

Производство активных углей (АУ) как важный сектор экономики обеспечивает эффективную работу многих отраслей промышленности. Однако особую роль АУ играют в защите окружающей среды от техногенного и антропогенного воздействия – очистке отходящих газов, сточных вод и питьевой воды, детоксикации почв и в защите самого человека (противогазовая техника).

Производство АУ активно растет во всем мире, его ежегодный прирост составляет 5 %. Из всего спектра углеродсодержащего сырья для их получения только ископаемые каменные угли имеют неограниченный сырьевой ресурс. Однако современные системы эксплуатации АУ, особенно в питьевом водоснабже-

нии, рекуперации растворителей и санитарной очистке газов, используют слои АУ большой высоты (1–2 м), что выдвигает особые требования не только к адсорбционной активности, но и к прочности гранул при истирании [1].

Существенное повышение прочностных и плотностных свойств (а значит и микропористости) АУ может быть достигнуто при использовании в качестве связующего каменноугольных пеков, в которых содержание кокса в 2.5–3.0 раза выше, чем в каменноугольных смолах [2].

В мировой практике с этой целью применяется технология брикетирования битуминозного каменноугольного сырья и твердого связующего. Лидер этого направления производства АУ – американская компания CalgonCarbonCorporation (Питтсбург, штат Пенсильвания) – за последние годы запустил

ряд заводов в Бельгии, Японии, Китае, Таиланде и в других странах, каждый мощностью 10 тыс. т АУ в год.

Основным сырьем для производства АУ по технологии углепекковой композиции является битуминозный уголь следующего качества:

- содержание влаги – не более 5 %;
- содержание золы – не более 3 %;
- содержание летучих веществ – 27–31 %.

Второй компонент – каменноугольный пек со следующими характеристиками:

- температура размягчения – 90 °С;
- содержание летучих веществ – 55–60 %;
- содержание кокса – 30 %.

Россия располагает огромными запасами каменных углей битуминозного типа (Ж, Д, Г, ГЖ, ОС, КС) в Кузбассе[3]. Здесь же сосредоточены мощные производства каменноугольных пеков, поэтому именно на этой сырьевой базе и была начата разработка отечественной углепекковой технологии получения АУ с использованием метода парогазовой активации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На основании результатов анализа отечественной сырьевой базы по битуминозным каменным углям использованы образцы каменных углей следующего типа:

- марки Ж шахты Юбилейная (г. Новокузнецк): влага W^a 1.4 %; зольность A^d 6.5 %; выход летучих веществ V^{daf} 34.3 %;
- марки Д разреза Аршановский (Хакасия): влага W^a 12.7 %; зольность A^d 7.7 %; выход летучих веществ V^{daf} 35.2 %;
- марки КС ООО “Участок “Коксовый” (г. Киселевск): влага W^a 1.3 %; зольность A^d 3.7 %; выход летучих веществ V^{daf} 19.9 %.

В качестве связующего использовали гранулированный каменноугольный пек ОАО “Алтай-Кокс” (г. Заринск) со следующими характеристиками: температура размягчения 87 °С; коксовый остаток 65.5 %; содержание золы 0.1 %.

Технологический процесс получения активного дробленого угля на основе углепекковой композиции (УПК) включает ряд стадий: 1) подготовка сырья; 2) совместное дробление каменного угля и пека; 3) размол смеси каменного угля и пека; 4) формование углепекковой композиции в брикеты; 5) дробление брикетов и их рассев; 6) карбонизация дробленых частиц; 7) активизация карбонизата и отсева от пыли; 8) анализ готового продукта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установление оптимального типа битуминозного каменного угля

Получение угля активного дробленого на основе УПК проводилось на лабораторном оборудовании.

Активацию карбонизата проводили в среде водяного пара в ретортной печи, изготовленной из нержавеющей стали, при температуре 860 °С, со скоростью подъема температуры 10 °С/мин и продолжительностью изотермической выдержки 5–6 ч. Температурный режим контролировали терморегулятором с термопарой.

Выделяющиеся в процессе термической обработки гранул газообразные вещества направляли через гидрозатвор в атмосферу.

Полученный АУ отсеивали от пыли на просеивающей машине AS 200 Retsch, анализировали по принятым в адсорбционной технике ГОСТам и методическим инструкциям.

ТАБЛИЦА 1

Характеристика активных углей, полученных из разных марок каменного угля (КУ)

| Марка | Выход, % | Δ , г/дм ³ | П, % | V_{Σ} | | $V_{ми}$ | | Адсорбционная способность | | Θ , мин |
|--------|----------|------------------------------|------|--------------------|----------------------------------|--------------------|----------------------------------|---------------------------|-------------|----------------|
| | | | | см ³ /г | см ³ /см ³ | см ³ /г | см ³ /см ³ | по йоду, % | по МГ, мг/г | |
| Ж | 28.8 | 462 | 88 | 0.91 | 0.42 | 0.39 | 0.18 | 85 | 253 | 57 |
| Д | 24.3 | 448 | 84 | 0.93 | 0.41 | 0.37 | 0.16 | 80 | 241 | 53 |
| СС + Т | 26.7 | 453 | 87 | 1.02 | 0.46 | 0.32 | 0.15 | 74 | 217 | 50 |

Примечание. Здесь и в табл. 2–6: П – прочность при истирании, Δ – насыпная плотность, МГ – метиленовый голубой, V_{Σ} – суммарный объем пор, $V_{ми}$ – объем микропор, Θ – время защитного действия.

Характеристики полученных АУ приведены в табл. 1. Видно, что наилучшие показатели пористой структуры и адсорбционных свойств, как в газовой фазе (время защитного действия, Θ , по бензолу), так и в жидкой фазе (адсорбционная способность по йоду и метиленовому голубому), имеет образец АУ на основе каменного угля марки Ж. Этот же образец характеризуется наибольшим выходом готового продукта. Суммарный анализ выполненного исследования позволяет рекомендовать для получения опытно-промышленной партии и оптимизации технологии каменный уголь марки Ж как основу разрабатываемой углепекковой композиции.

Установление оптимального соотношения каменный уголь/каменноугольный пек

Типы исследуемых каменных углей Ж, Д, КС отличаются по содержанию летучих и, соответственно, витринитов, нафтенов, антраценов, что дополнительно (совместно с каменноугольным пекком) обеспечивают пластичность каменноугольной композиции при брикетировании. При выбранном высоком давлении в ходе брикетирования (20 т) не только пек, но и битумная часть угля переходит в жидкое состояние, обеспечивая хорошую связку частичек (пылинок) каменного угля.

Результаты по выявлению оптимального соотношения каменный уголь марки Ж/каменноугольный пек для технологии УПК приведены в табл. 2. Видно, что наилучшие показатели пористой структуры и адсорбционных свойств, как в газовой фазе (ВЗД по бензолу), так и в жидкой фазе (адсорбционная спо-

собность по йоду и метиленовому голубому), имеет образец АУ на основе композиции с содержанием связующего 5 %. При содержании >5 % снижаются выход продукта и объем микрорпор, что приводит к ухудшению адсорбционных свойств; с другой стороны, при содержании пека менее 3 % повышение выхода продукта сопровождается ухудшением прочностных свойств гранул. Суммарный анализ выполненного исследования позволяет рекомендовать для получения лабораторных образцов и оптимизации технологии содержание пека в композиции 5 мас. %.

Определение режимов карбонизации углепекковых гранул

При получении углеродных адсорбентов из каменноугольного сырья одной из обязательных стадий перед проведением активации является карбонизация с целью удаления летучих веществ. При этом во время карбонизации происходят определенные структурные изменения углеродсодержащего материала, которые далее будут влиять на качество получаемых АУ.

С целью исследования влияния условий карбонизации на качество углеродных адсорбентов из каменноугольного сырья проведена серия установочных опытов и определены оптимальные параметры процесса карбонизации: температура и скорость подъема температуры. На основании литературных данных оптимальное время пиролиза составляет 30 мин, оно и выбрано для наших экспериментов.

Получены образцы формованных гранул смеси каменного угля марки Ж и каменно-

ТАБЛИЦА 2

Характеристика активных углей, полученных при различном содержании каменноугольного пека в композиции

| Содержание пека, % | Выход, % | Δ , г/дм ³ | П, % | V_{Σ} | | $V_{\text{ми}}$ | | Адсорбционная способность Θ , | | |
|--------------------|----------|------------------------------|------|--------------------|----------------------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-------------|-----|
| | | | | см ³ /г | см ³ /см ³ | см ³ /г | см ³ /см ³ | по йоду, % | по МГ, мг/г | мин |
| 0 | 31.7 | 470 | 81 | 0.88 | 0.41 | 0.32 | 0.15 | 80 | 217 | 50 |
| 1 | 31.4 | 467 | 84 | 0.90 | 0.42 | 0.35 | 0.16 | 82 | 244 | 52 |
| 3 | 28.9 | 464 | 85 | 0.90 | 0.42 | 0.36 | 0.17 | 84 | 250 | 54 |
| 5 | 28.8 | 462 | 88 | 0.91 | 0.42 | 0.39 | 0.18 | 85 | 253 | 57 |
| 7 | 24.3 | 438 | 86 | 0.94 | 0.41 | 0.32 | 0.14 | 78 | 214 | 51 |

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

ТАБЛИЦА 3

Характеристика активных углей, полученных при разной температуре карбонизации (T_K)

| $T_K, ^\circ\text{C}$ | Выход, % | $\Delta, \text{г/дм}^3$ | П, % | V_{Σ} | | $V_{\text{ми}}$ | | Адсорбционная способность | | Θ , мин |
|-----------------------|----------|-------------------------|------|------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------|----------------|
| | | | | $\text{см}^3/\text{г}$ | $\text{см}^3/\text{см}^3$ | $\text{см}^3/\text{г}$ | $\text{см}^3/\text{см}^3$ | по йоду, % | по МГ, мг/г | |
| 500 | 32.0 | 437 | 83 | 0.71 | 0.31 | 0.31 | 0.13 | 78 | 229 | 51 |
| 550 | 29.4 | 460 | 86 | 0.82 | 0.38 | 0.37 | 0.17 | 82 | 240 | 56 |
| 600 | 28.8 | 462 | 88 | 0.91 | 0.42 | 0.39 | 0.18 | 85 | 253 | 57 |
| 650 | 28.1 | 471 | 88 | 0.87 | 0.41 | 0.38 | 0.18 | 84 | 250 | 55 |
| 700 | 26.3 | 482 | 89 | 0.83 | 0.40 | 0.36 | 0.17 | 81 | 243 | 52 |

Примечания. 1. Обозн. см. табл. 1. 2. Изотермическая выдержка 30 мин, массовая доля воды в полученных образцах 1.2 %, золы – 7.8–8.4 %, выход летучих веществ 5.6–9.2 %.

угольного пека (5 мас. %) с размером частиц 0.5–3.5 мм, карбонизацию которых проводили в одну стадию в среде углекислого газа.

Сначала изучалось влияние температуры карбонизации при выбранной скорости нагрева (10 °С/мин) и изотермической выдержке в течение 30 мин, при которой обеспечивается полное газовыделение и в карбонизате остается минимальное количество летучих веществ. Характеристики полученных АУ приведены в табл. 3. Видно, что оптимальная температура карбонизации составляет 600 °С: при этой температуре в углеродной массе закладывается наибольшее количество кристаллитов углерода, обеспечивая как развитие высокой микропористости, так и сохранение высоких прочностных свойств. При выбранной температуре 600 °С и изотермической выдержке 30 мин изучено влияние скорости подъема температуры на свойства получаемых АУ (табл. 4).

Из данных табл. 4 следует, что оптимальная скорость подъема температуры равна

10 °С/мин. При большей скорости подъема (>10 °С/мин) идет бурное выделение летучих, что снижает как выход продукта, так и его качественные показатели. С другой стороны, при низкой скорости нагрева (5 °С/мин и ниже) получены такие же показатели качества, однако резкое увеличение продолжительности процесса экономически не оправдано.

Таким образом, для последующей оптимизации процесса активации выбран карбонизат, полученный при температуре карбонизации 600 °С и скорости подъема температуры 10 °С/мин на основе углепекковой композиции (см. табл. 2–4).

Определение оптимальных условий активации

Парогазовую активацию карбонизованных продуктов проводили в стационарной электропечи с использованием в качестве активирующего агента водяного пара. Продолжительность активации регулировали по достижению суммарного объема пор в пределах 0.90–0.93 $\text{см}^3/\text{г}$.

ТАБЛИЦА 4

Характеристика активных углей, полученных при разной скорости подъема температуры (v)

| $v, ^\circ\text{C}$ | Выход, % | $\Delta, \text{г/дм}^3$ | П, % | V_{Σ} | | $V_{\text{ми}}$ | | Адсорбционная способность | | Θ , мин |
|---------------------|----------|-------------------------|------|------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------|----------------|
| | | | | $\text{см}^3/\text{г}$ | $\text{см}^3/\text{см}^3$ | $\text{см}^3/\text{г}$ | $\text{см}^3/\text{см}^3$ | по йоду, % | по МГ, мг/г | |
| 5 | 32.4 | 480 | 87 | 0.88 | 0.42 | 0.38 | 0.18 | 86 | 252 | 56 |
| 10 | 28.8 | 462 | 88 | 0.91 | 0.42 | 0.39 | 0.18 | 85 | 253 | 57 |
| 15 | 22.1 | 451 | 83 | 0.96 | 0.43 | 0.33 | 0.15 | 81 | 244 | 50 |
| 20 | 20.4 | 420 | 80 | 1.04 | 0.43 | 0.29 | 0.12 | 74 | 218 | 48 |

Примечания. 1. Обозн. см. табл. 1. 2. Изотермическая выдержка 30 мин, массовая доля воды в полученных образцах 1.2 %, золы – 7.8–8.4 %, выход летучих веществ 5.6–9.2 %.

ТАБЛИЦА 5

Характеристика активных углей, полученных при различном расходе пара ($P_{\text{п}}$, в пересчете на воду)

| $P_{\text{п}}$, мл/ч | Выход, % | Δ , г/дм ³ | П, % | V_{Σ} | | $V_{\text{ми}}$ | | Адсорбционная способность | | Θ , мин |
|--------------------------|----------|------------------------------|------|--------------------|----------------------------------|--------------------|----------------------------------|---------------------------|-------------|-------------------|
| | | | | см ³ /г | см ³ /см ³ | см ³ /г | см ³ /см ³ | по йоду, % | по МГ, мг/г | |
| 40 | 27.9 | 443 | 82 | 0.88 | 0.39 | 0.35 | 0.15 | 81 | 233 | 52 |
| 50 | 28.2 | 458 | 86 | 0.90 | 0.41 | 0.35 | 0.16 | 83 | 241 | 55 |
| 60 | 28.8 | 462 | 88 | 0.91 | 0.42 | 0.39 | 0.18 | 85 | 253 | 57 |
| 70 | 24.9 | 460 | 84 | 0.86 | 0.40 | 0.36 | 0.16 | 83 | 235 | 54 |

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

Сначала изучали влияние температуры активации на характеристику готового продукта при расходе водяного пара 60 мл/ч (в пересчете на воду).

Характеристика полученных активных углеродных адсорбентов приведена в табл. 5. Видно, что оптимальный расход водяного пара в пересчете на воду равен 60 мл/ч. С увеличением подачи пара выход продукта снижается за счет более интенсивного обгара. При этом ухудшаются и адсорбционные свойства. Снижение расхода пара (<60 мл/ч) приводит к недостаточному развитию микропор, хотя выход продукта остается высоким.

Далее при выбранном расходе пара на активацию (60 мл/ч) изучали влияние температуры активации на качество активированного продукта. Результаты испытания представлены в табл. 6. Видно, что оптимальной следует считать температуру 860 °С. При $T > 860$ °С возрастает поверхностный обгар и, следовательно, снижается развитие микропористой структуры, что ухудшает адсорбционные свойства АУ. Снижение температуры до 800 °С позволяет увеличить выход продукта и сохранить качественные показатели, одна-

ко значительно (в 1.5–1.8 раза) увеличивает время активации.

Проведенные исследования позволили установить оптимальные условия получения АУ на основе композиции каменный уголь/каменноугольный пек и термических процессов их карбонизации и активации:

- исходное сырье: каменный уголь марки Ж;
- шихтовая композиция каменный уголь/каменноугольный пек 95 : 5 (в процентах);
- карбонизация гранул при температуре 600 °С;
- скорость подъема температуры при карбонизации 10 °С/мин;
- активация при температуре 860 °С;
- расход пара при активации 60 мл/ч в пересчете на воду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, скорейшая организация новых производств АУ в Российской Федерации на базе отечественного каменноугольного сырья (прежде всего Кузбасса), безусловно, даст мощный толчок развитию производительных сил и обеспечению эффективной защиты

ТАБЛИЦА 6

Характеристика активных углей, полученных при различной температуре активации ($T_{\text{а}}$)

| $T_{\text{а}}$, °С | Выход, % | Δ , г/дм ³ | П, % | V_{Σ} | | $V_{\text{ми}}$ | | Адсорбционная способность | | Θ , мин |
|---------------------|----------|------------------------------|------|--------------------|----------------------------------|--------------------|----------------------------------|---------------------------|-------------|-------------------|
| | | | | см ³ /г | см ³ /см ³ | см ³ /г | см ³ /см ³ | по йоду, % | по МГ, мг/г | |
| 800 | 29.4 | 460 | 88 | 0.90 | 0.41 | 0.38 | 0.17 | 84 | 249 | 56 |
| 860 | 28.8 | 462 | 88 | 0.91 | 0.42 | 0.39 | 0.18 | 85 | 253 | 57 |
| 950 | 23.3 | 444 | 81 | 0.96 | 0.43 | 0.34 | 0.15 | 81 | 241 | 53 |

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

окружающей среды, что в полной мере укладывается в концепцию устойчивого развития.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках соглашения RFMEFI61317X0079.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Мухин В. М., Тарасов А. В., Клушин В. М. Активные угли России. М.: Metallurgia, 2000. 352 с.
- 2 Мухин В. М., Клушин В. Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: Рос. хим.-техн. ун-та им. Д. И. Менделеева, 2012. 308 с.
- 3 Логинов М. И., Старокожева Г. И. // Тез. докл. XII Всерос. угольного совещ. "Инновационные направления изучения оценки и эффективного использования минерально-сырьевой базы твердых горючих ископаемых", 27–29 апреля 2010 г. Ростов-на-Дону, 2010. С. 17–20.