СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проблемы нетрадиционной энергетики: Материалы научной сессии Президиума СО РАН. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. - 201 с.
2. Месторождения горючих сланцев мира / Под ред. *В.Ф. Череповского*. М.: Наука, 1988. 264 с.
3. *Кузнецов Д.Т.* Горючие сланцы мира. - М.: Недра, 1975. - 368 с.
4. *Мингареев Р.Ш., Тучков И.И.* Эксплуатация месторождений битумов и горючих сланцев. - М.: Недра, 1980. - 572 с.
5. *Бодоев Н.В.* Сапропелитовые угли. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. - 120 с.
6. *Белихмайер Я.А., Страмковская К.К.* К вопросу кинетики термического разложения твердого топлива // Изв. ТПИ, 1974. – Т.198. – С. 29-33.
7. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров. – М.: Мир, 1967. – 328 с.
8. *Тайц Е.М., Андреева И.А.* Методы анализа и испытания углей. – М.: Недра, 1983. – 301 с.
9. *Кундель Х.А., Иоэнас Р.Э., Ефимов В.М., Битер Л.А.* Дериватографическое исследование процесса термического исследования горючих сланцев // ХТТ, 1981.- №1. - С. 65.
10. *Крыпина С.М., Ковалев К.Е., Саранчук В.И., Исаева Л.Н.* Исследование термического разложения горючих сланцев // ХТТ,1989. -№4. - С. 16.
11. *Бодоев Н.В., Долгополов Н.И.* Рентгенографическое исследование сапропелитовых углей // Горючие сланцы, 1989. – Т.6. - №4. – С. 416-419.

Авторы статьи:

Федорова
Наталья Ивановна
– канд. хим. наук, с.н.с. лаб. химии и химической технологии углей Института угля и углехимии СО РАН (г. Кемерово)
e-mail: chem@kemnet.ru

Павлуша
Евгений Сергеевич
– аспирант Института угля и углехимии СО РАН
Телефон (раб.) (384-2) 363410
e-mail: chem@kemnet.ru

УДК 662.74 : 541.183

Н.И. Федорова, Ю.Ф. Патраков

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ УГЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Твердые горючие ископаемые (торфа, угли, горючие сланцы, сапропелиты) являются альтернативным нефти и газу сырьем для переработки в разнообразную химическую продукцию и углеводородные топлива. Однако в настоящее время только 1-2% добываемого угля используется непосредственно химической промышленностью, 15-20% - потребляет металлургический комплекс и около 75-80% угля направляется на производство энергии. Принципиальной особенностью реализации новой угольной политики России является преобразование угольной отрасли из сырьевой и энергетической в отрасль по глубокой энергохимической переработке угля. Такая политика призвана обеспечить повышение конкурентоспособности угольной продукции, устойчивое развитие угледобывающих регионов, получение широкой гаммы различных продуктов из угля, в том числе нетопливного назначения.

Одно из наиболее перспективных направлений нетопливного использования углей – переработка в сорбционные материалы различного назначения, позволяющая получать товарную продукцию, которая пользуется повышенным спросом и по стоимости значительно превышает исходное сырье. Такие материалы имеют широкое применение для технологических и экологических целей. С целью природоохранных мероприятий в развитых странах производят и используют до 300-400 г сорбентов на одного человека в год, причем создают обязательные резервы на случай экологических катастроф. Потребность России в углеродных сорбентах исчисляется сотнями тысяч тонн, однако существующие отечественные производства активных углей не удовлетворяет эту потребность ни по объему, ни по ассортименту производимой продукции. Это приводит к активному внедрению на российский рынок иностранных компаний, таких как *Chemviron Carbon, Norit, Sutcliffe Speakman Carbon* и др., поставляющих широкий ассортимент высококачественных, но дорогих активных углей [1,2].

В то же время, Россия, как ни одна другая страна, располагает богатейшей сырьевой угольной базой для производства сорбционных материалов, что делает возможным получение сорбентов различного назначения с оптимальным сочетанием цены и качества. С учетом, что стоимость 1 т углеродных сорбентов на мировом рынке достигает 2-4 тыс. долларов, можно говорить об экономической эффективности нетопливного использования ископаемых углей [2].

Ископаемые угли являются уникальным сырьем для получения адсорбентов, т.к. вся их масса пронизана развитой системой пор, образующихся в процессе углефикации и имеющих различные размеры. Для получения угольных адсорбентов можно использовать угли разных стадий метаморфизма – от бурых до антрацитов. При их пиролизе в результате образования и удаления летучих веществ происходит формирование развитой пористой структуры, определяющей высокую реакционную способность получающего углеродного материала.

Формирование пористой структуры сорбентов зависит от многих факторов, в том числе от особенностей надмолекулярной организации исходного угля, содержания гетероатомных функциональных групп и их состава, условий измельчения, карбонизации и активации.

Известно, что большое влияние на процесс пиролиза оказывает характер и состав кислородсодержащих групп, входящих в состав углей [3-5]. Термическая деструкция угля, в составе которого преобладают конденсированные ароматические системы, протекает тем легче, чем большее количество кислородсодержащих групп связано с этими системами. Следовательно, можно предположить о возможности регулирования реакционной способности карбонизатов на основе угля посредством изменения его окисленности.

Традиционная технология получения УС из углей включает достаточно энергозатратные стадии карбонизации (температура 650-700^{0}С, продолжительность несколько часов) и окислительной активации (температура 800-1000^{0}С), которые и определяют высокую себестоимость готового продукта. Снижение затрат возможно подбором наиболее соответствующего вида угольного сырья и методов его предварительной модификации с целью оптимизации технологических параметров процесса.

В последние десятилетия привлекает особое внимание так называемый механохимический

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов

Образец	Тех. анализ, %		Элементный состав, % на *daf*			H/C	O/C	Содержание кислорода, % на *daf*	
	W^a	A^d	C	H	O+N+S			«активного» $O_{акт}$	«неактивного» $O_{неакт}$
угольные образцы									
Б исх	7.8	6.8	70.0	4.5	25.5	0.77	0.27	9.2	16.3
Бмо	7.0	7.0	70.6	4.6	24.8	0.78	0.26	8.5	16.3
Д исх	3.8	4.3	77.4	5.5	17.1	0.85	0.17	0.5	16.6
Дмо	2.2	4.6	78.4	5.6	16.0	0.86	0.15	2.6	13.4
Г исх	3.1	6.1	80.3	5.8	13.9	0.87	0.13	0.5	13.4
Гмо	2.7	6.3	79.4	5.5	15.1	0.83	0.14	1.5	13.6
Ж исх	0.8	8.4	87.2	5.7	7.1	0.78	0.06	0.6	6.5
Жмо	0.3	8.3	85.8	5.6	8.6	0.78	0.08	0.2	8.4
К исх	1.1	13.1	89.0	5.0	6.0	0.67	0.05	0.6	5.4
Кмо	0.7	13.0	86.7	4.7	8.6	0.65	0.07	0.6	8.0
ОС исх	0.8	3.7	89.7	4.7	5.6	0.63	0.05	0.6	5.0
ОСмо	0.7	2.8	87.9	4.8	7.3	0.65	0.06	0.5	6.8
Т исх	0.7	5.5	90.0	4.1	5.9	0.55	0.05	0.4	5.5
Тмо	0.5	5.4	89.7	4.3	6.0	0.57	0.05	0.5	5.5
карбонизаты									
Б исх	0.1	13.1	96.3	0.4	3.3	0.05	0.03	1.1	2.2
Бмо	0.4	13.7	97.6	0.4	2.0	0.05	0.02	1.7	0.3
Д исх	0	7.5	96.2	0.4	3.4	0.05	0.03	0.1	3.3
Дмо	0.4	8.9	96.2	0.6	3.2	0.07	0.02	2.8	0.4
Г исх	0.8	10.6	97.8	0.4	1.8	0.05	0.01	1.4	0.4
Гмо	1.0	11.5	96.9	0.6	2.5	0.07	0.02	1.8	0.7
Ж исх	0.3	14.1	98.5	0.5	1.0	0.06	0.01	0.9	0.1
Жмо	0.3	13.8	97.0	0.7	2.3	0.09	0.02	0.9	1.4
К исх	0.3	17.6	97.9	0.5	1.6	0.06	0.01	0.8	0.8
Кмо	0.4	17.6	97.4	0.6	2.0	0.07	0.02	0.9	1.1
ОС исх	0.5	4.4	97.8	0.3	1.9	0.04	0.01	0.6	1.3
ОСмо	0.6	4.0	97.2	0.3	2.5	0.04	0.02	1.0	1.5
Т исх	0.6	6.9	96.3	0.3	3.4	0.04	0.02	0.8	2.6
Тмо	0.5	7.0	97.2	0.3	2.5	0.04	0.02	1.2	1.3

способ повышения реакционной способности твердых веществ, суть которого состоит в приложении к реакционным системам интенсивных механических воздействий, импульсных или протяженных во времени. В первом случае это мельницы, в том числе высокоэнергонапряженные, в которых реализуются ударно-истирающие воздействия, во втором – экструдеры, наковальни Бриджмена и др. [6,7].

Большинство технологических процессов, связанных с переработкой углей, основано на использовании измельченного материала. Следовательно, посредством интенсивного механохимического воздействия может быть достигнута принципиальная возможность изменения реакционной способности угольного вещества. Например, предварительная механоактивационная обработка углей в высокоэнергонапряженных аппаратах не только обеспечивает ультратонкий помол частиц, но и приводит к разрушению исходной пористой структуры, изменяет характер межмолекулярных валентных связей и химический состав поверхностных слоев угольного вещества [6]. Все это должно существенно сказаться на реакционной способности механоактивированных углей, характере их термохимических превращений и, соответственно, процессах формирования пористых и сорбционных характеристик полукоксов и углеродных сорбентов, приготовленных на их основе.

Цель проведенного исследования – изучение влияния предварительной механоактивационной обработки углей на сорбционные свойства углеродных сорбентов, получаемых на их основе.

Таблица 2. Выход карбонизованных остатков из исходных и механообработанных углей

Образец	Выход карбонизата, % на ОМУ	Образец	Выход карбонизата, % на ОМУ
Б исх	48.5	К исх	70.5
Бмо	47.5	Кмо	70.0
Д исх	55.5	ОС исх	83.5
Дмо	50.0	ОСмо	81.5
Г исх	54.7	Т исх	78.5
Гмо	51.8	Тмо	75.8
Ж исх	65.0		
Жмо	64.5		

В качестве объектов исследования использовали товарные пробы углей Кузбасса различных стадий метаморфизма: бурый марки Б2 (разрез Кайчакский), длиннопламенный Д (шахта Грамотеинская), газовый Г (шахта Заречная), жирный Ж (шахта Чертинская), коксовый К (разрез Томусинский), отощенный спекающийся ОС (разрез Томусинский), тощий Т (разрез Красногорский).

Механохимическую обработку (МО) углей проводили в мельнице-активаторе планетарно-центрабежного типа АГО-2 в течение 10 мин в воздушной среде. В качестве воздействующих тел использовали стальные шары диаметром 8 мм, центробежное ускорение 60 g. Применяли барабан вместимостью 100 $см^3$, в который на 1/3 объема загружали шары, на 1/3 – исследуемый объект. Такая загрузка соответствует ударно-истирающему режиму и обеспечивает максимальное воздействие мелющих тел на исследуемый объект. Во время работы барабаны охлаждали водой для исключения значительного перегрева материала.

Таблица 3. Адсорбционные характеристики карбонизованных остатков

Образец	S_{BET}, $м^2/г$	Адсорбционная активность			
		$А_Б$, мг/г	$А_И$, мг/г	$А_Б/ S_{BET}$ мг/$м^2$	$А_И/ S_{BET}$ мг/$м^2$
Б исх	175	105	300	0.60	1.71
Бмо	210	160	400	0.76	1.90
Д исх	215	70	300	0.33	1.40
Дмо	285	160	500	0.56	1.75
Г исх	265	92	360	0.35	1.36
Гмо	250	146	334	0.58	1.34
Ж исх	150	73	240	0.49	1.60
Жмо	90	72	150	0.80	1.67
К исх	120	56	202	0.47	1.68
Кмо	100	68	170	0.68	1.70
ОС исх	120	62	250	0.52	2.10
ОСмо	105	86	231	0.82	0.82
Т исх	160	87	260	0.54	1.62
Тмо	110	107	267	0.97	2.43

Карбонизацию угольных образцов проводили в керамических тиглях с крышкой в муфельном шкафу с плавным подъемом температуры (≈2 град/мин) от 25 до 900^0С и выдержкой при конечной температуре в течение 2 часов. Активацию карбонизованных остатков (КО) осуществляли в трубчатой печи при температуре 900^0С углекислым газом, подаваемым со скоростью 0.5 мл/с в расчете на 1 грамм образца в течение 10, 20 и 30 мин. Удельную поверхность (S_{BET}, $м^2/г$) определяли по низкотемпературной адсорбции азота на приборе «*Сорбтометр-М*» с использованием метода БЭТ. Активность полученных материалов оценивали по адсорбции паров бензола ($А_Б$, мг/г) и йода ($А_И$, мг/г) в статических условиях. Также использовали удельные адсорбционные характеристики в расчете на 1 $м^2$ поверхности активных углей – параметры $А_И/ S_{BET}$ и $А_Б/ S_{BET}$, мг/$м^2$, и удельный прирост величины поверхности ΔS в расчете на 1% убыли массы карбонизата в процессе его активации ($\Delta S/\alpha$, $м^2/\%$).

Содержание кислорода в «активной» форме определяли по сумме его количества в виде фенольных, карбонильных и карбоксильных групп, а в «неактивной» форме – по их разности. Количество карбонильных групп определяли по реакции с гидроксиламином солянокислым, карбоксильных – ацетатным методом, сумму карбоксильных и гидроксильных – ионным обменом с гидроксидом натрия.

Таблица 4. Изменение адсорбционных характеристик углеродных сорбентов от времени углекислотной активации

Образец	Время активации, мин	Степень обгара (α), % масс	S_{BET}, $м^2/г$	$\Delta S/\alpha$, $м^2/\%$	Адсорбционная активность			
					$A_Б$, мг/г	$A_И$, мг/г	$A_Б/S_{BET}$ мг/м^2	$A_И/S_{BET}$ мг/м^2
Бисх	10	25	265	3.6	275	500	1.04	1.89
	20	45	280	2.3	385	650	1.37	2.32
	30	64	245	1.1	410	750	1.67	3.06
Бмо	10	27	470	9.6	450	600	0.96	1.28
	20	44	340	3.0	480	700	1.41	2.06
	30	57	310	1.7	500	650	1.61	2.10
Дисх	10	10	360	14.5	155	600	0.43	1.67
	20	23	380	7.2	245	650	0.64	1.71
	30	31	420	6.6	265	750	0.63	1.78
Дмо	10	13	470	14.2	270	850	0.57	1.81
	20	30	490	6.8	415	950	0.85	1.94
	30	47	511	4.8	545	1250	1.07	2.45
Гисх	10	19.2	324	3.1	160	405	0.49	1.25
	20	30.1	379	3.8	206	506	0.54	1.34
	30	43.1	320	1.3	190	434	0.59	1.36
Гмо	10	10.4	360	10.6	185	463	0.51	1.29
	20	21.1	518	12.7	246	585	0.47	1.13
	30	35.3	738	13.8	345	856	0.47	1.16
Жисх	10	13.1	123	-	80	218	0.65	1.77
	20	24.7	128	-	103	170	0.80	1.33
	30	32.9	144	-	112	236	0.78	1.64
Жмо	10	10.5	84	-	71	144	0.84	1.71
	20	18.0	85	-	80	140	0.94	1.65
	30	34.9	131	-	110	170	0.84	1.30
Кисх	10	9.7	181	6.3	76	235	0.42	1.30
	20	19.8	183	3.2	85	214	0.46	1.17
	30	24.8	173	2.1	100	250	0.58	1.44
Кмо	10	10.3	190	8.7	98	252	0.52	1.33
	20	17.6	216	6.6	131	344	0.61	1.59
	30	29.4	247	5.0	157	292	0.64	1.18
ОСисх	10	11.3	230	9.7	90	300	0.39	1.30
	20	19.3	261	7.3	112	310	0.43	1.19
	30	27.8	270	5.4	130	325	0.48	1.20
ОСмо	10	14.3	256	10.6	118	351	0.46	1.37
	20	24.1	275	7.1	160	380	0.58	1.38
	30	32.5	360	7.8	192	450	0.53	1.25
Тисх	10	11.0	300	12.7	108	305	0.36	1.02
	20	20.4	398	11.7	137	484	0.34	1.22
	30	26.7	482	12.0	173	490	0.36	1.02
Тмо	10	8.9	320	23.6	140	440	0.44	1.37
	20	19.8	456	17.5	188	583	0.41	1.28
	30	27.6	544	15.7	236	666	0.43	1.22

Характеристики исходных, механообработанных угольных образцов, а также карбонизатов, полученных на их основе приведены в табл. 1.

Установлено, что в результате механоактивационной обработки в угольных образцах возрастает величина атомного отношения О/С с одновременным качественным и количественным перераспределением кислородсодержащих функциональных групп на поверхности углей, что, вероятно, связано с окислительными процесса происходящими в момент механического воздействия.

Ультратонкий помол и формирование на поверхности угольных частиц различных кислородсодержащих групп меняет характер процесса карбонизации. Уменьшение размера частиц при пиролизе облегчает выход летучих продуктов и значительно уменьшает эффект вторичного «науглероживания» стенок пор. В результате чего наблюдается незначительное снижение выхода карбонизованных остатков (КО), получаемых из механообработанных углей (табл. 2). При этом следует отметить, что КО из марок углей от Г до Т характеризуются большей величиной атомного отношения О/С при сравнении с карбонизованными остатками полученными из исходных углей (табл. 1).

В табл. 3 приведены адсорбционные характеристики карбонизованных остатков, полученных на основе исходных и механоактивированных углей. Видно, что из малометаморфизованных углей

марок Б и Д, подвергнутых механическому воздействию, образуются КО с достаточно развитой удельной поверхностью и по сорбционным характеристикам практически соответствуют некоторым маркам малоактивных промышленных углеродных сорбентов. Механоактивированные гумусовые угли марок Г, Ж, К, ОС и Т образуют карбонизаты с меньшей удельной поверхностью, но с достаточно высокой адсорбционной активностью, например, относительно паров бензола. Адсорбция йода в данном случае определяется величиной поверхности образцов. Вероятно, при интенсивном механическом воздействии в углях происходят различные текстурные преобразования, сопровождающиеся вскрытием замкнутых пор, а за счет окислительных процессов происходит изменение физико-химических свойств поверхности угольных образцов, что в свою очередь влечет изменения адсорбционных свойств поверхности получаемых карбонизатов.

Ультратонкое измельчение угольных частиц и происходящие при этом механохимические превращения угольного вещества не только меняют характер термической деструкции, но и определяют формирование иной пористой структуры углеродных сорбентов (УС) в процессе углекислотной активации.

Из табл. 4 видно, что практически для всех образцов исследованных углей, представляющих собой ряд метаморфизма, наблюдается однотипная закономерность – при меньшей степени обгара удельная поверхность и адсорбционная активность УС, полученных из механоактивированных углей превышает аналогичные показатели для УС из исходных образцов. Можно полагать, что размерный фактор угольных частиц и их карбонизатов (ультрадисперсный состав) способствует снятию кинетических и диффузионных ограничений в процессе активации, обеспечивает более быстрое и глубокое проникновение молекул окислителя к внутренней поверхности углеродных частиц, уменьшает обгар внешней поверхности и транспортных макропор, тем самым, способствуя развитию микропористости получаемых УС.

Таким образом, впервые были получены новые качественные и количественные данные о влиянии предварительного ультратонкого измельчения углей ряда метаморфизма в воздушной среде в мельнице-активаторе с ударно-истирающим принципом работы (АГО-2) на процессы их карбонизации и последующей углекислотной активации. Проведенными исследованиями показано, что механоактивационная обработка приводит к увеличению удельной поверхности, объему сорбирующих пор и сорбционной емкости по бензолу и йоду, как самих углей, так и их карбонизованных остатков.

Установлено, что в процессе углекислотной активации карбонизованных остатков из механоактивированных углей при меньших степенях обгара образуются сорбенты с большей удельной поверхностью и сорбционной активностью.

Полученные результаты имеют практическое значение и могут быть использованы при разработке новых или усовершенствовании существующих технологий получения углеродных сорбентов из углей с точки зрения снижения энергоемкости процесса. При включении в технологию относительно низкоэнергозатратной операции ультратонкого измельчения можно повысить выход УС при сохранении приемлемых пористых характеристик и тем самым снизить энергозатраты на их производство.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Олонцев В.Ф.* Некоторые тенденции в производстве и применении активных углей в мировом хозяйстве // Химическая промышленность, 2000. - №8. - С. 7-14.

2. *Передерий М.А.* Углеродные сорбенты из ископаемых углей: состояние проблемы и перспективы развития // Химия твердого топлива, 2005.- №1. - С. 76-89.

3. *Дрожалина Н.Д., Раковский В.Е., Булгакова Н.А.* Формирование пористой структуры карбонизованных продуктов // Химия твердого топлива, 1980.- №5. - С. 7-12.

4. *Хазипов В.А., Саранчук В.И.* Влияние окисленности угля на реакционную способность его карбонизата // Химия твердого топлива. 1999. - №3.- С. 34-38.

5. *Хабарова Т.В., Тамаркина Ю.В., Шендрик Т.Г., Кучеренко В.А.* Влияние предварительной окислительной модификации на свойства адсорбентов из ископаемых углей // Химия твердого топлива, 2000.- №1. - С. 45-52.

6. *Хренкова Т.М.* Механохимическая активация углей. – М.: Недра, 1993. - 176 с.

7. *Болдырев В.В.* Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии, 2006. - Т.75.- №3. - С. 203-26.

Авторы статьи:

Федорова
Наталья Ивановна
– канд. хим. наук, с.н.с. лаб. химии и химической технологии углей Института угля и углехимии СО РАН (г. Кемерово)
e-mail: chem@kemnet.ru

Патраков
Юрий Федорович
-докт. хим. наук, зав. лабораторией
Института угля и углехимии
СО РАН. Тел. (384-2) 363410
e-mail: chem@kemnet.ru