

УДК 662.74 : 541.183

Ю.Ф. Патраков, Н.И. Федорова, О.С. Гладкова

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ДЛИННОПЛАМЕННОГО УГЛЯ

Одним из направлений нетопливного использования ископаемых углей является производство на их основе углеродных сорбентов (УС), которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Огромное количество активных углей необходимо в настоящее время для решения экологических проблем: подготовка питьевой воды, очистка сточных вод и газовых выбросов, рекуперация паров органических соединений, тонкое разделение технологических газов. Различные отрасли техники нуждаются в селективных адсорбентах, обладающих молекулярно-ситовыми свойствами, обусловленными заданной пористой структурой. Поэтому большое внимание уделяется совершенствованию промышленной технологии активных углей в целях повышения их физико-механических и адсорбционных свойств, а также направленного формирования их пористой структуры.

В производстве различных марок активированных углей одним из определяющих факторов является исходное сырье и его свойства. Считается, что наиболее подходящим сырьем для получения УС являются гумусовые угли низкой степени метаморфизма – бурые и длиннопламенные, так как они отличаются достаточно большим выходом летучих веществ, сравнительно легко окисляются кислородом воздуха, а при пиролизе не переходят в пластическое состояние. Вместе с этим, при их нагреве в результате образования и удаления летучих веществ происходит формирование развитой пористой структуры и поверхности с высокой реакционной способностью.

Большое влияние на процесс пиролиза оказывает характер и состав кислородсодержащих групп, входящих в состав углей [1-3]. 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 энергоемкие стадии карбонизации (температура 650-700⁰C, продолжительность несколько часов) и окислительной активации (температура 800-1000⁰C), 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 про-

цесса.

Например, предварительная механоактивационная обработка углей в высокоэнергеноапряженных 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 [4]. 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 – изучить влияние предварительной механоактивационной обработки в различных средах на изменение физико-химических свойств угля, карбонизата и углеродного сорбента полученных на его основе.

На данном этапе работы на примере наиболее часто используемого для приготовления УС угля марки Д (проба отобрана на шахте «Грамотеинская», Кузнецкий угольный бассейн) апробировано влияние на процесс получения УС двух видов механоактивационной обработки: «сухой» ультратонкий помол в среде воздуха в мельнице-активаторе с ударно-истирающим принципом работы (АГО-2, разработка ИХТТИМ СО РАН) и «мокрый» помол в аппарате-кавитаторе в водной среде (гидродинамический удар). Принципиальное отличие указанных методов механообработки в том, что помимо ультратонкого диспергирования в среде воды, находящейся в зоне кавитации в суперкритическом состоянии и проявляющей повышенную реакционную способность, возможно интенсивное протекание окислительно-гидролитических процессов на поверхности угольных частиц с образованием различных функциональных кислородсодержащих групп. Известно, что введение определенных групп гетероатомов в углеродную структуру природных полимерных материалов может снижать вероятность разрыва углерод-углеродных связей в макромолекулярных фрагментах, тем самым, способствуя формированию углеродного скелета карбонизованного материала [5]. Наличие в поверхностных слоях материала различного рода кислородсодержащих функциональных групп обеспечивает также необходимые сорбционные свойства УС.

Для оценки влияния кавитационного воздействия в водной среде на свойства угля на первом этапе простым смешением была приготовлена водоугольная смесь в соотношении 1:2, после чего

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									
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
Дкаво	4.2	5.1	79.2	5.8	15.0	0.88	0.14	1.9	13.1
карбонизаты									
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
Дкаво	0.3	7.9	96.1	0.5	3.4	0.06	0.03	1.1	2.3

* мо – обработка в аппарате АГО-2, каво – обработка в водной среде с использованием насоса-кавитатора

осуществляли ее механическую обработку с использованием насоса-кавитатора в течение 10 мин. Полученную угольную суспензию высушивали при температуре 80°C до воздушно-сухого состояния и далее подвергали аналитическим исследованиям и карбонизации.

Карбонизацию угольных образцов проводили в керамических тиглях с крышкой в муфельном шкафу с плавным подъемом температуры (≈ 2 град/мин) от 25 до 900°C и выдержкой при конечной температуре в течение 2 часов. Активацию карбонизированных остатков (КО) осуществляли в трубчатой печи при температуре 900°C углекислым газом, подаваемым со скоростью 0.5 мл/с в расчете на 1 грамм образца в течении 10, 20 и 30 мин. Удельную поверхность определяли по низкотемпературной адсорбции азота на приборе «Сорбтометр-М» с использованием метода БЭТ. Активность полученных материалов оценивали по адсорбции йода и паров бензола в статических условиях.

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 гидроксилином солянокислым, карбоксильных – ацетатным методом, сумму карбоксильных и гидроксильных – ионным обменом с гидроксидом натрия.

Характеристика исследованных образцов приведена в табл. 1. Установлено, что в результате механоактивационной обработки в угольных образцах возрастает величина атомного отношения H/C при одновременном уменьшении отношения O/C. Однако, следует отметить, что в образце, подвергнутому «сухому» помолу увеличивается содержание кислорода в «активной» форме.

Косвенным подтверждением наличия большего количества кислорода в «активной» форме может служить тот факт, что из образца угля механообработанного в аппарате АГО-2 получается наименьшее количество карбонизированного остатка

(табл. 2). При этом следует отметить, что карбонизат характеризуется также повышенным содержанием «активного» кислорода (табл. 1).

Таблица 2. Выход карбонизированных остатков из исходного и механообработанных углей

Образец	Выход карбонизата, % на ОМУ
Д исх	55.5
Дмо	50.0
Дкаво	63.0

Полученные результаты показывают различную направленность протекания механохимических процессов в зависимости от среды механического воздействия. При гидродинамическом диспергировании в результате многократного объемного сжатия частиц в зоне кавитационного воздействия возможен эффект «уплотнения» угольного вещества, аналогичный, например, брикетированию влажных бурых углей или торфов. Это, вероятно, и приводит к увеличению выхода коксового остатка (табл. 2), к меньшему росту удельной поверхности и адсорбционной емкости угольного образца после кавитации (табл. 3).

Механообработка в мельнице-активаторе АГО-2 в отличие от кавитационного воздействия характеризуется одноосным сжатием и разрушением материала без эффекта объемного сжатия. В результате чего происходит некоторое его «разрыхление» за счет вскрытие замкнутых пор, что облегчает при пиролизе выход летучих продуктов и значительно уменьшает таким образом эффект вторичного «науглероживания» стенок пор. В результате чего выход карбонизированного остатка из механоактивированного угля в воздушной среде значительно снижается, однако он уже обладает достаточно развитой пористостью и по сорбционным характеристикам практически соответствует некоторым маркам малоактивных промышленных углеродных сорбентов.

Формируемая в процессе карбонизации механообработанных углей углеродная структура имеет более высокую реакционную способность по отношению к CO₂. В результате этого последую-

Таблица 3. Характеристика адсорбционной емкости исходных углей и их карбонизатов

Образец	$A_{БЭТ}^*$, м ² /г	Объем сорбирующих пор, см ³ /г			Адсорбционная емкость по:	
		суммарный	мезо-	микро-	бензолу, мг/г	йоду, %
угольные образцы						
Д исх	2	<0.01	<0.01	<0.01	35	10
Дмо	7	<0.01	<0.01	<0.01	150	45
Дкаво	4	<0.01	<0.01	<0.01	80	15
карбонизаты						
Д исх	215	0.08	0.02	0.06	70	30
Дмо	285	0.18	0.04	0.14	160	50
Дкаво	185	0.09	0.02	0.07	85	25

* $A_{БЭТ}$ – удельная поверхность, определенная по методу БЭТ

Таблица 4. Изменение адсорбционных характеристик углеродных сорбентов

Образец	Время активации, мин	Степень обогара, % масс	$A_{БЭТ}^*$, м ² /г	Объем пор, см ³ /г			Адсорбционная емкость по:	
				суммарный	мезо-	микро-	бензолу, мг/г	йоду, %
Д исх	10	10	360	0.18	0.08	0.10	155	60
	20	23	380	0.21	0.14	0.07	245	65
	30	31	420	0.29	0.21	0.08	265	75
Дмо	10	13	470	0.27	0.19	0.08	270	85
	20	30	490	0.33	0.25	0.08	415	95
	30	47	511	0.34	0.30	0.04	545	125
Дкаво	10	12	315	0.16	0.08	0.08	150	45
	20	22	360	0.19	0.13	0.06	200	45
	30	33	395	0.25	0.21	0.04	260	55

* $A_{БЭТ}$ – удельная поверхность, определенная по методу БЭТ

щая стадия окислительной активации протекает с большей скоростью, и время обработки сокращается в 1.5 – 2 раза при достижении аналогичных показателей пористых и сорбционных характеристик (табл. 4). Получаемые при этом углеродные материалы по своим пористым и сорбционным параметрам достигают уровня некоторых лучших промышленных образцов УС. Причем наилучшие результаты наблюдаются для образца угля подвергнутого сухому помолу в воздушной среде.

Таким образом, при включении в технологию относительно низкоэнергозатратной операции ультратонкого измельчения возможно получение

УС приемлемых характеристик используя только одну стадию карбонизации тем самым существенно снизв энергозатраты на их производство. При этом полученный из механоактивированного угля марки Д карбонизат имеет более высокую удельную поверхность, содержит большое количество мезопор и обладает более высокой реакционной способностью, что обеспечивает снижение времени окислительной обработки в 1.5 – 2 раза по сравнению с традиционной технологией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН с участием НАНУ и УрО РАН №94.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дрожалина Н.Д., Раковский В.Е., Булгакова Н.А. Формирование пористой структуры карбонизированных продуктов // Химия твердого топлива. 1980. №5. С. 7-12.
2. Хазипов В.А., Саранчук В.И. Влияние окисленности угля на реакционную способность его карбонизата // Химия твердого топлива. 1999. №3. С. 34-38.
3. 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.
4. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. – М.: Недра, 1993. 176 с.
5. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Гоба В.Е. Природа поверхности и сорбционные свойства модифицированных полукоксов бурого угля // Химия твердого топлива. 2002. №5. С. 65-72.

□ Авторы статьи:

Патраков
Юрий Федорович
– докт. хим. наук, зав. лаб. Института
тая угля и углехимии СО РАН,
chem@kemnet.ru

Федорова
Наталья Ивановна
– канд. хим. наук, с.н.с Института
угля и углехимии СО РАН,
chem@kemnet.ru

Гладкова
Ольга Сергеевна
– вед.инж. Института угля
и углехимии СО РАН,
chem@kemnet.ru