



УДК 543

Разработка технологии получения активного угля на основе антрацита и исследование его свойств

Мухин В.М., Учанов П.В., Сотникова Н.И.

ОАО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика», Электросталь

Поступила в редакцию 17.10.2012 г.

Аннотация

Исследованы свойства антрацитов ряда регионов России в качестве сырья для изготовления активных углей (АУ). Разработана упрощенная технология получения АУ, выпущены опытно-промышленные партии АУ из антрацита (АУА). Исследованы их физико-механические характеристики, пористая структура и адсорбционные свойства. Проведен сравнительный анализ свойств полученных АУА с промышленными марками АУ. Проведено испытание исследуемых АУА в реальном многотоннажном технологическом процессе очистки воды

Ключевые слова: антрацит, активный уголь, активация, адсорбционная способность, пористая структура, очистка воды.

The properties of anthracite of different regions of Russia are investigated as raw material for receiving activated carbons (AC). . Simplified technology of receiving AC is worked out; experimental commercial parties of activated carbons of anthracite (ACA) are produced. Their physic-mechanic characteristics, porous structure and adsorption properties are investigated. There is carried out the comparative analysis of the properties of the ACA with industrial brands AC. There are carried out the tests examined the ACA in real-tonnage industrial processes, such as water treatment and gold hydrometallurgy.

Keywords: anthracite, activated carbon, activation, adsorption property, porous structure, water treatment

Введение

АУ является единственным типом сорбента, имеющего высокую адсорбционную способность при извлечении токсичных органических загрязнений из воды. Все питьевое водоснабжение и глубокая (ниже ПДК) очистка сточных вод базируются на использовании порошковых и зерненных АУ. На эти цели используются 30 % мирового производства АУ [1].

Таким образом, наиболее эффективным процессом снижения концентрации органических паров в сбросных газах со степенью улавливания, близкой к 100 % и сорбции ксенобиотиков из воды, является их обработка АУ [2, 3].

В табл. 1 представлены основные глобальные экологические технологии использования активных углей, без которых планета Земля обречена на экоцид.

Таблица 1. Экологические технологии использования активных углей

Составляющая биосферы	Угледсорбционная технология
Атмосфера	Рекуперация растворителей Санитарная очистка отходящих газов, в т.ч. сероочистка Система газоочистки АЭС Улавливание паров бензина, выделяемых автотранспортом Уничтожение химического оружия Уничтожение твёрдых бытовых отходов Очистка воздуха, поступающего в жилые и рабочие помещения (кондиционирование воздуха)
Гидросфера	Очистка питьевой воды Обезвреживание сточных вод Переработка жидких радиоактивных отходов Добыча золота и цветных металлов
Литосфера	Защита почв от ксенобиотиков, в т.ч. пестицидов Ремедиация почв Зоны санитарной охраны водоисточников
Человек	Средства индивидуальной и коллективной защиты фильтрующего типа Производство хим – фарм препаратов, витаминов, антибиотиков Энтеро – и гемосорбция Получение экологически чистой пищи

Общие объемы производства АУ в мире составляют в настоящее время 1 млн. 250 тыс. тонн и характеризуются ежегодным приростом объема производства около 5%.

Максимальная производительность по АУ предприятий СССР достигала в 1989 г. 40 тыс. т/год. В 2000 г. в России по разным оценкам было произведено 10-12 тыс. тонн активных углей, а в 2008 г. – всего лишь 4-5 тыс. тонн, а в настоящее время 2,5-3 тыс. тонн в год. Говоря об объемах производства и потребления этой продукции, следует подчеркнуть важность таких показателей, как удельное производство и удельное потребление активных углей на человека в год. В СССР величины этих показателей были равны и составляли 0,15 кг на человека. В настоящее время в Российской Федерации они сократились до 0,02 кг на человека. В странах же Западной Европы, Японии и США удельное потребление АУ находится на уровне 0,5 кг на человека, причём в Голландии, находящейся в устье Рейна – в недавнем прошлом одной из самых загрязнённых рек Европы, величина этого показателя составляет 2,5 кг на человека. То есть наша экология в 25 раз хуже мировой [4].

Ориентируясь на значение удельного потребления АУ в Голландии, производящей 40 тыс. тонн в год этих адсорбентов, следует полагать, что Китаю, например, необходимо потреблять до 500 тыс. тонн в год данной продукции, в связи с чем в этой стране активно развивают производство АУ. В нашей же стране, исходя из тех же позиций, годовое потребление АУ должно составлять около 75 тыс. тонн.

Таким образом, вышеизложенное говорит об острейшей проблеме организации новых производств АУ с желательным использованием простых технологических приемов переработки исходного углеродсодержащего сырья.

В различных регионах России широко представлены антрациты, как ископаемое каменноугольное сырье. В табл. 2 приведены потенциальные запасы и объемы этого типа каменноугольного сырья. Наибольший интерес представляют антрациты Донецкого бассейна, Кузнецкого бассейна и Магаданской области, то есть для организации на их основе новых производств активных углей будет потребляться не более 0,2 % их запаса [5].

Таблица 2. Запасы и ресурсы антрацитов (млн. т) основных угольных бассейнов и месторождений РФ по состоянию на 01.01.97

Угольный бассейн	Всего запасов *	Запасы, учтенные Госбалансом РФ			Прогнозные ресурсы	
		A+B+C ₁	C ₂	Всего (A+B+C ₁ +C ₂)	Всего	В том числе P ₁
Донецкий, РФ	15942	5716	1604	7320	8358	1093
Горловский	6453	323	425	748	5243	858
Кузнецкий	11384	553	275	828	10247	5448
Печорский	479	-	-	-	479	-
Восточный Урал	88	-	-	-	88	55
Магаданская обл.	50	28	22	50	-	-
Всего	34553	6620	2326	8946	24415	7454

Эксперимент

В табл. 3 приведена характеристика исходного антрацита месторождения Омсукчанского бассейна Магаданской области.

Таблица 3. Характеристика исходного антрацита

№№ проб	Насыпная плотность, г/дм ³	Прочность, %	Содержание, %		V _Σ , см ³ /г
			зола	летучих	
1	1020	88.6	3.05	4.5	0.10
2	1100	87.5	3.26	4.8	0.10

Как следует из табл. 3, исходный антрацит характеризуется низким содержанием золы (~ 3 %) и высокой прочностью (свыше 85 %), что делает его, безусловно, перспективным сырьем для получения углеродных адсорбентов. Особо важно отметить низкое содержание летучих веществ (менее 5 %), что позволяет подвергать такой материал непосредственно активации без проведения операции карбонизации и обезлетучивания.

Исходные образцы антрацита в виде кусков размером 90 мм подвергали дроблению в щековой дробилке с высевом целевой фракции 0,5-2,0 мм. Для улучшения качества получаемого АУ мы все же проводили обезлетучивание антрацитов в лабораторной вращающейся электропечи в инертной среде диоксида

углерода (расход 5-7 л/мин при $t = 750$ °С). Карбонизованный образец характеризовался следующими параметрами: насыпная плотность 830-900 г/см³, суммарный объем пор 0,11-0,18 см³/г, прочность 85-87 %.

Активацию антрацитов проводили в лабораторной вращающейся электропечи при $t = 850$ °С в среде диоксида углерода и водяного пара в соотношении 1:3; активирующий агент подавали с расходом 5-7 л/мин.

Для оценки микропористой структуры полученного АУ была измерена для образца с насыпной плотностью $\Delta = 704$ г/дм³ и обгаром 36 % изотерма адсорбции паров бензола при $T = 293$ К с использованием вакуумной установки (см. рис. 1)

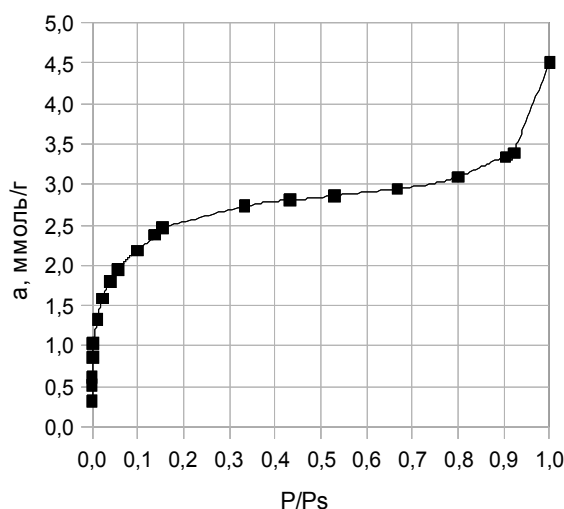


Рис. 1. Изотерма адсорбции паров бензола при 293 К на образце активного угля из антрацита

По классификации БЭТ эта изотерма может быть отнесена ко II структурному типу [6]. В соответствии с общепринятыми представлениями исследованный адсорбент характеризуется микропористой структурой, но при этом имеет место развитие некоторого объема мезопор, а именно: $V_{me} = 0,03$ см³/г. Следует отметить, что этот образец обладает бидисперсной микропористой структурой с преобладанием микропор; ее характеристики, рассчитанные из адсорбционных данных, приведены ниже:

$$\begin{aligned} W_{01} &= 0.121 \text{ см}^3/\text{г} \\ E_{01} &= 17.1 \text{ кДж/моль} \\ x_{01} &= 0.58 \text{ нм} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_{02} &= 0.040 \text{ см}^3/\text{г} \\ E_{02} &= 5.49 \text{ кДж/моль} \\ x_{02} &= 1.82 \text{ нм} \end{aligned}$$

В целом можно констатировать, что АУА является микропористым адсорбентом, так как объем микропор (V_{mi}) составляет в общем суммарном объеме пор (V_{Σ}) долю более 50 %.

Обсуждение результатов

В табл. 4 приведена характеристика АУ из антрацита (АУА) в сравнении с другим типом дробленого малозольного АУ, получаемым на основе косточек персика (МЕКС). Как следует из результатов, приведенных в табл. 4, при близких значениях суммарного объема пор прочностные и сорбционные свойства данных

типов сорбентов достаточно близки, при этом содержание золы, свидетельствующее о чистоте получаемого АУ, не превышает 5 %.

Таблица 4. Характеристики опытных образцов

Образец АУ	Насыпная плотность, г/дм ³	Прочность, %	Массовая доля золы, %	Суммарный объем пор, см ³ /г	Адсорбционная активность по йоду, %
АУА	780	76.3	4.9	0.26	50
МеКС	530	80.0	5.0	0.36	60

Сравнение антрацитового сорбента АУА и промышленного, получаемого на основе каменноугольного сырья, угля АГ-3 свидетельствует о преимуществе АУА по зольности: 4,9 % против 11,5 % соответственно. При этом показатели прочности и развитие микропор на единицу объема (см³) достаточно близки (см. табл. 5).

Таблица 5. Характеристики опытных образцов

Образец АУ	Насыпная плотность, г/дм ³	Прочность, %	Массовая доля золы, %	Объем микропор	
				см ³ /г	см ³ /см ³
АУА	780	76.3	4.9	0.09	0.07
АГ-3	450	75.2	11.5	0.20	0.09

Полученные положительные результаты лабораторных исследований позволили поставить вопрос об изготовлении укрупненной опытно-промышленной партии АУА в условиях опытного завода ОАО «ЭНПО «Неорганика». При этом технологический регламент на изготовление данной партии включал всего четыре технологические операции, в то время как производство АУ на каменноугольной основе АГ-3 требует 11 операций.

Технологические операции производства АУ:

Тип АГ-3: 1. Дробление; 2. Размол; 3. Подготовка связующего; 4. Смешение (пастоприготовление); 5. Грануляция; 6. Сушка; 7. Карбонизация; 8. Рассев; 9. Активация; 10. Рассев; 11. Затаривание.

Тип АУА: 1. Дробление; 2. Активация; 3. Рассев; 4. Затаривание.

Характеристика опытных партий АУА приведена в табл. 6. Результаты оценки качества полученных образцов по принятым в настоящее время методикам свидетельствуют об их удовлетворительном уровне качества. Однако, при обгаре более 29 % (образец 2) резко возрастает зольность, а после обгара 33 % (образец 3) начинает снижаться прочность, что очевидно, связано с увеличивающимся поверхностным обгаром.

Так как антрациты являются глубоко обуглероженным материалом можно предположить, что качество активных углей при одинаковой степени активации у антрацитов различных месторождений будет достаточно близким. В табл. 7 представлены технические характеристики активных углей из антрацита Омсукчанского месторождения Магаданской области и шахты «Обуховская» Восточного Донбасса.

Таблица 6. Характеристика опытно-промышленных АУА прогрессирующей активации

№ п/п	Δ , г/дм ³	Прочность, %	Содержание золы, %	Объем пор, см ³ /г		Адсорбционная активность по	
				V_{Σ}	$V_{ми}$	йоду, %	по МГ, мг/г
1	897	78.7	4.36	0.15	0.06	36	40.0
2	780	75.4	4.94	0.20	0.09	48	49.6
3	732	75.0	8.24	0.23	0.11	50	54.7
4	704	65.0	10.0	0.24	0.12	51	58.2

Таблица 7. Технические характеристики антрацитов

Месторождение	Δ , г/дм ³	Прочность, %	Массовая доля золы, %	Объем пор, см ³ /г		Адсорбционная способность	
				V_{Σ}	$V_{ми}$	по йоду, %	по МГ, мг/г
Обуховское (Донбасс)	780	75.0	4.94	0.20	0.18	52.0	49.6
Омсукчанское (Магадан)	755	75.9	7.70	0.22	0.20	54.0	58.7

Как следует из результатов, приведенных в таблице, при одинаковой степени активации (о чем свидетельствуют равные величины суммарной пористости) прочностные адсорбционные свойства обоих типов активных антрацитов достаточно близки.

Для испытания у потребителей была изготовлена укрупненная опытно-промышленная партия с более глубокой степенью обгара. В качестве сырья был взят антрацит Кэнского месторождения Омсукчанского бассейна Магаданской области с содержанием золы 2,3 %.

В табл. 8 приведены качественные показатели полученного укрупненного опытно-промышленного образца в сравнении с промышленным дробленным активным углем – ДАУ-А (на основе каменного угля СС) и БАУ-А (на основе березового угля – сырца).

Таблица 8. Сравнительная характеристика активных углей

Показатели	Образец		
	АУА	БАУ-А	ДАУ-А
Насыпная плотность, г/дм ³	780	240	520
Прочность, %	75	42	70
Содержание золы, %	4.5	5.9	13.1
Объем пор, см ³ /г, V_{Σ}	0.24	1.6	0.62
$V_{ми}$	0.12	0.22	0.28
Адсорбционная активность по йоду, %	60	60	62
Адсорбционная активность по МГ, мг/г	58	180	86
мг/см ³	45.2	43.2	44.7
Активность по бензолу, г/дм ³ , статическая	80	30	30
динамическая	60	25	25
Динамическая активность по хлористому этилу, мин	60	28	30

Из приведенных в табл. 8 данных следует, что активный антрацит АУА имеет более высокую прочность и низкое содержание золы по сравнению с БАУ-А и ДАУ-А.

Адсорбционные показатели по тестовым веществам в жидкой фазе: йоду, метиленовому голубому имеют весьма интересную зависимость: по йоду они находятся на одном уровне (60, 62 мин), а адсорбция метиленового голубого у промышленных АУ выше. Однако, если обратить внимание на емкость по этим веществам приведенным к единице объема адсорбента ($\text{мг}/\text{см}^3$)* (* – рассчитывается путем умножения адсорбционной активности $\text{мг}/\text{г}$ на насыпную плотность $\text{г}/\text{см}^3$), то емкость АУА также сравнима с промышленными углями по этому веществу.

Относительно адсорбционной способности по извлечению низкомолекулярных органических веществ, таких как бензол и хлористый этил из паровоздушных смесей (ПВС), антрацит демонстрирует двукратное преимущество, что объясняется тонкой структурой его микропор.

То есть, полученные результаты свидетельствуют о перспективности активных антрацитов, как сорбентов для использования в процессах защиты окружающей среды.

АУ опытно-промышленной партии был передан в институт НИИКВОВ г. Москва для исследования эффективности очистки воды. В табл. 9 приведены результаты испытаний активированного антрацита, отечественного АГ-3 и бельгийского TL-830 по эффективности удаления формальдегида. Исследования показали, что активированный антрацит вполне может конкурировать с АГ-3 и TL-830 по извлечению формальдегида из воды.

Таблица 9. Эффективность углей по отношению к формальдегиду (данные НИИКВОВ, г. Москва, Л.П. Алексеева)

Марки углей	Исходная концентрация формальдегида, мг/л		
	0.11	0.1	0.06
АГ-3	0.032	0.040	0.016
TL-830	0.042	0.040	0.022
Активир. антрацит	0.033	0.038	0.019

Эффективность удаления высокомолекулярных органических и хлорорганических соединений различными АУ приведена в табл. 10. Из представленных в таблице данных видно, что эффективность применения АУА по указанным загрязняющим веществам достаточно высока и сравнима с эффективностью активных углей АГ-3 и TL-830.

Таблица 10. Эффективность удаления органических загрязнений (данные НИИКВОВ, г. Москва, Л.П. Алексеева)

Показатели	Исходная концентрация	Марка углей		
		АГ-3	TL-830	Активированный антрацит
		Остаточные концентрации		
Перманганатная окисляемость, $\text{мгO}_2/\text{л}$	24.7	1.9	2.1	2.2
Нефтепродукты, $\text{мг}/\text{л}$	10.0	0.82	1.69	1.78
Хлорфенол, $\text{мг}/\text{л}$	5.0	0.62	0.54	1.16
Хлороформ, $\text{мг}/\text{л}$	2.8	0.08	0.073	0.094

Данные табл. 9 и 10 свидетельствуют об эффективности использования активированного антрацита при очистке питьевой воды при установке дополнительных адсорберов за слоем кварцевого песка на станциях водоподготовки, а также не исключается возможность замены кварцевого песка на активный антрацит, что значительно упростит эксплуатацию финишной стадии водоподготовки. По предварительным оценкам экономия средств на реконструкцию станций водоподготовки в целом по Российской Федерации может составить несколько десятков триллионов рублей.

Заключение

Проведенные исследования по получению активных антрацитов и их испытанию в реальном многотоннажном технологическом процессе очистки воды, позволяет ставить вопрос об организации их промышленного получения в различных регионах страны, так как антрациты различных месторождений позволяют получать АУ с близкими качественными характеристиками.

Внедрение разработанной технологии получения АУ с использованием антрацитов различных регионов России позволит с минимальными затратами обеспечить отечественную индустрию качественными углеродными адсорбентами для решения экологических и технологических задач.

Список литературы

1. Смирнов А.Д., Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982 – 168 с.
2. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. – 352 с.
3. Кинкле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / Пер. с нем. – Л.: Химия, 1984 – 216 с.
4. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им.Д.И. Менделеева, 2012 – 308 с.
5. Кизильштейн Л.Я., Шпицглюз А.Л. Атлас микрокомпонентов и петрогенетических типов антрацитов. Ростов н/Д.: Издательство Северо-Кавказского научного центра высшей школы, 1998. 254 с.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. 2-е изд. – М.: Мир. 1984. – 306 с.

Мухин Виктор Михайлович - д.т.н., профессор, ЭНПО «Неорганика», Электросталь

Сотникова Наталья Ивановна - науч. сотрудник, ЭНПО «Неорганика», Электросталь

Учанов Павел Владимирович - мл.науч.сотрудник, ЭНПО «Неорганика», Электросталь

Mukhin Viktor M. – Professor, ENPO “Neorganika”, Elektrostal, e-mail: neorg.el@mail.ru

Sotnikova Natalya I. – Scientist Researcher, ENPO “Neorganika”, Elektrostal

Uchanov Pavel V. – Scientist Researcher, ENPO “Neorganika”, Elektrostal