

УДК 661. 183. 2

В.А. ТАМКО, к. х. н., старший научный сотрудник отдела химии угля, Т.Г. ШЕНДРИК, д. х. н., профессор, заведующая отделом химии угля Институт физико-органической химии и углехимии (ИнФОУ) им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк,

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ МОДИФИКАЦИИ И СОСТАВА СЫРЬЯ НА СВОЙСТВА УГОЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ

При паровой активации карбонизатов из смеси модифицированного кислотой бурого угля (МБУ) и коксохимической смолы (СКХЗ) формируются пористые материалы с удельной поверхностью $S_{\text{ВЕТ}} = 500\text{--}700 \text{ м}^2/\text{г}$ и высокой сорбционной способностью к ряду загрязнителей и водороду.

При активації водяною парою карбонізаців з суміші модифікованого бурого вугілля (МБВ) і СКХЗ формуються пористі матеріали з $S_{\text{ВЕТ}}$ до $700 \text{ м}^2/\text{г}$. Вони мають високу адсорбційну здатність до низки забруднювачів й водню.

At water steam activation of carbonizates from modified brown coal (MBC) and coke tar the porous materials (PM) are formed ($S_{\text{ВЕТ}}$ to $700 \text{ м}^2/\text{г}$). The PM characterized by high sorption ability toward some pollutants and to hydrogen.

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. Одним из перспективных сырьевых источников для получения пористых углеродных материалов – активных углей (АУ) – являются бурые угли (БУ) как в нативном состоянии (без подготовки) [1, 2], так и в виде активированных карбонизатов [2]. При этом АУ должны обладать высокой удельной поверхностью, развитой системой микро- и мезопор, высокой адсорбционной способностью, достаточной механической прочностью, быть малозольными [2, 3]. Однако, сорбенты, получаемые переработкой исходных БУ не удовлетворяют всем предъявляемым к ним требованиям [3].

Анализ исследований и публикаций. Перспективным методом изменения свойств конечных продуктов-сорбентов- является химическое модифицирование – обработка сырья реагентами или введение реагентов-модификаторов в целевой продукт. В работах [8, 11] показана принципиальная возможность получать в результате обработки БУ раствором H_2SO_4 малозольные, прочные карбонизаты, на основе которых удается синтезировать АУ с удельной поверхностью более $500 \text{ м}^2/\text{г}$ и повышенной устойчивостью к истиранию, обладающие при этом высокой сорбционной способностью. Существенно влиять на выход и качество карбонизата из БУ можно также путем использования совместного термолитиза БУ с жидкими отходами нефте- и коксохимического производств, хранилища которых постоянно пополняются [12, 15].

Постановка задачи. Определить влияние серной кислоты и жидкого отхода – смолы коксохимического производства – на свойства твердых продуктов со-карбонизации БУ и отхода, а также выяснить их влияние на пористую структуру и сорбционную способность АУ, полученных паровой активацией карбонизатов.

Изложение материала и результаты. В работе использовали землистый бурый уголь Константиновского разреза Александрийского месторождения (фракция 0,5–3,0 мм) со следующими характеристиками, %: W^a – 12,0; A^d – 10,3; V^{daf} – 57,6; S_t^d – 2,9; C^{daf} – 70,4; H^{daf} – 6,0; $(S+N+O)^{daf}$ – 23,6.

В качестве жидких УСО использовали смолу КХЗ (СКХЗ), т.к. известно, что ее применение приводит к повышению (по сравнению с нефтеотходами) механической прочности карбонизата и увеличению его выхода [8]. Высокотемпературная СКХЗ имела характеристики, %: фракции, выкипающие до 200 °С, – отсутствуют; 200–250 °С – 12,0; 250–300 °С – 14,0; более 300 °С – 76,0; элементный состав: С – 92,0; Н – 5,7; О+Н+S – 2,3; плотность – 1,15 г/см³. Для обработки (модифицирования) БУ использовали 3 %-й раствор серной кислоты в соотношении уголь : раствор = 1 : 2.

Модифицированный БУ (МБУ) получали нагреванием смеси угля с раствором кислоты до 101–102 °С и кипячением ее в течение 30 мин. Смесь угля со СКХЗ получали путем их перемешивания при 80–90 °С (в течение 30 мин) до получения однородной массы, которую затем выдерживали при комнатной температуре 24 часа. Термолиз исследуемых смесей с получением карбонизата и побочных (жидких и газообразных) продуктов проводили на лабораторной установке со стационарным слоем в атмосфере собственных газов. Описание установки, методик получения смесей и проведения термолиза приведено в работах [10, 12]. Активацию образцов карбонизата водяным паром проводили в реакторе со стационарным слоем при 850–950 °С до обгара карбонизата 50–65 %. Механическую прочность образцов на раздавливание определяли с помощью прибора МП-9С в соответствии с ТУ ИК 87-84.00.00 ТО. Абразивные свойства образцов (истираемость) изучали по методу, разработанному Я.Е. Гинзбургом [15]. Характеристики пористой структуры карбонизатов и АУ определяли по изотермам адсорбции-десорбции азота (при температуре 77 К). Их регистрировали с помощью прибора Quantachrome Autosorb 6В. Для расчета параметров пористой структуры исследуемых образцов были использованы многоточечный метод ВЕТ [16].

Из табл. 1. видно, что при термолизе МБУ выход карбонизата немного выше, чем из исходного БУ. В случае термолиза МБУ в смеси со смолой КХЗ (в соотношении 65 : 35) выход карбонизата на 10 % больше, чем из БУ, и на 5 % выше, чем из аналогичной смеси исходного БУ и СКХЗ. Кислотная обработка угля и со-термолиз его со смолой КХЗ заметно снижают зольность твердого продукта. В результате A^d карбонизата из смеси МБУ – СКХЗ в 4,4 раза ниже, чем из БУ, и в 2,6 раза меньше, чем

из смеси БУ – СКХЗ. В то же время прочность карбонизата из смеси МБУ – СКХЗ примерно в шесть раз выше, чем карбонизата из БУ, и в 2,5 раза, чем карбонизата из смеси исходного БУ со СКХЗ.

При повышенной температуре (~ 100 °С) влияние кислоты заключается в ее реагировании с минеральными компонентами угля, при котором образуются сульфаты различных металлов.

Водорастворимые сульфаты удаляются из угля, создавая при этом центры для образования новых пор. Между органической массой угля и кислотой протекают реакции окисления и сульфирования, приводящие к образованию дополнительного количества кислород- и серосодержащих фрагментов, активных в процессе термолиза. Так, в инфракрасных спектрах модифицированного БУ присутствуют значительно более интенсивные, чем в спектрах исходного угля, пики поглощения в области волновых чисел 1700–1600 см⁻¹ (- COOH и COO⁻ группы), 1200–1100 см⁻¹ (эфирные и фенольные), 1060–1040 см⁻¹ (- S = O-) и слабые широкие пики в области 2600–2550 см⁻¹, обусловленные колебаниями - S-H- функциональных групп [18]. Вновь образованные функциональные группы приводят к реакциям перекрестной поликонденсации, что формирует более прочный углеродный каркас. В процессе модифицирования и термолиза смесей меняется надмолекулярная организация изучаемых объектов.

Таблица 1

Выход и свойства твердых продуктов термолиза (800 °С, 30 мин)

| Образец | Состав смеси, % | | Параметры | | | | | | |
|--------------|-----------------|------|-----------|--------------------|-------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|------------------------|-----------------------|
| | уголь | СКХЗ | Y, % | A ^d , % | σ _p , кг/см ² | σ _и , МПа | S _{ВЕТ} , м ² /г | A _{мг} , мг/г | A _и , мг/г |
| Исходный БУ | 100 | – | – | 10,3 | – | – | 7 | – | – |
| МБУ | 100 | – | – | 4,2 | – | – | 10 | – | – |
| Карбонизат | | | | | | | | | |
| – из БУ | 100 | – | 51 | 22 | 25 | 23 | 61 | 53 | 460 |
| – МБУ | 100 | – | 54 | 8,2 | 27 | 31 | 76 | 7 | – |
| – БУ – СКХЗ | 65 | 35 | 55 | 13,1 | 55 | 59 | 20 | 34 | 20 |
| – МБУ – СКХЗ | 80 | 20 | 56 | 6,2 | – | 120 | 10 | 58 | 60 |
| – МБУ – СКХЗ | 65 | 35 | 60 | 5,2 | 146 | 140 | 1 | 79 | – |
| – МБУ – СКХЗ | 50 | 50 | 63 | 4,1 | – | 145 | 1 | – | – |

Примечание: Y – выход карбонизата в пересчете на безводную пробу; σ_p – прочность на раздавливание; σ_и – прочность на истирание.

Водорастворимые сульфаты удаляются из угля, создавая при этом центры для образования новых пор. Между органической массой угля и кислотой протекают реакции окисления и сульфирования, приводящие к образованию дополнительного количества кислород- и серосодержащих фрагментов, активных в процессе термолиза. Так, в инфракрасных спектрах модифицированного БУ присутствуют значительно более интенсивные, чем в спектрах исходного угля, пики поглощения в области волновых чисел $1700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ (-COOH и COO⁻ группы), $1200\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ (эфирные и фенольные), $1060\text{--}1040\text{ см}^{-1}$ (-S=O-) и слабые широкие пики в области $2600\text{--}2550\text{ см}^{-1}$, обусловленные колебаниями -S-H- функциональных групп [18]. Вновь образованные функциональные группы приводят к реакциям перекрестной поликонденсации, что формирует более прочный углеродный каркас. В процессе модифицирования и термолиза смесей меняется надмолекулярная организация изучаемых объектов.

Кислотная модификация БУ и смешение его со СКХЗ позволяют существенно влиять и на пористую систему угля и карбонизата. Так, исходный и модифицированный БУ обладают довольно небольшой удельной поверхностью – примерно 7 и $10\text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Она определяется в основном площадью микро- и мезопор, которая в результате кислотной обработки БУ увеличивается в 1,6–1,8 раза, в то время как площадь макропор остается практически неизменной (такой же малой, как до обработки).

Величина поверхности изученных карбонизатов связана с величиной их прочности на истирание экспоненциальной зависимостью $S_{\text{ВЕТ}} = 170e^{0,33\sigma}$ при $r^2 = 0,901$.

С целью развития пористости полученных карбонизатов проводили их активацию водяным паром. Установлена зависимость удельной поверхности АУ от степени обгара карбонизата. Оказалось, что для получения АУ с максимальной $S_{\text{ВЕТ}}$, т.е. развитой системой микро- и мезопор, необходимо доводить обгар карбонизата до глубины 60 %.

Характеристики активированных углей, полученных паровой активацией карбонизатов в диапазоне температур $800\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$, приведены в табл. 2. Данные таблицы свидетельствуют, что совместное влияние кислотной модификации и добавки смолы КХЗ дает максимальный эффект как для повышения прочности сорбента, так и для его сорбционных свойств. Специальными опытами установлено, что сорбция водорода АУ на основе МБУ и СКХЗ достигает $200\text{ см}^3/\text{г}$ при начальном давлении 0,35 МПа и 77 К.

Таблица 2

Выход и свойства адсорбентов, полученных при паровой активации карбонизатов из исследуемых проб

| Параметры | Ед. измер. | Исследуемые образцы сорбентов | | | |
|------------------|--------------------|-------------------------------|--------|--------------------|---------------------|
| | | из БУ | из МБУ | из смеси БУ – СКХЗ | из смеси МБУ – СКХЗ |
| φ | % | 57 | 51 | 50 | 55 |
| Y | % | 23 | 27 | 27 | 23 |
| A^d | % | 51 | 16 | 26 | 11 |
| σ_p | кг/см ² | - | 27 | 53 | 84 |
| $\sigma_{и}$ | мг | 17 | 25 | 55 | 76 |
| $S_{\text{ВЕТ}}$ | м ² /г | 510 | 552 | 510 | 683 |
| $A_{\text{мг}}$ | мг/г | 115 | 172 | 140 | 350 |
| $A_{\text{й}}$ | мг/г | 670 | 613 | 597 | 780 |
| $A_{\text{ф}}$ | % | 91 | 98 | 91 | 100 |

Примечание: φ – степень обгара карбонизата; Y – выход адсорбента в пересчете на безводное состояние пробы; σ_p – прочность на раздавливание; $\sigma_{и}$ – прочность на истирание; $A_{\text{мг}}$, $A_{\text{й}}$, $A_{\text{ф}}$ – сорбционная емкость по метиленовому голубому, йоду и фенолу соответственно.

Выводы.

1. Кислотная модификация БУ и его термолит совместно со смолой КХЗ приводят к увеличению выхода карбонизата (в 1,2 раза), снижению его зольности (в 4,4 раза) и значительному (в шесть раз) увеличению прочности по сравнению с карбонизатом из исходного угля.

2. В процессе паровой активации карбонизатов из смеси МБУ и СКХЗ образуются прочные малозольные активные угли с удельной поверхностью до 700 м²/г и объемом пор 0,5–0,6 см³/г, проявляющие высокую адсорбционную емкость к адсорбатам различного типа.

Список литературы:

1. Тарковская И.А. Сто профессий угля. Киев: Наукова думка. –1990. –200 с.
2. Bansal P.Ch., Donnet J.B., Stoeckli F. Active Carbon. Marcell Dekker N.Y.: Elsevier. Co. – 1988. – 482 p.
3. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. –Л.: Химия. –1984. –216 с.
4. Walker P.L. Coal derived carbons [Text] / P.L Walker // Carbon. – 1986. – Vol. 24, № 4. –P. 379 – 386.
5. Development of macroporosity in activated carbons by effect of coal preoxidation and burn-off [Text] / José J. Pis, José B. Parra, Gema de la Puente, Fernando Rubiera, Jesús A. Pajares // Fuel. –1998. Vol. 77, № 6. –P. 625–630.

6. Effect of coal preoxidation on the development of microporosity in activated carbons [Text] / J.B. Parra, J.J. Pis, J.C. De Sousa, Jesús A. Pajares, R. C. Bansal // Carbon. – 1996. –Vol. 34, № 6. –P. 783–787.

7. Preparation of porous carbons by chemical activation of polyethyleneterephthalate [Text] / M.T. Kartel, N.V. Sych, M.M. Tsyba, V.V. Strelko // Carbon. –2006. –Vol. 44, № 5. –P. 1019–1022.

8. Пат. 43947 Україна, МПК⁸ С 10 В 53/00, С 10 L 9/00. Спосіб отримання зернистого сорбенту з бурого вугілля [Текст] / В.О. Тамко, Т.Г. Шендрік, А.Ф. Попов, М. М. Циба (UA) ; заявник Ін-т фіз.-орган. хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України (UA). – № 200903262 ; заявл. 06.04.2009 ; опубл. 10.09.09, Бюл. № 17. –12 с.

9. Intercalation as an approach to the activated carbon preparation from Ukrainian anthracites [Text] / S.B. Lyubchik, L.Ya. Galushko, A.M. Rego, Yu.V. Tamarkina, O.L. Galushko, I.M. Fonseca // J. Phys. Chem. Solids. – 2004. –Vol. 65, № 2–3. –P. 127–132.

10. Тамко В.А., Шендрік Т.Г., Пехтерева Т.М. Влияние кислотной модификации на выход и состав жидких продуктов термохимической конверсии бурого угля и его смесей с углеродсодержащими отходами // Вопросы химии и химические технологии. –2013. –№ 1. –С. 120–126.

11. Использование отходов нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств / А.М. Яценко, З.В. Прокопик, Ю.Н. Губенко, А.А. Воробьев // Екологія і ресурсозбереження. – 2000. – № 3. – С. 47–51.

12. Влияние кислотной модификации бурого угля на его совместный термолиз с жидкими углеродсодержащими отходами / Тамко В.А., Шендрік Т.Г., Швець І.І. // Вопросы химии и химтехнологии. –2012. – № 4. –С. 101–106.

13. Совместная переработка бурого угля и нефтеотходов в адсорбенты. Окислительное промотирование / В.В. Симонова, Т.Г. Шендрік, В.А. Кучеренко и др. // Екологічна безпека: Проблеми та шляхи вирішення. –Харків : Райдер, 2007. –Т. 2. –С. 66–70.

14. Свойства твердых продуктов термолиза БУ, импрегнированного щелочью / Тамаркина Ю.В., Бован Л.А., Кучеренко В.А. // Химия твердого топлива. –2008. –№ 4. –С. 14–20.

15. Адсорбционные свойства углеродных материалов, полученных термолизом БУ в присутствии гидроксидов металлов / Тамаркина Ю.В., Маслова Л.А., Хабарова Т.В., Кучеренко В.А. // ЖПХ. –2008. –вып. 7. –С. 1088–1091.

16. Гинзбург Я.Е. Исследование твердого материала кокса // Металлургия. –1952. –№ 5. –С. 123–134.

17. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multi molecular layers // J. Am. Chem. Soc. – 1938. –Vol. 60. – № 2. –P. 309–319.

18. Berret E.P., Joyner L.C., Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // J. Am. Chem. Soc. –1951. –Vol. 73. –№ 1. –P. 373–380.

19. Дубинин М.М., Радушкевич Л.В. К вопросу об уравнении характеристической кривой для активных углей // Доклады АН СССР. – 1947. – Т. 55. – № 4. – С. 331–334.

20. Evans R., Marconi U.M.B., Tarazona P.I. Capillary condensation and adsorption in cylindrical and slit-like pores // Chem. Soc. Faraday Trans. 11. – 1986. – Vol. 82. – P. 1763–1787.

21. Орлов Д.С., Осипова Н.Н. ИК-спектры почв и почвенных компонентов. – М. : Изд-во МГУ. – 1988. – 52 с.

УДК 662.642

Е.Л.СОРОКИН, канд. техн. наук

ГВУЗ «Национальная металлургическая академия Украины»

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЗМА СПЕКАНИЯ КАМЕННОГО УГЛЯ И МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ

В статье представлены кинетические уравнения, которые наглядно описывают сложность взаимодействия рудной и угольной составляющих. Что позволяет более детально изучить процесс их совместного спекания и в дальнейшем контролировать процесс коксования.

У статті представлені кінетичні рівняння, які наочно описують складність взаємодії рудної та вугільної складових. Що дозволяє більш детально вивчити процес їх спільного спікання і надалі контролювати процес коксування.

The paper presents the kinetic equations that describe the visual complexity of the interaction between the components of the ore and coal. This allows a more detailed study of the sintering process of sharing in the future to control the coking process.

Выход и качественные показатели получаемых твердых продуктов коксования, обуславливают эффективность и конкурентоспособность коксохимических предприятий. Проблема целенаправленного регулирования качеством продукции привлекает особое внимание при нынешних условиях, которые сложились в экономике Украины. Вследствие ряда определенных причин в нашей стране, наблюдается нестабильность поставки компонентов состава угольной шихты и качества отдельных ее компонентов [1], что приводит к снижению выхода, а также ухудшению качества получаемого продукта – кокса.

Таким образом, назрела острая необходимость в поиске новых технических решений целенаправленного регулирования свойств углеродистого восстановителя при его производстве, а также разработке технологиче-