

ПОЛУЧЕНИЕ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕЙ КАЗАХСТАНА НА ОПЫТНО-ПОЛУПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКЕ

Авторы: Ермагамбет Б.Т., Казанкапова М.К., Касенова Ж.М., Наурызбаева А.Т.,
Кемелова Б.А., Каден А.

Организация: ТОО «Институт химии угля и технологии», г. Нур-Султан, Казахстан

Последние десятилетия ознаменовались всплеском научной активности по разработке и изучению углеродных материалов (УМ). Это нашло отражение в целенаправленном синтезе аллотропных форм углерода (карбинов, фуллеренов, нанотрубок, циркуленов и др.), а также в создании широкого спектра пористых материалов в ряду смешанных (переходных) форм углерода, представляющих практический интерес в качестве адсорбентов, катализаторов и носителей для катализаторов, подложки в источниках тока нового поколения (литий-ионных аккумуляторах, суперконденсаторах, ионисторах и топливных элементах) и т.д. [1-4].

В среднесрочной перспективе казахстанский рынок активированного угля будет расти не менее чем на 10-12% в год, в первую очередь ввиду ужесточения экологических норм. Ожидается, что к 2021 году объём рынка достигнет 10,7 тыс. тонн. Помимо высокой потребности для Казахстана в активированном угле в целом, экспертами отмечается факт роста потребности активированного угля высокого качества [5]. Высокое качество активированного адсорбента зависит в первую очередь от используемого сырья, а также технологий для его производства. В Казахстане, на фоне значительной импортозависимости рынка активированного адсорбента, в том числе высококачественного, возникает острая необходимость развития отечественного производства, а также внедрения на них новейших технологий переработки. Как известно, основной характеристикой адсорбционной способности материалов при адсорбции газов, пара, твердых и жидких веществ является развитость поверхности, общий объем пор, распределение пор по размерам, высокая удельная поверхность, что придает им ряд уникальных свойств. Являясь прекрасным сорбционным материалом уголь может использоваться для очистки газов, жидких сред, в т.ч. сточных вод от нефтепродуктов, фенолов и солей тяжелых металлов.

Целью работы является исследование и разработка технологии процесса получения активированных углей (адсорбентов) с высокой добавленной стоимостью на основе отечественного сырья для очистки газовой фазы от кислых компонентов и сточных вод.

Образцы активированного угля были получены в ТОО «Институт химии угля и технологии» (г. Нур-Султан) карбонизацией (при 700 °С в среде азота) и активацией

водяным паром в течение 1 часа. Для получения активированных адсорбентов предварительно исходный продукт измельчали до фракции 0,1 мм, затем из него получали цилиндрические образцы ($d=0,2-0,3$ см) на экструдере. Далее продукт проходил стадию термической обработки (карбонизации) и активации в инертной среде азота на вращающей барабанной печи (с объемом 50-100 кг).

Объектом исследования являются углеродные материалы из углей месторождения «Шоптыколь», «Сарыколь», «Сарыадыр» (угольные пласты «Пятиметровый», «Спутник», «Надежный»), «Кушмурын», «Мамыт», «Шубаркуль» (разрез Центральный), «Ой-Қарағай».

В результате карбонизации и активации получен: активированный уголь (адсорбент), газ и каменноугольная смола, которая далее использована для получения углеродных нановолокон. Генераторный газ полученный при карбонизации и активации подается в газораспределительное устройство (ГРУ), далее на горелки для нагрева барабанной печи. Вода после очистки используется для стадии активации водяным паром. Поэтому представленная схема получения углеродных материалов выгодно с экономической и экологической стороны, так как используется комплексная, безотходная технология.

Влажность, зольность и летучесть адсорбентов определяли на термогравиметрическом анализаторе «Thermoster Eltra». Насыпную плотность, рН водной вытяжки, адсорбционную активность по метилоранжу определяли в соответствии с [6]. Адсорбционные характеристики образцов (удельная площадь поверхности, удельный объем пор по предельному заполнению) изучали методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Исследование элементного состава образцов проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на приборе SEM (Quanta 3D 200i) с приставкой для энергодисперсионного анализа от EDAX. Результаты исследования физико-химических свойств, элементного состава полученных адсорбентов представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Результаты физико-химических характеристик адсорбентов (АУ) на основе углей месторождения Казахстан

Наименование АУ	$W_{rt}, \%$	$A_r, \%$	$V_d, \%$	Суммарный объем пор по воде, $см^3/г$	Насып. плотность ρ , $г/см^3$	рН водной вытяжки	Адсорб. актив. по метилоран	Удельная поверхность, $м^2/г$	Удельный объем пор, $см^3/г$
-----------------	--------------	-----------	-----------	---------------------------------------	------------------------------------	-------------------	-----------------------------	-------------------------------	------------------------------

							жу, мг/г		
«Шоптыколь»	0,56	25,08	27,96	0,448	0,536	9,51	57,5	348,99	-
«Сарыколь»	0,75	70,52	5,39	1,099	0,640	9,20	26,00	179,39	-
«Пятиметровый»	0,62	27,14	4,05	0,420	0,561	7,30	26,15	148,53	0,064
«Спутник»	0,26	53,34	5,11	0,570	0,603	8,26	20,05	148,85	0,064
«Надежный»	0,76	40,93	6,71	0,660	0,648	8,47	22,35	294,44	0,126
«Мамыт»	1,25	32,13	14,14	0,608	0,697	8,22	41,50	364,59	0,156
«Шубаркуль»	3,30	11,25	5,50	0,864	0,637	8,53	35,00	442,81	-
«Кушмурун»	1,25	38,74	8,32	0,560	0,517	10,94	20,00	343,63	0,147
«Ой-Карагай»	2,83	26,571	19,12	0,5	0,603	10,34	52,50	266,86	-
«Богатырь»	1,93	32,37	7,30	0,67	0,664	6,25	36,80	11,552	0,005

Таблица 2 - Результаты исследования элементного состава адсорбентов (АУ) на основе углей месторождения Казахстан

Наименование	Содержание элементов, мас. %										
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Ti	S
«Шоптыколь»	60,69	19,44	-	0,58	5,29	10,09	1,05	0,75	1,60	-	-
«Сарыколь»	52,42	19,81	0,44	0,47	4,87	10,32	1,85	1,39	7,14	0,55	0,04
«Пятиметровый»	88,60	8,22	-	-	0,22	1,43	-	-	-	1,32	0,21
«Спутник»	59,98	22,62	-	-	3,73	13,67	-	-	-	-	-
«Надежный»	61,11	21,17	-	-	8,05	9,24	0,43	-	-	-	-
«Мамыт»	77,60	9,94	0,37	-	3,15	2,69	-	1,97	3,45	-	0,82
«Шубаркуль»	87,58	9,92	0,14	0,17	0,55	0,54	-	0,64	0,31	-	0,17
«Кушмурун»	82,96	5,77	0,41	0,91	1,21	0,47	-	6,51	0,92	-	0,30
«Богатырь»	78,81	12,30	-	-	-	2,58	4,85	-	-	1,30	-

В аккредитованной лаборатории ТОО «НИЦ Уголь» (г.Караганды) изучены основные характеристики полученных адсорбентов согласно по СТ РК 2246-2012 (таблица 3).

Таблица 3 - Результаты исследований физико-химических характеристик активированных адсорбентов

№ п/п	Наименование показателя	Ед.из мер.	Значение показателя адсорбентов		
			«Сарыадыр»	«Шоптыкол»	«Кушмурун»
1	Массовая доля воды	%	0,91	2,24	0,86
2	Массовая доля золы	%	41,59	25,53	21,69
3	Структурная прочность	%	86,72	87,63	92,25
4	Суммарный объем пор по воде	см ³ /г	0,27	0,44	0,42
5	Адсорбционная	%	15,55	19,58	30,93

	активность по йоду				
6	Насыпная плотность	г/см ³	0,86	0,54	0,60
7	Массовая доля хлора	%	0,01	0,01	0,26
8	Массовая доля мышьяка	%	0,0002	0,0006	0,0003
9	Массовая доля общей серы	%	0,52	0,58	3,64
10	Гранулометрический состав	%			
	Более 5 мм		22,97	18,61	13,91
	3-5 мм		72,88	73,26	61,78
	1-3 мм		2,71	6,82	14,88
	0,1-1 мм		0,47	0,36	2,28
	Менее 0,1 мм		0,97	0,95	1,15
	Итого		100,00	100,00	100,00

Полученные активированные адсорбенты апробированы для очистки сточных канализационных вод, взятых в ГКП «Астана су арнасы» (г. Нур-Султан) (таблица 4). Место отбора проб: распределительная камера после предварительной механической очистки. Химический анализ сточных вод до (контроль) и после очистки адсорбентами в лабораторных адсорбционных установках проведен в аккредитованной аналитической лаборатории канализационных очистных сооружений ГКП «Астана су арнасы», в которой были определены основные показатели очистки сточных вод. Рассчитаны также степени очистки по основным показателям (для сравнения адсорбционных свойств).

Таблица 4 - Результаты химического анализа сточных вод «Астана су арнасы» до и после очистки адсорбентами

Наименование показателей	Степень очистки, в %							
	«Шолты -коль»	«Сары-коль»	«Пяtime тровый»	«Спутни к»	«Надежны й»	«Мамыт »	«Ой- Карагай »	«Кушму- ын»
рН	8,82	8,70	7,35	7,85	7,9	8,5	9,00	10,10
БПК, мгО/дм ³	86,31	72,63	87,77	70,00	88,44	84,44	36,84	84,24
ХПК, мгО/дм ³	61,53	34,23	52,75	57,14	68,29	52,75	14,61	29,43
Взвешенные вещества, мг/дм ³	73,22	67,58	65,51	93,11	73,79	69,65	59,94	72,31
Хлориды, мг/дм ³	46,29	23,14	3,74	2,14	3,74	0,13	-	-
Азот аммонийный, мг/дм ³	63,74	56,99	10,88	14,23	22,04	11,72	48,16	89,81

Нитриты, мг/дм ³	57,61	58,27	35,03	13,63	29,92	42,33	45,03	42,22
Нитраты, мг/дм ³	79,62	64,81	21,42	18,75	12,5	30,35	40,74	47,61
Железо, мг/дм ³	81,74	76,58	56,31	66,11	76,69	61,16	22,61	56,52
Фосфаты, мг/дм ³	22,52	46,92	33,93	35,68	47,65	65,34	79,87	93,32
Цинк, мг/дм ³	24,75	14,35	8,16	33,66	-	-	29,20	66,66
Медь, мг/дм ³	43,47	47,82	9,67	16,00	22,58	41,93	-	6,66
СПАВ, мг/дм ³	25,35	29,57	39,91	81,31	66,94	50,10	11,97	13,64
Нефтепродукты, мг/дм ³	65,25	56,16	88,19	94,73	95,13	92,36	55,84	18,00

Анализ полученных данных показал, что после очистки сточных вод значения всех химических показателей для всех адсорбентов снижаются, особенно таких показателей, как БПК, взвешенные вещества, фосфаты, железо и нефтепродукты. Данные результаты исследования показывают, что полученные образцы на основе углеродных материалов можно рассматривать перспективными, в частности, в качестве адсорбентов для очистки жидких сред.

Таким образом, в результате высокотемпературных процессов карбонизации (в инертной среде) и активации (водяным паром) углей Казахстана, обладающий более развитой и упорядоченной поверхностной структурой, а также более высокими адсорбционными свойствами. В связи с этим активированные адсорбенты можно рассматривать перспективными, в частности, в качестве адсорбента для очистки жидких сред и газа. На сегодняшний день самый дорогой активированный адсорбент Казахстан импортирует из Японии – 16 тыс. \$ США за одну т. Из России, как основного импортера, активированный уголь ввозится по стоимости в среднем 1103 \$ за 1 тонну продукции. Крупномасштабное использование углеродных адсорбентов в целях охраны окружающей среды (очистка стоков, газовых выбросов, загрязненных почв) требует расширения производства АУ из дешевых видов органического сырья: ископаемых твердых топлив, различных природных и техногенных органических отходов. Налаженное производство АУ позволит обеспечить водное хозяйство, ЖКХ и воздушный бассейн РК эффективными и недорогими наноматериалами отечественного производства, что будет способствовать улучшению окружающей среды и водных ресурсов, что в итоге благоприятно скажется на здоровье населения.

Литература:

1. Абрамов А.А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых. М.: МГТУ. Т. I. Р.470
2. Рыбак Л.В., Алексеев Г.Ф., Бурцев С.В., Ефимов В.И., Корчагина Т.В., Шапранко Д.С. // Уголь – Российский угольный журнал. 7: 62. DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2018-7-62-67>
3. Hoang V.C., Hassan M., Gomes V.G. Coal derived carbon nanomaterials–recent advances in synthesis and applications // Applied Materials Today 12: 342-358.
4. Moothi K., Iyuke S.E., Меууарпан М., Falcon R. Coal as a carbon source for carbon nanotube synthesis // Carbon. 50 (8): 2679-2690.
5. Отчет по результатам исследования «Производство активированного угля, в том числе из отходов деятельности сельского хозяйства РК». Алмата. 2017 г. 47 с.
6. Кабулов А.Т., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А. // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 5(31). С. 527–531.