

А.В. Тарасова, О.Б. Нетяга, П.А. Егоров, О.И. Темченко

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ ИЗ ПРОДУКТОВ СЖИГАНИЯ УГЛЯ

Разработана технология получения сорбентов из продуктов сжигания угля. Установлено, что полученные сорбенты по своим сорбционным свойствам не уступают известным амфотерным адсорбентам. Показано, что при высокотемпературной обработке углей могут быть получены сорбенты многоцелевого использования.

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ СОРБЕНТІВ З ПРОДУКТІВ СПАЛЮВАННЯ ВУГІЛЛЯ

Розроблена технологія одержання сорбентів із продуктів спалювання вугілля. Встановлено, що отримані сорбенти за своїми сорбційними властивостями не поступаються відомим амфотерним адсорбентам. Показано, що при високотемпературній обробці вугілля можуть бути отримані сорбенти багатocільового використання.

TECHNOLOGY OF SORBENTS PRODUCTION FROM COAL COMBUSTION PRODUCTS

The technology for production of sorbents from coal combustion products is developed. It is found that the obtained sorbents in their sorption properties are not inferior amphoteric adsorbents. It is shown that the high temperature treatment of coal can be obtained sorbents of multipurpose usage.

ВВЕДЕНИЕ

Экологические проблемы горного производства, металлургии, энергетики и других отраслей промышленности включают очистку загрязненных вод от масел и других нефтепродуктов, солей поливалентных металлов, кислот и т.д. В настоящее время существует много сорбентов, которые отличаются друг от друга по принципу действия, однако каждый из них работает в определенных условиях и не является универсальными. В связи с этим возникает необходимость получения универсального сорбента, работающего в различных условиях и с разными загрязнениями.

Целью данной работы является разработка технологии получения сорбентов из продуктов сжигания угля.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Активные угли представляют собой одну из разновидностей микрокристаллического углерода [1 – 3], которая отличается высокими значениями удельной поверхности, вследствие чего активные угли находят себе широкое применение при адсорбции разнообразных газов, паров и растворенных веществ. При описании строения активных углей различают молекулярную и пористую структуры.

Молекулярная структура характеризует взаимное расположение атомов углерода в пространстве и подразделяется на регулярную и нерегулярную структуры [4]. Регулярная структура включает в себя микрокристаллы угля, а нерегулярная – боковые углеродные цепи, которые заполняют про-

странство между микрокристаллами и связывают их в единое углеродное тело. Согласно общепринятым представлениям, активные угли, сажи и другие продукты карбонизации органических веществ состоят из графитоподобных кристаллитов, имеющих слоистую решетку. Углеродный слой представляет собой систему конденсированных ароматических колец, в которых три валентных электрона каждого атома связаны попарно с электронами трех соседних атомов углерода (sp – гибридизация с образованием трех σ – связей), а четвертый электрон π – связи делокализован и может свободно перемещаться по системе сопряженных связей. Число плоских слоев (углеродных сеток [6]) и их размеры зависят, прежде всего, от термической обработки углеродного материала. Для активированных углей, полученных в интервале температур 800 – 1000 °С, число углеродных сеток в кристаллите составляет от 3 до 5. В отличие от графита кристаллиты угля имеют менее упорядоченное строение, отличающееся произвольной ориентацией сеток относительно общей к ним нормали.

Расстояние между углеродными слоями в углях составляет 0,344 нм (в отдельных случаях для хорошо проактивированных углей оно достигает 0,399 нм), т.е. несколько больше межслоевого расстояния в графите (0,335 нм). Приведенные цифры позволяют судить о более слабом взаимодействии между углеродными слоями в активных углях по сравнению с графитом. В настоящее время существует единое мнение, что взаимодействие между углеродными слоями в кристаллитах угля осуществляется за счет проявления вандерваальсового взаимодействия [5].

Таким образом, из приведенного выше рассмотрения молекулярной структуры углей вытекает, что элементом трехмерной структуры активного угля является графитоподобный кристаллит, который для неактивированных образцов в идеальном случае имеет цилиндрическую форму с соотношением диаметра основания и высоты, равным 2:1, и площадью поверхности

около 13 нм². При рассмотрении такого кристаллита обращает на себя внимание наличие двух типов поверхности, один из которых образован графитоподобными углеродными сетками (основание цилиндра), а другой – краевыми атомами, расположенными по периферии углеродных сеток (образующая поверхность цилиндра). Уже само это обстоятельство является причиной существования, по крайней мере, двух типов неоднородности адсорбирующей поверхности активных углей.

Химический состав активных углей зависит в основном от состава исходного сырья и активирующих реагентов, а также от температуры карбонизации углеродсодержащих веществ и активированного угля. Полученные активированием в токе углекислого газа при 900 – 1000 °С так называемые высокотемпературные угли без учета зольных примесей состоят при содержании в обычных условиях практически из одного углерода (до 98%).

С целью придания активным углям избирательных свойств, например, в отношении определенных катионов металлов для селективного извлечения их из водных растворов со сложным солевым составом их обычно подвергают окислению при относительно невысоких температурах (300 – 450 °С), в результате чего весовое содержание кислорода в угле может достигать 13 – 14%.

В случае использования азотсодержащих исходных веществ могут быть получены высокотемпературные угли с содержанием азота до 6%. Как следует из [6], атомы азота, замещающие часть атомов углерода в графитоподобной решетке, могут обеспечивать повышенную анионообменную емкость углей. Описаны также способы изменения адсорбционных и других свойств активных углей путем обработки их серосодержащими, хлорсодержащими и другими веществами.

Поверхностные химические соединения активных углей не представляют собой новой фазы на угле, а являются функциональными группами той или иной приро-

ды, связанными с периферическими атомами углерода в графитоподобных сетках кристаллитов угля. Несмотря на большое число работ, посвященных химии поверхности угля, вопрос о природе поверхностных химических соединений активных углей можно считать одним из наиболее сложных и наименее выясненных. В связи с этим следует отметить, что большинство исследователей связывают как кислотно-основные, так и окислительно-восстановительные свойства активных углей с существованием на них определенных функциональных групп различной природы. Поскольку при изучении химической природы поверхностных соединений угля прибегали к исследованию их сорбционной способности в отношении кислоты и щелочи, было введено представление об основных и кислотных оксидах на поверхности угля. Учитывая, что количество хемосорбированного углем кислорода всегда превышает его содержание в основных или кислотных группах, для объяснения этого несоответствия было введено представление о неионогенных поверхностных соединениях кислорода.

Если уголь после активирования приходит в соприкосновение с кислородом или воздухом при невысокой температуре, например 0 – 100 °С, то на угле образуются поверхностные соединения основного характера. Хотя природа основных оксидов все еще остается недостаточно выясненной, установлено, что основные оксиды являются продуктами хемосорбции кислорода на угле, которым соответствуют высокие значения энергии адсорбции кислорода на более активных участках поверхности угля. Кислород этих оксидов при соприкосновении с водой или водными растворами переходит в раствор в виде гидроксильных ионов, заряжая поверхность угля положительно.

При температурах 400 – 500 °С взаимодействие кислорода с углем происходит иначе. В этом случае уголь хемосорбирует 13 – 15%, а по некоторым данным до 22 – 25% кислорода, который прочно связыва-

ется углем в форме различных поверхностных кислородсодержащих соединений. Примерно 1/5 часть хемосорбируемого в этих условиях кислорода входит в состав различных протогенных групп.

На кафедре химии НГУ углеродные сорбенты были получены при высокотемпературной обработке угля, и в частности, при их сжигании. Оптимальное содержание углерода в сорбентах достигали путем регулирования топочного процесса сжигания углей или сепарацией полученных продуктов [7, 8].

Основными параметрами, влияющими на содержание углерода в сорбентах, получаемых при сжигании углей, являются дисперсность пыли и коэффициент избытка воздуха. При угрублении помола угля содержание углерода в уносах росло, равно как и с уменьшением коэффициента избытка воздуха.

Для получения сорбента каменноугольное сырье подвергают угрубленному помолу до размера частиц 10 – 500 мкм при содержании грубой фракции –90 мкм 10 – 70% и сжигают в котлоагрегатах тепловых электростанций (ТЭС) при 1200 – 1500 °С. В результате термической обработки такого каменноугольного сырья при указанном температурном режиме увеличивается выход сорбента, и получаемый продукт на 45 – 60% состоит из углеродсодержащей фракции и на 20 – 55% из частичек силикатов шаровидной формы.

Минеральная составляющая сорбента представлена частицами алюмосиликатов шаровидной формы, наличие которых позволяет увеличить скорость фильтрования очищаемых вод через слой сорбента, а также повысить эффективность их очистки. Наличие в составе фильтрующей смеси частичек угля и алюмосиликатов, обладающих различными гидрофобными свойствами, увеличивает сорбционную способность фильтра.

Продукты высокотемпературной обработки, полученные по описанному выше способу, являются эффективным сорбентов аполярных поверхностно-активных

веществ (ПАВ), в том числе и нефтепродуктов. При перемешивании сорбента со сточными водами, загрязненными, например, мазутом и вязкими машинными маслами, происходит масляная агломерация, т.е. образование агломератов типа гранул размером 1 – 5 мм, состоящих из частиц сорбента.

Масляная агломерация происходит при определенном значении pH раствора: 9,0 – 9,5. Такое оптимальное значение pH достигается в растворе при использовании сорбента, в состав которого входят оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, в указанных количествах и соотношениях. Химический состав сорбента представлен в таблице табл. 1.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СОРБЕНТА И ЗОЛЫ

Таблица 1

Продукт	Содержание, % на сухое вещество										
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	C
Сорбент	22,57	5,62	0,99	0,50	0,20	7,67	0,25	0,40	1,40	0,30	60,00
Зола Приднепровской ГРЭС	49,66	12,32	2,18	1,27	0,44	12,87	0,53	0,90	3,10	0,67	12,00

Полученный по предложенному способу сорбент, в отличие от известных, позволяет производить очистку сточных вод от вязких нефтепродуктов, содержание которых может изменяться от нескольких миллиграмм на литр до десятков грамм на литр.

Из табл. 2 видно, что уменьшение со-

держания угольной фракции менее 45% снижает эффективность очистки за счет снижения сорбционной способности смеси и ухудшает условия последующего ее сжигания. Увеличение содержания угля свыше 80% не влияет на полноту очистки сточных вод.

ВЛИЯНИЕ СОДЕЖАНИЯ УГОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ НА СТЕПЕНЬ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Таблица 2

Содержание компонентов, масс. %		Содержание керосина в воде, мг/л		Степень очистки, %
Угольная фракция	Алюмосиликаты	До фильтрации	После фильтрации	
25	75	17,2	4,1	76,3
35	65	16,4	2,0	87,3
45	55	15,8	0,9	94,3
55	45	19,5	0,5	97,4
65	35	18,9	0,4	97,8
75	25	15,2	0,3	98,2
85	15	16,7	0,3	98,2

Содержание в фильтрующей смеси менее 20% алюмосиликатов уменьшает скорость фильтрации загрязненных вод.

Увеличение содержания алюмосиликатов более 45% уменьшает степень очистки за счет снижения сорбционной емкости смеси. Сорбент, насыщенный аполярными поверхностно-активными веществами, регенерации не подвергается, так как пред-

ставляет собой дешевый материал и сжигается в топках котлов.

В табл. 3 приведены данные по влиянию содержания фракции +90 мкм в исходном сырье на количественный состав компонентов сорбента и его эффективность при одноразовой очистке воды.

Как видно из табл. 3, эффективность очистки возрастает с увеличением содержания углерода.

Содержание в сырье фракции +90 мкм, %	Содержание компонентов сорбента, масс. %		Степень очистки керосина, %	Степень очистки мазута, %
	угольная фракция	алюмосиликаты		
Уголь АШ				
10	18	82	75,3	77,6
20	31	69	84,7	86,3
30	45	55	98,2	99,6
40	53	47	98,3	99,8
50	Процесс сжигания протекает неустойчиво			
Уголь Г				
10	1,2	98,8	1,0	1,2
20	1,5	98,5	1,1	1,3
30	1,7	98,3	1,4	1,5
40	9,8	90,2	40,4	42,7
50	21,7	78,3	85,4	87,1
60	38,3	61,7	96,7	97,3
70	47,2	52,8	98,7	99,4
80	Процесс сжигания протекает неустойчиво			

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ КЕРОСИНА

Таблица 4

Содержание компонентов, масс. %		Содержание керосина в воде, мг/л		Степень очистки, %
угольная фракция	алюмосиликаты	до фильтрации	после фильтрации	
25	75	17,2	4,1	76,3
35	65	16,4	2,0	87,3
45	55	15,8	0,9	94,3
55	45	19,5	0,5	97,4
65	35	18,9	0,4	97,8
76	25	15,2	0,3	98,2
85	15	16,7	0,3	98,2

Из табл. 4 видно, что уменьшение содержания угольной фракции менее 45% снижает эффективность очистки за счет снижения сорбционной способности смеси и ухудшает условия последующего ее сжигания. Увеличение содержания угля свыше 80% не влияет на полноту очистки сточных вод.

Содержание в фильтрующей смеси менее 20% алюмосиликатов уменьшает скорость фильтрации загрязненных вод. Увеличение содержания алюмосиликатов более 45% уменьшает степень очистки за счет снижения сорбционной емкости смеси. Сорбент, насыщенный аполярными поверхностно-активными веществами, регенерации не подвергается, так как пред-

ставляет собой дешевый материал и сжигается в топках котлов.

Таким образом, сорбенты, полученные на основе отходов Приднепровской ГРЭС после высокотемпературной активации, могут быть применимы для очистки сточных вод от различных загрязнений: катионов металлов, электролитов, ПАВ и органических веществ. Для более широкого применения зол электростанций в качестве сорбентов, а также утилизации отходов, загрязняющих окружающую среду, были проведены исследования по изучению свойств данных сорбентов.

ВЫВОДЫ

1. Выявлено, что при высокотемпературной обработке углей (800 – 1300 °С) могут быть получены сорбенты многоцелевого назначения.

2. Установлено, что наиболее эффек-

тивными являются сорбенты, полученные при специальном сжигании определенных марок углей в условиях ТЭС.

3. Показано, что полученные сорбенты по своим сорбционным свойствам не уступают известным амфотерным адсорбентам.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поконова Ю.В. Углеродные адсорбенты из продуктов переработки горючих ископаемых / Ю.В. Поконова, Л.И. Заверткина // *Химия твердого топлива*. – 2000. – № 5. – С. 47 – 54.

2. Федорова Н.И. Влияние механоактивационной обработки углей на процесс получения углеродных сорбентов на их основе / Н.И. Федорова, Ю.Ф. Патраков // *Вестник КузГТУ*. – 2009. – № 2. – С. 181 – 185.

3. Передерий М.А. Углеродные сорбенты из ископаемых углей: состояние, проблемы и перспективы развития / М.А. Передерий // *Химия твердого топлива*. – 2005. – № 1. – С. 76 – 90.

4. Товбин Ю.К. Молекулярная адсорбция в пористых телах / Ю.К. Товбин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 624 с.

5. Кинле Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер. – Л.: Химия, 1984. – 214 с.

6. Дубинин М.М. Адсорбция паров воды и микропористая структура углеродных адсорбентов / М.М. Дубинин // *Изв. АН СССР. Серия «Химия»*. – 1981. – № 1. – С. 9 – 21.

7. А.с. 1536580, МПК В 03 D 1/00. Способ переработки зол тепловых электростанций / И.И. Мнушкин, П.А. Егоров, О.Б. Нетяга, О.И. Темченко (СССР). № 4375531/23-03; заявл. 13.11.87, ДСП. – 4 с.

8. А.с. 1321469 СССР, МПК В 03 В 9/04. Способ разделения угольсодержащего продукта / И.И. Мнушкин, П.А. Егоров, А.Г. Навроцкий, Н.Н. Черныш, О.Б. Нетяга (СССР). № 3803572/22-03; заявл. 22.10.84; опубл. 07.07.87, Бюл. № 25. – 2 с.

ОБ АВТОРАХ

Тарасова Анна Владимировна – ассистент кафедры химии Национального горного университета.

Нетяга Ольга Борисовна – старший преподаватель кафедры химии Национального горного университета.

Егоров Павел Алексеевич – к.х.н., профессор кафедры химии Национального горного университета.

Темченко Ольга Ивановна – к.т.н., доцент кафедры Национального горного университета.