

Научная статья
УДК 661.183.2
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.034

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ КОКСОВОЙ МЕЛОЧИ ШУБАРКОЛЬСКОГО УГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Сергей Витальевич Нечипуренко¹, Сергей Анатольевич Ефремов², Дияр Жоралыевич Токмурзин³, Айгерим Кантбековна Кайайдарова⁴

^{1, 2, 4}Центр физико-химических методов исследования и анализа Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

³Лаборатория исследования чистого топлива, Корейский институт энергетических исследований, Тэджон, Южная Корея

¹nechipurenkos@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7463-1679>

²efremsa@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3542-4140>

³tokmurzindiyar@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7466-063X>

⁴aigerim_ko@list.ru

Аннотация

Представлены результаты исследовательской работы по получению гранулированного активного угля из коксовой мелочи, углей Шубаркольского месторождения. Проведены работы по определению связующего вещества, оптимальных весовых соотношений кокс / связующее. Исследованы физико-химические характеристики гранулированного активного угля. Результаты показали, что характеристики полученного АГУ-Ш на основе коксовой мелочи сопоставимы с активным углем марки АГ-3.

Ключевые слова:

коксовая мелочь, активный уголь, гранулирование, карбонизация, смола

Благодарности:

исследование профинансировано Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP15473170).

Для цитирования:

Получение гранулированного активированного угля из коксовой мелочи Шубаркольского угольного месторождения / С. В. Нечипуренко [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 192–196. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.034

Original article

PRODUCTION OF GRANULATED ACTIVATED CARBON FROM COKE BATT OF THE SHUBARKOL COAL DEPOSIT

Sergey V. Nechipurenko¹, Sergey A. Efremov², Diyar Zh. Tokmurzin³, Aigerim K. Kaiaidarova⁴

^{1, 2, 4}Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

³Clean Fuel Research Laboratory, Korea Institute of Energy Research, Daejeon, South Korea

¹nechipurenkos@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7463-1679>

²efremsa@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3542-4140>

³tokmurzindiyar@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7466-063X>

⁴aigerim_ko@list.ru

Abstract

The article presents the results of research work on the production of granulated active coal from coke breeze, coal from the Shubarkol deposit. The authors carried out work to determine the binder, the optimal coke/binder weight ratios. The physicochemical characteristics of granular active carbon have been studied. The results of the studies showed that the characteristics of the obtained GAC-Sh based on coke breeze are comparable to those of activated carbon grade AG-3.

Keywords:

fine coke, activated coal, granulation, carbonization, resin

Acknowledgments:

the research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP15473170).

For citation:

Production of granulated activated carbon from coke batt of the shubarkol coal deposit / S. V. Nechipurenko [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 192–196. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.034

Введение

Гранулированные активные угли широко применяются в системах очистки газов, воды и прочих жидкостей, а также в средствах защиты органов дыхания. Важнейшим сырьем, используемым в Европе для получения активного угля, являются: древесина (в виде опилок), древесный уголь, торф, торфяной кокс, некоторые каменные и бурые угли, а также полукоксы бурых углей. При получении углей для противогазов и других углей специального назначения, которые должны обладать высокими прочностными свойствами и большим объемом тонких пор, используется скорлупа кокосового ореха и бурые или каменные угли. В США широко используются лигнитовые угли, а также нефтехимические продукты. При получении активных углей свойства их можно регулировать выбором соответствующего сырья, метода активирования, изменением продолжительности и условий активирования; при этом на определенные свойства может влиять целый ряд условий. Важными факторами, позволяющими сделать правильный выбор активных углей для определенных целей, являются гранулометрический состав, площадь внутренней поверхности (объема пор), распределение пор по размерам, природа и содержание примесей. Число и распределение размеров пор зависят, в частности, от природы сырья, вида и условий процесса активирования. Важное значение для активности угля имеют микропоры; диаметры этих пор (до 2 нм) соизмеримы с размерами адсорбирующихся молекул. Микропоры обеспечивают развитие основной части внутренней поверхности активного угля. Кроме них в угле присутствуют переходные (мезо-) поры с диаметрами 2–50 нм и более крупные макропоры.

Технология производства гранулированных активных углей включает, кроме основных стадий термообработки и активации, процессы подготовки пастообразной массы из коксового порошка и связующего, далее гранулирование получаемой угольно-смоляной композиции. Свойства получаемых гранул и параметры процесса грануляции в значительной степени определяются характеристиками и составом сырьевых компонентов. К их достоинствам следует отнести стабильную форму, механическую прочность и возможность использования в циклических процессах с движущимся слоем [1, 2].

Перспективным сырьем для получения гранулированных активных углей может служить некондиционная коксовая мелочь, которая образуется в качестве отходов при технологическом процессе получения кокса.

Материалы и методы

В данной работе для синтеза гранулированных активных углей (АГУ-Ш) была взята коксовая мелочь фракций 0–10 мм Коксохимического цеха АО «Шубарколь Комир». Коксохимический цех (ранее ТОО «Сары-АркаСпецкокс») — завод при АО «Шубарколь Комир» по производству спецкокса, был открыт в 2005 г. в целях импортозамещения кокса, получаемого из России и Китая, решением Евразийской промышленной корпорации (Eurasian Resources Group) [3]. При производстве кокса на одну тонну выделяется от 0,055 до 3,2 кг некондиционной коксовой мелочи, а удельные выбросы собственно коксовой пыли варьируются от 0,05 до 2,5 кг/т кокса [4, 5]. Таким образом, синтез активированного угля из некондиционной коксовой мелочи является одним из путей решения проблемы утилизации отходов при производстве кокса с одной стороны и перспективным сырьем для производства гранулированных активированных углей с другой стороны.

В качестве связующего материала в работе использованы смеси каменноугольной (КУС) смолы, лесохимической смолы (ЛХС), а также кубовые остатки пиролиза (КОП) рисовой шелухи. КУС является продуктом конденсации при производстве кокса из угля Шубаркольского месторождения. Выход КУС в среднем составляет 10–14 % от выхода на сухую массу. ЛХС представляет собой продукт конденсации при производстве древесных углей на заводе ОАО «Сорбент».

Определение содержания коксового остатка в связующем определялся в соответствии с ГОСТ 22989–78 на связующее для производства гранулированных активных углей.

Процесс получения гранулированных активных углей в лабораторных условиях проводили по нижеприведенной технологической схеме: коксовую мелочь, фракции 0–4,0 мм, сушили при температуре 100 ± 5 °С и измельчали в шаровой мельнице до фракции -0,1 мм. Высоковязкую смолу разогревали до температуры 80 ± 5 °С, навеска отбиралась в ёмкость, далее к ней добавляли маловязкий продукт, перемешивали в течение 10 мин до равномерного распределения фракций, температура смеси

поддерживалась в интервале 70–80 °С. Далее к приготовленной смеси добавляли коксовую пыль, к образующейся пастообразной смеси в качестве пластификатора добавляли расчетное количество щелочи (KOH). Угольно-смоляную пасту тщательно перемешивали при температуре 65–75 °С до полного перераспределения компонентов. Полученную смесь формовали через фильеру диаметром 2–3 мм, при этом температура смеси поддерживалась на уровне 65–75 °С. Полученные гранулы сушили при температуре 90 ± 5 °С в течение часа. Следующей операцией была стадия карбонизации для получения «углеродного скелета». Карбонизацию проводили при температуре 550–600 °С в течение 30 мин. При этом скорость нагрева до выхода на заданную температуру составляет 5 °С / мин. Активацию полученных гранул проводили острым водяным паром при температуре 850–870 °С из расчета 4 кг пара на 1 кг сорбента.

Определение физико-химических характеристик полученных гранул проводилось следующими методами: массовая доля золы по ГОСТ 12596–67; адсорбционная активность по йоду по ГОСТ 6217–74; прочность по ГОСТ 6217–74; суммарный объем пор по воде по ГОСТ 17219–71.

Результаты

Визуально коксовая мелочь представляет собой твердое вещество, имеет серовато-черный цвет и характерный специфический запах. Качественные характеристики исходной коксовой мелочи приведены в таблицах 1 и 2, из которых следует, что кокс богат углеродом (его содержание составляет 80,501 %) и характеризуется незначительным содержанием серы и низкой зольностью [6]. Адсорбционная емкость по йоду исходного кокса равна 5,75 %.

Таблица 1

Элементный состав кокса

Элемент	C	H	S	N	Неидентифицированные элементы
Содержание, %	80,501	3,971	0,054	Не обн.	15,474

Таблица 2

Физико-химические показатели коксовой мелочи

Показатель	Значение
Адсорбционная активность по йоду, %	5,75
Массовая доля золы, %	6,61
Массовая доля влаги, %	4,7
Массовая доля летучих веществ, %	9,98
Массовая доля нелетучего углерода, %	61,17

По требованиям, предъявляемым к связующим для производства гранулированных активных углей в соответствии с ГОСТ 22989–78, массовая доля кокса должна находиться в пределах 8–14 %. Исследования содержания коксового остатка в используемых смолах показали (табл. 3), что их значения отличаются от вышеуказанных, поэтому для дальнейших исследований были приготовлены смеси смол, коксуемость которых находилась в требуемых пределах. Так, в качестве связующих были использованы смеси следующего состава: КОП 50 % и КУС 50 % для АГУ-Ш-1; ЛХС 70 % и КУС 30 % для АГУ-Ш-2.

Таблица 3

Коксуемость смол и их смеси

Смола	Массовая доля кокса, %
Каменноугольная (КУС)	0,77
Древесная (ЛХС)	15,28
Тяжелая смола пиролиза (КОП)	22,46
Смесь КОП 50 % / и КУС 50 %	11,32
Смесь ЛХС 70 % / и КУС 30 %	10,74

Исходя из проведенных экспериментов было определено оптимальное соотношение в весовых параметрах (табл. 4). В качестве пластификатора в угольно-смоляной пасте был использован гидроксид калия, так получаемая паста обретает более однородную текстуру и легко течет через фильеру экструдера. Присутствие щелочи также положительно влияет на процесс активации и позволяет сократить его время до развития заданной суммарной пористости в 2–3 раза [7, 8].

Таблица 4

Соотношения исходных реагентов в угольно-смоляной пасте, %

Сырье	Связующее	Пластификатор	Вода	Связующее / сырье
53	18	8	21	25/75

Результаты испытания полученных карбонизованных гранул в сравнении с коммерческим углем марки АГ-3 приведены в табл. 5.

Таблица 5

Физико-химические характеристики гранул

Показатель	АГУ-Ш-1	АГУ-Ш-2	АГ-3
Адсорбционная активность по йоду, %	29,5	35,4	40
Массовая доля золы, %	12,9	12,3	13-14
Прочность	86,5	88,6	86,9
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	0,39	0,44	0,45

Из анализа табл. 5 видно, что зольность полученных образцов ниже чем для АГ-3, а суммарный объем пор по воде АГУ-Ш-2 и прочность полученных гранул сопоставимы с АГ-3. Адсорбционная активность по йоду полученных образцов на 5–6 раза выше, чем у исходного кокса.

Выводы

В результате проведенных работ получены АГУ-Ш. Определены оптимальные составы связующих материалов. Определены физико-химические характеристики. Установлено, что сорбционные и эксплуатационные характеристики исследованных адсорбентов сопоставимы, а по некоторым показателям превосходят коммерческий активированный уголь марки АГ-3.

Список источников

1. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. 1. СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2002. С. 521–533.
2. Чучалина А. Д. Получение гранулированных активных углей с использованием в качестве связующих остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07. Пермь, 2018. 169 с.
3. Ахметжанов Б. А., Уметалиев Н. Б., Жданкин А. А. Опыт и этапы диверсификации угольного производства АО «Шубарколь Комир» // Горный журнал Казахстана. 2011. № 1. С. 38–40.
4. Материалы по удельным выбросам веществ в атмосферу коксохимических производств востока и Центра СССР. М.: Минчермет СССР, 1987.
5. Методические указания по определению неорганизованных выбросов. Свердловск, 1987.
6. Umirbekova Zh. T., Atchabarova A. A., Kishibayev K. K., Tokpayev R. R., Nechipurenko S. V., Efremov S. A., Yergeshev A. R., Gosteva A. N. The obtaining and investigation of physical and chemical properties of carbon materials based on power-generating raw materials RK // NEWS of the Academy of Sciences of the republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology. 2018. № 4 (430). P. 30–35.
7. Мухин В. М., Киреев С. Г., Курилкин А. А. Способ получения активного угля. Патент РФ № 2449947. Опубл. 10.05.2012 г.; Бюл. № 13.
8. Курилкин А. А., Мухин В. М. Получение активных углей по технологии ускоренного формирования пористой структуры и исследование их адсорбционных свойств // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28, № 5. С. 33–36.

References

1. *Novyy spravochnik khimika i tekhnologa. Syr'e i produkty promyshlennosti organicheskikh i neorganicheskikh veshhestv* [New reference book for chemists and technologists. Raw materials and products of the industry of organic and inorganic substances]. Ch. 1. Saint Petersburg, ANO NPO "Professional", 2002, pp. 521–533. (In Russ.).
2. Chuchalina A. D. *Poluchenie granulirovannykh aktivnykh uglej s ispol'zovaniem v kachestve svyazuyushchikh ostatochnykh produktov neftepererabotki i neftekhimii: dis. ... kand. tekhn. nauk: 05.17.07* [Obtaining granular activated carbons using residual products of oil refining and petrochemistry as binders: dis. ... cand. tech. sciences: 05.17.07]. Perm, 2018, 169 p.
3. Akhmetzhanov B. A., Umetaliev N. B., Zhdankin A. A. Opyt i etapy diversifikatsii ugol'nogo proizvodstva AO "Shubarkol' Komir" [Experience and stages of diversification of coal production of Shubarkol Komir JSC]. *Gornyy zhurnal Kazakhstana* [Mining Journal of Kazakhstan], 2011, No. 1, pp. 38–40. (In Russ.).
4. *Materialy po udel'nykh vybrosam veshhestv v atmosferu koksokhimicheskikh proizvodstv vostoka i centra SSSR* [Materials on specific emissions of substances into the atmosphere of coke production plants in the East and the Center of the USSR]. Moscow, Minchermet SSSR, 1987. (In Russ.).
5. *Metodicheskie ukazaniya po opredeleniyu neorganizovannykh vybrosov* [Guidelines for the determination of fugitive emissions]. Sverdlovsk, 1987. (In Russ.).
6. Umirbekova Zh. T., Atchabarova A. A., Kishibayev K. K., Tokpayev R. R., Nechipurenko S. V., Efremov S. A., Yergeshev A. R., Gosteva A. N. The obtaining and investigation of physical and chemical properties of carbon materials based on power-generating raw materials RK. *NEWS of the Academy of Sciences of the republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology*, 2018, No. 4 (430), pp. 30–35.
7. Mukhin V. M., Kireev S. G., Kurilkin A. A. Sposob polucheniya aktivnogo uglya [Method for producing active carbon]. Patent RF No. 2449947. Publ. 10.05.2012 year. Bull. No. 13. (In Russ.).
8. Kurilkin A. A., Mukhin V. M. Poluchenie aktivnykh uglej po tekhnologii uskorennoy formirovaniya poristoy struktury i issledovanie ikh adsorbtsionnykh svoystv [Obtaining activated carbons using the technology of accelerated formation of a porous structure and the study of their adsorption properties]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2014, V. 28, No. 5, pp. 33–36. (In Russ.).

Информация об авторах

С. В. Нечипуренко — кандидат технических наук, заведующий лабораторией;

С. А. Ефремов — доктор химических наук, заместитель директора;

Д. Ж. Токмурзин — PhD (энергетическая инженерия), старший научный сотрудник;

А. К. Кайайдарова — магистр экологической инженерии, научный сотрудник.

Information about the authors

S. V. Nechipurenko — Candidate of Technical Sciences (PhD), Head of Laboratory;

S. A. Efremov — Dr. Sc. (Chemistry), Deputy Director;

D. Zh. Tokmurzin — PhD (Energy Engineering), Senior Researcher;

A. K. Kaiaidarova — MSc in Environmental Engineering, Research Fellow.

Статья поступила в редакцию 09.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 09.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.