

УДК 661.183.2

DOI: 10.15372/KhUR2023507

EDN: YSBTMH

Каменные угли Кузбасса – основное сырье для восстановления производства активных углей

В. М. МУХИН

Электростальское научно-производственное объединение “Неорганика”,
Электросталь (Россия)

E-mail: victormukhin@yandex.ru

Аннотация

Показана широта применения активных углей (АУ) во многих сферах экономики, экологии и обороны страны. Отмечены уникальные физико-химические характеристики АУ и представлено современное их определение. Установлено, что в настоящее время Российская Федерация существенно отстает по объему производства АУ от промышленно развитых стран. Обращено внимание к каменным углям Кузбасса как сырью для многотоннажного производства АУ, рассмотрены различные технологии получения на их основе АУ.

Ключевые слова: каменный уголь, каменноугольный пек, шихтование, композиция, адсорбционная активность, активный уголь, прочность, микропористость

ВВЕДЕНИЕ

Активный уголь (АУ) широко применяется во многих сферах экономики, экологии и обороны страны. Например, в экономике это нефте-, газодобывающая и нефте-, газоперерабатывающая промышленность, горнодобывающая промышленность (флотация руд цветных металлов), металлургическая промышленность (в том числе гидрометаллургия золота), химическая промышленность, химико-фармацевтические отрасли (при производстве миллионов тонн лекарственных препаратов используется активный уголь), пищевая промышленность (в том числе производство водки) и многие другие отрасли промышленности Российской Федерации (РФ) [1].

В табл. 1 приведены основные направления использования АУ в промышленности. Необходимо отметить, что во всех этих отраслях с помощью АУ достигаются два важных аспекта:

1. Высокая степень чистоты продукции;
2. Глубокая степень извлечения целевого компонента из газовых и жидких сред.

Но, безусловно, на сегодняшний день главное направление применения АУ – это экологические технологии, т. е. технологические методы защиты биосферы от вредных промышленных выбросов.

В табл. 2 представлены основные экологические технологии использования АУ в защите всех частей биосферы: атмосферы, гидросферы, литосферы и самого человека как главного объекта биосферы [2].

Активные угли – второй по широте применения материал на Земле (не по тоннажу, а по областям использования), первый – это железо. Однако по величине своей поверхности АУ – первый материал на Земле. Если раскатать одну тонну железа в лист, то площадь его по-

ТАБЛИЦА 1

Промышленные технологии использования активных углей

Направление использования	Производство
Химическая промышленность	Химических волокон, синтетического каучука, красителей, химических реактивов, йода, брома и их соединений, прочие, в том числе производство пластификаторов
Медицинская промышленность	Химических и фармацевтических препаратов, антибиотиков, витаминов, лекарственных средств, прочие. Бифидобактерин. Косметические средства. Энтеро- и гемосорбция
Пищевая промышленность	Сахара, масел и жиров, крахмала и патоки, винно-водочных напитков, прочие
Металлургическая промышленность	Флотация руд цветных металлов, гидрометаллургия золота
Газо- и нефтеперерабатывающая промышленность	Сероочистка природного газа. Разделение и очистка технологических потоков. Очистка гелия
Очистка газовых выбросов	Рекуперация растворителей, технического углерода, очистка газов, очистка газов от ртути
Очистка сточных вод	Химическое, лесное и целлюлозно-бумажное, очистка возвращаемого конденсата на ТЭЦ, другие отрасли промышленности
Очистка питьевой воды	Водоподготовка на водопроводных станциях и бытовые фильтры
Носители катализаторов	Катализаторов

ТАБЛИЦА 2

Экологические технологии использования активных углей

Составляющая биосферы	Направление использования активных углей
Атмосфера	Рекуперация растворителей, санитарная очистка отходящих газов, в том числе сероочистка, система газоочистки АЭС, улавливание паров бензина, выделяемых автотранспортом, уничтожение химического оружия, уничтожение твердых 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 том числе пестицидов, ремедиация почв, зоны санитарной охраны водоисточников
Здоровье человека	Средства индивидуальной и коллективной защиты фильтрующего типа, производство химико-фармацевтических препаратов, витаминов, антибиотиков, энтеро- и гемосорбция, получение экологически чистой пищи

верхности будет около 100 м^2 , а в одной тонне АУ поверхность раздела фаз составляет около 1000 км^2 .

Активные угли – это высокопористые материалы, получаемые в виде зерен или порошка на основе различного углеродосодержащего сырья, обладающие развитой внутренней поверхностью (до $2500 \text{ м}^2/\text{г}$) и имеющие высокие поглощательные характеристики по примесям, находящимся в очищаемых средах (воздух, газы, вода и другие жидкости, почва). Параметры пористой структуры АУ приведены в табл. 3.

В качестве исходного сырья для получения АУ могут использоваться различные углеродосодержащие материалы, такие как каменные угли, торф, древесина, скорлупа орехов и косточки плодов, реактопласты и др.

В последние годы резко увеличились исследования по получению АУ из различных углеро-

досодержащих отходов, таких как органопластики, опилки, лигнины, целлолигнины, различные отходы растениеводства (солома сельскохозяйственных культур) и др. В этом случае решается двудеиная задача экологии: ликвидируются многотоннажные отходы, загрязняющие литосферу, а получают АУ для защиты биосферы от токсичных загрязнителей атмосферы и гидросферы.

В пористой структуре АУ (объеме микропор и мезопор) происходит поглощение любых типов органических микропримесей за счет адсорбционных сил (сил поверхностного взаимодействия) [3–5].

Для реализации описанных выше важнейших углеадсорбционных технологий, обеспечивающих экологическую безопасность России, следует обратить внимание на развитие производства АУ в нашей стране.

ТАБЛИЦА 3

Пористая структура активных углей

Тип пор	Объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм	$S_{уд}$, м ² /г
Макропоры	0.2–0.6	радиус пор (>100)–200	0.5–2.0
Мезопоры (переходные поры)	0.1–0.4	радиус пор (1.5–1.6)–(100–200)	50–400
Микропоры:		размер полуширины щели	
Собственно микропоры	0.3–0.7	(<0.6)–0.7	1200–1500
Супермикропоры	0.1–0.3	(0.6–0.7)–(1.5–1.6)	500–800
Суммарный объем пор	0.7–2.0		1800–2000

Примечание. $S_{уд}$ – удельная поверхность пор, м²/г.

Общий объем производства АУ в мире составляет сегодня 1250 тыс. т в год и характеризуется устойчивым ростом (5 % годовых). Максимальная производительность по АУ четырех основных предприятий СССР достигала 40 тыс. т в год (1989 г.). В настоящее время в РФ производится только 3.0–3.5 тыс. т АУ в год на единственном оставшемся заводе. Около 25–30 тыс. т в год закупается импортных АУ (США, Нидерланды, Франция, Китай и др.) [6].

К настоящему времени удельное производство АУ в США, Японии, Западной Европе находится на уровне 0.5 кг/чел. в год, в то время как в России этот показатель равен 0.02 кг/чел. в год. Исходя из вышесказанного, нашей стране нужно производить не менее 70 тыс. т АУ в год для устойчивого развития экономики и создания высокого качества жизни населения.

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ КУЗБАССА

Безусловно, каменноугольное сырье должно рассматриваться как основной материал для восстановления и развития производства АУ.

В табл. 4 приведены данные об объеме добычи каменного угля в основных угольных бассейнах РФ. Как видно, в Кузбассе сосредоточено почти 50 % добычи каменного угля. Но что особенно важно, в Кузбассе в больших объемах представлен весь спектр каменноугольного сырья от бурых углей до антрацитов [7].

Активное внимание к каменным углям Кузбасса как сырьем для многотоннажного производства АУ было обращено во время Второй мировой войны. Это было обусловлено тем, что Донецкий угольный бассейн, который до этого момента являлся основным поставщиком каменноугольного сырья для производства АУ, прежде всего для противогазовой техники, был оккупирован.

Естественно, первые технологии получения АУ из кузбасского сырья были направлены на использование непосредственно добытых углей путем их карбонизации и парогазовой активации. Многочисленные исследования показали, что лучшим типом сырья для получения таких АУ служили слабоспекающиеся угли, так как в этом случае исключается агломерация их зерен (продуктов дробления) на стадии карбонизации.

Характеристика полученного по этой технологии АУ приведена в табл. 5 (п. 1). Однако, как видно из приведенных данных, прочностные свойства, объем микропор и адсорбционные свойства получались невысокими.

Следующим шагом в повышении качества АУ стало получение гранулированных форм, т. е. измельчение исходного каменного угля марки СС до порошковой формы с размером частиц менее 100 мкм, получение пасты с использованием в качестве связующего каменноугольной и/или лесохимической смолы, грануляция, карбонизация и парогазовая активация. Характеристика полученного по этой технологии АУ представлено в табл. 5 (п. 2). Видно, что такая технология позволяет существенно повысить прочностные и адсорбционные свойства АУ.

Следующим этапом в совершенствовании качественных показателей АУ была разработка

ТАБЛИЦА 4

Основные угольные бассейны (данные 2003 г.)

Угольный бассейн	Объем добычи угля, млн т	Доля добычи угля, %
Кузбасс	127.7	47.4
Канско-Ачинский	38.4	14.3
Восточная Сибирь	34.1	12.6
Дальний Восток	28.0	10.4
Печерский	18.8	7.0
Восточный Донбасс	9.7	3.6
Прочее	12.6	4.7

ТАБЛИЦА 5

Характеристика дробленого и гранулированного активного угля на основе каменного угля марки СС

№ п/п	Основа	Δ , г/дм ³	П, %	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{\text{ми}}$, см ³ /г	$A_{\text{йод}}$, %
1	Каменный уголь СС – 100 %	490	70	0.70	0.19	55
2	Каменный уголь СС – 70 %, связующее – 30 %	445	78	0.86	0.28	64

Примечания. 1. Каменный уголь марки СС Бачатского разреза (Кемеровская обл.). 2. Здесь и в табл. 6, 7: Δ – насыпная плотность; П – прочность при истирании, %; V_{Σ} – суммарный объем пор; $V_{\text{ми}}$ – объем микропор; $A_{\text{йод}}$ – адсорбционная активность по йоду.

ТАБЛИЦА 6

Характеристика гранулированных активных углей, полученных на шихтовых композициях

№ п/п	Основа	Δ , г/дм ³	П, %	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{\text{ми}}$, см ³ /г	$A_{\text{йод}}$, %	Относительное время активации
1	КУ/КП = 100 : 0	445	72	0.86	0.28	60	1.00
2	КУ/КП = 70 : 30	435	75	0.88	0.32	62	0.94
3	КУ/КП = 50 : 50	428	75	0.87	0.33	64	0.82
4	КУ/КП = 30 : 70	425	78	0.89	0.35	67	0.80
5	КУ/КП = 0 : 100	426	72	0.87	0.25	58	0.77

Примечание. 1. КУ – каменный уголь марки СС Бачатского разреза; КП – каменноугольный полукок (пек) из длиннопламенного угля шахты “Ярославская” (Ленинск-Кузнецкий). 2. Обозн. см. табл. 5.

методов шихтования. Суть метода шихтования заключается в том, что в композицию вводятся разные типы каменноугольного сырья, где один тип каменного угля обеспечивает развитие пористой структуры, другой повышает прочностные свойства, а оба вместе оптимизируют реакционную способность, что позволяет сокращать время активации.

В табл. 6 приведены характеристики гранулированных АУ типа АГ-3 на шихтованных композициях (каменный уголь (КУ), каменноугольный полукок (КП)) при содержании связующего 30 % [8].

Из приведенных данных следует, что шихтовая композиция с соотношением КУ/КП = 50 : 50 и 30 : 70 дает лучшие прочностные и адсорбционные характеристики. И что самое важное, на 20 % сокращается продолжительность самой длительной технологической стадии – процесса парогазовой активации.

Активные угли, полученные по вышеприведенным технологиям, обеспечивали многие потребности внутреннего российского рынка адсорбционных технологий до 1990-х годов, когда в Россию начали поступать по импорту АУ западных производителей, имеющие более высокие качественные показатели. Так, международно признанным уровнем качества АУ считается прочность выше 85 %, объем микропор выше 0.35 см³/г, адсорбционная активность по

йоду выше 80 % (800 мг/г). Причем особо ценным показателем для применения АУ в углеадсорбционных технологиях является прочность гранул (зерен).

Низкие прочностные свойства отечественных гранул АУ были обусловлены тем, что содержание кокса в смоляных связующих, ответственных за скрепление угольных частиц в объеме гранулы между собой, составляет всего 8–15 %. В АУ зарубежных производителей в качестве связующего используется каменноугольный пек, в котором содержание кокса составляет 45–55 %, что обеспечивает более прочное скрепление исходных угольных частиц на стадии карбонизации.

При разработке лабораторной технологии угольно-пекового формования гранул (технология УПК) использовали каменный уголь марки Ж (ЦОФ “Щедрухинская”), в качестве связующего – каменноугольный пек АО “ЗСМК” (Новокузнецк), а подготовленную угольно-пекую композицию подвергали совместному размолу до размера частиц менее 90 мкм, затем ее брикетировали на таблеточном прессе, полученные брикеты дробили с высевом фракции зерен 0.5–3.5 мм; полученные зерна термоокисляли и карбонизовали при 600 °С, после чего вели парогазовую активацию. Характеристика полученного при такой технологии АУ приведена в табл. 7 (п. 1).

Согласно представленным данным, существенно повышаются прочностные свойства, обес-

ТАБЛИЦА 7

Характеристика активных углей (АУ) с использованием в качестве связующего каменноугольного пека

№ п/п	Основа	Δ , г/дм ³	П, %	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{\text{ми}}$, см ³ /г	$A_{\text{вод}}$, %
1	Каменный уголь Ж — 95 % Каменноугольный пек — 5 %	545	89	0.65	0.35	80
2	(Каменный уголь Ж — 70 %, каменный уголь СС — 30 %) — 95 % Каменноугольный пек — 5 %	520	90	0.68	0.36	87
3	АУ марки F 200 (Бельгия): Битуминозный каменный уголь — 96 % Каменноугольный пек — 4 %	510	90	0.75	0.35	85

Примечания. 1. Каменный уголь марки Ж (ЦОФ “Щедрухинская”); каменный уголь марки СС (Бачатский разрез). 2. Обозн. см. табл. 5.

печивается развитие микропористости (0.35 см³/г), а адсорбционная активность по йоду возрастает до 80 %.

Выше было показано, что шихтование сырья позволяет дополнительно улучшить основные качественные характеристики АУ. В данном случае в технологии угольно-пековой композиции (УПК) использовали шихту 70 % каменного угля марки Ж и 30 % каменного угля марки СС, а в качестве связующего — каменноугольный пек АО “ЗСМК” (Новокузнецк). Это техническое решение позволило выйти на уровень показателей мирового стандарта, получаемых по технологии угле-пекового формования активного угля марки F 200 (Chemviron Carbon, Бельгия) (см. табл. 7, п. 3).

Особо уникальным типом кузбасского каменноугольного сырья является антрацит Горловского месторождения. Как ранее отмечалось, именно на антрацитовом каменноугольном сырье Донбасса выпускались отечественные АУ до начала 1940-х годов. Уникальность антрацита как исходного сырья для получения АУ обусловлена работами академика М. М. Дубинина.

В его работе [9] было показано, что радиональный уголь для адсорбции газов и паров, а также адсорбции из растворов должен характеризоваться прежде всего высоким развитием объема микропор на единицу объема, а не массы угля. Уровень развития микропористой структуры и величина адсорбционной способности на единицу объема при этом вычисляются путем умножения объема микропор на единицу массы (см³/г) на насыпную плотность (г/см³) и, соответственно, путем умножения адсорбционной способности (мг/г) также на показатель насыпной плотности (г/см³).

На рис. 1 приведена графическая зависимость насыпной плотности активных углей от развития объема микропор.

Наилучший тип АУ получается на основе скорлупы кокосового ореха, при этом при развитии микропор 0.4 см³/г он имеет насыпную плотность 0.4 г/см³, т. е. объем микропор на единицу объема составит 0.16 см³/см³. Если построить графическую зависимость насыпной плотности в г/см³ от объема микропор в см³/г при постоянной величине 0.16 см³/см³, то получается кривая, которую мы назвали “**изопорой**” — линией, соединяющей точки с постоянным объемом микропор на единицу объема. Таким образом, изопора показывает, что для обеспечения высокой адсорбционной способности при использовании АК в адсорбере не обязательно стремиться к развитию большого объема микропор на единицу массы (см³/г), если полученный АК обладает высокой насыпной плотностью (г/см³).

На основании вышеприведенного исследования можно сделать вывод, что простая замена песочной или гидроантрацитовой загрузки в действующих системах водоснабжения на активный антрацит (без строительства отдельного

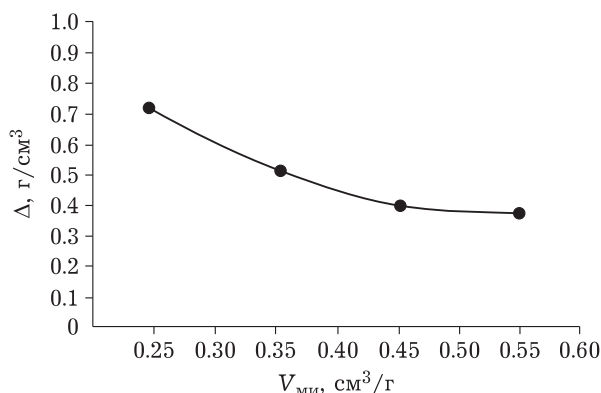


Рис. 1. Зависимость насыпной плотности (Δ , г/см³) активных углей от развития объема микропор ($V_{\text{ми}}$, г/см³) при постоянном объеме микропор на единицу объема.

ТАБЛИЦА 8

Технические характеристики образцов активных углей

Показатель качества	АГ-3	ДАС на основе антрацита	GSN 830
Насыпная плотность, г/дм ³	400–500	780	450
Прочность при истирании, %	70–75	82.0	92.0
Содержание золы, мас. %	12–15	2.2	2.4
Объем микропор, V_{Σ} :			
см ³ /г	0.20–0.22	0.22	0.34
см ³ /см ³	0.09	0.17	0.19
Динамическая активность по бензолу, г/дм ³	40–42	53	72
Адсорбционная активность по йоду, $A_{\text{йод}}$:			
мг/г	650–670	600	1000
мг/см ³	297	468	450

ТАБЛИЦА 9

Эффективность очистки питьевой воды от фенола активными углями

Показатель	Марка активного угля		Превышение сорбционной емкости, ДАС/КАД-И
	ДАС	КАД-И	
Сорбционная емкость до проскока, мл/г:			
при высоте слоя 120 мм	9.40	2.15	3.8
при высоте слоя 520 мм	33.98	8.84	
Сорбционная емкость до насыщения, мл/г:			
при высоте слоя 120 мм	72.20	29.85	2.5
при высоте слоя 520 мм	94.00	38.16	

Примечание. Условия испытания: концентрация сорбата 50 мг/дм³; скорость фильтрования 4 м/ч.

блока с АУ) на действующих системах водоснабжения городов позволит сэкономить 150 млрд руб. бюджетных средств, так как насыпная плотность активного антрацита сравнима с насыпной плотностью кварцевого песка и он не будет вымываться при обратной промывке фильтрационного блока. В этом случае будет осуществляться как фильтрация механических загрязнений, так и сорбция молекулярных токсикантов. Это даст высококачественную чистую и здоровую воду городскому населению России без существенных капитальных затрат.

В настоящее время в АО «ЭНПО «Неорганика»» (Электросталь, Московская обл.) полностью завершена разработка технологии получения уникального АУ на основе антрацита. В качестве исходного сырья был взят антрацит Горловского месторождения Кузбасса. После дробления кусков антрацита высеивали требуемую фракцию 1–5 мм, которую подвергали активации в лабораторной вращающейся электропечи в среде водяного пара при 900 °С, активацию проводили до величины обгара 15 %. При этом следует заметить, что технология ДАС (дробленый антрацитовый сорбент) включает всего две

операции (дробление и активацию) против одиннадцати у обычных технологий получения АУ на каменноугольной основе типа АГ-3 [10].

В табл. 8 приведены технические характеристики АУ марки ДАС и промышленных углей АГ-3 (ОАО «Сорбент», Россия, на основе каменного угля марки СС) и GSN 830 (Norit, Нидерланды, на основе скорлупы кокосового ореха).

Видно, что адсорбционная способность ДАС на единицу объема в среднем в 1.5 раза выше, чем у АГ-3, что обусловлено его высоким объемом микропор на единицу объема (см³/см³). При этом по своим свойствам (за исключением прочности) ДАС находится на уровне лучшего мирового аналога – АУ марки GSN 830 на основе скорлупы кокосового ореха.

Наиболее важные исследования по эффективности извлечения плохо сорбируемого фенола в качестве наиболее распространенного антропогенного загрязнителя как в сточных, так и природных водах, были выполнены в ОАО «НИИ ВОДГЕО» (Москва).

Испытания проводились в одинаковых динамических условиях для двух типов сорбентов: ДАС и промышленного активного угля КАД-И

(ОАО “Сорбент”, Пермь). Результаты этих испытаний приведены в табл. 9.

Здесь питьевая вода фильтровалась через колонки с АУ и эффект преимущества ДАС по высокому объему микропор на единицу объема ($V_{\text{ми}}, \text{см}^3/\text{см}^3$) проявился в полной мере. Таким образом, можно констатировать, что сорбционная емкость по фенолу сорбента ДАС превышает данный показатель промышленно изготовляемого сорбента КАД-И на основе каменноугольного полукокса примерно в 2.5–3.5 раза. Сорбент ДАС может эффективно использоваться для очистки фенолсодержащих сточных вод в качестве загрузки в сорбционные фильтры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования по получению АУ на основе каменноугольного сырья Кузбасса с применением различных сырьевых композиций и технологий показывают, что можно получать новые углеродные сорбенты для всего спектра углеадсорбционных технологий. Размещение новых производств АУ в Кузбассе непосредственно на месте добычи позволит в короткий срок восстановить и нарастить производство

в России такого важного стратегического материала, как АУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Мухин В. М., Клушин В. Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. Берлин: LAP LAMBERT, 2018. 352 с.
- 2 Мухин В. М., Курилкин А. А., Воропаева Н. Л., Лексюкова К. В., Учанов П. В. Место активных углей в экологии и экономике, новые технологии их производства // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 3. С. 346–353.
- 3 Дубинин М. М. Адсорбция и пористость. М.: ВАНХ, 1972. 126 с.
- 4 Dubinin M. M. Fundamentals of the theory of adsorption in carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures // Carbon. 1989. Vol. 27, No. 3. P. 457–467.
- 5 Kienle H., Baden E. Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1984. 215 p.
- 6 Мухин В. М. Экологические аспекты использования активных углей в нефтегазовой отрасли // Нефть, газ, но- вации. 2019. № 4. С. 60–62.
- 7 Минерально-сырьевая база углей Восточного Донбасса. Ростов н/Д.: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. 264 с.
- 8 ГОСТ 20464-75. Угли активные АГ-3. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. 6 с.
- 9 Дубинин М. М. Научные основы путей развития произ- водства активных углей. М.: Ин-т физ. химии АН СССР, 1976. 45 с.
- 10 Мухин В. М. Активные угли России. М.: Metallургия, 2000. 352 с.