

На правах рукописи

Курилкин Александр Александрович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УСКОРЕННОГО ФОРМИРОВАНИЯ
ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в ОАО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор
Мухин Виктор Михайлович,
начальник лаборатории активных
углей, эластичных сорбентов и
катализаторов
ОАО «Электростальское научно-
производственное объединение
«Неорганика»

**Официальные
оппоненты:**

доктор технических наук, профессор
Ануров Сергей Алексеевич,
профессор кафедры технологии
неорганических веществ Российского
химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева

кандидат технических наук
Сущёв Владимир Сергеевич,
заведующий отделом
ОАО «Научно-исследовательский
институт удобрений и фунгицидов
имени профессора Я.В. Самойлова»
Санкт-Петербургский
государственный технологический
институт (технический университет)
(СПбГТИ(ТУ))

Ведущая организация:

Защита состоится 11 декабря 2013 г. в 11 часов на заседании
Диссертационного совета Д 212.204.05, созданного на базе Российского
химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева по адресу:
125047, Москва, Миусская пл., д. 9, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном
центре Российского химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан __ ноября 2013 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.05

_____ Яровая О.В.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Глобальной угрозой человечеству в настоящее время является катастрофическое загрязнение окружающей среды и биосферы в целом. Важнейшим путем подавления экологических проблем является использование адсорбционного метода как одного из самых эффективных приемов глубокого устранения разнообразных загрязнений из производственных выбросов и сбросов. Решение таких задач требует наличия высококачественных адсорбентов, в особенности активных углей, а также промышленной базы для их выпуска в достаточных количествах.

Активные угли широко используют при решении задач очистки питьевой воды и сточных вод, борьбы с поступлением в атмосферу выбросов вредных газов и паров, рекуперации растворителей, реабилитации и детоксикации загрязнённых почв, кондиционирования кормов в животноводстве и птицеводстве, снаряжения индивидуальных и коллективных средств защиты органов дыхания фильтрующего типа.

Наряду с этим проникновение в окружающую среду новых загрязняющих веществ усложняет характер протекающих в ней взаимодействий, часто сопровождаемых синергизмом и другими негативными неаддитивными эффектами. При этом в целом ряде случаев адсорбционные методы оказываются недостаточно эффективными для улавливания загрязняющих веществ, требуя привлечения каталитических и хемосорбционных природоохранных технологий.

Создание эффективных катализаторов и хемосорбентов требует наличия, прежде всего, матрицы в виде, как правило, инертного высокопористого твёрдого тела – основы для нанесения активных компонентов – каталитических и хемосорбционных добавок. Роль такой основы часто выполняют активные угли.

Таким образом, активные угли обеспечивают широкий спектр производственных нужд и, в частности, природоохранных технологий, а их потребление имеет четкую тенденцию постоянного увеличения.

Известно, что в производстве активных углей наиболее продолжительной и энергоёмкой является стадия активации, занимающая 90-95 % длительности технологического цикла. Из двух принципиально возможных способов сокращения времени реализации этой стадии, как и интенсификации всего производства

активных углей, аппаратурного и технологического в условиях прогрессирующего роста стоимости энергоресурсов особую актуальность приобретает именно второй способ, в рамках которого наиболее привлекают своей перспективностью технологии ускоренного формирования пористой структуры углеродных сорбентов.

Целью работы является исследование и разработка технологии, обеспечивающей наращивание объёмов выпуска активных углей на действующем производстве за счёт сокращения времени реализации стадии активации. Работа выполнена в ОАО «ЭНПО «Неорганика» в соответствии с координационными планами НИР научного совета РАН по адсорбции и хроматографии 2010 г. (поз. 2.15.6АТ), 2011 г. (поз. 2.15.7АТП), 2012 г. (поз. 2.15.7АТП), а также в рамках ФЦП (шифр «Активатор») по государственному контракту с Минпромторгом РФ № 10411.1003702.13.021 от 14.05.2010 г.

Научная новизна. Подтвержденные производственной практикой данные научно-технической литературы свидетельствуют, что скорость активирования карбонизированных гранул при использовании в качестве активатора водяного пара катализируют ионы щелочного металла (Na^+ , K^+), входящего в состав гидроксида. При этом более крупные молекулы калия внедряются на стадии карбонизации в структуру кристаллитов, шире раздвигая межплоскостные расстояния и тем самым больше разрыхляя эту структуру.

Новизна данной работы состоит в том, что при использовании в качестве связующего смеси каменноугольной и лесохимической смол в него вводят 40 % общего количества гидроксида калия в виде 35-45 %-ного раствора, а остальные 60 % (из общих 1,5 % от массы сырьевой композиции) в угольно-смоляную композицию (УСК) на стадии пастоприготовления, что позволяет весьма существенно повысить эффект сокращения времени активации. Эффект обеспечивают, с одной стороны, ускоренным формированием наноструктуры микропор (за счёт выжигания межплоскостного расстояния в кристаллитах углерода), а с другой – их равномерным развитием в объёме гранулы (за счёт лучшей разрыхляемости получаемой угольно-смоляной пасты). Как результат, получаемые активные угли из модифицированного дробным введением КОН

(нового) типа сырья обладают высокими адсорбционными и прочностными свойствами.

Практическая ценность работы. Предложена оригинальная, оптимизированная на ключевых стадиях технология ускоренного формирования пористой структуры активных углей. Полученные в соответствии с ней адсорбенты, имея высокие прочностные показатели и эксплуатационные свойства, как в газопаровой, так и в жидкой фазах характеризует повышенная адсорбционная способность: она превосходит таковую зарубежного и отечественного аналогов на 25-30 %. Согласно расчетам, сокращение времени активации обещает снижение энергопотребления при промышленном производстве в 1,4 раза.

Практически обоснована возможность эффективного использования полученных активных углей в процессах рекуперации паров органических растворителей, при очистке поверхностных сточных вод коксохимического производства и в качестве агентов детоксикации почв сельскохозяйственных угодий, обработанных гербицидом Магнум.

На основании проведенных исследований разработаны научно-техническая документация (ТУ, ТР) и технологическая схема производства активного угля.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на: XIV Всероссийском симпозиуме с участием иностранных учёных «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». 26-30 апреля 2010 г., Москва-Клязьма. РАН – ИФХЭ РАН; 15th Conference on Environment and Mineral Processing. 8-10.06.2011. VJLB-TV OSTRAVA. Czech Republic; XI Международной конференции «Современные проблемы адсорбции». 24-28 октября 2011 г., Москва-Клязьма. РАН – ИФХЭ РАН; V Международной заочной научно-практической конференции «Тенденции и перспективы развития современного научного знания». 24-25 декабря 2012 г., г. Москва.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 6 работах, положены в основу 7 научно-технических документов, оригинальность и новизна выполненных разработок защищены двумя патентами РФ на изобретение (№ 2449947 и № 2449948).

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической, экспериментальной глав, главы, посвящённой

изготовлению в условиях цеха опытно-промышленной партии активного угля, полученного по методу ускоренного формирования, экономического раздела, а также главы, содержащей оценки возможности прикладного использования полученных активных углей, списка литературы, включающего 85 источников. Работа изложена на 120 стр. машинописного текста, содержит 45 таблиц и 19 рисунков.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 (Литературный обзор) рассмотрены вопросы, касающиеся существующих методов, технологий и аппаратуры для получения активных углей, а также их свойств. Исходя из того, что активация является лимитирующей стадией получения углеродных адсорбентов, аналитически освещены основные технологические и аппаратурные решения по повышению интенсивности данной стадии. Выявлена необходимость при реализации обоих направлений существенной реконструкции действующих технологий и даже создания новых производств, в то время как применение неорганических (каталитических) добавок позволяет обеспечить сокращение продолжительности стадии активации за счёт повышения реакционной способности карбонизатов.

Анализом известных технологий активных углей с введением неорганических добавок в различные типы углеродсодержащего сырья установлена наибольшая перспективность использования добавок гидроксидов и карбонатов кадмия и натрия, увеличивающих скорость активации и повышающих объём сорбирующих пор активных углей при введении их в угольно-смоляные композиции в количестве до 2,0-2,5 %.

В главе 2 (Методическая часть) охарактеризованы объекты и методы исследования данной работы. В качестве сырья использованы концентрат ископаемого угля марки СС Кузбасса (ГОСТ Р 51588-2000) и полукокс каменноугольный для химической промышленности (ГОСТ 5442-74). Основным технологическим оборудованием являлись смеситель-гранулятор шнекового типа для приготовления сырьевых композиций и последующего формования гранул методом экструзии и вращающиеся электрические печи для пиролиза и активации. Как связующее использована смесь каменноугольной (КУС) и лесохимической (ЛХС) смол.

В главе 3 (Экспериментальная часть) отражены основные аспекты технологии ускоренного формирования наноструктуры сорбционных материалов, отработки ее параметров, получения экспериментальных образцов углеродных сорбентов и их исследования.

Раздел 1 содержит результаты исследования влияния состава угольной основы и связующего вещества на качество углеродных адсорбентов. Установлено, что оптимальной является шихтовая композиция, содержащая каменноугольный полукокс (КП) и каменный уголь (КУ) в массовом отношении 50 : 50. Оптимальное массовое отношение КУС к ЛХС в связующем составляет 70 : 30.

Изучением влияния приема карбонизации сырцовых гранул – в одну или две стадии – на качество получаемых углеродных адсорбентов показано, что как введение неорганической добавки – гидроксида калия, так и проведение ступенчатой карбонизации при температурах 450 и 750 °С с изотермической выдержкой в течение 30 минут на каждой из стадий не только ускоряют формирование пористой структуры активных углей, но и повышают их адсорбционную способность по тестовым веществам. При этом прочность остается практически неизменной, несмотря на увеличение степени обгара. Это обстоятельство обусловило необходимость исследования качественных характеристик карбонизатов каждой ступени названной термообработки.

Исследованиями формирования сырьевых композиций с неорганическими добавками - гидроксидами и карбонатами калия и натрия в количестве 1,0 % масс. – констатирована лучшая выпрессовываемость получаемых стренг из фильер..

Характеристика полученных активных углей приведена в табл. 1, на основании данных которой осуществлен выбор гидроксида калия для дальнейших исследований.

Раздел 2 представляет результаты исследования влияния количества добавки КОН, размера гранул, модифицированных добавкой, и способа введения добавки на качество углеродных адсорбентов.

С целью исследования влияния на скорость активации и качество активного угля добавки в УСК едкого калия (в % по массе) приготовлены образцы сырых гранул с различным ее содержанием: УА-1 – эталон (без добавки), УА-2 – 1,0, УА-3 – 1,5, УА-4 – 2,0. Табл. 2 характеризует полученные активные угли, позволяя

считать оптимальным количеством добавки, обеспечивающим резкое сокращение времени активации без существенного снижения выхода готового продукта, 1,5 %.

Таблица 1 – Характеристика активных углей с различными неорганическими добавками (1,0 % масс.)

Образец/ добавка	Время активации		Выход, %	A _c , %	Δ, г/дм ³	V _Σ , см ³ /г	Пр, %
	мин.	относ.					
УА-01	240	1,00	32	13,2	476	0,88	90,7
УА-04 NaOH	164	0,68	29	14,7	464	0,89	89,4
УА-05 KOH	168	0,70	31	16,9	491	0,86	91,5
УА-06 K ₂ CO ₃	188	0,78	31	15,5	455	0,89	90,3
УА-07 Na ₂ CO ₃	190	0,79	33	13,0	472	0,87	93,1

Примечание: A_c – массовая доля золы, Δ – насыпная плотность, V_Σ – суммарный объём пор, Пр – прочность при истирании

Таблица 2 – Характеристика активных углей

Образец	Добавка KOH, % масс.	Время активации		Выход, %	ω, %	A _c , %	Δ, г/дм ³	V _Σ , см ³ /г	Пр, %	Динам. активность мин.	
		мин	относ.							по ХЭ	по C ₆ H ₆
УА-1	0	240	1,0	27,0	48,7	10,7	500	0,75	90,2	51	62
УА-2	1,0	168	0,70	26,6	61,8	13,1	480	0,82	92,1	51	70
УА-3	1,5	156	0,65	27,3	60,8	16,1	466	0,84	88,8	52	75
УА-4	2,0	150	0,63	24,1	70,1	21,2	450	0,87	91,0	45	74

Примечание: ω – степень обгара, ХЭ – хлористый этил, C₆H₆ – бензол

С целью исследования влияния количества вводимой в пасту добавки гидроксида калия на пористую структуру активных углей изучены изотермы адсорбции при температуре 20 °С паров бензола названными образцами и их обработкой оценены показатели пористой структуры этих образцов (табл. 3).

Таблица 3 – Характеристика пористой структуры активных углей

Образец	Объём пор				$(V_{me}+V_{ma})/V_{\Sigma}$
	$V_{mi}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{me}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{ma}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	
УА-1	0,28	0,18	0,40	0,86	0,67
УА-2	0,33	0,17	0,37	0,87	0,61
УА-3	0,33	0,27	0,28	0,88	0,63
УА-4	0,31	0,41	0,15	0,87	0,64

Из данных табл. 2 и 3 следует, что введение в угольно-смоляную пасту добавки КОН оказывает влияние и на изменение скорости активации и на характер микропористой структуры ее целевых продуктов.

С добавкой 1,5 % КОН приготовлены сырые гранулы разного зернения: УА-5 и УА-7 (меньший размер) и УА-6 и УА-8 (большой размер).

В табл. 4 приведены характеристики активных углей разного зернения, свидетельствующие, что изменение диаметра гранул (в пределах 1,1-1,8 мм) не влияет на скорость активации.

Таблица 4 – Характеристика активных углей

Образец	Время активации		Выход, %	$\omega, \%$	$A_{c}, \%$	$\Delta, \text{г}/\text{дм}^3$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	Пр, %	Динамическая активность, мин.	
	мин.	относительное							по ХЭ	по C_6H_6
УА-5	156	0,65	31,0	58,0	15,23	447	0,87	91,7	68	72
УА-6	156	0,65	33,0	62,0	15,30	447	0,88	92,2	54	63
УА-7	240	1,0	30,0	61,0	15,26	456	0,86	90,7	68	66
УА-8	240	1,0	28,0	63,0	11,66	456	0,86	88,3	48	62

Обработкой изотерм адсорбции паров бензола образцами активных углей УА-5 УА-8 при температуре 20 °С получены характеристики их пористой структуры (табл. 5).

Сопоставление данных табл. 2 и 4 свидетельствует, что более высокие показатели динамической активности образцов с добавкой КОН обусловлены дополнительным развитием микропористой структуры, на что указывает сравнение сведений табл. 3 и 5.

Таблица 5 – Характеристика пористой структуры активных углей

Образец	Объём пор				$(V_{\text{ме}}+V_{\text{ма}})/V_{\Sigma}$
	$V_{\text{ми}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ме}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ма}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	
УА-5	0,39	0,32	0,16	0,87	0,55
УА-6	0,42	0,35	0,11	0,88	0,52
УА-7	0,36	0,29	0,21	0,86	0,58
УА-8	0,33	0,28	0,25	0,86	0,61

В работе изучено влияние на качество получаемых активных углей введения добавки КОН валовым (разовым) и дискретным (дробным) приемами.

В первом случае приготовлены образцы сырых гранул с введением водного раствора добавки в угольно-смоляную пасту (образец 12) и при дозировке твёрдой добавки в угольную шихту (образец 10) с дальнейшим совместным размолом результирующей смеси (масса КОН в обоих случаях составляла $1,44 \pm 0,01$ %), а также контрольные образцы (образцы 9, 11) без добавки.

Установлено, что введение в УСК добавки не вызывает заметного изменения качества гранул конечных целевых продуктов, за исключением их прочности при истирании, составляющей 51-71 и 68-87 % для образцов, полученных по вариантам карбонизации при температурах 450 и 750 °С соответственно. Активирование карбонизованных гранул выполнено при температуре 870 °С с использованием смеси водяного пара и углекислого газа (их удельные расходы составляли соответственно 10 и 3 л/мин). Длительность активации и показатели полученных активных углей приведены в табл. 6.

Из изученных изотерм адсорбции паров бензола при температуре 20 °С образцами активных углей № 9-12 рассчитаны объёмы микро- и мезопор. Объём макропор установлен по разности суммарного объёма пор и объёма предельного сорбционного пространства ($V_{\Sigma}-V_s$). Результаты оценки пористой структуры активных углей приведены в табл. 7.

Таблица 6 – Время активации и характеристика активных углей

Образец	Время активации		Выход, %	ω , %	A_c , %	Δ , г/дм ³	V_{Σ} , см ³ /г	Пр, %	Динамическая активность, мин.	
	мин.	относительное							по ХЭ	по С ₆ Н ₆
9	240	1,00	30,87	53,11	8,77	476	0,82	93,0	60	69
10	162	0,68	31,84	55,81	13,29	464	0,82	83,9	60	73
11	240	1,00	23,42	68,97	13,0	434	0,89	89,3	58	64
12	156	0,65	30,29	56,57	13,87	462	0,85	88,7	60	75

Таблица 7 – Характеристика пористой структуры активных углей

Образец	Объём пор				$(V_{me}+V_{ma})/V_{\Sigma}$
	V_{mi} , см ³ /г	V_{me} , см ³ /г	V_{ma} , см ³ /г	V_{Σ} , см ³ /г	
9	0,33	0,20	0,29	0,82	0,60
10	0,37	0,26	0,19	0,82	0,55
12	0,34	0,25	0,26	0,85	0,59

Таким образом, оба приема валового введения добавки приводят практически к одинаковому результату как по времени активации, так и по качеству готовой продукции. Однако для действующего промышленного производства с позиций технологичности производственного процесса предпочтительно введение гидроксида калия в виде 35-45%-го водного раствора в угольно-смоляную пасту на стадии приготовления сырьевой композиции.

Следует отметить, что углеродные адсорбенты, полученные охарактеризованным выше путем, обладают высокими потребительскими качествами, однако их адсорбционная способность в отношении тестового для процессов рекуперации вещества (дихлорэтана) недостаточна, что является важным эксплуатационным ущербом, очевидно обусловленным технологическими факторами. Нами предложен способ, позволяющий устранить данный недостаток.

Решение этой задачи связано с исследованным вторым, дискретным приемом использования в разрабатываемой технологии водного раствора добавки. Экспериментально обоснованное существо этого приема состоит в том, что

раствор КОН массовой концентрацией 40 % вводят как в связующее, так и в угольно-смоляную пасту на стадии её приготовления в процентном отношении (20-40):(80-60).

Полученные сырые гранулы сушили в потоке горячего (80-100 °С) воздуха в течение 1,0-1,5 ч. Сухие гранулы карбонизировали при 450 °С в течение 30 минут, нагревая с интенсивностью 10-12 °С/мин и обезлетучивали при 750 °С. Активацию осуществляли при 870 °С перегретым водяным паром, подаваемым в реактор из расчёта 5-7 кг на 1 кг активного угля до развития суммарной пористости 0,92 см³/г. Результаты этих опытов, на основании которых предложено указанное выше процентное отношение, приведены в табл. 8.

Таблица 8 – Характеристика образцов углеродных адсорбентов

№№ п/п	Количество КОН, % от общего		Сокращение времени активации, %	Адсорбционная способность по ДХЭ, %
	в связующем	в УСП		
1	нет	100	52	33
2	10	90	54	34
3	15	85	53	35
4	20	80	50	35
5	30	70	57	42
6	40	60	60	42
7	50	50	56	30
8	60	40	58	27

В *разделе 3* представлены результаты получения и исследования экспериментальных образцов углеродных адсорбентов по технологии ускоренного формирования пористой структуры как с введением гидроксида калия только в угольно-смоляную пасту, так и с его дискретным введением.

В первом случае добавку вводили в угольно-смоляную пасту на стадии смешения угольной основы, связующего вещества и воды. При этом преследовали две задачи:

1) получение экспериментальных образцов с использованием *связующего различного состава* и введением 1,5 % масс. раствора КОН в угольно-смоляную пасту.

Образец 1 имел в качестве связующего смесь одинаковых масс смол КУС и ЛХС и не содержал добавки КОН. Образцы 2, 3, 4 содержали в качестве связующего только каменноугольную смолу. Образец 2 не имел добавки гидроксида калия, образцы 3 и 4 содержали добавку КОН в количестве 1,5 % масс. Время активации образца 3 составило 150 мин, образца 4 – 210 мин. Образцы активных углей с добавкой КОН имели лучшие показатели пористой структуры и проявили в 1,1-1,6 раза лучшие сорбционные показатели, чем образцы без добавки щёлочи.

2) получение экспериментальных образцов с использованием в качестве связующего каменноугольной смолы и введением *различных количеств КОН* в угольно-смоляную пасту.

Выполненными исследованиями образцов с добавкой КОН 1,0, 1,5 и 2,0 % масс. и без неё показано, что оптимальным вариантом является введение в УСК щёлочи в виде 35-45%-ного раствора в количестве 1,5 % масс., что обеспечивает получение продукта с $V_{\Sigma} = 0,88$, $V_{\text{ми}} = 0,33 \text{ см}^3/\text{г}$, адсорбционной способностью по йоду 68 % и по метиленовому голубому 158 мг/г. Данные показатели выше таковых отечественного (АГ-3) и импортного (F-100) аналогов в 1,1-1,4 раза.

Во втором случае добавку КОН вводили дискретным методом в связующее и в угольно-смоляную пасту в процентном отношении (20-40):(80-60). Осуществленные эксперименты и выполненные оценки позволили заключить, что целевые продукты характеризуют прочность при истирании, в 1,2 раза большую, а указанные выше сорбционные характеристики в 1,2-1,4 раза лучшие, чем таковые названных отечественного и импортного аналогов,

Весьма важным является то обстоятельство, что сокращение времени активации примерно в 1,5 раза обуславливает снижение энергопотребления приблизительно в 1,4-1,5 раза за счет меньшей длительности пребывания гранул в высокотемпературной зоне активации и снижения расхода водяного пара.

Глава 4 (Изготовление установочной партии в условиях цеха активных углей) содержит информацию о проведении опытных работ, связанных с производством установочной партии угля АГ-КЗ с добавкой гидроксида калия в цехе активных углей ОАО «Заря» (г. Дзержинск, Нижегородская область).

Отмечено соответствие полученной установочной партии массой 100 т требованиям ТУ 2568-391-04838763-2011 по всем показателям.

В главе 5 (Экономическая часть) приведен расчёт технико-экономических показателей производства активных углей типа АГ-3 и АГ-К3. Показано, что себестоимость производства активного угля АГ-К3 на 6,5 % ниже таковой активного угля АГ-3 в идентичных условиях. Ожидаемый экономический эффект составляет около 6 тыс. руб./т.

В главе 6 (Применение активных углей, получаемых по методу ускоренного формирования пористой структуры) показана возможность применения активных углей, модифицированных добавкой КОН, как при обработке паровоздушных выбросов (на примере рекуперации паров органических растворителей дихлорэтана и трихлорэтилена), так и при очистке сточных вод (на примере стоков с территории коксохимического производства ОАО «Москокс»).

Показано, что щёлочь модифицированного угля катализирует гидролиз фиксированных им хлорорганических веществ, на 10-15 % снижая количество получаемого рекуперата по сравнению с использованием промышленного угля, не содержащего щелочи.

Отмечено, что при очистке сточной воды выпуска № 1 ОАО «Москокс» активный уголь АГ-К3 обеспечивает трёхкратное снижение показателя ХПК за время контакта в полтора раза меньшее, чем отечественный аналог АГ-3 (при начальном ХПК 86 мг/л и дозе сорбента 1 г/л).

Результатами испытаний, выполненных в лаборатории искусственного климата ГНУ ВНИИ фитопатологии РАСХН (г. Голицыно, Московская область), показано, что при дозе активного угля АГ-К3 2000 кг/га и дозе гербицида Магнума 3 г/га снижение веса зелёной массы тестовых растений подсолнечника (по отношению к незагрязнённому контролю) составляет лишь 16 %, в то время как при той же дозе этого гербицида в отсутствие активного угля АГ-К3 эта величина равняется 94 %, а при дозе угля 200 кг/га – 84 %, что фиксировано соответствующим актом испытаний.

ВЫВОДЫ

1. Разработана технология ускоренного формирования пористой структуры углеродных сорбентов, позволяющая за счет введения добавки гидроксида калия в угольно-смоляную композицию каталитически ускорять реакции взаимодействия углерода с активирующим агентом и таким образом сокращать продолжительность активации.

2. Обоснован оптимальный состав шихтовой композиции, включающий каменный уголь и полукокс в массовом отношении 50:50, смесь каменноугольной и лесохимической смол в качестве связующего вещества и добавку КОН, K_2CO_3 , NaOH или Na_2CO_3 . С его использованием, следуя ключевым этапам промышленной технологии угля АГ-3, получены экспериментальные образцы гранулированных активных углей. Показано, что использование названных неорганических добавок обеспечивает интенсификацию формирования пористой структуры получаемых адсорбентов за счет каталитического ускорения взаимодействия углерода карбонизованных гранул с газами активации и, таким образом, сокращение длительности активации в 1,5-2,0 раза.

3. Установлена наибольшая эффективность использования среди исследованных неорганических добавок КОН при его введении в виде 35-45%-ного раствора в угольно-смоляную пасту в количестве 1,4-1,5 % масс., что обеспечивает как высокие адсорбционные и прочностные свойства активного угля, так и его больший выход.

4. Предложен дискретный прием введения КОН в угольно-смоляную композицию: сначала 20-40 % его общего количества вводят в связующее, затем оставшиеся 60-80 % дозируют в сырьевую пасту на стадии ее приготовления. Результатом этого является, с одной стороны, ускоренное формирование наноструктуры микропор (за счёт выжигания межплоскостного расстояния в кристаллитах углерода), а с другой – их равномерное развитие в объёме гранул (за счёт лучшей разрыхляемости получаемой угольно-смоляной пасты), что обеспечивает высокие адсорбционные и прочностные свойства получаемых активных углей.

6. Констатированы повышенные показатели адсорбционной способности (на 25-30 %) и прочности при истирании (на 20-25 %) активных углей, полученных по технологии ускоренного формирования пористой структуры, по отношению к этим характеристикам импортного и отечественного аналогов.

7. Показано, что сокращение времени активации при использовании добавки КОН в количестве 1,5 % масс. в угольно-смоляную пасту может обеспечить снижение энергопотребления при промышленном производстве активных углей в 1,4 раза.

8. Выполнен комплекс работ, связанных с организацией и реализацией производства установочной партии угля АГ-К3 с добавкой гидроксида калия в цехе активных углей ОАО «Заря» (г. Дзержинск, Нижегородская область). Установлено соответствие угля этой партии требованиям ТУ 2568-391-04838763-2011 по всем показателям.

9. Осуществлена сопоставительная экономическая оценка, свидетельствующая, что себестоимость производства активного угля АГ-К3 ниже таковой активного угля АГ-3 валового выпуска на 6,5 %. за счёт повышения производительности процесса активации в 1,2-1,5 раза. Ожидаемый экономический эффект, рассчитанный как разница между себестоимостями продукта без введения неорганической добавки и с её введением, составляет 6,03 тыс. руб./т.

10. Изучением улавливания паров хлорорганических растворителей установлено, что активный уголь, модифицированный КОН, катализирует гидролиз десорбируемых паром адсорбтивов, вследствие чего концентрация СГ в водном конденсате при регенерации таких углей на порядок выше, чем при использовании промышленных углей. Это необходимо учитывать при возможном использовании данного активного угля при рекуперации паров названных растворителей.

11. Натурными испытаниями обоснована возможность трёхкратного снижения показателя ХПК поверхностных стоков с территории коксохимического производства ОАО «Москокс» за время обработки в полтора раза меньшее, чем использованный в равной дозе в идентичных условиях контакта фаз отечественный аналог.

12. Специальными вегетативными экспериментами с использованием активного угля АГ-КЗ показана возможность эффективной детоксикации почв сельскохозяйственных угодий Московской области, посевы на которых обработаны гербицидом Магнум: снижение веса зелёной массы тестовой культуры подсолнечника (по отношению к незагрязнённому контролю) составляет лишь 16 % при дозе угля 200 кг/га, в то время как в отсутствие активного угля АГ-КЗ эта величина равняется 94 %, а при меньшей дозе угля (20 кг/га) – 84 %.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

- 1) Курилкин А.А., Мухин В.М., Киреев С.Г., Каргальцева Л.А. Углеродные адсорбенты, модифицированные гидроксидом калия. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. Т. 10. Вып. 4. – С. 515-521.
- 2) Курилкин А.А., Мухин В.М. Повышение скорости парогазовой активации за счет применения неорганических добавок. // Материалы XIV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». 26-30 апреля 2010 г., Москва-Клязьма. РАН – ИФХЭ РАН. М. – 2010. – с. 60.
- 3) Mukhin V.M., Kurilkin A.A., Kireev S.G. Development of the technology of accelerated formation of nanostructures of carbon sorbents based on coal-tar raw material for environmental protection. // Book 15th Conference on Environment and Mineral Processing. Part II. 8-10.06.2011. VJVB-TV OSTRAVA. Czech Republic, p. 445-450.
- 4) Мухин В.М., Курилкин А.А., Киреев С.Г. Разработка технологии ускоренного формирования пористой структуры углеродных сорбентов. // Материалы XI Международной конференции «Современные проблемы адсорбции». 24-28 октября 2011 г., Москва-Клязьма. РАН – ИФХЭ РАН. – 2011. – с. 102-103.
- 5) Мухин В.М., Курилкин А.А. Применение активного угля, модифицированного гидроксидом калия, в процессах рекуперации хлорорганических растворителей. // Материалы V Международной заочной научно-практической конференции «Тенденции и перспективы развития современного научного знания». 24-25 декабря 2012 г., г. Москва. – М.: Издательство «Спецкнига», 2012. – с. 60-66.
- 6) Мухин В.М., Курилкин А.А., Клушин В.Н. Применение активного угля, модифицированного гидроксидом калия, в очистке сточной воды на действующем

предприятия. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. Т. 13. Вып. 2. – С. 188-191.

7) Мухин В.М., Киреев С.Г., Курилкин А.А. Способ получения активного угля. Патент РФ № 2449947. Оpubл. 10.05.2012 г. Бюл. № 13.

8) Мухин В.М., Курилкин А.А., Тюрин В.В. Способ получения активного угля. Патент РФ № 2449948. Оpubл. 10.05.2012 г. Бюл. № 13.

Данные выполненной работы в период 2010-2011 гг. положены в основу разработки четырёх научно-технических отчётов ОАО «ЭНПО «Неорганика» по теме «Активатор», двух технических условий (на уголь активный марки АГ-К3 и уголь активный дроблёный марки АГ-К3Д) и временного технологического регламента (на изготовление активного угля АГ-К3).

Третья страница обложки автореферата

Заказ № _____ Объем _____ п.л. Тираж 100 экз.
Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева