

На правах рукописи

САМОФАЛОВ ВАЛЕНТИН СЕРГЕЕВИЧ



**ПЕРЕРАБОТКА АНТРАЦИТА
В СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

05.17.07 - Химия и технология
топлив и специальных продуктов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2004 г.

Работа выполнена на кафедре "Физика и Химия" Шахтинского института
Южно-российского государственного технического университета (НПИ)
Министерства образования Российской Федерации

Научный руководитель: доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Передерни Маргарита Алексеевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент
Фомин Альберт Петрович
доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Волощук Альберт Михайлович

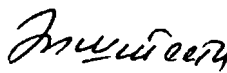
Ведущая организация: Российский химико-технологический университет (РХТУ)
им. Д.И. Менделеева

Защита состоится "07 октября" 2004 г. в 10⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 222.005.01 в ФГУП "Институт горючих ископаемых - научно-
технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых" по
адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП "Институт горючих
ископаемых - научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих
ископаемых".

Автореферат разослан "31" августа 2004г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук


С. А. Эшштейн

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Производство сорбционных углеродных материалов (углеродных сорбентов) имеет большое значение, поскольку это универсальное средство устранения отрицательных последствий техногенной и антропогенной деятельности общества. Углеродные сорбенты необходимы для использования в промышленных процессах как высокоэффективно; средство очистки, разделения и концентрирования, для решения экологических проблем, а также для защиты людей в чрезвычайных ситуациях.

Основной сырьевой базой для производства углеродных сорбентов (активных углей) являются ископаемые угли, на долю которых приходится до 70 % от общего объема сырья. Это актуальное и перспективное направление нетопливного использования ископаемых углей, позволяющее получать товарную продукцию, пользующуюся повышенным спросом, стоимость которой значительно превышает стоимость исходного сырья. Особый интерес как сырья для переработки в сорбционные материалы различного назначения представляют антрациты.

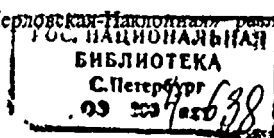
Антрациты в процессе метаморфизма претерпевают превращения, близкие к тем, которым подвергаются угли более низких стадий метаморфизма при термической обработке (карбонизации). Это позволяет значительно сократить энергозатраты на переработку антрацита в сорбенты, которая может осуществляться по одностадийной схеме путем непосредственно активации, при этом выход готового продукта может достигать 50 % и выше. Несмотря на явные преимущества антрацита как сырья для получения углеродных сорбентов, их промышленный выпуск отсутствует; имеются только опытно-промышленные установки, что объясняется отсутствием эффективных технологий переработки антрацитов в углеродные сорбенты для приоритетных направлений использования.

Россия располагает богатыми запасами антрацитов разных стадий метаморфизма, переработка которых в сорбционные материалы будет способствовать решению многих технологических и экологических проблем страны, а также экономических проблем угледобывающих регионов. Учитывая, что стоимость углеродных сорбентов на мировом рынке достигает 2-4-х тысяч долларов США за тонну, можно говорить об экономической эффективности этого направления нетопливного использования антрацитов.

Учитывая вышеизложенное, можно утверждать, что разработка технологий получения широкого ассортимента сорбционных материалов на основе антрацита является актуальной научно-практической задачей, народнохозяйственная значимость и недостаточная разработанность которой послужили основанием для данного исследования.

Работа выполнена в соответствии с координационным планом Министерства образования РФ по теме: «Интенсивные ресурсосберегающие методы и средства разработки угольных пластов, использования углей и охраны труда» (СП-183,1994 г.).

Цель и задачи работы. Целью диссертационной работы является обоснование возможности получения на основе антрацита ш. «Шерлодская-Надольная» различных



сорбционных материалов для приоритетных направлений экологического и технологического применения и разработка безотходной технологической схемы переработки антрацита в продукцию сорбционного назначения. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- всестороннее исследование антрацита ш. «Шерловская-Наклонная» как сырья для получения широкого ассортимента сорбционных материалов: фильтрантов, углеродных молекулярных сит, дробленых и гранулированных сорбентов;
- поиск путей расширения ассортимента сорбционной продукции на основе антрацита с использованием современных методов направленного синтеза пористой структуры и химической природы поверхности в процессе получения сорбентов;
- разработка технологических схем переработки антрацита в различную продукцию с отработкой технологических параметров и исследованием качества получаемой продукции;
- определение приоритетных направлений применения сорбционной продукции, полученной на основе антрацита;
- разработка комплексной безотходной технологической схемы получения из антрацита сорбционных материалов различного назначения;
- технико-экономическое обоснование целесообразности практической реализации результатов исследований.

Научная новизна:

впервые выполнены комплексные физико-химические, петрографические, термогравиметрические и структурные исследования антрацита ш. «Шерловская-Наклонная», что позволило установить возможность его переработки в сорбционные материалы и определить температурные границы процесса;

- установлены требования к сырью и условия подготовки антрацита для получения фильтранта с высокими показателями качества;
- разработаны способы термической обработки и методы модификации обработанного антрацита для получения сорбционных материалов с молекулярно-ситовыми свойствами;
- впервые комплексно изучено влияние различных методов модификации и техники термоокислительной обработки антрацита на интенсификацию процесса его активирования и исследованы закономерности формирования пористой структуры дробленых сорбентов при разных способах обработки;
- впервые исследован процесс формирования структуры гранулированных сорбентов, получаемых из угольной шихты двухкомпонентного марочного состава: антрацита и спекающегося каменного угля.

Практическая ценность. Экспериментально обоснованы ассортимент перспективной сорбционной продукции на основе антрацита и оптимальные технологические параметры его переработки в каждый из видов сорбентов. Установлены требования к качеству антрацита и технологическим параметрам его переработки в сорбционные материалы различного

назначения. Разработаны процессы получения из антрацита: фильтрантов, углеродных молекулярных сит (УМС), дробленых сорбентов, а также гранулированных сорбентов, получаемых путем шихтования антрацита со спекающимся углем.

Определены приоритетные направления применения сорбционных материалов из антрацита для целей экологии, технологии и обеспечения безопасных условий работы угледобывающих предприятий. Разработана технологическая схема комплексной переработки антрацита в сорбционные материалы, которая позволяет создать мобильное, легко перепрофилируемое производство, адаптируемое к требованиям рынка, позволяющее производить взаимозаменяемую, пользующуюся в данный момент повышенным спросом продукцию сорбционного назначения.

Выполнено технико-экономическое обоснование целесообразности практической реализации результатов исследований, показавшее инвестиционную привлекательность создания предприятия по переработке антрацита по разработанной в диссертации безотходной технологической схеме.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», МГУ, г. Москва, 2003 г.; региональных научно-практических конференциях №№ 51, 52, 53 ШИ ЮРГТУ (НПИ) 2002, 2003, 2004 г.г., г. Шахты; заседании кафедры «Физика и Химия» Шахтинского института Южно-Российского государственного технического университета (НПИ), 2003, 2004 г.г., г. Шахты; Международной конференции по вопросам экономического развития шахтерских городов Ростовской обл., 2004 г., г. Ростов-на-Дону; Совете по внешнеэкономической деятельности Администрации Ростовской обл., 2004 г., г. Ростов-на-Дону; научно-техническом Совете по вопросам промышленности при министерстве промышленности, энергетики и природных ресурсов Ростовской обл., 2004 г., г. Ростов-на-Дону.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано: научных статей-5, тезисов доклада-1.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, выводов и 5 приложений, изложена на 152 страницах машинописного текста, включая 22 рисунка, 55 таблиц и список использованных источников из 144 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен литературный обзор, содержащий анализ современного состояния производства и использования углеродных сорбентов на основе ископаемых углей. Рассмотрены сырьевая база получения сорбентов, требования к углю и сорбционным материалам на его основе, методы получения сорбентов и области их применения. Особое внимание уделено переработке разных классов ископаемых углей в углеродные сорбенты различного назначения и влиянию стадии метаморфизма используемого угля на структурные показатели и приоритетные направления применения получаемых сорбционных материала.

Проведена оценка антрацита как сырья для получения пористых углеродных материалов, показана целесообразность и перспективность его переработки в сорбенты. Анализ и обобщение литературных данных позволили обосновать выбор объектов исследования.

Вторая глава посвящена объектам и методам исследования. Сформулированы цель и задачи данной работы: исследование возможности переработки антрацита в фильтранты и углеродные молекулярные сита без применения энерго-, ресурсоемких технологий, а также возможности получения на его основе высококачественных дробленых и гранулированных углеродных сорбентов. Общая схема переработки антрацита, принятая для исследований в данной работе, представлена на рис. 1.

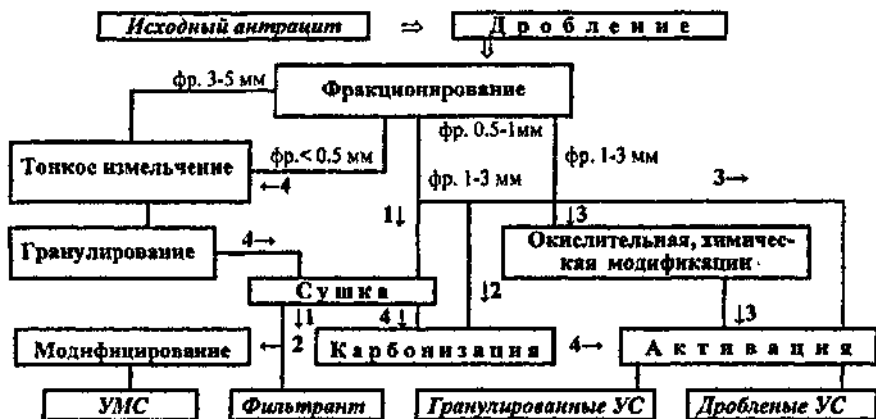


Рис. 1. Общая схема переработки антрацита в сорбционные материалы:
1 - фильтрант; 2 - УМС; 3 - дробленые УС; 4 - гранулированные УС..

В качестве основных методов переработки были приняты высокотемпературная карбонизация, парогазовая активация, окислительная и химическая модификации; в качестве вспомогательных - операции дробления, тонкого измельчения, рассева (фракционирования), сушки и гранулирования. Описаны методики обработки исходного сырья и полупродуктов на всех стадиях получения сорбционных материалов, а также приборы, оборудование и установки, используемые в работе. Указаны методы исследования антрацита, полупродуктов, готовых продуктов и обработки результатов исследований. Все используемые методы оценки являются стандартными или апробированными в углехимии и сорбционной практике.

Третья глава посвящена комплексному исследованию сырья — антрацита шахты «Шерловская -Наклонная» Донецкого бассейна (Ростовская область). Выбор данной сырьевой базы был осуществлен на основе статистического анализа пластов по всему шахтному полю и обоснован низким содержанием в антраците золы, серы, азота, что удовлетворяет основным требованиям, предъявляемым к сырью для получения сорбентов, сравнительно небольшой глубиной залегания угля, необходимостью определения профиля

вновь создаваемого угледобывающего предприятия, большой потребностью в сорбционных материалах и отсутствием в регионе предприятий, производящих такую продукцию.

Для проведения исследований были отобраны пробы антрацита из пласта Кг ш. «Шерловская - Наклонная» в соответствии с требованиями ГОСТ 9815-75. Выполнены комплексные исследования антрацита: определены технический, элементный, петрографический составы, химический состав минеральной части, структурные, физико-механические показатели, проведены термографические исследования. Технический, элементный, петрографический составы и химический состав минеральной части представлены в табл. 1-3.

Таблица 1

Технический и элементный составы антрацита

Технический состав, %			Элементный состав, %				
W ^a	A ^a	V ^{dal}	C ^{dal}	H ^{dal}	O _{раз} ^{dal}	S _t ^a	N ^{dal}
4.98	4.00	1.83	95.86	1.49	0.59	1.50	0.56

Таблица 2

Петрографические показатели антрацита

Показатель отражения витринита, R ₀ , %	Петрографический состав, %			
	Vt	Sv	Ist	L
5.15	85.0	3.5	8.0	3.5

Обозначения: Vt – витринит; Sv – семивитринит; Ist – ивертинит; L – липтинит

Таблица 3

Химический состав золы антрацита, %

Компонент	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Остальное	Σ, %
Содержание: - в золе	43,25	38,61	10,05	1,29	0,78	0,63	1,56	3,83	100
- в угле	1,73	1,55	0,40	0,05	0,03	0,02	0,06	0,16	4,00

Изучали физико-механические и структурные характеристики исходного антрацита, для чего образец с фракционным составом 1,0-3,0 мм исследовали на прочность, насыпную плотность, реакционную способность и пористость. Объемы сорбирующих пор по сумме микро- (VMH, CM³/Г) И мезопор (Vme, cm³/г) измеряли весовым эксикаторным методом при насыщении пористого объема образца парами бензола при постоянной температуре. Объем макропор рассчитывали по разнице суммарного объема пор и объема сорбирующих пор. За реакционную способность углеродного материала принимали значение дифференциальной удельной скорости взаимодействия углерода карбонизованного остатка угля с двуокисью углерода. Результаты исследований приведены в табл. 4.

Таблица 4

Физико-механические и структурные характеристики исходного антрацита

Насыпная плотность, г/см ³	Прочность, %	Реакционная способность, г/г.с	Объемы пор, см ³ /г		
			V _Σ	V _{ми+ме}	V _{ма}
0,92	86,1	0,7·10 ⁻⁵	0,041	0,008	0,033

Исследуемый уголь является антрацитом высшей стадии метаморфизма и может быть отнесен к "графитинитам". По действующей классификации (ГОСТ 25543-88) он соответствует марке А, технологической группе 2А (второй антрацит), подгруппе 2АВ (второй антрацит витринитовый). Уголь содержит мало нежелательных включений: серы, азота и минеральных компонентов, (представленных преимущественно соединениями кремния и железа), что говорит о его пригодности в качестве сырья для переработки в углеродные сорбенты. Антрацит характеризуется достаточно высокими показателями насыпной плотности и прочности на истирание, при этом имеет плохо развитую пористую структуру: незначительный суммарный объем пор образован практически одними макропорами, сорбирующие поры (микро- и мезопоры) присутствуют в "следовых" количествах. Такая пористая структура обуславливает очень низкую реакционную способность антрацита (табл. 4), которую определяли методом его окислительного взаимодействия с углекислым газом при 900 °С (степень окисления « 20 %).

Исследуемый антрацит в исходном виде мало пригоден для использования в процессах адсорбции и будет инертным в процессе его переработки в сорбенты, т.е. для развития необходимых объемов пор потребуется длительное время активации. Присутствие в минеральной части антрацита значительного количества железа, обладающего каталитическими свойствами в реакции взаимодействия углерода с водяным паром, может нейтрализовать негативное влияние низкой реакционной способности на процесс активации.

Зольность угля имеет важное значение в процессе его переработки в сорбенты, поэтому определяли зольность отдельных фракций антрацита после дробления и отсева: крупной фракции 3-5 мм; средней фракции 1-3 мм и мелких фракций 0,5-1,0 мм и < 0,5 мм. Данные представлены в табл. 5.

Таблица 5

Распределение золы по фракциям при дроблении антрацита

Фракция угля после дробления, мм	Выход фракции, %	Зольность, %
		А ^д
3,0 – 5,0	58.4	3.59
1,0 – 3,0	33.7	4.08
0,5 – 1,0	1.0	5.52
< 0,5	6.9	9.66

Как видно из таблицы, самая крупная фракция 3-5 мм прошла процесс механического обогащения; зольность фракции 1-3 мм практически соответствует этому показателю для

всего угля. Эти наименее зольные фракции пригодны для переработки в сорбенты: фракцию 1-3 мм использовали в получении дробленых сорбентов, углеродных молекулярных сит и фильтрантов, к последним примешивали фракцию 0,5-1,0 мм. Фракцию 3-5 мм использовали в получении гранулированных сорбентов, приметливая к ней фракцию <0,5 мм.

Выполнены термогравиметрические исследования термодеструкции антрацита в инертной среде и в среде водяного пара при нагревании до 1000°C, а также исследования пиролиза антрацита в среде парогазовых продуктов пиролиза с анализом состава продуктов и снятием материального баланса процесса. Определены температурные границы проведения процессов карбонизации и активации. Установлено, что при термообработке наблюдается высокий выход твердого остатка - 92,7 %, что должно положительно сказаться на экономических показателях процесса получения сорбентов из антрацита. Состав газообразных продуктов, представленный на 79,8 % водородом, свидетельствует об экологической чистоте процесса, практическом отсутствии вредных выбросов и высокой калорийности выделяемых газов, которые могут быть утилизированы с получением тепла для проведения процесса, что также положительно отразится на экономических показателях процесса переработки антрацита в сорбенты.

Глава 4 посвящена исследованию антрацита как основы для получения фильтрантов и молекулярных сит.

Раздел 4.1. В первом разделе главы, посвященном получению фильтранта, дан краткий литературный анализ состояния проблемы в настоящее время, что позволило оценить перспективность данного направления использования антрацита, и проведены экспериментальные исследования по получению фильтранта из антрацита ш. «Шерловская-Наклонная» и изучению его свойств. Лабораторную пробу исходного антрацита сушили при температуре 105 ± 5 °C до постоянного веса и исследовали в соответствии с ТУ 0321 - 001 - 54874681 - 01 Фильтрующий материал «Фильтроантрацит» по основным показателям качества, характеризующим пригодность материала к использованию в качестве фильтранта. Изучали механическую прочность и химическую стойкость предварительно подготовленного антрацита (в таблицах использовано сокращенное обозначение: «Ш-Н»), для чего от лабораторной пробы была отсеяна фракция <2,0 мм. Для сравнения по тем же параметрам исследовали антрацит ОФ "Замчаловская" ПО Туковуголь", который рекомендован к промышленному использованию как фильтрант высокого качества. Ситовой состав двух исследуемых антрацитов, а также их эквивалентные диаметры и коэффициенты неоднородности представлены в табл. 6.

Как видно из результатов таблицы, в антрацитовой крошке ОФ "Замчаловская" в большем количестве присутствует крупная фракция 1,5 - 2,0 мм, что и определяет его более высокий эквивалентный диаметр частиц. Распределение процентного содержания материала по фракционному составу для антрацитовой крошки ш. «Шерловская - Наклонная» более равномерно, ниже содержание мелких фракций менее 0,5 мм с преобладанием более

крупных частиц в этой фракции, что в целом обуславливает более низкий показатель неоднородности этого материала. Эту особенность антрацита ш. «Шерловская - Наклонная» можно объяснить его более высокой стадией метаморфизма и однородностью петрографического состава, что положительно сказывается на его прочности, благодаря чему при дроблении образуется меньше мелочи.

Таблица 6

Ситовой состав антрацитовых фильтрантов

Показатели	Величина показателя (%) для антрацита:	
	ОФ «Замчаловская»	ш. «Ш-Н»
Размер зерна, мм		
- < 0.25	0.03	0.04
- 0.25-0.5	12.3	10.2
- 0.5-1.0	23.2	25.8
- 1.0-1.5	17.6	28.0
- 1.5-2.0	43.3	34.5
- > 2.0	3.6	1.46
Итого: 0.5-2.0	84.1	88.3
Эквивалентный диаметр, мм	0.753	0.747
d_{80} %, мм	1.3	1.0
d_{10} %, мм	0.40	0.45
Коэффициент неоднородности, $K_n = d_{80}/d_{10}$	3.2	2.2

В качестве нормативных показателей для оценки прочностных свойств фильтрантов приняты истираемость и измельчаемость: механически прочным считается материал, если его измельчаемость не превышает 4,0 %, а истираемость - 0, 5%. Помимо прочности установлено требование химической стойкости фильтрантов. В угле должны отсутствовать загрязняющие очищаемую воду ионы тяжелых металлов и кремнекислых соединений, способных вызвать изменение pH в широком интервале. Химически стойким называется материал в тех случаях, когда прирост сухого остатка не превышает 20 мг/л, а прирост окисляемости — до 10 мг/л. На химическую стойкость угольного фильтранта основное влияние оказывает количественный и качественный состав минеральной части.

Оба образца антрацитовой крошки с фракционным составом, приведенным в табл. 6, исследовали на механическую прочность по истираемости и измельчаемости и на химическую стойкость. Химическая стойкость в данном случае оценивалась по приросту «сухого остатка», т.е. остатка после выпаривания раствора, получающегося после обработки испытуемого образца в водопроводной воде, растворе щелочи или хлористого натрия, а также по приросту перманганатной окисляемости соответствующего раствора.

Данные таблицы (табл. 7) позволяют сделать вывод, что исследуемый антрацитовый фильтрант, так же, как и фильтрант из антрацита ОФ "Замчаловская", соответствует требованиям на химическую стойкость и механическую прочность, предъявляемую к зернистым фильтрующим материалам. При этом фильтрант из антрацита ш. «Шерловская - Наклонная» имеет более высокие показатели прочности и химической стойкости, что может

быть объяснено более высокой степенью метаморфизма этого антрацита и меньшим содержанием в нем минеральных компонентов.

Таблица 7

Механическая прочность и химическая стойкость антрацитов

Показатели	Величина показателя для	
	ОФ "Замчаловская"	ш. "Ш-Н"
Химическая стойкость по проницанию:		
Сухого остатка, мг/л		
- водопроводная вода	9.5	5.0
- NaOH	5.0	3.6
- NaCl	4.0	4.2
Перманганатной окисляемости, мгО ₂ /л		
- водопроводная вода	0.4	0.32
- NaOH	2.6	2.1
- NaCl	1.6	1.8
Измельчаемость, %	3.82	3.14
Истираемость, %	0,18	0,15

Для комплексной оценки пригодности антрацита ш. «Шерловская-Наклонная» в качестве основы для получения фильтранта изучали также микротвердость, число хрупкости и удельную микротрещиноватость - показатели, определяющие прочностные свойства антрацитов и оптимальные режимы их размола и рассева при производстве фильтрующих материалов (табл. 8).

Таблица 8

Физико-механические свойства антрацитов

Исследуемая проба антрацита	Микротвердость, кг/мм ²	Число хрупкости, %	Удельная микротрещиноватость, мм ⁻¹
ОФ "Замчаловская"	97	5	0.8
ш. "Ш-Н"	101	4	0.5

Как видно из результатов таблицы, более метаморфизированный антрацит ш. «Шерловская-Наклонная» имеет по сравнению с принятым аналогом лучшие показатели по микротвердости и удельной микротрещиноватости, уступая незначительно по показателю «число хрупкости».

В опытно-промышленных условиях путем дробления, классификации и сушки антрацита ш. «Шерловская-Наклонная» наработана и исследована партия фильтранта в количестве 100 кг. Качество опытно-промышленной партии (ОПП) оценивали по ТУ 0321-001-54874681-01 и сравнивали с качеством фильтранта Гидроактрацит-Н фирмы ЦВГ (Германия). Для оценки использовали узкую фракцию 0.5-1.25, которую отсеивали от полученной партии фильтрантов. Как показали испытания, фильтрант ОПП по совокупности физико-механических свойств и химическому составу отвечает требованиям ТУ и по ряду показателей превосходит импортный продукт аналогичного назначения - Гидроантрацит Н.

В связи с тем, что антрациты - фильтранты получили широкое применение в качестве фильтрующего материала для предварительной очистки воды в ионообменных системах водоочистки, фильтрант ОПП испытывали на степень извлечения из воды различных типов химических веществ в соответствии со СНИП 2.1.4.559-96. Результаты испытаний представлены в табл. 9.

Таблица 9

Показатели предварительной очистки воды на фильтранте ОПП

№ п.п.	Определяемый показатель	ПДК, мг/дм ³	Содержание, мг/дм ³		Степень очистки, %
			до очистки	после	
1	Мутность	1.50	13.60	0.93	93.0
2	Алюминий	0.50	1.55	0.15	90.3
3	Железо	0.30	1.50	0.28	81.4
4	Медь	1.00	0.49	0.25	49.0
5	Никель	0.10	0.17	0.16	5.9
6	Цинк	5.00	5.12	4.58	10.6
7	Свинец	0.03	0.09	0.06	33.3
8	Нефтепродукты	0.10	0.33	0.09	72.7
9	ССl ₄	0.006	0.14	0.043	69.3
10	1,2-дихлорэтан	0.03	1.05	0.28	73.3

Фильтрант ОПП испытан также в подготовке воды природных источников для хозяйственно-бытовых нужд. Результаты испытаний в соответствии с ГОСТ 2874-82 представлены в табл. 10.

Таблица 10

Показатели качества воды до- и после очистки на антрацитовом фильтранте

Показатели	ГОСТ 2874-82	Величина показателя		Степень очистки, %
		исходная	очищенная	
Цветность, град.	20	15	6,2	58,7
Прозрачность, см	30	30	30	-
pH	6-9	6,8	7,2	-
*ХПК, мг О ₂ /л	15,0	25,6	7,7	69,9
*БПК, мг О ₂ /л	3,0	2,1	1,8	15,3
Содержание, мг/л:				
*СПАВ	0,1	0,12	0,05	58,3
сухой остаток	25	25	14,5	42,0
взвешенные вещества	18,5	12,5	3,3	73,6
азот:				
- аммонийный	2,6	2,7	2,1	22,3
- нитритный	3,3	0,02	0,017	10,0
сульфаты	500	28,1	17,4	38,1
хлориды	350	4,1	2,7	33,4
Жесткость, мг-экв/л	7,0	3,04	2,04	32,9

• БШК, БПК - химическое и биологическое потребление кислорода; СПАВ - синтетические поверхностно-активные вещества

Как видно из результатов таблиц, использование фильтранта для предварительной очистки воды перед ионообменными фильтрами позволяет достичь степени очистки по

большинству контролируемых показателей более 50 % и довести содержание многих загрязнителей до ПДК и ниже. Следовательно, применение этого фильтранта в циклах ионообменной водоочистки очень эффективно, т.к. снижает нагрузку на ионообменные фильтры, что позволяет резко снизить загрязняемость ионообменных смол, и таким образом увеличить срок их службы. В очищенной фильтрантом хозяйственно-бытовой воде содержание всех примесей соответствует ГОСТ на питьевую воду.

Результаты опытно-промышленной наработки и испытаний ОПП подтверждены актами испытаний. Выполненный комплекс исследований убедительно показывает пригодность полученного фильтранта для применения в фильтрах механической очистки воды для различных нужд. В связи с этим такое направление использования антрацита является перспективным и экономически обоснованным.

Раздел 4.2 главы 4 посвящен разработке технологии получения из антрацита пористых материалов с молекулярно-ситовыми свойствами. Для обоснования выполнения таких исследований рассмотрены теоретические аспекты применения ископаемых углей в качестве основы для получения углеродных молекулярных сит (УМС). При создании УМС для разделения воздуха с целью получения концентрированного азота необходимо осуществлять регулирование входов в микропоры таким образом, чтобы обеспечить свободное проникновение в поры молекул кислорода ($d_k = 0,28$ им), ограничив при этом доступ молекулам азота ($d_k = 0,30$ им). Эффективность процесса разделения определяют два фактора: предпочтительная адсорбция одного из компонентов газовой смеси и соотношение скоростей адсорбции разделяемых компонентов, которое зависит от размера молекул и размера входов в микропоры. Антрацит и продукты его термообработки, благодаря наличию микропор с узким распределением по размерам, представляют особый интерес для получения углеродных молекулярных сит, применяемых для разделения воздуха методом короткоциклового безнагревной адсорбции с получением технически чистого азота.

С целью определения возможности применения антрацита ш. "Шерловская-Наклонная" и продуктов его переработки в качестве углеродных молекулярных сит для получения азота исследовали на разделительную способность по воздуху исходный антрацит, карбонизат антрацита и дробленые сорбенты на его основе с показателями качества, приведенными в табл. П.

Таблица И

Характеристика образцов, тестируемых в качестве УМС

Исследуемый образец	$\gamma_{\text{нас.}}$ г/см ³	Прочность, %	Объемы пор, см ³ /г		
			V_{Σ}	W_s	$V_{\text{чн}}$
Антрацит	0.92	86.1	0.041	0.008	0.033
Карбонизат	0.91	92.8	0.043	0.021	0.022
Сорбент обр. №1	0.76	89.2	0.100	0.065	0.035
Сорбент обр. №2	0.63	87.0	0.155	0.117	0.038

Карбонизат получен термообработкой антрацита в инертной среде при 900 °С, сорбенты - парогазовой активацией исходного антрацита при температуре 900 °С в течение 30 (обр. №1) и 60 (обр. №2) минут. Фракционный состав всех образцов - 1-3 мм. Сорбционную ёмкость по азоту и кислороду исследовали на установке, состоящей из адсорбера, подключенного к системе вакуумирования, и измерительной части, подсоединяемой поочередно к газовым баллонам с азотом. Адсорбцию на предварительно вакуумированном образце проводили в течение 1,5 мин. с замером объема адсорбируемого газа через каждые 30 сек. Молекулярно-ситовые свойства оценивали по коэффициенту разделения, который определяли как частное от деления величины сорбции кислорода на величину сорбции азота ($K = a_{O_2}/a_{N_2}$). Показатели разделительной способности трех первых образцов представлены в табл. 12.

Таблица 12

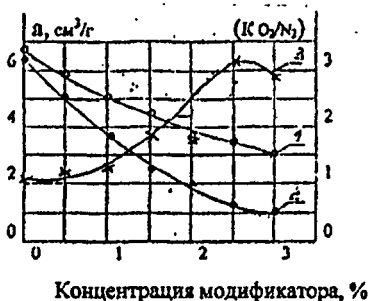
Разделительная способность по воздуху антрацита и его продуктов

Показатели	Величина показателя для образца за время (сек):								
	Антрацит			Карбонизат			Сорбент		
	30	60	90	30	60	90	30	60	90
Сорбция N_2 , см ³ /г	0,005	0,105	0,105	0,006	0,077	0,077	1,81	1,81	1,81
Сорбция O_2 , см ³ /г	0,10	0,21	0,21	0,863	0,934	0,934	2,59	2,72	2,72
Коэффициент разделения	20	2	2	144	12,1	12,1	1,43	1,50	1,50

Как видно из данных таблицы, исходный антрацит и продукт его термообработки (карбонизат) характеризуются очень низкой сорбционной способностью по азоту, однако этот показатель растет во времени, особенно для антрацита. Сорбция кислорода антрацитом и продуктом его карбонизации значительно превосходит этот показатель для азота, что подтверждается также очень большими коэффициентами разделения для своих образцов, особенно на первых 30 сек. адсорбции. Это объясняется плохими кинетическими показателями сорбции более крупной молекулы азота в тонкопористой структуре указанных образцов. Разделительная способность и предельный объем сорбционного пространства «карбонизата по кислороду несравненно выше, чем исходного угля.

Несмотря на очень высокую разделительную способность, слишком низкие сорбционные показатели по кислороду делают антрацит не пригодным, а карбонизат ограниченно пригодным в качестве углеродных молекулярных сит при разделении воздуха с получением азота. Для сорбента (обр. №1) кинетические показатели сорбции кислорода и азота стабильны на всем протяжении процесса, по сравнению с двумя другими образцами значительно возросли сорбционные объемы по обоим газам. У сорбента практически отсутствует разделительная способность ($K=1,50$), вследствие чего он не пригоден для использования в качестве УМС.

Для достижения требуемых результатов использовали сорбент на основе антрацита (обр. Ка 2), имеющий более развитый объем сорбирующих пор, чем исследованный ранее обр. №1. Сорбент был предварительно исследован на разделительную способность по воздуху и далее подвергнут модификации с целью придания молекулярно-ситового действия по отношению к компонентам воздуха вследствие сужения входов в микропоры. Модификацию сорбента осуществляли пропиткой водным раствором высокомолекулярного поверхностно-активного вещества «Полиокс» (класс гликолей) с последующей сушкой образцов при 10515 °С до постоянной температуры. Исследовали влияние, концентрации раствора наносимого модификатора на сорбционную емкость по кислороду и азоту и на разделительную способность получаемых молекулярных сит.



На рис. 2 представлены кривые сорбции (по сорбционной емкости a , см³/г) в течение 60 сек. кислорода и азота на образцах УМС, полученных на основе сорбента №2 путем его пропитки растворами модификатора различной концентрации. Также приведена кривая зависимости коэффициента разделения получаемых углеродных молекулярных сит (K) от концентрации наносимого модификатора.

Рис. 2. Зависимость сорбционной ёмкости (а) УМС по кислороду (1), азоту (2) и коэффициента разделения (K) от концентрации модификатора (3)

Как видно из рисунка, коэффициент разделения УЦС увеличивается с ростом концентрации пропиточного раствора модификатора, - однако одновременно падает сорбционная способность УМС по исследуемым газам, что объясняется не только сужением входного отверстия в поры, но и одновременным уменьшением объёмов сорбирующих пор. Оптимальной концентрацией раствора модификатора, обеспечивающей получение наиболее эффективного УМС, является 2,5 %. В результате обработки модификатором сорбент приобрел более узкие входы в поры, что способствовало значительному росту коэффициента разделения. Такое сочетание объёмов сорбирующих пор и разделительной способности говорит о хороших молекулярно-ситовых свойствах полученного УМС, что делает его пригодным к использованию в генераторах получения технически чистого азота из воздуха.

Создание производства углеродных молекулярных сит из антрацита в угледобывающем регионе внесет вклад в охрану труда и улучшение техники безопасности работы в шахтах, что крайне важно для предприятий угольной отрасли. Для организации безопасной работы в шахте возможно использование генераторов азота, оснащенных двумя адсорберами с УМС, работающими попеременно по схеме короткоциклового безнагревного адсорбции с получением технически чистого азота из воздуха. Такие генераторы требуемой

производительности могут использоваться в стационарной установке обеспечения безопасной работы в шахтах, схема которой представлена на рис. 3.

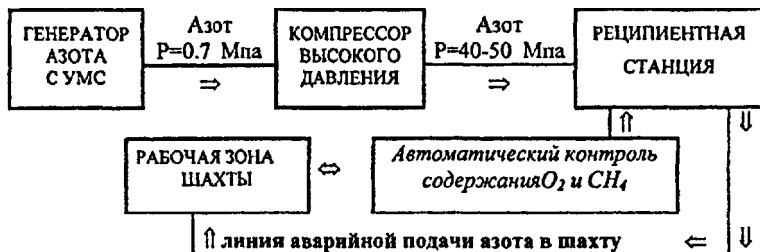


Рис. 3. Схема стационарной установки обеспечения безопасной работы в шахтах

Генератор вырабатывает технический азот, который компрессором высокого давления (порядка 40 - 50 МПа) закачивается в сосуды высокого давления, где хранится в объемной системе для залпового сброса в случае необходимости. Клапан реципиентной системы должен быть связан с датчиками метана и кислорода. В случае взрывоопасной концентрации метана датчик включает клапан реципиентной системы, происходит сброс азота в район загазованности, что разбавляет взрывоопасную концентрацию метана; в этом случае приточная вентиляция отключается и при достижении безопасной концентрации кислорода кислородный датчик подает сигнал на клапан реципиентной системы на выключение.

Глава 5 диссертации посвящена разработке процессов получения дробленых и гранулированных углеродных сорбентов различного назначения на основе антрацита ш. «Шерловская-Наклонная». Осуществлены выбор технологических схем получения каждого из видов сорбентов, обработка отдельных стадий процессов с оценкой качества промежуточных и конечных продуктов, установлением оптимальных технологических параметров, наработкой экспериментальных партий сорбентов при оптимальных режимах проведения процессов. Выполнена комплексная оценка физико-химических, структурных и адсорбционных характеристик сорбентов с определением приоритетных направлений применения полученных углеродных сорбентов.

Получение дробленых сорбентов. Дробленые сорбенты (активные угли) получают без глубокого предварительного измельчения сырья, разрушающего природную структуру угля, и без использования связующих веществ, что обуславливает их невысокую стоимость. Они применяются в различных процессах сорбции из растворов, например для очистки технологических растворов, производственных и коммунально-бытовых сточных вод.

Дробленые сорбенты из антрацита фракции 1.0-3.0 мм получали в электрообогреваемом реакторе с автоматическим регулированием температуры и расхода активирующего агента, в качестве которого использовали смесь инертного газа азота и водяного пара в объемном соотношении 1:2, пронизывающую снизу вверх стационарный слой материала. Прогрессирующую активацию осуществляли при 900 °С, постоянном расходе

активирующего агента и варьировании времени активации. Предел активации определяли временем обработки антрацита, позволяющим получать сорбент с наиболее благоприятным сочетанием достаточно высокой прочности и максимально возможного объема сорбирующих пор.

Изучали влияние окислительной и каталитической модификаций на интенсификацию активации антрацита и на свойства получаемых дробленых сорбентов. В качестве окислителя использовали кислород воздуха, обработку антрацита в токе воздуха проводили в кварцевом реакторе при 450 °С в течение 2-х ч и далее активировали. В качестве каталитических добавок использовали хлористый аммоний и карбонат натрия, водными растворами которых (10 % NH_4Cl и 7,5 % Na_2CO_3) пропитывали в течение 48 ч антрацит при соотношении уголь : раствор » 1:2. Далее пропитанный уголь отделяли от раствора, сушили при 105 ± 5 °С до постоянной массы и активировали. В табл. 13 представлены сравнительные характеристики дробленых сорбентов, полученных при одинаковых условиях активации (900 °С, 120 мин) исходного и модифицированного окислительной (ОМ) и каталитической (КМ) модификациями антрацита.

Таблица 13

Качество дробленых сорбентов из исходного и модифицированного антрацита

Активируемый антрацит	α , %	$\chi_{\text{нас}}$, г/см ³	П, %	Объемы пор, см ³ /г		
				V_{Σ}	W_s	$V_{\text{ма}}$
Исходный	37.4	0.57	78.7	0.306	0.229	0.077
ОМ	39.6	0.55	83.5	0.300	0.241	0.059
КМ	42.8	0.52	77.7	0.328	0.230	0.098

Пояснения к таблице: α - обгар - с*епснь выгорания углерода при активации;

$\chi_{\text{нас}}$ - насыпная плотность; П - прочность; V_{Σ} - суммарный объем пор;

W_s - предельный объем сорбционного пространства ($V_{\text{ми}} + m_e$); $V_{\text{ма}}$ - объем макропор.

Как видно из представленных данных, сорбент, полученный окислительной модификацией исходного материала, по сравнению с сорбентом из не модифицированного антрацита, характеризуется несколько более высокими показателями обгара, прочности и объемов сорбирующих пор, а также более низкими насыпной плотностью и объемом макропор. Это можно объяснить проникновением кислорода воздуха при окислительной обработке антрацита в объем микропор, что при последующей активации приводит к преимущественному выгоранию углерода в этих порах с их укрупнением и открытием замкнутых пор исходного материала. При этом объемы макропор по сравнению с этим показателем у исходного антрацита разрабатываются незначительно.

Каталитически модифицированный антрацит активируется по тому же механизму, что и не модифицированный, но имеет более высокую скорость активации, характеризуется более высокими показателями обгара и объемами макропор, но более низкой насыпной плотностью при сохранении остальных показателей (прочность, объем сорбирующих пор) на

уровне сорбента из необработанного антрацита. Следовательно, импрегнирование антрацита солями катализирует процессы развития пористой структуры по пути образования наиболее крупной разновидности пор. Такой механизм порообразования может быть объяснен тем, что при пропитке исходного антрацита наносимые соли остаются в объёме макропор и на поверхности частиц, не проникая в объём очень мелких сорбирующих пор.

Из анализа данных табл. 13 можно сделать заключение, что положительный вклад модификации в качество получаемых сорбентов сводится "на нет" отрицательным технико-экономическим эффектом от введения дополнительных стадий обработки и необходимости утилизации образующихся при каталитической модификации сточных вод.

Проверяли возможность интенсифицирования процесса активации антрацита путем использования оборудования с более эффективным способом организации тепло- и массообмена, для чего проводили обработку при 900 °С частиц антрацита размером 1-3 мм в слое материала, взвешенного «острой» струёй газообразного активирующего агента. В табл. 14 приведены сравнительные характеристики сорбентов из антрацита, полученных активацией в стационарном и взвешенном слоях материала при различной продолжительности процесса.

Таблица 14

Условия активации и показатели качества сорбентов

Условия активации	α , %	χ нас., г/см ³	Π , %	Объемы пор, см ³ /г		
				V_E	W_s	$V_{ма}$
Стационарный слой:						
120 мин	37.4	0.57	78.7	0.306	0.229	0.077
180 мин	46.2	0.49	72.0	0.390	0.296	0.094
Взвешенный слой:						
15 мин	35.2	0.59	81.0	0.285	0.235	0.050
30 мин	44.0	0.51	75.6	0.427	0.315	0.112

Как видно из полученных результатов, скорость активации антрацита во взвешенном слое несравнимо выше скорости активации в стационарном слое. Для достижения показателей качества, сопоставимых с качеством сорбента 3-часовой активации антрацита в стационарном слое, достаточно 30 мин его активации во взвешенном слое; 15 мин активации во взвешенном слое позволяют получать прочный сорбент с развитой структурой пор. Это объясняется лучшим контактом активирующего агента с частицей активируемого материала, что исключает внешний обгар материала с образованием макропор. Подтверждением этому могут служить меньшие объёмы макропор у сорбентов, полученных активацией во взвешенном слое антрацита.

Следовательно, из трех рассмотренных способов интенсифицирования процесса активации антрацита: окислительной, каталитической модификаций и применения техники активирования с более эффективным способом организации тепло- и массообмена, требуемый результат обеспечивает только последний.

Дробленые сорбенты в лабораторных условиях были испытаны в адсорбционной очистке хозяйственно-питьевой воды (ХПВ), используемой для бытовых нужд. Очистку воды в динамических условиях проводили в стеклянной адсорбционной колонке диаметром 12 мм, с высотой слоя адсорбента 500 мм, размер частиц сорбента составлял 1-3 мм, скорость потока на свободное сечение колонки - 5 м/час; время контакта воды с адсорбентом составляло 8-12 мин. Подачу воды обеспечивали снизу перистальтическим дозирующим насосом. Показатели качества ХПВ, прошедшей сорбционную очистку, удовлетворяют требованиям ГОСТ 2874-82, предъявляемым к питьевой воде.

По результатам лабораторных исследований был разработан временный технологический регламент на процесс получения дробленых сорбентов из антрацита, проведены опытно-промышленные испытания технологии, наработана и исследована опытно-промышленная партия (ОПП) дробленых сорбентов в количестве 100 кг. Исследования показали, что дробленый сорбент ОПП по показателям качества соответствует качеству сорбента, получаемого в лабораторных и стендовых условиях. Это дает основания утверждать, что разработанная технологическая схема производства дробленых антрацитовых сорбентов может быть реализована в промышленности. Дробленые сорбенты ОПП были испытаны в адсорбционной очистке хозяйственно-питьевой воды (ХПВ), используемой для бытовых нужд на шахте «Садкинская» ООО «Компания «Ростовуголь» (табл. 15) и показали результаты, близкие к сорбентам, полученным в лабораторных условиях. Результаты опытно-промышленных испытаний подтверждены актами испытаний.

Таблица 15

Результаты сорбционной очистки ХПВ на дробленом сорбенте ОПП

Показатели	ГОСТ 2874-82	Величина показателя		Степень очистки, %
		исходная ХПВ	очищенная ХПВ	
Цветность, град.	20	15	2	86,7
Прозрачность	30	30	30	-
ХПК, мг О ₂ /л	15,0	25,6	2,6	89,9
БПК, мг О ₂ /л	3,0	2,1	1,0	52,4
Содержание, мг/л: СПАВ	0,1	0,12	0,03	75,0
Сухой остаток	25	25	10,5	58,0
Взвешенные вещества	18,5	12,5	1,5	88,0
Нефтепродукты	0,05	0,15	0,03	80,0
Азот: -нитритный	3,3	0,02	0,011	45,0
Сульфаты	500	28,1	15,0	46,2
Хлориды	350	4,1	2,2	46,3
Железо	0,3	0,21	0,10	52,4
Алюминий	0,5	0,25	0,13	48,0
Медь	1,0	0,003	0,001	66,7
Жесткость, мг-экв/л	7,0	3,04	1,12	63,2

Получение гранулированных сорбентов. Во многих адсорбционных процессах, которые предъявляют жёсткие требования к прочности сорбента, используются гранулированные сорбенты, получаемые по более сложной технологии, чем дробленые. Исследовали возможность получения гранулированных сорбентов из антрацита ш. «Шерловская-Наклонная», для чего уголь измельчали, гранулировали и термообработывали путем сушки, карбонизации и активации.

Для получения гранулированных сорбентов из антрацита использовали фракции угля 3-5 мм и <0.5 мм. В качестве спекающей добавки, призванной обеспечить прочностные свойства гранул, применяли жирный уголь марки Ж, технологической группы 1Ж ш. "Комсомольская" Донецкого бассейна, с толщиной пластического слоя $y = 32$ мм (показатель спекаемости) фракционного состава <5 мм. Шихту из указанных фракций антрацита и жирного угля в соотношении А:Ж = 4:1 подвергали совместному измельчению в вибромельнице до порошкообразного состояния с размером частиц <100 мкм.

Как антрацит, так и жирный уголь являются гидрофобными материалами, причем эти свойства растут с увеличением степени измельчения угля, что отрицательно влияет на адгезию отдельных частиц при гранулировании, препятствуя образованию плотных, прочных гранул. Для увеличения адгезии частиц использовали 50 %-ный водный раствор сульфитно-спиртовой барды (ССБ, класс лигносульфонатов), обладающей довершно-активными и связующими свойствами, для чего порошкообразную шихту перемешивали в смесителе с водным раствором ССБ, вносимым в количестве 20 % от массы шихты. Серия предварительных опытов по подбору композиций из антрацита, связующих и поверхностно-активных добавок позволила определить оптимальное их сочетание для получения сорбента максимально возможной прочности при высокой пористости гранул конечного продукта.

Пастообразную шихту гранулировали в лабораторном шнековом грануляторе экструдерного типа, гранулы высушивали в сушильном шкафу при температуре 105 ± 5 °С до остаточной влажности -10 %. Карбонизацию сухих гранул осуществляли в реакторе со стационарным слоем материала в среде инертного газа и газов пиролиза. Формирование структуры карбонизованных гранул антрацита в смеси с жирным углем протекает по пути образования макропор, что объясняется переходом спекающей добавки в пластическое состояние в период интенсивного выделения газообразных продуктов пиролиза. При низкотемпературной обработке образуются большие объемы макропор, что приводит к падению прочности и насыпной плотности карбонизата; при повышении конечной температуры карбонизации происходит усадка и уплотнение материала, вследствие чего уменьшается объём макропор, растут прочность и насыпная плотность.

Карбонизованные при скорости нагрева 5-7 °С/мин до конечной температуры обработки 900 С гранулы характеризуются следующими показателями качества: насыпная плотность 0,69 г/см³; прочность 87 %; суммарный объём пор 0,175 см³/г; объём сорбирующих пор 0,081 см³/г. Прогрессирующую активацию карбонизованных гранул осуществляли в реакторе со

стационарным слоем материала при постоянной температуре 900 °С и разном времени активации. Характеристика полученных гранулированных сорбентов из антрацита приведена в табл. 16.

Таблица 16

Условия активации и показатели качества гранулированных сорбентов

Номер опыта	Время активации t, мин	α , %	$\chi_{нас.}$, г/см ³	Π , %	Объемы пор, см ³ /г		
					V_{Σ}	W_s	$V_{ин}$
Карбонизат	0	-	0.69	86.6	0.175	0.081	0.094
1	30	20.3	0.55	84.0	0.290	0.162	0.128
2	60	31.9	0.47	79.3	0.430	0.242	0.188
3	90	42.0	0.40	73.2	0.690	0.369	0.321
4	120	52.2	0.33	55.0	0.710	0.272	0.438

Представленные данные показывают, что использование нетрадиционного для получения гранулированных сорбентов сырья - антрацита и нового принципа формирования гранул путем шихтования со спекающимся углем позволяют получать достаточно прочные сорбенты с развитой структурой пор. Такой способ получения гранулированных сорбентов позволяет значительно улучшить технико-экономические показатели процесса благодаря упрощению технологии, использованию более дешевых композиций, не содержащих традиционных дорогостоящих связующих веществ.

Сравнительная оценка качества дробленых и гранулированных сорбентов

Высокореакционные карбонизованные гранулы антрацита в смеси с жирным углем активируются со скоростью обгара 0,43 мас.%/мин., в то время как скорость активации дробленого антрацита составляет 0,26 мас.%/мин. Бели развитие пористой структуры дробленого сорбента из антрацита протекает по пути преимущественного развития микропор при образовании незначительных объемов макропор, то в структуре гранулированных сорбентов симбатно развиваются обе эти разновидности пор. Высокая скорость активации гранул обеспечивает получение сорбента с благоприятным сочетанием основных параметров уже за 60 мин. активации; дальнейшее увеличение времени окислительной термообработки до 90 мин. приводит к развитию больших объемов сорбирующих пор, что приводит к заметному падению прочности. Активация до обгара >50% приводит к выгоранию стенок между микро- и мезопорами с их переходом в макропоры, резкому падению прочности ч объема сорбирующих пор, росту объема макропор, т.е. к разрушению пористой структуры сорбента. Такое состояние пористой структуры дробленых сорбентов достигается при вдвое большем времени активации.

Физико-механические и структурные показатели качества дробленых и гранулированных сорбентов из антрацита представлены в табл. 17. Параметры пористой структуры (объем микро- и мезопор, удельная поверхность по БЭТ) рассчитаны из изотерм адсорбции азота, снятых на автоматической вакуумной гравиметрической установке "Gravimat-4303". Для

сравнения приведены характеристики промышленных активных углей (АУ), наиболее близких по показателям качества к полученным сорбентам на основе антрацита.

Таблица 17

Сравнительная оценка качества дробленых и гранулированных сорбентов

Сорбент (время активации, мин.)	Х нас., г/см ³	П, %	Суд., м ² /г	Объемы пор, см ³ /г			
				V _Σ	V _{ми}	V _{ме}	V _{ма}
Дробленый (180)	0.49	72.0	660	0.390	0.254	0.042	0.094
АУ марки АР-В	0.60	75.0	-	0.520	0.240	0.040	0.240
Гранулированный (90)	0.40	73.2	745	0.690	0.268	0.101	0.321
АУ марки ДАУ	-	73.0	-	0.600	0.280	0.040	0.280
АУ марки АР-А	0.55	70	-	0.640	0.260	0.090	0.290

Наиболее близкий по структуре дробленому антрацитовому сорбенту гранулированный промышленный АУ марки АР-В имеет те же объёмы сорбирующих пор (микро- и мезопоры), при этом обладает большим объёмом транспортных пор и характеризуется более высокой насыпной плотностью при сопоставимой прочности. По аналогии с этим АУ дробленый антрацитовый сорбент может применяться для извлечения низкомолекулярных органических веществ из водных сред. Низкое содержание минеральных компонентов в составе дробленого антрацитового сорбента делает возможным его использование в подготовке воды для питьевого водоснабжения.

Гранулированный антрацитовый сорбент по структуре пор близок к дробленным АУ марок КАД-йодный и ДАУ и полностью идентичен с гранулированным АУ марки АР-А. Так же, как и промышленные аналоги, гранулированный сорбент из антрацита может применяться для рекуперации паров органических растворителей, в подготовке воды на водоочистительных станциях, в качестве носителя катализаторов и др.

Из сравнительного анализа структуры сорбентов на основе антрацита и промышленных АУ можно утверждать, - что дробленые и гранулированные сорбенты из антрацита перспективны для применения в различных адсорбционных процессах. Гранулированный сорбент превосходит дробленый по всем структурным показателям, однако, если учитывать многостадийность, энергоёмкость процесса его получения и простоту одностадийной переработки дробленого, использование гранулированного сорбента должно быть обосновано экономической целесообразностью адсорбционного процесса, как, например, в случае рекуперации паров ценных растворителей, когда обеспечивается возврат в процесс ценного продукта.

Пример такого применения сорбентов - улавливание ценных бензиновых фракций, которые испаряются и безвозвратно теряются при хранении нефтепродуктов. Проводили исследование гранулированного и дробленого сорбентов в поглощении паров бензина, для чего навеску предварительно взвешенного в бюксе образца помещали в термостатируемый эксикатор с нефтепродуктом, выдерживали до постоянной массы и взвешивали. Степень поглощения определяли по приросту массы образца, пересчитанному с учетом плотности

паров бензина при температуре опыта. Для оценки регенируемости сорбентов и изменения их адсорбционной Смкости после регенерации сорбенты с поглощенным бензином обрабатывали до полного удаления сорбата, взвешивали и повторно насыщали парами бензина. Результаты эксперимента по поглощению паров бензина в четырех циклах «адсорбция-регенерация» приведены в табл. 18.

Таблица 18

Поглощение паров бензина антрацитовыми сорбентами

Номер цикла «адсорбция - регенерация»	Ёмкость по парам бензина, см ³ /г, для сорбента:	
	дробленого	гранулированного
1	0.285	0.370
2	0.261	0.370
3	0.232	0.366
4	0.211	0.359

За четыре цикла работы ёмкость дробленого сорбента снижается на 26 %, что можно объяснить плохо развитой структурой мезо- и транспортных пор, которые «закоксовываются» уже за 4 цикла «адсорбция-регенерация», препятствуя: проникновению сорбата в объём микропор. Падение ёмкости гранулированного сорбента за это же время работы составило, благодаря большим объемам мезо- и макропор в структуре, всего 3 %, что обуславливает его длительный срок службы в процессе рекуперации паров бензина. Высокая ёмкость гранулированного сорбента по парам бензина способна обеспечить эффективную, рекуперацию и возврат испаряющихся легких фракций нефтепродуктов в местах их хранения, что оправдано экономически и легко осуществимо технологически.

Результаты исследований по получению из антрацита дробленых и гранулированных сорбентов позволяют говорить о технологической осуществимости, эколого-экономической эффективности и перспективности этого направления нетопливного использования антрацита, о чем свидетельствуют результаты опытно-промышленной отработки технологии получения дробленых антрацитовых сорбентов и их испытаний в адсорбционной очистке хозяйственно-питьевой воды ш. «Садкинская» (акты наработки промышленной партии и ей испытаний представлены в диссертации).

В главе 6 приведена разработанная универсальная технологическая схема переработки антрацита в углеродные сорбционные материалы различного назначения и представлено технико-экономическое обоснование реализации результатов исследований.

Технологическая схема получения пористых углеродных материалов из антрацита (рис. 4) начинается с общего для всех конечных продуктов этапа - подготовки исходного сырья, включающей в себя механическое дробление и фракционирование угля. Дальнейшая переработка каждой фракции проводится по индивидуальным для каждого конечного продукта схемам, отличающимся количеством стадий, используемыми вспомогательными материалами и, следовательно, производственными затратами на процесс получения. Наиболее простой является схема получения фильтранта, в ней из теплоагрегатов используется только сушилка, в схеме получения УМС присутствует высокотемпературная

термообработка в печи карбонизации, в двух остальных схемах задействовано всё оборудование, при этом в схеме получения гранулированных сорбентов дополнительно используется гранулятор.

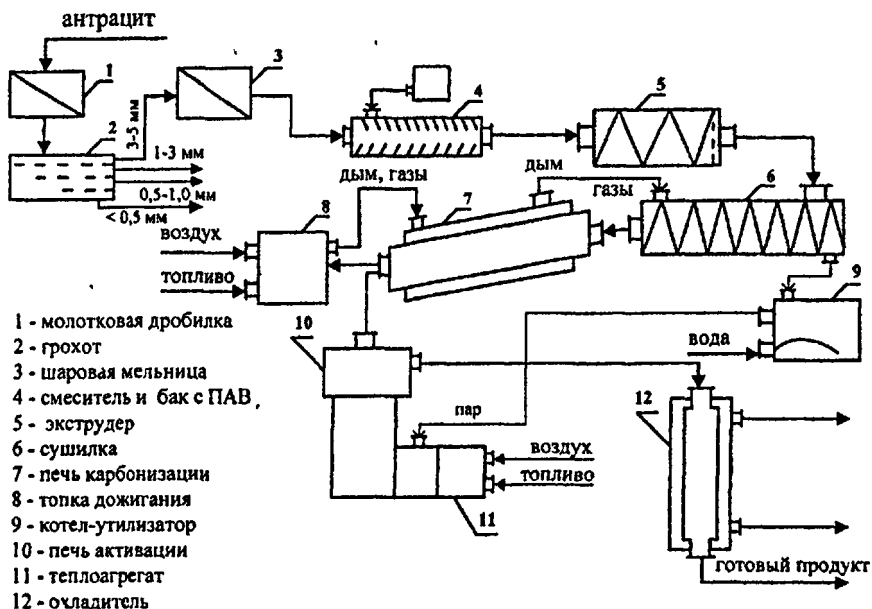


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема переработки антрацита в сорбционные материалы

Использование для термообработки при получении любого из сорбционных материалов одного и того же оборудования делает, производство мобильным и легко перепрофилируемым на увеличение объема выпуска любого из продуктов, пользующегося в данный период времени повышенным спросом, для чего стадия подготовки сырья регулируется с целью максимального получения требуемой фракции.

Выполнен экономический расчет процессов получения каждого из видов сорбционной продукции с определением капитальных затрат, себестоимости и показателей экономической эффективности процесса. Стоимость (отпускная цена) продукции принималась равной стоимости их промышленных аналогов. В табл. 19 представлены окончательные расчетные показатели для каждого вида продукции.

Расчет экономической эффективности промышленной реализации результатов исследования показал инвестиционную привлекательность создания предприятия по переработке антрацита по разработанной безотходной технологической схеме, что обусловлено быстрой окупаемостью капитальных вложений при производстве любого из видов производимой продукции, пользующейся повышенным спросом.

Сводная таблица технико-экономических показателей производства каждого вида продукции (для случая получения только, одного вида).

№ п/п	Показатель	Ед. измерен.	Показатель для сорбента:			
			Гранулированный	УМС	Дробленый	Фильтрант
1.	Производительность	т/год	2000	1000	2000	5000
2.	Объем капвложений	тыс руб	54 890	41 170	46 660	16 470
3.	Себестоимость производства	руб	18 250	13 690	15 510	5 480
4.	Отпускная цена продукта	тыс. руб./т	58,0	72,7	43,5	11,6
5.	Чистая прибыль	млн. руб./г.	37,11	28,40	26,85	15,10
6.	Окупаемость капвложений	~год	1,55	1,45	1,75	1,1

*Расчеты выполнены совместно с экономическим отделом ООО «Компания «Ростовуголь».

ВЫВОДЫ

1. Впервые осуществлено комплексное исследование антрацита ш. «Шерловская-Наклонная»: изучены технический, элементный, петрографический составы, химический состав минеральной части; проведены термографические исследования антрацита и его композиции со спекающей добавкой в широком интервале температур в инертной и окислительной средах) определены параметры пористой структуры, физико-механические свойства и реакционная способность угля. Установлено, что исследуемый антрацит отвечает требованиям, предъявляемым к сырью для переработки в пористые углеродные материалы.

2. Разработана технология получения фильтранта из антрацита ш. "Шерловская-Наклонная", наработана опытно-промышленная партия фильтранта и испытана в предварительной очистке воды в ионообменных системах водоочистки и в подготовке воды природных источников для хозяйственно-бытовых нужд. Установлено, что фильтрант соответствует требованиям ТУ и его применение позволяет довести содержание многих загрязнителей в очищенной воде до ПДК и ниже, при этом в циклах ионообменной водоочистки снижает нагрузку на ионообменные фильтры и увеличивает срок их службы, а в фильтрах механической очистки воды обеспечивает получение питьевой воды.

3. На основе антрацита разработаны материалы с молекулярно-ситовыми свойствами. Установлено, что сорбент из антрацита, прошедшего модификацию водным раствором высокомолекулярного соединения «Полиокс» (класс гликолей) концентрацией 2,5 % мае, имеет значительную разделительную способность ($K=3,5$) при сорбционной емкости по молекулам кислорода $3,5 \text{ см}^3/\text{г}$, что говорит о хороших молекулярно-ситовых свойствах полученного УМС. Предложена Схема стационарной установки обеспечения безопасной работы в шахтах с использованием технического азота, получаемого в генераторах путем разделения воздуха на УМС из антрацита.

работы в шахтах с использованием технического азота, получаемого в генераторах путем разделения воздуха на УМС из антрацита.

4. Разработана технология получения дробленых сорбентов, изучены способы интенсификации процесса активации антрацита, наработана и испытана опытно-промышленная партия. Показано, что дробленый сорбент имеет микропористую структуру, эффективен в очистке сточных вод и подготовке воды для питьевого водоснабжения

5. Впервые в практике производства активных углей рассмотрены вопросы получения гранулированных сорбентов из антрацита путем его шихтования со спекающимся углем и исследован процесс формирования структуры гранулированных сорбентов из смеси углей двухкомпонентного марочного состава. Установлено, что гранулированные сорбенты из антрацита имеют широкопористую структуру с большим объемом мезопор, имеют высокую емкость по парам бензина (до $380 \text{ см}^3/\text{г}$).

6. Разработана технологическая схема комплексной безотходной переработки антрацита в широкий ассортимент сорбционной продукции и выполнено технико-экономическое обоснование практической реализации результатов исследований. Показано, что окупаемость капитальных вложений на создание предприятия по выпуску 2 тыс. тонн в год сорбционных материалов из антрацита составляет менее 2.0 года.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих опубликованных трудах:

1. Кураков Ю.И., Самофалов В.С. Зольность антрацитов и возможность получения малозольных концентратов петрографическим обогащением Ростов - на - Дону. Изв. вуз. Северо-Кавказского региона. Естеств. науки. № 7.2003. С. 92.
2. Кураков Ю.И., Самофалов В.С. Характер структурных превращений антрацитов и каменноугольного пека при термообработке. Ростов - на - Дону. Изв. вуз. Северо-Кавказского региона. Естеств. науки. № 7.2003. С. 96.
3. Передерни М.А., Кураков Ю.И., Самофалов В.С. Антрацит как сырье для получения сорбентов для различных направлений использования. //2-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва. МГУ. 15-17октября 2003. С. 170.
4. Передерни М.А., Кураков Ю.И., Самофалов В.С. Дробленые и гранулированные сорбенты из антрацита. //ХТГ. № 3.2004. С. 46.
5. Передерни М.А. Кураков Ю.И., Самофалов В.С. Углеродные молекулярные сита из антрацита. Ростов - на - Дону. Изв. вуз. Северо-Кавказского региона. Естеств. науки. № 1. 2004. С. 84.
6. Самофалов В.С., Передерни М.А., Кураков Ю.И. Антрацитовые фильтраты Ростов - на - Дону. Изв. вуз. Северо-Кавказского региона. Естеств науки. № 1.2004 С. 92.

№ 15 944