



УДК 661.183.2 : 66.022.3

Углеродные адсорбенты, модифицированные гидроксидом калия

Курилкин А.А., Мухин В.М., Киреев С.Г., Каргальцева Л.А.

*ОАО «Электростальское Научно-Производственное Объединение «Неорганика»
(ОАО «ЭНПО «Неорганика»), Электросталь*

Поступила в редакцию 24.12.2009 г.

Аннотация

В работе исследован процесс получения гранулированных активных углей с применением в качестве неорганической добавки гидроксида калия. Особое внимание уделено стадии активации. Установлено, что введение в угольно-смоляную пасту едкого калия в исследуемых количествах не приводит к существенному изменению качества карбонизированных гранул, тогда как с увеличением вводимой в угольно-смоляную пасту добавки щёлочи время активирования сокращается. При этом механическая прочность остаётся на уровне 90%. Также отмечено, что добавка гидроксида калия способствует повышению объёма мезопор ~ в 2 раза и снижению объёма макропор ~ в 2,5 раза, а при добавке КОН более 1,5% преобладающее развитие получают микропоры.

Ключевые слова: активированный (активный) уголь, угольно-смоляная композиция (паста), гидроксид калия, активация, карбонизация, увеличение скорости активации

In the work the process for receiving granulated activated carbons using potassium hydroxide as inorganic addition is investigated. Activation step had special attention for researchers. It is established that including of kali in carbon-tar paste in certain quantities don't lead to essential changes in quality of carbonized granules while as activation hold time decreases. In this case abrasion resistance rests about 90%. It is also noted that due to additions of potassium hydroxide volume of mesopores increases ~ in 2 times and volume of macropores decreases ~ in 2,5 times and in case of KOH addition above 1,5% development of micropores dominates.

Keywords: activated (active) carbon, carbon-tar composition (paste), potassium hydroxide, activation, carbonization, enhancement of activation process rate

Введение

Как известно, адсорбционные процессы эффективны для удаления цветности, запахов, биологических и органических веществ в процессе очистки от выбросов различных отходов. Благодаря своим великолепным адсорбционным свойствам наиболее широко используются активированные угли (АУ) [1].

Активированные угли наряду с другими углеродными материалами широко используются в гетерогенных каталитических реакциях, так как они удовлетворяют большинству из желательных требований для подходящего носителя: устойчивость, механическая прочность, высокая удельная поверхность и оптимальная пористость. В дополнение к своим каталитическим свойствам они могут использоваться как

подложка для металлов, используемых в качестве катализаторов в синтезе многих высококачественных химических продуктов. Адсорбционная и каталитическая работа активированных углей определяется их структурой и химией поверхности, которые могут быть обеспечены соответствующей термической или химической обработкой [2].

Одной из важных стадий получения АУ является стадия активации продуктов, полученных в результате карбонизации углеродного сырья – карбонизатов. Подбором соответствующих условий протекания данной стадии можно добиться как более лучших характеристик получаемых углеродных сорбентов, так и меньших затрат на процесс.

Активные угли по способу активации классифицируются (табл. 1):

Таблица 1. Классификация активных углей по способу активации

Активные угли	Активация
Парогазовой активации	Перегретым водяным паром или парогазовой смесью перегретого водяного пара и диоксида углерода
Газовой активации	Диоксидом углерода, хлором, аммиаком и т.д.
Химической активации	Пропиткой углеродсодержащего материала специальными химическими реагентами ($ZnCl_2$, K_2S , H_3PO_4 , $MgCl_2$, NH_4Cl , K_2CO_3) и др.
Смешанной активации	Химическими реагентами и дополнительной парогазовой активацией для развития суммарного объема пор
С медленной карбонизацией	Пиролиз со скоростью не более $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$
С интенсивной карбонизацией	Пиролиз со скоростью не более $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

Существует два направления интенсификации процесса активации:

- технологическое - применение новых неорганических добавок КОН и исследование их влияния на активируемость и качество активных углей, полученных на основе угольной шихты с использованием в качестве связующего как каменноугольные смолы, применяемой в настоящее время;

- аппаратное – внедрение новых, более прогрессивных аппаратов активации и усовершенствование конструкции существующей печи МПА.

С точки зрения современной экономики и в условиях сложившегося мирового финансового кризиса более целесообразным способом интенсификации является *технологический* способ, так как:

- его внедрение возможно на действующем оборудовании;
- капитальные затраты при этом незначительны [3, 4].

Эксперимент, обсуждение результатов

В данной работе были получены и исследованы активные угли на основе угольно-смоляной композиции с введением добавки гидроксида калия.

1. Методика получения и исследования образцов

Получение гранулированных активных углей проводилось на оборудовании опытно-промышленного цеха в соответствии с действующей в настоящее время схемой производства активных углей на основе ископаемого сырья.

Приготовление сырых гранул с введением в угольно-смоляную с введением добавки едкого калия осуществлялось следующим образом. В смеситель-гранулятор загружали необходимое количество угольной пыли и включали перемешивающие лопасти. Затем в смеситель прибавляли смолу и одновременно вводили водный раствор неорганической добавки. Время введения связующего составляло 5 минут, в то время как водный раствор неорганической добавки вводили в течение 1 минуты. Всю массу перемешивали в течение 10-15 минут, после чего гранулировали пасту через фильтры с диаметром отверстий 1,1 мм.

Карбонизация полученных сырых гранул проводилась в две ступени при температурах карбонизации $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Карбонизированные гранулы активировались при температуре $T = 870\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для карбонизации и активации применялись электрические печи с вращающимися ретортами.

2. Характеристика исходного сырья

В качестве сырья для изготовления активных углей использовались: каменноугольный полукокс, ископаемый уголь марки СС, древесная и каменноугольная смолы. Характеристика твёрдых углеродсодержащих материалов в табл. 2.

Таблица 2. Характеристика угольной основы

Наименование основы	Выход летучих веществ, %	Содержание, %	
		Влаги	Золы
Полукокс каменноугольный для химической промышленности ГОСТ 5442-74	9,72	2,82	6,30
Ископаемый уголь марки СС ГОСТ 10355-76	16,01	1,85	5,22

В качестве связующего использовали смесь смол каменноугольной (КУС) и лесохимической (ЛХС), применяемую в настоящее время в валом производстве активных углей марок АГ-3 и АГ-5, в соотношении 30% КУС: 70% ЛХС. Влажность смеси смол составляла 2,5 %, выход кокса-16,7%.

3. Получение и исследование активных углей

С целью исследования влияния на скорость активации и качества активного угля введение в угольно-смоляную композицию добавки гидроксида калия были получены образцы сырых гранул с различными процентами содержанием добавки. Данные по составу паст опытных образцов приведены в табл.3.

Таблица 3. Рецепт паст опытных образцов

№ образцов	Состав пасты, %			
	Угольная шихта	Смола	Вода	КОН
50-0-К	66,24	26,64	7,12	0
50-1,0-К	65,24	26,91	6,88	0,97
50-1,5-К	67,52	27,02	3,95	1,51
50-2,0-К	67,74	26,25	3,98	2,03

Примечание: 50 - содержание каменного угля в шихте, %, 1,5 - количество добавки в пасте, %, К - гидроксид калия.

Приведенные в табл.3 данные показывают, что введение добавки гидроксида калия до 2-х процентов существенно не влияет на соотношение компонентов, составляющих пасту образцов. Однако в процессе грануляции было замечено, что гранулы с добавкой выпрессовываются лучше, имеют более ровную поверхность без шероховатостей.

Показано, что введение в угольно-смоляную пасту едкого калия в исследуемых количествах не приводит к существенному изменению качества карбонизированных гранул. Качество карбонизированного продукта соответствует требованиям, предъявляемым к карбонизированным гранулам промышленного производства [5].

Введение добавки гидрата окиси калия в пасту не повлияло на содержание летучих веществ в карбонизированных гранулах и их механическую прочность. Отмечено незначительное повышение зольности карбонизированных гранул с увеличением количества вводимой добавки. Следует отметить, что выход карбонизированного продукта в случае введения добавки едкого калия в угольно-смоляную пасту остается практически постоянным.

Активирование полученных карбонизированных гранул проводилось при температуре 870 °С. В качестве активатора применялась смесь водяного пара с углекислым газом (расход водяного пара составлял 10 л/мин, расход углекислого газа - 3 л/мин). В процессе активации для каждого из образцов отбирались пробы с различной степенью активирования.

На рис.1 и 2 представлена зависимость выхода активного угля и увеличения скорости активирования от количества добавки едкого калия, введенного в угольно-смоляную пасту. Из рис. 2 видно, что с увеличением вводимой в угольно-смоляную пасту добавки гидроксида калия время активирования сокращается. Относительное время активации составляет в среднем при введении 1% добавки едкого калия 0,78, при введении 1,5% - 0,64, при введении 2% - 0,60. В тоже время выход готового продукта с суммарной пористостью 0,82-0,88 см³/г снижается с увеличением количества вводимой добавки. Вполне возможно, это обусловлено тем, что в присутствии неорганической добавки увеличивается поверхностный обгар угля, что и приводит к некоторому снижению выхода готового продукта.

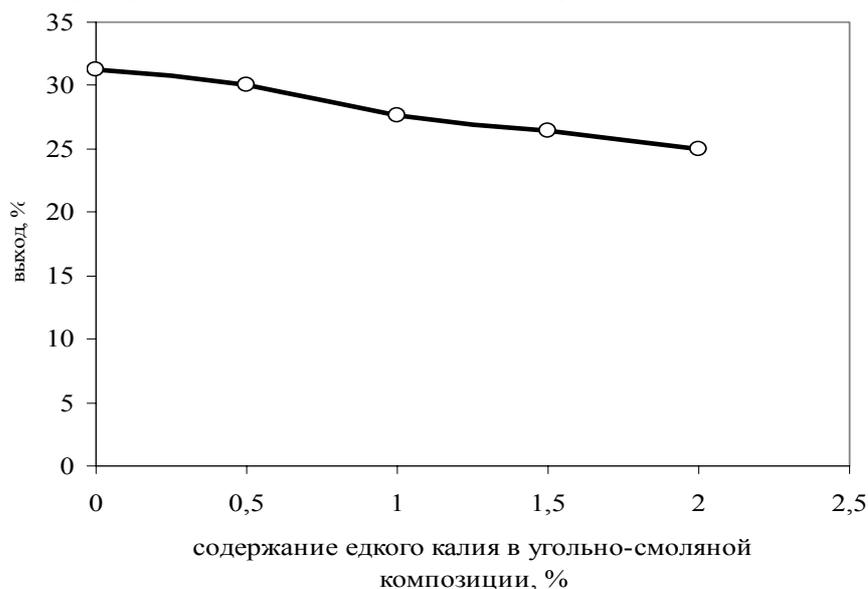


Рис. 1. Зависимость выхода АУ от содержания калия в угольно-смоляной композиции

Оптимальным количеством добавок, позволяющим резко сократить время активации гранул без существенного снижения выхода готового продукта следует считать 1,4 - 1,6%.

Очень важным является то обстоятельство, что при использовании шихтовой композиции (соотношение каменного угля и полукокса - составляет 50:50) введение в пасту добавки гидроокиси калия в исследуемых количествах не приводит к снижению механической прочности активных углей. Как и ожидалось, образцы с добавкой имеют зольность несколько выше, чем образцы без добавки, однако на показатели качества продукта увеличение содержания золы в углях с добавкой гидроксида калия не повлияло.

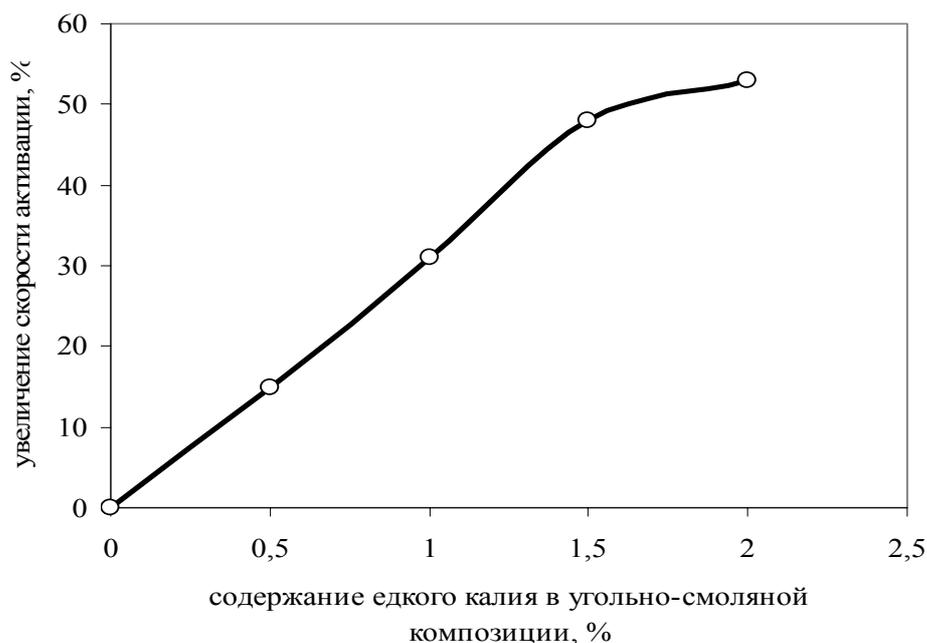


Рис. 2. Зависимость увеличения скорости активации от содержания едкого калия в угольно-смоляной композиции

Установлено, что при введении в угольно-смоляную пасту добавки свыше 1,5% процесс активации идет настолько интенсивно, что преобладающее развитие получают микропоры.

В процессе прогрессирующей активации образцов как с добавкой, так и без неё наблюдается увеличение динамической активности по бензолу и снижение динамической активности по хлористому этилу вследствие возрастания размеров микропор с увеличением продолжительности активирования. Механическая прочность активных углей прогрессирующей активации на данной шихтовой композиции изменяется не существенно, что позволяет вести процесс активации до требуемой суммарной пористости без потери прочностных характеристик активных углей.

Стоит отметить, что введение в угольно-смоляную пасту добавки гидрата оксида калия оказывает влияние как на изменение скорости активации, так и на характер макропористой структуры активных углей. На рис. 3 приведены изотермы адсорбции паров бензола при 20 °С для активных углей с различными добавками КОН.

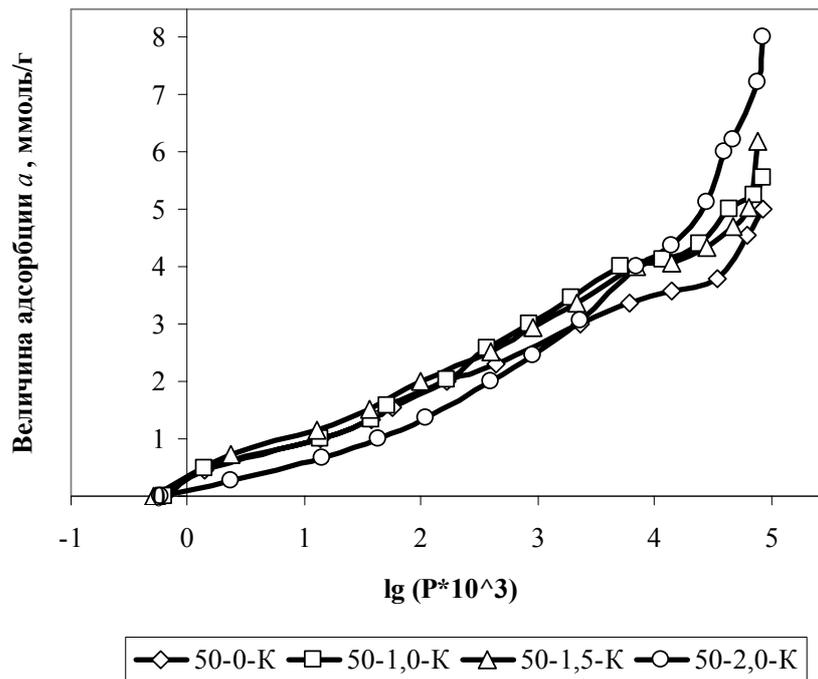


Рис. 3. Изотермы паров адсорбции бензола при 20 °С на активных углях с различными добавками гидроксида калия

Анализ изотерм адсорбции полученных АУ, и расчёт параметров микропористой структуры по уравнению Дубинина-Радушкевича (Д-Р) показал, что введение добавки едкого калия в количестве до 1,5% приводит к увеличению объёма микропор с 0,28 до 0,33 см³/г и константы W_0 , характеризующей в уравнении Д-Р объём микропор, с 0,30 до 0,35-0,36; при введении 2% гидроксида калия объём микропор и значение W_0 снижается, что, по-видимому, объясняется повышением величины обгара углеродной части угля в процессе активирования за счёт интенсивного протекания реакции окисления. Константа V , характеризующая косвенно размер наиболее представленных микропор, при введении добавки в количестве до 1,5% остаётся практически постоянной, однако дальнейшее увеличение содержания добавки в пасте приводит к её возрастанию. Характеристическая энергия адсорбции при этом снижается с 19,05 до 16,11 кДж/моль.

Также замечено, что с увеличением количества добавки едкого калия наблюдается тенденция к повышению объёма мезопор с 0,08 до 0,18 см³/г и снижению объёма макропор с 0,18 до 0,07 см³/г.

Заключение

Одним из важных этапов получения таких перспективных углеродсодержащих сорбентов как активные угли является стадия активации. Наиболее целесообразным путём интенсификации данного этапа в силу некоторых причин является технологический способ. Одним из возможных решений является введение в угольно-смоляную композицию некоторых химических реагентов, которые приводят к селективному удалению кислорода, водорода и других гетероатомов из угля с одновременной карбонизацией и активацией. Главные

преимущества этого метода – сокращение продолжительности процесса, а также снижение температуры и потерь на газификацию. Достоинством активных углей, полученных методом химической активации, является большая однородность структуры пор в отличие от структуры углей, например, парогазовой активации.

Путём введения неорганической добавки на примере едкого калия определённой концентрации в угольно-смоляную пасту было показано, что не происходит существенного изменения качества карбонизированных гранул, но зато время активирования сокращается, а, следовательно, повышается скорость стадии активации. Обнаружено, что оптимальным количеством добавок КОН, позволяющим резко сократить время активации гранул без существенного снижения выхода готового продукта следует считать 1,4 - 1,6%. При этом механическая прочность практически не меняется и остаётся на уровне 90%. Также замечено, что добавка гидроксида калия способствует повышению объёма мезопор ~ в 2 раза и снижению объёма макропор ~ в 2,5 раза, а при добавке КОН более 1,5% преобладающее развитие получают микропоры.

Таким образом, достаточно хорошо развитая мезо- и макропористость полученных активных углей наряду с увеличением интенсивности стадии активирования позволяет прогнозировать получение на их основе катализаторов с высокими сорбционно-каталитическими свойствами.

Список литературы

1. F.-C. Wu, R.-L. Tseng, R.-S. Juang. Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water// Separation and Purification Technology, 2005.V. 47. pp. 10-19.
2. A.R. Silva, J. Vital, J.L. Figueiredo, C. Freire, B. de Castro. Activated carbons with immobilised manganese (III) salen complexes as heterogeneous catalysts in the epoxidation of olefins: influence of support and ligand functionalisation on selectivity and reusability// New J. Chem., 2003. V. 27. pp. 1511-1517.
3. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
4. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. Под общ. ред. А.В.Тарасова. М.: Металлургия. 2000. 352 с.
5. Технологический регламент производства угля активного гранулированного АГ-3, АГ-3у, АГ-5, № 6-16-2184-77.

Курилкин Александр Александрович – младший научный сотрудник в ОАО «ЭНПО «Неорганика», Электросталь, Тел. (49657)5-50-06

Мухин Виктор Михайлович – д.т.н., проф., начальник лаборатории активных углей в ОАО «ЭНПО «Неорганика», Электросталь

Киреев Сергей Георгиевич - к.х.н., научный сотрудник в ОАО «ЭНПО «Неорганика», Электросталь

Каргальцева Лариса Анатольевна - младший научный сотрудник в ОАО «ЭНПО «Неорганика», Электросталь

Kurilkin Alexandr A. – junior scientific researcher, JSC “ESPE “Neorganika”, Elektrostal, e-mail: neorg.el@mail.ru

Mukhin Victor M. – DTS, prof., chief of the laboratory of active carbons, JSC “ESPE “Neorganika”, Elektrostal

Kireev Sergei G. - scientific researcher, CCS, JSC “ESPE“Neorganika”, Elektrostal

Kargal'tseva Larisa A. - junior scientific researcher, JSC “ESPE “Neorganika”, Elektrostal