

УДК 661.183.2

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ОТСЕВОВ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОГО КОКСА КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА

© 2023 г. З. М. Мулдахметов^{1,*}, А. М. Газалиев^{1,**}, М. Г. Мейрамов^{1,***}, А. Т. Ордабаева^{1,****}

¹ТОО “Институт органического синтеза и углехимии РК”, 100008 Караганда, Казахстан

*e-mail: iosu,rk@mail.ru

**e-mail: iosu,rk@mail.ru

***e-mail: majit_m@mail.ru

****e-mail: aigul_serik_kz@mail.ru

Поступила в редакцию 07.10.2022 г.

После доработки 31.10.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Показана возможность получения углеродных сорбентов из мелкой фракции среднетемпературного кокса для очистки промышленных и сточных вод от фенолов. При этом исключается одна из экономически затратных стадий — карбонизация угольного материала. Полученные образцы испытаны на способность поглощения фенола. Содержание фенола в воде после очистки сорбентами “К12” и “ШК” снизилось с 251.00 до 0.0572 и 0.737 мг/л.

Ключевые слова: *среднетемпературный кокс, парогазовая активация, углеродный сорбент*

DOI: 10.31857/S0023117723050043, EDN: GUTQGA

В Карагандинской области действуют три крупных предприятия, производящие кокс по разным технологиям: коксохимическое производство АО “АрселорМиттал Темиртау” (АМТ) — высокотемпературный в коксовых батареях. Сырьем служат коксующиеся угли Карагандинского угольного бассейна. Побочные продукты — смола, газ;

ТОО “Евромет” — среднетемпературный кокс по технологии “Карбоника”, по принципу авто-термической неполной газификации угля, с использованием эффекта “обратной тепловой волны” в слое угля. Сырье — коксующиеся угли пласта К12 Карагандинского угольного бассейна. Побочный продукт — газ;

коксохимический цех АО “Шубаркольский комир” (ШК) — спецкокс по схеме полукоксования в печах с внутренним подводом тепла. Сырье — уголь марки “Д” Шубаркольского угольного разреза. Побочные продукты — смола, газ.

Производство кокса сопровождается образованием смол, газообразных продуктов и промышленных вод, насыщенных фенолами, крезолами и другими вредными побочными продуктами. В течение ряда лет на коксохимических производствах России и Украины ведутся исследования по получению из углей сорбентов экологического назначения для очистки газовых выбросов и сточных вод промыш-

ленных предприятий [1–3]. Высокоэффективные сорбенты получены и испытаны на опытно-промышленной установке ОАО “Запорожжкокс” [2], на установке ОАО “Харьковский коксовый завод” [4]. На ОАО НТМК построена установка производительностью 300 тонн сорбента в сутки [5]. На коксохимическом предприятии АО “Шубаркольский комир” на основе экспериментальных работ [6, 7] введено в эксплуатацию производство углеродных сорбентов из отсевов спецкокса [8].

Цель работы — получение угольных сорбентов из коксовой мелочи ТОО “Евромет” (Караганда), предназначенных для очистки промышленных вод углеперерабатывающих предприятий от фенолов.

Классическая схема получения активных углей состоит из двух стадий: карбонизации и активации карбонизованного продукта. В качестве сырья для активации использована коксовая мелочь ТОО “Евромет” (Караганда). При этом исключается одна из стадий — карбонизация угольного материала, которая требует значительных затрат на дополнительное оборудование, энергию и т.д. Кроме того, затрагиваются экологические проблемы, так как побочным продуктом карбонизации является каменноугольная смола с

Таблица 1. Технические характеристики среднетемпературного кокса К12 и спецкокса АО “Шубарколь комир” (из протоколов испытаний предприятий)

Показатель	Содержание среднее, %	
	кокс К12	кокс ШК
Массовая доля углерода, C^d	—	95.0
Массовая доля водорода, H^d	—	1.3
Зольность на сухое состояние, A^d	13.0	8.0
Выход летучих веществ, V^{daf}	2.04	8.0
Массовая доля серы, S_1^d	0.54	0.3
Массовая доля фосфора	0.097	0.02
Массовая доля общей влаги	6.97	17.5
Структурная прочность сухого кокса	80.70	76

высоким содержанием фенолов, полиароматических соединений и др.

Для сравнения в аналогичных условиях проведено активирование спецкокса производства ШК. Оба продукта представляют собой пористый материал с высоким содержанием углерода и низкой зольностью (табл. 1 и 2).

Повышенное содержание летучих в коксе ШК связано с использованием для его гашения оборотной воды, участвующей в промывке коксового

Таблица 2. Состав газообразных продуктов активирования кокса К12 и кокса ШК при температуре 850°C

Газ	Продолжительность активирования, мин					
	кокс К12			кокс ШК		
	60	90	120	60	90	120
H_2	57.13	58.82	56.28	55.13	55.70	56.00
CO_2	13.94	12.46	10.66	9.88	11.03	14.38
CH_4	0.89	1.16	0.82	0.65	0.60	0.58
CO	27.08	30.02	32.46	35.30	33.04	30.98

газа от смол. Согласно приведенным параметрам, оба образца могут быть использованы в качестве исходного материала для получения угольных сорбентов.

В качестве исходного продукта для приготовления сорбента была использована коксовая мелочь класса 0–10 мм, которая подвергалась дроблению и фракционированию до размера 2–5 мм. Содержание углерода в образцах, %: 79.21 К12 и 83.12 ШК, водорода – 7.1 К12 и 12.13 ШК.

Для выполнения работ по активации угольного материала была собрана установка (рис. 1) на базе высокотемпературной трубчатой печи (Nanyang Xinyu New Material Technology CO.Ltd, Китай) с изменяемым углом наклона. Реактор 1, изготовленный из кварцевой трубы диаметром 65 мм и длиной 600 мм, обогревается трубчатой печью 2.

**Рис. 1.** Установка активации: 1 – реактор, 2 – трубчатая печь, 3 – блок управления, 4 – парогенератор, 5 – регулятор напряжения парогенератора.

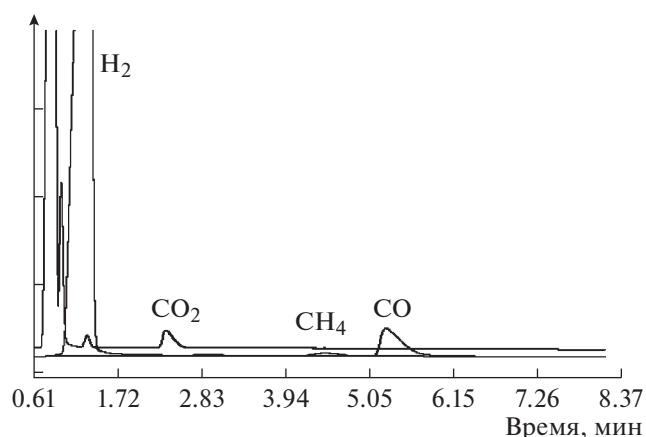


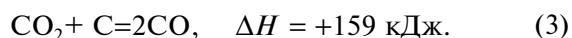
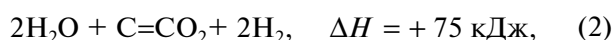
Рис. 2. Хроматограмма отходящего газа активации кокса.

Температура печи регулируется программируемым блоком управления 3. Количество пара, вырабатываемого парогенератором 4, поддерживается регулятором напряжения 5. На выходе производится забор образующегося газа для анализа.

В реактор помещали 300 г сухого кокса, включались парогенератор и, после закипания воды, печь. Температура активации 850°C. Установленное время нагрева печи до заданной температуры — 10 мин, продолжительность активации 60, 90 и 120 мин.

С помощью ГЖХ-анализа определяли состав образующихся газообразных продуктов. Установлено, что в отходящем газе содержатся водород, диоксид углерода, метан и монооксид углерода (рис. 2, табл. 2).

ГЖХ-анализ газообразных продуктов проводили на хроматографе “Кристаллюкс 4000 М” (НПФ “Мета-Хром, Россия”) с детекторным модулем 2ДТП/ПВД, на колонке NaX 3 = м, $d = 3$ мм для постоянных газов и колонке Porapak R 3 = м, $d = 3$ мм для углеводородных газов. При взаимодействии углерода с водяным паром или диоксидом углерода одновременно протекают следующие реакции:



Незначительное содержание метана может быть связано с деструктивными процессами угольного материала, приводящие к снижению массовой доли водорода с 7.43 в коксе до 4.17% в сорбенте “К12” и с 12.13 в коксе ШК до 8.33% в сорбенте “ШК”.

После завершения этапа печь автоматически отключалась и переходила в режим остывания. После снижения температуры до 60–100°C продукт разгружался путем поворота печи в удобное положение. Далее определялись показатели, характеризующие степень активации кокса “Евромет” из коксующегося угля К12, а также из спецкокса ШК по обгару, зольности, насыпной плотности, суммарному объему пор по воде, активности по йоду и метиленовому голубому (табл. 3, 4).

Испытание полученных сорбентов проводили по методикам, описанным в работе [9]. Для боль-

Таблица 3. Условия получения и характеристика сорбента “К12”

Режим получения сорбента			Зольность, %	Насыпная плотность, г/дм ³	Сорбционная емкость		Суммарный объем пор по воде, см ³ /г
температура, °С	продолжительность активации, мин	обгар, %			по йоду, %	по метиленовому голубому, мг/г	
850	60	23.61	20.13	361.00	—	80.00	0.50
850	90	26.10	21.33	411.00	—	100.00	0.51
850	120	32.32	26.75	434.00	27.31	150.00	0.70

Таблица 4. Условия получения и характеристика сорбента “ШК”

Режим получения сорбента			Зольность, %	Насыпная плотность, г/дм ³	Сорбционная емкость		Суммарный объем пор по воде, см ³ /г
температура, °С	продолжительность активации, мин	обгар, %			по йоду, %	по метиленовому голубому, мг/г	
850	60	31.31	6.37	454.00	—	115.00	0.54
850	90	38.34	7.61	439.00	—	195.00	0.55
850	120	45.03	7.22	392.00	57.00	245.00	0.56

Таблица 5. Испытание сорбентов на поглощение фенола

Проба	Содержание фенола, мг/дм ³
Вода до очистки	251.00
Вода после очистки сорбентом “К12”	0.0572
Вода после очистки сорбентом “ШК”	0.737

шинства углеродных сорбентов экологического назначения необходимы такие нормативные параметры, как: размер зерен; суммарный объем пор по воде; массовая доля влаги; насыпная плотность; прочность на истирание.

Заниженные показатели активности по йоду и метиленовому голубому не являются показателем низкого качества угольного сорбента [10]. При большой удельной поверхности возрастает доля тонких пор, в которые не помещаются крупные молекулы, такие как фенолы, ароматические и полиароматические углеводороды, содержание которых в сточных водах измеряется в мг/л, а в оборотной воде для очистки газов и гашения кокса ШК содержание фенолов исчисляется в десятках г/л.

Для возможного применения полученных сорбентов при очистке промышленных вод от фенолов был приготовлен водный раствор фенола концентрацией 250 мг/л. Раствор разделили на три части, первая из которых является контрольной, остальные пропущены через стеклянные колонки с внутренним диаметром 2.8 см, длиной 70 см, в которые помещено по 30 г сорбента “К12” и сорбента “ШК”, со скоростью 5 мл/мин. После очистки образцы были испытаны на содержание фенола в аккредитованной лаборатории “Эко-Нус” (Караганда).

Таким образом, на основании полученных результатов (табл. 5) можно сделать вывод о возможном использовании углеродных сорбентов из среднетемпературного кокса, полученного по

разным технологиям и из разных углей, для очистки промышленных и сточных вод от фенолов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки МОН РК по программе № BR10965230.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кагасов В.М., Глянченко В.Д., Унтенбергер О.Г., Тесаловская Т.М., Егоров Д.М., Капустина Н.В., Рубчевский В.Н., Чернышов Ю.А.* // Кокс и химия. 1999. № 3. С. 31.
2. *Войтенко Б.И., Рубчевский В.Н., Кагасов В.М.* // Кокс и химия. 1999. № 3. С. 33.
3. *Унтенбергер О.Г., Глянченко В.Д., Капустина Н.В., Страхов В.М., Медяник В.С. Стружухин В.А.* // Кокс и химия. 2001. № 3. С. 64.
4. *Ларин А.С., Деменко В.В.* // Кокс и химия. 1999. № 7. С. 19.
5. *Унтербергер О.Г., Глянченко В.Д., Рубчевский В.Н., Чернышов Ю.А., Колодько Г.Д., Беркутов Н.А.* // Кокс и химия. 2001. № 3. С. 68.
6. *Мейрамов М.Г.* // ХТТ. 2014. № 2. С. 50. [Solid Fuel Chemistry, 2014, vol. 48, no. 2, p. 123. <https://doi.org/10.3103/S0361521914020104>. <https://doi.org/10.7868/S0023117714020108>
7. *Акбаев Т.А., Ким С.П., Коршенко В.С., Мейрамов М.Г.* Пат. № 30178 РК // Бюл. № 7. Оpubл. 15.07.2015 г. [<https://kzpatents.com/4-30178-sposob-polucheniya-aktivirovannogo-uglya-na-kamennougolnoj-osnove.html>]
8. <https://www.youtube.com/watch?v=ujIAQTf4IgI>
9. *Колышкин Д.А., Михайлова К.К.* Активные угли, Свойства и методы испытаний. М.: Изд-во Химия, 1972. 56 с.
10. *Кинле Х., Бадер Э.* Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 216 с.