

**ПРОЦЕСС КАРБОНИЗАЦИИ ПРИ
ПОЛУЧЕНИИ АКТИВИРОВАННОГО
УГЛЯ: СЫРЬЕВАЯ БАЗА, ВЛИЯЮЩИЕ
ФАКТОРЫ (ОБЗОР)**

© 2011 Жилина М.В.,
Карножицкий П.В., к.т.н.
(НТУ «ХПИ»)

Обзор публикаций последних лет свидетельствует о росте потребления сорбентов и об интенсивности исследований в области их производства во всем мире. На основе анализа известных публикаций показана возможность и целесообразность получения и применения активированных углей из различных видов углеродного сырья. Актуальным является изучение процесса карбонизации углеродного сырья, что связано с недостатком информации по исследованиям в этой сфере.

The recent publication review shows sorbents consumption raising and an investigation in its manufacture area all over the world. The possibility and reasonability of production and employment of active carbon from the different kinds of raw materials based on well-known publications analysis are shown. The actuality of carbon materials carbonization research is caused the lack of information in this area.

Ключевые слова: сорбенты, активированный уголь, карбонизация, активация.

.....
Объем производства и потребления активированных углеродных сорбентов (активированных углей) и спрос на них во всем мире непрерывно растут. В особенности актуально получение активированных углей с заранее определенными свойствами, которые наилучшим образом отвечают требованиям конкретных потребителей.

Активированные угли применяют для очистки промышленных сточных вод, морских вод, газовых выбросов, для разделения и тонкой очистки газов, в установках подготовки питьевой воды, в производстве драгоценных металлов, для медицинских целей, в пищевой и табачной промышленности и т.д. [1]. Число публикаций по каждой из областей применения достаточно велико, и они могли бы стать предметом отдельных обзоров.

Данный обзор выполнен с целью обоснования важности проведения исследований по разработке критерия, определяющего режим процесса карбонизации. В статье приведен обзор публикаций в области общих положений технологии получения активированного угля и дана характеристика отдельных разработок.

Основными технологическими требованиями, предъявляемыми к сырью для производства высококачественных активированных углей, являются стабильность химического состава и структура сырья [2]. Именно эти показатели определяют воспроизводимость структурных и адсорбционных характеристик полученных углеродных сорбентов. Несмотря на то, что элементный состав различных видов исходного сырья может быть близок, тип пористой структуры может значительно отличаться.

В качестве сырья для получения активированного угля используют древесину, древесный уголь, торф, бурые и каменные угли, а также отходы растительного происхождения (скорлупа грецкого ореха, фруктовые косточки, кукурузные початки и т.д.).

К наиболее перспективным видам сырья можно отнести ископаемые угли. Потенциальными источниками сырья являются бурый и длиннопламенный уголь. Полукоксы и коксы бурых углей, благодаря развитой пористой структуре, могут применяться в качестве адсорбентов. В частности, они используются как дешевые одноразовые адсорбенты для очистки сточных вод. Адсорбенты на основе бурых углей получают путем активации во вращающихся печах на цепной решетке [3]. Полученные активные угли имеют развитую пористую структуру, но недостаточную механическую прочность.

В качестве сырья для получения активированного угля используют и антрациты. Антрацит и термоантрацит характеризуется развитой системой микропор и отсутствием макропор. В связи с низкой реакционной способностью, активацию антрацитов проводят в «кипящем» слое. Активированные угли, полученные из антрацитов, являются эффективными сорбентами для очистки сточной и питьевой воды [4].

Распространенным сырьем для получения активированного угля является слабо-спекающийся уголь, сорбент из которого получают путем карбонизации при 600-950 °С и дальнейшей активации парогазовой смесью [5]. Не менее важным сырьем для получения активированного угля является торф. Сорбент получают активацией полукокса, карбонизованного при 600 °С парогазовой смесью при температуре 900-950 °С [6].

Сравнительная характеристика сырьевой базы и способы получения углеродных сорбентов из различных видов твердых горючих ископаемых (от торфа до антрацитов) описаны в работе [7]. Торфы и бурые угли характеризуются большими значениями массовой доли гигроскопической влаги и выхода летучих веществ, что снижает возможный выход углеродного сорбента и ухудшает технико-экономические показатели его производства. При использовании в качестве сырья каменных углей, неблагоприятным фактором является их спекаемость. Для устранения ее влияния необходимы предварительное окисление углей или использование угольных смесей с участием отошающих компонентов, что усложняет технологию. Наиболее перспективным можно считать использование в качестве сырья неспекающихся длиннопламенных углей и антрацитов. Первые при небольшой массовой доле влаги характеризуются повышенным выходом летучих веществ, достаточным для образования первичной пористой структуры на стадии карбонизации. Вторые обладают относительно упорядоченным расположением атомов углерода, что при активировании способствует развитию пористой структуры. Перспективы организации производства активированных углей на основе малометаморфизированных каменных углей и антрацитов подробно рассмотрены в работе [8].

Весьма актуальным является поиск новых источников сырья для производства активированных углей, что позволит снизить дефицит сырьевой базы. Эффективным способом утилизации отходов растительного происхождения является получение углеродных сорбентов на их основе [9]. Как в патентной источниках, так и в научных публикациях описаны многочисленные способы получения активных углей из

растительного сырья. Например, из кукурузных початков путем карбонизации при 500-600 °С [10], из льняной костры при 300-450 °С, из шелухи ячменя при 290-320 °С [11], на основе скорлупы грецких орехов карбонизацией при 800 °С [12]. Активированный уголь получают также из каучука при температуре карбонизации 450-600 °С [13], твердого кофейного шлама и т.д.

Предлагаемые технологии получения активированного угля включают две основные стадии: карбонизацию и активацию. Эти стадии позволяют развить пористую активную поверхность сорбента, которая определяет его качество и область применения. Карбонизация представляет собой процесс превращения исходного материала в карбонизат при воздействии высоких температур. Во время карбонизации формируется предструктура поверхности активированного угля, которая является основным показателем качества сорбента [14]. Эффективность процесса карбонизации зависит от таких показателей, как конечная температура, скорость нагрева и продолжительность выдержки.

Активация представляет собой процесс прокаливания в атмосфере окисляющих (активирующих) газов – кислорода, водяного пара или углекислого газа. Основными показателями процесса активации являются температура процесса и свойства активатора. Как утверждают Елчина В.И и Гуржиянц В.М. [15], для оптимального температурного режима активации углеродного материала газообразным реагентом следует определить условия внутреннего кинетического режима реагирования на поверхности его микро- и переходных пор. Во время активации происходит так называемое «раскрытие» пор, а именно очищение поверхности. Активация позволяет не только увеличить объем и количество пор, но и изменить их характер.

Многие работы посвящены исследованию процесса активации. Изучено влияния конечной температуры карбонизации на

увеличение сорбционной поверхности активированного угля [16]. Было исследовано воздействие различных активаторов на пористую структуру. Детально изучены различные температурные режимы активации в широком интервале температур: 190-1100 °С. Показано, что у различных материалов области степени обгара углеродного сырья расположены в разных диапазонах изменения температуры, но в одном диапазоне изменения скорости реакции.

Температурный режим активации более четко определен и колеблется в пределах 850-950 °С независимо от исходного сырья. Но основная роль образования микропор в угле в процессе активации зависит от структуры исходного материала. При воздействии высокой температуры происходят сложные химические реакции разложения и конденсации, однако при этом практически вся первоначальная структура исходного материала (пустоты, каналы, поры) не разрушается [17].

В литературе отражен ряд суждений о характере развития пористой структуры в активном угле. Качество сорбента определяет не только сорбционная емкость активной поверхности, но и характер пористости. Радужкевич Л.В. [18] считает, что микропористая структура активированного угля связана с определенными состояниями графитового тела, а переходная и макропористость зависят от природы исходного материала и условий получения активированного угля. Чтобы получить уголь с развитой переходной пористостью, нужно ее развивать в процессе карбонизации. Дубинин М.М. в своих ранних работах полагал, что микропористая структура развивается в процессе активирования угля, поскольку за счет выгорания реакционноспособных составных частей зерен угля происходит развитие пористой структуры, приводящее к значительному возрастанию адсорбционного объема. Если выгорание происходит частич-

но – образуются микропоры, если полностью – переходные поры [19].

Характер пористой структуры активированного угля определяет область применения сорбента. Получение сорбентов из углеродных материалов – известный технологический процесс. Однако для того, чтобы установить возможность получения сорбента на основе нового материала, необходимо проводить комплекс научно-исследовательских работ, трудоемких, длительных и требующих достаточно высокой квалификации исполнителей. Причинами тому служат исключительная сложность строения и многообразие свойств различных углеродных материалов и сорбентов на их основе, а также недостаточная изученность процессов получения сорбентов. По причине разнообразия сырьевой базы, технологические процессы получения активированного угля значительно отличаются друг от друга.

Большое количество работ посвящено исследованию процесса активации, в то время, как процесс карбонизации представляется недостаточно изученным. В то же время пористость, получаемая в процессе активации, в значительной мере предопределяется вторичной структурой угля-сырца (карбонизованного остатка).

Процесс формирования пористости угля-сырца при термическом разложении зависит от многих факторов, к которым относятся: выход летучих веществ, состав выделяющегося газа, температурный режим карбонизации и др. До настоящего времени не существует критерия, который позволил бы заранее предсказать пористость угля-сырца в зависимости от свойств исходного сырья и режима термообработки. Это приводит к необходимости экспериментального подбора оптимальных условий переработки [20].

На основании обобщения литературных данных [20;21;22] в табл. 1 и 2 приведены характеристики сырья (элементный состав) и режимы карбонизации для получения

активированного угля при использовании исходных материалов растительного происхождения – древесины березы, скорлупы грецкого ореха, косточек абрикоса и винограда, слабоспекающего угля и торфа.

При анализе данных, приведенных в таблицах можно отметить, что показатели элементного состава древесины березы, скорлупы грецкого ореха, косточек абрикоса и косточек винограда близки, но значительно отличаются от элементного состава торфа и слабоспекающего угля.

Что касается конечной температуры карбонизации (t_k), то она варьируется в широком диапазоне (от 350 до 950 °С) и не зависит от элементного состава сырья. Например, конечная температура карбонизации древесины березы может составлять как 400, так и 700 °С, а карбонизацию торфа проводят не менее чем при 900 °С.

Количество исследований, посвященных изучению температуры карбонизации, невелико, что усложняет выбор оптимального термического параметра процесса. Колеблется также и значение скорости нагрева (V_n): от 3 до 15 град/мин. Причем исследование влияния скорости нагрева в интервале 1-30 град/мин показало, что увеличение скорости подъема температуры вызывает снижение выхода продукта. При больших скоростях нагрева процесс карбонизации становится неэффективным из-за резкого уменьшения выхода углеродного материала.

Поверхность активированного угля, получаемого из сырья растительного происхождения, имеет в основном макропористую структуру при больших скоростях нагрева. Это связано с интенсивным выделением летучих веществ, которые и разрушают микропоры недостаточно механически прочного сорбента. Оптимальная скорость нагрева для каждого вида сырья не определена.

Продолжительность выдержки карбонизата (t_b) меняется от 1 до 4 ч. Влияние этого

показателя на качество получаемого сорбента режима карбонизации ни критерии, также недостаточно изучено. определяющие основные характеристики процесса.

Таким образом, в настоящее время не установлены ни общий критерий выбора

Таблица 1

Элементный состав сырья

Сырье	Элементный состав, %				
	углерод	водород	азот	кислород	сера
Древесина березы	49,61	6,32	1,12	43,76	0,09
Скорлупа грецкого ореха	51,17	6,37	0,47	41,91	0,08
Косточки абрикоса	55,3	6,6	1,4	36,2	0,3
Косточки винограда	50,14	7,07	1,94	40,85	
Слабоспекающийся уголь	87	4,8	1	6,4	0,8
Торф	55-60	5-6	1-3	30-40	0,5-1,5

Таблица 2

Режимы карбонизации

Сырье	Режимы карбонизации		
	$t_k, ^\circ\text{C}$	$V_n, \text{град/мин}$	$t_b, \text{ч}$
Древесина березы	400-700	10	2
Скорлупа грецкого ореха	400-800	10	1-4
Косточки абрикоса	650-950	5	2
Косточки винограда	500-600	3-5	1
Слабоспекающийся уголь	600-950	2-20	1,5-3
Торф	900-1000	10	1-3

Выводы

Получение сорбента заданного качества в процессе активации существенно зависит от предварительной стадии карбонизации исходного углеродного материала. В отличие от процесса активации, который достаточно широко изучен во многих работах и имеет четко определенные параметры, в настоящее время не найден общий показатель, определяющий режим процесса карбонизации. Поэтому актуальной задачей является исследование процесса карбонизации с целью поиска технологических критериев, позволяющих определить оптимальные условия технологии получения сорбента высокого качества.

Библиографический список

1. Кингле Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кингле, Э. Бадер. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
2. АС 400165 СССР. Способ получения активного угля из углеродсодержащего материала / Андреев Ю.В., Белов И.Ф. – 1983. – Бюл. № 10.
3. Махорин К.Е. Высокотемпературные установки с кипящим слоем / К.Е. Махорин, А.Т. Тищенко. – Киев: Техника, 1966. – 210 с.
4. Улановский М.Л. Сырьевая база производства активированного антрацита. Оценка качества его опытных партий / М.Л. Улановский, И.Д. Дроздник, Н.А. Клименко, М.Н. Тимошенко,

- С.В. Гречаник // *Кокс и химия*. – 1996. – № 3. – С. 14-16.
5. Пат. 97107745 Россия, С01В31/08. Способ получения активированного угля / **Окладников В.П., Решетников С.А., Ржечицкий Э.П.**; заявл. 08.05.1997; опубл. 10.07.1998.
6. **Маслов С.Г.** Торф – как растительное сырье и направление его химической переработки / **С.Г. Маслов, Л.И. Инишева** // *Химия растительного сырья*. – 1998. – № 4. – С.5–7.
7. **Дроздник И.Д.** Сырьевая база и основные способы получения углеродных сорбентов (Обзор) / **И.Д. Дроздник, М.Л. Улановский, А.И. Гордиенко** // *Кокс и химия*. – 1995. – № 10. – С.13-19.
8. **Гордиенко А.И.** Перспективы организации отечественного производства активных углей на основе малометаморфизованных каменных углей и антрацитов / **А.И. Гордиенко, И.Д. Дроздник** // *Углехимический журнал*. – 2008. – № 3-4. – С. 5-6.
9. **Бакланова О.Н.** Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья / **О.Н. Бакланова, Г.В. Плаксин, В.А. Дроздов** // *Российский химический журнал*. – 2004. – Т. 18. – № 3. – С. 89-94.
10. **Абрамов М.В.** Углеродный сорбент на основе льняной костры / **М.В. Абрамов, Р.М. Тюлина, В.Т. Ярославцев** // *Журнал прикладной химии*. – 1994. – Т. 67. – № 5. – С. 867-870.
11. Пат. 2315712 Россия, 27.01.2008. Способ получения активированного угля из отходов сельского хозяйства.
12. **Багреев А.А.** Активный уголь на основе скорлупы грецких орехов / **А.А. Багреев, А.П. Брошник, В.В. Стрелко, Ю.А. Тарасенко** // *Журнал прикладной химии*. – 1999. – Т. 72. – № 12. – С. 942-946.
13. АС 1162748 СССР, МКИ С01 В 31/08. Способ получения активированного угля / **Ланицкая С.А.** – 1985. – № 10. – С. 62.
14. **Фенелонов В.Б.** Пористый углерод / **В.Б. Фенелонов**. – Новосибирск: ИК СО РАН, 1995. – 513 с.
15. **Елчина В.И.** Изучение температурных режимов активации при получении углеродных адсорбентов / **В.И. Елчина, В.М. Гурджиянц** // *Химия твердого топлива*. – 1980. – № 5. – С. 60-66.
16. **Савельева Л.В.** О влиянии параметров процесса карбонизации и активации на формирование адсорбционных и молекулярно-ситовых свойств адсорбентов на основе слабоспекающегося угля / **Л.В. Савельева, В.И. Умникова, Г.В. Дворецкий, Л.Н. Савельев** // *Химия твердого топлива*. – 1977. – № 5. – С. 17-22.
17. **Sanchez A.R.** Influence of Starting Char Properties on Porosity Development During CO Activation / **A.R. Sanchez, A.A. Elguezabal, O.C. Valencia, D.L. Gutierrez** // *Journal of Porous Materials*. – 2002. – № 9. – P. 185-194.
18. **Радушкевич Л.В.** Теория динамики адсорбции на реальном зернистом адсорбенте // *Журнал физической химии*. – 1949. – Т. 23. – № 12. – С.371-376.
19. **Дубинин М.М.** Физико-химические основы сорбционной техники / **М.М. Дубинин**. – М.: Госхимиздат, 1935. – 1411 с.
20. **Вольнцева З.П.** Применение термометрического анализа в технологии производства активных углей / **З.П. Вольнцева, С.Л. Глушанков, А.Н. Кетов, В.В. Печковский, З.А. Шмелева** // *Журнал прикладной химии*. – 1965. – № 10. – С. 2359-2362.

Рукопись поступила в редакцию 10.06.2010