

УДК 661.183

НЕТРАДИЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И НОВЫЕ ВИДЫ СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

© 2022 г. П. Н. Коновалов^{1,*}, Н. П. Коновалов^{1,**}

¹ ФГБОУ ВО Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074 Иркутск, Россия

*e-mail: isknp@rambler.ru

**e-mail: knp@istu.edu

Поступила в редакцию 02.02.2022 г.

После доработки 31.05.2022 г.

Принята к публикации 08.06.2022 г.

Рассматривается технология получения углеродных сорбентов из композитов на основе фенолформальдегидной смолы для извлечения благородных металлов из пульпы. Приведены режимы процесса карбонизации и последующей активации сорбентов воздействием СВЧ-излучения в среде пара и инертного газа.

Ключевые слова: *активные угли, фенолформальдегидная смола, сорбент, СВЧ-излучение*

DOI: 10.31857/S0023117722060056

При промышленном производстве активных углей (АУ) традиционными методами при использовании стандартных способов нагрева сложно выдерживать такие показатели, как скорость нагрева и температуру в заданных пределах, что делает технологию трудно воспроизводимой и отражается на стабильности качества конечного продукта. При этом стадии получения АУ стандартным способом характеризуются значительными затратами механической (прессование, дробление) и тепловой (карбонизация, активация) энергии.

Процесс карбонизации проходит в инертной среде или в вакууме при температуре процесса от 700 до 900°C и зависит от типа получаемого сорбента и исходного материала. Температура активации может достигать 900°C, что так же, как и при карбонизации, зависит от вида исходного сырья и типа получаемого сорбента [3, 4].

Проблема получения сорбентов, обладающих высокими показателями сорбционной емкости и механической прочности, особенно актуальна при организации пульпового противоточного процесса извлечения благородных металлов. По результатам промышленных испытаний и из опыта эксплуатации угольно-сорбционной технологии установлено, что при приемлемых показателях по сорбционно-кинетической активности прочность применяемых сорбентов должна составлять не менее 85% [1, 2]. В противном случае неизбежны повышенные затраты на сорбент и безвозвратные потери сорбированных металлов за счет уноса продукта с твердой фазой пульпы.

Указанным требованиям по прочности не отвечает ни одна из серийных отечественных марок активных углей, получаемых из традиционных видов сырья по традиционной технологии переработки. Дело в том, что все традиционные виды сырья, в первую очередь ископаемые угли, имеют высокий выход летучих веществ при термообработке, что неизбежно приводит к образованию микро-, мезо- и макропор, а в дробленных материалах — микротрещин, что значительно снижает механическую прочность термообработанного сорбента [6]. Порообразование при активации дополнительно снижает механическую прочность получаемого сорбента. Для применяемого углеродного сырья характерно значительное содержание минеральных компонентов, количество которых в процессе переработки в АУ увеличивается в 3–4 раза за счет потери углеродной массы в виде летучих веществ при карбонизации и обгара при активации, что и увеличивает потерю прочности [7].

Все это является одной из основных причин поиска новых видов сырья и технологий получения углеродных сорбентов. Еще одним стимулом к разработке новых технологий получения УС является высокая энергоемкость существующих промышленных технологий [3].

Относительно новое сырье для получения углеродных сорбентов — синтетические смолы. Из большого их разнообразия, выпускаемого промышленностью, наибольшее внимание исследователей, получающих УС, уделяется азотсодержа-

щим, фуриловым и фенолформальдегидным смолам.

Фенолформальдегидные смолы (ФФС) в основном используются для получения различных пластмасс и пластиков [8]. Кроме того, они представляют собой перспективное сырье для целевого получения углеродных сорбентов, проявляющих сорбционную способность к ионам благородных металлов. Углеродные сорбенты получали из промышленных марок фенольных смол с использованием твердой новолачной смолы СФ-011, жидкой резольной К-6 [9], резольной с низким молярным отношением фенола к формальдегиду 0.85, феноланилино-формальдегидных смол [10] и исследовали их структуру. Работы проводились с целью получения УС с направленно регулируемой пористой структурой для сорбции крупных органических молекул. Было установлено, что объем пор в таких сорбентах и распределение их по размерам можно регулировать на всех стадиях получения: при синтезе смол, карбонизации, активации.

Отвержденные ФФС обладают жесткой сетчатой структурой, образованной за счет большого числа связей химического и физического характера. При их карбонизации выход углеродного остатка достигает 55–60%. Полученный карбонизат содержит большое количество пор, образуемых продуктами термического разложения фенольных смол.

Экспериментально доказано [2], что из композиционных материалов на основе ФФС, армированных углеродсодержащими наполнителями, имеющих жесткую сетчатую структуру за счет большого числа регулярных межмолекулярных связей, могут быть получены уникальные углеродные адсорбенты. Развитая пористая структура материалов приобретает дополнительную упорядоченность в результате карбонизации наполнителя. Медленная скорость выхода летучих веществ и невысокие темпы подъема температуры карбонизации способствуют достижению равномерного распределения напряжений в материале и сохранению прочности адсорбентов свыше 80% при общей пористости не менее 0.55 см³/г. Основу карбонизованного материала составляет углеродный скелет с содержанием углерода более 94%. Количество зольных компонентов в карбонизате не превышает 2.5%.

Углеродные сорбенты, полученные из материалов на основе фенолформальдегидных смол, проявляют высокую избирательность по отношению к ионам благородных металлов. Сорбционные процессы в гетерофазных системах, с участием комплексных ионов благородных металлов и углеродных сорбентов на основе ФФС, характеризуются невысокими энергиями активации (9.6–10.2 кДж/моль) [2].

Таким образом, на основе полимеров из фенолформальдегидных смол, а также отходов их производства и промышленного использования возможно получение высококачественных углеродных сорбентов для целевого применения в гидрометаллургии.

Технологические схемы получения УС на основе ФФС условно можно разделить на четыре стадии: подготовка сырьевых компонентов и формирование исходных заготовок; карбонизация заготовок при высокой температуре без доступа воздуха; активация гранулированного карбонизованного материала при температуре 800–1000°С с помощью одного или нескольких активирующих газов; фракционирование и упаковка готового материала.

Для изготовления фенолформальдегидных смол применяют фенолы различного происхождения и формальдегид. Поликонденсацию этих материалов осуществляют в присутствии катализатора. Характер и свойства продуктов реакции поликонденсации зависят от состава сырья, мольного соотношения компонентов и типа катализатора; в зависимости от этих факторов могут быть получены термопластичные новолачные или терморезистивные резольные смолы.

На отвержденные фенолформальдегидные смолы не действуют холодные и горячие масла, разбавленные минеральные кислоты, растворы солей, водяной пар и хлор. Разрушаются смолы под действием щелочей, крепкой серной кислоты и сильных окислителей типа азотной кислоты. Фенолформальдегидные смолы, модифицированные различными добавками, приобретают специфические свойства, например, повышенную механическую прочность или монолитность.

Увеличение сорбционной емкости углеродных сорбентов возможно за счет увеличения открытой пористости и развития микропористой структуры. Повышение же механической прочности углеродных сорбентов может быть достигнуто упорядочением структуры продукта. Чем больше упорядоченность в расположении пор, тем выше прочностные свойства.

Сформировать упорядоченную структуру пор и сделать ее открытой можно посредством введения в синтетические смолы армирующего наполнителя. В качестве таких наполнителей применяются волокнистые материалы органического происхождения (бумага, хлопчатобумажная ткань, древесная мука и т.д.). Смола заполняет промежутки между волокнами и, впитываясь в них, связывает слой волокнистой основы в монолитную массу. Если эту отвердевшую массу подвергнуть термообработке, то на месте волокон наполнителя при их выгорании будут образовываться каналы и поры. Причем с учетом того, что наполнитель имеет упорядоченную структуру и

не имеет разрывов, пористость будет равномерной и открытой. Таким образом, равномерность распределения пор целевого продукта будет определяться структурой и строением наполнителя. При пропитке наполнителя раствором связующего, в роли которого выступают синтетические смолы, не только проникает в поры между волокнами наполнителя, но и пропитывает сами волокна.

В процессе горячего прессования синтетические смолы (связующее) претерпевают ряд превращений. Размягчение и расплавление их начинаются при температуре около 80°C. Под воздействием давления, создаваемого при прессовании, связующее вдавливаются в поры наполнителя. Структурирование и отверждение смол, вызванные полимеризацией, начинаются при 110–120°C и заканчиваются, например, для фенол-формальдегидных смол при 160°C. Выше этой температуры не наблюдается существенного увеличения скорости отверждения. Время выдержки при прессовании составляет 5 мин на 1 мм толщины прессуемой заготовки. Горячее прессование позволяет получить плотный, монолитный и очень прочный материал.

Режим отверждения смолы составляет: 60–80°C – 8 ч; 80–140°C – 8 ч; 140–160°C – 8 ч; 160–180°C – 4 ч; 180–200°C – 4 ч.

При получении сорбентов из полимеров на основе фенолформальдегидных смол, так же как и из традиционного сырья, процесс карбонизации является одной из основных стадий в технологии производства УС. Условия карбонизации (температура и скорость нагрева материала) определяют выход углеродного остатка, степень развития первичной пористой структуры и механическую прочность карбонизата. Немаловажное значение имеют время выдержки при конечной температуре, способ и время охлаждения обработанных изделий. Совокупность всех перечисленных факторов является определяющей в формировании механической прочности УС.

По результатам исследований [12], процесс карбонизации резольных фенолформальдегидных смол следует ограничить температурой 700°C, а новолачных фенолформальдегидных смол – 600°C.

Углеродные остатки, карбонизованные при температурах 600–700°C, отвечают максимальному содержанию парамагнитных центров, что, вероятно, соответствует периоду наиболее полного исчезновения образовавшихся на ранних стадиях температурного нагрева промежуточных ароматических радикалов в результате слияния их в конденсированные ароматические системы. При температуре выше 700°C наблюдается резкое падение концентраций парамагнитных центров в углеродных материалах из полимеров на основе фенолформальдегидных смол, объясняемое про-

цессами упорядочения первичной структуры, с образованием и ростом пакетов углеродных сеток и их шивкой ароматическим и линейно полимеризованным углеродом.

Карбонизация заготовок осуществляется в инертной засыпке в печах с электрообогревом. Скорость подъема температуры не должна превышать 1 град/мин. Время карбонизации определяется выдержкой материала при температуре печи на входе 330–540°C и на выходе 250–400°C со скоростью прогрева материала в печи 20–50 град/ч и составляет, как правило, не менее 30 мин. Карбонизованный материал охлаждается в водяной ванне, после чего сушится в барабанной печи при температуре 200–250°C, дробится в стандартных щековых дробилках до размеров гранул неправильной формы в пределах 2–5 мм. Разделение фракций проводится на грохотах.

Активация в процессе получения УС из полимеров на основе ФФС – основная стадия развития пористой структуры сорбентов. Активирующими агентами в большинстве случаев служат углекислый газ или водяной пар; при этом продукт реакции (оксид углерода) используется для обогрева реакционной зоны. Обычно режим активации разделяют на четыре стадии по основным изменениям углеродного скелета и пористости активируемого материала, при этом наблюдаются такие же закономерности развития пористой структуры, как и при активации карбонизованного традиционного сырья [5]. При обгаре менее 20% происходит расширение входов в поры, при обгаре 20–45% равномерно развиваются микро- и мезопоры, при обгарах 45–74% появляются супермикропоры, увеличивается объем мезопор, снижается механическая прочность частиц. При обгаре выше 70% увеличиваются объемы мезо- и макропор и резко уменьшается механическая прочность сорбента.

Активация подготовленного карбонизата проводится в промышленных многополочных печах активации МПА парогазовой смесью с получением полуфабриката углеродного сорбента с последующим его додрабливанием до фракции 2–4 мм.

Температурный режим активации в пределах 850–920°C регулируется подачей воздуха для дожигания газов активации. Расход водяного пара составляет 6.0–8.0 кг/ч (на килограмм выгруженного сорбента в час).

Процессы карбонизации достаточно ограничивать скоростями подъема температуры 2 град/мин и конечной температурой 600–700°C. Процессы активации целесообразно проводить перегретым водяным паром или его смесью с углекислым газом при температурах 850–920°C до степени обгара не более 45%.

Однако колебания температуры печи на каждой стадии производства сорбента приводят к заметной неоднородности карбонизированного продукта по основным физико-химическим и механическим свойствам.

Для повышения качества материала требуется более жесткое соблюдение температурного режима работы печи. В условиях промышленного производства жесткое соблюдение режимов работы печи — задача невыполнимая ввиду высокой инерционности традиционных методов нагрева.

Современные исследования в области изыскания новых видов нагрева с большим коэффициентом полезного действия выявили наиболее перспективный вид энергии, позволяющий сократить время и энергозатраты на технологический процесс. Таким видом энергии является энергия электромагнитных волн сверхвысокой частоты (СВЧ). Под СВЧ-излучением принято принимать участок электромагнитного спектра с частотами колебаний, лежащими в диапазоне от 300 до 30 ГГц, и с длинами волн от 1 м до 0.1 мм, расположенных между областью “обычных” радиоволн и участком инфракрасного излучения [14].

Новые направления применения энергии СВЧ-излучения в промышленности отличаются тем, что в них полнее используются такие параметры, как рассеяние энергии в объеме образца, селективность рассеяния в зависимости от диэлектрических свойств материала, возможность модулирования энергии в пространстве и времени, использование ее в сочетании с традиционными источниками энергии для получения оптимальных температурных профилей [15].

Научные исследования по использованию электрофизических методов воздействия на вещество с целью сокращения времени проведения технологического процесса показали эффективность использования СВЧ-излучения, так как при этом достигается объемный нагрев материала, что позволяет значительно интенсифицировать процесс и повысить экономические показатели.

Первые работы по использованию энергии электромагнитного поля были проведены в 1886 г. И.И. Боргманом [16], а уже в 1914 г. во Франции была построена первая установка для сушки древесины, работавшая на использовании токов промышленной частоты 20–30 Гц [17]. В 30-е годы советские инженеры использовали токи высокой частоты для прогрева бетона в зимнее время. Этот метод получил широкое распространение в строительстве [18].

Разработанные советскими учеными методы вулканизации каучука и подогрева пластмасс перед прессованием эффективно применялись в годы второй мировой войны во Франции и США [19].

Дальнейшие работы по совершенствованию метода воздействия токами высокой частоты на материал позволили существенно улучшить технологические показатели процессов сушки (ускорение миграции жидкости), плавки металлов (сокращение времени плавки и возможность полностью автоматизировать данный процесс), протекания теплхимических реакций (сокращение времени реакций и иногда использование электромагнитного поля в качестве катализатора) за счет изменения частоты и конструкции аппаратов [14]. Все эти процессы в настоящее время активно используются в деревообрабатывающей, металлургической, химической и пищевой промышленности, а также в биологии [14]. Объектом первых исследований по высокочастотному нагреву неметаллических материалов были ткани живых организмов. Этот метод нашел свое применение в медицине (диатермия) [14].

Тепломеханическое воздействие при высоких скоростях нагрева приводит к возникновению больших давлений паров в нагреваемом материале, вызываемых тепловым расширением, и приводящим к разрушению материала [20]. Теоретические и экспериментальные исследования в области использования этого метода при добыче углей были проведены Московским энергетическим институтом (МЭИ) совместно с ВУГИ [20]. В результате было дано объяснение причинам разрушения угля в электрическом поле, основанное на анализе неоднородности его структуры, и намечено направление дальнейших исследований, связанное с повышением частоты источника.

Исторически первыми областями применения СВЧ-генераторов принято считать радиолокацию и ускорительную технику. Однако появление источников СВЧ-излучения большой мощности и сравнительно небольших размеров, таких как клистроны и магнетроны, позволило в настоящее время распространить СВЧ-установки на промышленных предприятиях (в основном в пищевой промышленности) и в быту.

Для использования таких установок в технологических процессах переработки твердых материалов необходимо знать электрофизические свойства этих материалов и принцип воздействия на них энергии поля СВЧ.

ВЫВОДЫ

1. Низкая сорбционная емкость и механическая прочность УС, получаемых из углеродного сырья по традиционной технологии, не обеспечивают требуемой эффективности процесса извлечения благородных металлов из пульп, особенно по современной технологии пульпового противоточного процесса.

2. Альтернативными сорбентами для извлечения благородных металлов по технологии пульпового противоточного процесса являются УС, полученные из композитов на основе фенолформальдегидных смол под воздействием микроволнового излучения, что значительно снижает энергетические затраты на их производство и обеспечивает полный контроль и управление процессом нагрева, что исключает возможность перегрева и потери продукта.

3. Разработка дешевого, прочного УС, высокоэффективного в процессе извлечения благородных металлов из пульп, является актуальной задачей, имеющей большую научную и практическую значимость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернов В.К., Елишин В.В., Суринова С.И. Сорбционное извлечение благородных металлов из цианистых пульп активированными углями. // Гидрометаллургия золота. М.: Наука, 1980. С. 88.
2. Дударев В.И. Углеродные адсорбенты для извлечения металлов из растворов и пульп. Дис. ... д-ра техн. наук. М.: МХТИ, 2001. 269 с.
3. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.М. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 238 с.
4. Олонцев В.Ф. Российские угли. Пермь. Изд-во "Мультиграф", 1996. 89 с.
5. Dubinin M.M. //Proc. Fourth. Intern. Symposium on Reactivity of Solids. Amsterdam. 1961. P. 643.
6. Еремин И.В., Лебедев В.В., Цикарев Д.А. Петрография и физические свойства углей. М.: Недра, 1980. 253 с.
7. ГОСТ 25543-88. Угли бурые, каменные и антрациты. М., 1988. 18 с.
8. Канцельсон М.Ю., Балаев Г.А. Пластические массы: Свойства и применение. Справочник. 3-е изд., перераб. Л.: Химия, 1978. 384 с.
9. Иванова Л.С., Грабчак С.Л. Структура и свойства углеродных адсорбентов, полученных на основе ФФС. //Синтез и физико-химические свойства неорганических сорбентов. Киев: Наук. думка. 1986. С. 100.
10. Плаченев Т.Г., Севрюгов Л.Б. // ЖПХ. 1970. Т. 43. № 1. С. 97.
11. Леонов С.Б., Елишин В.В., Дударев Ю.Э. Получение и применение синтетических углеродных сорбентов для извлечения благородных металлов. Иркутск, 1997. С. 26.
12. Баскаков А.П., Берг Б.В., Витт О.Е. Теплотехника: Учебник для вузов / Под ред. А.П. Баскакова. 2-е изд., перераб. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 77.
13. СВЧ-энергетика (Пер. с англ. Э.Д. Шлифферс) / Под ред. Э. Окресса. М.: Мир, 1971. Т. 1. 463 с.; Т. 2. 312 с.; Т. 3. 248 с.
14. Lefevre S. Lesapplications nouvellesdesmicroondes dans l'industrietalumieredu Symposiumde Monaco. 9-е Congres International UIEg. Cannes, Oct. 20-24. 1979. P. 3.
15. Высокочастотный нагрев диэлектриков и полупроводников / Под ред. А.В. Нетушил. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1959. 480 с.
16. Семочин Н.С., Абраменко С.Н. Сушка и нагрев древесины в поле высокой частоты. М.: Гослестехиздат, 1938. 402 с.
17. Вегенер Р.В. Электроподогрев бетонных и железобетонных конструкций. М.-Л.: Гос. изд-во по строительству и архитектуре, 1953. 144 с.
18. Cable J.W. Induction and dielektrik. N. Y. 1954.
19. Табаке К.К. Некоторые вопросы нагрева неоднородных сред в электрическом поле высокой частоты: Дис. д-ра техн. наук. М., 1952. 308 с.