

ГОРНАЯ ЭКОЛОГИЯ И НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЕ

УДК 622.7, 553.556 : 622.353.4.004

МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕЙ АПСАТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДсорБЕНТОВ

К. К. Размахнин^{1,2}, И. С. Курошев², И. Б. Размахнина¹

¹Читинский филиал Института горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН,

E-mail: igdranchita@mail.ru, ул. Александрo-Заводская, 30, 672032, г. Чита, Россия

²ФГАУ Научно-исследовательский институт "Центр экологической и промышленной политики",
пер. Стремянный, 38, 115054, г. Москва, Россия

Приведена краткая характеристика сырьевой базы угля в Забайкальском крае. Рассмотрены вопросы термической и гидрохимической модификации углей Апсатского месторождения. Установлена возможность использования карбонизации, парогазовой активации и щелочной обработки ископаемых углей марки СС для повышения их адсорбционной способности. Предложена технология рудоподготовки и переработки углей Апсатского месторождения, включающая дробление, грохочение, карбонизацию и паровую активацию. Приведены характеристики исходных и подвергшихся переработке углей. Установлены основные физико-химические свойства полученных углеродных адсорбентов. Определены параметры модификации ископаемых углей. Представлены результаты компьютерного моделирования активных углеродных сорбентов, основанного на квантово-химическом взаимодействии частиц. Определены направления использования высококачественной сорбционной продукции в технологиях обращения горнопромышленными отходами.

Угли, Апсатское месторождение, рудоподготовка, термическая модификация, карбонизация, гидрохимическая модификация, парогазовая активация, щелочь, адсорбционная способность, перспективы использования

DOI: 10.15372/FTPRPI20230420

В настоящее время во всем мире резко возросли объемы добычи полезных ископаемых и использования минерального сырья для различных народно-хозяйственных целей. Подземные производства оказывают ощутимое влияние не только на массив вмещающих пород, но и на экологическую обстановку в районах их размещения. В связи с этим для предприятий угольной отрасли становится актуальным повышение общей и экономической безопасности, в том числе за счет устойчивого управления горнопромышленными отходами и применения технологий комплексного использования минерального сырья. Одно из решений этого вопроса — внедрение разнообразных инновационных материалов в угольную отрасль промышленности и расширение направлений применения ископаемых углей.

Проведено большое количество исследований, в результате которых выявлены новые области использования ископаемых углей и разработаны технологии получения высококачественной продукции, имеющей нетопливное назначение и характеризующейся высокой добавленной стоимостью. Возможность производства такой продукции обеспечивается наличием углей соответствующего качества, глубокая переработка и комплексное использование которых позволяет вовлечь в разработку мелкие по масштабам месторождения и проявления [1, 2]. Одно из наиболее перспективных направлений — получение из ископаемых углей адсорбционных материалов, т. е. углеродных адсорбентов, характеризующихся высокими сорбционными показателями [3, 4].

К адсорбентам относятся пористые материалы минерального, органического и органоминерального происхождения с развитой структурой. В различных отраслях промышленности используются такие сорбенты, как силикагели, природные и синтетические цеолиты, ионообменные смолы и активные угли. Активные угли отличаются уникальными физико-химическими свойствами: высокой сорбционной емкостью, прочностью, низкой гидрофобностью, возможностью регенерации. Такой сорбционный материал может найти широкое применение в технологиях обращения с горнопромышленными отходами, в том числе при очистке сточных и оборотных вод, захоронении и складировании радиоактивных и токсичных отходов и т. п. [5, 6].

По мнению многих ведущих ученых [7, 8], наряду с совершенствованием применяемых и внедрением инновационных методов получения активных углей, следует расширять сырьевую базу для их производства. Этого можно добиться за счет переработки углей месторождений, которые до настоящего времени не рассматривались в качестве сырья для получения активных углей или ранее не применялись для технологий сорбционных марок.

Угли представляют собой сырье многоцелевого назначения, а их широкий спектр действия обусловлен уникальными сорбционными свойствами [9]. Однако угольное сырье зачастую представлено низкокачественными углями и содержит большое количество примесей, что позволяет использовать его только для сжигания. При этом отдельные участки угольных месторождений могут состоять из высококачественного сырья, которое целесообразно использовать для получения дополнительной продукции, в частности сорбентов. Следовательно, необходимо исследовать состав и свойства угольного сырья.

На территории Забайкальского края известны несколько достаточно крупных месторождений угля: Харанорское, Татауровское, Зашуланское, Тарбагатайское, Уртуйское, Олонь-Шибирское и Апсатское.

Харанорское угольное месторождение расположено на юге Забайкальского края в 22 км от г. Борзя. Выдержанность угольных пластов по площади и мощности характеризуется как слабая. Минеральные примеси в углях Харанорского месторождения представлены глинистым материалом, кварцем, а также тонкодисперсными сульфидами и карбонатами. В настоящее время месторождение интенсивно разрабатывается открытым способом.

Татауровское месторождение бурых углей находится в центральной части Забайкальского края в 60 км от г. Читы. По результатам петрографического анализа выявлено, что в углях преобладают минералы группы витринита (70–90%) и инертинита (10–20%), минеральные примеси представлены кальцитом, кварцем, полевым шпатом и глинами. Месторождение также разрабатывается открытым способом.

Тарбагатайское угольное месторождение разрабатывалось шахтным способом, а также с применением разрезов небольшой мощности в 50 км от г. Петровск-Забайкальский. В настоящее время ведется добыча энергетических углей открытым способом.

Уртуйское угольное месторождение расположено на юго-востоке Забайкальского края. В минеральных примесях преобладает глинистое вещество, представленное гидрослюдой и каолинитом, а также тонкодисперсным кварцем, сидеритом, карбонатами и пиритом.

Олонь-Шибирское угольное месторождение находится на западе Забайкальского края в 24 км от г. Петровск-Забайкальский. Минеральные примеси представлены тонкодисперсными минералами кварца, кальцита, каолинита, слюды, и пирита. Месторождение отрабатывается открытым способом, при этом добытый уголь экспортируется в страны Азиатско-Тихоокеанского региона для энергетических целей [1, 4, 5].

Апсатское месторождение коксующихся углей на северо-востоке Забайкальского края (в 40 км от станции “Новая Чара”) — крупнейшее по запасам в регионе. Основные минеральные примеси, входящие в состав углей, представлены тонкодисперсным кварцем, кальцитом, слюдой, глинистыми минералами и пиритом. Оработка месторождения осуществляется открытым способом.

Зашуланское угольное месторождение расположено на юго-западе Забайкальского края. Минеральные примеси в углях представлены тонкодисперсными карбонатами, кварцем, глинистыми веществами, гидроокислами железа и рудными минералами. Месторождение разрабатывается открытым способом.

Основная часть угольных запасов Забайкальского края пригодна для разработки открытым способом. В настоящее время добыча углей в регионе ведется разрезами мощностью от 8 тыс. т до 5 млн т углей в год. Основная масса добытого рядового угля направляется на нужды топливно-энергетического комплекса и частных лиц. Оценка качества углей месторождений Забайкальского края, в которых заключено более 55 % запасов углей в регионе, позволила установить, что для производства высококачественных адсорбентов могут быть использованы угли марок Д, Г, ГЖО, СС, Т [8, 9].

Методика получения микропористых активных углеродистых сорбентов (потеря массы ~45–52 %) заключалась в парогазовой активации карбонизованных углей Апсатского месторождения (угли марки СС — слабоспекающийся), осуществляемой высокотемпературной обработкой дробленого угля с окисляющим агентом. Ниже представлена характеристика исходных углей Апсатского месторождения (марка СС), %:

Зольность	Влага	Выход летучих веществ	Сера общая
5.60	2.80	26.90	0.15

Предварительная рудоподготовка угля выполнялась путем его дробления до крупности –5+0.5 мм с последующей карбонизацией и парогазовой активацией карбонизированного продукта. Карбонизация велась при температуре 250–800 °С в барабанной электропечи с подачей углекислого газа. Далее карбонизат охлаждался и определялись важные для сорбционных материалов показатели: адсорбционная активность, насыпная плотность, объем микропор и суммарный объем пор. Последующая активация карбонизированного продукта проводилась при температуре 850–900 °С в электропечи при подаче окислителя. Продолжительность активации составляла от 2 до 3 ч до потери 45–52 % массы. Адсорбционная активность полученного активного углеродного сорбента проверялась по метиленовому голубому. Установлены следующие основные физико-химические свойства полученных в результате обогащения и терми-

ческой модификации углеродных адсорбентов: насыпная плотность, г/дм³ (ГОСТ 16189-70); прочность, % (ГОСТ 16188-70); объем микропор, см³/г (ОСТ 2-16-28-652-2002); суммарный объем пор, см³/г (ГОСТ 17219-71); зольность, % (ГОСТ 12597-67); выход летучих веществ, % (ГОСТ 6382-91); содержание серы, % (ГОСТ 8606-93); адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г (ГОСТ 4453-71).

Карбонизированные продукты из углей Апсатского месторождения характеризуются высокими показателями насыпной плотности, малыми объемами микропор и низкой адсорбционной активностью:

Насыпная плотность, г/дм ³	Выход летучих веществ, %	Объем пор (микропор / суммарный), см ³ /г	Адсорбционная активность, %
770.0	2.1	0.08 / 0.30	139.0

Данный результат ожидаем, так как карбонизация угля — это термическая деструкция, представляющая собой промежуточный этап получения высококачественного углеродного сорбента, за счет которой создается его первичная пористая структура и закладываются прочностные свойства. Полученный карбонизат имеет низкие адсорбционные свойства, высокую насыпную плотность и незначительный объем пор. Дальнейший процесс активации определяет наличие необходимой разветвленной структуры пор, что достигается высокотемпературным окислением парогазовым агентом при температуре 800–900 °С либо обработкой химическими реагентами. Развитая микропористая структура углеродного адсорбента формируется вследствие протекания реакции $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$.

Характеристики адсорбентов, полученных из углей Апсатского месторождения, представлены в табл. 1. Углеродный адсорбент превосходит по основным параметрам (адсорбционная активность, пористая структура) широко применяемый гранулированный активный уголь марки АГ-3. Стоимость получаемого из углей Апсатского месторождения сорбента в значительной степени ниже стоимости активного угля марки АГ-3 и импортных аналогов.

ТАБЛИЦА 1. Сравнительные характеристики углеродных адсорбентов

Углеродный адсорбент	Продолжительность активации, мин	Потеря массы, %	Прочность, %	Зольность, %	Насыпная плотность, г/дм ³	Объем пор (микропор / суммарный), см ³ /г	Адсорбционная активность, %
Активный уголь (Апсатское месторождение)	120	30	76.3	15.4	498	0.30 / 0.53	157
	180	52	69.9	19.7	455	0.44 / 0.85	230
АГ-3	—	52	85.0	19.0	450	0.35 / 0.79	198

Результаты исследований свидетельствуют о том, что углеродный адсорбент из углей Апсатского месторождения может эффективно применяться при обращении с отходами горного производства без предварительной грануляции для следующих целей: очистки сточных и оборотных вод; очистки отходящих промышленных газов; детоксикации почв; ремедиации водоемов; захоронении и складировании радиоактивных и токсичных отходов, в том числе в комбинации с другими сорбентами, в частности с природными цеолитами [10, 11]. Большое значение имеет отсутствие необходимости тонкого измельчения угля перед последующими обработкой и формированием гранул.

Полученный из апсатских углей адсорбент характеризуется невысокой, по сравнению с сорбентом АГ-3, прочностью. Однако в отсутствии жестких режимов эксплуатации, таких как адсорбция из пульпы, движущийся или кипящий слой, где применяются активные угли с прочностью не ниже 60–75% [12, 13], сорбент из апсатских углей может найти достаточно широкое применение. Проведенные исследования позволили установить параметры получения высококачественных адсорбентов из углей Апсатского месторождения и разработать технологию производства адсорбентов (рис. 1).

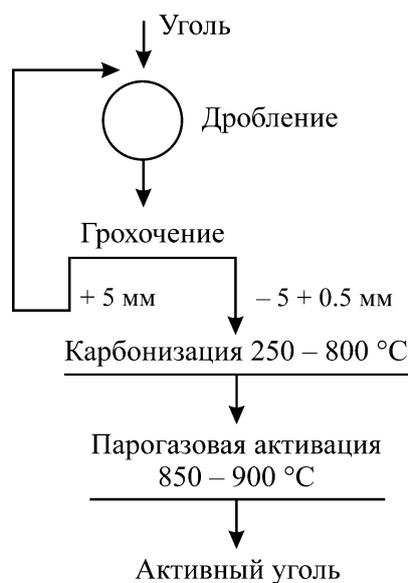


Рис. 1. Технология получения адсорбентов из углей Апсатского месторождения

При переработке и модификации углей Апсатского месторождения с целью получения адсорбентов высокого качества существует необходимость использования мелкого класса крупности (-0.5 мм), который является ценным сырьем для применения в сорбционных технологиях. Данный угольный продукт может быть распределен на класс крупности $-0.5 + 0.2$ мм, направляемый на брикетирование, и класс крупности -0.2 мм — на гранулирование. Получение сферических гранулированных сорбентов на основе апсатских углей возможно реализовать без применения связующих веществ, что значительно снижает себестоимость продукции и улучшает экологическую эффективность производства. Гранулированные углеродные адсорбенты могут применяться для очистки и разделения газов и жидкостей, рекуперации паров летучих растворителей, извлечения примесей из жидкостей и растворов, для поглощения из газов углеводородов, сернистых и азотистых соединений и т. п.

Угли Восточного Забайкалья пригодны для получения углеродных адсорбентов. Продукты полукоксования углей (бурых и каменных) марок Д и Г могут использоваться в качестве сырья для получения зернистых адсорбентов. По технологии, разработанной в Институте горючих ископаемых [11], уголь подвергается полукоксованию с получением газа, смолы и полукокса. Для производства адсорбентов полукокк обогащается с целью получения концентрата, который перемешивается в смесителе с тяжелой фракцией смолы и модификаторами и гранулируется. Гранулированная смесь с помощью процесса карбонизации достигает эффекта отвердевания гранул и последующей активации в среде с окислительным газом.

Содержащиеся в углях минеральные примеси могут влиять на качество получаемых адсорбентов и снижать их эффективность [14]. В этой связи изучена возможность обогащения углей Апсатского месторождения. Исследование на обогатимость углей проводилось методом разделения в тяжелых жидкостях, крупность минерального сырья составила 0–10 мм. Выявлено, что апсатские угли, в соответствии с ГОСТ 10100-84, относятся к категории средне- и очень труднообогащаемых (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2. Сравнительные характеристики углеродных адсорбентов Апсатского месторождения, %

Зольность		Выход		Категория обогатимости
исходный уголь	концентрат	концентрат	промпродукт	
16.7	12.8	79.2	16.3	Очень труднообогащаемые
11.8	9.8	89.1	9.6	Средняя обогатимость

Для изучения сорбционных характеристик активного угля применялся метод компьютерного моделирования системы пор, основанный на квантово-химическом взаимодействии частиц и позволяющий получить информацию о структуре угольных сорбентов. Данный метод дает возможность исследовать системы пор активных углей, представляющих собой комплекс из угля, воды и органических и неорганических ионов, которые крайне сложны для изучения экспериментальными методами по причине неупорядоченности систем.

Сорбционная активность исследуемых углеродных сорбентов оценивалась методом визуализации и рендеринга. Получены виртуальные трехмерные молекулярные модели активного угля в проекциях X , Y и Z (рис. 2). Построение модели сорбента выполнялось с помощью программы Java Applet Jmol.

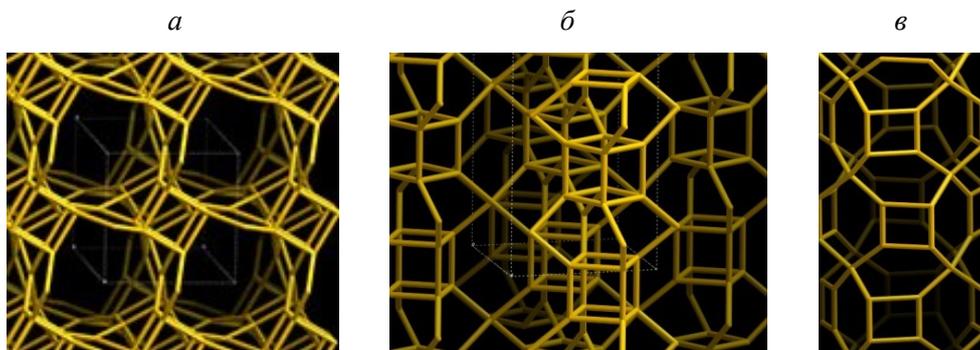


Рис. 2. Модель активного угля в фронтальной проекции: a — X ; b — Y ; v — Z

Моделями определены: удельная поверхность $1351.29 \text{ м}^2/\text{г}$ ($2516.18 \text{ м}^2/\text{см}^3$); параметры ячейки: a — 28.222 \AA ; b — 23.155 \AA ; c — 14.203 \AA ; объем — 2876.2 \AA^3 ; максимальный диаметр сферической молекулы для адсорбции в порах — 10.05 \AA .

Проведенные последующие исследования по изучению возможности гидрохимической модификации активных углей гидроксидом калия показали эффективность данного метода, который позволяет существенно повысить сорбционную емкость угольных сорбентов. Исследования проводились методом механоактивационного смешения в лабораторной шаровой мельнице при соотношении щелочь / уголь 1 г/г с последующей карбонизацией и активацией

карбонизированного продукта. Моделирование активных углей показало, что воздействие щелочью на угли Апсатского месторождения обуславливает увеличение диаметра его входных окон до ~ 1.1 нм, что определяет возможность применения углеродных сорбентов для извлечения компонентов жидких и газообразных отходов, в том числе радионуклидов, тяжелых нефтепродуктов, мышьяка, диоксида серы и т. д.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволили установить эффективность применения термических и химических методов модификации углей Апсатского месторождения с целью получения высококачественных активных углеродных сорбентов для применения в технологиях обращения с отходами горной промышленности и снижения их негативного влияния на окружающую среду. Предлагаемая технология получения активных углей экологического назначения базируется на высокой ресурсоэффективности и учитывает необходимость комплексного использования ископаемых углей, что определяет ее потенциал для внедрения в качестве доступной технологии, в частности при очистке сточных вод (ИТС НДТ 8-2015), захоронении токсичных и радиоактивных отходов, обращении с отходами производства и потребления (ИТС НДТ 17-2021), очистке отходящих газов (ИТС НДТ 20-2017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Еремин И. В.** Марочный состав углей и их рациональное использование. — М.: Недра, 1994. — 254 с.
2. **Маринин С. Д., Африкян Г. Т.** Получение углеродных сорбентов для извлечения металлов из растворов из солей // ГИАБ. — 2020. — № 4. — С. 33–43.
3. **Marya Raji, Nadia Zari, Abou el Kacem Qaiss, and Rachid Bouhfid.** Chemical preparation and functionalization techniques of graphene and graphene oxide. Functionalized graphene nanocomposites and their derivatives, Chapter 1, 2019, Elsevier. — P. 1–20.
4. **Gallios G. P., Tolkou A. K., Katsoyiannis I. A., Stefusova K., Vaclavikova M., and Deliyanni E. A.** Adsorption of arsenate by nano scaled activated carbon modified by iron and manganese oxides, Sustainability, 2017, Vol. 9, No. 10. — Article 1684.
5. **Xiaolu Liu, Ran Ma, and Xiangxue Wang.** Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution. A review, Env. Pollution, 2019, Vol. 252, Part A. — P. 62–73.
6. **Размахнин К. К.** Обоснование и разработка технологий обогащения и модификации цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья // ФТПРПИ. — 2021. — № 3. — С. 148–157.
7. **Hua Zhu, Xuetao Xu, and Xin Zhong.** Adsorption of Co(II) on graphene oxides, Polish J. Env. Studies, 2016, Vol. 25, No. 6. — P. 2675–2682.
8. **Куклина Г. Л., Мязин В. П., Сверкунова Т. П., Метелев В. А.** Комплексная геолого-технологическая переоценка качества ископаемых углей Восточного Забайкалья и перспективы их многоцелевого использования // ГИАБ. — 2004. — № 2. — С. 321–330.
9. **Мязин В. П., Ихисоева И. П., Кубдуг М. В., Куклина Г. Л.** Методы сепарации зольных уносов сжигания углей Восточного Забайкалья для извлечения из них редких элементов // Химия твердого топлива. — 2006. — № 1. — С. 75–79.

- 10. Klimova K., Pumera M., Luxa J., Jankovsky O., and Sedmidubsky D.** Graphene oxide sorption capacity toward elements over the whole periodic table: a comparative study, *J. Phys. Chemistry C*, 2016, Vol. 120 (42). — P. 24203–24212.
- 11. Куклина Г. Л.** Оценка влияния механохимических процессов на технологические свойства углей Восточного Забайкалья как сырья для полукоксования // ГИАБ. — 2014. — № 2. — С. 81–94.
- 12. Abit K. E., Carlsen L., Nurzhanova A. A., and Nauryzbaev M. K.** Activated carbons from miscanthus straw for cleaning water bodies in Kazakhstan, *Eurasian Chemico-technological J.*, 2019, No. 21. — P. 259–267.
- 13. Papurello D., Gandiglio M., Kafashan J., and Lanzini A.** Biogas purification: a comparison of adsorption performance in D4 siloxane removal between commercial activated carbons and waste wood-derived char using isotherm equations, *Processes*, 2019, Vol. 7, No. 10. — Article 774.
- 14. Ushakova E. S., Kvashevaya E. A., and Ushakov A. G.** Innovative environment-saving technology using magnetic sorbents based on carbon-containing waste from coal, *E3S Web of Conf.*, IIIrd Int. Innovative Min. Symp., 2018, Vol. 41. — Article 02004.

Поступила в редакцию 24/IV 2023

После доработки 30/V 2023

Принята к публикации 30/VI 2023