

УДК 666

ИСКОПАЕМЫЕ УГЛИ КУЗБАССА, КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ, ИЗВЛЕКАЮЩИХ ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ ИЗ ОТХОДОВ УГЛЕДОБЫ- ВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

О.Е. Шестакова, доцент КузГТУ, КемГУ (г. Кемерово)

olga_shestakova@list.ru

Л.М. Левченко, профессор ФГБУН ИНХ (г. Новосибирск)

luda@niic.nsc.ru

Н.Ю. Вертелецкая ФГБУН ИНХ (г. Новосибирск)

В.Н.Митькин ФГБУН ИНХ (г. Новосибирск)

При работе угледобывающих горных предприятий в Кузбассе происходит образование многих загрязняющих веществ. Они попадают во все природные среды: воду, почву и воздух. По этой причине в настоящее время первоочередной задачей угольной промышленности становится не увеличение добычи угля, а сохранение экологической среды в процессе работы угледобывающих предприятий и ее восстановление после их работы.

Экологические проблемы возникают в связи с загрязнением грунтовых вод, которые смешиваются с поступающими из недр в нарушенном массиве с высоко минерализованными межпластовыми водами, а также с шахтными водами, загрязненными различными химическими элементами и органическими веществами. Полученные смешанные воды требуют высокой очистки от нефтепродуктов, фенола, железа, медь, цинк, литий и других элементов.

Возникают также проблемы с объектами хранения шахтных вод. В результате некачественной гидроизоляции днищ прудов-отстойников, шламо-накопителей, а также подработки их горными работами в водоносные горизонты за счёт фильтрации вносятся отравляющие вещества. Среди них наиболее распространенными являются: сульфаты, хлориды, фенолы, нефтепродукты, оксиды азота, цианиды, барий, стронций, ртуть, марганец и другие. При этом могут загрязняться источники водоснабжения (водозаборы, водоемы колодцы, скважины).

Отвалы горных пород (терриконы и горные хребты), остающиеся на разрабатываемых территориях шахт и разрезов, являются источниками поступления компонентов-загрязнителей, уносимых в атмосферу, гидросферу и почву. В их выбросах, выделяющихся при горении, содержатся окись углерода, сернистый ангидрид, окись азота, сероводород, а также тяжелые металлы (ртуть, бериллий, марганец кобальт, титан и другие). В состав образующейся золы входят оксиды фосфора, мышьяк, молибден, хром, свинец, литий и еще более 60 микроэлементов, которые вместе с токсичными солями и сульфидами, содержащимися с породных отвалах, выщелачиваются атмосферными водами, просачиваются в почву, загрязняя ее [1].

Загрязнение почвы выбросами в атмосферу происходит также в связи с оседанием твердых частичек выбросов (зола, пыль, сажа) и поглощением газов почвой, захватом загрязнений облаками с последующим выпадением загрязняющих «кислотных» дождей. «Кислотные» дожди, образующиеся при избытке в атмосфере соединений серы, азота и углерода, поступают в почву региона и способствуют вымыванию катиона кальция, что приводит к ухудшению и без того бедных кальцием почв. Чернозёмы Кузбасса, подвергшиеся техногенному загрязнению, приобретают кислую реакцию.

Для очистки воды, почвы и воздуха используются углеродные микропористые адсорбенты. Они представляют собой высокомолекулярные пористые углеродные материалы, имеющие развитую удельную поверхность и обладающие способностью эффективно и избирательно поглощать молекулы веществ различной химической природы из газовых, парогазовых и жидких сред.

Адсорбенты можно получать из различного углеродного материала. По природе и значимости получаемых адсорбентов сырье можно классифицировать на три группы: ископаемое сырье, растительное и животное сырье и отходы производства (табл. 1) [].

Таблица 1

Углеродное сырье для получения адсорбентов

Ископаемое сырье	Растительное и животное сырье	Отходы производства
Каменный уголь Бурый уголь Торф Горючие сланцы	Древесина Скорлупа кокосов., грецких орехов Косточки фруктовые, оливковые Рисовая шелуха Кочерыжки кукурузных початков Шелуха семени хлопчатника Сахарный тростник выжатый Хлебные злаки Кофейные зерна Кости и Кровь Бурые и другие морские водоросли	Лигнин Графит Нефтяной кокс Технический углерод Опилки Отходы и крошка резины Отходы производства: - целлюлозно-бумажного - свекло-сахарного - винокуренного - кожевенного

Углеродные адсорбенты существенно отличаются от других высокопористых материалов, таких как кокс, пемза или графит, тем, что содержат **микропоры и супермикропоры**. Именно такие мельчайшие поры и являются собственно поглощающими при адсорбции газов, паров, и жидкостей. Это обусловлено колоссальной геометрической поверхностью скелета пор [2], которая может достигать $400 - 1400 \text{ м}^2/\text{г}$, т. е. 15 – 55 % от теоретически возможного значения ($2630 \text{ м}^2/\text{г}$), полученного для гипотетической модели чистого ароматического углерода. Объем микропор и супермикропор в углеродном сырье обычно колеблется в интервале $0,2 - 0,6 \text{ см}^3/\text{г}$, но может достигать $1,3 - 1,5 \text{ см}^3/\text{г}$. [1].

Большинство углеродных материалов, в частности все промышленные активные угли, содержат также **мезопоры** с объемом $0,04 - 0,2 \text{ см}^3/\text{г}$ и удель-

ной поверхностью скелета до $100 \text{ м}^2/\text{г}$, которые незначительно поглощают газы и пары, однако адсорбируют крупные молекулы органических веществ из растворов. **Макропоры** имеют малую удельную поверхность скелета менее $2 \text{ м}^2/\text{г}$ и в адсорбционных процессах важны только, как транспортные каналы [1].

Особое значение для Кузбасса в качестве сырья для получения адсорбентов имеют ископаемые угли, поскольку в условиях Кузбасса они одновременно играют роль, как полезного ископаемого, в результате добычи которого происходит загрязнение окружающей среды, так и сырье для получения адсорбентов, очищающих ее.

Для получения адсорбентов с заданными показателями качества необходимо хорошо знать исходное сырье – ископаемые угли и их свойства. Это позволит рационально управлять процессом их активирования.

Пористость в ископаемых углях зависит от двух факторов: от петрографического состава и от технологической марки угля. В петрографическом составе выделяются основные группы микрокомпонентов (витринит, семивитринит, инертинит, липтинит), различное сочетание которых формирует четыре макрокомпонента (витрен, кларен, дюрен и фюзен). Микро-, мезо- и макропористость в указанных компонентах различная. Например, при визуальной оценке макропористость наиболее хорошо проявлена в фюзене, мезопористость – в дюрене, а более плотными макрокомпонентами являются кларен и витрен. Требуется дополнительные аналитические исследования для получения результатов о микропористости петрографических компонентов углей. Важными характеристиками также являются выход летучих веществ (V^{daf}), материнская зольность (A^{d}), содержание серы (S^{d}) и др.

В отношении метаморфизма углей следует отметить, что только бурый уголь является осадочной породой. Остальные технологические марки углей соответствуют определенным ступеням метаморфизма, в условиях которого протекают сложные физико-химические и геологические процессы, приводящие к перерождению угля, изменению его первоначальной структуры и в целом уменьшению общей пористости.

Генетический ряд углей по степени метаморфизма в соответствии с ГОСТ 25543-2013 можно представить в виде последовательности технологических марок, соответствующих все более глубоким ступеням метаморфизма: Б (бурый – 0 ступень), Д (длиннопламенный – I ступень), ДГ (длиннопламенный газовый - II), Г (газовый - III), ГЖО (газовый жирный отощенный - IV), ГЖ (газовый жирный - V), Ж (жирный - VI), КЖ (коксовый жирный - VII), К (коксовый - VIII), КО (коксовый отощенный - IX), КСН (коксовый слабоспекающийся низкометаморфизованный - IX), КС (коксовый слабоспекающийся - X), ОС (отощенный спекающийся - XI), ТС (тощий слабоспекающийся - XI), СС (слабоспекающийся - XI), Т (тощий - XII), А (антрацит - XIII).

На базе кафедры геологии в 2013 г. была подготовлена коллекция ископаемых углей Кузбасса из 20 образцов. Пять образцов углей были исследова-

ны, как сырье для получения углеродных адсорбентов. В таблице 2 приведены сведения о них, описана визуальная петрографическая характеристика.

Таблица 2

Петрографическая характеристика изученных каменных углей

№	Геолого-экономический район (р-он), месторождение (м-ие), шахта (ш.), разрез (р.з), участок (уч-ток), пласт (пл.)	Технологическая марка, группа, подгруппа	Петрографическое описание углей	
			макрокомпоненты	строение и литотип,
А-1	Крапивинский р-он, Борисовское м-ие, Моховский р-з, Еловский уч-ток	Д ДВ	Кларен Фюзен	грубополосчатый блестящий уголь, кларен с прослоями фюзена
А-2	Беловский р-он, Егозово-Красноярское м-ие, ш. «Участок Полысаевский»	Г 1Г 1ГВ	Кларен	однородный блестящий уголь, представлен клареном
А-3	Кемеровский р-он, Березово-Бирюлинское м-ие, ш. Березовская	К 2К 2КФ	Фюзен Витрен	тонкополосчатый матовый уголь, представлен фюзеном с тонкими прослоями витрена
А-4	Мрасский р-он, г. Мыски Сибиргинский р-з, Курейское и Сибиргинское м-ия, Сибиргинский 1-3 уч-к	ОС 20С 20СФ	Дюрен Витрен Фюзен	тонкополосчатый полуматовый уголь, представлен дюреном с тонкими прослоями витрена и большим содержанием линз фюзена
А-5	Беловский р-он Бачатское м-ие, Бачатский р-з	СС 3СС	Дюрен Витрен	тонкополосчатый полуматовый уголь, представлен дюреном с тонкими прослоями витрена

Для данных образцов углей было проведено физико-химическое изучение для разработки углеродных адсорбентов. Для этого из каменных углей были приготовлены усредненные порошковые пробы (размер частиц 1–2 мкм), которые готовили с применением механоактивации, с контролем помола методом виброрассева на ситах с размерами ячеек 40, 100, 200, 500 и 1000 мкм. В таблице 3 приведены основные физико-химические свойства углей.

Из таблицы 3 следует, что в генетическом ряду по степени увеличения метаморфизма характерно последовательное увеличение содержания углерода, сопровождающееся параллельным снижением содержания водорода и азота от длиннопламенного до слабоспекающегося угля. Выбранные угли относятся к малозольным, содержание золы варьирует в интервале от 2,4 до 12 % мас. Отмечается корреляционная связь между зольностью угля и термиче-

ской устойчивостью. Величины зольности для образцов углей хорошо согласуются с результатами примесного состава образцов, в пересчете на оксиды.

На основании совокупности полученных данных (максимальной удельной поверхности, малой зольности, средней сумме примесей и максимальному содержанию кислорода) для дальнейших исследований был выбран уголь марки длиннопламенный, из которого были получены качественные углеродные адсорбенты..

Таблица 3

Физико-химическая характеристика изученных каменных углей

Марки углей	$S_{уд}, м^2/г$	Пикнометрическая плотность, $г/см^3$	Насыпная плотность, $г/см^3$	Зольность, %, мас.	N, % мас.	C, % мас.	H, % мас.	O, % мас.	Термическая устойчивость ($Т^{\circ}C$)
Д	6,7±0,6	1,22± 0,13	0,62±0,06	3,5±0,3	2,6	72,0	6,4	19,0	260
Г	5,7±0,3	1,23± 0,14	0,52±0,04	2,4±0,2	2,8	73,8 5	6,3	17,5	290
К	6,9±0,3	1,27± 0,14	0,66±0,06	12,1±0,9	2,3	81,0	5,1	11,6	340
ОС	5,4±0,2	1,28± 0,14	0,59±0,05	8,0±0,7	2,0	81,4	5,2	11,4	320
СС	6,1±0,3	1,29± 0,14	0,58±0,05	11,6±0,8	1,9	81,9	4,6	11,6	330

Проведение предварительной кислотно-щелочной обработки угля марки Д не привело к значительному увеличению его пористости. Поэтому был применен метод получения пористого углеродного материала, включающий сушку, карбонизацию и активацию каменного угля. В разработанной схеме процесс карбонизации осуществлялся при введении катализирующего металла (Co, Fe, Ni). При этом последовательность карбонизации и обработка металлами осуществлялась 2-мя способами. Температура варьировалась от 450 до 700°C, время от 0,5 до 2-х часов. (рис. 1).

В таблице 4 приведены первые результаты по определению пористости полученных по двум способам углей. Показано, что наибольший эффект увеличения удельной поверхности свыше 500 $м^2/г$ достигается при введении хлорида кобальта. Получен значительный эффект увеличения пористости углеродного карбонизата при активации водяным паром.

Затем порошки углей (навески 20–30 г) подвергали термообработке в заданных режимах в потоке воздуха или азота в кварцевом реакторе с присоединенными 2-мя ловушками – пустой для улавливания органики и заполненной водой для пылегазовой фазы. Термоаналитические (ТА) данные об-

жигу углей в инертной и окислительной атмосфере получены на дериватографе фирмы NETZCH 209 F1 Iris. ТА-данные оказались типичны для всех изученных углей, а различия имеются только в величинах изменений массы и температурах эффектов. Были получены данные по режимам обжига образцов каменных углей и продуктов их обжига в азоте и в воздушной среде.

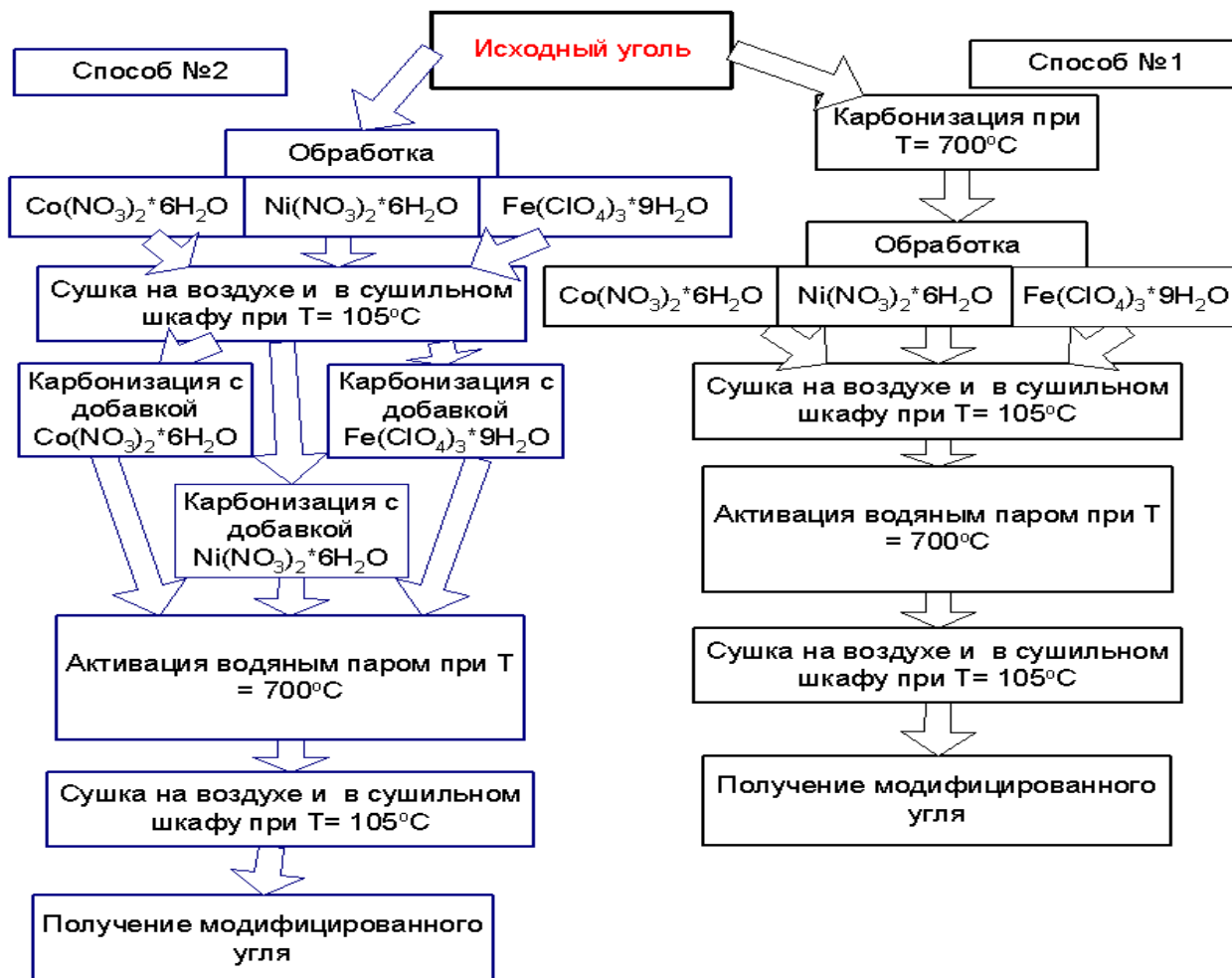


Рисунок 1. Схема получения пористого углеродного материала

Для выполнения инструментального нейтронно-активационного анализа изучаемые пробы углей и продуктов их обжига в заданной газовой среде, дегтевые фракции тяжелой органики (каменноугольная смола) облучали в потоке тепловых нейтронов $5 \cdot 10^{13}$ нейтрон/см²·с в канале реактора НИИ ИЯФ ТПУ. Время облучения при анализе по короткоживущим изотопам, составляло 2–5 сек, при времени выдержки перед измерением 3–5 мин. При анализе по долгоживущим изотопам, время облучения 4–5 часов, с последующим «охлаждением» от 7 до 30 суток.

Получены обобщенные балансы и распределения микроэлементов в продуктах термообработки образцов А-1 – А-5 в среде воздуха и азота. Установлено, что золы от сжигания длиннопламенного, газового, коксового, отощенноу спекающегося и слабоспекающегося углей Кузнецкого бассейна при

750–1000°C в воздухе содержат 0.2–0.3 % суммы редких и рассеянных элементов, в т.ч. Sb+Zn+Cr+Co+Ba+ Sr - 0.018-0.028 %, Hf+Mo+Cs+Sc+Rb+ Ta+PЗЭ – 100-450 ppm, U+Th – 6-42 ppm, Au+Ir – 0.03–0.07 ppm.

Таблица 4

Величины удельной поверхности длиннопламенного и газового углей после проведения процесса каталитической карбонизации

Марки угля	$S_{уд}, м^2/г$	$S_{уд}, м^2/г,$ с введением Co (5%, мас.)	$S_{уд}м^2/г,$ с введением Ni (5%, мас.)	$S_{уд}, м^2/г,$ с введением Fe (5%, мас.)
Д (1 способ)	6,5±0.3	433±21	230±11	198±10
Д (2 способ)		542±27	440±22	390±20
Г (1 способ)	6,2±0.3	313±16	281±14	172±9
Г (2 способ)		426±21	420±21	398±20

При обжиге углей в среде N_2 (700°C) образуются каменноугольные смолы, в которые сильно концентрируются такие микроэлементы, как Sb (до 1330 ppm), Zn (до 370 ppm), Cr (до 100–160 ppm), до 5.6 ppm суммы Au + Ir и Ag - 2.2–7.4 ppm. В сухих остатках растворов улавливания абгазов при обжиге всех типов углей в азоте концентрируются Zn (40–205 ppm) и Cr (15–156 ppm), а содержания иридия и золота в остатках для отощенного спекающегося и газового углей достигают 6.57 и 1.17 г/т соответственно. Общей чертой процессов обжига изученных углей в любой газовой среде является наличие потерь микроэлементов, не улавливаемых в смолах и остатках от промывки абгазов, достигающее 16–34 % от их исходного количества в углях.

Из результатов следует, что получаемые в контролируемой газовой среде (воздух, азот) углеродсодержащие кеки и огарки изученных каменных углей Кузнецкого бассейна являются высокопористыми материалами.

Список литературы

1. Мокрова, Н. В. Производство и применение активированных углей // Уголь. — 2007. — № 9. — С. 61 – 62.
- 2, Олонцев, В. Ф. Современные технологии высококачественных углеродных сорбентов. Сообщение 1. Технологии на основе ископаемого сырья // Химическая промышленность. — 1997. — № 11(749). — С. 31 – 35.