

УДК 66.09:662:543:544:547

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО УГЛЯ КАА-ХЕМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ В ТЯЖЕЛЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ

Монгуш Г.Р., Сапелкина Т.В., Тас-оол Л.Х.

ФГБУН «Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов» СО РАН, Кызыл,
e-mail: mongush983@mail.ru

В настоящее время уголь Каа-Хемского месторождения обеспечивает основные потребности Республики Тыва. Тувинская горнорудная компания активно ищет новые рынки сбыта своей продукции. Для этого необходимы исследования в области переработки углей. Исследования термохимической переработки каменных углей для получения ценных углеродных материалов определяются необходимостью повышения рентабельности топливно-энергетического комплекса Тувы. В статье для исследования изменения свойств углеродного материала на основе каменноугольного сырья использована технологическая схема, предусматривающая последовательное проведение нескольких процессов: дробление, измельчение и расслоение угля в тяжелых жидкостях; высокотемпературный пиролиз угля со свободным удалением летучих веществ; измерение физико-химических характеристик углеродных материалов. Представлены результаты изменения технических и физико-химических свойств мелкодисперсного угля Каа-Хемского месторождения после расслоения в тяжелых водных средах. Было установлено, что расслоение образца в водной среде хлорида цинка (при 1300 кг/м²) эффективно для получения малозольных концентратов. При пиролизе наибольшей адсорбционной активностью и удельной поверхностью обладает всплывшая фракция угля. По показателям адсорбционной активности по метиловому оранжевому образец углеродного материала всплывшей фракции угля сопоставим с промышленным активированным углем (КАД молотый), поэтому он может быть рекомендован для очистки газов от пыли и химических соединений. У потонувшей фракции угля было выявлено то, что увеличиваются прочностные характеристики получаемого углеродного материала. Этот факт можно использовать при производстве кокса. Исследование рамановских спектров показало, что при пиролизе угля разрушаются связи в молекулярных фрагментах органической части угля, но в углеродных материалах не успевают выстроиться новые связи массивных углеродных кристаллитов. Это говорит нам, что получаемые углеродные материалы содержат в основном аморфный углерод.

Ключевые слова: каменный уголь, Каа-Хемское месторождение, углеродный сорбент, адсорбционная активность, удельная поверхность, рамановские спектры

CHANGES IN THE PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF FINELY-DISPERSED COAL OF THE KAA-KHEM DEPOSIT WITHIN SPECIFIC PARTING LIQUID PROCESSES

Mongush G.R., Sapelkina T.V., Tas-ool L.Kh.

Tuvini Institute for Exploration of Natural Resources of Siberian Branch of the Russian Academy
of Sciences, Kyzyl, e-mail: mongush983@mail.ru

Present day the coals of the Kaa-Khem deposit cover strategic needs of the Republic of Tyva. Tuvanore mining company is aimed in active searching of distribution market areas for its product. Research works on thermochemical coal processing in obtaining high-value carbon-based materials are first-order condition for improving the profitability of fuel and energy sector of Tyva. The paper considers the technological scheme involving the subsequent driving of several processes: crushing, grinding and layer separation of coal in specific parting liquids; high-temperature pyrolysis of coal with free volatile substances removal; measurement of carbon materials physico-chemical characteristics for the analysis in the properties changes of carbon-based material oriented on coal raw materials. The article presents the results of changes in technical and physico-chemical properties of fine carbon of the Kaa-Khem deposit after coal layer separation in specific parting liquids. It was found that the sample layering within zinc chloride (at 1300 kg/m²) is effective for low-ash concentrates. Float fraction of coal has the highest adsorption activity and specific surface during pyrolysis. Carbon-based material of float coal fraction is comparable with industrial activated carbon (KAD molotyj) according to the adsorption activity indicators for methyl-orange so it can be recommended for gas purification from dust and chemical compounds. Sink fraction of coal demonstrated the growing structural characteristics of the resulting carbon-based material. This fact can be used in the production of coke. Raman spectra study showed that molecular fragment links of the organic part of coal are ruined during coal pyrolysis but new links of massive carbon crystallites can't built fast enough in carbon-based materials. This points to the fact that the resulting carbon-based materials contain mostly amorphous carbon.

Keywords: coal, the Kaa-Khem deposit, carbon sorbent, adsorption activity, specific surface area, Raman spectra

В настоящее время уголь Каа-Хемского месторождения обеспечивает основные потребности Республики Тыва. Тувинская горнорудная компания активно ищет новые рынки сбыта своей продукции. Однако неоднородность состава добываемых

углей марки 1ГЖ и 2Г на участках Каа-Хемского разреза ограничивает их сбыт. Для этого необходимы исследования в области переработки углей: коксование, брикетирование, газификация, обогащение, ожижение и т.д.

Исследования термохимической переработки каменных углей для получения ценных углеродных материалов определяются необходимостью повышения рентабельности топливно-энергетического комплекса, а также создания инновационных технологических схем для территорий, находящихся в таких же условиях транспортной и энергетической изолированности, как Республика Тыва [1].

Для дальнейшего использования углей по одному из способов глубокой переработки необходимо провести предварительный комплекс работ. Наиболее доступным способом является гравитационный метод обогащения [2].

Ранее в работе [3] было изучено, что при расслоении угольного шлама в CCl_4 и бензоле в легкой фракции с плотностью менее $1,3 \text{ г/см}^3$, характеризующихся большей ароматичностью, соответствуют фюзенизированным угольным компонентам, в то время как компоненты фракций с повышенным содержанием алифатической составляющей (фракция $<1,35 \text{ г/см}^3$) отвечают гелифицированным витринитовым веществам. Было установлено, что увеличение доли фюзенизированных и минеральных компонентов в составе угольных фракций приводит, с одной стороны, к увеличению выхода коксового остатка и его зольности, а с другой стороны – к уменьшению его удельной поверхности и сорбционной активности по метанолу, бензолу и йоду. Для получения углеродных сорбентов целесообразно применять угли с повышенным содержанием гелифицированных витринитовых компонентов.

Целью данной работы является исследование продуктов расслоения мелкодисперсного угля в тяжелых водных средах с выявлением отличий получаемых фракций и возможности применения их в промышленном производстве. Для этого в работе рассмотрены процессы обогащения и переработки образца каменного угля на лабораторной установке в углеродные материалы.

Материалы и методы исследования

Для работы отобрана проба рядового каменного угля Каа-Хемского месторождения Северного участка марки 1ГЖ, с техническими характеристиками: влажность (W^a) – 1,5%, зольность (A^d) – 10,0%, содержание серы (S_v) – 0,9%, содержание летучих веществ (V^{daf}) – 46%, низшая теплота сгорания (Q_i^f) – 6500 ккал/кг.

Для исследования изменения свойств углеродного материала на основе камен-

ноугольного сырья использована технологическая схема, предусматривающая последовательное проведение нескольких процессов: дробление, измельчение и расслоение угля в тяжелых жидкостях; высокотемпературный пиролиз угля со свободным удалением летучих веществ; измерение физико-химических характеристик углеродных материалов.

Рядовой уголь подвергали дроблению на щековой дробилке до крупности 30 мм и далее измельчали на вибрационном измельчителе Пугачева IVP-200 до частиц с размерами менее 60 мкм, для увеличения удельной поверхности.

Определение и представление показателей фракционного анализа выполнено по ГОСТ 4790-93, сущность которого заключается в расслоении исследуемого угля на фракции в жидкостях различной плотности. Расслоение каменного угля производилось в жидкости, имеющей плотность 1300 кг/см^3 , в водном растворе хлорида цинка.

Далее все пробы подвергались стандартным методам технического анализа: ГОСТ 11022-95 – содержание золы A^d (%); ГОСТ Р 55660-2013 – выход летучих веществ V^{daf} (%); ГОСТ 147-2013 – низшая теплота сгорания Q_i^f (ккал/г); ГОСТ 1186-2014 – пластометрические показатели (Y) мм; ГОСТ 32558-2013 (ISO 23499:2008) – насыпная плотность $(BD)^d$ (г/л). Результаты расслоения и характеристика продуктов приведены в табл. 1.

Элементный анализ полученных образцов выполнен на анализаторе ThermoFlash 2000 (табл. 2).

Пиролиз угля проводили в стальных микрореакторах, с отверстием для удаления летучих веществ, которые помещали в зону нагрева муфельной печи, при скорости нагрева 10°C/мин и изотермической выдержке в течении 2 часов при температуре 900°C .

Определение адсорбционной активности углеродных материалов (X, мг/г) проводилось по метиленовому голубому и метиленовому оранжевому согласно ГОСТ 4453-74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный».

Удельную поверхность исследовали на анализаторе тонкодисперсных веществ «Термосорб F».

Для определения и оценки прочности получаемых углеродных материалов были подготовлены цилиндрические пробы диаметром 20 мм и высотой 20 мм. Определение прочности было взято из методики определения нагрузки (силы), при статических испытаниях на сжатие и изгиб кон-

трольных образцов из бетона (ГОСТ 10180), а также других строительных материалов (например, кирпича по ГОСТ 8462) на прессе испытательном гидравлическом ПГМ – 100 МГ4 (1–100 кН). Результаты представлены в табл. 4.

Микроснимки поверхности исходных углей и углеродных материалов были получены на настольном сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM1000 (рис. 1, А, Б).

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировались на спектрометре LabRAM HR Evolution, при длине волны возбуждения 532 нм, при использовании объектива $\times 100$ и дифракционной решетки 600 ш/мм. Все спектры регистрировались в одинаковых условиях. Корректность сравнения спектров между собой, с целью проследить динамическое изменение углеродной структуры угля при пиролизе, достигается разложением спектров по одинаковой методике: спектральный диапазон 900–1800 см^{-1} ; составные колебания описываются комбинированной функцией, состоящей из Ларинцевой и Гауссовой компонент; с минимальным количеством колебаний для описания спектров. Спектры КР угля

Каа-Хемского месторождения и углеродных материалов, полученных на его основе, приведены на рис. 2.

Результаты исследования и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты характеристик образцов и показано, что выход всплывшего угля составляет треть доли всей массы образца.

Технические показатели, такие как низшая теплота сгорания, пластометрические показатели, существенных изменений не претерпели. В результате обогащения всплывшая фракция оказалась низкосольной, с высоким выходом летучих веществ. Однако это не повлияло на элементный состав угля (табл. 2).

Насыпная плотность образцов всплывшей (КУ-1300) и потонувшей (КУ + 1300) фракций отличается от исходного образца (КУ) за счет размера частиц и плотности угля. Микроанализ поверхности показал, что на потонувшей части преобладает средний размер частиц около 17 мкм, а на всплывшей части – около 4–6 мкм (рис. 1, А, Б).

Таблица 1

Характеристика образцов

Маркировка образца	Выход продукта γ , %	Зольность A^d , %	Выход летучих V^{daf} , %	Низшая теплота сгорания Q_i^r , ккал/г	Пластометрические показатели Y , мм	Насыпная плотность (BD) ^д /л
КУисх	–	10,5	43,9	7399	20	526
КУ-1300	31	2,3	46	7132	19	503
КУ + 1300	69	15	37	7200	19	566

Таблица 2

Элементный анализ образцов

Маркировка образца	Содержание, мас. %			
	C	H	S	N
КУисх	72,3	5,3	0,4	1,3
КУ-1300	72,2	5,2	0,3	1,3
КУ + 1300	72,6	5,4	0,3	1,4

Таблица 3

Характеристика углеродных материалов

Маркировка образца	Выход кокса, %	Средняя прочность, Мпа	Адсорбционная активность по метилово-голубому, мг/г	Адсорбционная активность по метилово-оранжевому, мг/г	Удельная поверхность, м ² /г
КУМисх	56	5,93	97,72	344,25	98
КУМ-1300	55	5,38	202,14	358,75	137
КУМ + 1300	62,2	6,9	154,54	354,37	75
Актив. уголь. КАД	–	–	218,18	363,37	–

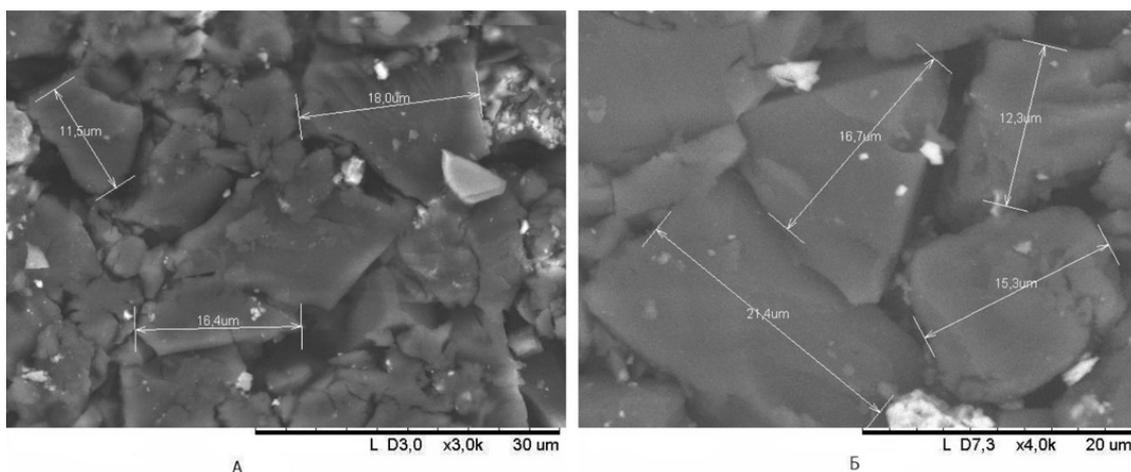


Рис. 1. Микроснимки поверхности каменных углей: А – всплывшая фракция (КУ-1300), Б – потонувшая фракция (КУ + 1300)

Пиролизу подвергались пробы исходного угля (КУисх), всплывшей фракции угля с (КУ-1300) и потонувшей фракции угля (КУ + 1300). Полученные углеродные материалы (КУМ) были испытаны на адсорбционную активность красителей по метиловому оранжевому и метиловому голубому. Для сравнения был выбран активированный уголь КАД молотый, который предназначен для осветления растворов и углевания воды (получаемый по ТУ 2162-010-79906011-2006).

Из табл. 3 видно, что выход углеродных материалов примерно соответствует выходу летучих веществ образцов. Показатель адсорбционной активности и удельная поверхность углеродного материала всплывшей фракции угля существенно больше (КУМ-1300: А-202,14 мг/г; Б-358,75 мг/г; 137 м²/г), чем у углеродного материала исходного каменного угля (КУМисх: А – 97,72 мг/г; Б – 344,25 мг/г; 98 м²/г) и потонувшей фракции угля (КУМ + 1300: А – 154,54 мг/г; Б – 354,37 мг/г; 75 м²/г). Наибольшую прочность на сжатие показала потонувшая фракция угля.

Для сравнения с нашими образцами, в работе [4] ранее были исследованы «зерненные адсорбенты» из углей Каа-Хемского месторождения. Нагрев при температуре до 800 °С и активирование водяным паром и азотом позволило увеличить сорбционную емкость образцов по метиловому голубому до 14 мг/г.

Анализ рамановских спектров образцов показал, что выбранный спектральный диапазон характеризуется двумя основными пиками, которые можно отнести

к графитовой (G-пик ~1595 см⁻¹) и дефектной (D-пик ~1360 см⁻¹) частям структуры углеродного материала. Асимметричность пиков указывает на то, что они являются составными. Согласно литературным данным [5–6], в выбранной спектральной области можно наблюдать сигналы от молекулярных структур смешанного состава sp³-sp²гибридизованного углерода (R1-пик ~1200 см⁻¹ и D5-пик ~1280 см⁻¹). В области ~1520 см⁻¹ наблюдаются сигналы от междоузельных дефектов вне графитовых слоев (D3-пик). Высокочастотное плечо G-пика характеризуется дефектами графитовой плоскости, в результате чего формируется D'-пик ~1620 см⁻¹, из-за которого наблюдается его асимметрия.

Спектральная область >2500 см⁻¹ характерна для углеродных структур сигналами о рассеянии второго порядка – обертонами. В спектрах КР отчетливо наблюдается только удвоенное по частоте колебание D-пика для изначального образца угля. Образцы углеродных материалов проявляют сигналы той области спектра лишь на уровне шумов. Это может говорить о том, что при производстве углеродных материалов исчезает трансляционная симметрия в образце, которая наблюдалась в исходном угле. При пиролизе угля разрушаются связи в молекулярных фрагментах органической части угля, происходит выход летучих веществ и отжиг карбоксильных, карбонильных и других функциональных групп, но в данных углеродных материалах не успевают выстроиться новые связи массивных углеродных кристаллитов.

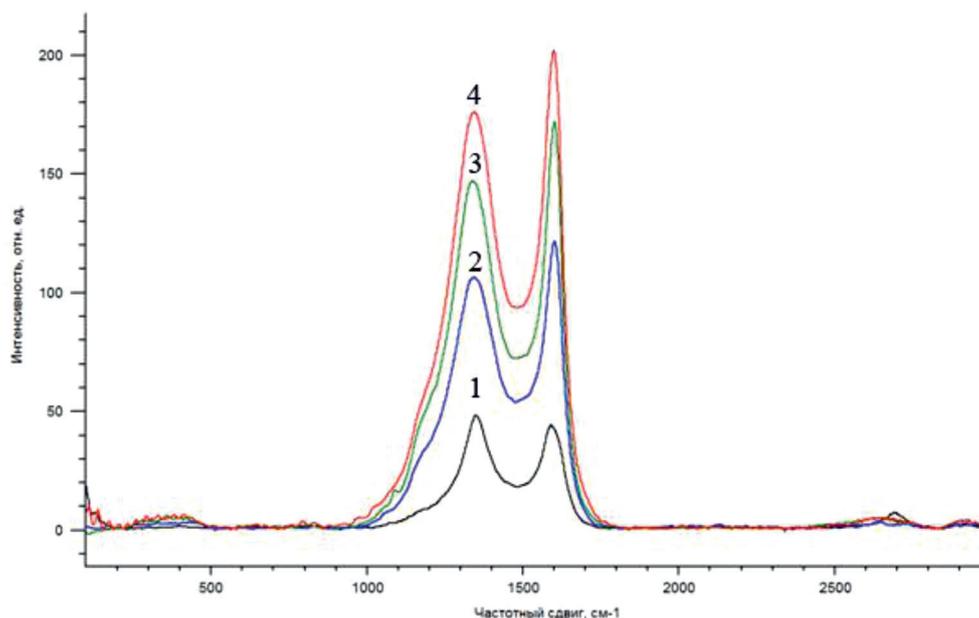


Рис. 2. Спектры КР образцов: 1 – КУ исх.; 2 – КУМ исх.; 3 – КУМ-1300; 4 – КУМ + 1300

По мере преобразования структуры происходит увеличение сечения рассеяния. Рассматривая рассеяние первого порядка, т.е. спектральную область $900\div 1800\text{ см}^{-1}$, для углей и углеродных материалов на его основе, можно заметить, что интенсивность D-пика уменьшается по сравнению с общим G-пиком. Составной пик при $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ после пиролиза становится более узким и менее асимметричным, т.е. структура углеродного материала более однородна по своему строению, чем структура исходного угля. Положение пика, ассоциирующегося с сигналом о графитовой плоскости, при прокаливании сдвигается от 1589 см^{-1} до 1596 см^{-1} , что говорит об уменьшении размеров кристаллитов графитовых структур, т.е. происходит разрушение первоначальной структуры с образованием однородных небольших молекулярных фрагментов. После разделения на углеродные материалы по фракциям, можно заключить следующее: для потонувшей фракции (КУМ + 1300) характерны большие размеры графитовых кристаллитов, чем для всплывшей фракции (КУМ-1300), и в обоих случаях, при разделении, становятся менее заметны сигналы от низкоразмерных графитовых плоскостей. Положение G-пика для первого случая – 1594 см^{-1} , а для второго 1585 см^{-1} .

Положение D-пика, отвечающего за разупорядоченность углеродной структуры,

практически не изменяется. При получении углеродных материалов увеличивается полуширина D-пика, по сравнению с первоначальным углем: 174 см^{-1} и 113 см^{-1} . Это свидетельствует о неоднородности дефектной части углеродного каркаса, вызванной разрушением первичной структуры угля. Подобные значения полуширин наблюдаются в обеих фракциях.

Все углеродные материалы характеризуются наличием плеча на D-пике в районе $\sim 1205\text{ см}^{-1}$. Этот факт подтверждает предположение о незавершенности процесса перестройки структуры образцов.

Если за числовую характеристику меры разупорядоченности углеродной структуры брать отношение интенсивностей сигналов от дефектной (ID) и графитовой (IG) частей, то при приготовлении изначального углеродного материала (КУМисх) из угля она увеличивается: от 1,70 до 2,71. Увеличение ID/IG говорит о том, что структура становится менее упорядоченной. Это подтверждает предыдущие рассуждения о разрушении первичной угольной структуры с последующим неполным образованием графитоподобных кластеров. Соотношение ID/IG для обеих фракций схожее – 2,89 для всплывшей и 2,80 для потонувшей. Как и говорилось ранее – в состав потонувшей фракции входят упорядоченные структуры с более протяженными графитовыми кристаллитами.

Выводы

1. Газово-жирный каменный уголь – относительно дешевый и доступный сырьевой источник для получения углеродных сорбентов, так как для получения пористых материалов не требует дополнительных методов активации, достаточно подвергнуть его обогащению и термической обработке в специальных реакторах. В результате проведенных исследований выявлено, что наибольшей адсорбционной активностью обладает всплывшая фракция угля. По показателям адсорбционной активности по метиловому голубому и оранжевому, а также по удельной поверхности образец углеродного материала всплывшей фракции угля (КУМ-1300) сопоставим с промышленным активированным углем КАД молотый, поэтому он может быть рекомендован для очистки газов от пыли и химических соединений и жидкостей.

2. У потонувшей фракции угля было выявлено то, что увеличиваются прочностные характеристики получаемого углеродного материала. Этот факт можно использовать при производстве кокса.

3. Исследование спектров КР показало, что при пиролизе угля разрушаются связи в молекулярных фрагментах органической части угля, но в углеродных материалах не успевают выстроиться новые связи массивных углеродных кристаллитов. Анализ углеродных материалов из углей, после расслоения в тяжелой водной среде на фракции, можно заключить следующее: для потонувшей фракции (КУМ + 1300) характерны упорядоченные структуры с более протяженными графитовыми кристаллитами, чем для всплывшей (КУМ-1300), и в обоих случаях, после расслоения угля, становятся менее заметны сигналы от низкоразмерных графитовых плоскостей. Положение G-пика для первого случая – 1594 см^{-1} , а для второго 1585 см^{-1} . Это говорит нам, что получаемые углеродные материалы содержат в основном аморфный углерод.

Авторы работы выражают благодарность за помощь в выполнении работы и технических, физико-химических методов анализа: начальнику ОТК Каа-Хемского разреза Ч.М. Иржит, старшему научному сотруднику ИХТТМ СО РАН к.х.н. М.А. Михайленко, научному сотруднику ФИЦ УУХ СО РАН А.П. Никитину.

Список литературы / References

1. Лебедев В.И., Котельников В.И. Эколого-экономические аспекты освоения месторождений каменного угля Улуг-Хемского бассейна (Республика Тыва) // Вестник Красноярского государственного педагогического университета им. В.П. Астафьева. 2010. № 3. С. 240–246.
2. Lebedev V.I., Kotelnikov V.I. Ecological and economic aspects of the development of coal deposits of the Ulug-Khem basin (Republic of Tuva) // Vestnik Krasnoyarskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. V.P.Astaf'eva. 2010. № 3. P. 240–246 (in Russian).
3. Гришин И.А., Князбаев Ж.С. К проблеме выбора метода обогащения для углей различной стадии метаморфизма // Успехи современного естествознания. 2016. № 1. С. 107–110.
4. Grishin I.A., Knyazbaev Z.H.S. To the problem of choosing the enrichment method for coal of various metamorphism stages // Advances in current natural sciences. 2016. № 1. P. 107–110 (in Russian).
5. Федорова Н.И., Семенова С.А., Измагилов З.Р. Вещественный состав фракций различной плотности, выделенных из каменноугольного шлама // Химия твердого топлива. 2013. № 4. С. 51–56. DOI: 10.7868/S0023117713040063.
6. Fedorova N.I., Semenova S.A., Izmagilov Z.R. The material composition of the fractions of different density, isolated from coal sludge // Himiya tverdogo topliva. 2013. V. 47. № 4. P. 243–248. DOI: 10.3103/S036152191304006X.
7. Коновалов Н.М., Строгонова Н.В., Янчат Н.Н. Зерновые адсорбенты из углей Каа-Хемского месторождения // Состояние и освоение природных ресурсов Тувы и сопредельных регионов Центральной Азии. Геоэкология природной среды и общества (научные труды ТувИКОП СО РАН), 2004. С. 137–140.
8. Konovalov N.M., Strogonova N.V., Yanchat N.N. Granular adsorbents from coal Kaa-Khem field // Sostoyanie i osvoenie prirodnyh resursov Tuvy i sopredel'nyh regionov Central'noj Azii. Geoekologiya prirodnoj sredy i obshchestva (nauchnye trudy TuvIKOPR SO RAN), 2004. P. 137–140 (in Russian).
9. Маной В. A comprehensive analysis of various structural parameters of Indian coals with the aid of advanced analytical tools // International Journal Coal Science and Technology. 2016. Vol. 3. No. 2. P. 123–132. DOI: 10.1007/s40789-016-0134-1.
10. Morgia R., Jelonek I., Kruszewska K., Szulik W. Relationships between quality of coals, resulting cokes, and micro-Raman spectral characteristics of these cokes // International Journal of Coal Geology. 2015. Vol.144-145. P. 130–137. DOI: 10.1016/j.coal.2015.04.006.