

## ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИЕЙ БУРОГО УГЛЯ ХАРАНОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ворсина Е.В.<sup>1</sup>, Москаленко Т.В.<sup>1</sup>, Михеев В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное Государственное бюджетное учреждение науки Институт горного дела Севера им. Н.В.Черского Сибирского отделения Российской Академии Наук, Якутск, Россия (677018, г. Якутск, пр. Ленина, 43), e-mail: labkiy@mail.ru

В статье представлены данные по исследованию пористых углеродных материалов, полученных химической модификацией бурого угля Харанорского месторождения. Образцы угля трех классов крупности (менее 0,5 мм, 0,5-1,0 мм и 1,0-2,0 мм), полученные в результате рассеивания исходного угля крупностью 0-2 мм, после импрегнирования гидроксидом калия при весовом соотношении КОН/уголь 1 г/г, подвергались термолизу до 800 °С и изотермической выдержке в течение 1 часа. Вне зависимости от класса исходного сырья в результате химической активации были получены углеродные материалы с высокими значениями адсорбционной активности по йоду (до 96 %, в среднем 92,7 %), соответствуют лучшим маркам активных углей. Выход углеродных сорбентов составил около 50 % при потере органической массы около 40 %.

Ключевые слова: бурый уголь, щелочная активация, углеродные сорбенты, адсорбционная активность по йоду

## PRODUCTION OF CARBON SORBENTS BY MEANS CHEMICAL MODIFICATION OF THE KHARANOR'S LIGNITE

Vorsina E.V.<sup>1</sup>, Moskalenko T.V.<sup>1</sup>, Mikheev V.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Mining Institute of the North, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (43 Lenin Av., Yakutsk, Russia 677018), e-mail: labkiy@mail.ru

The article shows the results of the study of porous carbon materials obtained by chemical modification of Kharanor's lignite deposits. Coal samples (size fractions: less than 0.5 mm, 0.5-1.0 mm and 1.0-2.0 mm), the resulting initial dispersion of coal of 0-2 mm, after impregnation with potassium hydroxide at a weight ratio KOH / 1 g carbon / g, were subjected to thermolysis to 800 °C and isothermal exposure for 1 hour. Without depending on the class of pure raw materials by chemical activation of carbon materials were prepared with high adsorption activity for iodine (96%, on average 92.7%), corresponds to the best brands of active carbon. The yield carbon sorbents was about 50% and organic weight loss of about 40%.

Keywords: brown coal, alkaline activation, carbon sorbents, adsorption activity by iodine

Углеродные сорбенты имеют очень широкий диапазон применения благодаря уникальности своих физико-химических свойств (высокая емкость, стабильная поглотительная способность, минимальное каталитическое воздействие на очищаемые среды, достаточная прочность, гидрофобность). Их применяют во многих отраслях промышленности (химическая, пищевая, металлургическая, нефте- и газоперерабатывающая), медицине, сельском хозяйстве, при очистке питьевой воды и решении вопросов, связанных с охраной окружающей среды. В качестве сырья для производства сорбентов могут применяться разнообразные углеродсодержащие материалы: древесина, скорлупа кокосовых орехов, торф, угли разной степени метаморфизма – от бурых углей до антрацитов, жидкие и газообразные углеводороды, полимеры, промышленные, сельскохозяйственные и бытовые отходы [3, 7].

В Российской Федерации производителями активных углей (АУ) на древесной, каменноугольной и кокосовой основах являются: ЗАО «Карбоника-Ф» (Красноярск), ООО «МИУ-Сорб», ОАО «Электростальский химико-механический завод им. Н.Д. Зелинского (ОАО «ЭХМЗ»), ОАО «ЭНПО Неорганика» (Москва, Московская обл.), ООО «Карбонфилтър», ООО «НПП «Полихим» (Санкт-Петербург), ОАО «Сорбент», ООО «Активные угли Техносорб», ООО «Пермский завод сорбентов «УралХимСорб» (Пермь), ЗАО «Экспериментальный химический завод» (Великий Новгород), ОАО «Корпорация «Росхимзащита» (Тамбов). По итогам 2014 г. производство активированного угля в России составило почти 8 тыс. т, что является максимальным показателем за последние 20 лет. Тем не менее, более чем половина потребности российского рынка в сорбентах удовлетворяется за счет импорта. В настоящее время в экономическом развитии страны особенно актуальной стала программа импортозамещения, направленная на снижение зависимости российской экономики от зарубежных поставщиков, и для российских производителей сложилась весьма благоприятная ситуация для увеличения доли продукции собственного производства, в том числе и сорбентов, на внутреннем рынке.

Правительством Российской Федерации принята Федеральная целевая программа «Экономическое и социальное развитие Дальнего Востока и Байкальского региона на период до 2025 г.» [15], в рамках которой планируется создать современные комплексы инженерной и транспортной инфраструктуры, ведущие к поступательному развитию региона. Инвестиционные проекты с привлечением внебюджетных средств ориентированы на освоение и развитие минерально-сырьевой базы макрорегиона, включая горнодобывающую отрасль и топливно-энергетический комплекс, а так же модернизацию и строительство перерабатывающих производств. Планируется освоение крупных месторождений угля, железной руды, строительных материалов [2, 6, 11 и др.]

Кроме того, создание перерабатывающих производств в рамках Федеральной целевой программы (например, Восточного нефтехимического комплекса и Находкинского завода минеральных удобрений в Приморском крае, Гаринского горно-обогатительного комбината в Амурской области и др.) влечет за собой увеличение нагрузки на экологическую ситуацию в регионе [10], а, следовательно, повышенную потребность в сорбционных материалах. Это повышает актуальность создания высокоэффективных технологий переработки «местного» сырья.

Доступным и относительно недорогим видом исходного сырья для производства пористых углеродных материалов является бурый уголь. Сорбенты, получаемые из бурых углей при помощи щелочной активации - термолиза (600-900 °С) смеси угля с гидроксидами щелочных металлов, обладают хорошо развитой микропористой структурой и высокой

адсорбционной способностью. Удельная поверхность таких углеродных сорбентов превышает значение 700 м<sup>2</sup>/г, составляя в среднем 1000 м<sup>2</sup>/г, а при определенных режимных параметрах получения достигает 1700 м<sup>2</sup>/г [1, 5, 8, 9, 12-14, 16]. Поэтому активные угли, получаемые при помощи щелочной активации бурых углей, становятся перспективными для различных адсорбционных процессов и могут конкурировать с нанопористыми материалами, методы получения которых сложнее и требуют значительно больших энергозатрат [13]. Расширение производства высокопористых материалов из бурых углей на основе создания новых способов и совершенствования технологических режимов существующих способов для углей различных месторождений России, позволит решить проблему импортозамещения на рынке сорбентов.

Опираясь на вышесказанное, в работе исследована возможность получения пористых углеродных материалов из бурого угля марки Б2 Харанорского месторождения (Забайкальский край). Харанорское буроугольное месторождение – основная эксплуатируемая топливно-энергетическая база Забайкальского края. Добываемые бурые угли поставляются на тепло- и электростанции Читаэнерго, Амурэнерго, Хабаровскэнерго, Дальэнерго и используются в коммунально-бытовом секторе.

На этапе подготовки сырья исходная технологическая пластовая проба бурого угля просушивалась, после чего дробилась до крупности менее 2 мм и рассеивалась на 3 класса крупности: менее 0,5 мм, 0,5-1,0 мм и 1,0-2,0 мм. Данные технического анализа и сорбционных свойств общей пробы угля и по полученным классам крупности приведены в таблице 1.

Таблица 1

Технический анализ и сорбционные свойства бурого угля Харанорского месторождения

Класс крупности	Показатели технического анализа, %				X, %	X <sup>0,2</sup> , %
	W <sup>l</sup>	W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>		
< 0,5 мм	10,0	11,0	7,8	45,4	24,3	33,3
0,5-1 мм	10,1	11,1	6,6	48,1	16,3	35,5
1-2 мм	10,0	11,0	6,0	48,5	10,4	35,5
0-2 мм	8,2	7,6	7,9	45,5	16,9	31,6

В таблице: W<sup>l</sup> – лабораторная влага образца; W<sup>a</sup> – содержание влаги аналитической, %; A<sup>d</sup> – зольность на сухую массу, %; V<sup>daf</sup> – выход летучих веществ на сухое беззольное состояние, %; X, X<sup>0,2</sup> – адсорбционная активность по йоду исходного класса и измельченного до класса крупности менее 0,2 мм, соответственно, %.

Для характеристики адсорбционных свойств углеродных материалов принята адсорбционная активность по йоду (йодное число) – масса йода, которую может адсорбировать навеска активного угля из водного раствора йода заданной концентрации (мг/г или %). Определение адсорбционной активности по йоду проводилось согласно ГОСТ 6217-74. Этот показатель имеет прямую зависимость с удельной поверхностью активного угля и применяется для характеристики активных углей (АУ), предназначенных для адсорбции из жидкой фазы (марки СКТ-0, АГ-3В, БАУ-А, БАУ-МФ, АГ-3В, ДАК и др.), а также для флотации руд полезных ископаемых (марки СКТ-0, УАФ, КАД-молотый и др.).

Для сравнения было проведено исследование сорбционной активности по йоду (X) для проб угля, не прошедших конверсию в сорбенты (таблица 1). Стандартом (ГОСТ 6217-74) не регламентируется крупность пробы АУ для проведения анализа, поэтому была определена адсорбционная активность по йоду исходного класса (X) и дробленого – измельченного до аналитического состояния (класса крупности менее 0,2 мм) ( $X^{0.2}$ ). Результаты показали, что сорбционная активность харанорского бурого угля в зависимости от класса крупности находится в пределах от 10,4 до 24,3 %, которая при его измельчении повышается в 1,3-3,4 раза и составляет 31,6-35,5 %. Необходимо отметить, что значение показателя сорбционной активности по йоду от 30 % соответствует показателю технической характеристики промышленного применяемого АУ марки ДАК, следовательно, харанорский бурый уголь, как сырье для получения сорбентов является весьма перспективным. В то же время, к качественным активным углям относят углеродные сорбенты, характеризующиеся внутренней удельной поверхностью более 500 м<sup>2</sup>/г и адсорбционной активностью по йоду более 500 мг/г (или 50 %) [7].

В настоящее время одним из перспективных направлений в получении сорбентов является химическая модификация, которая интенсифицирует стадию активации. Авторами [13] показано, что применение гидроксидов щелочных металлов как активирующего агента приводит к росту суммарного объема пор, при этом получаемый суммарный объем пор растет монотонно в ряду LiOH<NaOH<KOH [9]. В контакте с KOH буроугольная решетка начинает перестраиваться уже при комнатной температуре [4], а при нагревании щелочь способствует развитию удельной поверхности, увеличению общего объема пор и объема микропор.

Химическая модификация образцов харанорского угля и последующий термолиз проводились по следующей методике. Гидроксид калия вводили в уголь импрегнированием при соотношении KOH/уголь равном 1 г/г. Количество щелочи для пропитки угля определялось по соотношению щелочь/уголь, выраженному в граммах KOH на 1 г сухого угля. KOH (50 %-ный раствор) приливали к углю (масса навески 50 г) и перемешивали

вручную до однородной массы. Угольно-щелочную смесь выдерживали в герметично закрытой таре 24 часа и затем высушивали до постоянной массы при температуре 110 °С.

Импрегнированный гидроксидом калия бурый уголь в закрытой лабораторной посуде помещали в холодную муфельную печь. Термолиз проводился при следующих режимных параметрах: нагревание со скоростью 10 °С/мин до 800 °С в течение 1 ч 20 мин. После нагрева образцы оставались в печи, время изотермической выдержки составляло 1 ч. По истечению заданного времени полученный твердый продукт (ТП) вынимали из муфельной печи, охлаждали при комнатной температуре, отмывали от щелочи дистиллированной водой до получения нейтральной реакции промывных вод и высушивали до воздушно-сухого состояния. Результаты лабораторного исследования качественных и адсорбционных свойств образцов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Технический анализ и сорбционные свойства сорбентов, полученных из бурого угля Харанорского месторождения

Класс крупности	Показатели технического анализа, %			X, %	X <sup>0,2</sup> , %
	W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>		
< 0,5 мм	2,9	10,6	9,7	92,4	90,0
0,5-1 мм	2,6	10,2	10,1	95,5	80,8
1-2 мм	2,1	10,6	9,1	96,1	90,8
0-2 мм	3,6	11,2	10,2	86,6	90,0

В результате химической модификации харанорского угля гидроксидом калия с последующим термолизом (таблицы 1 и 2) происходит снижение аналитической влажности образцов в 2,1-5,2 раза, снижение выхода летучих веществ в 4,5-5,3 раза при незначительном увеличении зольности образцов (в 1,4-1,8 раз). Показатель качества образцов, характеризующий его сорбционные свойства (адсорбционная активность по йоду) увеличился в 3,8-9,2 раза. При этом в выделенных узких классах крупности сорбционная активность по йоду при измельчении до класса крупности 0,2 мм ниже на 2,14-14,7 %, чем для образцов, не подвергавшихся измельчению. Следовательно, в дроблении харанорского угля после химической модификации нет необходимости.

Таким образом, по уровню показателя адсорбционной активности по йоду образцы харанорского угля, прошедшие химическую модификацию гидроксидом калия и термолиз, являются качественными активными углями ( $X > 50$  %).

Кроме рассмотренных выше показателей качества полученных сорбентов, важным показателем является его выход. Выход полученных твердых продуктов ( $Y_{тп}$ ) (непромытого

от щелочи образца, подверженного термолизу) и углеродных сорбентов ( $Y_c$ ) определялся с пересчетом на сухую массу:

$$Y_{\text{тп}} = \frac{m_{\text{тп}}}{m_{(y+\text{KOH})}^d} \cdot 100, \%$$

$$Y_c = \frac{m_c^d}{m^d} \cdot 100, \%$$

где  $m_{\text{тп}}$  - масса твердого продукта, полученного в результате термолиза угольно-щелочной смеси, г;  $m_{(y+\text{KOH})}^d$  - масса навески сухой угольно-щелочной смеси, загружаемой в муфельную печь, г;  $m_c^d$  - масса сорбента сухая, г;  $m^d$  - сухая масса навески угля, г.

Потери органической массы в результате выгорания твердого продукта и полученного сорбента ( $L_{\text{тп}}$  и  $L_c$ , соответственно), определялись как:

$$L_{\text{тп}} = 100 - W^r - Y_{\text{тп}}, \%$$

$$L_c = 100 - W^r - Y_c, \%$$

Результаты расчетов выхода и потери органической массы твердого продукта и полученного сорбента по анализируемым классам крупности приведены в таблице 3.

Таблица 3

Выход и потеря органической массы полученных образцов

Класс крупности исходного сырья	Твердый продукт		Сорбент	
	$Y_{\text{тп}}, \%$	$L_{\text{тп}}, \%$	$Y_c, \%$	$L_c, \%$
< 0,5 мм	74,6	15,4	48,8	41,2
0,5-1 мм	72,3	17,6	47,2	42,7
1-2 мм	70,6	19,4	47,9	42,1
0-2 мм	73,1	18,7	54,0	37,8

Результаты расчетов по анализируемым классам показали, что выход твердого продукта составил более 70 % при потере органической массы менее 20 %, выход сорбента составил около 50 % при потере органической массы около 40 %.

Таким образом, вне зависимости от класса исходного сырья химическая активация бурого угля Харанорского месторождения позволяет получать углеродные материалы с высокими значениями адсорбционной активности по йоду, соответствующими уровню лучших марок активных углей для адсорбции из жидкой фазы. Сравнивая полученные образцы с марками активных углей, применяемых в промышленности, можно заключить, что полученные из харанорского угля углеродные адсорбенты, имеют адсорбционную

активность по йоду на уровне таких марок активных углей, как КАД-молотый (не менее 80 %) и АУ типа УАФ (не менее 70 %). Области применения КАД-молотый: производство минеральных масел, химических реактивов, лакокрасочных материалов, флотация руд полезных ископаемых. Порошкообразный АУ типа УАФ применяется при углевании, очистке дымовых газов на мусоросжигательных заводах, флотации руд полезных ископаемых.

Максимальные значения адсорбционной активности по йоду ( $X=96,1$  %,  $X=95,5$  %) получены при обработке харанорского угля класса крупности 1-2 мм и 0,5-1 мм, соответственно, сопоставимы с адсорбционной активностью по йоду высококачественного промышленно применяемого активного угля СКТ-0 (не менее 95 %), который применяют для осветления и очистки жидкостей и растворов, для флотации руд цветных металлов, в сельскохозяйственном производстве [7].

### Список литературы

1. Бован Л.А., Цыба Н.Н., Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А. Влияние гидроксида калия на пористую систему твердых продуктов термолиза бурого угля // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. Донецьк: ДВНЗ «ДонНТУ», 2009. Випуск 13(152). С. 94-99.
2. Гаврилов В.Л., Ермаков С.А., Хосоев Д.В. Оценка состояния открытой разработки угольных месторождений Центральной и Северной Якутии // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2010. № 11. С. 29-36.
3. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / Пер. с нем. – Л.: Химия, 1984. 216 с.
4. Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г., Хабарова Т.В., Тамаркина Ю.В. Влияние температуры химической активации на формирование пористой структуры адсорбентов из бурого угля // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2009. Т.2. № 3. С.223-231.
5. Манина Т.С., Федорова Н.И., Семенова С.А., Исмагилов З.Р. Влияние условий щелочной обработки на свойства адсорбентов на основе природноокисленных углей Кузбасса // Кокс и химия. 2013. №5. С. 25-28.
6. Москаленко Т.В., Михеев В.А., Часовенко Е.В. Получение водоугольных суспензий из каменного угля Южно-Якутского угольного бассейна // Изв. высш. учеб. заведений. Горный журнал. 2014. № 4. С. 113-120.
7. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. Под общей редакцией проф. д-ра техн. наук А.В.Тарасова. М.: Металлургия. 2000. 352 с.

8. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. Буроугольные нанопористые адсорбенты, полученные щелочной активацией с тепловым ударом // Химия твердого топлива. 2012. № 5. С. 13-18.
9. Тамаркина Ю.В., Шендрик Т.Г., Кучеренко В.А., Хабарова Т.В. Конверсия александрийского бурого угля в микропористый углеродный материал в условиях щелочной активации // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2012 5 (1). С. 24-36.
10. Чебан А.Ю., Секисов Г.В., Хрунина Н.П., Соболев А.А., Угай С.М. Перспективы развития Дальневосточного региона и экологические аспекты ведения горных работ // Системы. Методы. Технологии. 2015. № 3 (27). С. 156-161.
11. Чебан А.Ю., Хрунина Н.П. Техника и технологии разработки угольных разрезов Приамурья и перспективы их развития // Маркшейдерия и недропользование. 2015. № 1. С. 19-21.
12. Чесноков Н.В., Микова Н.М., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2014. Т.7. № 1. С. 42-53.
13. Шендрик Т.Г., Тамаркина Ю.В., Хабарова Т.В. и др. Формирование пористой структуры бурого угля при термолизе с гидроксидом калия // Химия твердого топлива. 2009. № 5. С. 51-55.
14. Щипко М.Л., Еремина А.О., Головина В.В. Адсорбенты из углеродсодержащего сырья Красноярского края // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2008. Т.1. № 2 С. 166-180.
15. Экономическое и социальное развитие Дальнего Востока и Байкальского региона на период до 2025 года: федер. целевая программа. URL. <http://minvostokrazvitia.ru/upload/iblock>.
16. Kucherenko V.A., Shendrik T.G., Tamarkina Yu.V., Mysyk R.D. // Carbon. 2010. V.48. № 15. P. 4556.

**Рецензенты:**

Гриб Н.Н., д.т.н., заместитель директора по науке, заведующий кафедрой «Горное дело», Технический Институт (филиал) ФГАОУ ВПО «Северо-Восточный Федеральный Университет имени М.К. Аммосова», г. Нерюнгри;

Овешников Ю.М., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Открытые горные работы», ФГБОУ ВПО «Забайкальский государственный университет», г. Чита.