

УДК 661.183

А.Д. Будаева, Е.В. Золтоев

СОСТАВ И СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОКИСЛЕННЫХ БУРЫХ УГЛЕЙ ГУСИНООЗЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Получен активированный уголь на основе гуматов аммония, выделенных из окисленных бурых углей Гусиноозерского месторождения, определены его текстурные и сорбционные характеристики. Изучены сорбционные свойства кека - минерального остатка после выщелачивания бурого угля раствором аммиака, определены химический и минеральный составы зол окисленного угля и кека.

Ключевые слова: окисленный бурый уголь, активированный уголь, кек.

Проблема утилизации техногенных отходов, в общем, и окисленных бурых углей, в частности, в связи с возрастающей их нагрузкой на окружающую среду становится все более актуальной. Особое значение приобретает проблема рекультивации территорий, нарушенных в процессе работы угледобывающих предприятий, прекративших свою деятельность, которые требуют значительных инвестиций из федерального бюджета. Вовлечение в промышленное производство окисленных углей позволит утилизировать данные отходы, повысить степень и глубину использования ископаемых углей, получать эффективные сорбенты для очистки сточных вод, рекультивации территорий, загрязненных тяжелыми металлами и органическими токсикантами.

Получение активированных углей, имеющих высокую удельную поверхность и пористость, из окисленных углей затруднено вследствие значительного содержания в них минеральной состав-

ляющей, которая представлена силикатами, глинистыми минералами, сульфидами, карбонатами, оксидами кремния, железа, алюминия, кальция, магния [1]. Обработкой таких углей разбавленными растворами щелочей и отделением его минеральной составляющей (кека) удастся снизить зольность в 2-3 раза. Наиболее привлекательным процессом является обработка окисленных бурых углей раствором аммиака с получением гуматов аммония, последующая активация которых позволяет получить азотсодержащие активированные угли (ААУ). Как известно, присутствие в трехмерной углеродной решетке структурно связанного гетероциклического азота, имеющего неподеленную пару электронов, увеличивает электронодонорную способность твердого тела и его сорбционные свойства.

Остаточный уголь после экстракции гуматов аммония – кек представ-

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-05-00546а).

Таблица 1

Зависимость степени обгара, выхода ААУ и сорбционной активности от продолжительности активации

№	Время активации, мин	R, %	Выход ААУ, %	F, %	Г, мг/г
1	35	77,7	22,3	86,3	-
2	30	74,4	25,6	68,4	109
3	25	65,1	34,9	66,0	70
4	20	62,3	37,7	65,6	50
5	15	61,1	38,9	59,4	19

ляет собой органоминеральный материал (зольность >30 %), в котором гуминовые кислоты (ГК) связаны с минералами наиболее прочно и не могут реагировать со щелочью.

Целью работы явилось изучение состава и сорбционных свойств сорбентов, полученных из окисленных бурых углей Гусино-озерского месторождения.

Экспериментальная часть

При обработке окисленного бурого угля 2 %-ным водным раствором аммиака были выделены гуматы аммония и остаточный уголь (кек). Выход гуматов составил ~70 % от массы сухого угля. Кек представляет собой негидролизуюмую органическую массу и минеральный остаток (кварц, силикаты, глинистые минералы). Выход кека составил 25-30 %.

Получение ААУ проводили в процессе пиролиза и активации гуматов в цилиндрическом реакторе, помещенном в шахтную печь. Вначале проводили пиролиз с подъемом температуры до 773-823К; активация проходила при температуре 1073К с варьированием времени воздействия водяного пара от 15 до 35 мин. Результаты исследования зависимости выхода ААУ, степени обгара (R) и сорбционной активности полученных активных углей от продолжительности активации показывают, что с увеличением продолжительности активации степень обгара возрастает, выход АУ снижается,

сорбционная активность АУ по йоду (F) и метиленовому голубому (Г) плавно возрастает (табл. 1).

Сорбционные характеристики ААУ, полученного при продолжительности активации 35 мин., в сравнении с промышленными активированными углями (БАУ-А и медицинским АУ), а также исходным углем и кеком представлены в табл. 2.

Согласно полученным результатам, ААУ обладает сорбционными свойствами, сравнимыми с промышленными АУ. Показано, что кек имеет высокую сорбционную емкость по красителю, которая обусловлена, с одной стороны, образованием дополнительных пор в органической матрице после полного извлечения ГК из углей; с другой стороны, присутствием глинистых минералов, которые имеют высокую удельную поверхность и способность к ионному обмену. Величина катионной емкости у глинистых минералов изменяется от 3-15 (каолинит) до 100-150 мэкв/100 г (монтмориллонит) [1].

Таблица 2

Сорбционные характеристики окисленного угля, его производных и промышленных активированных углей

Углеродный материал	F, %	Г, мг/г	V _s , см ³ /г
Исходный уголь	18	60	0,050
ААУ	68	109	0,264
Кек	18	121	0,040
БАУ-А	55	89	0,280
Медицинский АУ	80	224	0,330

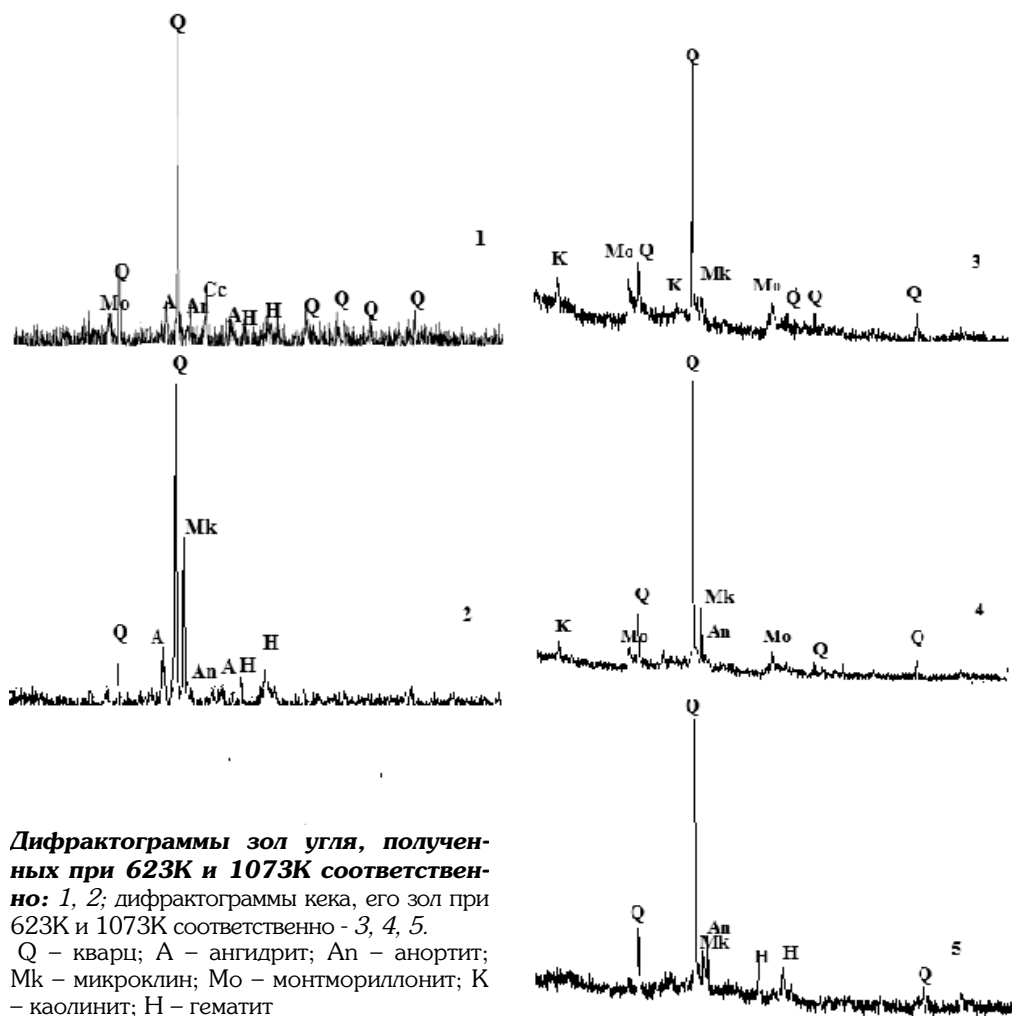
V_s – объем пор по бензолу.

Таблица 3

Технический анализ и химический состав зол окисленного бурого угля и кека

Параметры и соединения	Содержание, %	
	уголь	кек
Влажность	8,5	3,9
Зольность	22,0	38,9
SiO ₂	62,7	42,0
Al ₂ O ₃	19,0	16,2
Fe ₂ O ₃	12,9	26,0
MgO	3,5	3,8
CaO	11,1	13,3
TiO ₂	0,85	0,51
SO ₃	3,9	0,6
P ₂ O ₅	0,20	2,41

Адсорбционные измерения образца ААУ выполнены методом низкотемпературной (77 К) сорбции азота на установке DigiSorb-2600 Micromeritics. Изотерма адсорбции азота на образце ААУ характеризуется наличием петли капиллярно-конденсационного гистерезиса, относится к IV типу по классификации БДЛТ и является типичной для мезопористых сорбентов, но при этом значителен вклад изотермы I типа, которая характерна для микропористых сорбентов. Согласно расчетам по изотерме адсорбции азота поверхность БЭТ (S_{БЭТ}) со-



Дифрактограммы зол угля, полученных при 623К и 1073К соответственно: 1, 2; дифрактограммы кека, его зол при 623К и 1073К соответственно - 3, 4, 5.

Q – кварц; А – ангидрит; An – анортит; Mk – микроклин; Мо – монтмориллонит; К – каолинит; Н – гематит

ставляет $557 \text{ м}^2/\text{г}$, поверхность мезопор (S) $299 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарный объем пор (V_s) $0,457 \text{ см}^3/\text{г}$, объем микропор (V) $0,127 \text{ см}^3/\text{г}$. Кривая распределения объема пор по размерам показывает преобладание мезопор с эффективными радиусами около 4 нм. По типу петли гистерезиса (тип НЗ по классификации ИЮПАК) ААУ относится к адсорбентам с щелевидными порами [2, 3].

Проведен химический анализ золы окисленного бурого угля и кека [4-7], а также изучен качественный минеральный состав зол, полученных при температурах 623 и 1073 К с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) [8]. Результаты представлены в таблице 3 и на рис. 1. В составе зол, как видно из таблицы, кроме соединений кремния и алюминия, преобладают соединения кальция, магния и железа. Содержание кальция в образцах в 3-4 раза превышает содержание магния.

В дифрактограмме золы угля низкотемпературного окисления (623К) присутствуют линии кварца, гематита, ангидрита и кальцита, а также анортита и монтмориллонита. При высокотемпературном озолении (1073К) появляется микроклин, исчезает кальцит, монтмо-

риллонит; остаются линии кварца, гематита, ангидрита и анортита.

В дифрактограмме кека и его низкотемпературной золы встречаются кварц, полевые шпаты (микроклин, анортит), монтмориллонит, каолинит. После нагревания при высокой температуре остаются кварц, микроклин, анортит, появляется гематит. Исчезновение кальцита и глинистых минералов (каолинита и монтмориллонита) объясняется их разложением при высокой температуре.

Выводы

Предложен способ утилизации окисленных бурых углей Гусиноозерского месторождения конверсией гуматов аммония, выделенных из данных углей, в азотсодержащие активированные угли. Установлена неоднороднопористая структура углеродного сорбента с преобладанием щелевидных мезопор. Предложено использование остаточного угля в качестве сорбента, обладающего высокой сорбционной емкостью по метиленовому голубому.

Изучен химический и качественный минеральный состав зол окисленных бурых углей и кека.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коробецкий И.А., Шпирт М.Я. Генезис и свойства минеральных компонентов углей. – Новосибирск: Наука, 1988. – 227 с.
2. Карнауков А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 469 с.
3. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
4. Тайц Е.М., Андреева И.П. Методы анализа и испытания углей. – М.: Недра, 1983. – 300 с.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1965. – 976 с.
6. Основы аналитической химии. Практическое руководство /Под ред. Золотова Ю.А. – М.: Высш. шк., 2001. – 463 с.
7. Лурье Ю.О., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1966. – 280 с.
8. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: 1957. 870 с.

ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Будаева А.Д. Золтоев Е.В. – Учреждение Российской академии наук Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН (БИП СО РАН), abud@binm.bscnet.ru