

УДК 622.7.017.2

Ю.А.Харлампенкова

ОСОБЕННОСТИ КИСЛОТНОЙ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА И САПРОПЕЛИТОВОГО УГЛЯ БАРЗАССКОГО РАЙОНА

На территории Кемеровской области помимо больших запасов каменного угля находятся не менее интересные объекты для исследования - горючие сланцы и сапропелитовые угли Барзасского угленосного района, которые могут рассматриваться как альтернативное сырье для получения широкого спектра нефтезамещающих продуктов, строительных материалов и др. [1-3].

Общегеологические запасы горючих сланцев оцениваются в 0,755 млрд. тонн. Горючий сланец - матовый, коричневый, грубо горизонтально слоистый материал, состоящий из отчетливо преобладающей органо-минеральной основы, в которой располагаются единичные микрокомпоненты и зерна минералов. Горючий сланец относится к известково-глинистому коллоальгинитовому типу, длиннопламенной стадии углефикации. Сапропелитовые угли представляют собой высокобитуминозные каменные угли низкой степени метаморфизма, отвечающей длиннопламенным углям. В пластовом угле присутствует около 40% минеральных примесей, представленных в основном глиной (33%), карбонатами и пиритом (около 3%) и кварцем – до 1% [4].

Данные природные объекты являются высокозольными, как следствие, труднообогатимыми. Работы по изучению обогатимости сапропелита проведены ранее [5] и показали, что обычные способы обогащения (флотация, пенная сепарация) для данных объектов не подходят. Поэтому для повышения качества этих твердых горючих ископаемых, т.е. снижения зольности, в данной работе использовали химическое обогащение - кислотную деминерализацию.

Для исследования были отобраны две точечные пробы – горючий сланец (Дмитриевского ме-

сторождения) и барзасский сапропелит. Зольность исходных ископаемых $A_{\text{г.с.}}^{\text{d}}=81,35\%$ и $A_{\text{сан.}}^{\text{d}}=22,16\%$ соответственно. В лабораторных условиях крупные куски предварительно вручную разрушали и затем измельчали последовательно в щековой дробилке и шнеково-дисковой мельнице до класса $< 0,1 \text{ мм}$. Образцы подвергали кислотной деминерализации: обрабатывались 10%-ным раствором HCl при нагревании, а затем 3%-й HF по [6]. Пробы отмывались водой, и в обработанных объектах определялась зольность обычным методом. После обработки зольности стали соответственно $A_{\text{г.с.}}^{\text{d}}=43,66\%$ и $A_{\text{сан.}}^{\text{d}}=1,22\%$.

Затем в исходных и деминерализованных образцах методом рентгено-флуоресцентного анализа на приборе S2 Ranger Bruken A×S GmbH определялся оксидный состав (см. таблицу) и снимались ИК-спектры.

Аналитические характеристики органической части и основных минералов барзасского сапропелита представлены на ИК-спектрах (рис. 1).

Органическое вещество (OB) имеет типичные спектры поглощения в области $700-4000 \text{ см}^{-1}$. Наиболее информативны следующие участки:

- интенсивные полосы поглощения в области $2923-2851 \text{ см}^{-1}$ и $1460-1480 \text{ см}^{-1}$ –характерные для колебания CH_2-CH_3 - алифатических групп

- широкая асимметричная полоса в области $3100-3700 \text{ см}^{-1}$ принадлежит группам OH - (фенольные, спиртовые и карбоксильные гидроксили)

- область $1650-1760 \text{ см}^{-1}$ принадлежит колебаниям C=O групп кетонов, кислот и сложных эфиров

- $1530-1580 \text{ см}^{-1}$ область колебаний, характерная для гетероциклов.

Результаты анализа проб по оксидному оставу.

Оксиды	Барзасский сапропелит, %		Дмитриевский сланец, %	
	исходный	HCl+HF	исходный	HCl+HF
Na ₂ O	1,559	2,782	-	0,431
MgO	1,767	2,785	2,773	0,468
Al ₂ O ₃	8,359	4,941	6,788	5,315
SiO ₂	31,28	23,27	62,80	82,80
P ₂ O ₅	1,39	1,162	0,279	0,277
SO ₃	25,26	35,66	0,583	1,092
Cl	0,194	0,108	0,075	0,093
K ₂ O	4,121	2,931	4,857	5,265
CaO	15,39	13,60	9,354	-
TiO ₂	1,790	6,955	1,724	2,330
MnO	0,001	0,280	0,159	-
Fe ₂ O ₃	8,885	3,532	10,41	1,226

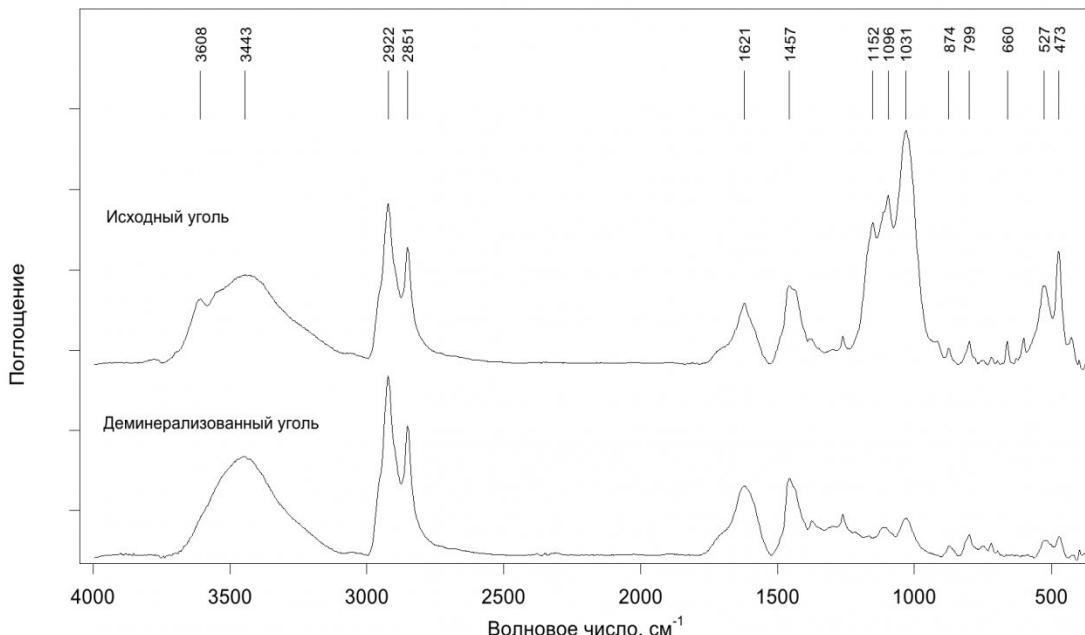


Рис. 1 ИК-спектр барзасского сапропелита

Минеральная составляющая барзасского сапропелита, по данным спектров поглощения, представлена группами:

-карбонатов: доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - интенсивная полоса с пиком в области 1452 cm^{-1}

-сульфидов: марказит FeS_2 - пик в области 529 cm^{-1} , пирит - небольшая полоса поглощения с пиком 661 cm^{-1}

-сульфатов: гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -интенсивный пик с максимумом 1096 cm^{-1}

-глинистых минералов: аллофан $\text{mAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{nSiO}_2 \cdot \text{pH}_2\text{O}$ с максимумом 800 cm^{-1} , галлуазит $\text{Al}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с очень интенсивным пиком 1031 cm^{-1} , иллит - полоса в области 474 cm^{-1} .

Так, после обработки соляной кислотой снизилась интенсивность пиков для карбонатных минералов (концентрация минерала доломита снизилась, но полностью он не разрушился). Исчез пик, характерный для гипса, марказита и пирита. Снизилась интенсивность пиков глинистых минералов, что говорит о воздействии плавиковой кислоты на кремневую составляющую и соляной - на железо. За счет химического воздействия на минералы проявились незначительные пики в области 468 cm^{-1} и 873 cm^{-1} для пирротина $\text{Fe}_{x}\text{S}_{1\pm x}$ и вермикулита $\text{Mg}_x(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_{3-x}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ соответственно. Изменения минеральной составляющей после кислотной обработки так же подтверждают данные рентгено-флуоресцентного анализа (см. таблицу).

Органическая часть горючего сланца представлена в основном алифатикой. Практически отсутствуют пики, характерные для колебаний OH-групп (фенольных, спиртовых и карбоксильных гидроксилов). Значительно снижена интенсивность пиков в области $1650-1760\text{ cm}^{-1}$, характерная для кислородсодержащих групп ОВ.

Минеральная часть представлена:

-карбонатами: доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - интенсивная полоса с пиком в области 880 cm^{-1} , кальцит CaCO_3 с пиком в области 1450 cm^{-1}

-глинистыми минералами: аллофан $\text{mAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{nSiO}_2 \cdot \text{pH}_2\text{O}$ с максимумом 800 cm^{-1} и 470 cm^{-1} , галлуазит $\text{Al}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с очень интенсивным пиком 1030 cm^{-1} , вермикулит $\text{Mg}_x(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_{3-x}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ - полоса 695 cm^{-1} , глауконит $\text{K}_{1-x}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{3+x}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ с интенсивным пиком 1094 cm^{-1} .

После кислотной обработки исчезают полосы поглощения для карбонатных минералов – доломита и кальцита, которые полностью разрушаются действием HCl. Увеличивается концентрация элементов K и Na (см. таблицу), сосредоточенных главным образом в алюмосиликатах и освободившихся после их разрушения [7]. Усиливается интенсивность пика глауконита, и поскольку, это кремнесодержащий минерал, то соответственно увеличилась концентрация SiO_2 . После обработки исчез пик для галлуазита. Но вследствие химического воздействия образовался сульфатный минерал барит BaSO_4 – с полосой 780 cm^{-1} . Данные ИК-спектров подтверждает таблицей.

Таким образом, после кислотной обработки часть пиков минеральных веществ исчезла совсем, и появились незначительные пики других минералов, расшифровке которых ранее мешали минеральные примеси, удаленные химической обработкой. Стали четкими и интенсивными пики органической части. Т.е. для более точной идентификации ОВ в сложных объектах, необходимо сначала провести их деминерализацию.

По данным рентгено-флуоресцентного анализа (см.таблицу) минеральная часть сапропелита представлена глинистыми минералами, карбона-

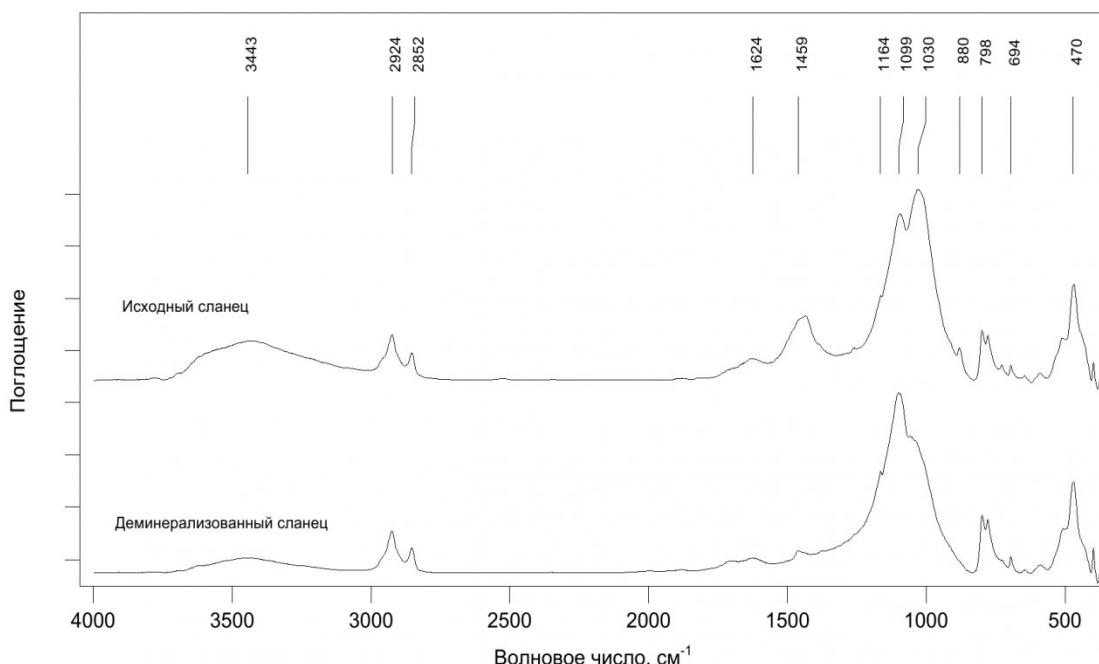


Рис. 2 ИК-спектр горючего сланца Дмитриевского месторождения.

тами и сульфидами в виде прослоек; минеральная часть сланца в основном сложена тонкодисперсным аллюмосиликатным материалом. В сланце минеральная и органическая тонкодисперсная масса находится в тесной (адсорбционной) смеси. Сапропелит содержит большое количество серы, железа и алюминия, а горючий сланец – кремния и железа. Железо, содержащиеся в глинистых минералах разрушается после обработки соляной кислотой практически полностью, что характерно для сланца. А в сапропелите оно содержится в виде пирита и разрушается лишь частично.

Данные объекты имеют разный состав органической и минеральной части, и, соответственно,

ведут себя по-разному при обработке кислотами. У сапропелитового угля после обработки минеральная часть практически вся разрушилась, а горючий сланец является более трудным объектом для обогащения. Это связано с химическими различиями органо-минеральных связей объектов. Так, уголь все-таки представляет собой отдельные прослойки ОВ и минеральной части, а горючий сланец – это тонкодисперсная органо-минеральная однородная масса. Поэтому, при действии плавиковой кислоты на сапропелит происходит разрушение силикатов, чего не наблюдается для сланца.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Президиума РАН №27.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Патраков Ю.Ф. Состояние и перспективы процессов глубокой переработки углей./ Химия в интересах устойчивого развития. 2005. -Т.13.- №4. - С.581-585.
2. Патраков Ю.А., Федорова Н.И. О возможных путях комплексной переработки низкосортных углей и углеотходов Кузбасса. / Уголь. 2000.- №2.- С.60.
3. Альтернативные ресурсы углеводородного сырья Кузбасса. / Патраков Ю.Ф. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2009.- Т.7. - № 12. - С.26-28.
4. Патраков Ю.Ф., Писаренко М.В., Шакlein С.В. Оценка ресурсов альтернативных твердых горючих искупаемых Кузбасса / Ин-т угля СО РАН: отдельный выпуск ГИАБ.-М: Изд-во “Горная книга”, 2013.- № ОВ 6.- С. 177-185.
5. Патраков Ю.Ф., Кондратенко Ю.А. Изучение обогатимости Барзасского сапропелитового угля. / Вестник КузГТУ. 2013.- №1.- С. 33-35.
6. Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И. Кероген: методы изучения, геохимическая интерпретация. –Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал “Гео”, 2005.- 254с.
7. Шпирт М.Я., Артемьев В.Б., Силютин С.А. Использование твердых отходов добычи и переработки углей.-М: Изд-во “Горное дело” ООО “Киммерийский центр”, 2013. -Т.5 -Кн.3- 432с.

Автор статьи:

Харлампенкова
Юлия Александровна,
вед. инженер лаборатории Института угля СО РАН,
e-mail: kon.julija@gmail.com