

DOI: 10.26730/1999-4125-2020-6-40-45

УДК 662.613.1+662.749.3

**ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ
И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ В РАМКАХ КНТП «ЧИСТЫЙ УГОЛЬ –
ЗЕЛЕНый КУЗБАСС»**

**INNOVATION TECHNOLOGYS OF COAL AND MAN-MADE WASTE
TREATMENT UNDER «CLEAN COAL – GREEN KUZBASS» PROJECT**

Черкасова Татьяна Григорьевна,
докт. хим. наук, профессор, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru
Tatiana G Cherkasova, D. Sc. in Chemistry, Professor,
Субботин Сергей Павлович,
канд. экон. наук, доцент, e-mail: sybbotin@mail.ru
Sergey P. Subbotin, C. Sc. in Economics, associate professor,
Черкасова Елизавета Викторовна,
канд. хим. наук, доцент, e-mail: chev.htnv@kuzstu.ru
Elizaveta V. Cherkasova, C. Sc. in Chemistry, associate professor,
Неведров Александр Викторович,
канд. техн. наук, доцент, e-mail:nevedrov@kuzstu.ru
Aleksandr V. Nevedrov, C. Sc. in Engineering, associate professor,
Тихомирова Анастасия Владимировна,
канд. хим. наук, e-mail:tav.htnv.@kuzstu.ru
Anastasia V. Tikhomirova, C. Sc.in Chemistry, associate professor,
Папин Андрей Владимирович,
канд. техн. наук, доцент, e-mail:pav.httt@kuzstu.ru
Andrey V. Papin, C. Sc. in Engineering, associate professor

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28
T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyaya St., Kemerovo,
650000, Russian Federation

Аннотация:

Актуальность тематики подтверждается поручениями Президента Российской Федерации Владимира Владимировича Путина Правительству об оценке потенциала и развитию компаний, связанных с переработкой угля.

Минэнерго готовит новую программу по развитию угольной отрасли. В докладе Министра энергетики на 18-м международном конгрессе по обогащению угля обобщены приоритетные направления развития переработки угля в России, в их числе:

- Развитие внутреннего рынка угольной продукции на основе угольно-энергетических и углехимических кластеров с получением продукции с высокой добавленной стоимостью, в том числе востребованной на мировых рынках;

- Господдержка НИОКР и опытно-промышленных разработок (ОПР) в области переработки угля, совершенствование проектирования новых углеперерабатывающих предприятий;

- Инновационный характер подготовки кадров в региональных минерально-сырьевых университетах, развитие корпоративных систем подготовки и повышения квалификации работников.

Разработана стратегия развития Кузбасса до 2035 года, в которой отмечена необходимость новых стратегических подходов к решению задач с учетом кризиса в угольной отрасли.

Уголь - один из базовых экспортных продуктов Российской Федерации. Он ежегодно обеспечивает около 10 млрд долларов валютных поступлений в страну. По объемам экспорта угля Россия занимает третье место в мире, российский уголь потребляется в 64 странах мира.

Химия угля и техногенных отходов формирует цепочку продукции с высокой добавленной стоимостью, что очень важно в условиях существующих рисков. Уголь необходимо рассматривать как базовый компонент для производства химических продуктов, углеродных и композитных материалов.

Ключевые слова: уголь, каменноугольная смола, каменноугольный пек, золошлаки, комплексная переработка, техногенные отходы, редкие и редкоземельные металлы.

Abstract:

The relevance of the topic is confirmed by the instructions of the President of the Russian Federation Vladimir Vladimirovich Putin to the Government on assessing the potential and development of companies related to coal processing.

The Ministry of Energy is preparing a new program for the development of the coal industry. The report of the Minister of Energy at the 18th international Congress on coal enrichment summarizes the priority areas for the development of coal processing in Russia, including:

- Development of the domestic market of coal products based on coal-energy and coal-chemical clusters to produce products with high added value, including those in demand on world markets;

- State support for R & D and experimental industrial development (R & D) in the field of coal processing, improving the design of new coal processing enterprises;

- Innovative nature of personnel training in regional mineral resources universities, development of corporate systems for training and advanced training of employees.

A strategy for the development of Kuzbass until 2035 has been developed, which highlights the need for new strategic approaches to solving problems, taking into account the crisis in the coal industry.

Coal is one of the basic export products of the Russian Federation. It annually provides about \$ 10 billion in foreign exchange earnings to the country. Russia ranks third in the world in terms of coal exports, and Russian coal is consumed in 64 countries.

The chemistry of coal and man-made waste forms a chain of products with high added value, which is very important in the context of existing risks. Coal should be considered as a basic component for the production of chemical products, carbon and composite materials.

Key words: coal, coal tar, coal tar pitch, bottom ash, integrated treatment, man-made waste, rare and rare-earth metals.

В условиях все увеличивающихся санкционных ограничений ключевым фактором развития России является разработка новых отечественных высокотехнологичных материалов и технологий их получения. В настоящее время основным сырьем получения углеродных волокон являются полиакрилонитрил и каменноугольный пек [1, 2]. Технологии с применением каменноугольного пека отличаются большой экологической опасностью ввиду высокого содержания в нем канцерогенных веществ (включая бенз[а]пирен). Получение углеродных волокон из ПАН-волокон является нежелательным из-за экологической опасности производства и высокой его стоимости [3]. Углеродное волокно из каменноугольного пека характеризуется высоким модулем упругости, устойчивостью к окислению и более высокой теплопроводностью, однако на сегодняшний день в Российской Федерации не развиты технологии производства пека с показателями качества, требуемыми для производства углеродных волокон, ввиду чего пековые углеродные волокна в стране не производятся [4].

Кафедра ХТТТ КузГТУ осуществляет научно-практическую реализацию проекта «Комплексная технология переработки угля с получением нового вида сырья для производства углеродных

волокон». Целью проекта является разработка научных основ и создание технологии получения нового вида сырья для производства углеродных волокон методами «мягкого» воздействия на органическое вещество углей в присутствии растворителей. Индустриальным партнером проекта выступает ведущее предприятие коксохимической промышленности РФ – ПАО «Кокс» (г. Кемерово).

Исследования направлены на изучение фундаментальных процессов взаимодействия углей Кузнецкого бассейна разного происхождения с органическими растворителями с целью получения знаний о взаимосвязи генезиса углей, состава и свойств углей и растворителей, структуры и свойств, получаемых из них пеков. Также изучаются основные параметры качества углей, являющиеся функцией строения их вещества и косвенно показывающие влияние структуры Кузнецких углей на процесс их термического растворения в различных растворителях, дающие возможность образования мезофазного экстрактивного пека.

Процесс термического растворения угля осуществляли при температурах 350–450°C, процесс включает последовательные стадии набухания угольных частиц, пептизации мицеллярной структуры, термической деструкции

Таблица 1. Влияние соотношения уголь: растворитель, температуры процесса на качество продуктов термического растворения

Table 1. Influence of the solvent/coal ratio and the temperature of thermal solution on the product quality

Марка угля	Соотношение антраценовое масло / уголь	Температура а реакционной смеси, °С	Выход продукта, %.	Тразм, °С	A ^d , %	V ^d , %	α-фракция, %	α ₁ -фракция, %
Г	70/30	350	69,4	58	2,1	76,4	38,7	6,2
		370	70,3	70	2,5	74,2	38,9	5,8
		400	71,6	65	1,5	76,4	32,7	3,9
	60/40	370	73,1	125	1,9	56,5	39,3	5,8
		400	74,1	127	2,5	57,2	41,3	6,5
	50/50	370	86,6	135	2,7	64,4	42,9	5,6
		400	82,2	138	2,3	60,9	45,2	23,1
	80/20	370	80,1	<30	1,2	85,2	19,5	1,9

слабых валентных мостиковых связей и соллобализации образующихся продуктов растворителем-пастообразователем. При термическом гомолитическом расщеплении ковалентных связей образуются высокорекреационные радикалы, последующие реакции которых во многом определяют направление и глубину деструктивных превращений органической массы углей. Эффективный способ регулирования этих термических реакций основан на подборе подходящего растворителя, который, стабилизируя радикальные частицы, способствует превращению органической массы углей в жидкие и растворимые вещества.

Эффективным и технически доступным растворителем, близкими по химической природе к продуктам терморазложения угля, является антраценовая фракция каменноугольной смолы, содержащая 2-х, 3-х и 4-х кольчатые ароматические углеводороды, и более легкокипящие фракции, содержащие в основном бициклические ароматические углеводороды.

В Российской Федерации наблюдается дефицит высококачественного пекового сырья как для производства углеграфитовых материалов, так и для других отраслей, в том числе производства углеродных волокон. Наличие большого количества бенз[а]пирена в современных пековых продуктах, присутствующих на рынке, ухудшает экологическую обстановку на предприятиях, производящих и потребляющих продукцию с применением традиционных видов пека (нефтяного и каменноугольного), а также в ближайших населенных пунктах и окружающей природной территории. Это обуславливает необходимость разработки новых высококачественных продуктов с меньшей экологической опасностью.

Для производства пековых углеродных волокон, отличающихся высокой прочностью и модулем упругости, на сегодняшний день на

территории Российской Федерации отсутствует сырье необходимого качества, ввиду чего данный вид волокон не производится. Решением данной проблемы может являться разработка технологии производства высококачественного экстрактивного пека, отличающегося меньшей экологической опасностью.

Выполнены следующие научно-исследовательские работы по тематике проекта:

а) проведены исследования качества некоторых углей Кузнецкого бассейна и их термического растворения в среде антраценовой фракции переработки каменноугольной смолы, получены образцы экстрактивного пека [5,6];

б) проведено исследование качества антраценовой фракции переработки каменноугольной смолы, используемой в процессе в качестве растворителя;

в) собрана установка для проведения процесса термического растворения, изучены влияния некоторых условий проведения процесса на выход и некоторые показатели качества экстрактивного пека.

Качество полученного продукта оценивали по основным показателям, характеризующим свойства связующего пека, приведенным в ГОСТ 10200-2017: температура размягчения; зольность; выход летучих веществ; содержание веществ, нерастворимых в толуоле; содержание веществ, нерастворимых в хинолине. Качественные показатели пека представлены в таблице 1.

Из анализа представленных в таблице результатов видно, что с увеличением содержания массовой доли угольного концентрата увеличивается твердость и прочность продукта, его консистенция меняется от жидкого состояния (при соотношении 20/80) до твердого-стекловидного (при соотношении 50/50), однако при соотношении 50/50 наблюдаются включения нерастворенных угольных частиц. Также с увеличением содержания угольного концентрата наблюдается снижение выхода летучих веществ полученного

продукта.

В результате исследований установлено, что оптимальными условиями получения продукта терморазложения с низкой температурой размягчения являются: соотношение растворитель : уголь – 70/30, температура в реакторе – 390-400 °С. Такой пек характеризуется наименьшей зольностью и наименьшим содержанием α и α_1 -фракции. Для получения высокотемпературного продукта оптимальными условиями являются: соотношение растворитель : уголь – 60/40, температура в реакторе – 370 °С.

Для полученного продукта определен сегмент рынка сбыта.

Экстрактивный пек может быть востребован как сырье для производства электродной продукции (ведутся переговоры по совместным исследованиям полученного экстрактивного пека для изучения возможностей его использования в технологическом процессе ЗАО «ЭПМ-НовЭЗ»). Мезофазный экстрактивный пек будет востребован и в разрабатываемой технологии производства высокопрочных высокомодульных углеродных волокон, изотропный пек может быть востребован для производства углеродных волокон, применяемых для производства теплозащитных углеродных материалов и других композитных материалов [7,8].

Редкие и редкоземельные элементы (РЗЭ) являются необходимым ресурсом для создания и развития современных высокотехнологичных производств, и в соответствии с требованиями научно-технического прогресса в мире сохраняется устойчивый рост производства и потребления редких и редкоземельных металлов [9,10]. Элементы ШВ-группы периодической системы скандий, иттрий, лантан и 4f-элементы (лантаноиды) используют в радиоэлектронике, приборостроении, машиностроении, атомной технике, металлургии, химической промышленности. Рынки сбыта РЗЭ подразделяются на два сегмента: неразделенные металлы применяют в производстве мешметалла (перезаряжаемые аккумуляторные батареи), полировальных порошков, стекол, катализаторов и присадок для нефтехимии; индивидуальные элементы используют для получения люминофоров, магнитов, керамических конденсаторов, каталитических фильтров-преобразователей выхлопных газов, компактных электронных устройств и многих других целей. Таким образом, РЗЭ – металлы будущего.

В России находится не менее 17-20% мировых запасов РЗЭ (второе место в мире), но добыча сырья составляет всего порядка 2% от мировой и без реализации новых проектов упадет в ближайшие годы ниже 1,5%. Производство изделий с редкоземельными металлами в России менее 1%. Очевидно, что производство РЗЭ – важная задача нашей экономики.

В 70-80-х гг. XX в. Россия обладала прочной минерально-сырьевой базой, имела развитую редкоземельную промышленность, обеспечивала собственные потребности в сырье и поставляла на мировой рынок около 10% потребляемых в мире РЗМ. В 90-х гг. XX в. в результате разрушения хозяйственных связей эти преимущества были утрачены, и сегодня практически на 100% Российская Федерация зависит от поставок РЗМ из Китайской Народной Республики. В рамках реализации стратегии развития собственной минерально-сырьевой базы редких и РЗМ возможно расширение ресурсной базы за счет вовлечения в хозяйственный оборот отходов горнодобывающего и перерабатывающего производств, в частности, золошлаковых отходов, содержащих редкие и редкоземельные металлы. Одновременно решаются экономические и экологические проблемы [11-13].

Кафедра ХТНВиН КузГТУ осуществляет научно-практическую реализацию проекта «Редкие и редкоземельные элементы из отходов угледобычи и углепереработки». Целью проекта является разработка научных основ и создание технологии получения концентратов оксидов редких и редкоземельных металлов из углеотходов и зол предприятий ТЭК Кемеровской области. Индустриальным партнером проекта выступает ведущее предприятие коксохимической промышленности РФ – ПАО «Кокс» (г. Кемерово). Исследования направлены на изучение фундаментальных процессов извлечения ценных компонентов из отходов угледобычи и углепереработки.

Задачи проекта:

- 1) изучение сырьевой базы производства редких и редкоземельных элементов, а также оценка их содержания в различных угольных месторождениях Кузбасса и отходах угледобычи и углепереработки;
- 2) анализ существующих методов обогащения руд и отходов углепереработки;
- 3) разработка технологии обогащения отходов угледобычи и углепереработки до промышленно значимых концентраций ценных компонентов;
- 4) выделение редких и РЗМ из отходов в виде оксидов.

Выполнен литературный обзор, который подтвердил актуальность темы. Научный коллектив исполнителей имеет опыт выполнения проектов по данной тематике. В КузГТУ имеется фундаментальный научный задел под разработку технологии получения концентратов редких и РЗМ из углеотходов и зол предприятий ТЭК Кемеровской области, заложенный исследованиями ученых через реализацию государственного задания [14,15]. Авторы продолжают дальнейшие исследования, связанные с анализом взаимосвязанных характеристик и элементных составов отходов, а также разработкой

технологии концентрирования редких металлов и более полного их извлечения на основе генетических и физико-химических характеристик. На основе полученных концентратов редких и рассеянных элементов в ранних работах коллектива были получены комплексные соединения широкого спектра применения, а также разработаны методики выделения конкретных элементов.

Разработка принципиальной технологической схемы получения концентратов оксидов редких, редкоземельных и рассеянных

элементов из углеотходов и зол предприятий ТЭК Кузбасса осуществляется с применением процессов магнитной сепарации, ионной флотации, выщелачивания и комплексообразования. Нарботаны опытные партии концентратов с содержанием промышленно значимых концентраций ценных компонентов.

Оба проекта прошли экспертную оценку и включены в Комплексную научно-техническую программу полного инновационного цикла НОЦ «Кузбасс» – «Чистый уголь – Зеленый Кузбасс».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов П. Н., Перминов Н. В. и др. Термическое растворение каменного угля в технических пастообразователях и их смесях. // Кокс и химия. 2019. – №11. – С. 16-23.
2. Маракушина Е. Н. Получение пеков и связующих веществ методом термического растворения углей: дис. канд. техн. наук. – Красноярск, 2015. – 137 с.
3. Любин Дж. Справочник по композиционным материалам. – М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.
4. Колмаков Н. Г., Чимаров В. А. и др. К вопросу развития углехимии в ПАО «Кокс». // Кокс и химия. 2019. – №2. – С. 47-50.
5. Vetoshkina I. S., Solodov V. S., Cherkasova T. G., Subbotin S. P., Vasileva E. V., Nevedrov A. V. Solution of Coking Coal in the Anthracene Fraction of Coal Tar at PAO Koks // Coke and Chemistry. 2019. – V. 62. – No 6. – P. 245.
6. Kozlov A. P., Cherkasova T. G., Frolov S. V., Subbotin S. P., Solodov V. S. Innovate Coal-Tar Products at PAO Koks // Coke and Chemistry. 2020. – V. 63. – No 7. – P. 344.
7. Москалев Н. В., Тиунова Т. Г. и др. Синтетические пеки на основе антраценовой фракции каменноугольной смолы // Кокс и химия. 2014. – №11. – С. 19-27.
8. Базегский А. Е., Школлер М. Б. Исследование процесса термического растворения угля с целью получения связующего для огнеупорных масс // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2016. – Том 59. – №8. – С.517-522.
9. Юдович Я. Э. Грамм дороже тонны: Редкие элементы в углях. М.: Наука, 1989. – 160 с.
10. Пашков Г. Л., Сайков С. В., Кузьмин В. И., Пантелева М. В., Кокорина А. Н., Линок Е. В. Золы природных углей – нетрадиционный сырьевой источник редких элементов // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2012. – № 5. – С. 520.
11. Литвинова Т. Е. Получение соединений индивидуальных РЗМ и попутной продукции при переработке низкокачественного редкометалльного сырья. Дисс. докт. техн. наук. – СПб., 2014. – 318 с.
12. Скурский М. Д. Прогноз редкоземельно-редкометалльно-нефтегазоугольных месторождений в Кузбассе // ТЭК и ресурсы Кузбасса. 2004. – №2/15. – С.24.
13. Вялов В. И., Наставкин А. В. Уровни содержания промышленно ценных микроэлементов в углях // Химическая технология твердого топлива. 2019. – №5. – С.63.
14. Cherkasova T. G., Tikhomirova A. V., Golovachev A. A., Dormeshkin O. B. Study of the Processes of Rare and Rare-Earth Metal Extraction from Ash and Slag Materials // E3S Web of Conferences: Vth International Innovative Mining Symposium (Devoted to Russian Federation Year of Environment), 2020. – V.174. – P. 02031.
15. Черкасова Е. В., Головачев А. А. Процессы переработки золошлаковых отходов в Кузбассе с целью извлечения ценных материалов // Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья. Материалы Междунар. конф-и. Апатиты 21-26 сент. 2020 / Кольский НЦ РАН. – С. 307.

REFERENCES

1. Kuznetsov P. N., Perminov N. V., etc. Thermal dissolution of coal in technical pastes and their mixtures. // Coke and chemistry. 2019. – No. 11. – Pp. 16-23.

2. Marakushina E. N. Getting pitches and binding agents by the method of thermal dissolution of coal: dis. cand. tech. Krasnoyarsk, 2015. – 137 p.
3. Lubin J. Handbook of composite materials, Moscow: Mashinostroenie, 1988, 448 p.
4. Kolmakov N. G., Chimarov V. A. and others. On the development of coal chemistry in PJSC "Koks" // Coke and chemistry. 2019. – No. 2. – Pp. 47-50.
5. Vetoshkina I. S., Solodov V. S., Cherkasova T. G., Subbotin S. P., Vasileva E. V., Nevedrov A. V. Solution of Coking Coal in the Anthracene Fraction of Coal Tar at PAO Koks // Coke and Chemistry. 2019. – V. 62. – No 6. – P. 245.
6. Kozlov A. P., Cherkasova T. G., Frolov S. V., Subbotin S. P., Solodov V. S. Innovate Coal-Tar Products at PAO Koks // Coke and Chemistry. 2020. – V. 63. – No 7. – P. 344.
7. Moskalev N. V., Tiunova T. G., etc. Synthetic pitches based on the anthracene fraction of coal tar // coke and chemistry. 2014. – No. 11. – Pp. 19-27.
8. Bazegsky A. E., Shkoller M. B. Investigation of the process of thermal dissolution of coal in order to obtain a binder for refractory masses // News of higher educational institutions. Ferrous metallurgy. 2016. – Volume 59. – No. 8. – P. 517-522.
9. Yudovich Ya. E. Gram doroge tonni: Rare elements in coals. M.: Science, 1989. – 160 p.
10. Pashkov G. L., Saykov S. V., Kyzmin V. I., Panteleeva M. V., A. H. Kokorina A. N., Linok E. V. Ashes natural coals–nontraditional raw material source of rare elements // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2012. – № 5. – C. 520.
11. Litvinova T. E. Poluchenie soedinenii individual RZM and poputnoi produktii pri treatment nizkokachestvennogo redkometalnogo raw materials. Diss. doct. tekh. science. SPb.: 2014. – 318 p.
12. Skurskiy M. D. Prognoz redkozemelno-redkometalno-neftegazougolnix mestorogdeniy v Kuzbasse // TEK I resursi Kuzbassa. 2004. – №2/15. – C.24.
13. Vyalov V. I., Nastavkin A. V. Urovni soderganii promishlenno cennix microelementov v coals // Khimicheskaya tekhnologiya tverdogo topliva. 2019. – №5. – P.63.
14. Cherkasova T. G., Tikhomirova A. V. Golovachev A. A. Dormeshkin O. B. Study of the Processes of Rare and Rare-Earth Metal Extraction from Ash and Slag Materials // E3S Web of Conferences: Vth International Innovative Mining Symposium (Devoted to Russian Federation Year of Environment), 2020. – V.174. –P. 02031.
15. Cherkasova E. V., Golovachev A. A. Processes pererabotki ashes-shlaks raw materials in Kuzbass with purpos izvlechenia costly materials / Innovate processes of complex treatment of natural and man-made mineral raw materials // Proceedings of International cjnference. Apatiti 21-26 sept. 2020 /Kolskiy SC RAS. – P. 307.

Поступило в редакцию 10.12.2020

Received 10 December 2020