

УДК 662.73 : 552

С.А. Семенова, Н.И. Федорова, Т.С. Манина

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНООКИСЛЕННЫХ УГЛЕЙ КУЗБАССА

В настоящее время лишь достаточно небольшая доля отходов переработки угля, нефти, леса и химического производства направляется для утилизации в технологический передел. При складировании оставшихся отчуждаются значительные территории, а в результате их хранения происходит загрязнение воздуха, земли и водных объектов.

В то же время отходы, как правило, обладают существенным энергетическим потенциалом, либо технологической ценностью. Например, выветрившиеся угли, часто составляющие большую часть вскрытых пластов Кузнецкого бассейна, относятся к отходам угледобывающей отрасли и не находят своего квалифицированного применения. Между тем, они могли бы использоваться для получения различных продуктов нетопливного назначения.

Для решения этой проблемы необходим поиск путей по утилизации данного вида отходов как вторичного сырьевого ресурса. Следовательно, для обоснования современных рациональных направлений их использования необходимо проводить изучение их химико-технологических свойств.

Цель проведенного исследования – охарактеризовать образцы природноокисленных углей Кузбасса по результатам анализов различными химическими и физико-химическими методами.

В экспериментах использовали товарные про-

бы природноокисленных углей различных угледобывающих предприятий Кузбасса: уголь марки Б (разрез Кайчакский), Д (разрез Моховский), СС (разрез Шестаки), Т (разрез Апанасовский). Угли отобраны и обработаны по ГОСТ 10742-71. Для исследований применялись аналитические пробы с размером зерен менее 0,2 мм.

Технический анализ углей проводили стандартными методами.

Золу для химического анализа получали медленным озолением аналитических проб углей в муфельной печи при температуре 850 °С в течение 3 ч.

Состав органической массы углей определяли методами элементного анализа.

Содержание кислорода в «активной» форме определяли по сумме его количества в виде фенольных, карбонильных и карбоксильных групп, а в «неактивной» форме – по их разности.

Количество карбонильных групп определяли по реакции с гидроксиламином солянокислым, карбоксильных – ацетатным методом, сумму карбоксильных и гидроксильных – ионным обменом с гидроксидом натрия.

Выделение гуминовых веществ осуществляли обработкой углей однопроцентным раствором едкого натра с последующим осаждением 5%-ной соляной кислотой. Выпавший аморфный осадок отделяли от раствора центрифугированием, промывали водой до нейтральной реакции и высушива-

Таблица 1. Характеристика исследованных проб углей

Код образца угля	A ^d	V ^{daf}	Выход ГК, % на daf	Q _s ^{daf} , МДж/кг	Степень окисленности по ГОСТ Р 50904	Элементный состав, % на daf			H/C	O/C
						C	H	O+S+N		
Б	20,7	52,9	45,3	21,6	II	63,0	3,2	33,8	0,61	0,40
Д	13,7	44,9	89,3	23,2	II	65,5	3,3	31,2	0,60	0,36
СС	16,2	35,9	6,7	25,3	II	72,7	2,6	24,7	0,43	0,25
Т	9,4	19,3	1,2	30,9	I	84,6	3,6	11,8	0,51	0,10

Таблица 2. Распределение кислорода по функциональным группам в исследованных пробах углей

Код образца угля	Функциональный состав, мг-экв/г daf			Содержание кислорода, % на daf	
	>C=O	-COOH	-OH	«активного»	«неактивного»
Б	2,35	0,32	2,11	6,3	27,5
Д	1,96	0,39	1,75	5,6	25,6
СС	1,48	0,06	1,54	3,8	20,9
Т	1,17	0,15	0,55	2,3	9,5

вали до постоянного веса.

ИК-спектры образцов углей регистрировали на Фурье-спектрометре «Инфракрасный-ФТ-801» в области 400-4000 cm^{-1} . При определении оптической плотности полос в качестве базовой линии принимали прямую, проведенную между максимумами поглощения в области 650 и 1800 cm^{-1} [1, 2]. Затем оптическую плотность нормировали по оптической плотности полосы в области 1460 cm^{-1} .

Термический анализ проводили на термоанализаторе фирмы *Netzsch STA409* в следующих условиях: масса образца 40 мг; тигель платиново-иридевый, нагрев до 1000 $^{\circ}\text{C}$ со скоростью 10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в среде гелия. В ходе анализа регистрировали потерю массы (ТГ) и скорость потери массы (ДТГ). Для характеристики термического разложения использовали показатели: T_{max} – температура максимальной скорости разложения, V_{max} – скорость разложения в точке перегиба. Потерю массы (Δm) рассчитывали в интервале температур наиболее интенсивного разложения образца.

Результаты технического анализа и элементный состав изученных образцов углей приведен в табл. 1 и 2.

Угли вскрышных пластов отличаются от изометаморфных, не подверженных окислению углей, пониженной механической прочностью, и, как следствие, повышенным содержанием мелких классов. Эти угли сажистые, рыхлые, с повышенным содержанием влаги и золы (табл. 1). Увеличение в элементном составе содержания кислорода приводит к снижению высшей теплоты сгорания

углей от 15 % (для угля марки Т) до 20-25 % (для углей марок Б, Д и СС). Вместе с тем, увеличение степени окисленности углей способствует повышению выхода гуминовых кислот, что особенно заметно для низкометаморфизованных углей марок Б и Д (табл. 1).

Методом ИК-спектрального анализа установлено, что ИК-спектры выветрившихся углей разных стадий метаморфизма имеют общие, но отличающиеся по интенсивности полосы поглощения углеводородных структур (ν, cm^{-1}): ароматических CH- (3040, 740-870), C=C-групп (1580-1600), а также алкильных CH₂- и CH₃-связей (2925, 2850, 1460, 1380). Для сравнительной характеристики фрагментов органического вещества (ОВ) окисленных углей разного химического возраста использованы нормированные оптические плотности полос поглощения (табл. 3). Наибольшая степень окисления ОВ характерна углям марок Б, Д и СС, на что указывают интенсивные полосы поглощения кислородсодержащих структурных фрагментов: фенольных гидроксилов (3200-3600, 1300 cm^{-1}), ароматических карбоновых кислот (2500, 1710 cm^{-1}), хиноидных (1650 cm^{-1}) и эфирных (1260 cm^{-1}) групп. С ростом степени метаморфизма углей в их ОВ возрастает доля ароматических фрагментов, о чем свидетельствует более выраженное поглощение CH_{ar}-групп при 3040 cm^{-1} и характер триплета в области 740-870 cm^{-1} . Особенность ярко это проявляется на примере угля марки Т. Очевидно, достаточно высокая конденсированность ароматических ядер в структуре высоко-

Таблица 3. Нормированные оптические плотности полос поглощения в исследованных пробах углей

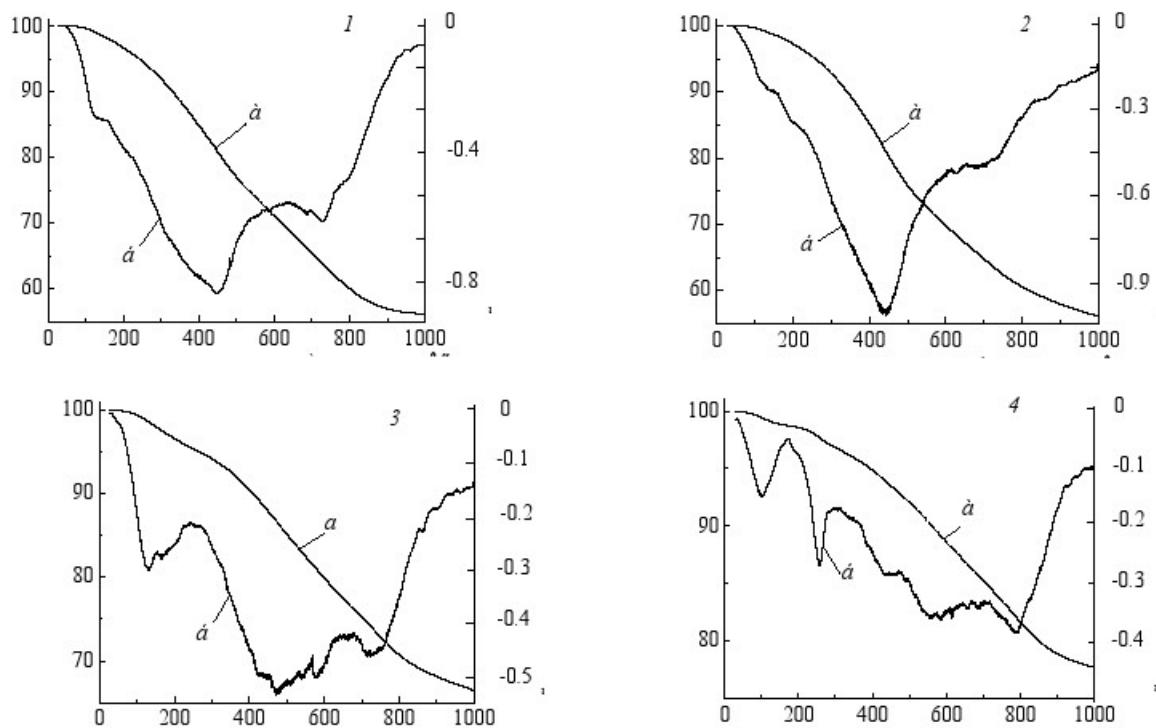
Образец	Полоса поглощения, cm^{-1}								
	3400	3040	2920	2500	1710	1610	1380	1260	820
Б	1,82	0,22	0,71	сл.	1,31	1,68	1,18	0,82	0,21
Д	1,62	0,51	1,06	0,12	1,42	1,73	0,94	1,31	0,25
СС	1,72	0,57	0,72	0,05	1,37	2,12	0,97	1,43	0,14
Т	2,02	0,73	1,29	0,03	0,74	2,04	0,95	0,98	0,42

Таблица 4. Химический состав проб золы исследованных углей (масс. %)

Код образца угля	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
Б	24,8	4,0	9,2	52,3	5,1	0,1	0,5	0,6	0,1	3,3
Д	15,4	10,8	2,8	50,5	6,4	0,4	0,4	0,5	0,1	12,7
СС	20,5	15,3	1,5	49,5	7,4	0,4	0,4	1,2	0,3	3,5
Т	30,0	26,4	23,1	7,8	1,5	1,2	0,5	0,8	6,6	2,1

Таблица 5. Результаты термогравиметрического анализа исследованных проб углей

Код образца угля	$T_{max}, ^{\circ}\text{C}$	$V_{max}, \%/\text{мин}$	$\Delta m, \text{масс. \%}$, при температурах	
			25-160 $^{\circ}\text{C}$	160-1000 $^{\circ}\text{C}$
Б	432	0,86	12,1	31,8
Д	440	1,00	10,5	33,4
СС	473	0,56	2,9	30,6
Т	558	0,35	2,5	19,8



Термогравиметрические кривые окисленных углей (1 - марка Б, 2 - марка Д, 3 - марка СС, 4 - марка Т): а - кривая ТГ, б - кривая ДТГ

метаморфизованного угля способствует периферийному окислению макромолекулярных фрагментов и устойчивости его ОВ в процессах природного выветривания.

В табл. 4 приведены результаты химического анализа проб высокотемпературной золы исследованных углей. В составе золы следует отметить относительно высокое содержание оксида кальция, что также указывает на повышенную окисленность исследуемых углей, так как известно, что основное количество кальция в углях может быть сосредоточено в виде органоминеральных комплексов - гуматов [3].

Известно, что в углях основное количество алюминия и кремния обычно сосредоточено соответственно в виде алюмоシリкатных минералов и кварца в смеси с алюмоシリкатными минералами. Массовое отношение оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 < 0,9$, что позволяет предположить присутствие алюминия и кремния в исследуемых углях в виде алюмоシリкатных соединений [4].

Для изучения особенностей термического разложения окисленных углей был проведен термогравиметрический анализ, результаты которого приведены в табл. 5 и на рисунке.

Из представленных результатов видно, что все исследованные образцы выветрившихся гумусовых углей обладают низкой термостойкостью их ОВ, разложение которого наступает сразу после окончания периода десорбции влаги (до 160 °C), вероятно, за счет разложения термически неста-

бильных кислородсодержащих групп кислого характера (карбоксильных и затем фенольных). Начало термической деструкции ОВ окисленных углей в зоне относительно низких температур способствует формированию слабоинтенсивного и «размытого» максимума основного разложения. Вероятно, в процессе выветривания органическое вещество углей дестабилизируется, и структурные фрагменты приобретают группировки с широким спектром термической устойчивости.

Однако, несмотря на влияние природного окисления, тенденции, характерные для углей ряда метаморфизма, при их термической деструкции сохраняются. Так, например, температура максимального разложения ОВ в ряду марок углей Б-Д-СС-Т возрастает от 432 до 558 °C; при этом скорость потери массы убывает от 0,86 до 0,35 %/мин (табл. 5).

Упрочнение макромолекулярной структуры углей под влиянием процессов углефикации также находит отражение в снижении общей потери массы образцов при их термической деструкции от 31,8 до 19,8 %.

Таким образом, с использованием комплекса химических и физико-химических методов анализов охарактеризованы природноокисленные образцы углей энергетических марок буроугольной и каменноугольной стадий зрелости с различных угледобывающих предприятий Кузбасса.

Установлено, что все образцы углей характеризуются повышенным содержанием золы с пре-

обладанием в ней оксидов кальция, атомным отношением O/C и выходом гуминовых кислот. Анализ термогравиметрических данных показал, что основное разложение органической массы углей происходит в широком интервале температур 160-800 °С, что указывает на низкую термостойкость их ОВ.

Результаты проведенных анализов позволяют рассматривать выветрившиеся угли вскрышных пластов как потенциальное сырье для альтерна-

тивных, малотоннажных направлений переработки – получения гуминовых препаратов, концентратов бензолкарбоновых кислот, полиэфиров, адсорбентов и т.д.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ р-сибирь-а № 10-08-98006 «Разработка научных основ малотоннажных ресурсо- и энергосберегающих технологий переработки низкосортных углей, отходов угледобычи и обогащения в ценную химическую продукцию».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Глебовская, Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. – Л: Недра, 1971. – 140 с.
- Шакс, И.А. Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества / И.А. Шакс, Е.М. Файзуллина. – Л: Недра, 1974. – 131 с.
- Шпирт, М.Я. Неорганические компоненты твердых топлив / М.Я. Шпирт, В.Р. Клер, И.З. Перциков. – М: Химия, 1990. – 240 с.
- Шпирт, М.Я. Минеральные компоненты углей // Химия твердого топлива. 1982. - №3. – С. 35-43.

□ Авторы статьи:

Семенова

Светлана Александровна,
канд. хим. наук, доц. каф. химической
технологии твердого топлива и
экологии КузГТУ, с.н.с. лаб. катализа
в углехимии Института углехимии
и химического материаловедения
СО РАН.
Email: semlight@mail.ru

Федорова

Наталья Ивановна,
канд. хим. наук, с.н.с. лаб. катализа в
углехимии Института углехимии и
химического материаловедения
СО РАН,
Email: iuxm@yandex.ru

Манина

Татьяна Сергеевна,
аспирант Института углехимии и
химического материаловедения
СО РАН,
Email: kuklesh@mail.ru

УДК 622.33:658.562

А. В. Ремезов, И. Л. Харитонов

ПЛАНИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ДОБЫВАЕМОЙ ГОРНОЙ МАССЫ ПРИ СОСТАВЛЕНИИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПЛАНОВ

В настоящее время, с целью максимальной концентрации горных работ при строительстве новых и реконструкции старых угольных шахт, предлагается новая прогрессивная технология проектирования и строительства с ведением горных работ только на одном из залегающих в границах шахтного поля, угольном пласте, с работой одного высокопроизводительного очистного забоя, который должен соответствовать следующим требованиям:

- быть высокопроизводительным: его работа должна обеспечивать годовую производственную мощность шахты;
- иметь высокую наработку на отказ, т.е. работа всего оборудования, установленного в границах выемочного участка и транспортной цепочки от забоя до поверхности шахты, угольного склада должна обеспечивать минимальное количество остановок (отказов);

• количество перемонтажей очистного забоя должно быть сведено до минимума, или вообще должно быть исключено за счет изменения технологии работы очистного забоя без перемонтажей;

• должно быть обеспечено качество добываемого угля с постоянными показателями качества зольности, влажности, теплотворной способности и т.д.

Главное – это обеспечение качества добываемой горной массы.

Горная масса становится товаром на угольном рынке после переработки ее на обогатительной фабрике, чем достигается качество товара, определенного договорами, заключенными между продавцом и потребителем.

Только в случаях, когда горная масса может быть товаром и, естественно, выставляться на рынок как товар, ее показатели, такие как