

Е.Ю. Светкина, А.В. Тарасова, О.Б. Нетяга, П.А. Егоров

## ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ТЭС, РАБОТАЮЩИХ НА УГЛЕ

*Показана необходимость использования отходов ТЭС и продуктов углеобогащения. Предложены способы получения универсальных сорбентов из отходов производств. Разработана технология получения сорбентов из продуктов сжигания угля. Установлено, что полученные сорбенты по своим сорбционным свойствам не уступают известным амфотерным адсорбентам.*

---

## ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ ТЕС, ЩО ПРАЦЮЮТЬ НА ВУГІЛЛІ

*Показана необхідність використання відходів ТЕС та продуктів вуглезабагачення. Запропоновано способи отримання універсальних сорбентів з відходів виробництв. Розроблено технологію одержання сорбентів з продуктів спалювання вугілля. Встановлено, що отримані сорбенти за своїми сорбційними властивостями не поступаються відомим амфотерним адсорбентам.*

---

## PROCESSING OF WASTE HEAT POWER INDUSTRY

*The necessity of the use of waste products heat power industry is shown. The methods of obtaining universal sorbents from waste products are proposed. The technology of sorbents from coal combustion products is developed. It was found that the obtained sorbents on its sorption properties are not inferior to the famous amphoteric adsorbents.*

---

## ВВЕДЕНИЕ

До 80% всей электроэнергии поставляют тепловые электростанции, основным видом топлива для которых является уголь. При производстве электроэнергии широко применяется твердое топливо, при сжигании которого образуется значительное количество золы и шлаков. Выход золошлаковых отходов на электростанциях Украины составляет около 100 млн т. По статистическим данным количество золы и шлаков, получаемых на тепловых электростанциях, удваивается каждые 10 лет. Емкость золоотвалов современных ТЭС достигает 20 – 40 млн м<sup>3</sup>.

Возможности применения горелых пород и отходов углеобогащения в производстве строительных материалов весьма разнообразны [1]. Горелые породы, как и дру-

гие обожженные глинистые материалы, обладают активностью по отношению к извести и используются как гидравлические добавки в вяжущих известково-пуццоланового типа, портландцементе, пуццолановом портландцементе и автоклавных материалах. Высокая адсорбционная активность и сцепление с органическими вяжущими позволяют применять их в асфальтовых и полимерных композициях. Естественно обжигаемые в недрах Земли или в терриконах угольных шахт горелые породы – аргиллиты, алевролиты и песчаники – имеют керамическую природу и могут применяться в производстве жаростойких бетонов и пористых заполнителей. Некоторые горелые породы являются легкими нерудными материалами, что обуславливает их использование как заполнителей для легких растворов и бетонов.

Отходами углеобогащения являются горелые и негорелые углесодержащие породы. Глинисто-песчаный характер этих пород и наличие в их составе определенного количества топлива определяют два главных направления их использования: в качестве отощающих и выгорающих добавок в керамических шихтах; в качестве сырьевого материала для искусственных пористых заполнителей.

Горелые породы – активный компонент вяжущих и бетонов. Горелые породы, как и золы ТЭС, являются продуктами обжига в основном глинистых материалов. Дегидратация каолинита и других гидроалюмосиликатов, присутствующих в глинах, приводит к образованию продуктов, интенсивно взаимодействующих с гидратом окиси кальция. Активность дегидратированных глинистых минералов зависит от строения кристаллической решетки и убывает от каолинита к гидрослюдам. Для горелых пород, как и других силикатно-алюминатных материалов, она не полностью выражается поглощением ими окиси кальция. Г.И. Книгиной [2] предложено горелые породы характеризовать величиной адсорбционной активности. Высокая адсорбционная активность и адгезия к высокомолекулярным соединениям позволяет отнести горелые породы к лучшим наполнителям в асфальтовых вяжущих, бетонах и других полимерминеральных составах. Композиции с активными наполнителями имеют высокие физико-механические свойства при незначительных расходах полимеров.

Активность горелых пород по отношению к извести и гипсу можно характеризовать величиной глинисто-железистого модуля

$$M = \frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3}{SiO_2}.$$

В зависимости от этого модуля горелые породы разделяют на четыре группы по активности: малоактивные, умеренноактивные, активные, высокоактивные.

Отходы углеобогащения – ценный вид минерального сырья, в основном используемого в производстве стеновых керамических материалов и пористых заполнителей. По химическому составу отходы углеобогащения близки к традиционному глинистому сырью. В роли вредной примеси в них выступает сера, содержащаяся в сульфатных и сульфидных соединениях.

По основным керамическим свойствам отходы углеобогащения обычно относятся к группе малопластичного сырья. Теплопроводная способность их колеблется в широких пределах – от 3360 до 12600 кДж/кг и более. Отходы углеобогащения представляют собой полифракционные смеси горной породы, включающей аргиллиты, алевролиты, кварц, карбонаты и т. д.

Исходя из того, что шлам углеобогащения имеет сравнительно высокую теплопроводную способность (18900 – 21000 кДж/кг) целесообразно было бы его применять в качестве технологического топлива. Он не требует дополнительного дробления, хорошо распределяется в посадке при засыпке через топливные отверстия, что способствует равномерному обжигу изделий, а главное, намного дешевле угля.

Ценным и весьма распространенным минеральным сырьем для производства строительных материалов являются горелые породы и отходы углеобогащения. В меньшем количестве используются другие отходы топливно-энергетической промышленности (каменноугольная смола, пек, торфяная крошка, сланцевая смола). Таким образом, применение золошлаковых отходов ТЭС возможно в производстве бетонов и растворов; силикатного кирпича, керамических и плавящихся материалов; в дорожно-строительных и изоляционных материалах.

Анализ состава отходов ТЭС позволяет предположить возможное применение их в качестве сорбентов, которые помогут решить экологические проблемы следующих производств: горного, металлургии, энергетики и др. отраслей промышленности, которые включают очистку загрязненных

вод от масел и иных нефтепродуктов, солей поливалентных металлов, кислот и т.д.

Целью работы является получение углеродосодержащих сорбентов повышенной адсорбционной емкости.

Вместе с тем разработка и исследование сорбентов универсального действия представляет большой теоретический и практический интерес.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Как правило, сорбенты, например активированные угли, получают при высокотемпературной обработке сырья, причем этот процесс включает активацию поверхности раздела фаз, которую можно проводить как химическими, так и механохимическими методами. Углеродное сырье обрабатывается в специальных реакторах, причем стоимость получаемого продукта весьма высокая (до 10 долл./кг).

Углеродные сорбенты могут быть получены при высокотемпературной обработке угля и, в частности, при их сжигании. Оптимальное содержание углерода в сорбентах может быть достигнуто путем регулирования топочного процесса сжигания угля или сепарацией полученных продуктов. Сепарационный процесс может происходить в воздушной (электро- и пневмосепарация) и водной (флотация, селективная флокуляция и др.) средах.

Основными параметрами, влияющими на содержание углерода в сорбентах, получаемых при сжигании углей, являются дисперсность пыли и коэффициент избытка воздуха. При угрублении помола угля содержание углерода в уносах растет, равно как и с уменьшением коэффициента избытка воздуха.

Другим направлением получения сорбентов является виброударная активация отходов.

Физические и физико-химические свойства ископаемых углей тесно связаны с их молекулярной структурой, которая формировалась в процессе метаморфических преобразований в угольном теле [3].

Объектами исследований были остаточный уголь (ОУ) марки Ж, а также песчаники. Остаточный уголь представляет собой углеводородный каркас органической массы угля (ОМУ), полученный путем исчерпывающей экстракции угля марки Ж хлороформом. Особенностью ОУ является то, что в результате экстракции удалена «подвижная молекулярная фаза».

Вибрационную активацию проводили в двух режимах: непрерывном и периодическом. Изменение структуры угля изучали методами ИК-спектроскопии и химического функционального анализа, а также измеряли теплоту смачивания.

В табл. 1 представлен химический состав песчаников, использованных при измельчении в вертикальной вибрационной мельнице (МВВ).

*ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЕСЧАНИКОВ*

*Таблица 1*

№ пробы	Содержание $SiO_2$ , %	Содержание гидрослюда, %	Количество сорбированной воды, г/г
1	82	3	0,015
1	80	–	0,014
1	82	3	0,015
2	90	–	0,008
3 (аргиллит)	50	50	0,018

Экспериментальные данные показали, что при механохимической активации происходит уменьшение тепловых эффектов смачивания углей при виброударном нагружении, что свидетельствует о разрушении *ОН-* и *СООН-* групп, при этом происходит уплотнение структуры. Тепловые эффекты смачивания водой у образцов песчаников очень малы и изменяются от 0,8 до 2,0 Дж/г.

Изучение влияния виброударного нагружения проводились на остаточном угле.

На рис. 1 представлена зависимость изменения теплоты смачивания ОУ от времени виброударного нагружения.

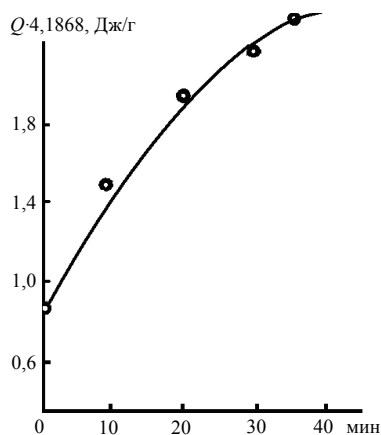


Рис. 1. Влияние времени измельчения на теплоту смачивания остаточного угля

Из рис. 1 видно, что теплота смачивания водой ОУ постоянно увеличивается и, следовательно, увеличиваются и гидрофильные свойства угля.

С увеличением времени виброударного воздействия увеличивается растворимость ОУ, а также степень ароматичности, а атомное отношение *H/C* наоборот уменьшается. Кроме того, как показал функциональный анализ, происходит разрушение и изменение следующих атомных группировок:  $-CH_3$ ,  $\equiv C-OH$ ,  $-CH_2-$ ,  $=C=O$ ,  $C_{ар}^{конд}$ .

Рентгеноструктурные исследования продуктов активации методом виброударного нагружения показали, что при увеличении времени нагружения происходят процессы структурирования, т.е. возрастет размер слоя и высота кластера, число ассоциированных в нем слоев, причем расстояние между слоями уменьшилось.

Максимальные концентрации (*C*, моль/кг) атомных группировок, образующихся при виброударном нагружении, представлены в табл. 2.

Анализ экспериментальных данных показывает, что в процессе виброударного нагружения в периодическом режиме происходит разрыв мостиковых  $-CH_2-$  и  $-CH_2-CH_2-$  связей между конденсированными ароматическими фрагментами в слое, а также образование  $CH_3$ -групп (период  $\gamma$ -полосы 4,44 – 4,70 Å).

#### МАКСИМАЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Таблица 2

Процесс	Время нагружения, мин	Концентрация атомных группировок [C], моль/кг
Образование $CH_3$ -групп	5,0	4,6
Образование $=C=O$	5,0	2,4
Образование $COH$	5,0	2,0
Увеличение $C_{ар}^{конд}$	5,0	38,0
Потеря $CH_2$ -групп	1,0	10,3

В связи с деструкцией метиленовых мостиков происходит уменьшение структурной единицы остаточного угля от *НО* до 520 а.е.м.

Свойства активированной поверхности угля изучали с использованием ИК-спектроскопии, термографии как для непрерывного, так и для периодического ре-

жимов. Появление на ИК-спектрах полос поглощения 1740, 1780, 1880  $\text{см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии на поверхности активированного угля карбоксильной и карбонильной функциональных групп.

На рис. 2 представлен ИК-спектр процесса виброударной активации ОУ.

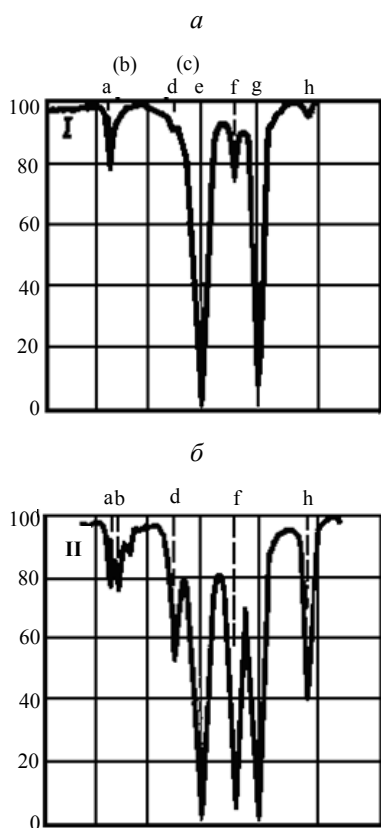


Рис. 2. Инфракрасный спектр активированного методом виброударного нагружения угля: а – исходный ОУ; б – активированный в течение 20 мин

Методом анализа функциональных групп было определено содержание кислородсодержащих групп.

Интерес представляет тот факт, что при виброударной активации материалов повышается адсорбционная способность измельченных частиц. Адсорбционное взаимодействие, как частный случай межмоле-

кулярных сил, играет большую роль во всех физико-химических процессах, в т.ч. при смачивании. В процессе виброударной активации угля происходит перестройка тонкой и ультратонкой структур, что определяет специфику физико-химических свойств угля. При этом происходит изменение полимерного угольного вещества, которое сопровождается деструкцией боковых радикалов и синтезом, в результате которого углерод из периферийной части переходит в ядерную и рекомбинируются боковые радикалы.

Таким образом, при виброударном нагружении происходит образование промежуточных углерод-кислородных соединений, связанных с процессом химической адсорбции.

Второе направление получения углеродсодержащих сорбентов заключается в том, что каменноугольное сырье подвергают угрубленному помолу до размера частиц 10 – 500 мкм при содержании грубой фракции –90 мкм 10 – 70% и сжигают в котлоагрегатах ТЭС при 1200 – 1500 °С. В результате термической обработки такого каменноугольного сырья при указанном температурном режиме увеличивается выход сорбента и получаемый продукт на 45 – 60% состоит из углеродсодержащей фракции и на 20 – 55% из частичек силикатов шаровидной формы.

Минеральная составляющая сорбента представлена частицами алюмосиликатов шаровидной формы, наличие которых позволяет увеличить скорость фильтрования очищаемых вод через слой сорбента, а также повысить эффективность их очистки. Наличие в составе фильтрующей смеси частичек угля и алюмосиликатов, обладающих различными гидрофобными свойствами, увеличивает сорбционную способность фильтра.

Сочетание указанных свойств у сорбента делает его особенно эффективным при очистке сточных вод от вязких нефтепродуктов. При перемешивании сорбента со сточными водами, загрязненными, напри-

мер, мазутом и вязкими машинными маслами, происходит масляная агломерация, т.е. образование агломератов типа гранул размером 1–5 мм, состоящих из частиц сорбента.

Масляная агломерация происходит при определенном значении *pH* раствора: 9 – 9,5. Такое оптимальное значение *pH* достигается в растворе при использовании сорбента, в состав которого входят оксиды щелочных и щелочноземельных металлов в указанных количествах и соотношениях (табл. 3).

Сорбент, полученный по предложенному способу, в отличие от известных позволяет производить очистку сточных вод от вязких нефтепродуктов, содержание которых может изменяться от нескольких миллиграмм на литр до десятков грамм на литр.

Содержание в фильтрующей смеси менее 20% алюмосиликатов уменьшает скорость фильтрации загрязненных вод. Уве-

личение содержания алюмосиликатов более 45% уменьшает степень очистки за счет снижения сорбционной емкости смеси. Сорбент, насыщенный аполярными поверхностно-активными веществами, регенерации не подвергается, так как представляет собой дешевый материал и сжигается в топках котлов.

Сжигание сырья (неугрубленного помола) производится при температуре до 1800 °С в факеле котлоагрегата. Количество частиц угля, подаваемого в топку котлоагрегата, а также время их пребывания в топке остаются постоянными.

Из табл. 4 видно, что уменьшение содержания угольной фракции менее 45% снижает эффективность очистки за счет снижения сорбционной способности смеси и ухудшает условия последующего ее сжигания. Увеличение содержания угля свыше 80% не влияет на полноту очистки сточных вод.

СОДЕРЖАНИЕ КОМПОНЕНТОВ, %

Таблица 3

Продукт	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$SO_4^{2-}$	$Al_2O_3$	$TiO_2$	$P_2O_5$	$K_2O$	$Na_2O$	$C$
Сорбент	22,57	5,62	0,99	0,50	0,20	7,67	0,25	0,41	1,40	0,30	60,0
Зола	49,66	12,32	2,18	1,27	0,44	12,87	0,53	0,98	3,10	0,67	12,0

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ КЕРОСИНА

Таблица 4

Содержание масс компонентов, %		Содержание керосина в воде, мг/л		Степень очистки, %
угольная фракция	алюмосиликаты	до фильтрации	после фильтрации	
25	75	17,2	4,1	76,3
35	65	16,4	2,0	87,3
45	55	15,8	0,9	94,3
55	45	19,5	0,5	97,4
65	35	18,9	0,4	97,8
76	25	15,2	0,3	98,2
85	15	16,7	0,3	98,2

Угрубление помола сырья (содержание фракции –90 мкм (10 – 70%) приводит к понижению среднemasсовой температуры в топках до 1200 – 1500 °С. При большей крупности частиц температура становится ниже 1200 °С, и процесс горения протекает неустойчиво, термическая обработка сырья

происходит малоэффективно, в результате чего выход годного продукта снижается.

В табл. 5 приведены данные по влиянию содержания фракции –90 мкм в исходном сырье на количественный состав компонентов сорбента и его эффективность при одноразовой очистке воды.

Содержание в сырье фракции –90 мкм, %	Содержание компонентов сорбента, масс. %		Степень очистки керосина, %	Степень очистки мазута, %
	угольная фракция	алюмосиликаты		
Уголь АШ				
10	18	82	75,3	77,6
20	31	69	84,3	86,3
30	45	55	98,2	99,6
40	53	47	98,3	99,8
50	Процесс сжигания протекает неустойчиво			
Уголь Г				
10	1,	98,8	1,0	1,2
20	1,5	98,5	1,1	1,3
30	1,7	98,5	1,1	1,3
40	9,8	90,2	40,4	42,7
50	21,7	78,3	85,4	87,1
60	38,3	61,7	96,7	97,3
70	47,2	52,8	98,7	99,4
80	Процесс сжигания протекает неустойчиво			

## ВЫВОДЫ

Применение предлагаемого способа получения углеродсодержащего сорбента позволяет улучшить его сорбционные свойства и, как следствие, повысить степень очистки сточных вод и увеличить скорость фильтрования. По сравнению с известными сорбентами эффективность очистки увеличивается на 20 – 25%, а скорость фильтрования в 2 – 3 раза. Кроме того, способ позволяет удешевить фильтрующую смесь, увеличить выход сорбента и расширить базу сорбционных материалов.

Таким образом, двумя независимыми методами можно получить эффективные и дешевые сорбенты, необходимость которых измеряется тыс. т в год. Поэтому разработка дешевых и недефицитных сорбентов универсального действия позволяет в значительной мере решить проблему охраны окружающей среды, удовлетворяя потребности в них.

Крупнотоннажное производство углеродных сорбентов может быть налажено в условиях ТЭС Украины при специальном сжигании и разделении продуктов некоторых марок углей.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дворкин Л.И. Строительные материалы из промышленных отходов: учеб. пособ. / Л.И. Дворкин, И.А. Пашков. – К.: Вища школа, 1980. – 144 с.

2. Книгина Г.И. Строительные материалы из горелых пород / Г.И. Книгина. – М.: Стройиздат, 1966. – 154 с.

3. Макаров А.С. О критической концентрации структурообразования / А.С. Макаров, В.А. Сушко, Н.Н. Круглицкий // Украинский химический журнал. – 1979. – Т.45. – № 5. – С. 438 – 442.

## ОБ АВТОРАХ

*Светкина Елена Юрьевна – к.х.н., доцент, заведующая кафедрой химии Национального горного университета.*

*Тарасова Анна Владимировна – ассистент кафедры химии Национального горного университета.*

*Нетяга Ольга Борисовна – старший преподаватель кафедры химии Национального горного университета.*

*Егоров Павел Алексеевич – к.х.н., профессор кафедры химии Национального горного университета.*