

ПУТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ

А.А. Имаш^{1*}, Б.Б. Кайдар^{1,2}, Е.А. Жуматаев², Г.Т. Смагулова^{1,2}

¹Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

Казахстан является важным мировым игроком в сфере добычи и экспорта угля на мировом рынке. На протяжении многих лет уголь является важным энергетическим ресурсом, однако развитие нанотехнологии и совершенствование существующих технологии глубокой переработки сырья, позволяют взглянуть на уголь не только как на энергетический ресурс, но и как на источник производства пористых углеродных материалов и извлечения редкоземельных элементов. Высокий спрос на редкие земли обратил взор исследователей на угольные ресурсы, как на потенциальный источник, особенно это касается высокозольных и низкосортных углей. В работе рассмотрены методы извлечения редких земель из угля и продуктов его переработки с применением кислотной, щелочной и солевой обработки. Показаны недостатки и преимущества каждого из методов. Также в работе были показаны современные пути комплексной переработки угля для получения пористых углеродных материалов, в виде активированных углей и наноуглеродного материала. Показано, что, применяя методы химической и физической активации можно получить пористые материалы с развитой удельной поверхностью и различным соотношением мезо-, микро- и макропор. Таким образом, рассмотрены новые пути переработки угля для получения новых функциональных материалов.

Ключевые слова: комплексная переработка угля, редкоземельные элементы, углеродные волокна, пористые углеродные материалы, нанопористый углерод, активированный углерод.

1. Введение

Угольная промышленность Казахстана является одной из наиболее крупных отраслей экономики страны. Согласно статистическим данным [1] на 2020 г. Казахстан занимает 10-е место в мировом сообществе по запасам угля. Доказанные запасы угля составляют 25,605 млрд. тонн, что составляет 2,5% от общемирового объема. Большая часть месторождений (рис. 1) угля сосредоточена в Центральном (Карагандинский и Экибастузский угольные бассейны, месторождение Шубарколь) и Северном (Тургайский угольный бассейн) Казахстане. Учитывая большие запасы угля, Казахстан ежегодно входит в десятку лидеров по объемам добычи угля. Согласно статистическим данным [2] за период январь-октябрь 2021 г. в Казахстане было произведено 92,6 тыс. тонн каменного угля, включая лигнит и

угольный концентрат. Однако, несмотря на высокие мощности добычи и производства продукции из угля, потребительские объемы ежегодно сокращаются. Учитывая мировую тенденцию по переходу на зеленую энергетику и сокращению выбросов в атмосферу воздуха, в долгосрочной перспективе ожидается постепенное снижение производственных мощностей угольной промышленности в Казахстане. Стоит отметить, что темпы снижения будут зависеть от следующих факторов: скорость перехода в электроэнергетике с угля на природный газ и другие энергоресурсы, спрос на экспортных рынках, а также прогресс в сфере внедрения технологий улавливания газов. Согласно национальному докладу KAZENERGY-2021 [3] ожидается, что уголь останется важным энергоресурсом в электроэнергетике как минимум до 2040 г. Стоит отметить, что на сегодняшний день существенного

*Ответственный автор

E-mail: iimash.aigerim@gmail.com (А.А. Имаш)

спада по добыче угля из-за воздействия пандемии COVID-19 не отмечается, так как валовая добыча угля сократилась всего на 1,4%.

Уголь широко используется в качестве теплового агента при выработке электроэнергии [4], а также является исходным материалом в процессах получения ряда ценных продуктов. Несмотря на широкий спектр применения каменного угля, основным является использование его в качестве энергоресурса в электроэнергетическом секторе. Каменный уголь и его продукты обладают высокими значениями теплопроводной способности, что в среднем варьируется в диапазоне от 25 до 36 МДж/кг [5]. Однако в процессе сжигания угля образуются нежелательные отходы, такие как летучая зола, зольный остаток и котельные шлаки.

Летучая зола (зола-уноса или дымовая зола) представляет собой легкие, мелкодисперсные частицы, которые образуются в результате горения топлива и содержатся в дымовых газах во взвешенном состоянии. В основном летучая зола состоит из оксидов кремния и алюминия. Согласно обзору [6] летучая зола (coal fly ash) представляет собой ценный материальный ресурс из которого можно извлечь углеродные наноструктуры (фуллерены, углеродные нанотрубки, сажу, пористые наночастицы

(nanochars), а также полициклические и полиароматические углеводороды. На примере Индии показано, что утилизация летучей золы увеличилась с 56% на 2010 г. до 83% на 2020 г.

Зольный остаток включает в себя крупные частицы золы, которые оседают на дне котла. Количество образующегося зольного остатка варьируется в зависимости от минерального состава угля и типа используемого котла. Зольный остаток представляет собой важный учетный показатель.

Котельные шлаки являются меньше всего образующимися отходами при сжигании угля, и представляют собой расплавленную золу, которая образуется в результате воздействия высокой температуры на зольный остаток. После охлаждения водой шлаки превращаются в окатыши, которые имеют гладкий стекловидный вид. В связи с этим встает острый вопрос по утилизации данного вида отходов и проводятся комплексные исследования по данному направлению. Однако во многих регионах нашей страны золошлаковые отходы подвергаются захоронению, либо применяются в качестве пигмента в бетоноцементной промышленности. На сегодняшний день приоритетным направлением являются работы по выделению редкоземельных элементов (РЗЭ) из состава золошлаковых отходов.

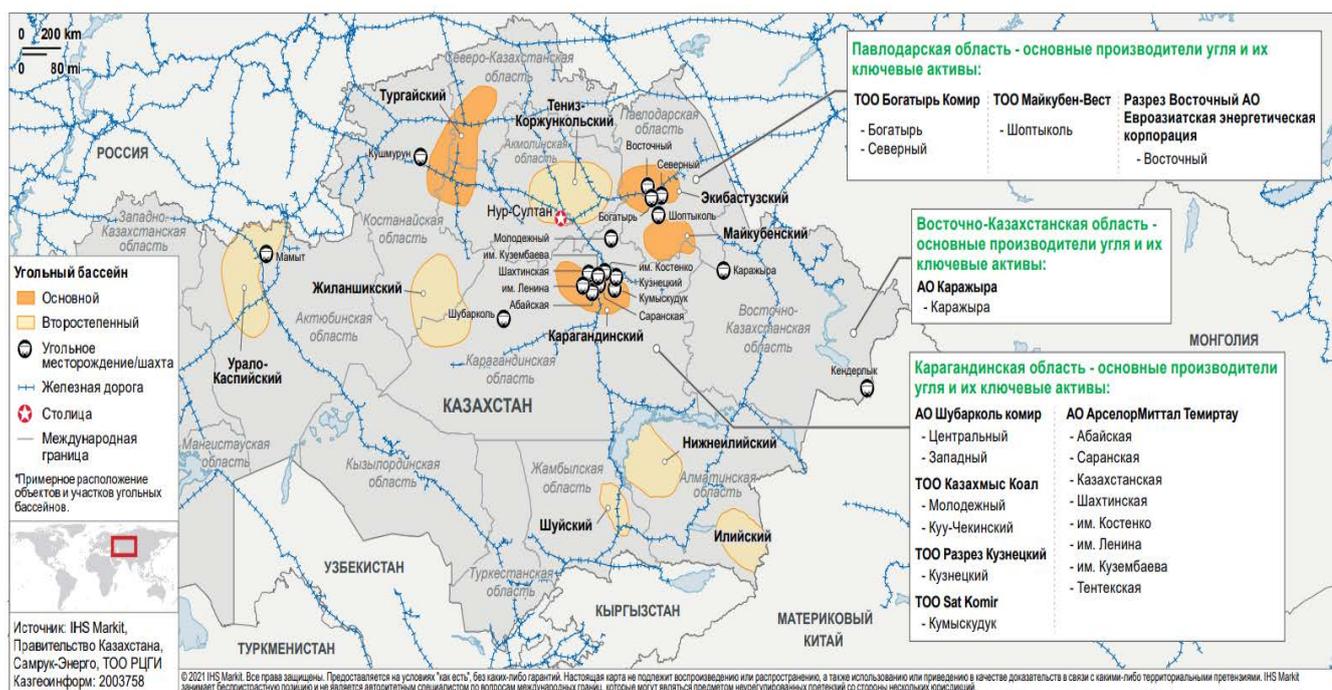


Рис. 1. Угольные бассейны и ключевые производственные площадки Казахстана [3], перепечатано с разрешения KAZENERGY.

2. Извлечение редкоземельных элементов из каменного угля

В настоящее время редкоземельные элементы имеют широкий спектр применения, в основном они используются при получении различных сплавов металлов, для улучшения физико-механических свойств, а также имеют спрос в химической промышленности при производстве катализаторов, в атомной энергетике в качестве радиозащитного покрытия и др. Подробное описание областей применения редких земель представлено в отчете [7].

Предполагается, что в результате плавного перехода на альтернативные энергоресурсы, применение угля сократится, в связи с чем рассматриваются новые пути развития по применению угля. Одним из таких направлений, может быть, извлечение редкоземельных элементов из угля. В данном разделе представлены обобщенные данные по последним исследованиям и разработкам в области извлечения редкоземельных элементов из угля.

Известно [8], что в состав каменного угля входят не только минералы, но и различные микроэлементы, в том числе и редкоземельные. Главный производитель редких земель на сегодняшний день – Китай, далее Россия, Австралия, США, Мьянма, Бразилия и Индия (рис. 2). По разведанным запасам РЗЭ Казахстан занимает 35-е место в мире и 17-е среди стран СНГ.

Согласно данным Института геологических наук (Алматы, Казахстан), редкоземельные элементы содержатся в месторождениях Кундыбай, Жанет, Южный Жаур, Коктенколь, Верхнее Эспе, Карасу и массиве Каратау. Сегодня в Казахстане редкие земли попутно производятся лишь в небольшом количестве.

Согласно работе [9], авторы рассматрива-

ют летучую золу, образующуюся в результате сжигания угля, как перспективный источник редких земель. В летучую золу переходит более 30% РЗЭ, содержащихся в угле.

Установлено, что концентрирование частиц минералов, содержащих редкоземельные элементы в угле и угольных отходах может быть проведено с помощью методов физического обогащения, таких как гравитационное, магнитное и флотационное разделение [10]. Результаты и подробный анализ обогащения представлены в работе Nonaker с соавторами [11]. В результате исследований установлено, что высокая степень обогащения редкоземельных минералов из угля и угольных отходов затруднена при использовании методов физического разделения.

2.1. Химическая экстракция

Учитывая низкий процент извлечения и последующие высокие производственные затраты, связанные с физическим обогащением, прямое химическое извлечение РЗЭ из угольных отходов является более предпочтительным. Помимо кислотного выщелачивания процесс экстракции также включает термическую и щелочную обработки [12, 13]. Самыми распространенными технологиями по химической экстракции РЗЭ являются: кислотное выщелачивание, солевое/ионообменное выщелачивание и выщелачивание с предварительной обработкой.

2.2. Солевое и кислотное выщелачивание

При промышленном производстве РЗЭ из ионно-адсорбированных глин, сульфат аммония обычно используется в качестве солевого выщелачивающего агента из-за относительно

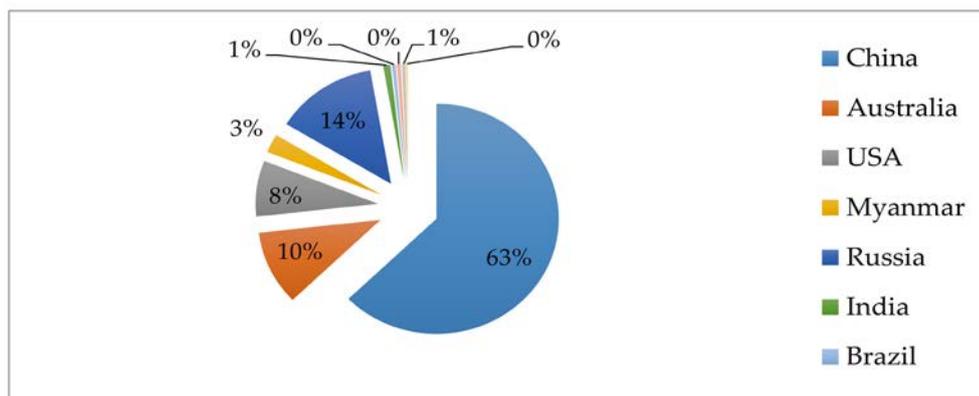


Рис. 2. Производство редкоземельных элементов в мире в 2020 году [9], перепечатано с разрешения MDPI.

низкой энергии гидратации ионов аммония. Группой исследователей [14] были изучены пробы с высоким содержанием золы, которые были измельчены и отсортированы на различные фракции. Фракции размерностью 595 мкм × 150 мкм были отобраны для испытаний на выщелачивание солью. В результате было установлено, что около 80% всех РЗЭ было извлечено из твердого вещества. Однако отмечается, что данные исследования не были подтверждены другими учеными, и в результате были получены неповторимые результаты (не более 10% извлечения), учитывая эти несопоставимые результаты, предполагается, что успешное извлечение РЗЭ из угля и угольных отходов с помощью выщелачивания солью во многом зависит от природы угольных месторождений. Также, установлено, что РЗЭ можно эффективно извлекать из некоторых источников угля с помощью кислотных растворов с низкой концентрацией. Laudal и др. [15] продемонстрировали успешное извлечение РЗЭ (около 90%) из бурого угля с использованием 0,5 М H₂SO₄. Высокое извлечение объясняется тем фактом, что РЗЭ в лигните в основном образуют комплексы с органическими кислотами, и комплексообразование может разрушаться в умеренно кислых условиях. Что касается битуминозных углей, исследования по системному кислотному выщелачиванию были проведены на декарбонизированной промежуточной продукции, мелкозернистых и крупных отходах, полученных в результате обработки углей [16, 17]. Было обнаружено, что РЗЭ в минеральном веществе промежуточного продукта, полученного измельчением и флотацией, выщелачиваются лучше, чем в угольных отходах. Однако высвобождение минерального вещества из угольных продуктов требует значительного количества энергии, что требует рассмотрения для определения экономической целесообразности.

2.3. Щелочная и термическая обработка

Щелочная и термическая обработка угля и угольных отходов часто применяется для повышения степени извлечения РЗЭ из угля и угольных отходов перед кислотным выщелачиванием. Так, например, группа исследователей [18] применяли 8 М раствор NaOH для обработки декарбонизированных мелких отходов угля при 75 °С в течение 2 ч перед кислотным выщелачиванием. Было обнаружено, что извлечение РЗЭ значительно увеличилось

с 22 до 75% из-за положительного влияния на выщелачиваемость легких РЗЭ. В тех же условиях эксперимента было достигнуто небольшое увеличение извлечения тяжелых РЗЭ (от 38 до 48%) [19].

Стоит отметить, что отрицательным аспектом стадии щелочного выщелачивания является значительное количество загрязнителей, растворенных вместе с РЗЭ, которые усложняют последующий процесс очистки. Другой отрицательный аспект – химическая стоимость, которая будет непомерно высокой, учитывая относительно низкое содержание РЗЭ в угольном сырье. Необходимо провести дополнительные исследования для изучения возможности избирательного увеличения выщелачиваемости РЗЭ с использованием разбавленных щелочных растворов и/или слабых щелочей.

3. Получение углеродных волокон и пористых углеродных материалов из каменного угля и каменноугольной смолы

3.1. Углеродные волокна

Углеродные волокна (УВ) – углеродный материал, обладающий волокнистой (фибрилярной) структурой с диаметром не более 10 мкм [20]. Согласно научно подтвержденным теоретическим данным Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC), углеродные волокна могут быть определены как волокна, состоящие из атомов углерода на 92% и более [21]. Углеродные волокна могут быть получены из различных прекурсоров, таких как: ПАН [22], лигнин [23], вискоза [24], полиэтилен [25], нефтяной и каменноугольный пек [26-28]. Благодаря природе происхождения и технологическим методам обработки волокон-прекурсоров на выходе получают различные волокна, которые в основном отличаются механическими характеристиками и массовой долей выхода.

В обзоре [29] рассмотрены последние достижения в области получения и применения УВ из нефтяного и каменноугольного пеков. Проанализированы механизмы образования волокон и возможные подходы для улучшения методов их получения.

Свойства УВ во многом определяются составом использованного пека, так, например для получения волокон с улучшенными параметрами, изотропный пек (каменноугольный и нефтяной) должен быть преобразован

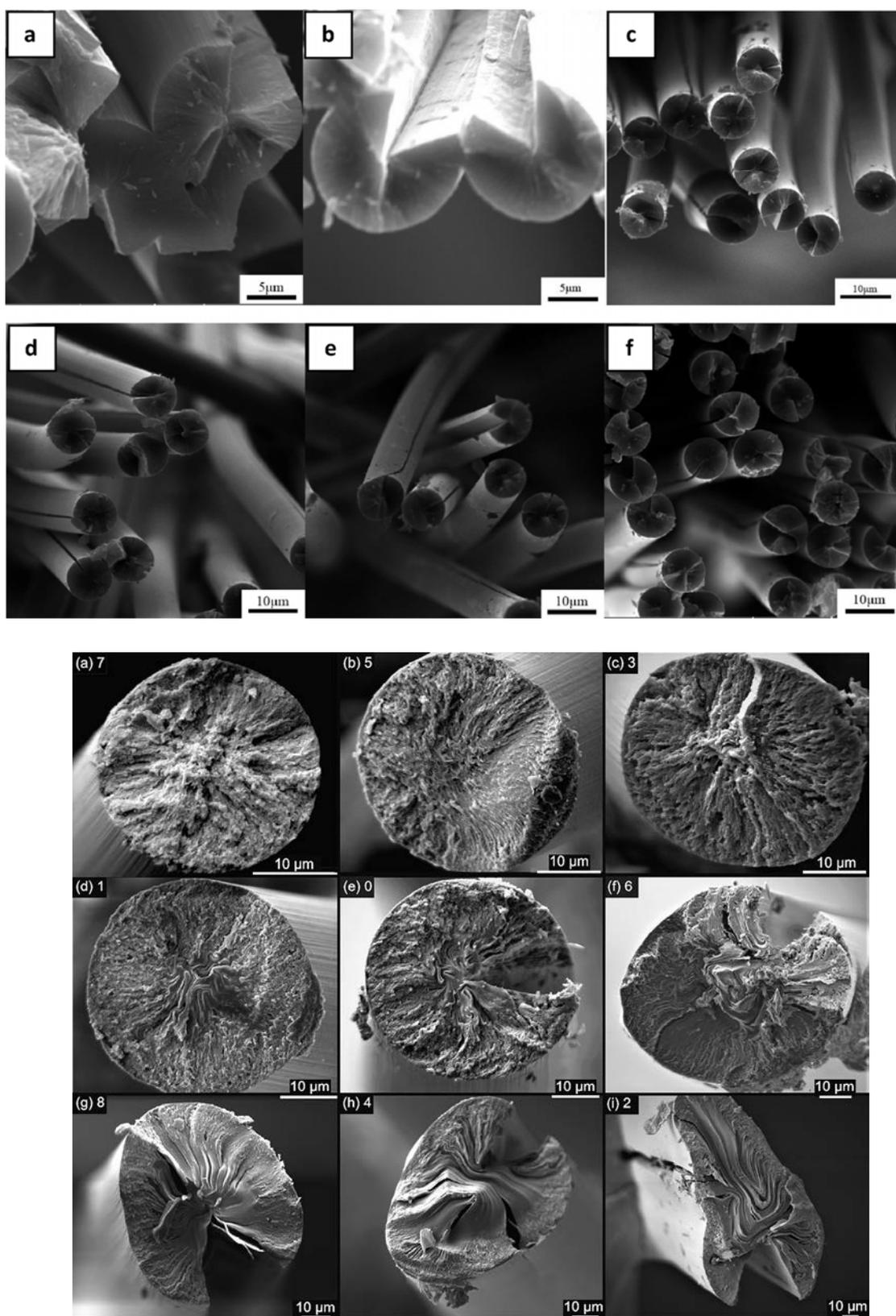


Рис. 3. СЭМ углеродных волокон, полученных из каменноугольного пека [30, 31], перепечатано с разрешения Elsevier.

в мезофазный пек содержащий как анизотропную фазу так и графитовую структуру [32]. Для получения мезофазного пека используют различные методы такие как, пиролиз [33],

дистиляция [34], экстракция растворителем [35] или катализатором [36]. Полученные волокна-предшественники из мезофазного пека подвергаются термостабилизации и карбони-

зации при высоких температурах [30]. Высокомолекулярные УВ могут быть получены исключительно из мезофазного пека за счет более высокой степени графитизации в процессе термостабилизации и карбонизации волокон предшественников. Углеродные волокна на основе пеков находят свое применение в различных областях практического применения включая: системы хранения энергии, материалы для адсорбции летучих органических соединений, композиты с высокими механическими свойствами и др.

3.2. Пористые углеродные материалы

Пористые материалы – отдельный класс структур, получаемые из органических и неорганических материалов, включая металлы, оксиды, полимеры, целлюлоза и много другое. Среди них, углеродные пористые материалы занимают обособленную позицию благодаря своим свойствам и областям применения. Пористые углеродные материалы включают класс активированных углей, а также новых типов наноуглеродных материалов, активно синтезируемых в последнее время.

Активированный уголь (АУ) – это пористый материал с уникальными химическими и физическими свойствами, который широко используется в различных областях применения. В данном разделе представлен обзор последних разработок по получению АУ и нанопористого углерода (*nanoporous carbon*, НУ) из каменного угля.

Процесс производства АУ включает обработку прекурсоров, карбонизацию и физическую или химическую активацию. Кроме того, проводятся процедуры модификации поверх-

ности для улучшения свойств АУ, особенно для применения в качестве катализатора. В настоящее время АУ получают практически из всех видов углеродсодержащего сырья. Рассматривая АУ по форме выпуска с учетом их технологических пределов и вида исходного углеродсодержащего сырья, их можно классифицировать следующим образом (таблица 1).

Основным методом получения активированных углей из каменного угля является химическая активация различными агентами. В работе [51] активированные угли были получены из угля с использованием гидроксида калия в качестве химического активирующего агента. Процедура заключалась в пропитке КОН с последующей активацией при 700–900 °С в атмосфере азота в течение 1 ч. Активированный образец, полученный при соотношении КОН и угля 2:1 и при термообработке 900 °С в среде азота в течение 1 ч, показал максимальную удельную поверхность по БЭТ равную 1598,4 м²/г.

В работе [52] авторы получали активированный углерод из низкосортного угля путем химической активации расплавом FeCl₃. Было исследовано влияние несколько-стадийной активации инфильтрацией расплава FeCl₃ и физической активации CO₂ (рис. 4).

В обзоре [53] рассмотрено влияние температуры активации при использовании FeCl₃. Анализ показал, что увеличение температуры активации приводит к увеличению площади удельной поверхности вплоть до 1000 м²/г.

Нанопористый углерод – самый известный и применяемый в коммерческих целях адсорбирующий материал. В отличие от традиционных «активированных углей» в последнее время разработано несколько новых разно-

Таблица 1. Классификация активированных углей в зависимости от типа сырья

Тип углеродсодержащего сырья	Порошкообразные	Гранулированные (экструдированные)	Дробленые		Ссылки
			из исходного сырья	с применением дополнительных стадий	
Каменный уголь	+	+	+	+	[37-39]
Бурый уголь	+	-	+	-	[40]
Древесина	+	+	+	-	[41-44]
Торф	+	+	-	+	[45]
Лигнин гидролизный	+	+	-	+	[46]
Нефтекокс	+	+	-	+	[47]
Полимерные материалы	+	+	+	-	[48]
Косточка фруктовая, скорлупа кокоса	+	+	+	-	[49, 50]

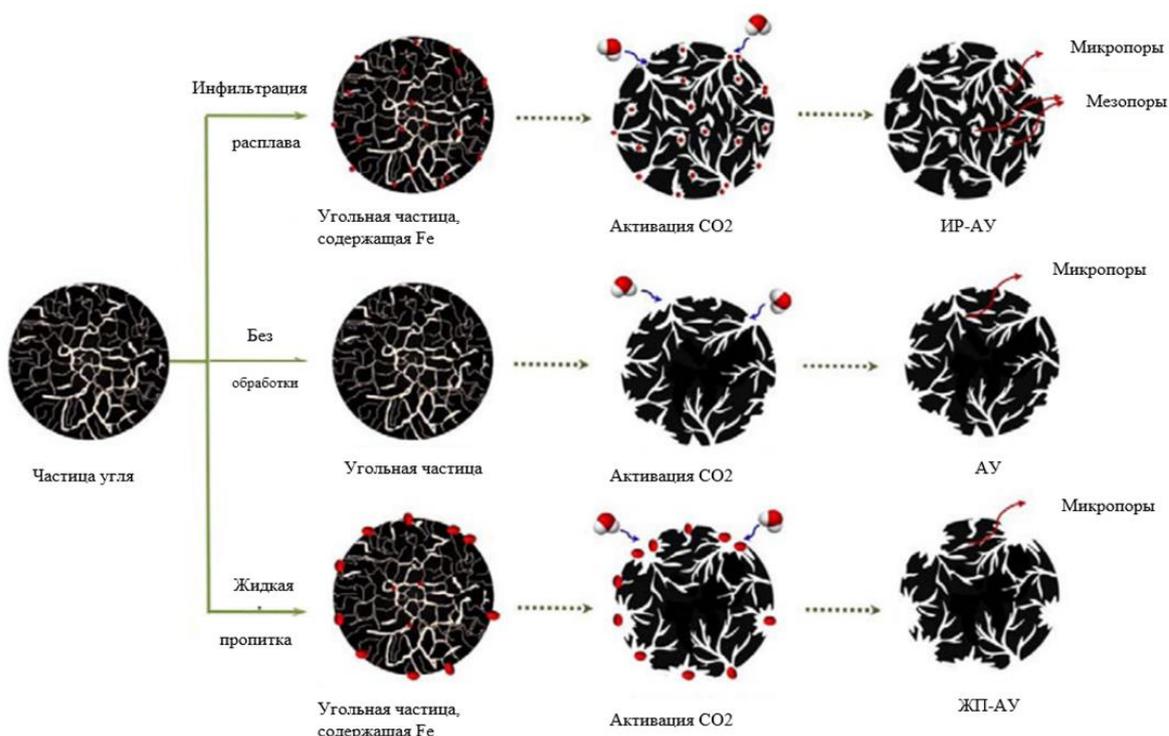


Рис. 4. Схематическое изображение механизма развития пористости при использовании различной стратегии активации [53,54], перепечатано с разрешения MDPI.

видностей синтетических пористых углей с заданными текстурными характеристиками, площадью удельной поверхности, структурой пор и функциональностью поверхности. Нанопористый углерод используется во многих приложениях, таких как очистка воды, газоразделение, доставка лекарств и блокирование случайно передозированных лекарств или других ядов. Размер пор НУ можно классифицировать по номенклатуре ИЮПАК [48], микропоры <2 нм, мезопоры 2–50 нм, макропоры > 50 нм и нанопоры <100 нм

В НУ пористость возникает из-за пустот между случайно сшитыми графитоподобными кристаллитами, которые составляют структуру углеродного скелета, из-за исключения менее организованного углеродистого вещества, а также из-за удаления реакционноспособных атомов углерода в кристаллите во время процесса активации (рис. 5).

Атомы углерода являются основным элементом нанопористого углеродного скелета, но элементный состав этих материалов также включает водород и кислород, в зависимости от прекурсора, способа получения и функционализации, также могут иметь группы, содержащие азот, серу или фосфор. Эти гетероатомы в основном расположены на краях базисных плоскостей из-за присутствия ненасыщенных атомов углерода, которые обладают высокой

реакционной способностью. Рисунок 5 суммирует наиболее важные кислородные, азотные и серосодержащие поверхностные группы, которые могут присутствовать на поверхности нанопористых углеродных материалов, при этом важно отметить, что поверхностные кислородные группы, безусловно, являются наиболее распространенными [55].

С точки зрения порядка пористости, активированные угли являются неупорядоченными материалами, тогда как твердые и мягкие мезопористые угли часто называют упорядоченными пористыми материалами из-за упорядоченного массива или геометрического сходства шаблонных мезопор. Хотя материалы на основе активированного угля считаются «неупорядоченными» структурами, на самом деле пористый углерод можно смоделировать как комбинацию очень мелкомасштабных, смятых и гофрированных листов графена, которые объединяются вместе с образованием частиц углерода (рис. 6 (а)) [56]. Материал активированного угля можно смоделировать как комбинацию небольших графеновых листов. Крошечные щели между этими листами служат узкими микропорами и активно участвуют в процессах адсорбции. При этом, извлеченный лист графена будет «не выровненным», а будет выглядеть как однослойный графен с несколькими складками [57].

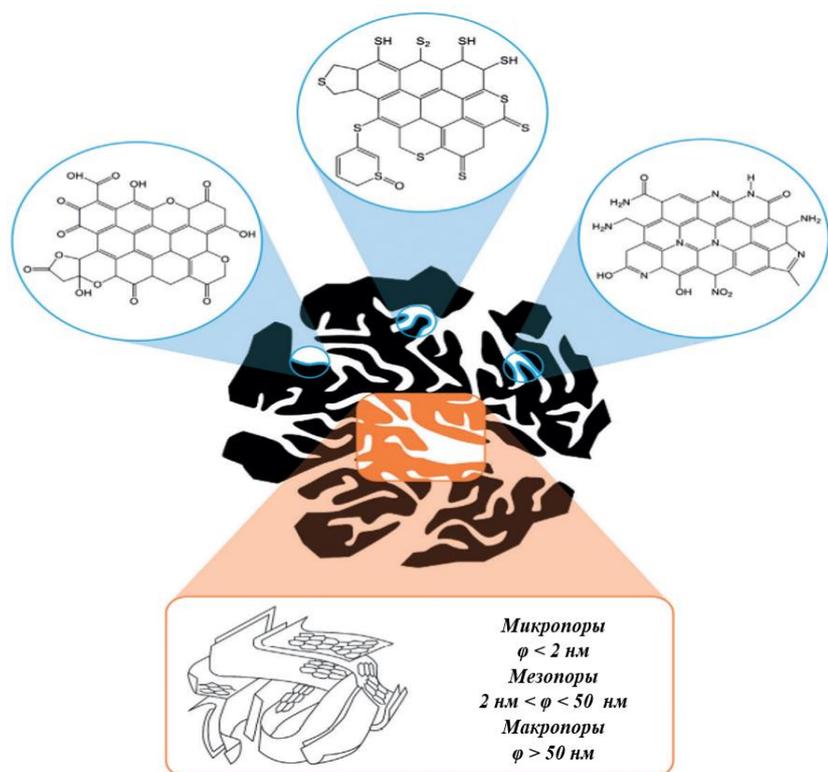


Рис. 5. Схематическое изображение структуры пор (нижний прямоугольник) и химического состава поверхности – кислород, азот и серные группы (верхние кружки) – в НУ [55], перепечатано с разрешения MDPI.

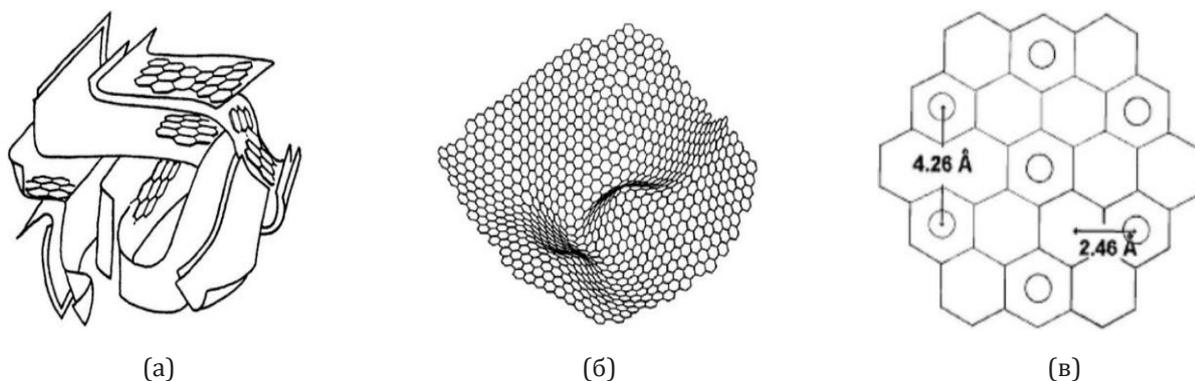


Рис. 6. Моделирование пористого углерода как комбинации очень мелких графеновых листов (а) [56], отдельный графеновый лист из пористого углерода со складками (б) [57] расстояние от центра до центра шестигранников графеновой плоскости (в) [58], перепечатано с разрешения Springer Nature, Elsevier, American Chemical Society.

Группе исследователей удалось выполнить ПЭМ-изображение однослойного листа графена из активированного угля. Анализ показал наличие дефектов структуры в виде пяти- и семичленных кольцевых структур [59]. При рассмотрении плоского графенового плато, моделирование показало, что межцентровое расстояние между двумя соседними шестичленными кольцами сбоку и сверху составляет 2,46 и 4,26 Å, соответственно [58] (рис. 6 (в)).

В работе [60] авторы использовали каменноугольную смолу в качестве предшественника в сочетании с активацией КОН для синтеза НУ с различными функциональными группами (кислородными и азотсодержащими).

НУ, полученный из каменноугольного пека, путем термической обработки и процесса легирования (как показано на рис. 7), используется в качестве электродного материала для микробных топливных элементов для улучшения скрепления микробов.



Рис. 7. Схема синтеза НУ на основе каменноугольной смолы и пека [60], перепечатано с разрешения Elsevier.

В обзоре [61] авторы проанализировали пути переработки угля и сопутствующих материалов (смола, газ и др.) для получения фуллеренов и углеродных квантовых точек (carbon quantum dots), углеродных нанотрубок и нановолокон, графена и оксида графена, пористого углерода и применение данных материалов в системах хранения энергии. Синтез и применение наноуглерода из угля также рассмотрены в работе [62]. Авторы сообщают о синтезе флуоресцентных наноуглеродных структур на основе бурого угля путем комбинированного кислотного окисления и химической рефлюксной обработки. Насыщенные кислородом наноуглеродные квантовые точки и листы графена проявляют стабильное свойство флуоресценции в видимой области в зависимости от их размера, функциональных групп и дефектов. Эти наноуглеродные структуры являются эффективным зондом для флуоресцентного селективного обнаружения ионов глюкозы с пределом обнаружения всего 0,125 мМ.

4. Заключение

Уголь является важным энергетическим ресурсом и играет ключевую роль в энергетическом секторе экономики Казахстана. Однако, развитие технологий переработки, позволяет качественно по-новому взглянуть на уголь не только как на энергетический ресурс, но и как на материал для получения новых продуктов в виде активированных углей и нанопористого углерода для применения в различных областях, включая энергетику, очистку и хранение газов и жидкостей и др. Помимо использова-

ния угля, побочные продукты его переработки в виде каменноугольной смолы также могут быть использованы для получения новых продуктов – углеродных волокон. Для этой цели из смолы получают мезофазные и изотропные пеки с дальнейшим их формованием в одномерные волокна.

Одним из новых и перспективных направлений является извлечение ценных компонентов из каменного угля. Была показана возможность извлечения редких земель из угля и рассмотрены основные методы извлечения. Таким образом, было показано, что каменный уголь является не только ценным энергетическим ресурсом, но и важным сырьем для получения ценных продуктов и новых материалов.

Благодарность

Работа выполнена в рамках проекта ГФ ИРН АР09259842 «Получение углеродных волокон различного функционального назначения путем переработки каменноугольной смолы и нефтяного битума».

Литература

- [1]. Garside M. (2021) Global proven coal reserves by country 2020. Online available: <https://www.statista.com/statistics/237096/proven-coal-reserves-of-the-top-ten-countries/>.
- [2]. Bureau of National Statistics of the Agency for Strategic Planning and Reforms of the Republic of Kazakhstan // Production of industrial products in the mining and quarrying industry in the Republic of Kazakhstan for 2021. Online:

- <https://stat.gov.kz/official/industry/151/statistic/7>.
- [3]. The National Energy Report KAZENERGY-2021 // online available: <https://www.kazenergy.com/en/operation/ned/2177/>
- [4]. Wei Y, Junnian S (2021) Sustainable Production and Consumption 28:811-823. DOI:10.1016/j.spc.2021.07.010
- [5]. Methods of Classification and Characterization of Coal. (2004). Studies in Surface Science and Catalysis 150:1-79. DOI:10.1016/s0167-2991(04)80006-5
- [6]. Alam J, Yadav VK, Yadav KK, Cabral-Pinto MMS, Tavker N, Choudhary N, Shukla AK, Ali FAA, Alhoshan M, Hamid AA (2021) Crystals 11(2):88. DOI:10.3390/cryst11020088
- [7]. Report on Rare Earth Elements from Coal and Coal Byproducts (2021) Report to Congress January. United States Department of Energy Washington, DC 20585.
- [8]. Zhou Y, Zhao Y, Zhang J, Zheng C (2019) Emission and Control of Trace Elements from Coal-Derived Gas Streams 21-62. DOI:10.1016/b978-0-08-102591-8.00002-7
- [9]. Rybak A, Rybak A (2021) Metals 11(1)142. DOI:10.3390/met11010142
- [10]. Zhang W, Yang X, Honaker RQ (2018) Fuel 215:551-560. DOI:10.1016/j.fuel.2017.11.075
- [11]. Honaker R, Hower J, Eble C, Weisenfluh J, Groppo J, Rezaee M, Bhagavatula A, Luttrell GH, Bratton RC, Kiser M (2014) Cell 724:554-3652.
- [12]. Zhang W, Honaker R (2020) Minerals Engineering 153:106382. DOI:10.1016/j.mineng.2020.106382
- [13]. Bo C, Ya LAI, Guo XIAO, Chang XU (2010) Glob. Geol. 28:257-260.
- [14]. Rozelle PL, Khadilkar AB, Pulati N, Soundarajan N, Klima MS, Mosser MM, Miller CE, Pisupati SV (2016) Metall. Mater. Trans. E 3:6-17. DOI:10.1007/s40553-015-0064-7
- [15]. Laudal DA, Benson SA, Addleman RS, Palo D (2018) Int. J. Coal Geol. 191:112-124. DOI:10.1016/j.coal.2018.03.010
- [16]. Yang X (2019) Leaching Characteristics of Rare Earth Elements from Bituminous Coal-Based Sources. Ph.D. Thesis, University of Kentucky, Lexington, KY, USA. DOI:10.13023/etd.2019.229
- [17]. Huang Q, Noble A, Herbst J, Honaker R (2018) Powder Technol. 332:242-252. DOI:10.1016/j.powtec.2018.03.063
- [18]. Yang X, Werner J, Honaker RQ (2019) J. Rare Earths 37:312-321. DOI:10.1016/j.jre.2018.07.003
- [19]. Kuppasamy VK, Kumar A, Holuszko M (2019) J. Energy Resour. Technol. Trans. ASME, 141:1-7. DOI:10.1115/1.4043328
- [20]. Varley D, Yousaf S, Youseffi M, Mozafari M, Khurshid Z, Sefat F (2019) Advanced Dental Biomaterials 301-315. DOI:10.1016/B978-0-08-102476-8.00013-X
- [21]. McNaught AD, Wilkinson A (1997) IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the «Gold Book»). Blackwell Scientific Publications, Oxford. Online version (2019) created by Chalk SJ. ISBN 0-9678550-9-8. DOI:10.1351/goldbook
- [22]. Han Q, Zhang W, Han Z, Niu S, Zhang J, Wang F, Li X, Geng D, Yu G (2019) Ionics 25:5333-5340. DOI:10.1007/s11581-019-03124-z
- [23]. Wang S, Bai J, Innocent MT, Wang Q, Xiang H, Tang J, Meifang Zhu (2021) Green Energy & Environment. DOI:10.1016/j.gee.2021.04.006
- [24]. Breitenbach S, Unterweger C, Lumetzberger A, Duchoslav J, Stifter D, Hassel AW, Fürst C (2021) J Porous Mater 28:727-739. DOI:10.1007/s10934-020-01026-4
- [25]. De Palmenaer A, Wortberg G, Merke M, Roeding T, Gries TG, Seide GH (2017) Fibers 67(4):204-205. DOI:10.3390/fib3030373
- [26]. Arai Y (2016) High-Performance and Specialty Fibers 343-356. DOI:10.1007/978-4-431-55203-1_21
- [27]. Choi D, Kil H-S, Lee S (2018) Carbon 142:610-649. DOI:10.1016/j.carbon.2018.10.028
- [28]. Huson MG (2017) Structure and Properties of High-Performance Fibers 31-78. DOI:10.1016/b978-0-08-100550-7.00003-6
- [29]. Kaidar B, Smagulova G, Imash A, Zhaparkul S, Mansurov Z (2021) Combustion and plasma chemistry 19(3):159-169. DOI:10.18321/cpc438
- [30]. Jin Z, Zuo X, Long X, Cui Z, Yuan G, Dong Z, Zhang K, Cong Y, Li X (2021) J. Anal. Appl. Pyrolysis. 154:105009. DOI:10.1016/j.jaap.2020.105009
- [31]. Sieira P, de Souza Mendes PR, de Castro A, Pradelle F (2021) Materials Letters 285:129110 DOI: 10.1016/j.matlet.2020.129110
- [32]. Russo C, Ciajolo A, Stanzione F, Tregrossi A, Oliano MM, Carpentieri A, Apicella B (2019) Fuel 245:478-487 DOI:10.1016/j.fuel.2019.02.040
- [33]. Yang JY, Kim BS, Park SJ, Rhee KY, Seo MK (2019) Compos. Part B Eng. 165:467-472. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.01.102
- [34]. Andreikov EI, Safarov LF, Tsaurov AG, Frizorger VK, Kochev LV, Savchenko IM (2016) Coke Chem. 59:101-105. DOI:10.3103/S1068364X16030029
- [35]. Dauché FM, Bolaños G, Blasig A, Thies MC (1998) Carbon 36:953-961. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00212-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00212-1)
- [36]. Gao S, Villacorta BS, Ge L, Steel K, Rufford TE, Zhu Z (2018) Fuel Process. Technol. 177:219-227. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.04.032
- [37]. Daulbayev C, Kaidar B, Sultanov F, Bakbolat B, Smagulova G, Mansurov Z (2021) A Review, South African Journal of Chemical Engineering 38:9-20. DOI:10.1016/j.sajce.2021.07.001

- [38]. Huang R, Yuan X, Yan L, Han L, Bao W, Chang L, Liu J, Wang J, Ok YS (2021) *Science of The Total Environment* 788:147697. DOI:10.1016/j.scitotenv.2021.147697
- [39]. Li L, Lin X, He J, Zhang Y, Lv J, Wang Y (2021) *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 155:105039. DOI:10.1016/j.jaap.2021.105039
- [40]. Amoah-Antwi C, Kwiatkowska-Malina J, Thornton SF, Fenton O, Malina G, Szara E, (2020) *Science of The Total Environment*. 722:137852. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.137852
- [41]. Alahabadi A, Singh P, Raizada P, Anastopoulos I, Sivamani S, Dotto GL, Landarani M, Ivanets A, Kyzas GZ, Hosseini-Bandegharai A (2020) *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 607:125516. DOI:10.1016/j.colsurfa.2020.125516
- [42]. Hu S-C, Cheng J, Wang W-P, Sun G-T, Hu L-L, Zhu M-Q, Huang X-H (2021) *Renewable Energy* 177:82–94. DOI:10.1016/j.renene.2021.05.113
- [43]. Neolaka YAB, Lawa Y, Naat J, Riwu AAP, Darmokoesoemo H, Widyaningrum BA, Iqbal M, Kusuma HS (2021) *Environmental Technology & Innovation* 24:101997. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101997
- [44]. Zhang D, Lin X, Zhang Q, Ren X, Yu W, Cai H (2020) *Energy* 212:118983. DOI: 10.1016/j.energy.2020.118983
- [45]. Budihardjo MA, Wibowo YG, Ramadan BS, Serunting MA, Yohana E, Syafrudin (2021) *Environmental Technology & Innovation* 24:102022. DOI:10.1016/j.eti.2021.102022
- [46]. Nikolenko Y, Opra D, Tsvetnikov A, Ustinov A, Kuryavyi V, Sokolov A, Ziatdinov A, Sinebryukhov S, Gnedekov S (2018) *Materials Today: Proceedings*. 26002–26009. DOI:10.1016/j.matpr.2018.08.020
- [47]. Rashidi NA, Yusup S (2021) *Journal of Hazardous Materials* 403:123876. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.123876
- [48]. Cay-Durgun P, Lind ML (2018) *Current Opinion in Chemical Engineering* 20:19–27. DOI:0.1016/j.coche.2018.01.001
- [49]. Koyuncu F, Güzel F, Saygılı H (2018) *Advanced Powder Technology* 29:2108–2118. DOI:10.1016/j.apt.2018.05.019
- [50]. Prajapati AK, Mondal MK (2020) *Journal of Molecular Liquids* 307:112949. DOI:10.1016/j.molliq.2020.112949
- [51]. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KSW (2015) *Pure and Applied Chemistry* 87:1051–1069. DOI:10.1515/pac-2014-1117
- [52]. Wazir AH, ul Haq I, Manan A, Khan A (2020). (2020) *International Journal of Coal Preparation and Utilization* 1–12. DOI:10.1080/19392699.2020.1727896
- [53]. Wang L, Sun F, Gao J, Pi X, Pei T, Qie Z, Zhao G, Qin Y (2018) *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 91:588–596. DOI:10.1016/j.jtice.2018.06.014
- [54]. Jorge B, Manuel P-G, Almudena G-A, Juan J. Rodriguez and Carolina Berver (2020) *Journal of C Carbon Research* 6:21–25. DOI:10.3390/c6020021
- [55]. Mestre AS, Carvalho AP (2018) *Porosity - Process, Technologies and Applications*, InTech. 37–68. DOI:10.5772/intechopen.72476
- [56]. Strano MS, Rempel J, Halverson J, Burket C, Mathews J, Foley HC (2002) *From Semiconductors to Proteins: Beyond the Average Structure* 169–181. DOI:10.1007/978-1-4615-0613-3_10
- [57]. Smith MA, Foley HC, Lobo RF (2004) *Carbon* 42:2041–2048. DOI:10.1016/j.carbon.2004.04.009
- [58]. Bénard P, Chahine R (1997) *Langmuir* 13:808–813. DOI:10.1021/la960843x
- [59]. Guo J, Morris JR, Ihm Y, Contescu CI, Gallego NC, Duscher G, Pennycook SJ, Chisholm MF (2012) *Small* 8(21):3283–3288. DOI:10.1002/sml.201200894
- [60]. Liu Y-C, Hung Y-H, Sutarsis, Hsu C-C, Ni C-S, Liu T-Y, Chang J-K, Chen H-Y (2021) *Renewable Energy* 171:87–94. DOI:10.1016/j.renene.2021.01.149
- [61]. Li K-k, Liu G-y, Zheng L-s, Jia J, Zhu Y-y, Zhang Y-t. (2021) *New Carbon Materials* 36(1):133–154. DOI:10.1016/S1872-5805(21)60010-0
- [62]. Manoj B, Raj AM, Thomas GC (2018) *Scientific Reports* 8:13891 DOI:10.1038/s41598-018-32371-9

Ways of complex processing of coal

A.A. Imash^{1*}, B.B. Kaidar^{1,2}, Y.A. Zhumataev², G.T. Smagulova^{1,2}

¹Institute of Combustion Problems, 172 Bogenbay batyr str., Almaty, Kazakhstan

²al-Farabi Kazakh National University, 71 al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan

Abstract

Kazakhstan is an important global player in the production and export of coal in the world market. For many years, coal has been an important energy resource, but the development of nanotechnology and the improvement of existing technologies for deep processing of raw materials make it possible to look at coal not only as an energy resource, but also as a source for the production of porous carbon materials and the extraction of rare earth elements. The high demand for rare

earths has turned the attention of researchers to coal resources as a potential source, especially for high-ash and low-grade coals. The paper considers methods for extracting rare earths from coal and products of its processing using acid, alkali and salt treatment. The disadvantages and advantages of each of the methods are shown. In addition, the work showed modern ways of complex processing of coal to obtain porous carbon materials, in the form of activated carbons and nanocarbon material. It is shown that by applying the methods of chemical and physical activation it is possible to obtain porous materials with a developed specific surface and different ratios of meso-, micro- and macropores. Thus, new ways of coal processing to obtain new functional materials are considered.

Keywords: complex processing of coal, rare earth elements, carbon fibers, porous carbon materials, nanoporous carbon, activated carbon.

Көмірді кешенді қайта өңдеу жолдары

Ә.А. Имаш^{1*}, Б.Б. Қайдар^{1,2}, Е.А. Жуматаев², Г.Т. Смагулова^{1,2}

¹Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көшесі, 172, Алматы, Қазақстан

²Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, әл-Фараби даңғылы, 71, Алматы, Қазақстан

Аңдатпа

Қазақстан әлемдік нарықта көмір өндіру мен экспорттауда маңызды жаһандық орын алады. Көптеген жылдар бойы көмір маңызды энергетикалық ресурс болды, бірақ нано-

технологияның дамуы және шикізатты терең өңдеудің тұрақты технологияларының жетілдірілуі көмірді тек энергия ресурсы ретінде ғана емес, сонымен қатар кеуекті көміртекті материалдар мен сирек жер элементтерін алуға өндіріс көзі ретінде де тұтынуға мүмкіндік береді. Сирек жерлерге деген жоғары сұраныс зерттеушілердің көмір ресурстарына, әсіресе күлі жоғары және сорты төмен көмірге деген назарын аударды. Жұмыста қышқыл, сілтілі және тұзды өңдеу арқылы көмірден және оны өңдеу өнімдерінен сирек жерлерді алу әдістері қарастырылды. Әр әдістің артықшылықтары мен кемшіліктері көрсетілді. Сондай-ақ жұмыста белсендірілген көмір және нанокөміртекті материал түріндегі кеуекті көміртекті материалдарды алу үшін көмірді өңдеудің заманауи кешенді жолдары көрсетілді. Химиялық және физикалық активация әдістерін қолдану дамыған меншікті беті бар және мезо-, микро- және макрокеуектері бар кеуекті материалдар алуға болатыны көрсетілген. Осылайша, жаңа функционалды материалдарды алу үшін көмірді өңдеудің жаңа әдістері қарастырылды. *Кілт сөздер:* көмірді кешенді қайта өңдеу, сирек жер элементтері, көміртекті талшықтар, кеуекті көміртекті материалдар, нанокеуекті көміртек, белсендірілген көміртек.