

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 553.96:66.04:661.183.2

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА БУРЫХ УГЛЕЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОСКОВ И УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ.**Сообщение 1. ПОЛУЧЕНИЕ ВОСКОВ**

С.Н. Антонюк¹, доцент, **В.В. Кравченко²**, старший научный сотрудник,
Г.А. Федорова², старший научный сотрудник, **А.С. Томиленко¹**, студент,
Т.Г. Лунева¹, студент, **А.М. Федоров¹**, студент

¹кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башикировф;

²Центр инструментальных методов исследований
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
e-mail: antonyuk2006@yandex.ru

Исследовано влияние предварительной модифицирующей обработки бурых углей на свойства и выход получаемых восков. Изучена эффективность деминерализации углей растворами соляной, щавелевой и лимонной кислот. Предложена схема комплексной переработки бурых углей с целью получения восков.

Ключевые слова: бурый уголь, деминерализация кислотами, экстракция, буроугольный воск.

Введение

Решение топливно-сырьевых проблем за счет привлечения альтернативных нефти и газу природных энергоносителей, в первую очередь, бурых углей, является актуальной задачей [1].

Общие мировые ресурсы бурых углей оцениваются в 4.9 трлн. т. Основными угледобывающими странами в мире являются Германия, Россия, США, Австралия, Польша. Россия обладает обширной сырьевой базой углей, уступая по их количеству только США. Общие геологические (прогнозные) запасы угля на территории России составляют 3.8 трлн. т, что составляет 30% мировых запасов угля [2].

Важной задачей, которую необходимо решать при переработке угля, является комплексное использование его энергетического и химического потенциала [3, 4]. В настоящее время особое значение приобретает нетопливное использование ископаемых углей с получением товарной продукции повышенного спроса и стоимости, значительно превышающей стоимость исходного сырья. Одно из наиболее перспективных направлений такого использования углей – переработка в жидкие продукты, буроугольные воски и сорбционные материалы различного назначения [5, 6]. Направления нетопливного использования углей основаны на способности компонентов твердых горючих ископаемых – битумов – растворяться в органических растворителях. При этом количество и состав переходящих в раствор битумов может изменяться в широких пределах в зависимости от исходного угля, типа растворителя и условий предварительной подготовки сырья. Содержание битумов и их количество в твердом топливе изменяется в широком интервале и составляет для торфов 5–28%, бурых углей 5–33%, для

каменных углей – до 5% [7]. Битумы горючих ископаемых можно условно подразделить на восковую и смоляную части, отличающиеся по химическому составу и назначению при их использовании.

Благодаря ряду ценных свойств буроугольный воск (синонимы: горный воск, монтан-воск, битум А) и продукты его переработки широко применяются в промышленности: в литейном производстве, при изготовлении полирующих и защитных композиций, в бумажной, кожевенной промышленности, в косметике, медицине, бытовой химии и многих других. Стоимость одной тонны горного воска-сырца достаточно высока и составляет около 3000 €. По мере переработки сырого воска в более квалифицированные продукты – обессоленные, рафинированные, этерифицированные воска – его стоимость значительно увеличивается [8]. Для повышения степени извлечения восков из бурых углей применяют различные растворители и добавки к ним. Используемые методы ориентированы на традиционный вид сырья – высокобитуминозные бурые угли, при этом в переработку не вовлекаются их низкобитуминозные формы. После извлечения битумов по существующей технологии экстракцией бензином, остается значительное количество проэкстрагированного угля, который далее направляется на производство топливных брикетов или углещелочного реагента. Такой комплексный подход полной квалифицированной переработки сырья позволяет значительно улучшить технико-экономические показатели всего процесса [9–11].

Наряду с исследованием состава и структуры угля, важнейшими задачами углехимии являются усовершенствование известных и соз-

дание новых процессов получения различных продуктов из угля. Такие задачи могут быть решены за счет модифицирующей обработки углей, способствующей повышению выхода и качества восков. Согласно данным, представленным в работах [12, 13], предварительная обработка углей некоторыми химическими реагентами или использование методов физического воздействия приводит к изменению их состава, структуры и увеличению выхода низкомолекулярных продуктов в ходе их переработки. Известен ряд различных физических методов активации углей, например: вальцевание, перетирание и другие воздействия с приложением сдвиговых усилий; дробление, измельчение и другие воздействия, как результат сравнительно высокочастотного механического удара; ультразвуковые колебания в жидких средах; фазовые превращения (криолиз), электрогидравлический удар в жидких средах, облучение (лазерное) и др. [12, 13].

Среди эффективных химических методов модифицирования, позволяющих повысить реакционную способность угля, выделяются: алкилирование, сольватация растворителями, окислительная и кислотная обработки [14]. Обработка минеральными кислотами приводит к деминерализации углей. Последние могут найти применение в качестве реакционноспособного сырья для переработки в жидкие топлива, ценные органические вещества и углеродные материалы. Согласно исследованию [15], обработка углей раствором соляной кислоты приводила к изменению распределения размера пор по объему за счет образования пустот в угольной матрице в ходе частичного удаления дискретных минералов. Одновременно с деминерализацией происходит увеличение содержания карбоксильных и гидроксильных групп. Вероятным представляется объяснение, предложенное авторами работ [16–19], согласно которому катионы щелочноземельных металлов, ассоциируя надмолекулярную структуру посредством карбоксильных групп, затрудняют контакт растворителя с фрагментами органи-

ческой массы угля. Показано, что обработка бурых углей растворами HCl разрушает надмолекулярную структуру и приводит к резкому увеличению выхода экстракта буроугольного воска при значительном снижении содержания удаляемых при декатионировании щелочноземельных катионов минеральной части угля [20].

Целью данной работы является изучение влияния деминерализации бурых углей органическими кислотами с большей, чем соляная кислота, основностью, на выход и свойства получаемых восков.

Экспериментальная часть

Для исследования влияния предварительной модифицирующей обработки бурых углей на свойства и выход получаемых восков были изучены образцы углей из трех российских месторождений:

- 1) Павловский уголь (Ханкайский бассейн, Приморский край);
- 2) Березовский уголь (Канско-Ачинский бассейн, Красноярский край);
- 3) Тюльганский уголь (Южно-Уральский бассейн, Оренбургская область).

Технический анализ углей по показателям – зольность (A^d), содержание влаги (W^a) – выполнен по ГОСТ 1104–2001 и ГОСТ 11022–95. Кислотное число и число омыления определяли в соответствии с ТУ 6-01-973-75. Элементный анализ бурых углей выполнен в Центре инструментальных методов исследований МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Определение содержания углерода и водорода проводили на автоматическом элементном анализаторе (модель FLFSH EA 1112 «Thermo Finnigan», Италия).

Деминерализация образцов углей (фракция 0–2 мм) заключалась в обработке навески угля 0.2 н. растворами щавелевой, лимонной и соляной кислот при кипячении в течение 3 ч.

Свойства использованных кислот приведены в табл. 1 [21]. Деминерализованные образцы промывали дистиллированной водой и сушили 3 ч при перемешивании в вакууме водоструйного насоса) при температуре 130°C.

Таблица 1. Свойства кислот

Свойства	Кислота		
	соляная	щавелевая	лимонная
Молярная масса, г/моль	36.46	90.04	192.1
Константа кислотности	1×10^7	$K_1 = 5.4 \times 10^{-2}$ $K_2 = 5.2 \times 10^{-5}$	$K_1 = 8.4 \times 10^{-4}$ $K_2 = 1.7 \times 10^{-5}$ $K_3 = 4.0 \times 10^{-5}$
Растворимость, г/100 г H ₂ O	–	10	133

Экстракцию углей бензином «Галоша» (Нефрас С2 80/120 ТУ 38.5901471-95) для выделения буроугольного воска проводили в аппарате Соклетта до полного обесцвечивания

бензина. По окончании экстракции образец сушили 3 ч в вакууме водоструйного насоса при температуре 95°C. По убыли массы угля после экстракции определяли выход воска.

Результаты и их обсуждение

Известно [1], что угли различных месторождений отличаются по содержанию влаги, количеству и составу минеральных компонентов, а также по другим характеристикам, а для получения высококачественных буроугольных восков и адсорбентов необходимо применять сырье с наименьшим содержанием минеральных примесей.

Исследование проводили в соответствии со схемой комплексной переработки бурых углей с получением буроугольного воска и адсорбентов (рис. 1).

Образцы углей подвергали деминерализации в растворе соответствующей кислоты с последующим выделением буроугольного воска экстракцией бензином. Твердый остаток после экстракции для получения адсорбентов подвергали высокотемпературной карбонизации и активации водяным паром.

В данном сообщении приведены результаты исследования влияния различных видов предварительной модифицирующей обработки бурых углей на свойства и выход буроугольных восков. Результаты изучения процесса получения адсорбентов термохимической переработкой твердых остатков экстракции будут приведены в сообщении 2 «Получение углеродных адсорбентов».

Характеристики и состав минеральной части исследованных углей представлены в табл. 2 и 3.



Рис. 1. Схема комплексной переработки бурых углей.

Таблица 2. Характеристики образцов бурых углей, % мас.

Уголь	A ^d	W ^a	C ^{daf}	H ^{daf}	S + N + O по разности
Тюльганский	9.21	16.71	53.70	7.10	29.71
Березовский	31.70	8.73	78.26	8.58	10.61
Павловский	10.69	14.79	62.50	6.93	30.57

A^d – зольность сухого угля;
W^a – содержание влаги;
C^{daf}, H^{daf} – содержание С и Н в пересчете на сухой беззольный уголь.

Таблица 3. Химический состав (в пересчете на оксиды) золы бурых углей, % мас.

Компонент	Бурые угли		
	Тюльганский	Березовский	Павловский
SiO ₂	49.8	16.3	52.4
Al ₂ O ₃	34.5	4.9	28.5
Fe ₂ O ₃	1.6	7.1	7.4
CaO	4.2	49.8	5.1
MgO	2.9	5.6	1.2
TiO ₂	1.2	0.26	0.5
P ₂ O ₅	0.21	0.04	0.02
SO ₃	1.8	10.3	1.8
K ₂ O	1.7	0.17	2.2
Na ₂ O	0.7	0.42	0.8

Как видно из данных табл. 2 и 3, изучаемые угли значительно отличаются по своим характеристикам. Образец березовского угля отлича-

ется повышенной зольностью (A^d около 31% мас.), при этом зола почти наполовину состоит из соединений кальция (в пересчете на оксид кальция). Образцы тюльганского и павловского углей близки по своим характеристикам: содержание золы 9.21 и 10.69% мас. соответственно, а зола этих углей состоит преимущественно из соединений кремния (около 50% мас.) и алюминия (около 30% ма.). При этом содержание углерода в пересчете на сухой обеззоленный уголь значительно зависит от зольности углей. Для малозольных образцов тюльганского и павловского углей содержание углерода составляет 53–63% мас., а для березовского угля – 78.3% мас. Содержание водорода находится примерно на одном уровне – 7–8.6% мас. Исходя из данных о составе минеральной части углей и результатов, представленных в работах [19, 20], для деминерализации

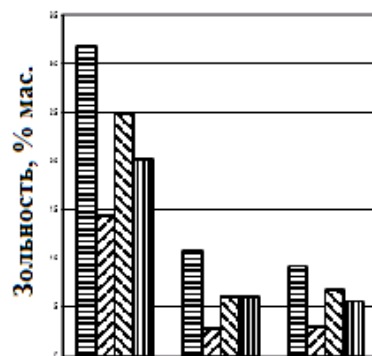
углей использовали кислоты, которые, как правило, не образуют нерастворимых солей с щелочноземельными компонентами золы и могут быть удалены при отмывке водой. Кроме этого, представляет интерес изучение возможности проведения, наряду с деминерализацией образцов углей, этерификации высокомолекулярных спиртов буроугольных восков щавелевой и лимонной кислотами для увеличения содержания эфиров в восках.

Изучение изменения зольности деминерализованных кислотами углей показало, что обработка кислотами приводит к снижению этого показателя для всех исследованных образцов (рис. 2).

После предварительной обработки углей растворами кислот содержание минеральных веществ уменьшилось (см. рис. 2). После обработки соляной кислотой этот показатель уменьшился в 2.2 раза при обработке березовского угля, в 3.2 и 3.8 раза – тюльганского и павловского углей соответственно. Для тех же углей после обработки щавелевой кислотой наблюдалось снижение зольности на 21, 26 и 40%, а в случае использования лимонной кислоты зольность снизилась в 1.6–1.8 раза.

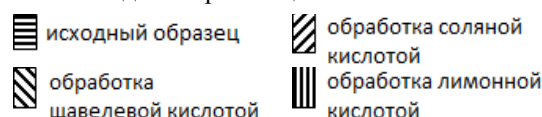
Таким образом, наиболее эффективно деминерализация может быть реализована обработкой углей раствором соляной кислоты, в меньшей степени при обработке растворами органи-

ческих кислот – щавелевой и лимонной, что, по-видимому, связано с относительно низкой растворимостью оксалатов щелочноземельных солей, а также со стерическим фактором, определяемым соотношением размеров молекул органических кислот и пор в структуре углей, что затрудняет диффузию молекул реагентов.



Березовский Павловский Тюльганский

Рис. 2. Зольность углей после деминерализации кислотами:



В результате обработки углей кислотами с последующей экстракцией бензином получены образцы восков (табл. 4).

Таблица 4. Выход буроугольных восков

Условия обработки углей	Выход восков на ОМУ* углей, % мас.		
	Тюльганский	Березовский	Павловский
Экстракция бензином	11.7	7.8	10.6
Соляная кислота, экстракция бензином	15.3	11.2	11.8
Щавелевая кислота, экстракция бензином	3.8	5.9	4.7
Лимонная кислота, экстракция бензином	5.1	8.1	6.2

*ОМУ – органическая масса углей.

Как следует из данных табл. 4, использование предварительной обработки образцов углей кислотами привело к повышению экстрагируемости восков бензином. Максимальный выход – 15.3% характерен для образца угля, обработанного соляной кислотой. Низкие выходы восков из других образцов углей, обработанных растворами щавелевой и лимонной кислот, по-видимому, связаны с меньшей активностью органических кислот (см. табл. 1), а также извлечением в ходе деминерализации из органической массы угля, помимо минеральной части углей, некоторой части восков.

Изучение физико-химических свойств восков показало (табл. 5), что их кислотное число

изменяется от 16.4 до 24.5 мг КОН/г. Это свидетельствует о низком содержании кислот в полученных продуктах. Число омыления варьирует от 17.5 до 62.4 мг КОН/г, что, по-видимому, связано со значительным содержанием эфиров, образующихся при этерификации высокомолекулярных спиртов восков органическими кислотами.

Таким образом, изучена возможность получения буроугольного воска с высоким выходом и улучшенным качеством, заключающаяся в предварительной обработке бурого угля соляной кислотой и последующем экстрагировании бензином. По своим физико-химическим характеристикам полученный воск приближается к

растительным воскам, например, к карнаубскому воску (см. табл.5), а также к исходным и

метилованным воскам из александрийского угля [22, 23].

Таблица 5. Характеристики* буроугольных восков

Условия обработки образцов	Воски из образцов бурых углей								
	Тюльганский			Березовский			Павловский		
	КЧ	ЧО	ЭЧ	КЧ	ЧО	ЭЧ	КЧ	ЧО	ЭЧ
Экстракция бензином	10.8	62.4	51.6	24.5	45.2	20.7	10.1	61.9	51.8
Соляная кислота, экстракция бензином	14.3	17.5	13.2	16.8	27.3	10.5	11.6	26.0	14.4
Щавелевая кислота, экстракция бензином	11.4	23.9	12.5	14.7	43.2	28.5	14.7	30.8	16.1
Лимонная кислота, экстракция бензином	6.4	17.7	11.3	16.7	33.2	16.5	13.2	25.6	12.4
Образцы буроугольных восков [22, 23]									
	Александрийский [23]			Метилованный александрийский [23]			Карнаубский [22]		
Экстракция бензином	26	81	55	1	53	52	2	75-80	73-78

* КЧ – кислотное число, мг КОН/г; ЧО – число омыления, мг КОН/г; ЭЧ – эфирное число.

Заключение

На основании анализа литературы и проведенных исследований можно сделать вывод, что наиболее эффективным способом повышения выхода буроугольных восков является деминерализация образцов углей раствором соляной кислоты с последующей экстракцией восков бензином. Применение для деминерализации более основных (щавелевой и лимонной) кислот не столь эффективно, что, по-видимому, связано с низкой растворимостью оксалатов щелочноземельных солей, а также со стерическим фактором, определяемым соотношением размеров молекул органических кислот, что затрудняет диффузию молекул реагентов в органической массе угля.

Изучение физико-химических свойств выделенных восков показало, что кислотное число восков, полученных из углей Тюльганского, Березовского и Павловского месторождений изменяется от 16.4 до 24.5 мг КОН/г. Это свидетельствует о низком содержании кислот в полученных продуктах. Число омыления при этом изменяется в диапазоне от 17.5 до 62.4 мг КОН/г, что связано со значительным содержанием эфиров, причем в присутствии двухосновной щавелевой кислоты содержание эфиров выше, чем при обработке лимонной кислотой.

Полученные в работе результаты позволяют рассматривать изученный подход к модификации углей с последующей экстракцией битумов как первый этап комплексной переработки бурых углей с получением восков.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Русьянова Н.Д. Углехимия. М.: Наука, 2000. 316 с.
2. Плакиткина Л.С. Анализ развития угольной промышленности в основных странах мира // Горная промышленность. 2011. № 2. С. 18–29.
3. Уилсон К.Л. Уголь – мост в будущее. М.: Недра, 1985. 262 с.
4. Малолетнев А.С. Разработка в России процесса гидрогенизации углей под невысоким давлением водорода // Химия твердого топлива. 2011. № 1. С. 27–35.
5. Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей. М.: Недра, 1978. 215 с.
6. Передерий М.А. Сорбционные материалы на основе ископаемых углей // Химия твердого топлива. 2000. № 1. С. 35–44.
7. Жарова М.Н., Серова Н.Б. Сырьевые ресурсы производства буроугольного воска // Химия твердого топлива. 1975. № 6. С. 21–30.
8. Белькевич П.И., Голованов Н.Г., Долидович Е.Ф. Битумы торфа и бурого угля. Минск: Наука и техника, 1989. 128 с.
9. Шнапер Б.И., Святец И.Е. Некоторые закономерности влияния крупности угольных зерен на процесс экстракции // Химия твердого топлива. 1968. № 4. С. 86–91.
10. Головин Г.С., Зырянова Е.В., Гюльмалиев А.М. [и др.] Предпосылки создания в России производства горного воска // Рос. хим. журн. 1994. Т. XXXVШ. № 5. С. 80–82.
11. Родэ В.В., Новаковский Е.М. Получение горного воска из битуминозных бурых углей // Химия твердого топлива. 1995. № 3. С. 43–49.

12. Липович В.Г. Химия и переработка угля. М.: Химия, 1988. 336 с.
13. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. М.: Недра, 1993. 176 с.
14. Олбрайт Л.Ф., Голдсби А.Р. Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса. М.: Химия, 1982. 324 с.
15. Zhang H., Mo Y., Sun M. The influence of acid treatment on structure and property of coals / *Proceed. Int. Conf. Coal Sci. & Technol. Okinawa, Japan, 2005.* P. 102–104.
16. Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Дружд М.А. Влияние химической модификации углей на их поведение в процессе переработки // *Химия твердого топлива.* 1995. № 3. С. 32–37.
17. Бутузова Л.Ф., Коштонь А., Саранчук В.П. Структурно-химические превращения бурого угля при пиролизе и гидрогенизации // *Химия твердого топлива.* 1998. № 4. С. 36–45.
18. Mochida I., Sakata R., Sakanishi K. Effects of deashing and low-pressure hydrogen on hydrogen transferring liquefaction at reduced solvent-coal ratio // *Fuel.* 1989. V. 68. № 3. P. 306–310.
19. Торгашин А.С. Влияние минеральных компонентов и модифицирующих обработок на надмолекулярную организацию и реакционную способность бурых углей : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2009. 24 с.
20. Жеребцов С.И. Модификация углей низких стадий метаморфизма алкилированием метанолом : дис. ... канд. хим. наук. Кемерово, 2002. 171 с.
21. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб.: АНО НПО Профессионал, 2004. 998 с.
22. Белькевич П.И., Голованов Н.И. Воск и его технические аналоги. М.: Наука и техника, 1980. 176 с.
23. Жеребцов С.И., Моисеев А.И. Состав восковой фракции битумоидов метилированных бурых углей // *Химия твердого топлива.* 2009. № 2. С. 12–21.

COMPLEX PROCESSING OF BROWN COAL TO OBTAIN WAXES AND CARBON ADSORBENTS.

Report 1. PRODUCTION OF WAXES

S.N. Antonyuk[®], V.V. Kravchenko, G.A. Fedorova, A.S. Tomilenko, T.G. Luneva, A.M. Fedorov

M.V. Lomonosov Moscow University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[®] *Corresponding author e-mail: antonyuk2006@yandex.ru*

The influence of preliminary modifying treatment of brown coal on the properties and yield of resulting brown coal waxes was investigated. The efficiency of coal demineralization by hydrochloric, oxalic and citric acid solutions was studied. A scheme for complex processing of brown coal to obtain waxes was proposed.

Keywords: *brown coal, demineralization by acids, extraction, brown coal wax.*