

ными для получения гуминовых препаратов [4].

Принципиальная технологическая схема получения гуминового реагента может быть следующей (рис. 1).

Водоугольное топливо готовили в шаровой мельнице в одностадийном помоле. Применение в качестве стабилизатора гуминового препарата (гумата натрия) позволило получить стабильную водоугольную супензию с практически не изменяющимися во времени реологическими характеристиками. Стабильность водоугольных супензий была максимальной при использовании от 1,0% гумата натрия к массе угля (рис. 2).

Добавление больше 2,0 % гуматов натрия существенного влияния на стабильность не ока-

Таблица 2  
Выход гуминовых кислот по ГОСТ 9517-76

Марка угля (торфа)	Выход гуминовых кислот на органическую массу угля %
Бурый уголь	36,0
Каменный уголь (окисленный)	21,0

зывало.

О стабильности водоугольных супензий судили по высоте слоя осаждающейся дисперсной фазы и изменении технологических характеристик с течением времени. Снижение высоты слоя твердой фазы свидетельствовало о дестабилизации дисперсной системы, что вело к постепенному осаждению и сгущению угольных частиц (рис. 3).

На основе проведенных исследований и экспериментальных данных можно представить

принципиальную технологическую схему получения высококонцентрированных водоугольных супензий из угольных шламов (рис. 4).

Проведенные исследования показывают возможность разработки технологического процесса утилизации угольных шламов Кузнецкого бассейна в виде высококонцентрированных водоугольных супензий с применением гуматов натрия как реагентов-пластификаторов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Титов Н.Г., Бороздина Л.А. К вопросу о борьбе с загрязнением воздуха сернистым газом в результате сжигания сернистых углей // Реф. сборник законч. научно-исследовательских работ ИГИ, Москва, 1968. – С.10.
2. Папин А.В., Солодов Г.А., Заостровский А.Н., Папина Т.А. Процесс формирования структуры высококонцентрированных водоугольных супензий приготовленных из обогащенных угольных шламов методом масляной агломерации // Вестн. КузГТУ. 2003. № 4. С. 96-99.
3. Мурко В.И., Заостровский А.Н., Клейн М.С., Папина Т.А. Повышение качества угля для приготовления водоугольного топлива // Материалы Международной научно-практической конф. "Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности", Кемерово, 2002. – С. 84.
4. Роде В.В., Рыжков О.Г. Гуминовые препараты из бурых углей месторождений России // Химия твердого топлива. 1994. № 6. С. 43-49.

□ Авторы статьи:

Папин Андрей Владимирович - канд. техн. наук, мл. науч. сотр. Ин- ститута угля и угле- химии СО РАН	Заостровский Анатолий Николаевич - канд. техн. наук, доц. кафедры хими- ческой технологии твёрдого топлива и экологии, ст. науч. сотр. ИУУ СО РАН	Солодов Геннадий Афанасьевич - докт. техн. наук, проф., зав. каф. хи- мической техноло- гии твёрдого топли- ва и экологии	Мурко Василий Иванович - докт. техн. наук, директор ФГУП "НПЦ "Экотехника"	Жеребцов Сергей Игоревич - канд. хим. наук, зав. лабораторией углемехимического мониторинга ИУУ СО РАН
---	---	--	---	---

УДК 661.183

Г.П. Хохлова, Н.Ю. Шишлянникова, С.И. Жеребцов, О.В. Смотрина

## ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ БУРЫХ УГЛЕЙ И ТОРФА ПОСЛЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОСКОВ И СМОЛОВ

Использование в энергетике низкосортных бурых углей, окисленных и выветрившихся

форм каменных углей низких стадий метаморфизма представляется нерациональным. То же

самое можно сказать и о торфе. В то же время наличие в этих ископаемых широкого спектра

Таблица 1  
Условия алкилирования и выход экстрактов углей и торфа

Образец	Условия обработки				Суммарный выход экстрактов <sup>daf</sup> , %
	Спирт	Отношение спирт/образец, мл/г	Кислота и ее концентрация в спирте	Время, ч	
Сапромиксит	метанол	15	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 18%	3,0	14,1
Гумусовый бурый уголь	бутанол	10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5%	0,5	43,7
	бутанол	10	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 10%	0,5	42,2
Торф	бутанол	24	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 9%	5,5	32,2

daf – расчет на сухой и беззольный образец

Таблица 2  
Характеристика объектов исследования

Образец *	Выход твердого остатка <sup>d</sup> после алкилирования и экстракции, % мас.	C <sup>daf</sup> , %	H <sup>daf</sup> , %	(O+N+S) <sup>daf</sup> (по разности), %	Зола <sup>d</sup> , %	H/C, ат.
Сапромиксит: исходный остаток (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	- 89,7	66,4 64,7	7,6 8,5	26,0 26,8	34,5 32,5	1,37 1,58
Гумусовый бурый уголь: исходный остаток (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) остаток (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	- 85,1 77,5	58,6 54,5 42,2	6,8 8,4 8,5	34,6 37,1 49,3	20,0 29,6 26,3	1,39 1,85 2,43
Торф: исходный остаток (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	- 72,1	46,8 42,2	8,1 7,9	45,1 49,9	13,4 26,1	2,08 2,25

\* В скобках указан катализатор, используемый при алкилировании.

d – расчет на сухой образец

daf – расчет на сухой и беззольный образец

химических соединений разных классов предопределяет интерес к ним, как к источнику разнообразных ценных химических продуктов, имеющих высокий рыночный спрос. К таким продуктам, получаемым методом экстракции, относятся воски и смолы (экстракционные битумы). Увеличение выходов экстракционных восков и смол можно достигнуть путем алкилирующего воздействия на органическую массу угля [1].

Одновременно алкилирование образца позволяет в значительной степени облегчить выход летучих компонентов из углеродных сорбентов из остатков бурых углей [2], в результате чего его природные кислоты при температуре может оказаться целесообразнее кипения соответствующим образом активированных углеродных сорбентов и атмосферном давлении. После алкилирования про-

и экстракции восков и смол. Для сравнения 1:1 (подробно методика в аналогичных условиях полного алкилирования и экстракции описаны в [2]).

Условия алкилирования и суммарные выходы экстрактов, в которых учитывались также спиртовые экстракты, полученные в ходе алкилирующей обработки, приведены в табл. 1.

Характеристика остатков, полученных после алкилирования и экстракции восков и смол, а также исходных углей и торфа, представлена в табл. 2.

Карбонизацию образцов проводили в трубчатой муфельной печи в токе аргона, подаваемого со скоростью 10 см<sup>3</sup>/мин, скорость подъема температуры печи составляла 5°/мин, конечная температура – 900 °C. Активацию полученных после карбонизации остатков (КО) (навеска около 2 г) осуществляли во вращающемся квар-

тире подвергались экстракционно-воздушной обработке по Грефе после сорбентов из остатков бурых углей, в отдельно гексаном и смесью торфа после алкилирующей обработки кротонит-бензол в объемном соотношении 1:1.

цевом реакторе при температуре 900 °С водяным паром, подаваемым со скоростью 0,07 г/мин (~0,035 г/·мин) до соотношения H<sub>2</sub>O/KO 2 г/г.

Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) углеродных сорбентов определяли методом тепловой десорбции аргона (метод БЭТ) на анализаторе удельной поверхности «Сорбтметр» (производство ЗАО «Катакон», Институт катализа СО РАН). Сорбционные свойства оценивали по сорбции паров бензола в статических условиях, определяемой эксикаторным методом [4].

Как видно из табл. 2, в исследуемых образцах содержится большое количество минеральных веществ (золы). В остатках (за исключением Барзасского сапромиксита) содержание золы выше, чем в исходных продуктах. Вероятно, в Барзасском сапромиксите присутствует более значительное количество растворимых неорганических соединений, вымываемых в процессе экстракции. В других же объектах больше нерастворимых соединений металлов, концентрация которых повышается после удаления части органической фракции. Одновременно остатки характеризуются повышенным, по сравнению с исходными объектами, содержанием алкильных фрагментов, на что указывает увеличение отношения Н/С. На характеристики остатков сильное влияние оказывают условия алкилирования (см. гумусовый бурый уголь).

При карбонизации (табл. 3) основная часть золы остается в KO, что в значительной степени определяет его высокий выход (KO<sup>d</sup>). Однако выход KO в расчете на органическую массу образца (KO<sup>daf</sup>), собственно выход углерода, который зависит от структуры органических молекул, также довольно высокий. Более низкий выход KO<sup>daf</sup> торфа по сравнению с исследуемыми углями объясняется более низкой степенью его метаморфизма. Выходы KO<sup>daf</sup> остатков не-

Таблица 3  
Выход карбонизированных остатков и их сорбционная активность

Образец	Выход KO*, % мас.		Сорбция бензола <sup>d</sup> , мг/г
	d	daf	
Сапромиксит: исходный	61,3	42,3	35
остаток (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	59,6	40,2	29
Гумусовый бурый уголь: исходный	52,8	41,0	131
остаток (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	56,7	38,5	104
остаток (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	54,7	38,5	121
Торф: исходный	38,3	28,7	107
остаток (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	43,4	23,4	155

\* d – расчет на сухой образец

daf – расчет на сухой и беззолинный образец

сколько ниже, чем у исходных углей и торфа, однако эти изменения не столь значительны, как можно было ожидать за счет увеличения доли алкильных заместителей, которые преимущественно отщепляются в виде летучих соединений.

Это вызвано тем фактом, что после экстракции восков и смол в остатках концентрируются более высокомолекулярные нафтено-ароматические соединения. Повышение доли таких соединений и увеличение содержания алкильных заместителей в структуре молекул оказывают противоположное влияние на выход KO<sup>daf</sup> при карбонизации, в результате чего выход KO<sup>daf</sup> остатков после экстракции уменьшается мало. Не столь значительное уменьшение выхода KO<sup>daf</sup> может объясняться также усилением каталитического влияния на процесс карбонизации соединений металлов, концентрация которых в остатках, в основном, выше.

Полученные KO проявляют некоторую сорбционную активность – низкую в случае Барзасского сапромиксита и значительно более высокую в случае гумусового бурого угля и торфа. Сорбционная активность KO исходных углей и торфа и соответствующих остатков после экстракции восков и смол различается мало (табл. 3).

Активацией KO были полу-

чены углеродные сорбенты, которые, строго говоря, являются минерально-углеродными, так как содержат большое количество неорганических веществ (золы) при низком содержании углерода (табл. 4). Высокое содержание водорода объясняется, вероятно, наличием гидроксидов металлов, образовавшихся при взаимодействии соединений металлов, входящих в состав минеральной части KO, с водой в процессе активации и при дальнейшем контакте с влажным воздухом (в углеродных сорбентах соотношение атомов водорода и углерода гораздо ниже). Хотя процесс активации осуществлялся в идентичных условиях, потеря массы KO в результате взаимодействия с активирующим агентом различна, и, за исключением торфа, понижена в случае активации KO на основе остатков. Это может объясняться как более совершенной, а, следовательно, менее реакционноспособной углеродной структурой, формируемой при карбонизации остатков по сравнению с исходными углами, так и различным влиянием минеральной части.

В результате низкого обогара при активации выходы сорбентов, полученных на основе остатков углей, более высокие; в случае торфа они близки.

Сорбенты, полученные на основе сапромикситового угля

Таблица 4  
Характеристика активированных образцов<sup>d</sup>

Образец	Потеря массы КО при активации, %	Выход сорбента относительно исходного объекта, %	C, %	H, %	Зола, %	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	Сорбция бензола, мг/г
Сапромиксит: исходный остаток (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	45 27	33,7 43,5	20,7 27,0	3,5 3,6	75,7 65,0	123 164	118 98
Гумусовый бурый уголь: исходный остаток (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) остаток (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	58 17 31	22,2 47,1 37,7	26,4 39,1 33,4	4,7 3,4 2,7	67,6 58,3 60,0	400 346 281	400 183 265
Торф: исходный остаток (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	52 50	18,4 21,7	35,7 12,1	7,9 5,1	57,5 80,6	326 360	466 226

d – расчеты на сухой образец

(как исходного, так и остатка после экстракции) имеют низкую удельную поверхность и низкую сорбционную активность по бензолу. В случае гумусового бурого угля и торфа эти показатели существенно выше и находятся на уровне требований к отдельным промышленным активным углем [5]. Изменения удельной поверхности и сорбционной активности по бензолу при переходе от сорбентов на основе исходных углей и торфа к сорбентам на основе остатков после экстракции неоднозначны. Повышение удельной поверхности сорбентов на основе остатков наблюдается для сапромиксита и торфа, однако одновременно снижается сорбционная активность по бензолу. Для гумусового бурого угля наблю-

дается снижение этих параметров, но характер снижения зависит от условий получения остатка. Различия в характере изменения удельной поверхности и сорбционной активности могут указывать на разный характер пористой структуры сорбентов. Развитая удельная поверхность даже при не очень высокой сорбционной активности по бензолу в случае некоторых образцов позволяет надеяться на высокую активность по отношению к сорбции других соединений. Свойства сорбентов, получаемых из остатков бурых углей и торфа после алкилирующей обработки и экстракции восков и смол, безусловно, требуют дальнейшего изучения.

Таким образом, показано, что на основе гумусового бура-

го угля и торфа могут быть получены углеродные сорбенты с достаточно высокими выходом и сорбционными характеристиками. Алкилирующая обработка исходных продуктов и экстракция из них восков и смол в ряде случаев уменьшает удельную поверхность и сорбционную активность получаемых на их основе углеродных сорбентов, однако эти показатели остаются на уровне требований к отдельным маркам промышленных активных углей, что, в совокупности с повышенным выходом таких сорбентов, позволяет рекомендовать совмещение процессов получения восков и активных углей для более рационального использования низкометаморфизованных ископаемых.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лазаров Л., Ангелова Г. Структура и реакции углей. -София, Изд-во БАН, 1990. 197 с.
- Жеребцов С.И. Модификация углей низких стадий метаморфизма алкилированием метанолом.-Автореф. дис. .... канд. хим. наук.- Кемерово. 2002. 20 с.
- КиноЛХ, Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. -Л.: Химия, 1984. 216 с.
- Л.Д. Глузман, И.И. Эдельман. Лабораторный контроль коксохимического производства. – Харьков: Гос. н.-т. изд-во литер. по черной и цветной металлургии, 1957. 636 с.
- В.М. Мухин, А.В. Тарасов, В.Н. Клушин, Активные угли России. -М.: Металлургия, 2000. 352 с.

□ Авторы статьи:

Хохлова Галина Павловна - канд.хим.наук, с.н.с. лаб. химии и химической технологии угля ИУУ СО РАН	Шишлянникова Нина Юрьевна - канд.хим.наук, с.н.с. лаб. химии и химической технологии угля ИУУ СО РАН	Жеребцов Сергей Игоревич - канд.хим.наук, зав. лаб. углехимического мониторинга ИУУ СО РАН	Смотрина Ольга Васильевна - ведущий инженер лаб. углехимического мониторинга ИУУ СО РАН
--	--	---	---