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 суспензию с практически не изменяющимися во времени реологическими характеристиками. Стабильность водоугольных суспензий 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 оказывало.

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

О стабильности водоугольных суспензий 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 суспензий из угольных шламов (рис. 4).

Проведенные исследования показывают возможность разработки технологического процесса утилизации угольных шламов Кузнецкого бассейна в виде высококонцентрированных водоугольных суспензий 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 суспензий 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. Института угля и углехимии СО РАН

Заостровский Анатолий Николаевич - канд. техн. наук, доц. кафедры химической технологии твёрдого топлива и экологии, ст. науч. сотр. ИУУ СО РАН

Солодов Геннадий Афанасьевич - докт. техн. наук, проф., зав. каф. химической технологии твёрдого топлива и экологии

Мурко Василий Иванович - докт. техн. наук, директор ФГУП "НПЦ "Экотехника"

Жеребцов Сергей Игоревич - канд. хим. наук, зав. лабораторией углехимического 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 СМОЛ

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 ^{daf}, %
	Спирт	Отношение спирт/образец, мл/г	Кислота и ее концентрация в спирте	Время, ч	
Сапромиксит	метанол	15	H_3PO_4, 18%	3,0	14,1
Гумусовый бурый уголь	бутанол	10	H_2SO_4, 5%	0,5	43,7
	бутанол	10	H_3PO_4, 10%	0,5	42,2
Торф	бутанол	24	H_3PO_4, 9%	5,5	32,2

daf – расчет на сухой и беззольный образец

Таблица 2

Характеристика объектов исследования

Образец *	Выход твердого остатка^{d} после алкилирования и экстракции, % мас.	C^{daf}, %	H^{daf}, %	$(O+N+S)^{daf}$ (по разности), %	Зола^{d}, %	H/C, ат.
Сапромиксит:						
исходный	-	66,4	7,6	26,0	34,5	1,37
остаток (H_3PO_4)	89,7	64,7	8,5	26,8	32,5	1,58
Гумусовый бурый уголь:						
исходный	-	58,6	6,8	34,6	20,0	1,39
остаток (H_3PO_4)	85,1	54,5	8,4	37,1	29,6	1,85
остаток (H_2SO_4)	77,5	42,2	8,5	49,3	26,3	2,43
Торф:						
исходный	-	46,8	8,1	45,1	13,4	2,08
остаток (H_3PO_4)	72,1	42,2	7,9	49,9	26,1	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 позволяет в значительной степени облегчить выход летучих компонентов угля [2], в результате чего его применение может оказаться целесообразным при получении активированных углей [3].

В данной работе рассматривается возможность получения углеродных сорбентов из остатков бурых углей и торфа после алкилирующей обработки и экстракции восков и смол. Для сравнения в аналогичных условиях получены углеродные сорбенты из исходных углей и торфа.

Для исследования были взяты сапромикситовый бурый уголь Барзасского месторождения Кемеровской области, гумусовый битуминозный бурый уголь месторождения Маячное Южно-Уральского бассейна, верховой торф со степенью разложения R=25% Крапивинского месторождения Кемеровской области. Алкилирование образцов проведено метанолом и бутанолом в присутствии минеральных кислот при температуре кипения соответствующих спиртов и атмосферном давлении. После алкилирования пробы подвергались экстракционной обработке по Грефе последовательно гексаном и смесью спирт-бензол в объемном соотношении 1:1(подробно методики алкилирования и экстракции восков и смол 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 $см^3$/мин, скорость подъема температуры печи составляла 5°/мин, конечная температура - 900 ^{o}C. Активацию полученных после карбонизации остатков (КО) (навеска около 2 г) осуществляли во вращающемся квар-

цевом реакторе при температуре 900 °С водяным паром, подаваемым со скоростью 0,07 г/мин (~0,035 г/г · мин) до соотношения H_2O/КО 2 г/г.

Удельную поверхность ($S_{уд}$) углеродных сорбентов определяли методом тепловой десорбции аргона (метод БЭТ) на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр» (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 КО, что в значительной степени определяет его высокий выход ($КО^d$). Однако выход КО в расчете на органическую массу образца ($КО^{daf}$), собственно выход углерода, который зависит от структуры органических молекул, также довольно высокий. Более низкий выход $КО^{daf}$ торфа по сравнению с исследуемыми углями объясняется более низкой степенью его метаморфизма. Выходы $КО^{daf}$ остатков несколько 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.

Таблица 3

Выход карбонизованных остатков и их сорбционная активность

Образец	Выход КО*, % мас.		Сорбция бензола^d, мг/г
	d	daf	
Сапромиксит:			
исходный	61,3	42,3	35
остаток (H_3PO_4)	59,6	40,2	29
Гумусовый бурый уголь:			
исходный	52,8	41,0	131
остаток (H_3PO_4)	56,7	38,5	104
остаток (H_2SO_4)	54,7	38,5	121
Торф:			
исходный	38,3	28,7	107
остаток (H_3PO_4)	43,4	23,4	155

* d – расчет на сухой образец
daf – расчет на сухой и беззольный образец

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 $КО^{daf}$ при карбонизации, в результате чего выход $КО^{daf}$ остатков после экстракции уменьшается мало. Не столь значительное уменьшение выхода $КО^{daf}$ может объясняться также усилением каталитического влияния на процесс карбонизации соединений металлов, концентрация которых в остатках, в основном, выше.

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

Активацией КО были получены углеродные сорбенты, которые, строго говоря, являются минерально-углеродными, так как содержат большое количество неорганических веществ (зола) при низком содержании углерода (табл. 4). Высокое содержание водорода объясняется, вероятно, наличием гидроксидов металлов, образовавшихся при взаимодействии соединений металлов, входящих в состав минеральной части КО, 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 КО в результате взаимодействия с активирующим агентом различна, и, за исключением торфа, понижена в случае активации КО на основе остатков. Это может объясняться как более совершенной, а, следовательно, менее реакционноспособной углеродной структурой, формируемой при карбонизации остатков по сравнению с исходными углями, так и различным влиянием минеральной части.

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

Сорбенты, полученные на основе сапромикситого угля

Таблица 4

Характеристика активированных образцов[d]

Образец	Потеря массы КО при активации, %	Выход сорбента относительно исходного объекта,%	С, %	Н, %	Зола, %	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	Сорбция бензола, мг/г
Сапромиксит:							
исходный	45	33,7	20,7	3,5	75,7	123	118
остаток (H_3PO_4)	27	43,5	27,0	3,6	65,0	164	98
Гумусовый бурый							
уголь: исходный	58	22,2	26,4	4,7	67,6	400	400
остаток (H_3PO_4)	17	47,1	39,1	3,4	58,3	346	183
остаток (H_2SO_4)	31	37,7	33,4	2,7	60,0	281	265
Торф: исходный	52	18,4	35,7	7,9	57,5	326	466
остаток (H_3PO_4)	50	21,7	12,1	5,1	80,6	360	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 углям [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 наблюдается 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 бурого 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

1. *Лазаров Л., Ангелова Г.* Структура и реакции углей. -София, Изд-во БАН, 1990. 197 с.
2. *Жеребцов С.И.* Модификация углей низких стадий метаморфизма алкилированием метанолом.- Автореф. дис. .... канд. хим. наук.- Кемерово. 2002. 20 с.
3. *КинлеХ., Бадер Э.* Активные угли и их промышленное применение. -Л.: Химия, 1984. 216 с.
4. *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.
5. *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