ская модификация углей низкой стадии химической зрелости будет способствовать интенсификации процесса пиролиза в области полукоксования за счет выделения дополнительного количества кислородсодержащих летучих веществ. Предварительное механодиспергирование низкометаморфизованных углей, сопровождающееся дегазацией ОН- и СООН-групп и «сшивкой» радикальных фрагментов ОМУ, напротив, будет благоприятствовать формированию при термической деструкции угля высокомолекулярных нелетучих углеродных продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кухаренко Т.А.* / Теория и технология процессов переработки топлив. М: Недра, 1966. С. 25.

2. *Аронов С.Г., Скляр М.Г., Тютюнников Ю.Б.* / Комплексная химико-технологическая переработка углей. Киев: Техника, 1968. С. 78.

3. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 322 с.

4. *Хренкова Т.М.* Механо-химическая активация углей. – М.: Недра, 1993. 176 с.

5. *Патраков Ю.Ф., Семенова С.А.* // Химия твердого топлива, 2004. № 2. С. 71.

6. *Сапунов В.А., Рудаков Е.С., Чуприна В.С., Кучеренко В.А. /* Физико-химическая активация углей. Киев: Наук. Думка, 1989. С. 90.

7. *Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И., Денисов С.В.//* Химия твердого топлива, 2001. № 2. С. 56-61.

Авторы статьи:

Патраков
Юрий Федорович
-докт. хим. наук, зав. лаб. химии и химической технологии угля
Института угля и углехимии
СО РАН

Семенова
Светлана Александровна
-канд. хим. наук, доц. каф. химической технологии твердого топлива и экологии КузГТУ, с.н.с. лаб. химии и химической технологии углей
Института угля и углехимии
СО РАН

Федорова
Наталья Ивановна
- канд. хим. наук., с.н.с. лаб. химии и химической технологии углей
Института угля и углехимии
СО РАН

УДК 662.6.543

Н.И. Федорова, С.А. Семенова, Ю.Ф. Патраков

ИЗМЕНЕНИЕ ВЫХОДА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕЙ

Замена нефти и газа на дешевое местное топливо особенно актуальна в Сибири и в частности в Кузбассе, где угольные запасы оцениваются миллиардами тонн, а значительная часть потребителей все еще используют жидкое и газообразное природное топливо, цена которого в будущем неизбежно будет возрастать. Следовательно, создание экологически чистых видов топлива на основе угля – одна из актуальных проблем современной энергетики.

К таким видам топлива принадлежат высококонцентрированные водоугольные суспензии (ВВУС) с весовым содержанием твердой фазы выше 60%, основным преимуществом которых является возможность их сжигания без предварительного обезвоживания. Однако ВВУС с содержанием угля выше 60% характеризуется низкой текучестью. Для увеличения текучести данных суспензий необходимо применять пластифицирующие добавки, малые количества которых значительно снижают вязкость и начальное напряжение сдвига, а также увеличивают их агрегативную и седиментационную стабильность [1,2].

Среди подобного рода добавок наиболее перспективными представляются гуматы натрия, так как они положительно влияют на реологические характеристики водоугольных суспензий, и в частности на их устойчивость и снижение эффективной динамической вязкости [3-5].

Известно, что молекулы гуминовых веществ (ГВ) в своем составе имеют функциональные кислотные группы, которые претерпевают диссоциацию в водных растворах, заряжая молекулы отрицательно, в результате чего они отталкиваются друг от друга.

При внесении в водоугольную систему макрочастицы ГВ создают механический барьер для сближения угольных частиц, тем самым, исключая их ассоциацию. При этом, обладая высокой гидрофильностью, ГВ создают равномерное распределение молекул воды между частицами, и водоугольная система приобретает текучие тиксотропные свойства, сохраняемые длительное время.

В настоящее время возрастает интерес к гуминовым кислотам, получаемых из торфов, низкометаморфизованных и природноокисленных углей,

Характеристика исследованных проб угля

Марка угля, шахта или разрез	Зольность, A^d, %	Элементный состав, % daf			H/C	O/C
		C	H	(O+S+N)		
$Б_1$ естественно окисленный	19,1*	62,0	3,2	34,8	0,62	0,42
р-з «Кайчакский»	20,5	63,1	0,3	33,9	0,57	0,40
$Б_2$	8,5	69,1	4,7	26,2	0,82	0,28
р-з «Итатский»	8,6	70,3	4,8	24,9	0,82	0,27
Д естественно окисленный	14,0	65,0	3,4	31,6	0,63	0,36
р-з «Моховский»	13,8	65,8	3,3	30,9	0,60	0,35
СС естественно окисленный	16,2	72,7	2,4	24,9	0,40	0,26
р-з «Шестаки»	16,3	70,2	2,8	27,0	0,48	0,29
Т естественно окисленный	12,2	84,6	3,6	11,8	0,51	0,10
р-з «Апанасовский»	12,2	83,6	3,5	12,9	0,50	0,12

* Верхнее значение для марки угля соответствует исходным, нижнее механообработанным образцам

как доступным и перспективным в научном и практическом плане природным соединениям. Известно применение их как удобрений, стимуляторов роста растений, сорбентов, ингибиторов коррозии металлов, стабилизаторов буровых растворов в нефтяной и газовой промышленности, связующих и других ценных материалов [6].

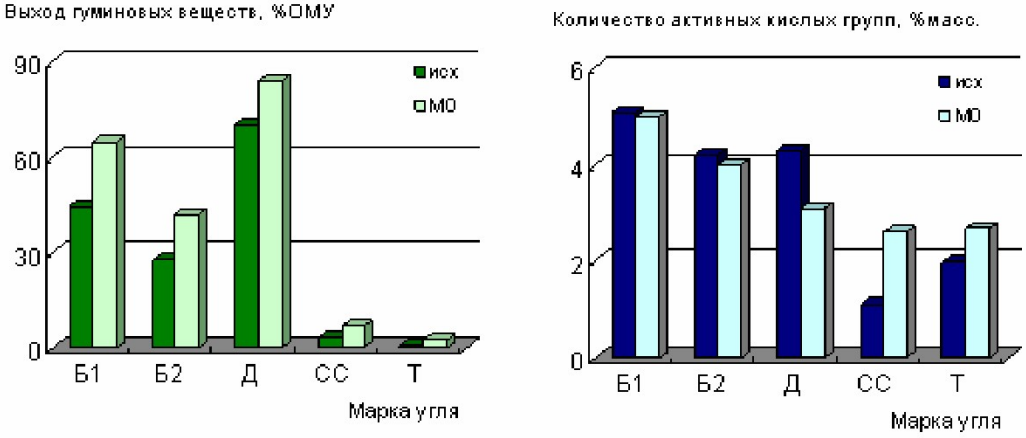
Сегодня гуматы получают путем обработки сырья – бурого угля или торфа, растворами щелочи при высоких температурах и выделением целевого продукта из раствора. Технология материало- и энергоемкая и, как следствие, получаемые препараты имеют высокую стоимость. В связи с этим встает вопрос о создании современной промышленной технологии получения гуматов и о способах интенсификации данного процесса.

Известно, что предварительная механоактивационная обработка углей существенно изменяет их состав и свойства [7], что, вероятно, может отразиться на качестве получаемых гуминовых препаратов. С другой стороны, выветрившиеся угли, часто составляющие большую часть вскрышных пластов Кузнецкого бассейна, относятся к отходам угледобывающей отрасли и не находят своего квалифицированного применения. Между тем, они являются ценным источником получения многофункциональных высокомолекулярных гуминовых кислот.

Поэтому целью данной работы было исследование влияния предварительной механохимической активации углей на выход и функциональный состав получаемых из них гуминовых кислот.

В экспериментах использовали товарные пробы природноокисленных углей различных месторождений Кузнецкого бассейна, отобранные и обработанные по ГОСТ 10742-71. Характеристика исходных угольных образцов (измельчение проб менее 0,2 мм) приведена в таблице.

Механическую активацию углей проводили в мельнице-активаторе АГО-2 в воздушной среде. В качестве воздействующих тел использовали стальные шары диаметром 8 мм, центробежное ускорение 60 *g*. Применяли барабан вместимостью 100 $см^3$, в который на 1/3 объема загружали шары, на 1/3 – исследуемый объект. Такая загрузка соответствует ударно-истирающему режиму работы и обеспечивает максимальное воздействие мелющих тел на исследуемый объект. Во время работы



Выход гуминовых веществ при щелочной экстракции исходных (исх) и механообработанных (МО) углей; влияние механообработки на количество активных кислых групп в гуминовых веществах

барабаны охлаждали водой для исключения разогрева обрабатываемого материала. Предварительными опытами было установлено оптимальное время обработки равное 10 мин при котором наблюдается максимальный выход гуминовых кислот из механообработанных образцов.

Выделение гуминовых веществ из исходных и модифицированных углей осуществляли обработкой угля 1%-ным раствором едкого натра с последующим осаждением 5%-ной соляной кислотой. Выпавший аморфный осадок отделяли от раствора центрифугированием, промывали водой до нейтральной реакции и высушивали до постоянного веса. Количество активных кислых групп в составе гуматов определяли ионным обменом с гидроксидом натрия. На рисунке представлены результаты проведенных исследований.

Содержание гуминовых веществ в исходных угольных образцах изменяется в широких пределах: от 1% в угле марки Т до максимального значения 70,2% у угля марки Д, что объясняется различиями в строении исследуемых углей. Предварительная механоактивация повышает выход гуминовых веществ из всех угольных образцов. Данный эффект можно объяснить тем, что влияние механохимической обработки заключается не только в увеличении эффективной поверхности углей, уменьшении диффузионных затруднений, но и в химическом превращении целевых веществ в формы, наиболее растворимые в используемом растворителе.

Гуминовые вещества, выделенные из углей, характеризуются различным содержанием активных кислых групп, наибольшим количеством которых обладают ГВ естественно окисленного бурого угля разреза «Кайчакский». Разрыхленность и достаточно значимое содержание полярных групп определяет высокую гидрофильность данных ГВ. Можно предположить, что диспергатор для водоугольной суспензии, полученный на основе этих ГВ, проявит наилучшие разжижающие и стабилизирующие способности.

В результате механоактивации наблюдается небольшое снижение содержания активных кислых групп в гуминовых веществах, выделенных из углей низкой стадии метаморфизма (угли марок Б и Д) (рисунок), что вероятно связано с процессами декарбоксилирования происходящими в органическом веществе углей в момент механического воздействия, однако повышение общего выхода ГК из предварительно механоактивированных углей частично компенсирует эту потерю.

Таким образом, предварительная механоактивация углей способствует повышению выхода гуминовых веществ при их последующей щелочной экстракции. Высокое содержание в углях низкой стадии метаморфизма гуминовых кислот (до 80%) и наличие в их составе активных кислых групп, позволяет рассматривать их в качестве сырья для изготовления углегуминовых препаратов с целью применения в промышленности и сельском хозяйстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Борзов А.И., Колесникова С.М., Сикилинда Н.Г. и др.* Реологические характеристики и стабильность высококонцентрированных водоугольных суспензий Кузнецких углей // Химия твердого топлива, 1987. №2. С. 128-131.

2. *Самойлик В.Г., Хилько С.Л., Корженевская Н.Г.* Модельные составы дисперсий угля и реологические характеристики водоугольных суспензий на их основе // Химия твердого топлива, 1991. №3. С. 133-136.

3. *Басенкова В.Л., Зубкова Ю.Н., Ищенко А.В.* Вязкотекучие свойства водоугольных суспензий // Химия твердого топлива, 1987. №3. С. 22-25.

4. *Васильев В.В., Дегтяренко Т.Д.. Третинник В.Ю., Макаров А.С., Гамера А.В.* Влияние различных добавок на реологические характеристики высококонцентрированных водоугольных суспензий // Химия твердого топлива, 1988. №2. С. 123-127.

5. *Папин А.В., Заостровский А.Н., Солодов Г.А., Мурко В.И., Жеребцов С.И.* Технология применения гумата натрия как реагента-пластификатора для водоугольных суспензий // Вестник КузГТУ, 2005. №4.1. С. 63-65.

6. *Головин Г.С., Лесникова Е.Б., Артемова Н.И., Лукичева В.П.* Использование гуминовых кислот твердых горючих ископаемых // Химия твердого топлива, 2004. №6. С. 43-49.

7. *Хренкова Т.М.* Механо-химическая активация углей. – М.: Недра, 1993. 176 с.

Авторы статьи:

Федорова
Наталья Ивановна
- канд. хим. наук., с.н.с. лаб. химии и химической технологии углей
Института угля и углехимии
СО РАН

Семенова
Светлана Александровна
-канд. хим. наук, доц. каф. химической технологии твердого топлива и экологии КузГТУ, с.н.с. лаб. химии и химической технологии углей
Института угля и углехимии
СО РАН

Патраков
Юрий Федорович
-докт. хим. наук, зав. лаб. химии и химической технологии угля
Института угля и углехимии
СО РАН