

УДК 622.642:622.332(571.53)

ПОВЫШЕНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ БУРОГО УГЛЯ ХАРАНОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НАПРАВЛЕННЫМ ОКИСЛЕНИЕМ

Москаленко Т.В., Михеев В.А., Ворсина Е.В.

*ФГБУН «Институт горного дела Севера им. Н.В. Черского Сибирского отделения
Российской Академии Наук», Якутск, e-mail: labkiy@mail.ru*

В последнее время актуальным является процесс повышения рентабельности угледобывающих предприятий. Особенно остро этот вопрос стоит для предприятий, добывающих менее ценные марки углей, в частности, бурый уголь. Этот вопрос можно решить путем проведения переработки такого сырья и создания на основе месторождений бурых углей сырьевой базы для углехимической промышленности. В этой связи приводятся результаты по окислению бурого угля Харанорского месторождения, поскольку окисление углей реагентами дает возможность не только изучать процессы выветривания и самовозгорания, а также позволяет легче получать вещества, извлекаемые при их химической переработке. Изучалось изменение выхода гуминовых кислот, зольности и теплоты сгорания при окислении неорганическими и органическими химическими веществами различной концентрации при времени окисления 1 час и 24 часа. В результате проведенных экспериментов показано, что наибольшее повышение выхода гуминовых кислот отмечено при окислении углей пероксидом водорода при концентрации 6–10%. Снижение зольности в той или иной степени наблюдается при действии всех рассматриваемых реагентов, кроме перманганата калия и озона. Наибольшее снижение теплоты сгорания отмечено при окислении соляной кислотой (10%) и пероксидом водорода (10%), что совпадает с результатами изучения эффективности окисления по выходу гуминовых кислот, где именно эти два окислителя показали наилучший результат. С увеличением времени окисления отмечалось незначительное увеличение выхода гуминовых кислот и незначительное снижение зольности угля. Результаты проведенных экспериментальных исследований по изучению влияния предварительного окисления угля могут быть положены в основу нового способа переработки бурых углей в гуминовые вещества.

Ключевые слова: окисление, твердые горючие ископаемые, бурый уголь, переработка, органические кислоты, неорганические кислоты, гуминовые вещества, выход гуминовых кислот

THE INCREASE IN YIELD OF HUMIC SUBSTANCES FROM BROWN COAL OF KHARANOR DEPOSIT BY DIRECTED OXIDATION

Moskalenko T.V., Miheev V.A., Vorsina E.V.

*Institute of Mining of the North it. N.V. Cherskogo Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Yakutsk, e-mail: labkiy@mail.ru*

Recently, relevant is the process of increasing the profitability of coal mining enterprises. Especially acute, this problem for companies producing less valuable marks of coals, particularly brown coal. This can be solved by means of the processing of the raw materials and the creation of on the basis of deposits of lignite coal the chemical base. In this regard, the results for the oxidation of Kharanor brown coal are given, since the oxidation of coal provides an opportunity not only to study the processes of weathering and spontaneous combustion and also it makes it easier to obtain a substance extracted in their chemical processing. Was studied change in the yield of humic acids, ash and calorific value in the oxidation of inorganic and organic chemicals at various concentrations of oxidation and time of 1 hour and 24 hours. The experiments show that the greatest increase in the yield of humic acids by oxidation of coal mentioned hydrogen peroxide at a concentration of 6–10%. Lowering the ash content in varying degrees occurs under the action of the reagents considered but potassium permanganate and ozone. The greatest decrease in calorific value observed in the oxidation of hydrochloric acid (10%) and hydrogen peroxide (10%), which coincides with the results of studying the effectiveness of oxidation yield of humic acids, where these two oxidant showed the best result. With increasing oxidation time, showed a slight increase in the yield of humic acids and a slight decrease in ash content. The results of experimental studies on the effect of pre-oxidation of coal may be the basis for a new way of processing of brown coal humic substances.

Keywords: oxidation, solid fuels, brown coal, processing, organic acids, inorganic acids, humic substances, the yield of humic acids

В последние годы произошло резкое падение объемов добычи бурых углей вследствие их низкой конкурентоспособности как энергоносителей. Назрела необходимость поиска альтернативных и эффективных методов их использования. В связи с этим все чаще поднимается вопрос глубокой переработки этого вида сырья и создание на основе месторождений бурых углей сырьевой базы для углехимической промышленности [5].

Одним из методов, позволяющих не только расширить условия процессов переработки углей, но и получить продукты с более разнообразными свойствами, является окисление.

Окисление твердых горючих ископаемых, как химический процесс, можно рассматривать с двух позиций: самопроизвольное окисление (автоокисление) и направленное окисление. Окисленный

уголь – это форма твердого углерода, содержащая на своей поверхности кислородсодержащие функциональные группы. Автоокисление протекает в естественных условиях в пластах, при хранении на складах, при транспортировке. В данном случае окисление является нежелательным процессом, поскольку снижает качество углей. Направленное окисление является основой переработки углей с получением полезных продуктов. Для производства окисленных углей в промышленных масштабах возможно использование в качестве сырья как ископаемых (бурых или каменных) углей, так и растительных углей.

При окислении углей изменяется выход летучих веществ и элементный состав, происходит снижение теплоты сгорания и ухудшение спекаемости, снижается выход продуктов коксования (смолы, сырого бензола и газа) и снижается теплота сгорания коксового газа [1]. Для бурых углей характерно резкое возрастание содержания гуминовых кислот, в каменных углях появляются вторичные гуминовые кислоты [2].

Изучение наиболее простого способа окисления угля – воздухом или кислородом при обыкновенной температуре – первоначально было связано с проблемой потери качества угля при хранении. Процессы автоокисления исследованы в аспекте изучения явлений выветривания и самовозгорания, а также изменения свойств углей, как конечной продукции. Эти исследования, в основном, проводились для каменных углей. Если процесс окисления идет быстро, то выделяющееся тепло не успевает уходить и возникает самовозгорание угля, которое выводит из строя шахты и уничтожает большие угольные массивы. Когда окисление идет медленно, то процесс не доходит до самовозгорания, но качество угля меняется, причем именно в сторону ухудшения.

Окисление углей объясняется двумя группами факторов: химическими и физическими. Первые следует считать основными: под влиянием кислорода происходит изменение или даже частичное разложение органической массы угля, ведущее к указанным переменам в химических и физических свойствах по сравнению с первоначальными. Физические факторы, способствующие окислению, следует считать второстепенными. Это в основном явления, ведущие к измельчению угля [4].

Направленная окислительная деструкция как каменных, так и бурых углей различными окислителями первоначально осуществлялась с целью познания их химического строения, так как эта реакция в до-

полнении с гидролизом позволяет получить более простые их фрагменты и идентифицировать их. В дальнейшем окисление стало рассматриваться уже как основа технологического процесса получения различных химических продуктов, необходимых для народного хозяйства. Выход и состав продуктов зависят от генетической природы твердых горючих ископаемых, окислителя и условий процесса [3].

По глубине влияния на угольное вещество процесс окисления можно разделить на три стадии [6]. Первая стадия окисления – поверхностное окисление, когда наблюдается присоединение кислорода с образованием на поверхности угля групп, обладающих кислотными свойствами. Скорость, с которой протекает этот процесс, определяется степенью углефикации, температурой, парциальным давлением кислорода и суммарной поверхностью частиц. На этой стадии не образуются продукты, растворимых в щелочи. На второй стадии окисления значительная часть органического вещества угля превращается в продукты, растворимые в щелочи, образуются так называемые «регенерированные» гуминовые кислоты. При третьей стадии продукты окисления становятся растворимыми не только в щелочи, но и в воде с получением кислот. Окислению наиболее подвержены бурые и, в меньшей степени, каменные угли [7].

К изучению влияния процесса предварительного окисления органической массы бурых углей на эффективность их переработки в гуминовые вещества подтолкнул тот факт, что бурые угли являются уникальным природным образованием, в котором в процессе трансформации органической массы сформировалось специфическое вещество – гуминовые кислоты, – составляющее значительную (20–30%), а в ряде случаев преобладающую (до 80–90%) часть. А по своей природе гуминовые кислоты являются высокоокисленными, мало- или практически негорючими органо-минеральными веществами. Это и объясняет то, что бурые угли являются преимущественно не энергоносителями, а источниками гуминовых кислот.

Трудность изучения механизма окисления органической массы углей заключается в сложности и неоднозначности строения состава и структуры вещества углей (органического и неорганического). Это влечет за собой сложность и неоднозначность химических реакций, протекающих при окислении твердых горючих ископаемых. В этом случае способ изучения данного процесса приобретает экс-

периментально-статистический характер с выделением общих закономерностей. Однако изучение окисления даже на таком уровне имеет большое теоретическое значение в области изучения химической структуры угля.

Приведенные выше сведения позволяют сделать вывод о том, что искусственное окисление углей различными окислителями позволяет повысить выход гуминовых кислот, т.е. продуктов, растворимых в щелочной среде (например, в едком натре или калии). При этом условия процесса могут быть достаточно мягкие (атмосферное давление, невысокие температуры).

В качестве сырья был взят бурый уголь Харанорского месторождения. Харанорское бурогольное месторождение расположено в Забайкальском крае, в Борзинском районе. Угли по генетической классификации являются бурыми, гумусовыми. По ГОСТу относятся к технологической группе 1–2 Б. Выход гуминовых кислот по месторождению достаточно низкий и колеблется в пределах от 6% до 17% на сухое топливо при среднем значении 11,7%.

Проба угля, взятая для проведения экспериментальных работ по окислению имела следующие показатели технического анализа: $W^a = 6,6\%$; $A^d = 7,3\%$; $V^{daf} = 45,4\%$. Выход свободных гуминовых кислот изучаемой пробы низкий и составлял $(HA)^f = 6,7\%$, низшая теплота сгорания 21,2 Дж/кг.

В процессе работы, целью которой являлось определение степени влияния процесса предварительного окисления органической массы бурых углей на эффективность их переработки в гуминовые вещества, изучалось влияние различных окислителей на изменение выхода гуминовых кислот из бурых углей, а также зольности и теплоты сгорания.

В качестве реагентов при изучении влияния окисления были выбраны окислители разных классов и силы:

- неорганические окислители: соляная, фосфорная, серная и азотная кислоты, пероксид водорода, перманганат калия, озон;
- органические окислители: уксусная и лимонная кислоты.

Основной ход экспериментальных работ по окислению сырья состоял в следующем. Пробу сырья, измельченного до размера менее 0,2 мм, заливали окисляющим реагентом, в среде которого уголь оставляли на определенное время условиями эксперимента. По истечении запланированного времени пробу перемещали на фильтр, промывали водой и сушили до воздушно-сухого состояния. После чего проводили технический анализ с определением влажности,

зольности, выхода летучих веществ и выхода гуминовых кислот.

Проведенные эксперименты показали, что действие сильной (соляной) и слабой (фосфорной) неорганических кислот на степень окисления органической массы углей практически сопоставимо с действием слабых органических (уксусной и лимонной) кислот тех же концентраций (рис. 1). При этом в общем случае при повышении концентрации окислителя выход гуминовых веществ увеличивается. Наибольшее повышение выхода гуминовых кислот отмечено при окислении углей пероксидом водорода при концентрации 6–10%.

Окисление перманганатом калия (рис. 1), являющимся общеизвестным сильным окислителем, не привело к увеличению выхода гуминовых кислот, а наоборот, отмечено снижение этого показателя. С увеличением концентрации перманганата калия выход гуминовых кислот заметно снижается. Следовательно, воздействие таким окислителем на органическую массу угля Харанорского месторождения привело к разрушению гуминовых кислот в составе органической массы, чем и объясняется снижение их содержания.

Серная и азотная кислоты (рис. 1) также показали небольшое воздействие по увеличению исследуемого показателя. Для бурого угля Харанорского месторождения эти кислоты при концентрации 1% ведут к снижению, а при 5 и 10%-ой концентрации ведут к повышению выхода гуминовых кислот, при этом азотная кислота более эффективна.

В качестве окислителя угля харанорского месторождения в данном цикле экспериментов использовался озон. Озон вырабатывался аппаратом газовой озонотерапии «Озотрон» с концентрацией озона на выходе из аппарата 1–7 г/м³. Окисление озоном было проведено в двух вариантах: подача газа через слой сухого угля и подача газа в смесь угля с водой. Оба метода не показали высокого увеличения выхода гуминовых кислот (рис. 1).

В процессе взаимодействия с углем окисляющие реагенты вступают в реакции не только с органической (угольное вещество), но и с неорганической составляющей (золы). В зависимости от типа реагента, его силы, а также состава золы действие реагентов на зольную составляющую различно. Для бурого угля Харанорского месторождения снижение зольности (рис. 2) происходит в той или иной степени, при действии всех рассматриваемых реагентов, кроме перманганата калия и озона.

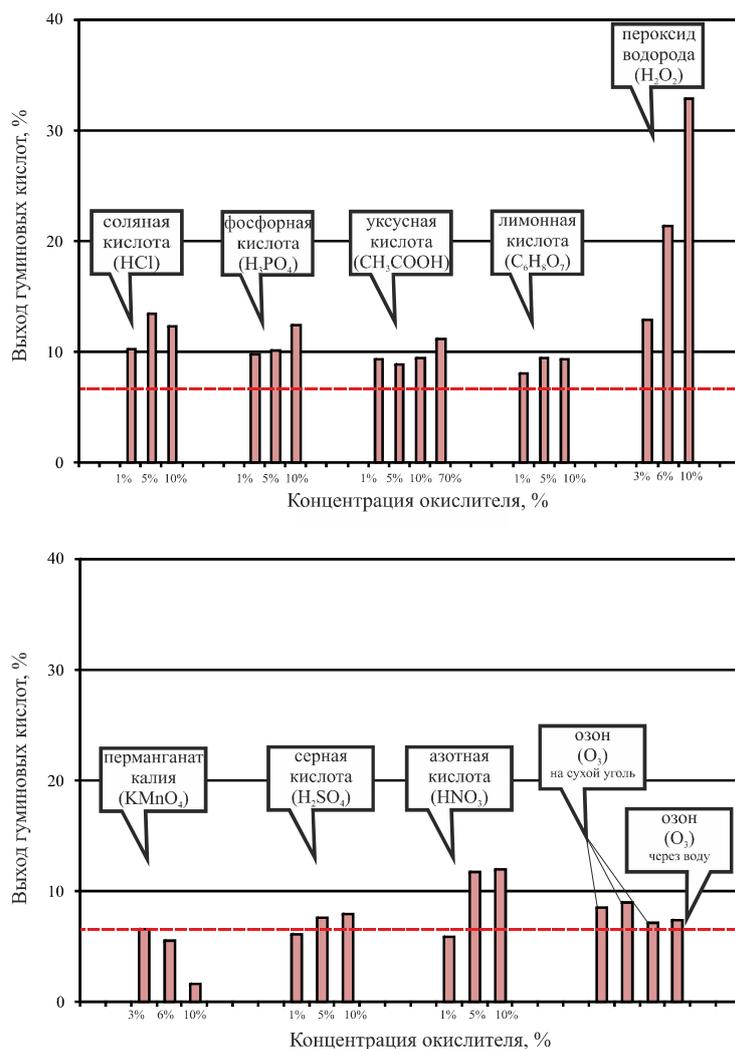


Рис. 1. Выход гуминовых кислот из бурого угля Харанорского месторождения при окислении различными реагентами (--- уровень гуминовых кислот в неокисленном угле)

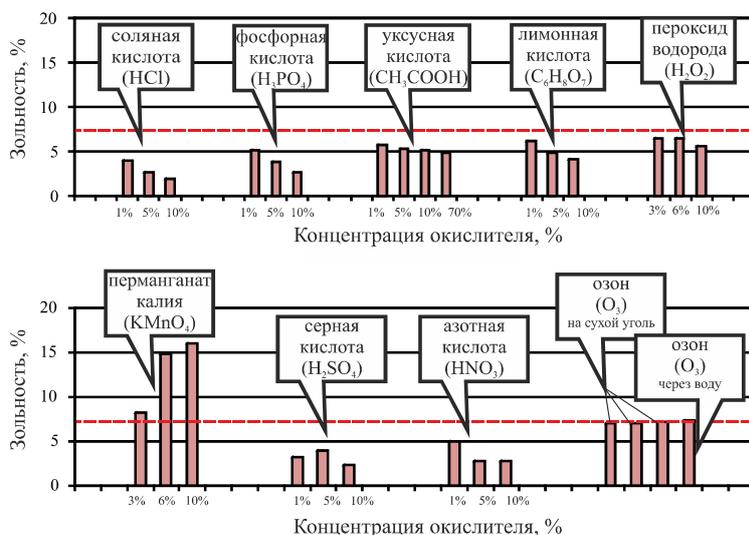


Рис. 2. Зольность бурого угля Харанорского месторождения при окислении различными реагентами (--- зольность неокисленного угля)

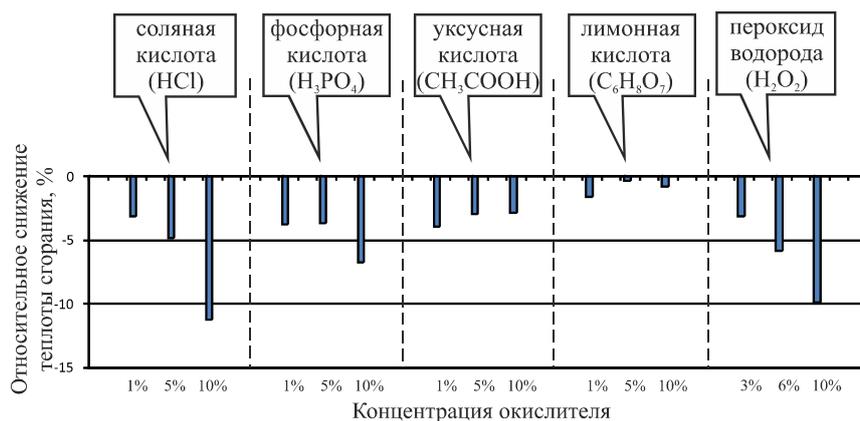


Рис. 3. Относительное снижение теплоты сгорания бурого угля Харанорского месторождения при окислении различными реагентами

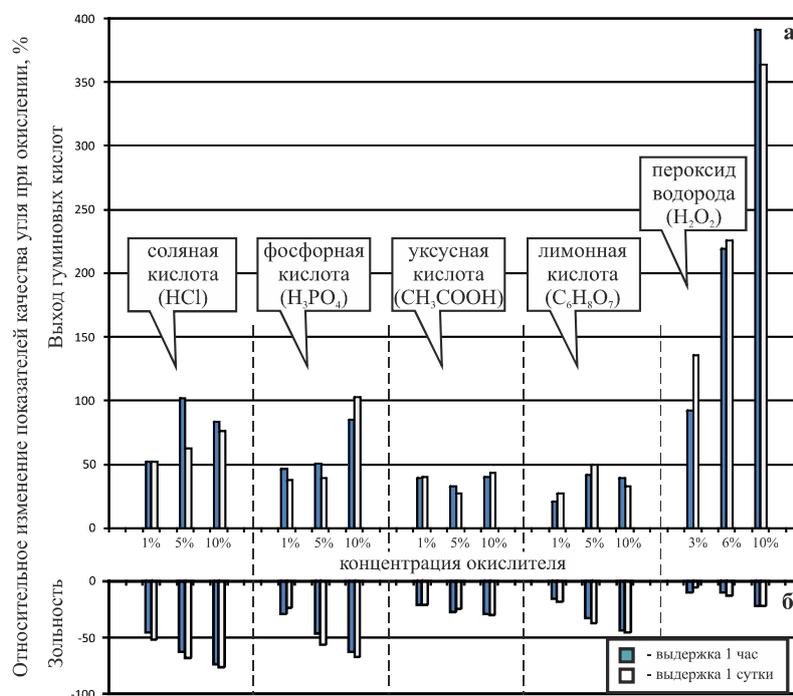


Рис. 4. Сравнение относительного изменения выхода гуминовых кислот и зольности при изменении времени окисления бурого угля Харанорского месторождения

Действие окислителей на органическую массу, как отмечалось выше, также можно оценить снижением теплоты сгорания. На рис. 3 приведены результаты определения теплоты сгорания окисленных в ходе эксперимента проб, которые отображены в виде процентного снижения этого показателя относительно его начального значения для удобства отображения результатов. Наибольшее снижение теплоты сгорания отмечено при окислении соляной кислотой (10%) и пероксидом водорода (10%), что

совпадает с результатами изучения эффективности окисления по выходу гуминовых кислот, где именно эти два окислителя показали наилучший результат.

Для изучения влияния времени окисления на изменение качественных показателей сырья пробы окислялись в течение 1 и 24 часов, при этом лишь в некоторых случаях отмечалось незначительное увеличение выхода гуминовых кислот (рис. 4, а) и незначительное снижение зольности угля (рис. 4, б) с увеличением времени окисления.

В итоге проведенных экспериментальных исследований под действием практически всех выбранных реагентов-окислителей отмечено повышение выхода гуминовых кислот, снижение зольности, снижение теплотворной способности бурых углей Харанорского месторождения. Таким образом, все исследуемые реагенты-окислители в той или иной степени имеют окисляющее действие на органическую массу бурого угля и приводят к повышению выхода гуминовых веществ. Наибольший эффект отмечен при использовании для окисления пероксида водорода при концентрации 6–10%, а также соляной кислоты при концентрации 10%. При сопоставимых результатах действия этих двух реагентов предпочтительнее является применение пероксида водорода по условиям безопасности применения. Кроме того, после проведения окисления уголь необходимо промыть, так как для дальнейшего извлечения гуминовых веществ следует щелочная обработка угля. В случае применения неорганических кислот (соляной, фосфорной и др.) промывка угля до нейтральной реакции занимает значительное время и требует большого количества воды. Пероксид водорода промыв-

вается значительно легче, кроме того, этот реагент разлагается при нагреве до температуры выше 70–75 °С, что также является неоспоримым преимуществом.

Результаты проведенных экспериментальных исследований по изучению влияния предварительного окисления угля могут быть положены в основу нового способа переработки бурых углей в гуминовые вещества.

Список литературы

1. Агроскин А.А. Химия и технология угля: учеб. пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1969. – 237 с.
2. Геологический словарь: в 2-х томах / Х.А. Арсланова, М.Н. Голубчина, А.Д. Искандерова и др.; под ред. К.Н. Паффенгольца. – 2-е изд., испр. – М.: Недра, 1978.
3. Глушенко И.М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых. – М.: Металлургия, 1990. – 296 с.
4. Гофман М.В. Прикладная химия твердого топлива. – М.: Метеллургиздат. 1963. – 597 с.
5. Головин Г.С., Бычев М.И., Москаленко Т.В., Петрова Г.И., Михеев В.А. Угольная база Республики Саха (Якутия) и основные направления ее использования // Химия твердого топлива. – 2007. – № 2. – С. 3–9.
6. Караваев Н.М. Химическая переработка топлив (химия и технология). – М.: Наука, 1965.
7. Химия и переработка угля / В.Г. Липович, Г.А. Калабин, И.В. Калечиц и др. – М.: Химия, 1988. – 336 с.