

*Чурсина Н.А., Сарымсаков Ш.С.*

**ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ  
РЕАГЕНТАМИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ БУРЫХ УГЛЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЯ  
МИН-КУШСКОЙ ГРУППЫ**

*N.A. Chursina, Sh.S. Sarymsakov*

**INFLUENCE OF SUBSEQUENT REAGENT PROCESSING  
ON CHARACTERISTICS OF BROWN COALS FROM THE DEPOSITS  
OF THE MIN - KUSH MOUNTAIN RANGE**

УДК: 62.73 + 519.272

*Рассмотрено влияние последовательной обработки реагентами на физико-химические характеристики бурых углей Мин-Кушской группы. Последовательная обработка угля различными реагентами сопровождалась изменением содержания влаги, зольности и функциональных групп. Содержание карбоксильных групп в конце обработки увеличилось более чем в 2 раза по сравнению с исходным образцом, а зольность уменьшилась в 8,58 раз.*

*Показатели гигроскопичности и максимальной влагоемкости имели максимальное значение после последовательного кипячения угля со щелочью, этанолом и затем с дистиллированной водой. В конце обработки соляной кислотой эти показатели восстанавливались практически до исходного уровня.*

*The influence of subsequent reagent processing on physico-chemical characteristics of brown coals from the deposits of the Min - Kush mountain range is investigated. The subsequent reagent processing of coal by different reagents is accompanied by changes in humidity, ash-content and functional groups. The content of carboxyl group at the end of the processing is increased by more than twice in comparison with the initial sample, and ash-content is decreased by 8,58 times.*

*The data of hygroscopicity and maximum moisture capacity had maximum meaning after subsequent boiling coal with alkali, ethanol and then distilled water. At the end of the treatment by hydrochloric acid these parameters were restored practically as far as the initial level.*

Известно, что уголь, как твердое гетерогенное высокомолекулярное образование, трудно поддается переработке. Поэтому в последнее время перед процессами переработки угля предлагается вести предварительную его обработку (модификацию). Некоторые методы предварительной обработки углей перед процессами их переработки представлены в обзорной работе [1]. Учитывая современные представления о строении и межмолекулярных связях в углях, к проблеме предварительной модификации органической массы угля (ОМУ) можно подойти целенаправленно и последовательно.

Ископаемые угли состоят из органической и минеральной части. Химический состав, структура и свойства органической части углей меняются в широком диапазоне в зависимости от марки и стадии метаморфизма. Минеральная часть также не однородна по составу и свойствам. Наличие минеральной части в углях обусловлено несколькими факторами. Минеральные соли и окислы металлов попадают в толщу угля из минеральных прослоек между угольными пластами с током воды, просачивающейся через них, а также из почвы и кровли пласта при добыче угля. Накопление минералов может протекать совместно с органическим веществом исходного растительного и животного сырья при формировании угольного пласта. Кроме того, некоторые органо-минеральные соединения входят в состав химической структуры органической массы угля [2].

Органическую часть чаще называют органической массой угля (ОМУ) или органическим веществом угля (ОВУ). Выделяют молекулярную структуру ОМУ - объединение отдельных атомов силами химических связей в устойчивые образования (полимерный каркас) и надмолекулярную организацию, состоящую из относительно низкомолекулярных веществ и олигомеров, соединенных с каркасом посредством межмолекулярных взаимодействий или иммобилизованных в порах. Поэтому следует ожидать, что осуществление каких-либо физико-химических воздействий на отдельные функциональные группы или структурные фрагменты должно приводить к изменению свойств ОМУ в целом.

Цель данной работы - выяснить, каким образом влияет последовательная обработка угля различными реагентами в мягких условиях на его характеристики. Объектом исследования был выбран бурый уголь Мин-Кушской группы, отличительной особенностью которого является малозольность. Постановка эксперимента основывалась на анализе литературных данных и на гипотезе, согласно которой в структуре угля происходят изменения при любом физико-химическом воздействии. Обработку угля проводили последовательно. Образец угля кипятили в дистиллированной воде (образец №1), затем подвергали криообработке (замораживали и размораживали) и опять кипятили в воде (образец №2), затем обрабатывали 5%-ной соляной кислотой (образец №3), 1%-ной щелочью (образец №4), этанолом (образец №5), дистиллированной водой (образец №6) и, наконец, 2%-ной соляной кислотой (образец №7). После каждой обработки образцы тщательно промывали до нейтрального значения рН.

Образцы последовательно обработанного угля исследовали на содержание аналитической влаги  $W^a$ , зольности  $A^d$ , а также определяли суммарное содержание кислых групп и содержание карбоксильных групп. Одними из немногих стабильных показателей свойств углей являются максимальная влагоемкость ( $W_{max}$ ), максимальная влагоемкость, рассчитанная на условное беззольное топливо ( $W_{max}^T$ ) и содержание гигроскопической влаги ( $W^{TM}$ ). Эти величины являются характеристиками угля, определяющими его положение в ряду углефикации. Максимальная влагоемкость - генетический показатель, который для бурых углей изменяется в пределах от «менее 20% до 69,9%» [7]. Гигроскопическая влага - это «влага аналитической пробы угля, находящейся в равновесном состоянии с атмосферой, относительная влажность которой составляет  $(60 \pm 2)\%$  при температуре  $(20 \pm 5)^\circ C$ » [7]. Этот показатель зависит от свойств угля, в частности, пористости, свойств поверхности, качества минеральной массы.

Представляло интерес определить, как изменяются эти показатели в зависимости от обработки угля различными реагентами и использовать их для контроля глубины изменений, происходящих в органической массе угля и его минеральной части. Характеристики угля после каждого вида обработки представлены в таблице.

Одним из основных химических свойств спиртов является взаимодействие с карбоксильными группами, приводящее к образованию сложных эфиров, возможно также алкилирование ароматических фрагментов ОМУ. Однако, как следует из литературных данных [6], для проведения реакции этерификации и переэтерификации необходим кислотный катализатор, поэтому трудно представить, что спирты в отсутствие катализатора смогут проявить алкилирующие свойства. Тем не менее опре

При кипячении в воде под воздействием пара расширяются поры угля и удаляются механические примеси и соли, иммобилизованные в порах, например, хлорид натрия [3]. А также переходят в раствор некоторые растворимые в воде составляющие надмолекулярной части ОМУ.

Попеременное воздействие разности температур (замораживание-размораживание и кипячение в дистиллированной воде) может способствовать расширению пор угля. Так как при замораживании (криообработке) вода расширяется и давит на стенки пор, заставляя их раздвигаться, объем пор должен увеличиваться.

Кипячение в разбавленной соляной кислоте вызывает декатионирование и гидролиз связей, например, таких как эфирные. Кроме того, разбавленная соляная кислота взаимодействует с окислами, присутствующими в минеральной части, образуя соли, переходящие в раствор.

В результате взаимодействия щелочи с карбоксильными функциональными группами и гидроксилами фенольных групп образуются соответствующие соли. Причем реакция, вероятно, может проходить не только на поверхности ОМУ, но и в глубине углеводородного каркаса. Следует отметить, что обработка углей щелочами и кислотами по литературным данным [4] увеличивает в 1,1-1,3 раза выход газов пиролиза. Изменяется состав газовых смесей: растет выход водорода и метана по сравнению с исходными углями. Также обработка бурых углей в щелочной и кислой среде может усилить их ионообменные свойства [5].

деленный интерес представляло исследовать влияние этанола на ОМУ.

Повторное кипячение в воде способствует гидролизу и растворению низкомолекулярных продуктов угля, образующихся в результате разрушения составляющих структур надмолекулярной части ОМУ.

Разбавленная соляная кислота способствует декатионированию ОМУ после обработки угля щелочью и освобождению кислотных функциональных групп.

Таблица

Уголь последовательно обработан	Показатели, %					Сумма кислых групп, мг- экв/г	COOH, мг- экв/г
	$W^a$	$W_{max}$	$W_{max}^T$	$W^{TM}$	$A^d$		
Исходный	15,42	24,13	24,37	10,75	3,69	3,65	0,81
1.Водой	8,83	22,71	23,30	10,34	3,28	3,48	0,51
2.Криообработкой	12,36	20,66	21,20	10,44	3,24	3,55	0,80
3. Кислотой	8,62	22,12	22,19	9,58	0,42	3,52	0,92
4.Щелочью	22,12	55,58	58,05	17,56	13,82	1,38	0,14
5. Спиртом	12,72	53,50	56,72	14,70	12,19	1,64	0,18
6.Водой	12,85	55,86	58,43	14,82	9,97	1,85	0,24
7.Кислотой	10,68	24,36	24,43	11,31	0,43	3,60	1,71

Как показали исследования, последовательная обработка угля различными реагентами сопровождается изменением содержания влаги, зольности и функциональных групп. Сравнение образца №1 с исходным углем выявило уменьшение содержания аналитической влаги в 1,75 раз. Возможно, это связано с тем, что уменьшается содержание внешней влаги, которая может испаряться при кипячении. В этом образце уменьшается содержание карбоксильных групп в 1,59 раз и одновременно уменьшается зольность в 1,13 раза. Уменьшение зольности может быть связано с отмывкой растворимых в воде солей и окислов металлов.

Причиной уменьшения содержания карбоксильных групп, возможно, является взаимодействие солей и окислов металлов, содержащихся в угле, с кислотными группами ОМУ.

В образце №2 наблюдается увеличение содержания карбоксильных групп по сравнению с образцом №1, почти до его значения в исходном образце. Это свидетельствует о том, что физическое воздействие посредством 2-х кратной криообработки с последующим кипячением образца угля приводит к разрыву связи между карбоксильными группами и металлом. Содержание золы уменьшается незначительно, возможно, в результате отмывки окислов, содержащихся в составе примесей породы, сконцентрированной в порах угля.

Кипячение образца угля №2 в разбавленной соляной кислоте (образец №3) приводит к резкому уменьшению зольности в 8,79 раза и увеличению содержания карбоксильных групп в 1,14 раза по сравнению с исходным образцом. Это закономерно, так как происходит гидролиз солей и, возможно, окисление гидроксильных групп, этому свидетельствует практически неизменное суммарное содержание кислых групп в образцах №2 и №3.

Образец угля, подвергшийся после обработки соляной кислотой кипячению в 1% NaOH (образец №4), показал резкое уменьшение содержания карбоксильных групп в 5,79 раза по сравнению с исходным образцом, а также уменьшение суммарного количества кислых групп в 2,65 раза в результате взаимодействия кислых групп со щелочью с образованием натриевых солей. Об этом свидетельствует повышение зольности в образце №4 в 3,75 раза по сравнению с исходным образцом угля.

Последующее кипячение в этаноле (образец №5) привело к незначительному уменьшению зольности образца по сравнению с образцом №4, некоторому увеличению содержания карбоксильных групп (в 1,29 раза) и уменьшению содержания аналитической влаги (в 1,74 раза), по-видимому, за счет поглощения влаги спиртом и гидролиза натриевых солей.

Проводимое далее кипячение в воде (образец №6) способствовало уменьшению зольности в 1,22 раза и увеличению суммарного содержания кислых групп (в 1,13 раза) и карбоксильных групп (в 1,33 раза) по сравнению с образцом №5.

Окончание предварительной обработки образца угля, проводили разбавленной соляной кислотой (образец №7). При этом наблюдалось резкое увеличение содержания карбоксильных групп (в 3,35 раза) и некоторое увеличение суммарного содержания кислых групп (в 1,03 раза) по сравнению с образцом №1. Так, в образце №1 соотношение карбоксильных групп к суммарному содержанию кислых групп составляло 0,15:1, а после обработки кипячением в соляной кислоте это соотношение изменилось в пользу карбоксильных групп и составило 0,48:1.

Кроме того, зольность в образце №7 уменьшилась в 8,58 раза по сравнению с исходным углем и стала сопоставима с зольностью образца №3.

Содержание гигроскопической влаги в обработанных образцах угля изменяется в соответствии с видом реагента и имеет максимальное значение 17,56% в образце угля №4 и минимальное значение 9,58% в образце №3. Прослеживается существенное влияние на уменьшение гигроскопической влаги кипячение в этаноле (образец №5) и обработка соляной кислотой (образец №7). Величина максимальной влагоемкости имеет наибольшее значение в образцах №6, №4 и №5.

Таким образом, последовательная обработка бурого угля различными реагентами приводит к значительному уменьшению зольности и к увеличению содержания карбоксильных групп, а также к изменениям максимальной влагоемкости и гигроскопичности угля в зависимости от вида применяемого для обработки реагента.

#### Список литературы:

1. Чурсина Н.А., Сарымсакав Ш.С.// Наука и новые технологии. 2009.-№5.-С.90.
2. Русьянова Н.Д. Углекислоты. М.: Наука.-2003.-316 с.
3. Симонова В.В., Шендик Т.Г.//ХТТ.2002.-№5.-С.52-64
4. Тамко В.А., Саранчук В.И.//ХТТ.2001.-№4.-С.30.
5. Головин Г.С., Лесникова Е.Б., Артемова Н.И., Де- метьева О.А.//ХТТ. 1996.-№5.-С.26.
6. Жеребцов С.И., Лозбин В.И., Полубенцева М.Ф.//ХТТ. 2003.-№2.-С.8.
7. Авгушевич И.В., Броновец Т.М., Головин Г.С. и др. Стандартные методы испытания углей. Классификации углей. Москва.- 2008.- 367с.

Рецензент: к.хим.н. Джорупбекова Ж.