

ХИМИЯ ИЛИМДЕРИ. БИОЛОГИЯ
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ. БИОЛОГИЯ
CHEMICAL SCIENCE. BIOLOGY

Чурсина Н.А.

**ЖЕГИЧТҮҮ ЧӨЙРӨДӨ КАЛИЙ ПЕРМАНГАНАТЫ МЕНЕН КҮРӨҢ
 КӨМҮРДҮ КЫЧКЫЛДАНДЫРУУ**

Чурсина Н.А.

**ОКИСЛЕНИЕ БУРОГО УГЛЯ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ
 В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ**

N.A. Chursina

**OXIDATION OF BROWN COAL BY POTASSIUM PERMANGANATE
 IN ALKALINE MEDIUM**

УДК: 552.57:66.094.3

30⁰С баштап 70⁰С чейинки ар башка температура-ларда жегичтүү чөйрөдө калий перманганаты менен күрөң көмүрдү кычкылдандыруу жүргүзүлдү. Кычкылдыктардын суммасынын аралашмасы бөлүнүп алынгандан кийин калган көмүр изилденди. Баштапкы көмүргө салыштырмалуу калдык көмүр жакшыраак адсорбциялануу касиеттерине ээ экендиги көрүндү. Йод боюнча адсорбциялануу жөндөмдүүлүгү орточо 2,1 эсеге көбөйт. Жездин катиондорунун сорбциясы орточо 2,18 эсеге көбөйдү. Көзчөлөрдүн суммасы 2,11 эсеге көбөйгөн.

Негизги сөздөр: күрөң көмүр, калий перманганаты, кычкылдануу, йод боюнча адсорбциялануу жөндөмдүүлүгү, жездин катиондорунун сорбциясы, көзчөлөрдүн суммасы.

Проведено окисление бурого угля перманганатом калия в щелочной среде при различных температурах в пределах от 30⁰С до 70⁰С. После отделения раствора суммы кислот исследован остаточный уголь. Показано, что остаточный уголь по сравнению с исходным углем обладает лучшими адсорбционными свойствами. Адсорбционная способность по йоду увеличивается в среднем в 2,1 раза. Сорбция катионов меди увеличивается в среднем в 2,18 раз. Суммарная пористость увеличивается в 2,11 раз.

Ключевые слова: бурый уголь, перманганат калия, окисление, адсорбционная способность по йоду, сорбция катионов меди, суммарная пористость.

Brown coal oxidation by potassium permanganate was conducted in alkaline medium at different temperatures in the temperature range of 30⁰С to 70⁰С. After separating the sum of acid solution, residual coal was investigated. It is shown that residual carbon as compared with the initial one has better absorption properties. The adsorption ability of iodine increases by an average of 2.1 times. Sorption of copper cations increases by an average of 2.18 time. The total porosity is increased 2, 11 times.

Key words: brown coal, potassium permanganate, oxidation, the adsorption ability of iodine, sorption of copper cations, total porosity.

Исследование и разработка методов окислительной деструкции углей представляет интерес как одно из перспективных направлений нетопливного использования низкокалорийных углей. Окислительная деструкция позволяет реализовать химический потенциал углей, не требует высоких давлений и температур и ориентирована в первую очередь на использование некачественных с точки зрения энергетики выветрившихся бурых углей и угольных отходов. Окислительная деструкция является одним из общепринятых методов и широко применялась в лабораторных исследованиях в 60-80-х годах XX века [1].

Окисление углей различной степени метаморфизма перманганатом калия в щелочной среде было широко исследовано в работах [2-8].

Было установлено [2], что при окислении перманганатом калия в щелочной среде выветрившегося гумусового бурого угля месторождения Кара-Кече при температуре 75⁰С и времени окисления 4 часа выход водорастворимых поликарбонновых кислот составил 82,4%, в том числе щавелевой кислоты 43% на органическую массу угля.

Авторами [3] была выделена сумма бензолкарбонновых кислот из смеси водорастворимых поликарбонновых кислот в количестве 41,5% от исходной смеси. Выделено и идентифицировано шесть бензолкарбонновых кислот, % : фталевая – 5,7; терефталевая – 0,5; тримеллитовая – 5,0; гемимеллитовая – 5,0; тримезиновая – 7,8; пренитовая – 5,8%. В виде меллитата аммония из исходной смеси водорастворимых кислот выделена и идентифицирована меллитовая кислота с выходом 4,9%, которая используется для получения термо- и радиационно-стойких полимерных материалов [4]. В пересчете на сумму бензолкарбонновых кислот ее выход составил 11,8%. Этот

метод пригоден для получения щавелевой и меллитовой кислот [5].

В работах [6,7] исследовали состав и выход продуктов окисления перманганатом калия в щелочной среде неокисленного и окисленного в природных условиях (выветрившегося) образцов бурого угля. Авторами [7] идентифицированы в продуктах окисления неокисленной и окисленной проб бурого угля бензолкарбоновые кислоты и двухосновные алифатические кислоты до C₁₀. Суммарный выход алифатических кислот, в том числе щавелевой кислоты, был более высокий из выветрившейся в природных условиях пробы угля.

В результате проведенных исследований [6] из продуктов окисления выветрившегося гумусового бурого угля месторождения Кара-Кече идентифицировано 11 алифатических и бензолкарбоновых кислот. Разделение водорастворимых поликарбоновых кислот через бариевые соли и на катионите КУ-2 [8] позволило выделить щавелевую кислоту в чистом виде.

Таким образом, ранее было показано, что метод окислительной деструкции углей перманганатом калия в щелочной среде перспективен для получения ценных кислородсодержащих соединений, таких как алифатические и бензолкарбоновые кислоты, а также щавелевая и меллитовая кислоты. Однако, уголь, полученный после отделения суммы полифункциональных кислот (остаточный уголь), исследован не был.

В связи с обострившимися на нашей Планете экологическими проблемами и с целью безотходного использования углеводородного сырья актуальность приобрел вопрос разработки способа применения остаточного угля. Кроме того, с научной точки зрения представляет интерес изучение его реакционной способности.

Нами было проведено окисление бурого угля раствором перманганата калия в щелочной среде при различных температурах от 30⁰ до 70⁰С. Методика эксперимента заключалась в следующем:

Навеску угля из расчета 2,45 г углерода смешивали с 3,5% ным раствором перманганата калия в 1% ном растворе гидроксида калия в 3-х горлой колбе, снабженной механической мешалкой и шариковым холодильником. Температуру в колбе поддерживали с помощью контактного термометра. Реакцию вели в течение 1 часа при заданной температуре. Затем реакционную колбу охлаждали до комнатной температуры и реакционную смесь центрифугировали в течение 15 минут при 3000 об/мин. В центрифугате определяли концентрацию кислот. Остаточный уголь многократно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Уголь высушивали при комнатной температуре до постоянного веса. Затем определяли выход остаточного угля по отношению к органической массе исходного угля

(ОМУ), содержание влаги (W^a) и зольность (A^a) остаточного угля, а также содержание карбоксильных групп (-COOH), суммарную пористость (V_z) и адсорбционную способность по йоду (J₂) и сорбцию катионов меди (Cu²⁺).

Из таблицы видно, что содержание карбоксильных групп в остаточном угле с ростом температуры окисления падает и одновременно увеличивается концентрация полифункциональных кислот в жидком оксидате. Уменьшение содержания карбоксильных групп в твердом остатке угля связано с переходом образующихся карбоксильных соединений в раствор.

Исследование суммарной пористости остаточного угля показало максимальную суммарную пористость при проведении окисления при температуре 60⁰С, причем вначале суммарная пористость уменьшается в пределах температур окисления от 30 до 40⁰С, затем увеличивается, а затем резко падает при 70⁰С. По-видимому, такой характер изменения суммарной пористости связан с различным соотношением образующихся макро-, мезо- и микропор. Известно, например, что объемы макропор и реакционная способность ископаемых углей имеют тенденцию к уменьшению с ростом степени метаморфизма [9].

Таблица

Характеристика остаточного угля при окислении перманганатом калия в щелочной среде после отделения суммы кислот

Т-ра окис-ля, °С	Конц-я кислот, %	Выход остат-го угля, %	W ^a , %	A ^a , %	-COOH, мг-экв /г	V _z , см ³ /г	J ₂ , %	Cu ²⁺ , мг-экв /г
30	1,62	81,83	10,45	38,04	0,251	1,372	27,63	4,54
40	1,40	81,39	13,92	36,13	0,214	0,671	26,76	5,02
50	3,57	73,72	11,14	41,20	0,182	1,294	21,13	5,78
60	3,33	75,91	9,41	39,92	0,128	1,911	26,72	5,51
70	3,05	75,91	10,05	40,35	0,123	0,302	28,60	5,54
Исход. уголь	-	-	15,42	2,22	0,810	0,527	12,48	2,42

Исследование остаточного угля показало, что этот уголь по сравнению с исходным углем вне зависимости от температуры окисления обладает лучшими адсорбционными свойствами. Так, адсорбционная способность по йоду увеличивается в среднем в 2,1 раза. Сорбция катионов меди из раствора уксуснокислой меди увеличивается в среднем в 2,18 раз. Увеличение суммарной пористости в среднем составляет 2,11 раз по сравнению с исходным углем.

Рассматривая зависимость изменения величины адсорбции от температуры окисления, нужно отметить, что минимальная адсорбция йода наблюдается при температуре окисления 50⁰С. В то время как адсорбция катионов меди при 50⁰С максимальна. Это

свидетельствует об изменении структуры остаточного угля, так как характер адсорбции этих элементов различен.

Известно, что все адсорбционные процессы можно разделить на два вида: физическую адсорбцию и хемосорбцию. Физическая адсорбция вызывается силами молекулярного взаимодействия и обусловлена в основном ванн-дер-ваальсовыми силами. При химической адсорбции происходит перераспределение электронов взаимодействующих компонентов и образуется химическая связь [10].

Адсорбция йода является в основном физической. Йод адсорбируется на поверхности пор диаметром значительно больше 1 нм, тонкие поры недоступны молекулам J_2 [11]. Вклад хемосорбции йода незначителен и обусловлен образованием поверхностных комплексов с переносом заряда, проявляется при взаимодействии J_2 с ископаемыми углями разной степени метаморфизма [12].

Сорбция катионов меди в основном носит химический характер. Однако, следует обратить внимание на наблюдаемое нами явление сверх эквивалентной сорбции катионов меди. Содержание карбоксильных групп в остаточном угле при окислении не превышает 0,251 мг-экв/г (в исходном угле 0,810 мг-экв/г). Однако максимальная сорбция катионов меди составляет 5,780 мг-экв/г при содержании карбоксильных групп в окисленном угле 0,182 мг-экв/г. Это намного больше, чем, если бы проходило эквивалентное взаимодействие катионов меди с карбоксильными группами. Подобное явление сверх эквивалентного связывания ионов металлов наблюдали и другие авторы [13-15].

Авторы работы [16] отмечают, что при взаимодействии сорбента с ионами металлов, последовательность заполнения мест сорбции осуществляется согласно принципу выигрыша энергии. При изучении механизма сорбции катионов меди с гуминовыми кислотами Дударчик В.М. с соавторами [13,14] установили, что в первую очередь происходит непосредственное связывание катионов меди с карбоксильными группами (микроординация), а затем катионы меди взаимодействуют с отрицательно заряженными участками поверхности коллоидов гуминовых кислот (макроординация). То есть сверх эквивалентное связывание катионов меди определяется совокупным вкладом механизмов микро- и макроординации. Процессы микро- и макроординации были исследованы в работе [17].

Возможно, такой механизм сверх эквивалентного связывания катионов меди приемлем и для

остаточного после перманганатного окисления в щелочной среде бурого угля. Вначале катионы меди реагируют с карбоксильными группами по ионообменному типу, а затем происходит взаимодействие катионов меди с отрицательно заряженными участками поверхности пор остаточного угля с образованием макромолекулярных комплексов.

Таким образом, остаточный, после окисления перманганатом калия в щелочной среде, уголь обладает лучшими адсорбционными свойствами по сравнению с исходным углем в среднем в 2 раза. Применение такого угля может быть предложено как вариант безотходного использования бурого угля после окислительной деструкции.

Литература:

1. Русьянова Н.Д. Углекислота. - М.: Наука, 2003. - С. 316.
2. Сарымсаков Ш.С., Назарова Н.И., Мирзапоязова Р.А. // Известия АН Кирг.ССР. - 1967. - №3. - С. 55-60.
3. Сарымсаков Ш.С., Назарова Н.И., Фомина А.С., Шполянская Е.И. // ХТТ. - 1968. - №2. - С. 86-90.
4. Сарымсаков Ш., Королева Р.П., Колганова Н.И., Замай А.А., Сартова К.А. Авт. свидетельство №734189.
5. Сарымсаков Ш.С., Королева Р.П. Химия меллитовой кислоты и ее производных. Фрунзе: Илим, 1984. - С. 105.
6. Сарымсаков Ш.С., Назарова Н.И. Получение поликарбоновых и щавелевой кислот из выветрившихся углей. //Труды Фрунзенского политехнического института (Материалы первой научно-технической конференции по использованию углей Киргизии). - Фрунзе, 1971. - С. 271-282.
7. Кухаренко Т.А., Беликова В.И. // ХТТ. 1968. - №1. - С.13-21.
8. Сарымсаков Ш., Давлеткельдиева К.А., Джундубаев А.К., Назарова Н.И. // ХТТ. - 1976. - С.84-87.
9. Передерий М.А. // ХТТ. - 2000. №1. - С. 35.
10. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия. - 1976. - С. 511с.
11. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их применение в промышленности. Ленинград: Химия. Ленинград. отделение. - 1984. - С.81.
12. Rodriguez N.M., Marsh H. // Fuel. 1987. - V.66. N12. - P.1727.
13. Дударчик В.М., Смычник Т.П., Терентьев А.А. // Природопользование. - 1996. - Вып. 1. - С. 36.
14. Дударчик В.М., Коврик С.И., Прохоров С.Г., Смычник Т.П., Стригуцкий Л.В., Терентьев А.А. // ХТТ. 1999. №5. С.30-36.
15. Орлов Д.С. Гуминовые кислоты почв и общая теория гумификации. - М.: Изд-во МГУ, 1990. - С. 325.
16. Вишневецкая Г.П., Молочков Л.С., Сафин Р.Ш. ЭПР в ионитах металлов. - М.: Наука, 1992. - С. 165.
17. Жоробекова Ш.Ж. Макролигандные свойства гуминовых кислот. Фрунзе: Илим, 1987. - С. 194.

Рецензент: д.хим.н. Турдумамбетов К.