

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ БИТУМНЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

В.А. Голубков, магистрант

Е.П. Ворожцов, студент

С.В. Бортников, канд. хим. наук, доцент

Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова
(Россия, г. Абакан)

DOI: 10.24411/2500-1000-2019-11918

Аннотация. В работе представлены результаты исследования химической модификации каменного угля ацилированием уксусной кислотой, алкилированием этанолом, нитрованием, сульфированием. Экстракцией хлороформом получены битумные продукты модифицированных углей. Полученные данные об изменении масс веществ в ходе химической модификации угля позволяют предполагать значительную роль процессов хемосорбции на поверхности угольной массы. Битумные масла охарактеризованы методом электронной спектроскопии.

Ключевые слова: уголь, органическая масса угля, химическая модификация угля, экстракция, битум.

Большое разнообразие природных химических продуктов намного проще извлечь из существующих источников, нежели синтезировать в промышленных масштабах. Природные источники углеводородов представлены запасами органического вещества природного газа, торфа, нефти, ископаемых углей. При этом запасы нефти и природного газа, традиционно используемых в качестве сырья химической промышленности для получения разнообразных продуктов, существенно меньше мировых запасов углей [1].

Ископаемые угли в зависимости от стадии метаморфизма родоначальной биомассы подразделяют на бурые и каменные. К одной из последних стадий углефикации можно отнести антрацит.

По химическому составу торфы и угли представляют смесь высокомолекулярных полициклических, в том числе, ароматических соединений с высокой массовой долей углерода, а также воды и летучих веществ с небольшими количествами минеральных примесей.

Органическая масса твёрдых горючих ископаемых представляет собой сложную систему и содержит различные соединения, относящиеся к различным группам углеводородов и их функциональных производных. Химический состав торфов и разнообразных углей крайне неоднородный даже в пределах одного образца. Факторами, влияющими на химический состав этих природных материалов, являются состав исходной растительной биомассы, условия её захоронения (первичные факторы), а также различные физико-химические и геологические факторы в процессе углефикации исходной биомассы (вторичные факторы).

Структура природного угля представляет собой полимерную гетерогенную систему, в которой роль аморфной матрицы играет нерегулярный сетчатый полимер с захваченными в сетку молекулярными структурами, часть из которых сохраняет в своём составе различные функциональные группы; спиртовые, фенольные, карбоксильные, эфирные и др. (рис. 1).

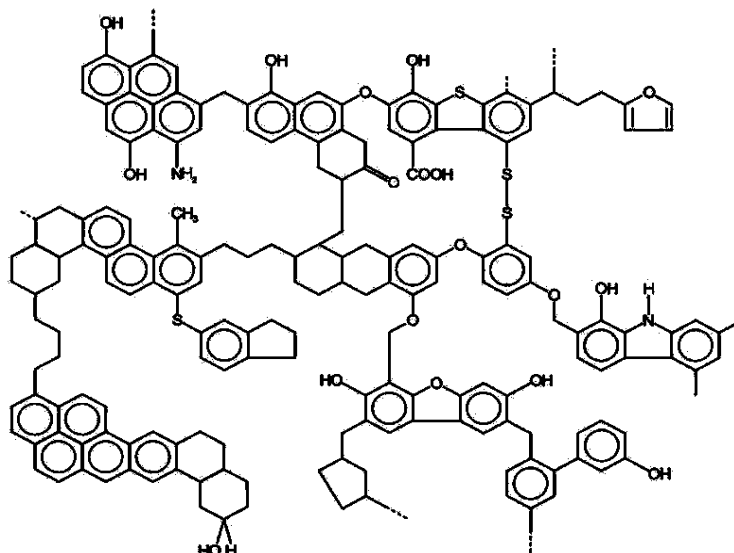


Рис. 1. Фрагмент гипотетической структуры органической массы угля [2]

Обработывая твёрдые горючие ископаемые (торф, уголь) органическими растворителями, можно получить экстракты, которые называют битумами. Таким образом, битумными веществами являются продукты частичного растворения органических компонентов исходного материала.

На состав и количественный выход битумов влияет множество факторов: применяемые растворители, природа обрабатываемых материалов, способ проведения экстракции, предварительное модифицирование природной органической массы твердого горючего ископаемого.

Экстракцию осуществляют различными органическими растворителями при температурах в широком диапазоне. Наиболее распространено использование хлороформа, гексана, бензола, этилацетата, этанола и их разнообразные смеси.

Содержание и количество битумов различно для всех видов твёрдых горючих ископаемых. Содержание битумов в торфах 5-28%, в бурых углях – 5-33%, в каменных углях до 5% [3].

Растворимость органических компонентов угольной массы можно существенно увеличить за счет предварительной химической обработки, суть которой заключается в насыщении углеводородной матрицы различными функциональными группами. Исходя из концепции о надмолекулярном строении органической массы угля как самоассициированного мультимера, химическое воздействие с целью разруше-

ния его структуры должно быть направлено на систему водородных связей, на функциональные кислородсодержащие группы и полисопряженные ненасыщенные связи. Частичная деполимеризация органической массы угля или торфа путем её химического модифицирования позволяет увеличить растворимость битумных масел, вовлечь в экстракционную переработку низкобитуминозные формы твердых горючих ископаемых. В литературе известен способ получения буроугольного и торфяного воска с высоким выходом и улучшенным качеством, заключающийся в предварительной обработке углеводородного сырья алифатическими спиртами при нагревании в присутствии протонных кислот и последующем экстрагировании органическими растворителями. Показано, что преобладающими реакциями в превращениях компонентов битумных масел и деполимеризации органической массы угля являются этерификация и переэтерификация, приводящие к разрушению сложноэфирных связей, а также нарушению системы водородных связей внутри и между отдельными ассоциатами вещества твёрдого горючего ископаемого [4].

Цель работы: химическая модификация каменного угля и экстрагирование из него битумных продуктов.

Материалы и методы исследования. Изучение влияния химической модификации на получение экстракционных битумов проводилось на примере обогащённых

углей Черногорского месторождения Республики Хакасия. Угли Черногорского месторождения по генетической классификации относятся к каменным гумусовым углям марки Д (длиннопламенные) [5].

Модификация каменного угля. Навеску угля массой 20 г заливали 50 мл концентрированной уксусной кислоты или этанола. Добавляли 1 мл концентрированной серной кислоты и нагревали на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 1 часа. Для нитрования и сульфирования заливали 50 мл концентрированной азотной или серной кислоты. Выдерживали при комнатной температуре 1 час. Отфильтровывали уголь и многократно промывали дистиллированной водой. Образец высушивали при температуре 42-45 °С.

Экстрагирование угля хлороформом. Экстрагирование угольной массы осуществляли методом непрерывной экстракции хлороформом в аппарате Сокслета. В экстрактор помещали навеску угля массой 10 г в конверте из бумажного фильтра. Добавляли 40 мл хлороформа и кипятили в течение 1 часа. Из полученного экстракта отгоняли растворитель под вакуумом. Полученные маслообразные продукты подвергались дальнейшему анализу (измерение массы, спектральная характеристика).

Получение электронных спектров битумных масел. Экстракт растворяли в

хлороформе, этаноле. Измерения проводили в диапазоне длины волны от 190 до 450 нм на спектофотометре UNIKO 2800.

Результаты исследования и их обсуждение. Существующие методы экстракционной переработки твердых горючих ископаемых с целью получения битумных продуктов в настоящее время ориентированы на традиционный вид сырья – высокобитуминозные бурые угли и торфы. В то же время, широко распространенные каменные угли мало пригодны для этих целей из-за сравнительно высокой плотности органической массы.

Для увеличения эффективности экстракционной переработки необходимо частично разрушить полимерную основу органической массы угля. Учитывая природу химических связей формирующих эту структуру, логично предположить возможность взаимодействия различных реагентов с органической массой угля.

Нами осуществлено модифицирование каменного угля Черногорского месторождения Хакасии ацилированием уксусной кислотой, алкилированием алифатическим спиртом – этанолом, нитрованием, сульфированием.

Полученные данные об изменении масс веществ в ходе химической модификации угля позволяют предполагать существенный процесс хемосорбции на поверхности угольной массы (табл. 1).

Таблица 1. Изменения масс веществ в химических системах

Модифицирующий реагент	Исходная масса угля, г	Масса угля после обработки, г	Изменение массы угля после обработки, %	Изменение массы угля после экстракции, %	Масса экстракта, г
Этиловый спирт	20	20,08	+0,40	-9,60	0,14
Уксусная кислота	20	21,47	+7,35	- 3,20	0,16
Серная кислота	20	23,33	+16,65	-2,00	0,14
Азотная кислота	20	24,58	+22,90	-7,40	0,22
Без обработки	20	-	-	-1,90	0,06

В случае реакций с уксусной кислотой и этиловым спиртом происходящие процессы, по-видимому, являются свидетельством участия спиртовых и фенольных групп в структуре угля в реакциях ацилирования и алкилирования. Обработка азотной и серной кислот связаны с нитрованием и сульфированием большого числа

алициклических и ароматических структур органической массы угля.

Методом непрерывной экстракции хлороформом получены экстракты битумных веществ. Эксперимент показал, что модифицирующие агенты действительно влияют на экстрагируемость угля. Модификация позволяет увеличить массу продуктов

в 2 и более раз, причем как в органических экстрактах, так и в рабочих растворах после обработки угля.

Согласно данным электронных спектров полученных экстрактов, содержащие сигналы с максимумами поглощения 205-385 нм, в битумных каменноугольных продуктах могут присутствовать углеводороды метанового и нафтенового рядов и их кислородные, сернистые и азотистые производные, асфальтены, парафины и смолы.

Заключение. В ходе работы осуществлено модифицирование каменного угля Черногорского месторождения ацилированием уксусной кислотой, алкилированием этиловым спиртом, нитрованием, сульфи-

рованием. Определена концентрация используемых реагентов в процессе химической модификации угля. Концентрация азотной кислоты в процессе модификации уменьшается, кислотность при обработке уксусной кислотой напротив увеличивается. Это является доказательством химического взаимодействия указанных реагентов с органической массой угля и извлечения из неё новых продуктов.

Методом непрерывной экстракции хлороформом получены экстракты битумных продуктов, в составе которых могут присутствовать углеводороды метанового и нафтенового рядов и их кислородные, сернистые и азотистые производные, асфальтены, парафины и смолы.

Библиографический список

1. Рахманкулов, Д.Л. Мировые запасы угля и перспективы его использования / Башкирский химический журнал. – 2009. – Т. 16. №2. – С. 21-28.
2. Нестеренко, Л.Л. Основы химии и физики горючих ископаемых / Л.Л. Нестеренко, Ю.В. Бирюкова, В.А. Лебедев. – Киев: Вища шк., 1987. – 359 с.
3. Жарова, М.Н. Сырьевые ресурсы производства буроугольного воска / М.Н. Жарова, Н.Б. Серова // Химия твердого топлива. – 1975. – №6. – С. 21-30.
4. Жеребцов, С.И. Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации: дис. ... доктора химических наук: 05.17.07 / Жеребцов Сергей Игоревич. – Кемерово, 2016. – 314 с.
5. Арбузов, С.И. Комплексная геохимическая оценка углей Черногорского месторождения // Отчёт о научно-исследовательской работе. – Томск, 1998. – 277 с.

EXTRACTION OF BITUMINOUS PRODUCTS FROM CHEMICALLY MODIFIED COALS

V.A. Golubkov, Student

E.P. Vorozhtsov, Student

S. V. Bortnikov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Khakass State University

(Russia, Abakan)

Abstract. The article presents the results of research on the chemical modification of coal by acylation with acetic acid, alkylation with ethanol, nitration, and sulfonation. Bituminous products of modified coals were obtained by chloroform extraction. The obtained data on changes in the mass of substances during the chemical modification of coal suggest a significant role of chemisorption processes on the surface of the coal mass. Bituminous oils are characterized by electron spectroscopy.

Keywords: coal, organic mass of coal, chemical modification of coal, extraction, bitumen.