УДК 553.96:66.04:661.183

НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ НЕТОПЛИВНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА БУРЫХ И НЕКОНДИЦИОННЫХ УГЛЕЙ

Фазылов С.Д., Сатпаева Ж.Б., Нуркенов О.А., Карипова Г.Ж., Мулдахметов М.З., Животова Т.С., Мукашев А.Б.

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганда, e-mail: nurkenov_oral@mail.ru

Рассмотрены основные направления комплексного химико-технологического подхода в нетопливном использовании химического потенциала бурых и некондиционных углей. Описаны экстракционные методы получения широкого класса химических веществ, которые могут использовать в различных отраслях промышленности. Отказ от применения высоких температур и пиролиза при переработке твердых горючих ископаемых методом экстракции способствует наибольшей сохранности природного потенциала углей, исключает термическое разрушение целевых продуктов – гуминовых веществ, восков, смол и др. Подробно рассмотрены наиболее важные углепродукты, получаемые экстракционным способом из бурых и некондиционных углей. Показано, что количество и состав переходящих в раствор целевых органических компонентов может изменяться в широких пределах в зависимости от природы исходного угля, типа растворителя и условий предварительной подготовки сырья.

Ключевые слова: бурый уголь, гуминовые вещества, удобрения, стимуляторы роста растений, углещелочной реагент, горный воск, сорбенты.

NEW PROSPECTS OF NON-FUEL USE OF CHEMICAL POTENTIAL OF BROWN AND SUBSTANDARD COAL

Fazylov S.D., Satpaeva Zh.B., Nurkenov O.A., Karipova G.Zh., Muldakhmetov M.Z., Zhivotova T.S., Mukashev A.B.

Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, e-mail: nurkenov_oral@mail.ru

The main directions of complex chemical-technological approach in the fuel use of the chemical potential of brown coal and sub-standard are studied. This paper describes the extraction methods for a broad class of chemicals that can be used in various industries. Elimination of high temperatures and pyrolysis in the processing of raw solid fuels through the use of extraction method promotes maximum preservation of the natural potential of coal, and eliminates thermal destruction of target products – humic substances, waxes, resins, etc. The most important coal products obtained by the extraction method of brown and off-grade coal are studied in great detail. It is shown that the number and composition of the target organic components that pass into solution may vary within wide limits depending on the nature of the raw coal, the type of solvent and the preconditioning of raw materials.

Keywords: lignite, humic substances, fertilizers, plant growth stimulants, lignin-alkaline reagent, mineral wax, sorbents.

В настоящее время мировое сообщество осознало необходимость поиска новых энергохимических источников в связи с приближающимся исчерпанием нефтяных ресурсов нашей Планеты. Поэтому наряду с поиском альтернативных источников топлива и энергии заслуживают особого внимания вопросы использования ресурсов угля, как потенциального источника углеводородов, химических продуктов и водорода [25, 3, 18]. Основными угледобывающими странами в мире являются Германия, Россия, США, Австралия, Польша, Казахстан и Китай. Россия обладает обширной сырьевой базой углей, уступая по их количеству только США. Общие мировые ресурсы бурых углей оцениваются в 4.9 трлн.т. [25]. Однако в настоящее время только 1-2% добываемого угля используется непосредственно химической промышленностью, 15-20% потребляет металлургический комплекс и около 75-80% угля направляется на производство энергии.

Комплексный химико-технологический подход к освоению этих ископаемых обеспечивает получение широкого класса химических веществ, которые могут использовать в различных отраслях промышленности. Это обстоятельство должно вызывать значительный интерес к данным видам твердых горючих ископаемых не только как топливу, но и как к сырью для производства органических гуминовых удобрений [29], стимуляторов роста растений, структурообразователей почв [31], горного воска (монтан-воск) [26], красителей, стабилизаторов и разжижителей буровых растворов в нефтехимии [17], композиционного жидкого топлива из низкосортного угля («Термоугля») [21], разнообразных материалов для

бытовой химии и химической технологии [4]. Эти направления нетопливного использования углей основаны на способности компонентов бурых углей экстрагироваться различными растворителями (водой и органическими растворителями). Отказ от применения высоких температур и пиролиза при переработке твердых горючих ископаемых методом экстракции способствует наибольшей сохранности природного потенциала углей, исключает термическое разрушение целевых продуктов – гуминовых веществ, восков, смол и др. При этом количество и состав переходящих в раствор целевых органических компонентов может изменяться в широких пределах в зависимости от природы исходного угля, типа растворителя и условий предварительной подготовки сырья.

Наряду с исследованием состава и структуры угля важнейшими задачами углехимии являются усовершенствование известных и создание новых процессов получения различных продуктов из угля. Такие задачи могут быть решены за счет модифицирующей обработки углей, способствующей повышению выхода и качества продуктов. Согласно данным [19, 30], предварительная обработка углей некоторыми химическими реагентами или использование методов физического воздействия приводит к изменению их состава, структуры и увеличению выхода низкомолекулярных продуктов в ходе их переработки. Известен ряд различных физических методов активации углей, например, вальцевание, перетирание и другие воздействия с приложением сдвиговых усилий; дробление, измельчение как результат сравнительно высокочастотного механического удара [7]; ультразвуковые колебания в жидких средах; фазовые превращения (криолиз), электрогидравлический удар в жидких средах, облучение и др. [3].

Среди эффективных химических методов модифицирования, позволяющих повысить реакционную способность угля, выделяются: алкилирование, сольватация растворителями, окислительная и кислотная обработка [3, 22]. Обработка минеральными кислотами приводит к деминерализации углей. Последние могут найти применение в качестве реакционно- способного сырья для переработки в жидкие топлива [21], ценные органические вещества и углеродные (сорбентные) материалы. Согласно исследованию [33], обработка углей раствором соляной кислоты приводила к изменению распределения размера пор по объему за счет образования пустот в угольной матрице в ходе частичного удаления дискретных минералов. Одновременно с деминерализацией происходит увеличение содержания гидроксильных и карбоксильных групп. Ниже более подробно остановимся на наиболее важных углепродуктах, получаемых экстракционным способом из бурых и некондиционных углей.

Гуминовые вещества

Бурые угли, окисленные и выветрившиеся каменные угли низкой степени метаморфизма, содержат до 70-75% гуминовых веществ. В химическом плане гуминовые вещества представляют собой сложную смесь высокомолекулярных и полифункциональных соединений алициклической, гидроароматической, ароматической и гетероциклической природы, включающих непредельные связи с различными функциональными группами [10, 11]. В основе получения гуминовых удобрений и препаратов из углей лежит свойство гуминовых кислот каустобиолитов образовывать водорастворимые соли. Наиболее распространенным методом получения гуминовых удобрений и препаратов является «выщелачивание» гуминовых веществ из ископаемого сырья с образованием водорастворимых солей с натрием, калием и аммонием. Поэтому их используют в качестве стимуляторов роста для опрыскивания семян, посевов, замачивания клубней и черенков. При применении гуминовых удобрений происходит сокращение сроков созревания на 10-15 дней, увеличение урожайности на 10-15%.

Гуминовые препараты содержат высокое количество углерода, однако в их составе содержание основных питательных элементов – азота, фосфора и калия очень незначительно. Поэтому, говорить о них, как об источнике NPK не приходится. Следовательно, природа положительного влияния этих удобрений на рост и развитие растений и почвенное плодородие иная. Установлено, что применение гуминовых удобрений существенно изменяет условия почвенного питания растений, повышая капиллярную влагоемкость почв и вызывая активное усиление процессов мобилизации питательных веществ в усвояемой для растений форме [23].

Для повышения питательности ценности гуминовых веществ в настоящее время многие предприятия России и др. стран стали выпускать гуматизированные органоминеральные удобрения. Они представляют собой модифицированные гуминовыми веществами стандартные минеральные удобрения (карбамид, аммиачная селитра, суперфосфат, аммофос и др.). Например, НПО «Реализация экологических технологий» (г. Санкт-Петербург) в качестве гуминового компонента использует гуминовый препарат, известный на рынке как «Лигногумат». «Препараты «Гумат универсал», «Гумат+7» «Гумат-80», выпускаемые Иркутской фирмой, характеризуются оптимальным соотношением основных элементов питания, высоким содержанием гумата, а также наличием в составе различных микроэлементов [28, 12].

Углещелочной реагент

Реагент представляет собой продукт взаимодействия измельченного бурого угля с содой каустической или едким калием (гуматы натрия или калия). Массовая доля гумата натрия или калия (в расчете на сухую массу) в УЩР составляет 33-42%, остальная часть – балластный угольный остаток, глина. УЩР производятся также с добавками полимерных материалов, например сополимеров марки «Полиплас» и другие высокомолекулярные полимеры акрилового ряда [15, 16].

Реагент углещелочной натриевый или калиевый предназначается для обработки буровых растворов с целью уменьшения показателей фильтрации, ингибирования и улучшения реологических свойств. Обладая многофункциональными свойствами, является интенсивным пептизатором твердой фазы, особенно глинистой, эффективным понизителем вязкости, эмульгатором и реагентом-регулятором pH.

Впервые углещелочные реагенты (УЩР) были применены для обработки растворов, используемых в буровой технике, взамен карбоксилметилцеллюлозы и других дорогостоящих химических продуктов. При обработке УЩР глинистых промывочных жидкостей ускоряется прохождение скважин, предотвращаются отвалы и набухание пластов, уменьшается фильтрация жидкой фазы. В этом отношении УЩР обладают существенным преимуществом по сравнению с другими реагентами. Они способны в течение 30 мин снизить водоотдачу промывочных жидкостей до 5 см^3 даже в условиях применения морской воды и мало коллоидных глин, которые в необработанном виде имеют водоотдачу свыше 30 см^3. Благодаря этому УЩР широко применяют на морских промыслях [15, 16, 32]. Основным недостатком УЩР является большая чувствительность к действию агрессивных ионов, т.е. при высокой минерализации среды, происходит выпадение твердой дисперсной фазы и возрастание показателя фильтрации. Самым эффективным является УЩР, который содержит 13% бурого угля и 2% каустика.

Сырой буроугольный воск

Сырой буроугольный воск (синонимы: горный воск, монтан-воск, битум-А). Одним из основных продуктов экстракционной обработки низкосортных углей является горный воск. Крупнейший производитель восков в мире – Германия, выпускает до 50 тыс. т восков в год, что составляет 80% мирового производства. В Бразилии ежегодно производится 10 тыс. т этого продукта, который производится из карнаубской пальмы [13].

В России и других угольных странах, в том числе и Казахстане, воски не производятся, хотя их дефицит в стране, по экспертным оценкам составляет около 5 тыс. т в год. Сырой буроугольный воск, извлекаемый из битуминозных бурых углей путем экстракции органическими растворителями (бензол, толуол, спирты и др.), представляет собой смесь собственно восковых компонентов и смол.

В зависимости от способа извлечения различают «битум А», извлекаемый холодным или кипящим растворителем при нормальном давлении, «битум Б», извлекаемый растворителями при повышенной температуре и давлении, «битум С», полученный из сырья, освобожденного от «битума А» и обработанного соляной кислотой. Собственно, битумами общепринято считать только «битум А». Количественный выход сырого воска (битум А) из угля, выраженный в процентах к массе угля, обозначается термином «битуминозность». Содержание восковых и смоляных составляющих в битуме колеблется в широких пределах в зависимости от многих факторов – применяемых при экстракции растворителей, условий экстракции, видов сырья и др. [20]. Восковая

часть продукта представлена главным образом, сложными эфирами высших жирных одноосновных кислот (C_1-C_{32} и выше) и высокомолекулярных одноатомных, редко – двухатомных спиртов с четным числом атомов углерода. В зависимости от природы объекта, из которого извлекался воск, а также параметров экстракции химический состав восковой части и смол может изменяться в широком диапазоне. Все видовое многообразие восков по производственному критерию можно свести к следующим основным типам:

- исходные или сырые воски, представляющие собой экстракты, извлеченные органическими растворителями из бурого угля;
- обессмоленные воски, полученные путем удаления из сырых восков смолистой части;
- рафинированные воски, т.е. осветленные, полученные удалением пигментных веществ из обессмоленных восков;
- этерифицированные воски, полученные путем этерификации рафинированных восков моно-, и ди- или полиатомными спиртами или их смесями.

Внешний вид и физические свойства битумов различны. Они могут иметь желтую, светло-коричневую, бурую или почти черную окраску. Одни из них твердые и хрупкие, другие – аморфные порошки, а третьи – маслянистые и смолоподобные продукты разной вязкости [5].

Благодаря ряду ценных свойств горный воск и продукты его переработки применяются более чем в 200 отраслях промышленности: в литейном производстве, в изготовлении полирующих и защитных композитов для различных покрытий, в бумажной, кожевенной промышленности, в косметике, медицине, в бытовой химии и многих других. Стоимость одной тонны горного воска-сырца достаточно высока и составляет около 3000 евро [6]. По мере переработки сырого воска в более квалифицированные продукты – обессмоленные, рафинированные, этерифицированные воски – его стоимость значительно увеличивается.

Для приемлемой экономической эффективности угольное сырье должно иметь битуминозность выше 6-6,5%. Для повышения извлечения восков из бурых углей применяют различные растворители или их смеси, а также выше отмеченные методы физико-химического воздействия. Все эти методы ориентированы на традиционный вид сырья – высокобитуминозные бурые угли и не дают возможности вовлечь в переработку их низкобитуминозные виды. Смолистые вещества, являющиеся отходом обессмоленного воска, могут найти применение в производстве антикоррозионных покрытий, антиокислительных и полифункциональных присадок к смазочным маслам, в качестве флотореагентов [14, 27].

Сорбционные материалы

Ископаемые угли являются уникальным сырьем для получения адсорбентов, т.к. вся их масса пронизана развитой системой пор, образующихся в процессе углефикации и имеющих различные размеры. После извлечения битумов по существующей технологии экстракцией органическими растворителями, остается значительное количество проэкстрагированного угля, который далее может направляться на получение сорбентных материалов. Наличие карбоксильных и фенольных групп в структуре гуминовых кислот обеспечивает образование прочных комплексов этих кислот с ионами металлов, в том числе с ионами тяжелых металлов. Поэтому представляется возможным использовать их в качестве сорбентов для очистки сточных вод и детоксикации почв от ионов тяжелых металлов. Ионы Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} относятся к ярко выраженным комплексообразователям и помимо замещения Na^+, K^+ и NH^{4+} в карбоксильных группах образуют координационные связи с другими группами (амино- и метоксигруппы, эфирный кислород и т.д.) – донорами электронов, присутствующими в структуре гуминовых кислот. При взаимодействии катионов железа с гуматами достигается высокая степень очистки воды (до 99%), тогда как катионы меди, никеля и цинка связываются с гуматами слабее (до 80%) [8].

Для повышения механической прочности, кислото-, водостойкости и сорбционной емкости гуматсодержащие материалы подвергают обработке различными реагентами; силикатом натрия, желирующими полимерами (желатином, поливиниловым спиртом и др.) [24]. Исследованы кислотные и сорбционные свойства полимерных комплексов гумата натрия и его амино- и нитропроизводных с казеинатом натрия, полиакриламидом, мочевино- и триазиноформальдегидными смолами по отношению к ионам меди, никеля и свинца [1]. Полимер-

ные комплексы экстракционных гуминовых соединений приобретают в сравнении с исходными компонентами нерастворимость в воде, стойкость к щелочным и кислотным растворам, способность к водопоглощению и удерживанию воды в массе, огнестойкость, более высокие сорбционные свойства по отношению к ионам переходных металлов (от 70 до 95%) [2, 9].

В настоящее время в развитых странах производят и используют до 300-400 г сорбентов на одного человека в год. Потребность в углеродных сорбентах исчисляется сотнями тысяч тонн.

Основными производителями и поставщиками сорбентных материалов на мировом рынке являются иностранные компании ChemvironCarbon, Norit, SutcliffeSpeakmanCarbon и др. С учетом, что стоимость 1 тонны углеродных сорбентов на мировом рынке достигает 2-4 тыс. долларов, можно отметить об экономической эффективности нетопливного использования ископаемых углей.

Таким образом, из анализа научной литературы можно отметить следующие перспективные направления нетопливного использования химического потенциала бурых и некондиционных углей:

- биостимуляторов для сельского хозяйства, как для растениеводства, так и для животноводства;
- гуминовых удобрений и структурообразователей почв;
- сорбционных и ионообменных препаратов, которые представляют практический интерес в качестве сорбентов металлов из сточных вод, при дезактивации радиоактивных вод, для извлечения металлов из бедных руд,
- реагентов для регулирования реологических свойств водных суспензий и растворов;
- красителей для древесины, картона и технической бумаги.

Комплексная химико-технологическая переработка бурого угля позволит получать из низкосортного сырья с высокой рентабельностью много ценных продуктов, возможно изготовление очень широкого класса новых химических материалов. Такой комплексный подход полной квалифицированной переработки сырья позволяет значительно улучшить технико-экономические показатели всего процесса.

Список литературы

1. Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Утегенова А.С. Новые гуминовые сорбенты для очистки минерализованных вод угольных шахт // Химический журнал Казахстана. – 2010. – №3. – С. 254-258.

2. Амирханова А.К., Акулова З.Г., Валитов Д.А. Крахмал-гуматные полимерные комплексы // Известия НТО «Кахак». – 2010. – №3(28). – С. 15-19.

3. Антонюк С.Н., Кравченко В.В., Федорова Г.А., Томиленко А.С., Лунева Т.Г., Федоров А.М. Комплексная переработка бурых углей с получением восков и углеродных адсорбентов. Сообщение 1. Получение восков // Вестник МИТХТ. – 2014. – Т.9, №1. – С. 53-58.

4. Аронов С.Г., Нестеренко Л.Л. Химия твердых горючих ископаемых. – Харьков: Изд-во Харьковского госуниверситета, 1960. – 371 с.

5. Белькевич П.И., Голованов Н.Г. Воск и его технические аналоги. – Минск: Наука и техника, 1980. – С. 17.

6. Белькевич П.И., Голованов Н.Г. Битумы торфа и бурого угля. – Минск: Наука и техника, 1989. – 128 с.

7. Болдырев В.В. Механохимия и механохимическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203-226.

8. Будаева А.Д., Золтоев Е.В., Бодоев Н.В., Бальбурова Т.А. Сорбция ионов тяжелых металлов гуматами аммония, натрия и калия // Фундаментальные исследования. – 2005. – № 9. – С. 112-113.

9. Валитов Д.А., Саликова Н.С., Жолболсынова А.С., Аккулова З.Г., Амирханова А.К. Структурирование и реологические свойства водных растворов казеината натрия, модифицированного гуматом натрия // Известия НАН РК. Сер. хим. – 2010. – №4. – С. 6-9.

10. Горовая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества. – Киев: Наук. Думка, 1995. – 304 с.

11. Гуминовые вещества в биосфере / под ред. Д.С. Орлова. – М.: Наука, 1993. – 238 с.

12. Джусипбеков У.Ж., Нургалиева Г.О., Баяхметова З.К., Масакбаева К.Ж., Мырзахметова Н.О. Определение агрохимической эффективности новых видов удобрительных продуктов на основе фосфогипса и гумата натрия // Химический журнал Казахстана. – 2013. – №1. – С. 56-62.

13. Жеребцов С.И. Экстракционные технологии и продукты переработки бурых и некондиционных углей // Уголь. – 2007. – № 9. – С. 30-34.

14. Зеленин Н.И., Никитин Е.Е., Тер-Акопян Л.Д. Экстракционные смолы твердых топлив как присадки к маслам // Тезисы докл. республ. научно-техн. совещания. – Минск, 1980. – С. 136-137.

15. Князова А.С., Кидалов Н.А., Голованчиков А.В. Корреляционный анализ экспериментальных данных по реологии водно-глинистых суспензий с добавлением углещелочного реагента (УЩР) // Известия волгоградского государственного технического университета. – 2014. – Т. 20, № 6(133). – С. 11-14.

16. Князова А.С., Кидалов Н.А., Голованчиков А.В. Реологические свойства и гидродинамика в трубопроводах водно-глинистых суспензий с добавлением углещелочного реагента для формовочных смесей // Известия волгоградского государственного технического университета. – 2014. – Т. 7, № 1(128). – С. 69-71.

17. Коробецкий И.А. Уголь – химическое сырье XXI века // ТЭК и ресурсы Кузбасса. – 2007. – № 3. – С. 32.

18. Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей. – М.: Недра, 1978. – 215 с.

19. Липович В.Г. Химия и переработка угля. – М.: Химия, 1988. – 336 с.

20. Мальцев С.Г. Определение выхода бензольного экстракта из бурого угля. Методические указания по выполнению лабораторных работ по курсу «Химическая технология первичной и глубокой переработки нефти и газа» специальности 240403 «Химическая технологияприродных энергоносителей и углеродных материалов». – Томск, 2008.

21. Николаева С.В., Латыпова Ф.Н., Шавшукова С.Ю. Современные процессы переработки угля // Башкирский химический журнал. – 2009. – Том 16, № 3. – С. 122-125.

22. Олбрайт Л.Ф., Голдсби А.Р. Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса. – М.: Химия, 1982. – 324 с.

23. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М: Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.

24. Патент РФ 2455062. Способ получения сорбента для сорбции тяжелых металлов / Дунин-Барковский Р. – Л.: опубл. 10.07.2012. бюлл. №12.

25. Плакиткина Л.С. Анализ развития угольной промышленности в основных странах мира // Горная промышленность. – 2011. – № 2. – С. 18-29.

26. Родэ В.В., Жарова М.Н., Костюк В.А. и др. Основные проблемы получения и использования буроугольного воска // Химия твердого топлива. – 1974. – № 6. – С. 105-118.

27. Родэ В.В., Новаковский Е.М. Получение горного воска из битуминозных бурых углей // Химия твердого топлива. – 1995. – № 3. – С. 43-49.

28. Умаров Т.Ж., Победоносцева О.И., Беглов Б.М. Получение комплексного фосфорно-азотно-гуматного удобрения под названием Фагум // Химическая промышленность. – 2004. – № 6. – С. 313-316.

29. Хитрова В.И. Действие органо-минерального удобрения гумат «Плодородие» на урожай и качество яровой пшеницы // Агрохимический вестник. – 2010. – № 5. – С. 36-37.

30. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. – М: Недра, 1993. – 176 с.

31. Царёва Л., Кудашкин А. Влияние сроков окучивания и «Гумата+7» на урожайность картофеля // Главный агроном. – 2012. – № 5. – С. 43-45.

32. Шумейко М.В. Производство углещелочных реагентов и гуминовых стимуляторов роста растений // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2008. – № 10. – С. 373-376.

33. Zhang H., Mo Y., Sun M. The influence of acid treatment on structure and property of coals / Proceed. Int. Conf. Coal Sci. & Technol. – Okinawa, Japan, 2005. – P. 102-104.