

*Л.Ф. Бутузова, В.О. Сафін, М. Стефанова, В.В. Ошовський, І.М. Коренкова,
Г.М. Бутузов*

ОПТИМІЗАЦІЯ МЕТОДІВ ЕКСТРАКЦІЇ ВУГІЛЛЯ З МЕТОЮ ЗБІЛЬШЕННЯ ВИХОДУ РОЗЧИННИХ ПРОДУКТІВ

Донецький національний технічний університет
Інститут органічної хімії БАН, м. Софія, Болгарія

Проведено оптимізацію класичного методу екстракції вугілля за Грефе та випробування нового методу «термохімолізу» з метою збільшення виходу розчинних продуктів із різновідновленого кам'яного вугілля Донбасу. Метод «термохімолізу» вперше застосовано до вивчення кам'яного вугілля. Виявлено, що він дозволяє збільшити вихід розчинних продуктів з вугілля приблизно у 25 разів у порівнянні зі стандартним піролізом. Показано, що на вихід і склад продуктів термохімолізу впливає як марка вугілля, так і тип вугілля за відновленістю. Завдяки аналізу знайденого геохімічного показника СРІ, який характеризує термічну зрілість твердих горючих копалин (ТГК), доведено, що органічна речовина вугілля типу а піддає набагато більш значним трансформаціям у процесі вуглефікації.

Вугілля Донбасу характеризується великим вмістом сірки, що негативно впливає на процеси його термічної переробки. Тож високосірчисте вугілля застосовується лише в якості палива для теплових електростанцій, незважаючи на величезний хіміко-технологічний потенціал.

Враховуючи нестачу вуглеводневої сировини, а також значні запаси низькоякісного сірчистого вугілля в Україні, гостро стає проблема розробки нових раціональних методів його непаливного використання. Для різних галузей народного господарства – фармакологічної, хімічної, легкої, харчової промисловості, промисловості будівельних матеріалів та інших надзвичайно цінною сировиною є розчинні продукти вугілля.

Нещодавно було винайдено новий спосіб метилування – метилування *in suite* [1]. Можливості цього методу вивчалися тільки на бурому вугіллі. У даній роботі вперше здійснено дослідження кам'яного вугілля методом термохімолізу з використанням в якості метилуючого агента гідроксиду тетраметиламонію.

Мета роботи – оптимізація класичного методу екстракції вугілля за Грефе та розробка нового методу – «термохімолізу» кам'яного вугілля з метою збільшення виходу розчинних продуктів.

Екстракція вугілля за Грефе – це найпоширеніший метод оброблення всіх видів твердих горючих копалин органічними розчинниками для виділення бітумів. Вилучення бітумів виконували шляхом вичерпного екстрагування вугілля в екстракторі Грефе на піщаній бані. Після закінчення екстракції патрон з вугіллям висушували до постійної маси у вакуум-сушильній шафі та за

зменшенням маси визначали кількість бітумів. Для виявлення оптимальних умов екстракції за Грефе у даній роботі використовували планований експеримент. В якості впливових факторів було обрано ступінь подрібнення вугілля та тривалість експерименту. Обробку даних проводили у середовищі програмування STATGRAPHICS plus 5.0.

Проведення офф-лайн термохімолізу проводилося в наступних умовах: до 1–2 г вугілля марок Д і Ж додавали ~2 мл $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ у вигляді 25 об.% розчину в CH_3OH . Після просочення розчину та випаровування розчинника пробу нагрівали до 400°C. Продукти термохімолізу було вилучено у потоці N_2 (100 мл/хв) в уловлювач зі CHCl_3 , охолоджений в крижаній бані (-20°C), та розподілено у колонці з силікагелем з використанням суміші діетилового естеру з гексаном. Було зібрано наступні фракції: гексан (1), 10% Et_2O (діетиловий естер) у гексані (2), 20% Et_2O у гексані (3), 50% Et_2O у гексані (4) і спирт+бензол (50/50%) (5).

Вищезгадані методи були застосовані для вивчення двох пар різновідновленого вугілля Донбасу марок Д та Ж, характеристика яких наведено у табл. 1.

Знайдено оптимальні значення факторів, що впливають на процес екстракції за Грефе. Найбільший вихід рідкої фази спостерігається у кам'яного вугілля найменшої крупності – 0–0,1 мм при найбільшій тривалості експерименту – 180 хв. З вугілля за допомогою екстракції за Грефе можна вилучити приблизно 1,2–2,0 % розчинних продуктів (табл. 2).

Матеріальний баланс екстракції наведено у

Основні характеристики досліджуваного вугілля

№	Марка	Шахта, пласт	Тип	Технічний аналіз, %						Елементний аналіз, % daf			
				W ^a	A ^d	V ^{daf}	S _t ^d	S _s ^d	S _p ^d	C	H	O+N (O/N)	S _{орг}
1	Д	Трудовська, l ₄	а	1,0	1,6	37,3	1,05	0,01	1,08	78,4	4,95	15,8	0,9
2	Ж	Гагаріна, m ³		1,2	3,7	28,7	0,70	0,06	0,03	87,4	5,1	5,4/1,5	0,6
3	Д	Трудовська, k ₈	в	0,9	4,6	46,2	5,85	0,05	0,71	76,1	5,43	13,7	5,1
4	Ж	Гагаріна, m ⁰ ₄		0,8	12,2	35,6	3,75	0,05	2,41	83,6	4,9	8,4/1,6	1,3

Таблиця 2

Матеріальний баланс екстракції за Грефе

Крупність вугілля, мм X ₁	Тривалість екстракції, хв X ₂	Маса вугілля до екстракції, г	Маса розчинника (спирт-бензолу), г	Маса вугілля після екстракції, г	Вихід екстракту, %
0–0,1	30	2,5	50	2,4681	1,276
0–0,1	180	2,5	50	2,4453	2,016
0,10–0,25	105	2,5	50	2,4696	1,212
0,10–0,25	105	2,5	50	2,4660	1,360
0,25–0,40	30	2,5	50	2,4613	1,548
0,25–0,40	180	2,5	50	2,4597	1,612

табл. 2.

За допомогою методу планованого експерименту отримали математичний опис – математичну модель процесу екстракції. Рівняння регресії в натуральній формі має вигляд:

$$m = 2,4761 - 0,0888 \cdot X_1 - 0,0000326667 \cdot X_2 + 0,000426667 \cdot X_1 \cdot X_2,$$

де X₁ – крупність вугілля, мм; X₂ – тривалість екстракції, хв; m – маса вугілля після екстракції, г.

Зроблено порівняння кількості виходу рідких продуктів, одержаних з вугілля в умовах термохімічного розкладу та екстракції за Грефе.

Результати термохімічного розкладу показали значне збільшення виходу продуктів у порівнянні з екстракцією за Грефе. З табл. 3 видно, що на вихід продуктів впливає як ступінь метаморфізму вугілля, так і тип вугілля за відновленістю.

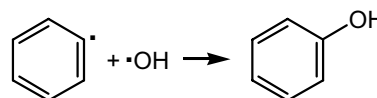
Вугілля марки Д дає більшу кількість рідких продуктів (РП) у порівнянні з маркою Ж. Це пояснюється їх ступенем метаморфізму. Відновлене вугілля продукує в 1,4–1,6 рази більше РП. Компонентний аналіз РП методом хроматографії на пластині показав значний вміст фенолу. До того ж його кількість коливається в межах 37–52 мас.% від маси всіх рідких продуктів термохімічного розкладу, тобто абсолютний вихід фенолу досягає 26% від органічної маси вихідної проби.

Таблиця 3

Вихід продуктів термохімічного розкладу, мас.%

Шахта, пласт	Марка	Тип	Вихід РП	Кількість фенолу у РП
Трудовська, l ₄	Д	а	39,6	52,1
Гагаріна, m ³	Ж	а	26,3	51,4
Трудовська, k ₈	Д	в	59,4	43,7
Гагаріна, m ⁰ ₄	Ж	в	39,4	37,3

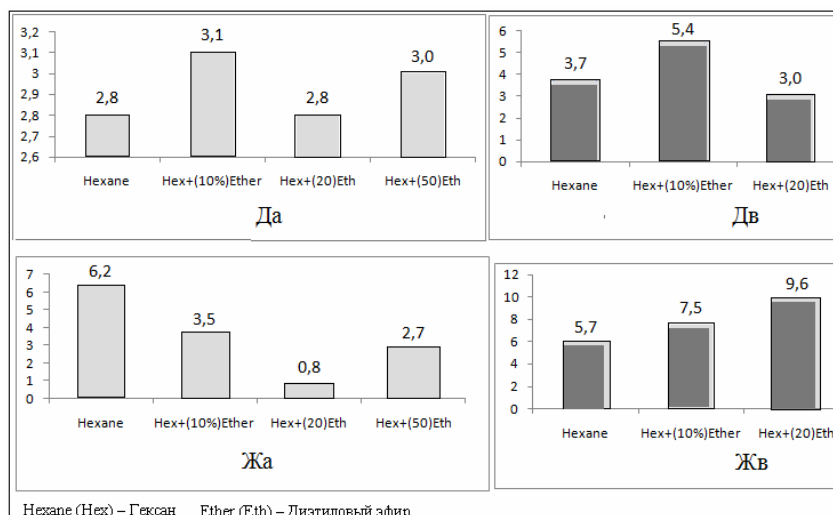
Можливо, в умовах термохімічного розкладу фенол є продуктом радикальної реакції між бензильним радикалом, що утворюється при піролізі органічної маси вугілля і адсорбованим метиловим спиртом [2]:



Підтвердженням цього припущення слугують результати гравіметрії твердого залишку після термохімічного розкладу. Сума маси РП та твердого залишку саме на 23–26 мас.% вище маси вихідного вугілля.

Результати колонкової хроматографії надано на рисунку. Як видно з наданих даних, вугілля марки Ж дає більшу кількість перших 2-х фракцій, в яких містяться, в основному, низькомолекулярні, неполярні органічні речовини і феноли [3]. Це обумовлено особливостями будови органічної маси вугілля середньої стадії метаморфізму [4]. Тип вугілля за відновленістю впливає на кількість фенолів, конденсованих ароматичних і полярних компонентів, які містяться у 2-ій, 3-ій та 4-ій фракціях. Зміст цих фракцій вище для вугілля типу в.

Методом газо-хромато-мас-спектрометрії в гексановому елюенті було знайдено насичені нерозгалужені вуглеводні, що містять від 16 до 32 вуглецевих атомів в ланцюзі. Як видно з табл. 4, в продуктах термохімічного розкладу вугілля типу в знайдені в значній кількості алкани з довжиною ланцюга n-C₂₉–C₃₂. Співвідношення алканів з непарною кількістю атомів вуглецю у ланцюзі до парних (odd/even) завжди в ~1,2 рази вище для



Результати хроматографування рідинних продуктів термохімолізу

відновленого вугілля і не залежить від ступеня метаморфізму.

Таблиця 4

Мас-спектрометрія гексанової фракції, мас.%

Сполука	Склад	Число атомів вуглецю (n)	Зразки			
			Ж _а	Ж _в	Д _а	Д _в
		n=16	–	1,54	–	–
		n=17	–	6,93	сл.	1,79
		n=18	9,28	11,41	7,58	8,4
		n=19	6,53	7,74	7,12	6,39
		n=20	16,71	8,95	11,19	11,58
		n=21	9,37	6,51	9,84	9,59
		n=22	10,53	6,25	9,63	6,97
		n=23	9,79	5,39	8,38	9,02
		n=24	10,59	5,15	7,72	8,03
		n=25	7,8	4,08	7,35	6,77
		n=26	5,72	3,55	5,45	6,05
		n=27	3,98	2,78	4,7	4,61
		n=28	сл.	1,48	2,95	4
		n=29	сл.	1,26	–	3,33
		n=30	сл.	0,89	–	1,79
		n=31	–	0,51	–	0,98
		n=32	–	0,33	–	0,45
		CPI	1,39	1,07	1,09	0,99
		odd/even	0,71	0,89	0,84	1,03

Коефіцієнт непарності (CPI), який характеризує термічну зрілість ТГК, коливається в значних межах для різних марок вугілля типу а й мало відрізняється у випадку вугілля типу в. Відомо, що основним джерелом алканів нормальної будови в органічних осадах є декарбоксілювання вихідних жирних кислот. Основними продуктами реакції є n-алкани з непарним числом вуглецевих атомів. «Парні» парафіни – продукт подальших перетворень рослинного матеріалу. Відповідно до цього можна припустити, що органічна

речовина вугілля типу а піддана набагато більш значним трансформаціям у процесі вуглефікації.

Залежність odd/even=(S^d) є лінійною з коефіцієнтом кореляції R=0,92. Відомо, що сірчистість вугілля не залежить від стадії метаморфізму, а закладається на торф'яній стадії вуглефікації, що є результатом життєдіяльності сульфатредуючих бактерій. Доведено також зв'язок загальної сірчистості з типом донецького вугілля за відновленістю. Звідси видно, що саме первинні фактори вугленакопичення відповідальні за відмінності в будові і властивостях різновідновленого вугілля. Відновлене вугілля утворювалося, очевидно, в умовах, що сприяють життєдіяльності сульфатредуючих бактерій (рН 4,15–9,92; Eh+115 – (–450) мВ) [3,5]. Результатом стала не тільки їх висока сірчистість, але й менша, у порівнянні з вугіллям типу а, ступінь розкладання вихідного рослинного матеріалу [4].

Таким чином, у роботі показано, що термохімоліз дозволяє збільшити вихід розчинних продуктів з вугілля приблизно у 25 разів у порівнянні зі стандартним піролізом, тому що перешкоджає декарбоксілюванню.

Виявлено, що новий метод алкілування вугілля дозволяє отримати у 6 разів більше фенолів із розчинних продуктів порівняно зі звичайними методами піролізу вугілля.

Доведено, що органічна маса відновленого вугілля характеризується низькою структурною організацією, має менший ступінь ароматичності, який виникає внаслідок збільшення частки аліфатичних структур, що входять до органічної маси вугілля.

Завдяки аналізу знайденого геохімічного показника CPI, який характеризує термічну зрілість ТГК, доведено, що органічна речовина вугілля типу а піддана набагато більш значним трансформаціям у процесі вуглефікації в порівнянні з вугіллям типу в.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *McKinney D.E., Hatcher P.G.* Characterization of peatified and coalified wood by TМАН thermochemolysis // International journal of Coal Geology. – 1996. Vol.32. – P.217-228.
2. *Лазаров Л., Ангелова Г.* Структура и реакции углей. – София: Изд-во Болгарской академии наук, 1990. – 231 с.
3. *Маценко Г.П., Саранчук В.И.* Склонность углей Донбасса к самовозгоранию // Химия твердого топлива. – 1980. – № 5. – С.23-28.
4. *Хамуляк В.Г.* Вугілля – головний енергоносій // Уголь Украины. – 2000. – № 8. – С.3-4.
5. *Bechtel A., Butuzova L., Turchanina O.* Thermochemical and geochemical characteristics of sulphur coals // Fuel Processing Technology. – 2002. – Vol.77-78. – P.45-52.

Надійшла до редакції 24.04.2013