УДК 662.73

ВЛИЯНИЕ АКТИВИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ НА ВЫХОД ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ОКИСЛЕННОГО УГЛЯ ЭЛЕГЕСТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Куликова М.П.

Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, Кызыл e-mail: mpkulikova@mail.ru;
Тувинский государственный университет, Кызыл

В статье приведены характеристики окисленного угля Элегестского месторождения, данные о выходе общих и свободных гуминовых кислот из угля. Приведены данные о влиянии механической активации и механохимической активации на выход гуминовых кислот из угля. Окисление углей в природе – сложный многостадийный процесс, обусловленный гетерогенным состоянием реакционной массы. Окисленный уголь высоко гуминизирован и может быть использован для производства гуминовых кислот. Для повышения выхода гуминовых кислот использовали механическую и механохимическую активации. При механической активации ударно-сдвиговое воздействие сопровождается измельчением и разупорядочением структуры угля, что значительно облегчает выделение компонентов. Механохимические методы основаны на твердофазном превращении веществ в растворимые формы путем механической обработки сырья и специально подобранных реагентов. Проведенные исследования показали, что при механохимической активации угля происходит значительное увеличение выхода гуминовых кислот.

Ключевые слова: окисленный уголь, гуминовые кислоты, механическая активация

THE INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE OUTPUT OF HUMIC ACIDS

Kulikova M.P.

Tuvan Institute for Exploration of Natural Resources SB RAS, Kyzyl, e-mail: mpkulikova@mail.ru;
Tuvan State University, Kyzyl

The article presents the characteristics of oxidized coal deposits in Elegest, data on the output of humic acids from oxidized coal. An increase the output of humic acids can be used for mechanical and mechanical activation. Mechanical activation is one of the possible ways to modify coal by increasing the efficiency of coal processing. The processes of organic carbon matter mechanical degradation flows easily, causing significant changes in its chemical structure and producing cheap mechanical energy. The mechanical-chemical effect not only increased the effective surface area of the mixture components, reducing the diffusion of difficulties, but also increased the chemical transformation of the target substances to a form more soluble in water or other solvents. Studies have shown that the activation of oxidized coal increases the output of humic acid.

Keywords: oxidized coal, humic acids, mechanical activation

Окисление углей в природе – сложный многостадийный процесс, обусловленный гетерогенным состоянием реакционной массы. Известно, что процесс начинается с поверхностного окисления, образования растворимых в щелочи гуминовых кислот и небольшого количества углекислого газа, воды, кислых водорастворимых веществ. Заканчивается процесс образованием низкомолекулярных водорастворимых продуктов, углекислого газа и воды. На поверхности углеродной матрицы образуются не только кислородные комплексы углерода, но и азотсодержащие вещества за счет фиксации азота в результате взаимодействия карбоновых углеродных центров с молекулярным азотом. Окисленный уголь высоко гуминизирован и может быть использован для производства гуминовых кислот (ГК). В последнее время для экологических целей в возрастающих масштабах стали использовать гуминовые соединения. Это объясняется их исключительной ролью во многих геохимических, биологических и биохимических процессах. Гуминовые кислоты – смесь кислых веществ биохимического превращения отмерших высших растений, извлекаемых водными щелочными растворами, представляют собой группу аморфных конденсированных поликарбоновых кислот, находящихся в виде свободных гуминовых кислот и солей (гуматов) кальция, магния, железа и т.д. Благодаря наличию в структуре ГК карбоксильных, фенольных, карбонильных групп, аминогрупп, эти соединения способны образовывать прочные комплексы с ионами тяжелых металлов и поэтому могут использоваться для их выделения из сточных вод гальванических и металлургических производств, а также для рекультивации территорий, загрязненных тяжелыми металлами и радионуклидами и др. [1].

Для использования ГК в практических целях необходимо перевести гуминовые вещества в растворимое состояние, уменьшить молекулярную массу, повысить реакционную активность, т.е. частично деструк-

тировать, что можно достичь различными физическими и химическими методами воздействия на органическое вещество. Процессы механодеструкции органических веществ угля протекают легко, и для получения существенных изменений его химического строения требуются небольшие затраты механической энергии. Полученные гуминовые препараты можно использовать для очистки бытовых и хозяйственных сточных вод от ионов тяжелых металлов, обеззараживания территорий от загрязнения тяжелыми металлами, борьбы с процессом опустынивания, восстановления нарушенных земель и борьбы с движущимися песками, в качестве кормовой добавки в животноводстве, птицеводстве [2].

В Туве имеются огромные запасы окисленных углей. Например, зона полностью окисленных углей Межегейского месторождения составляет от 10 до 50 метров. Элегестское месторождение обладает запасами около 1 млрд т коксующегося угля, 80 % запасов находится в одном пласте толщиной 6,4 м. Окисленные каменные угли Элегестского месторождения распространены до глубины 30–100 м. Полностью окисленные сажистые угли по данным эксплуатации месторождения распространены до глубины 52 м. Ниже этой границы распространена зона полуокисленных углей. Полуокисленные угли характеризуются пониженной спекаемостью ($y < 26$ мм), повышенной аналитической влагой (1,30–13,0 %) и пониженной теплотой сгорания. Изолиния $y = 26$ мм в целом совпадает с поверхностью подземных вод и принята за границу полуокисленных и неокисленных углей [3]. Окисленный уголь может быть использован для производства гуминовых кислот. Для повышения выхода гуминовых кислот проводят предварительное окисление малогуминизированных углей различными окислителями, как правило, при высоких концентрациях реагентов и повышенных температурах, что экологически и экономически невыгодно. Повысить выход гуминовых кислот можно при использовании механической и механохимической активации.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлся окисленный уголь Элегестского месторождения, в таблице представлены характеристики угля.

Характеристика угля

Уголь	Технический анализ, %				Элементный анализ, %				
	W^a	A^d	V^{daf}	S^d_t	C	H	N	O	S
Элегестский	0,6	10,8	39,8	0,52	87,22	5,61	1,04	5,53	0,60

Основной целью исследований является селективное извлечение ГК с использованием механоактивационной технологии и их модифицирование для получения гуминовых препаратов нового поколения. Был определен выход общих гуминовых кислот и свободных гуминовых кислот из окисленного угля Элегестского месторождения. Для повышения выхода гуминовых кислот из окисленного угля исследовали воздействие механической и механохимической активации. Угольные образцы активировали в мельнице АГО-2 в течение 60 с. После механической активации из угольных образцов выделяли гуминовые кислоты. Проводили механическую активацию угольных образцов с твердой щелочью – NaOH, в соотношении 1:19 и 2:18 в планетарной мельнице АГО-2 в течение 60 с. Также после механохимической активации из угля выделяли гуминовые кислоты и определяли их выход.

Результаты исследования и их обсуждение

Механическая активация является одним из возможных способов модификации угля для повышения реакционной способности угля. После механического диспергирования происходит увеличение фракций низкомолекулярных веществ, появляются новые функциональные группы, повышается растворимость углей в органических и неорганических растворах. Влияние механохимической активации заключается не только в увеличении эффективной поверхности компонентов смеси, ликвидации или уменьшении диффузионных затруднений, но и в химическом превращении целевых веществ в формы, наиболее растворимые в воде или другом используемом растворителе [4]. Механическая активация изменяет параметры термического разложения угля. Предварительная механическая активация угля Элегестского месторождения вызывает снижение температуры начала плавления угля до температуры 300–310 °C. При этом смещается температура начала возгонки («вскипания») и происходит наложение на расширенную стадию возгонки («вскипания») [5]. Исследования показали, что выход общих гуминовых кислот из окисленного угля Элегестского месторождения составляет 3,21 %, выход свободных гуминовых кислот составляет 2,39 %. Выход общих гуминовых кислот из окисленного угля Элегестского месторождения после механической активации составил – 4,41 %, а выход свободных гуминовых кислот из

окисленного угля составил 3,69%. Предварительная механическая активация окисленного угля увеличивает выход свободных гуминовых кислот в 1,3 раза, а выход общих гуминовых кислот – в 1,5 раза. На рис. 1 представлены данные о выходе гуминовых кислот до активации и после механической активации.

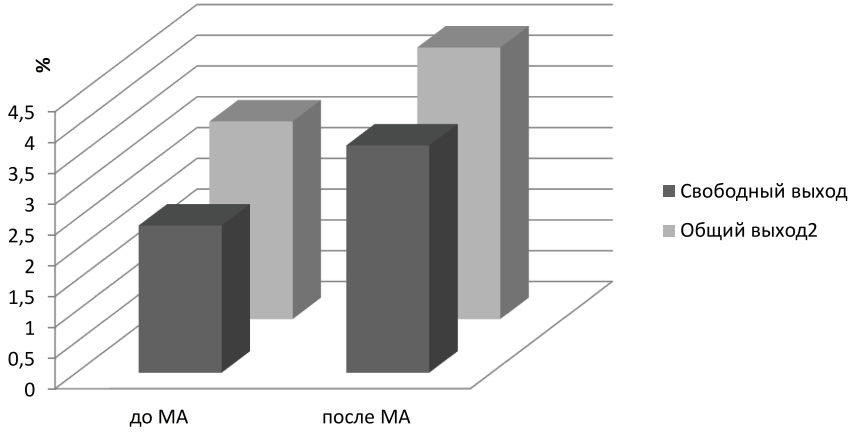

Рис. 1. Выход гуминовых кислот из окисленного угля Элегестского месторождения до и после механической активации (МА)

Механохимические методы основаны на твердофазном превращении веществ в растворимые формы путем механической обработки сырья и специально подобранных реагентов. Такое воздействие заключается не только в увеличении эффективной поверхности компонентов смеси, уменьшении диффузионных затруднений, но и в химическом превращении целевых веществ в формы, наиболее растворимые в воде или в другом растворителе. На рис. 2 представлены данные о выходе общих гуминовых кислот из окисленного угля после механической и механохимической активации.

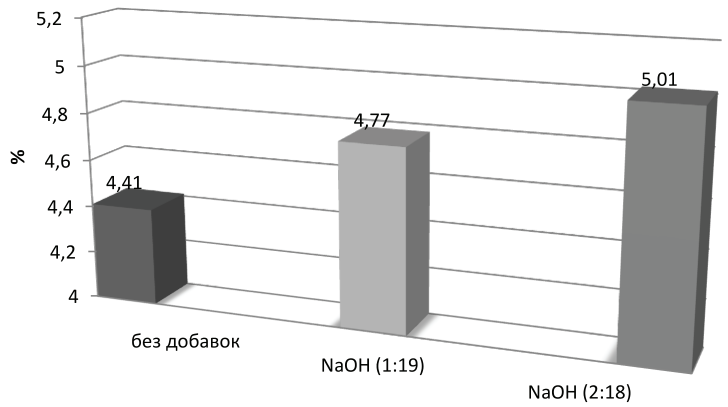

Рис. 2. Выход общих гуминовых кислот из окисленного угля Элегестского месторождения после механохимической активации, %

Проведенные исследования показали, что при механохимической активации угля происходит значительное увеличение выхода гуминовых кислот по сравнению с механической активацией.

Данные о выходе свободных гуминовых кислот из окисленного угля Элегестского месторождения после механохимической активации представлены на рис. 3.

Исследования показали, что после предварительной механической активации и механохимической активации окисленного угля Элегестского месторождения происходит значительное увеличение выхода гуминовых кислот. Механохимическая активация окисленного угля повышает выход свободных гуминовых кислот в 1,8 раза, общий выход гуминовых кислот в 1,5 раза.

Полученные результаты и сделанные выводы важны для решения задач, связанных с использованием гуминовых кислот для решения экологических проблем

в производстве и сельском хозяйстве. Гуминовые кислоты играют исключительно важную роль в биосфере, определяя, прежде всего, ее способность к самовосстановлению и самоочищению, а также устойчивость к интенсивному антропогенному воздействию.

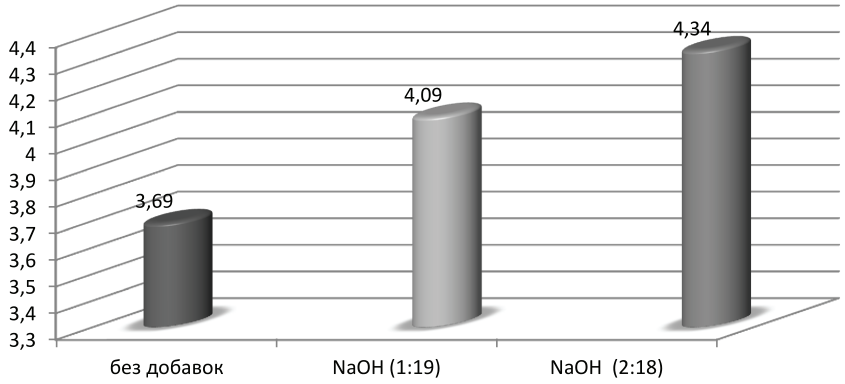

Рис. 3. Выход свободных гуминовых кислот из окисленного угля Элегестского месторождения после механохимической активации

Список литературы

1. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гуминовых кислот: дис. … д-ра хим. наук. – М., 2000. – С. 302.

2. Ломовский О.И, Болдырев В.В. Механохимия в решении экологических задач: аналит. обзор. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. – 221 с.

3. Лебедев Н.И. Угли Тувы: состояние и перспективы сырьевой базы. – Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2007. – 180 с.

4. Хренкова Т.М. Механическая активация угля. – М.: Недра, 1993. – 176 с.

5. Куликова М.П., Каминский Ю.Д. Влияние механической активации на свойства каменного угля Каа-Хемского месторождения // Энергосбережение и энергоэффективность экономики Кузбасса. – Кемерово, 2010. – № 9. – С. 56–59.

References

1. Perminova I.V. Analiz, klassifikaziya I prognoz svoistv guminovykh kislot: dis. dok. khim. hauk. M., 200. 302 p.

2. Lomovsky O.I., Boldypev V.V. Mechanochemiya v reshenii ekologicheskikh zadach: analit.obzor. Novosibirsk: GPNTB SO RAN, 2006. 221 p.

3. Lebedev N.I. Ugli Tuvy:sostoyanie i perspektivy cyrevoy bazy. Kyzyl: TuvIKOPR SO RAN, 2007. 180 p.

4. Khrenkova T.M. Mekhanicheskaya aktivatsiya uglya. M.: Nedra,1993. 176 p.

5. Kulikova M.P., Kaminskiy Yu.D. Vliyanie mekhanicheskoy aktivatsii na svoystva kamennogo uglya Kaa-Khemskogo mestorozhdeniya // Energosberezhenie I energoeffektivnost ekonomiki Kuzbassa. Kemerovo. 2010. no. 9. pp. 56–59.

Рецензенты:

Дубровский Н.Г., д.б.н., профессор, Тувинский государственный университет, г. Кызыл;

Кара-сал Б.К., д.т.н., профессор, Тувинский государственный университет, г. Кызыл.

Работа поступила в редакцию 04.04.2014.