

УДК 547.992:621.792.3

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕХАНООБРАБОТКИ ОКИСЛЕННОГО УГЛЯ НА СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

© 2023 г. Н. В. Юдина^{1,*}, А. В. Савельева^{1,**}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: natal@ipc.tsc.ru

**e-mail: anna@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 18.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Представлены результаты исследования влияния механической энергии на свойства гуминовых кислот в процессе механообработки окисленного угля в планетарной мельнице. Показано, что при механическом воздействии на уголь в присутствии щелочных и окислительно-щелочных реагентов в мельнице планетарного типа, где мелющими телами выступали стальные шары, выход гуминовых кислот возрастает на 25–33%, снижается молекулярная масса и повышается содержание функциональных групп по сравнению с гуминовыми кислотами, полученными при механообработке с керамическими шарами. Изменение плотности шаров оказывает влияние на механику их движения и величину энергии при падении.

Ключевые слова: окисленный уголь, механохимическое воздействие, стальные и керамические шары, гуминовые кислоты, свойства

DOI: 10.31857/S0023117723020184, EDN: CBZQDB

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые кислоты (ГК) являются основной органической составляющей окисленного угля. Окисленный уголь относится к классу сложных многокомпонентных, полидисперсных полукolloидно-высокомолекулярных систем. Содержащиеся в нем битумы, гуминовые кислоты, остаточный уголь формируют органоминеральные комплексы. Связи между компонентами в комплексах гарантируют стабильность состава органических веществ и защищают их от разложения [1, 2]. Для разрушения структуры органоминерального комплекса и извлечения ГК применяют механохимическую активацию, достигающую максимальной эффективности на стадии последующего экстрагирования [3–10].

Механохимическое воздействие заключается не только в увеличении эффективной поверхности компонентов смеси, уменьшении диффузионных затруднений, но и химическом превращении целевых веществ [10–12]. Методом спектроскопии ЭПР зафиксировано значительное повышение концентрации парамагнитных центров при механической активации углей, зависящее от интенсивности и продолжительности обработки, характера реакционной среды, состава и свойств органического вещества угля и других условий проведения обработки [10, 13].

Механическое воздействие на вещество представляет некоторую комбинацию давления и сдвига. Поле напряжений при механообработке возникает не во всем объеме твердой частицы, а только на ее контакте с рабочим телом. Вследствие этого одним из факторов, влияющих на эффективность механообработки, является энергия удара мелющих тел. При этом механическая энергия, передаваемая образцу, может достигать 10^2 – 10^3 кДж/г [14]. В процессе механической обработки наряду с измельчением и получением максимальной поверхности вещества происходит накопление энергии в виде дефектов или других изменений в твердом веществе, позволяющих снизить энергию активации последующего химического превращения [15]. Наиболее эффективна механическая обработка за счет свободного удара и напряжений трения.

Цель работы – исследование влияния условий механообработки окисленного угля на физико-химические свойства выделенных гуминовых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлись гуминовые кислоты, выделенные из окисленного бурого угля (ОБУ) месторождения Чуй-Кэнул (Китай), ха-

Таблица 1. Влияние условий механообработки угля на выход гуминовых кислот

Образец	Содержание ГК, мас. %	
	ГКс	ГКк
ОБУ	53.8	53.8
ОБУ1	71.0	60.2
ОБУ2	79.8	63.5

рактирующегося зольностью 16.7 мас. % и влажностью 16.8 мас. %.

Уголь предварительно измельчался в дезинтеграторе Nossen 8255 до размера частиц 1–3 мм (частота вращения измельчающих частей 3000 оборотов/мин). Механообработку (МО) угля проводили в мельнице планетарного типа АГО-2 в присутствии 8 мас. % NaOH (ОБУ1) и окислительно-щелочного комплекса, включающего – 5% NaOH, 2% Na₄P₂O₇, 3% Na₂CO₃·1.5H₂O₂ (ОБУ2), в следующем режиме: частота вращения барабанов – 1820 об/мин⁻¹, центробежное ускорение – 600 м/с², время – 2 мин. Мелющими телами являлись стальные и керамические шары диаметром 8–10 мм. Плотность стальных шаров 7800 кг/м³ и шаров из диоксида циркония 5680 кг/м³.

Гуминовые кислоты из необработанного угля ГК и после МО с керамическими шарами ГК1к и ГК2к выделяли из угля 0.1 н NaOH, со стальными шарами ГК1с и ГК2с – водой при 20°C в течение 1 ч.

Методом обратного потенциометрического титрования определяли содержание кислых ионогенных групп на лабораторном рН-метре “Анион 4100” (Россия). Во время титрования ГК ионную силу раствора поддерживали на постоянном уровне насыщенным раствором хлорида натрия. На полученных кривых титрования выделяли три четких перегиба в области рН 10–11 (фенольные гидроксилы C_{Ar}OH), рН 6.5–9.5 (карбоксильные группы при ароматическом кольце C_{Ar}COOH), рН 2.5–6.5 (карбоксильные группы при углеводородных цепочках C_nCOOH). Расчет точки эквивалентности проводили с помощью численной интерполяции.

Исследование функционального состава ГК проводили методом ИК-спектроскопии (ИК-Фурье-спектрометр *Nikolet 5700* с *Raman* модулем) в таблетках КВг в соотношении 1:300. По результатам ИК-спектроскопии рассчитаны спектральные коэффициенты.

При определении средней молекулярной массы ГК использовали метод гель-проникающей хроматографии на сефадексе G-75 (“Pharmacia”, Швеция) [16]. Элюентом был 7М раствор мочевины. Скорость элюирования составляла 40 мл/ч,

объем элюанта – 2 мл. Оптическую плотность элюата измеряли при длине волны 465 нм на приборе 2800 *UV/VIS SPECTROPHOTOMETER UNICO*. Расчет средней молекулярной массы проводили по формуле:

$$\lg MM = 5.624 - 0.752 (V_e/V_0), \quad (1)$$

где MM – средняя молекулярная масса, V_e – объем элюата, мл; V₀ – объем растворителя между гранулами (“свободный” объем колонки), мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Условия проведения МО угля оказывают существенное влияние на выход ГК (табл. 1). После МО угля со стальными шарами в присутствии щелочного (ОБУ1) и окислительно-щелочных (ОБУ2) реагентов гуминовые кислоты экстрагируются водой за счет образования водорастворимых гуматов. Эффект такой обработки основан на переводе протонированной формы гуминовых кислот в форму гумата натрия, обладающую более высокой растворимостью. Выход гуминовых кислот ГК2с при МО угля комплексом реагентов возрастает до 79.8% за счет увеличения щелочности среды.

При обработке ОБУ1 и ОБУ2 в мельнице с керамическими шарами в присутствии аналогичных реагентов ГК1к и ГК2к выделяются только при экстракции 0.1 н NaOH и в меньшем количестве, чем при МО со стальными шарами (табл. 1). Очевидно, в этом случае происходит частичное образование водорастворимых гуматов, что может быть связано с изменением механики движения керамических шаров и снижением величины энергии при падении за счет уменьшения их плотности.

Методом потенциометрического титрования определено содержание ионогенных групп в гуминовых кислотах (табл. 2). Кислородсодержащие группы – гидроксильные, карбоксильные, метоксильные, входящие в состав каркасной и периферической части ГК, являются преобладающими. Благодаря кислым функциональным группам происходит формирование дисперсных структур в растворах ГК при пептизации. Прочность связей между макромолекулами зависит от их содержания, способности к диссоциации и замещению поливалентными ионами. Функциональные группы макромолекул ГК диссоциируют в определенном интервале рН [17].

В необработанном угле карбоксильные группы гуминовых кислот частично находятся в форме устойчивых комплексов, которые не полностью диссоциируют в водном растворе, частично реагируют с гидроксидом натрия, обмениваясь на ионы Н⁺. После МО угля с 8% NaOH в составе ГК1с возрастает содержание гидроксильных и

Таблица 2. Функциональный состав гуминовых кислот

Объект	Содержание, мг-экв/г					
	C _{Ar} OH		C _{Ar} COOH		C _n COO ⁻	
	ГКс	ГКк	ГКс	ГКк	ГКс	ГКк
ОБУ	9.1 ± 0.1*	9.1 ± 0.1	6.3 ± 0.2	6.3 ± 0.2	1.6 ± 0.1	1.6 ± 0.1
ОБУ1	11.8 ± 0.1	9.1 ± 0.1	7.4 ± 0.2	6.5 ± 0.2	2.4 ± 0.1	3.5 ± 0.1
ОБУ2	12.1 ± 0.2	9.5 ± 0.1	7.8 ± 0.1	5.9 ± 0.1	2.9 ± 0.2	3.1 ± 0.2

Таблица 3. Спектральные коэффициенты в ИК-спектрах гуминовых кислот

Образец	D_{1720}/D_{1610}	D_{1260}/D_{1610}	D_{1060}/D_{1610}
ГК	0.77	0.75	0.51
ГК1с	0.88	0.78	0.66
ГК1к	0.72	0.68	0.37
ГК2с	0.90	0.81	0.71
ГК2к	0.79	0.73	0.44

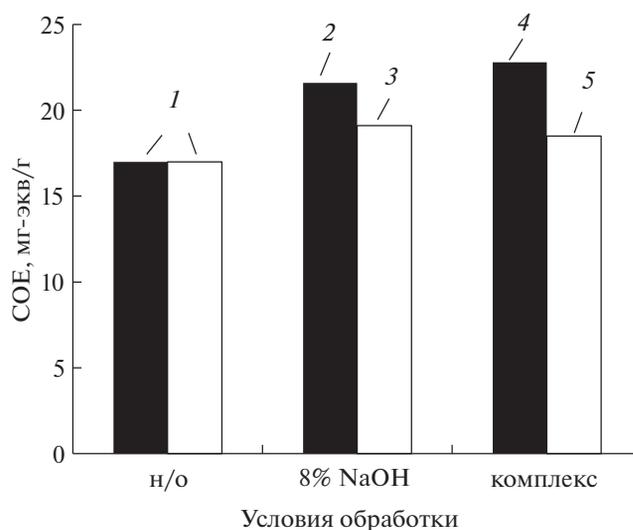
карбоксильных групп. Образование новых функциональных групп в ГК2с, в большей степени гидроксильных, отмечается при МО угля с комплексом окислительно-щелочных реагентов (табл. 2).

В ГК1к и ГК2к не наблюдается изменений в содержании гидроксильных и карбоксильных групп при ароматическом кольце. Количество карбоксильных групп в углеводородных структурах ГК1к и ГК2к возрастает в 2 раза, что может быть связано, большей степени, с деструкцией при механообработке (табл. 2).

Сорбционная обменная емкость (СОЕ) ГК определяется общим количеством функциональных групп. СОЕ образцов ГК1с и ГК2с повышается на 23–26% (рис. 1). Максимальной сорбционной обменной емкостью характеризуются ГК2с (22.8 мг-экв/г). Увеличение значений СОЕ для образцов ГК1к и ГК2к незначительное 11% (рис. 1), происходит за счет вклада карбоксильных групп в углеводородных структурах (рис. 1, табл. 2).

Структурные изменения гуминовых кислот анализировали методом ИК-спектроскопии. Для расчета спектральных коэффициентов в ИК-спектрах выбраны полосы поглощения: 1720 см⁻¹, соответствующая связи С=О, преимущественно в карбоксильных группах, 1260 см⁻¹ – валентным колебаниям С–О и О–Н, 1610 см⁻¹ – валентным колебаниям С=C сопряженных групп в ароматических структурах, 1060 см⁻¹ – спиртовым группам. Полоса 1610 см⁻¹, отвечающая за устойчивое к различного рода воздействиям “ядро” ГК, используется для нормирования ИК-спектра. В табл. 3 приведены спектральные коэффициенты,

представляющие отношение оптической плотности указанных полос поглощения к оптической плотности полосы поглощения 1610 см⁻¹. Значение коэффициента D_{1720}/D_{1610} , характеризующего условное содержание карбоксильных групп, существенно возрастает в ГК1с и ГК2с и практически не изменяется в ГК1к и ГК2к. Увеличение коэффициентов D_{1260}/D_{1610} и D_{1060}/D_{1610} для ГК2с свидетельствует о формировании более окисленных форм гуминовых кислот при МО угля с окислительно-щелочными реагентами.

**Рис. 1.** Влияние условий механообработки угля на сорбционную обменную емкость: 1 – ГК из необработанного угля; 2 – ГК1с; 3 – ГК1к; 4 – ГК2с; 5 – ГК2к.

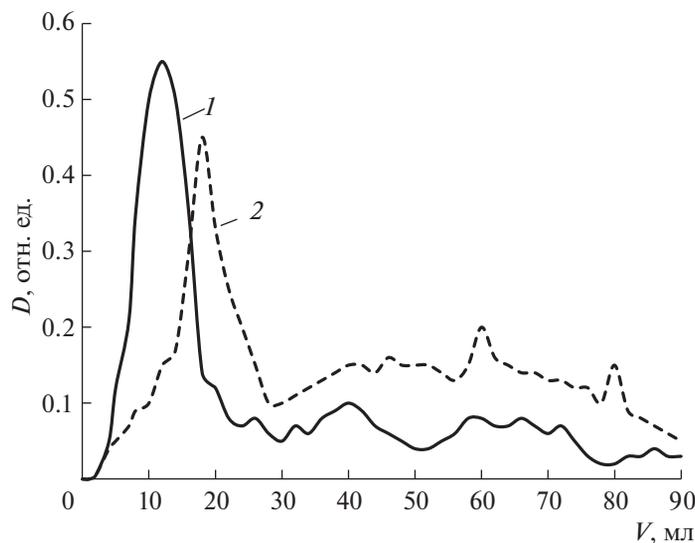


Рис. 2. Гель-хроматограммы элюирования гуминовых кислот: 1 – ГК1к; 2 – ГК1с.

Гель-хроматограммы элюирования гуминовых кислот приведены на рис. 2. Макромолекулы гуминовых кислот находятся в растворе в виде укрупненных фрагментов, объединений, содержащих большое количество функциональных групп. Согласно принципу эксклюзионной гель-хроматографии, более крупные молекулы не задерживаются в порах геля, проходят по колонке и фиксируются раньше молекул с меньшими размерами. Кривые элюирования, представленные на рис. 2, свидетельствуют об одинаковом поли-

дисперсном характере распределения исследуемых образцов. В большем количестве в составе всех исследуемых образцов присутствует высокомолекулярная фракция, определяемая вначале измерения. В результате МО угля происходит разрушение крупных ассоциатов ГК, что приводит к уменьшению их размеров и молекулярной массы. За счет этого для ГК1с отмечаются снижение интенсивности основного пика и смещение в область низкомолекулярных фракций по сравнению с ГК1к.

Значения рассчитанных средних молекулярных масс приведены на рис. 3. Средняя молекулярная масса исходных ГК 39.9 кДа. Более значительное снижение молекулярной массы ГК1с и ГК2с после механообработки угля по сравнению с ГК1к и ГК2к является важным показателем модификации гуминовой структуры, увеличением доступности функциональных групп и разрушением укрупненных агрегированных фрагментов [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффективность механического воздействия на окисленный уголь зависит от многих факторов, одним из которых является энергия удара мелющих тел. Использование в качестве мелющих тел керамических шаров повысило выход гуминовых кислот из угля на 11–16%, а применение стальных шаров – на 25–33%, что может быть связано с изменением механики их движения и величины энергии при падении.

Снижение молекулярной массы ГК после механообработки угля со стальными шарами свидетельствует о модификации их структуры и разру-

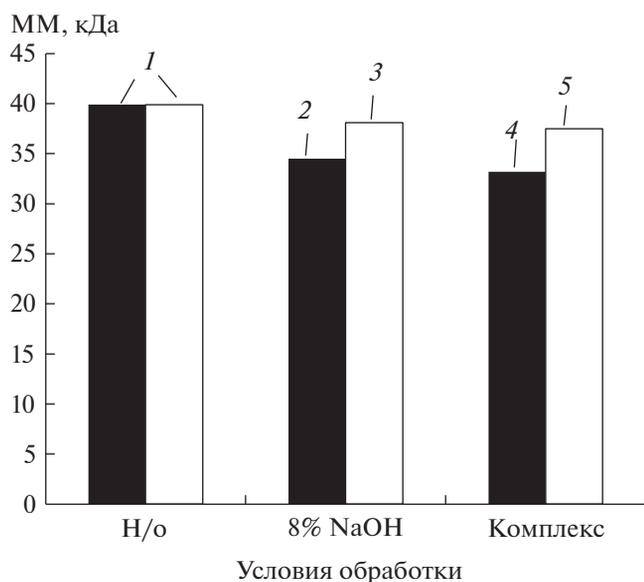


Рис. 3. Влияние условий механообработки угля на среднюю молекулярную массу гуминовых кислот: 1 – ГК из необработанного угля; 2 – ГК1с; 3 – ГК1к; 4 – ГК2с; 5 – ГК2к.

шении укрупненных агрегированных фрагментов.

Увеличение содержания фенольных и карбоксильных групп в структуре гуминовых кислот и их сорбционной обменной емкости после механообработки угля со стальными шарами в присутствии окислительно-щелочных реагентов обусловлено появлением новых групп в результате окисления, а также их освобождением в результате разрушения устойчивых комплексов с металлами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bossuyt H., Six J., Hendrix P.F.* // Soil Biol. Biochem. 2005. V. 37. P. 251.
<https://doi.org/10.1016/J.SOILBIO.2004.07.035>
2. *Lal R.* // Science. 2004. V. 304. P. 1623.
3. *Мальцева Е.В., Нечаев Л.В., Юдина Н.В., Чайковская О.Н.* // ХТТ. 2017. № 1. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2017, vol. 51, no. 1, p. 3.
<https://doi.org/10.3103/S0361521917010062>.
<https://doi.org/10.7868/S0023117717010066>
4. *Савельева А.В., Мальцева Е.В., Юдина Н.В.* // ХТТ. 2017. № 1. С. 56. [Solid Fuel Chemistry, 2017, vol. 51, no. 1, p. 51.
<https://doi.org/10.3103/S0361521917010098>.
<https://doi.org/10.7868/S0023117717010091>
5. *Иванов А.А., Мальцева Е.В., Юдина Н.В.* // ХТТ. 2016. № 1. С. 9. [Solid Fuel Chemistry, 2016, vol. 50, no. 1. P. 7.
<https://doi.org/10.3103/S0361521916010055>.
<https://doi.org/10.7868/S0023117716010059>
6. *Urazova T.S., Bychkov A.L., Lomovskii O.I.* // Russian chemical Bulletin. 2015. V. 64. I. 5. P. 1183.
7. *Скрипкина Т.С., Бычков А.Л., Тихова В.Д., Ломовский О.И.* // Химия твердого топлива. 2018. № 6. P. 16–21. [Solid Fuel Chemistry, 2018, vol. 52, no. 6. P. 356.
<https://doi.org/10.3103/S0361521918060101>
<https://doi.org/10.1134/S0023117718060117>
8. *Ломовский О.И., Болдырев В.В.* Механохимия в решении экологических задач: аналитический обзор. Новосибирск.: ГПНТБ СО РАН. 2006. Сер. Экология. Вып. 79. 221 с.
9. *Baláz P., LaCount R.B., Kern D.G.* // Fuel. 2001. V. 80. № 5. P. 665.
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00146-0](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00146-0)
10. *Turčániová L., Baláz P.* // J. Mat. Synthes. Proc. 2000. V. 8. № 5–6. P. 365.
<https://doi.org/10.1023/A:1011310915324>
11. *Boldyrev V.V.* // Rus. Chem. Rev. 2006. V. 75. № 3. P. 177.
<https://doi.org/10.1070/RC2006V075N03ABEH001205>
12. *Skybova M., Turčániová L., Čuvanová S., Zubrik A., Hredzák S., Hudymáčková, L.* // J. Alloys Compoun. 2007. V. 434. P. 842.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2006.08.310>
13. *Proidakov A.G.* // Solid Fuel Chemistry. 2009. V. 43, no. 1, p. 9.
<https://doi.org/10.3103/S0361521909010030>
14. *Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н.* // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 830. [Physics of the Solid State. 2005. V. 47. № 5. P. 856].
15. *Skripkina T.S., Bychkov A.L., Tikhova V.D., Smolyakov B.S., Lomovsky O.I.* // Environ. Technol. Innov. 2018. V. 11. P. 74.
16. *El Hajjoui H., Fakharedine N., Baddi G.A., Winterton P., Bailly J.R., Revel J.C., Hafidi M.* // Bioresourc. Technol. 2007. V. 98. № 18. P. 3513.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.033>
17. *Nasser A., Mingelgrin U.* // Appl. Clay Sci. 2012. V. 67. P. 141.
<https://doi.org/10.1002/CYIN.2013341>