

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ БУРЫХ УГЛЕЙ ТЮЛЬГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В работе представлены результаты анализа различных схем переработки бурых углей с целью получения гуминовых соединений. Проведенный анализ позволил определить выбор и обоснование схемы переработки бурых углей с учетом фактора минимального загрязнения окружающей среды. Представлены результаты экспериментальных исследований по определению некоторых параметров технологической схемы.

Бурые угли в настоящее время рассматриваются не только как низкокалорийное топливо, но и как источник многих полезных компонентов. Предложено много направлений химической, термической и прочих систем переработки бурых углей, позволяющих получить различные органические и минеральные удобрения, горный воск, битумы и т. д. Однако предлагаемые технологии направлены, прежде всего, на повышение выхода основного продукта, а проблемы экологии при этом практически не рассматриваются.

Прежде всего, эта проблема связана со значительным объемом сточных вод, образующиеся в процессе получения гуминовых удобрений из бурых углей (их объем в 5-25 раз превышает объем готового продукта). Кроме этого, это твердые отходы-«хвосты», объем которых составляет приблизительно 50% от объема исходного сырья. Эти два отрицательных фактора создают значительную нагрузку на окружающую среду.

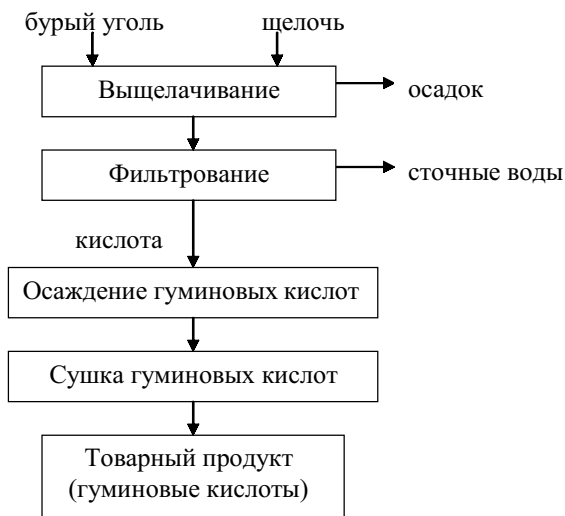


Рисунок 1. Схема щелочной переработки бурых углей

Крупномасштабное производство гуминовых удобрений из бурых углей невозможно без учета данных факторов и решения задач, снижающих их возникновение.

Все существующие схемы получения гуминовых кислот из бурых углей основаны, прежде всего, на способности гуминовых соединений растворяться в щелочных растворах: Однако, как и любой технологический процесс, схемы переработки бурых углей обязательно будут иметь определенные недостатки, связанные с образованием различных отходов, что вызывает экологическую нагрузку на окружающую среду [1-6].

Простейшая схема (щелочная) получения гуминовых соединений из бурых углей представлена на рисунке 1.

По данной схеме измельченный бурый уголь смешивается с щелочным раствором. Образующийся щелочной раствор гуминовых соединений отделяют от нерастворимого осадка минеральной части методом отстаивания или фильтрования. Осадок направляют на захоронение или дальнейшую переработку, а щелочной раствор гуминовых соединений нейтрализуют раствором кислоты. Таким образом, по этой схеме получают:

- 1) осадок гуминовых кислот;
- 2) нерастворимый в щелочи осадок, состоящий из минеральной части, битума и воска;
- 3) Сточные воды, представляющие собой раствор, содержащий продукты нейтрализации щелочи и кислоты.

Недостатком данной схемы является:

- 1) частичное растворение битума в щелочных растворах совместно с гуминовыми соединениями;
- 2) большой объем сточных вод (\approx на 1 т продукта 20 т сточных вод);

3) плохая фильтрация щелочных растворов;

4) образование твердых отходов ($\approx 50\%$ от объема исходного сырья);

Очевидно, что данную схему извлечения гуминовых соединений их бурых углей нельзя считать оптимальной. В случае ее практической реализации неизбежно возникают вопросы, связанные с защитой окружающей среды. Обуславливается это, прежде всего, с образованием большого количества твердых и жидких отходов.

Существует также схема органо-щелочной переработки бурых углей, представленная на рисунке 2.

По данной схеме, измельченный бурый уголь обрабатывается смесями органических растворителей. Образовавшийся при этом экстракт, содержащий битумы и воски, направляется на разгонку, где от него отделяют органический растворитель, который может быть использован вторично при обработке новой партии бурого угля.

Битумы и воски могут использоваться как товарный продукт (2) в дорожном строитель-

стве. Оставшейся остаток (минеральная часть + гуминовые кислоты) как в схеме 1 подвергается обработке щелочью, затем фильтруется. Гуматы осаждают и сушат (продукт 1).

По данной схеме получают:

- 1) гуминовые соединения (продукт 1);
- 2) битумы и воски (продукт 2);
- 3) сточные воды;
- 4) осадок минеральной части.

Недостатками данной схемы являются:

- 1) неполное растворение г.к. в органическом растворителе;
- 2) взрыво- и пожароопасность в ходе технологического процесса, связанные с применением органических растворителей;
- 3) токсичность органических растворителей (спирт – бензол; толуол – спирт).

Очевидно, что практическая реализация данной схемы переработки имеет не только те же недостатки, что и схема 1, но и к ним добавляется сложности, связанные с использованием токсичных и взрывопожароопасных органических растворителей. Поэтому при данной схеме переработки экологические проблемы усугубляются.

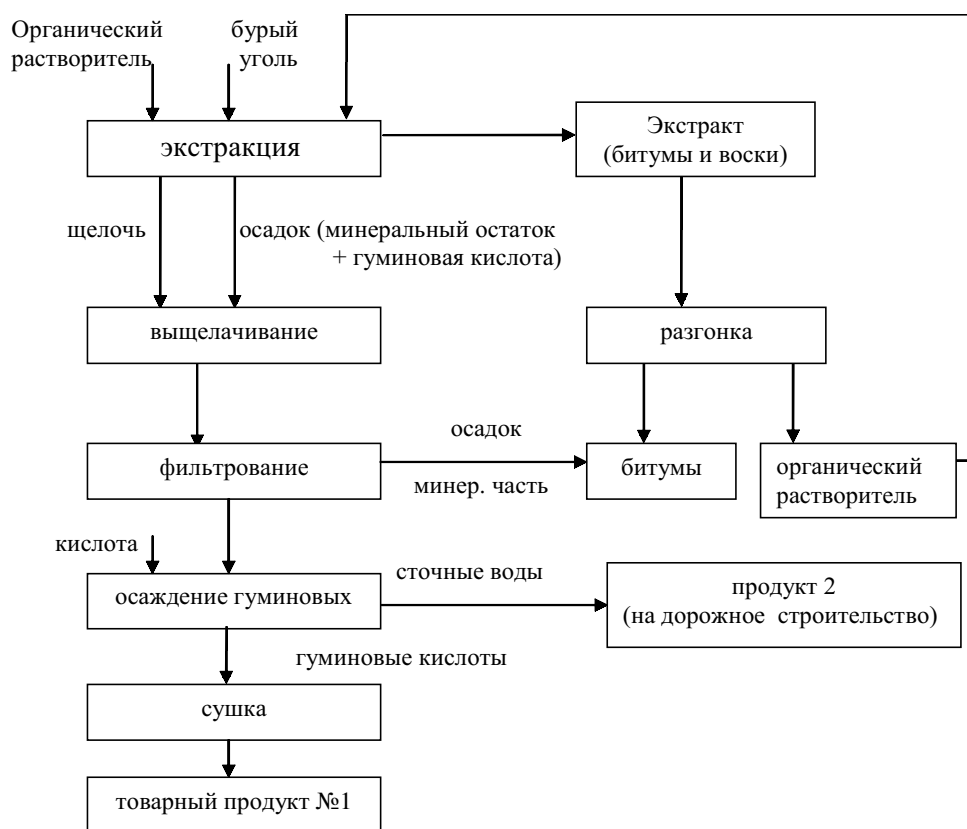


Рисунок 2. Схема органо-щелочной переработки бурых углей

На рисунке 3 приведена схема органо-кислотной переработки бурых углей.

По данной схеме бурый уголь обрабатывается органическим растворителем и экстрагированием разделяется на минеральную и органическую составляющие. После разгонки получают битум (продукт 3) и воск (продукт 4). Осадок, содержащий гуминовые кислоты и минеральную часть, подвергаются обработке кислотой. В результате получают балластные удобрения (гуматы) и растворы солей.

По данной схеме получают:

- 1) балластные гуматы (продукт 1);
- 2) растворы минеральных солей (продукт 2);
- 3) битумы (продукт 3);
- 4) воск (продукт 4).

Недостатки процесса:

- 1) частичное растворение гуминовых кислот в органическом растворителе;
- 2) взрывоопасность и токсичность;
- 3) растворы солей в сточных водах;
- 4) балластные гуматы, содержащие нерастворимые соли.

Существуют другие схемы переработки бурых углей с целью получения гуминовых соединений. Однако они принципиально не отличаются от рассматриваемых схем, а различаются только применением тех или иных химических реагентов (разнообразных по составу и концентрациям кислот и щелочей и органических растворителей, в индивидуальном виде или в смесях).

Таким образом, ни одна из ранее представленных технологических схем не может быть

практически реализована без ущерба для окружающей среды. Поэтому необходима разработка принципиальной схемы получения гуминовых соединений, обеспечивающая минимальное загрязнение окружающей среды.

Очевидно, что данная схема возможна только с учетом комплексного использования исходного сырья и продуктов его переработки. Это позволяет осуществить многотоннажное производство гуминовых удобрений и дополнительных продуктов переработки при минимальной экологической нагрузке на окружающую среду.

В настоящей работе исследована наиболее простая и доступная схема получения гуминовых удобрений из бурых углей. Технология получения гуминовых соединений из бурых углей достаточно проста и основана на растворении гуминовых соединений в щелочных растворах. При последующей нейтрализации образующихся растворов гуминовых соединений минеральными кислотами образуется осадок гуминовых кислот (товарный продукт) и сточные воды, которые представляют собой растворы минеральных солей.

Принципиальная схема исследуемой технологии переработки бурых углей Тюльганского месторождения Оренбургской области приведена на рисунке 4.

При проведении экспериментальных исследований изучалась эффективность извлечения гуминовых соединений в зависимости от следующих факторов:

t – время проведения выщелачивания (мин);
T – температура процесса, °C;

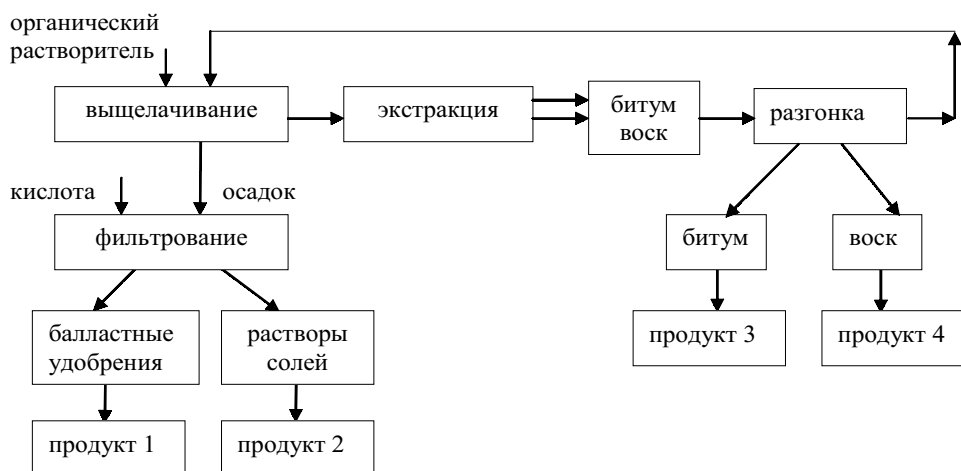


Рисунок 3. Схема органо-кислотной переработки бурых углей

c – концентрация раствора соды (%);
 I – соотношение жидкой и твердой фаз.

Оптимизация технологического процесса проводилась с использованием методов математического планирования [7]. Полученное уравнение регрессии, адекватно описывающее реальный процесс, имеет вид

$$W = -38,41 - 0,0071t^2 - 0,005T^2 - 0,26c^2 + 0,064I^2 + 0,013tT - 0,039tc - 0,03tI + 0,022Tc + 0,018TI - 0,073cI + 1,064t + 0,162T + 6,44c - 0,935I, \quad (1)$$

где W – степень извлечения гуминовых соединений из бурых углей Тюльганского месторождения.

С целью упрощения уравнения (1) были проанализированы уравнения частные уравнения. В частности, при максимальных значениях концентрации соды в растворе (15%) и максимальной температуре (70° С), уравнение (1) принимает вид

$$W = 9,63 - 0,0071t^2 + 0,064I^2 + 1,389t - 0,03tI - 0,77I \quad (2)$$

Для определения оптимальных значений времени выщелачивания и соотношения Ж:Т решается система уравнений из частных производных

$$\begin{cases} dW/dt = -0,0142t + 1,389 - 0,03I \\ L dW/dI = +0,128I - 0,03t - 0,77 \end{cases} \quad (3)$$

Решение данной системы дает $t = 65$ мин и $I = 15:1$.

При данных параметрах процесса выход гуминовых соединений составляет 61,3%.

Уравнение (1) при минимальных значениях температуры и концентрации ($T=25^\circ\text{C}$, $c = 3\%$) принимает вид

$$W = -18,855 - 0,0071t^2 + 0,064I^2 + 1,272t - 0,03tI - 0,704I \quad (4)$$

В этом случае определение оптимальных значений времени выщелачивания и соотношения Ж:Т находится из системы уравнений частных производных

$$\begin{cases} dW/dt = -0,0142t + 1,272 - 0,03I \\ L dW/dI = -0,128I - 0,03t - 0,704 \end{cases} \quad (5)$$

Решение системы (5) дает $t = 6$ мин и Ж:Т = 6:1.



Рисунок 4. Принципиальная схема химической переработки бурых углей

На основании полученных частных уравнений построены частные зависимости изменения выхода гуминовых кислот от всех вышеуказанных факторов. Влияние времени проведения процесса выщелачивания на эффективность извлечения гуминовых удобрений из бурых углей Тюльганского месторождения приведено на рисунке 5.

Как следует из данных, представленных на рисунке 5, частные зависимости носят практически линейный характер. По величине наклона кривых можно сделать вывод о степени влияния изучаемого фактора на процесс извлечения гуминовых кислот. Для зависимости с максимальными значениями факторов, принятых за постоянные (температура процесса, концентрация раствора Na_2CO_3 , соотношение жидкой и твердой фаз), наблюдается наименьший угол накло-

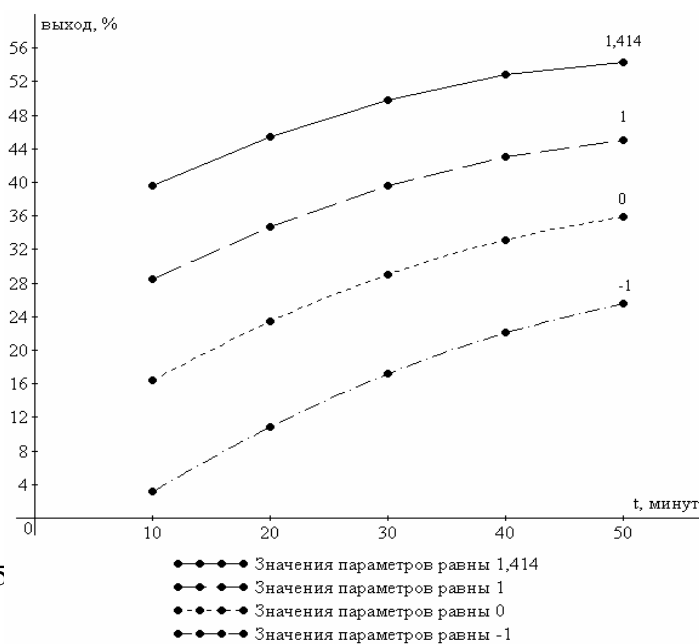


Рисунок 5. Зависимость выхода гуминовых кислот от времени при постоянном значении остальных факторов

на, то есть влияние времени проведения на эффективность незначительно. Наоборот, кривая, отвечающая частной зависимости при минимальных значениях основных параметров, имеет наибольший угол наклона и поэтому можно сказать, что влияние времени на процесс выделения гуминовых кис-

лот из бурых углей в этом случае максимально.

Влияние температуры на процесс выщелачивания гуминовых кислот из бурых углей Тюльганского месторождения приведено на рисунке 6.

Как и следовало ожидать, повышение температуры увеличивает выход гуминовых кислот из бурых углей во всех случаях.

Влияние температуры на процесс выделения гуминовых кислот находится в соответствии с законами формальной кинетики. С повышением температуры возрастает скорость реакции, и, соответственно, увеличивается выход реакции выщелачивания.

Частные графические зависимости, приведенные на рисунке 7, свидетельствуют о том, что величина выхода гуминовых кислот существенно зависит от концентрации щелочного раствора. Оптимальным является интервал концентраций раствора Na_2CO_3 от 8,5 до 11,5%. Тем не менее, оптимальная концентрация должна определяться из величины значений остальных факторов. Чем меньше величина значений рассматриваемых факторов, тем более концентрированные щелочные растворы следует применять.

Влияние соотношения жидкой и твердой фаз на эффективность извлечения гуминовых удобрений из бурых углей приведено на рисунке 8.

Графическое изображение частных зависимостей свидетельствует о неоднозначности влияния величины соотношения жидкой и твердой фаз. Для частной зависимости с максимальными значениями основных параметров наблюдается снижение выхода гуминовых кислот при значении параметра Ж:Т в интервале от 5:1 до 17:1. Чем меньше значение основных параметров, тем меньше интервал значений Ж:Т, в котором происходит снижение эффективности извлечения конечного продукта. Для зависимости с минимальным значением параметров в кодированном виде сни-

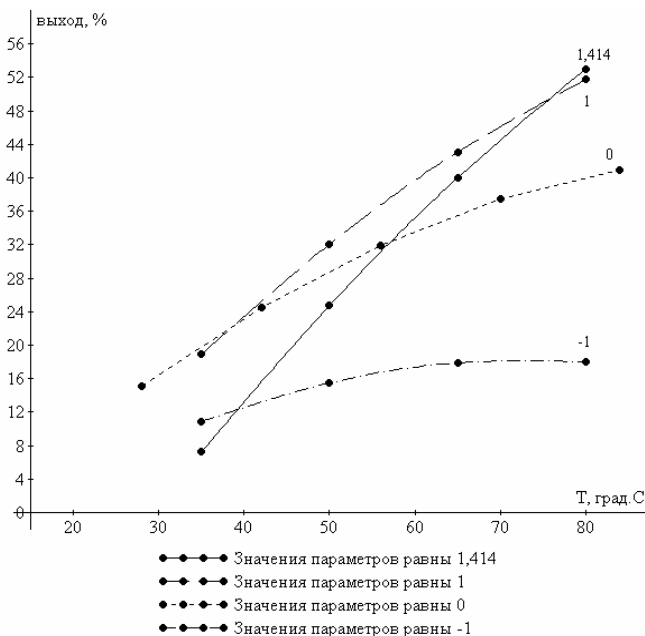


Рисунок 6. Зависимость выхода гуминовых кислот от температуры процесса при постоянном значении остальных факторов

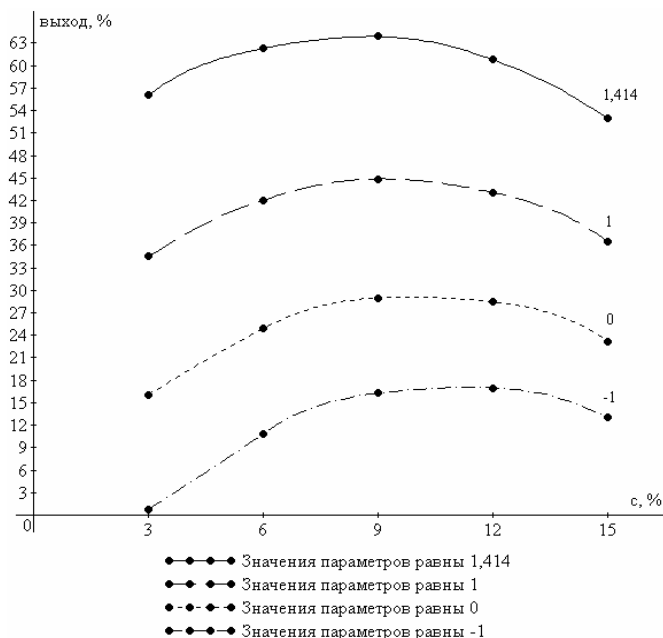


Рисунок 7. Зависимость выхода гуминовых кислот от концентрации раствора Na_2CO_3 при постоянном значении остальных факторов

жение выхода наблюдается в интервале от 5:1 до 10:1. Влияние концентрации раствора Na_2CO_3 на процесс извлечения гуминовых кислот показан на рисунке 7.

Как видно из рисунка 8, при значении Ж:Т = 5:1 наблюдается повышенное значение выхода гуминовых кислот по сравнению со значениями при больших значениях фактора Ж:Т для всех значений основных параметров.

При увеличении соотношения жидкой и твердой фаз вязкость реакционной среды даже при применении концентрированных растворов соды незначительно увеличивается при проведении выщелачивания бурого угля. Это позволяет извлекать большее количество гуминовых кислот. При этом можно утверждать, что степень их чистоты велика.

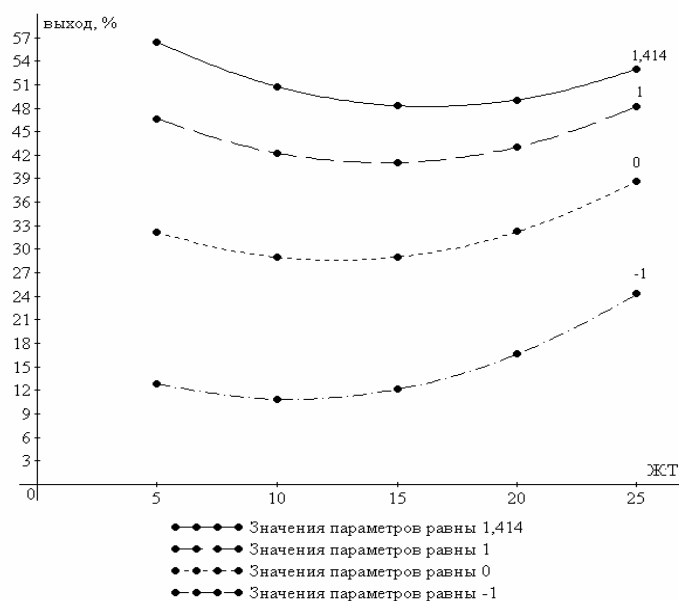


Рисунок 8. Зависимость выхода гуминовых кислот от соотношения жидкой и твердой фаз при постоянном значении остальных факторов

Список использованной литературы:

1. Федорченко, В.И. Исследование бурых углей Тюльганского месторождения в качестве источника химического сырья [Текст]/Л.А.Альметкина, НА.Гончаренко:- сб. науч. тр. / Вестник ОГУ, №4. – Оренбург: ОГУ, 2004. – 168 с.
2. Орлов, Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации [Текст]/ Д.С. Орлов. – М.: МГУ, 1990. – 325 с.
3. Кухаренко, Т.А. Химия и генезис ископаемых углей [Текст]/ Т.А. Кухаренко. – М.: Государственное научно-техническое издание по горному делу, 1960. – 328 с.
4. Пестряков, В.А. Охрана почв и повышение ее плодородия [Текст]/ В.А. Пестряков. – Л.: «Высшая школа», 1977. – 198 с.
5. Кухаренко, Т.А. Исследование в области гуминовых кислот углей различных стадий углеобразования [Текст]/ Т.А. Кухаренко. – М.: «Наука», 1993. – 152 с.
6. Левин, И.С. Особенности Южноуральских Бурых углей и пути их промышленного использования [Текст]/ И.С. Левин, Т.А. Барнякова // сб. науч. тр. «Химия и генезис твердых горючих ископаемых» / Труды I Всесоюзного совещания.– М.: издательство АН СССР, 1950. – С. 112-119.
7. Саутин, С.Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии [Текст]/ С.Н. Саутин.– Л., «Химия», 1975. – 48 с., ил.