

3. Г. АККУЛОВА, А. Б. МОЛДЫБАЕВ, А. Х. ЖАКИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО НИТРОВАНИЯ МАЙКУБЕНСКИХ БУРЫХ УГЛЕЙ

Основной целью проведения окислительной деструкции угля является получение гуминовых кислот. Ранее [1, 2] нами показано, что наиболее эффективным способом их получения для плотных бурых углей Центрального Казахстана является метод окисления азотной кислотой.

Особенность этого процесса в том, что наряду с окислительным действием азотной кислоты реализуется ее нитрирующее влияние. Получаемые при этом гуминовые кислоты, помимо кислородсодержащих групп, содержат нитрогруппы и называются нитрогуминовыми кислотами (НГК), а сам процесс можно назвать окислительным нитрованием. Нитрогруппы в составе гуминовых кислот способствуют значительному повышению их почвоструктурирующих [3, 4], ионообменных и комплексообразующих свойств [5].

В настоящей статье изучено влияние различных факторов на процесс окислительного нитрования бурых углей Майкубенского месторождения и предположена схема образования продуктов нитрования и окисления. Этот процесс для шубаркольских углей изучен в работе [5].

Экспериментальная часть. Майкубенский бурый уголь имеет следующие характеристики, %: A^c 14,31; W^a 8,51; C^r 73,60; H^r 4,70; N^r 1,24; HA^{daf} – 5,0; ΣCOOH+OH – 1,5 мг-экв/г, ΣCOOH – 0,8 мг-экв/г.

Окислительное нитрование угля проводили согласно методике [5] водными растворами азотной кислоты различной концентрации (5–60%) при 25–75°C, продолжительности от 0,5 до 8 ч, расходе кислоты от 1 до 10 г/г угля.

Содержание кислотных групп в нитропродуктах определяли кондуктометрическим титрованием щелочных или аммиачных растворов образцов серной кислотой.

Содержание нитрогрупп определено по данным элементного анализа проб на азот (методом Дюма), а также по данным разложения образцов нитрогуминовой кислоты по методу Морита до азотной кислоты под действием смеси безводных хромовой и серной кислот при 180°C в течение 2 ч [6].

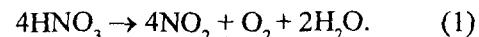
Результаты и их обсуждение. Процесс взаимодействия углей с азотной кислотой протекает

с большим выделением тепла и газов (NO₂, NO, O₂, N₂). Согласно литературе аналогичные реакции с ароматическими углеводородами разной степени конденсированности и замещенности [7–9] – это сложные процессы, в которых протекает ряд последовательно-параллельных реакций окисления, нитрования и окислительно-гидролитического распада образующихся соединений.

Органическая масса угля (ОМУ) представлена конденсированными и замещенными ароматическими системами, а также периферийными алифатическими фрагментами. Участие этих центров в реакциях окисления и нитрования является неоспоримым фактом. Многочисленными экспериментами подтверждается распад угля в этих реакциях на макромолекулы гуминовых кислот и насыщение их функционального состава карбоксильными, карбонильными, хиноидными и перекисными группами, а также нитрогруппами.

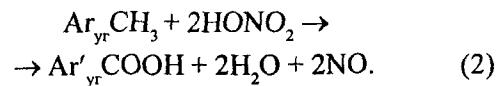
К основным процессам, протекающим в угле под воздействием азотной кислоты, нами предположительно отнесены следующие реакции:

1. Распад азотной кислоты:

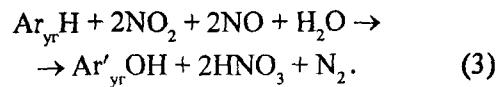


Нитрующим агентом являются ионы нитрозия NO_2^+ .

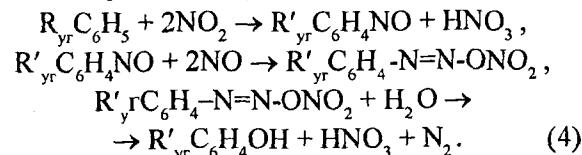
2. Деструктивное окисление по ароматическому ядру с образованием новых карбоксильных групп в макромолекуле угля:



3. Окисление ароматического ядра с образованием новых фенольных групп в макромолекуле угля:



4. Образование кислородсодержащих соединений через промежуточные стадии нитрозирования макромолекул угля:



5. Нитрование по ароматическому ядру макромолекул угля по механизму электрофильного замещения, приводящее к образованию нитроугля (и нитрогуминовых кислот):



В системе на любых этапах протекают окислительно-гидролитические процессы. На каждой стадии присутствуют нитрогуминовые кислоты, поликарбоновые кислоты и газы. Все эти реакции определяют состав и полифункциональность конечных продуктов.

Реакция окислительного нитрования углей протекает в гетерогенных условиях. Направление реакции зависит от многих факторов. Влияние некоторых этих факторов и характеристики продуктов нитрования рассмотрены ниже.

Существенное влияние на процесс получения нитрогуминовых кислот оказывает концентрация азотной кислоты. 5–10% растворы азотной кислоты незначительно повышают выход НГК (от 4,5 до 7–10%). Рост выхода ощущим только для более высоких концентраций азотной кислоты, начиная с 20%-й. Зависимость выхода нитрогуминовых кислот во времени для всех концентраций растворов азотной кислоты носит экстремальный характер (рис. 1). Снижение выхода нитрогуминовых кислот после 5 ч реакции связано с окислительно-гидролитическим распадом их до поликарбоновых кислот. При одинаковой концентрации азотной кислоты (40%, рис. 1 и 2) увеличение соотношения раствора кислоты : уголь в два раза (от 2:1 до 4:1) повышает скорость процесса в 3 раза, а выход НГК – в 1,25 раза (от 60 до 75%).

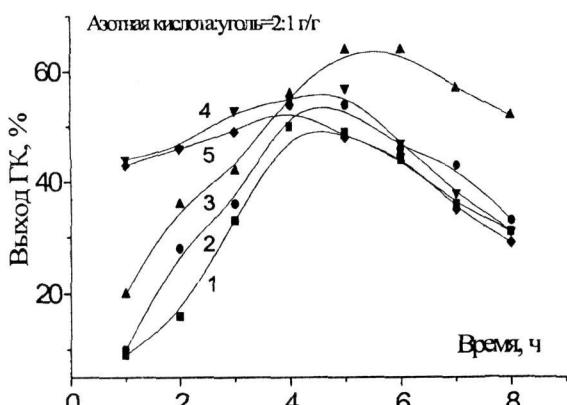


Рис. 1. Влияние продолжительности и концентрации азотной кислоты на процесс окисления бурого угля при 75°C. [HNO₃], %: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50, 5 – 60

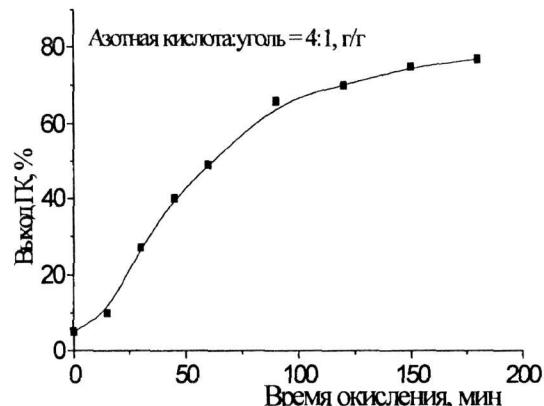


Рис. 2. Зависимость выхода ГК от времени окисления угля 40% азотной кислотой при 75°C

При повышении температуры от 25 до 75°C скорость процесса возрастает в 1,7 раза. Температура реакции подбирается в зависимости от окисленности используемого угля и цели назначения продукта. При получении НГК температурный интервал процесса для бурых углей составляет 60–80°C, для окисленных углей – 40–50°C.

Изменение содержания кислотных групп в ходе окислительного нитрования угля представлено на рис. 3. Как видно, процесс окисления сопровождается нарастанием всех кислотных групп в угольном образце во времени.

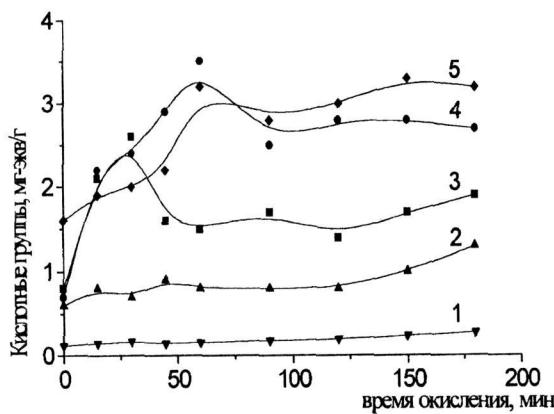


Рис. 3. Зависимость содержания кислородсодержащих групп в угле от времени окисления.
Группы: 1 – перекисные, 2 – хиноидные,
3 – карбоксильные, 4 – фенольные, 5 – карбонильные

Изменение содержания элементного состава (C, H, O, N) окисленных проб во времени показано на рис. 4, 5. Содержание углерода и водорода в пробах снижается, а кислорода и азота увеличивается со временем. Повышение азота в окисленных азотной кислотой пробах угля свидетель-

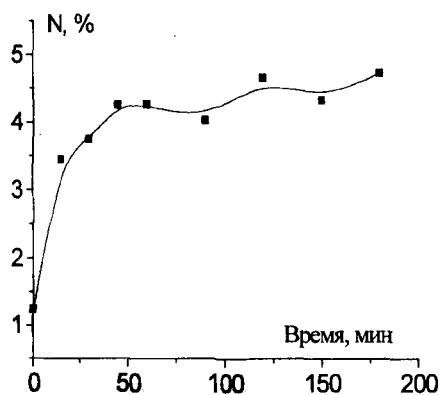


Рис. 4. Изменение содержания азота в процессе окислительного нитрования угля

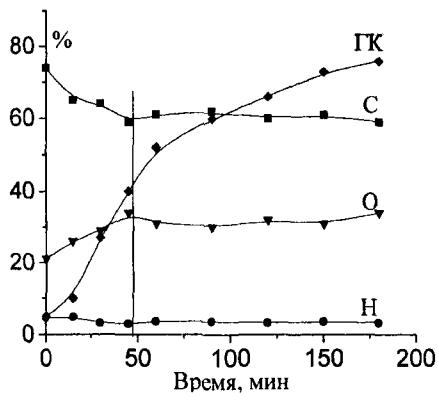


Рис. 5. Изменение элементного состава угля и выхода ГК в процессе окислительного нитрования угля

ствует о нитрирующем действии азотной кислоты. Содержание введенных нитрогрупп в угле составляет ~ 11–13%.

Переломы на рис. 3–5, приходящиеся в основном примерно на 50 мин, можно объяснить протеканием в изучаемой системе уголь-кислота окислительно-гидролитических реакций присоединения и распада.

На первой стадии, до 30–60 мин, происходит присоединение кислорода в форме кислородсодержащих групп и кислородных мостиков, часть которых преобразуется в полиметиленовые мостики. При этом еще не происходит разрыва связей между основными ароматическими звеньями макромолекулы углей. На второй стадии при 30–60 мин происходит разрыв ослабленных связей (кислородные и полиметиленовые мостики, активированные карбоксильными группами) между основными ароматическими системами и образуются гуминовые кислоты. На третьей стадии, после 1 ч протекают параллельные реакции

образования гуминовых кислот и распад ароматических и нафтеновых ядер гуминовых кислот до растворимых фульвокислот и процессы изменения элементного и функционального состава нивелируются. Полученные данные подтверждают существующий механизм окисления угольных веществ с высокой степенью метаморфизма, содержащих высококонденсированные ароматические структуры [9].

Преимуществом использования азотной кислоты для окисления углей (вместо смеси азотной и серной кислоты) является то, что кислота может быть регенерирована и возвращена в сферу производства.

Характеристика продуктов окислительного нитрования майкубенского бурого угля приведена в табл. 1, 2.

Таблица 1. Элементный анализ продуктов окислительного нитрования майкубенских бурых углей

Образец	C, %	H, %	N, %	O+S, %	H/C	O/C
Уголь	73,60	4,70	1,24	20,46	0,77	0,21
НГК	61,10	3,46	5,14	30,29	0,67	0,37
ОУг*	70,20	3,51	4,57	21,72	0,60	0,23

* Остаточный уголь.

Таблица 2. Функциональный анализ продуктов окислительного нитрования

Образец	Кислотные группы, мг-экв/г				
	ССООН + OH	ССООН	CH=O	ArC=O	NO ₂
Уголь	1,50	0,80	1,57	0,59	—
НГК	5,00	2,80	2,45	1,45	2,8 (12,8%)
ОУг	1,60	0,25	0,02	0,90	2,4 (10,9%)

Лабораторными испытаниями показано, что привитые сополимеры нитрогуминовых кислот из бурых углей с виниловыми мономерами обеспечивают более высокий структурирующий эффект на сероземных почвах (80–90%) [3,4], чем аналогичные образцы из естественно-окисленных углей, которые дают всего 20–30% водопрочных агрегатов в сероземной почве. Высокая эффективность буроугольных образцов обусловлена большей молекулярной массой (порядка 5000–6000) и наличием в их составе нитрогрупп [3, 4]. Нитрогуминовые кислоты из бурых углей по эффективности структурообразования на почвах более перспективны, чем ГК природно-окисленных углей [11].

Таким образом, в статье изучен процесс и предложена химическая схема окислительного нитрования бурых углей Майкубенского месторождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кричевский Л.А., Молдыбаев А.Б. // Химия тв. топлива. 1981. № 6. С. 20.
2. Молдыбаев А.Б., Кричевский Л.А. // Деп. в ВИНИТИ, № 23586-83 Деп.
3. Суворов Б.В., Аккулова З.Г., Кричевский Л.А., Джанпессов Р.Д. и др. // Вестник АН КазССР. 1990. № 1. С. 32-36.
4. Аккулова З.Г., Соколова Т.М., Утегенова А.С., Амирханова А.К. // Изв. НАН РК. Сер. биол. 2005. № 5-6. С. 93-98.
5. Жакина А.Х., Утегенова А.С., Аккулова З.Г. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2006. № 1. С. 11-14.
6. Morita Y. // Jap. Analyst. 1973. V. 22. P. 1148.
7. Александрова Г.Г., Вольфович С.И и др. Практикум по химической технологии. М.: Изд-во МГУ, 1968. 365 с.
8. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1969. 670 с.

9. Горелик М.В., Эффос Л.С. Основы химии и технологии ароматических соединений. М.: Химия, 1992. 640 с.

10. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. М.: Недра, 1972. 216 с.

11. Аккулова З.Г. //Материалы межд. научно-практической конф. «Состояние и перспективные направления развития углехимии». Караганда, 2004. С. 28-34.

Резюме

Майқобен кен орнының қоңыр көмірін тотықтырыштық нитрлеу үрдісі зерттелген. Көмірді химиялық түрлендіру схемасы келтірілген және алынған нитрогумин қышқылдары сипатталған.

Summary

Process of oxidative nitration of Maicuben brown coalfield was investigated. The scheme of chemical modification of coal is suggested and synthesized nitroguminic acids were described.

УДК 662. 74:552

ТОО «Институт органического
синтеза и углехимии РК»

Поступила 3.05.06г.