

Наведено огляд даних по взаємодії вугілля з активними розчинниками з метою виділення смолистих компонентів або часткового переведення вугілля у рідку фазу.

The analysis is given of literature sources about the liquefaction of coals by active solvents or extraction from coals of soluble components.

Ключевые слова: вугілля, екстракція, диметилформамід, піридин, диметилсульфоксид.

Екстракція органічними рідинами з метою виділення розчинних компонентів – один з найстаріших методів дослідження вугілля [1].

Початково в якості екстрагентів використовували нейтральні низькокиплячі речовини (бензол, спирт, хлороформ) при температурах процесу нижче від 100 °С, що давало лише незначні виходи екстрагованих речовин (далі – «екстракт»). Останні переважно склалися з восків та смол, тобто компонентів, які не входили в основну структуру вугілля [2]. Екстрагувались лише компоненти, що слабо пов'язані з цією структурою. Кількості екстракту, які склали у випадку торфу чи бурого вугілля до 15-20 % від маси вугілля, суттєво зменшувались із зростанням ступеню вуглефікації каустобіолітів: для більш метаморфізованих копалин вони не перевищували 2-3 %. Отже, екстрактивний метод був непридатним як для зрідження вугілля, так і для висновків щодо його будови. В той же час нагадаємо, що екстракція, особливо бурого вугілля чи торфу, використовувалась для одержання восків та смол.

Становище змінилось після використання як екстрагенту азотних основ, в першу чергу піридину. Завдяки своїй основності вони можуть взаємодіяти з кислотними групами вугільної структури і, утворюючи водневі зв'язки, частково її руйнувати та переводити в розчин. Особливо сильно цей ефект проявляється у випадку проведення екстракції при підвищених температурах, часто під тиском, аж до переходу в надкритичні умови. Внаслідок цього з'явилась низка робіт щодо взаємодії вугілля з т. зв. специфічними розчинниками, які вміщують активні атоми азоту, кисню чи сірки, кінцевою метою яких було повне або часткове переведення вугілля у рідку фазу. Однією з перших робіт у цьому напрямку було дослідження екстракції російського вугілля пласту «Атаман» різними азотними основами –

піридинами, хінолінами, анілінами, а також фенолами – при температурі кипіння [1]. Вихід екстракту змінювався від 0 (піррол) до 31,6 % (хінолін) від маси вугілля і залежав, очевидно, не лише від природи розчинника, але й від температури. Однак однозначних висновків автор не зробив. Що цікаво, фенол та крезол дають майже таку ж кількість екстракту (19-22 %) як і піридин (23 %) чи анілін і толуюдини (23 %). Подібні результати отримані в цій же роботі [1] при екстракції вугілля «Пітсбург», причому екстракція проводилась одними і тими ж розчинниками в автоклавах при температурі 150, 200, 250 та 300 °С. Вихід екстракту зростає із зростанням температури експерименту (толуол: 150 °С – 5,7 %, 200 °С – 14,1 %, 250 °С – 12,8 %; піридин: 200 °С – 20 %, 350 °С – 34,99 %), причому фенол та анілін при більш високих температурах виявились навіть кращими екстрагентами, ніж піридин.

В роботі [3] вітриніт цього ж вугілля було піддано екстракції піридином та алкілпіридинами, причому автори показали, що введення алкільних замісників в сусідні положення до атому азоту екстрагентів суттєво знижує вихід екстракту, особливо у випадку збільшення розміру замісників (третбутил < метил). Авторі пов'язують це погіршення екстрагуючої здатності із зниженням основності екстрагенту. Слід, однак, зауважити, що ці експерименти не зовсім коректні, тому що процес проводили при різних температурах. Очевидно, тут впливають як температурні, так і структурні фактори, що узгоджується з думкою Драйдена [4].

Думку про вплив основності екстрагенту на його екстрагуючу здатність по відношенню до вугілля підтверджує в своїх роботах і Мажец [5]. Порівняння екстрагуючої здатності основних розчинників по відношенню до бурого вугілля різних родовищ виконано в роботі [6]. Авторі використовували як екстрагенти ряд аліфатичних амінів (C₃, C₅, етилендіамін), аміноспирти, піридин, а також етер – триглім і водний розчин КОН при температурах 80-200 °С (автоклав). Ними стверджено, що при цьому проходить частковий гідроліз етерних груп у вугіллі і тому сумарна вага залишку+екстракту може перевищувати початкову масу вугілля. Швидкість та повнота розчинення вугілля залежать від природи розчинника, марки вугілля і температури процесу, причому найбільш активним виявився розчин КОН, в якому досягають майже 100 %-ого перетворення, з чого автори роблять висновок, що макромолекули бурого вугілля взаємопов'язані через етерні групи. Активним солубілізатором є також етилендіамін, а в ряді аліфатичних амінів їх здатність розчинювати зростає із збільшенням довжини ланцюга від C₃ до C₈.

Екстракцію кам'яного вугілля Іллінойс № 6 рядом азотвмісних розчинників при 100 °С досліджено в ро-

боті [7]. Найкращим розчинником виявився бензиламін, для котрого вихід екстракту в більшості випадків у 1,5-3,0 рази вищий, чим з піридином (хоча є винятки) і складає до 45-50 % від маси вихідного вугілля. Подібними добрими екстрагуючими властивостями характеризуються етилендіамін, N-метилпіролідон та етаноламін. В той же час вихід екстракту в толуолі не перевищує 4 %. В подальших роботах ці ж автори вивчили хімічний склад екстрактів і показали наявність в них етерних та фенольних груп.

Активними екстрагентами є також амідні карбонових кислот. В роботах [8, 9] досліджено екстракцію бурого вугілля Кансько-Ачинського басейну та кам'яного вугілля Кузбасу диметилформамідом в апараті Сокслета. Досягнуті виходи екстрактів складають 15-25 %.

Виходячи з припущення, що ароматичні структури вугілля пов'язані етерними зв'язками і результати екстракції залежать від їх розриву, в ряді робіт досліджено екстракцію вугілля змішаними розчинниками. Так автори роботи [10] показали, що суміші піридину з сірководнем є суттєво кращими екстрагентами бітумінозного вугілля Таїгею чи Шін-Юбарі, ніж кожен з компонентів поодиноці. Цей синергетичний ефект особливо помітний для вугілля Шін-Юбарі: вихід екстракту піридином менше від 5 %, а суміш 1:1 піридину з CS₂ дає сумарний вихід більше від 40 %. Додаток сірководню є ефективним синергетиком екстракції також для диметилформаміду, гексаметилтриміду фосфорної кислоти та диметилсульфоксиду.

Той факт, що екстракція вугілля супроводжується розривом зв'язків в його полімерній структурі, підтверджено дослідями з екстракції хіноліном при 420 °С модельного полімеру – фенолформальдегідної смоли [11].

Активним екстрагентом є також суміш сірководню з іншим амідом – N-метилпіролідом. Особливо його активність зростає при додаванні незначних кількостей (25-50 мг на 1 кг вугілля) таких сполук, як тетраціанетилен чи пара-фенілендіамін, що сприяють розриву асоціативних зв'язків між макрофрагментами структури вугілля. Вихід екстракту з вугілля Іллінойс № 6 зростає тоді від 29,7 до 34,8 %, а з вугілля Urper Greepots – від 51,4 до 81,3 % (!) [12].

Також і інші біполярні розчинники, такі як диметилсульфоксид, вищі діалкілсульфоксиди та діалкілсульфони є добрими екстрагентами вугілля чи горючих сланців; їх ефективність порівнювана з етилендіаміном чи амидами карбонових кислот [13, 14].

Наведені дані показують, що ряд органічних розчинників, особливо тих, що вміщують гетероатоми азоту, кисню чи сірки, здатні у значній мірі розчинити вугілля, частково руйнуючи його структуру. Ефективність їхньої дії залежить від їх будови, причому основними

факторами впливу є як основність, так і особливості просторової будови. Однак спроби кількісного опрацювання зв'язку між фазами, хімічними властивостями екстрагентів та виходом екстракту до останнього часу були безуспішними внаслідок складності самого процесу екстракції, який залежить від багатьох факторів. Це відноситься, в тому числі, до застосування положень термодинаміки розчинів полімерів згідно з моделлю Флорі-Хагінса, чи пов'язання виходу екстракту з донорним числом Гутмана DN [7]. Нещодавно нами було показано, що відносно успішним є підхід до цієї проблеми на основі принципу лінійності вільних енергій, згідно з якою зміна термодинамічного потенціалу системи визначається сумою змін енергії поодиноких взаємозалежних сольватаційних та інших процесів. Показовим тут можна вважати опрацювання даних по набряканню вугілля Іллінойс № 6 [15]. Ступінь набрякання, тобто кількість поглинутого розчинника, зменшується із збільшенням його мольного об'єму (внаслідок утрудненнь у проникненні більших молекул у структуру вугілля), але зростає із збільшенням основності – завдяки взаємодії з кислотними групами вугілля. Але ці залежності не лінійні і лише сумарне врахування обох цих факторів призводить до одержання адекватної лінійної залежності. Подібний принцип виявився ефективним при узагальненні даних щодо екстракції бітумінозного вугілля та лігніту [16] чи менилітових сланців [17] – вихід екстракту пов'язаний з фізико-хімічними характеристиками реагенту складними багатопараметровими лінійними рівняннями, що враховують сумарний ефект різних можливих взаємодій.

Одночасно треба вказати, що, враховуючи відносно складні технологічні умови екстракції (переважно високі рівні тиску й температури, неминучі втрати розчинника, відносно помірний вихід рідких фракцій) цей метод не можна на сьогодні вважати економічно доцільним для одержання синтетичного рідкого палива із кам'яного вугілля. Він може знайти застосування лише для отримання восків та смол з бурого вугілля чи торфу.

Бібліографічний список

1. Киблер М.В. Действие растворителей на угле. / Киблер М.В. [в кн.] Химия твердого топлива. – М.: Иностранная литература, 1951. – С. 144-267.
2. Лазаров Л. Структура и реакции углей / – София: Издательство АН Болгарии, 1990. – 102 с.
3. Halleux A. Extraction Experiments on Coal with Various Pyridine Bases / Halleux A., Tschamler H. // Fuel. – 1959. – V. 36. – № 3. – P. 291-294.
4. Dryden I.Y. Action of solvents on coals at lower temperatures 1-A qualitative survey of the effects of liquids upon bright coals of low rank / Dryden I.Y. // Fuel. – 1951–V. 3. – P. 39-42.
5. Marzec A. Chemical Structure of Coal and Mechanism of its Extraction / Marzec A., Sobkowiak M. // Erdöl und Kohle. – 1981. – V. 34. – № 1. – S. 38-40.
6. Van Bodegom B. Etalaction of Solvents on coal at low temperatures. I. Low-rank coals / Van Bodegom B., Van Vin Y.R.A., Van Kessel G.M.M. [et al.] // Fuel. – 1984. – V. 63. № 3. – P 346-354.
7. Mayo F.R. Extractions and reactions of coals below 100 °C 1. Solubilities of coals in piridine and amines / Mayo F.R., Zevely J.S., Pavelka L.A. // Fuel. – 1988 – V. 67. – № 5. – P. 595-599.
8. Екатеринаина Л.Н. Экстракция углей активными растворителями в связи со склонностью их к восстановлению / Екатеринаина Л.Н., Мотовилова Л.В., Долматова А.Г., Жарова М.Н. // Химия твердого топлива. – 1978. – № 5. – С. 42-43.
9. Екатеринаина Л.Н. Исследование экстракции углей диметилформамидом / Екатеринаина Л.Н., Мотовилова Л.В., Долматова А.Г., Андреев А.И. [в кн.] Переработка угля в жидкое газообразное топливо – М.:1982. – С. 142-152.
10. Masashi I. Carbon disulphide-pyridine mixture, a new efficient extraction solvent for coal / Masashi I., Minora R. // Fuel. – 1983. – V. 62. – № 6. – P. 744-766.
11. Ouchi K. Solvolysis Extraction using guinoline and Phenol Resin as Coal Model / Ouchi K., Hirota A., Itoh R. // Fuel Proc. Tech. – 1977. – V. 1. – № 1. – P. 21-30.
12. Giray E.S.V. Increase of the extraction yields of coals by the addition of aromatic amines / Giray E.S.V., Chen C., Takonohashi T., Iino M. // Fuel. – 2000. – V. 79. – P. 1533-1538.
13. Ray J. Action of Dipolar Aprotic Solvents on Coal / Ray J., Banerjee P., Singh P. N. // Indian J. Tech. – 1976. – V. 14. – № 6. – P. 298-300.
14. Rudnick L.R. Extraction of tarsands or oil with organic sulfoxides or sulfones. [Mobil Oil Corp.]. Патент США N 4242195, опубл. 30.12.1980 г.
15. Макитра Р.Г. Зависимость степени набухания углей от физико-химических свойств растворителей / Макитра Р.Г., Пристанский Р.Е. // Химия твердого топлива. – 2001. – № 5. – С. 3-16.
16. Брык Д.В. Математическое описание процесса экстракции углей растворителями / Брык Д.В., Макитра Р.Г., Пальчикова О.Я. // Химия твердого топлива. – 2005. – № 2. – С. 39-45.
17. Брык Д.В. Экстракция менилитовых сланцев органическими растворителями / Брык Д.В., Макитра Р.Г., Пальчикова О.Я. // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – № 7. – С. 1106-1109.

Рукопис надійшов до редакції 22.11.2010