

**УЛЬТРАЗВУКОВА ЕКСТРАКЦІЯ ВУГІЛЛЯ  
ОРГАНІЧНИМИ РОЗЧИННИКАМИ**  
**THE COAL ULTRASONIC EXTRACTION WITH  
ORGANIC SOLVENTS**

© 2013 Брик Д.В к.т.н (ІТТГК НАНУ),  
Макітра Р.Г., д.х.н., Мідяна Г.Г., к.х.н (ВФХГК  
ІнФОВНАНУ);  
Пальчикова О.Я., Семенюк М.В.  
(ІТТГК НАНУ)

**Bryk D.V. PhD in Technical Sciences,**  
(IGGGK NAS of Ukraine),  
**Makitra R.G. Doctor of Chemistry,**  
**Midyana G.G. PhD in Chemistry,**  
(VPHGK InPhOVNAS of Ukraine),  
**Pal'chikova Ya., Semenyuk M.V.**  
(IGGGK NAS of Ukraine)

*Вихід екстракту із вугілля під дією органічних розчинників зростає під дією ультразвуку. Однак адекватне описання залежності ефективності процесу від властивостей екстрагентів може бути отримано тільки шляхом застосування багатопараметрових лінійних рівнянь. Полярність розчинника сприяє екстракції, а його електрофільність та мольний об'єм протидіють цьому процесові. Це саме відноситься і до питомої поверхні вугілля, яка утворюється після процесу екстракції.*

*Extract yield from coal under organic solvents increases if ultrasonic is used. However, equivalent correlation to extraction agent properties is achieving by multivariate liner equitation.*

Ключові слова: вугілля, екстракція, ультразвук, багатопараметрове рівняння.  
Keywords: coal, extraction, ultrasonic, multivariate equitation.

\*\*\*\*\*

**Е**кстракція вугілля органічними розчинниками знайшла широке застосування як при вивченні його структури, так і для одержання вугільних бітумів. Однак їх вихід при низькотемпературній екстракції обмежений, тому переважно процес проводять із застосуванням різних інтенсифікуючих факторів – підвищеної температури, безперервної екстракції в апараті Сокслета, а в останній час – в надкритичних умовах або під дією ультразвуку.

На вихід екстракту суттєво впливає також природа самого екстрагенту, щоправда спроби описати кількісну залежність між його виходом та якими-небудь фізико-хімічними характеристиками рідкої фази дотепер були безуспішними. В тому числі це відноситься до спроб одержати таку залежність на основі теорії регулярних розчинів, згідно з якою вихід екстракту  $Q$  (в % або грамах) визначатиметься параметром розчинності рідини по Гільдебранду  $\delta$ . При пробудові графічних залежностей  $Q$  від  $\delta^2$  отримують наближені, параболічні дзвоноподібні криві, причому низка експериментальних даних значно від них відхиляється (напр. [1]). Причиною таких неузгоджень вважають в першу чергу те, що теорія регулярних розчинів не враховує ефекту специфічних кислотно-основних взаємодій компонентів системи.

Очевидно, для одержання адекватної кількісної картини процесів, що здійснюються в рідкій фазі, тобто сумарної зміни вільної енергії системи  $\Delta G$ , необхідно враховувати енергетичні ефекти  $\Delta g$  усіх реалізованих там процесів:  $\Delta G = \Sigma \Delta g$ , що є можливим, згідно з принципом лінійності енергій, за допомогою багатопараметрових рівнянь.

Нами в попередніх роботах [2-4] показано, що залежність виходу екстракту з вугілля  $Q$ , а також ступінь його набрякання  $P$  в органічних розчинниках можуть бути адекватно пов'язані з їх властивостями за допомогою рівняння (1), яке враховує здатність екстрагентів як до специфічної, так і неспецифічної сольватації:

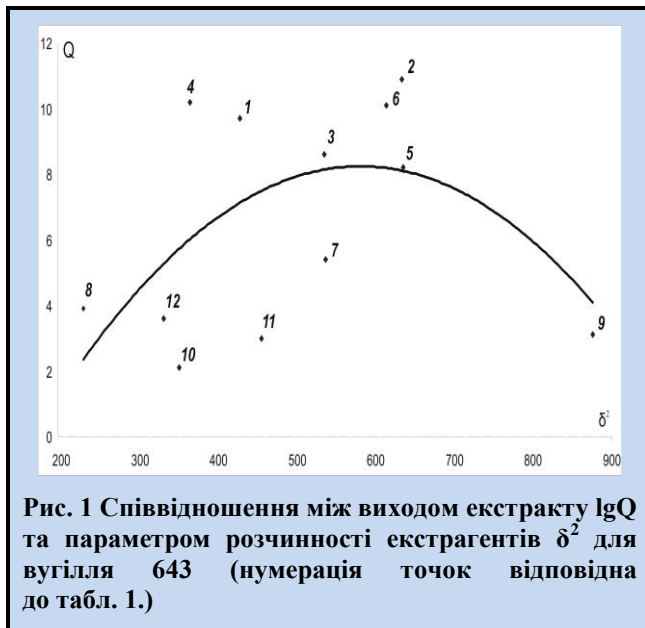
$$Q = a_0 + a_1(n^2 - 1)/(n^2 + 2) + a_2(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) + a_3V + a_4E_T + a_5\delta^2 + a_6V_m \quad (1).$$

В рівнянні (1)  $n$  та  $\epsilon$  – показник заломлення світла та діелектрична проникність розчинників, які характеризують їх поляризованість і полярність,  $V$  і  $E_T$  – їх основність за Пальмом і електрофільність за Райхардтом, квадрат параметра розчинності  $\delta^2$  пропорційний до енергії когезії (самоасоціації) рідин, а  $V_m$  – їх мольний об'єм [5]. Рівняння (1) виявилось адекватним при узагальненні даних з екстракції вугілля та сланців як при кімнатній, так і при підвищеній температурах, а також даних по їх вичерпній екстракції в апараті Сокслета. Тому було доцільним перевірити його придатність для узагальнення даних з виходів вугільних екстрактів, одержаних під дією ультразвуку.

В роботі [6] досліджено вихід екстракту  $Q$  та збільшення питомої поверхні вугілля  $F$  під дією дванадцяти розчинників різної природи для трьох марок бітумінозного вугілля США. Екстракцію зразків вугілля масою 1,5 г проводили при 30 °С на протязі 3 год за допомогою 75 мл розчинника при розмішуванні під дією ультразвукового опромінення частотою 25 кГц. Після експерименту абсорбований екстрагент усували екстракцією ацетоном і зразок висушували при 120 °С. В усіх випадках значення обох досліджуваних величин суттєво збільшуються порівняно з експериментами при екстракції зразків в апараті Сокслета протягом 24<sup>х</sup> годин, що автор пояснює полегшенням розриву Ван-дер-Ваальсових зв'язків між молекулами бітумів та основної структури вугілля. Однак спроби кількісно пов'язати ці величини з такими параметрами розчинників, як  $\delta$  чи їх донорні DN або акцепторні AN числа за Гутманом, не дали позитивного результату.

В табл. 1 наведено на основі роботи [6] величини  $Q$  (%) та питомої поверхні  $F$  (м<sup>2</sup>/г), яка визначалась за рівнянням Дубініна-Поляні на основі абсорбції CO<sub>2</sub> при 25 °С для зразку вугілля PSOC 643 (тут і надалі маркування зразків вугілля надається згідно з першоджерелом [6]) після екстракції дванадцятьма розчинниками. Досліджуване вугілля мало наступні характеристики, % daf: зольність – 7,5; вміст С – 79,8; Н – 5,7; S – 2,7; N – 1,4; O – 10,3.

На рис. 1 показано співвідношення між одержаними в роботі [6] експериментальними виходами екстрактів  $Q$  та параметром розчинності  $\delta^2$  екстрагентів. Як видно, точки приблизно розміщуються на дзвоноподібній кривій, максимум якої відповідає високополярним розчинникам з великими значеннями  $\delta$ . Проте водночас спостерігаються і численні відхилення, наприклад для високополярного метанолу, який є поганим екстрагентом, не зважаючи на високу величину  $\delta^2$ . Протилежне явище спостерігаємо для тетрагідрофурану. Це й не дивно, тому що парний коефіцієнт кореляції  $r$  між  $Q$  та  $\delta^2$  дорівнює всього 0,188.



В той же час при узагальненні даних з табл. 1 по рівнянню (1) одержано шестипараметровий вираз (2) з високим значенням множинного коефіцієнта кореляції  $R = 0,9706$ :

$$Q = 21,7240 + (12,8883 \pm 8,3664) f(n^2) + (56,9394 \pm 6,9919) f(\epsilon) - (0,0005 \pm 0,0029) V - (0,8505 \pm 0,1104) E_T + (0,0039 \pm 0,0042) \delta^2 - (0,0981 \pm 0,0237) V_m \quad (2).$$

Середньоквадратична похибка  $s = \pm 0,8044$ .

Коефіцієнти регресії при деяких членах рівняння характеризуються великими відхиленнями, які інколи перевищують їх абсолютну величину, що вказує на незначимість відповідних членів рівняння. Тому, згідно з [5], проведено перевірку значимості членів рівняння шляхом їх почергового виключення з обчислень. Таким чином встановлено незначимість членів, що характеризують основність  $V$  та енергію когезії екстрагентів  $\delta^2$  – після їх виключення одержано чотирипараметрове рівняння  $Q = f(n^2, \epsilon, E_T, V_m)$  з  $R = 0,9682$ , тобто знижується несуттєво. Незначимість цих членів легко пояснити розривом відповідних асоціативних зв'язків під дією ультразвуку. Відносно малозначимий також вплив параметра поляризованості – при його виключенні отримуємо трьохпараметрове рівняння (3) з також прийнятним значенням  $R \leq 0,95$ :

$$Q = 23,4102 + (56,9795 \pm 5,5960) f(\epsilon) - (0,7767 \pm 0,0905) E_T - (0,0953 \pm 0,0209) V_m; R = 0,9573; s = \pm 0,967 \quad (3).$$

Вихід екстракту Q (%) та значення питомої поверхні F (м<sup>2</sup>/г) для вугілля 643 при екстракції органічними розчинниками

№	Екстрагенти	Q	F	lgQ			δ <sup>2</sup> , Дж/мл
				експер.	розрах.	Δ lgQ	
1	Піридин	9,7	250	0,9868	0,9665	-0,0203	427,1
2	Етилендіамін	10,9	282	1,0374	0,9935	-0,0440	633,5
3	N-метилпіролідон	8,6	242	0,9345	0,9514	0,0169	534,2
4	Тетрагідрофуран	10,2	280	1,0086	0,9746	-0,0340	363,8
5	Діметилсульфоксил	8,2	260	0,9138	0,9648	0,0510	634,9
6	Діметилформамід	10,1	288	1,0043	0,9829	-0,0214	613,6
7	Ізопропанол	5,4	155	0,7324	0,6547	-0,0777	536,5
8	Діетиловий етер	3,9	124	0,5911	0,7241	0,1330	228
9	Метанол	3,1	122	0,4914	0,5377	0,0463	876,2
10	Бензол	2,1	120	0,3222	0,2883	-0,0339	349,7
11	Анілін	3,0	111	0,4771	0,5048	0,0277	454,7
12	Діметиланілін	3,6	127	0,5563	0,5127	-0,0436	330,1

Знак «мінус» при параметрі електрофільності екстрагентів зрозумілий – адже бітумінозне вугілля має в своїй структурі ряд кислотних груп (–COOH, –OH), які відштовхують електрофільні екстрагенти, наприклад спирти; збільшення мольного об'єму екстрагентів утруднює їх проникнення в пори вугілля. Визначаючим параметром екстракції є полярність екстрагентів, однак парний коефіцієнт  $r$  між  $Q$  та  $f(\epsilon)$  становить лише 0,590. Тому для одержання адекватного опису процесу екстракції необхідно враховувати «корегуючий» вплив двох інших факторів – електрофільності та мольного об'єму. Щоправда, згідно з принципом лінійності вільних енергій, між зміною  $\Delta G$  та викликаними нею змінами макропараметрів системи спостерігається логарифмічна залежність, тому дані табл. 1 були нами перераховані повторно, але з використанням значень не  $Q$ , а  $lgQ$ . Таким чином було одержано шести- та трипараметрові рівняння (4) і (5). В останніх знаки і значимості поодиноких членів такі ж, як в рівняннях (2) і (3), але величини  $R$  суттєво вищі, тобто вони краще описують зв'язок між характеристиками екстрагентів та одержуваними виходами екстрактів:

$$lgQ = 1,5013 + (0,5075 \pm 0,5636) f(n^2) + (4,6095 \pm 0,4710) f(\epsilon) - (0,0000 \pm 0,0002) B - (0,0567 \pm 0,0074) E_T + (0,0001 \pm 0,0003) \delta^2 - (0,0056 \pm 0,0016) V_m; R = 0,9773; s = \pm 0,0542 \quad (4),$$

$$lgQ = 1,5727 + (4,6103 \pm 0,3335) f(\epsilon) - (0,0545 \pm 0,0054) E_T - (0,0054 \pm 0,0012) V_m; R = 0,9742; s = \pm 0,0576 \quad (5).$$

На рис. 2 представлено співвідношення між обчисленими по рівнянню (5) та експериментальними значеннями  $lgQ$ . Між ними спостерігається задовільна лінійна залежність, більшість точок вкладається в коридор помилок  $s = \pm 0,0576$ . Більш значимі відхилення, але не більші від  $\pm 2s$ , спостерігаються лише для двох розчинників: ізопропанолу (№ 7) та діетилового етеру (№ 8).

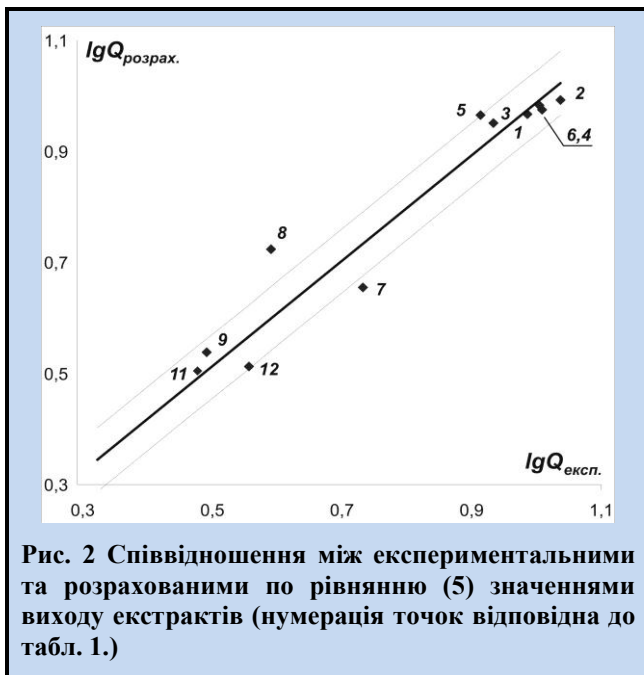
В роботі [6] автор наводить також дані щодо питомої поверхні вугілля  $F$ , визначеної після обробки

його різними екстрагентами. Цей показник визначали за адсорбцією  $CO_2$  або  $N_2$  при декількох температурах. Зроблено загальний висновок, що чим повніше проходить процес екстракції, тим більшою буде доступна вільна поверхня, – очевидно, завдяки більш повному «очищенню» пор, причому обробка вугілля екстрагентами з одночасним застосуванням ультразвуку більш ефективна, ніж навіть багатогодинна екстракція в апараті Сокслета. Однак спроби кореляції значень  $F$  з  $\delta^2$ ,  $DN$  чи  $AN$  мало задовільні. Дещо кращі, але теж параболічні залежності одержано між  $F$  та часткою  $DN/AN$ , однак фізичне значення цього останнього параметру неясне [7]. Тому ми зробили спробу описати вплив фізико-хімічних властивостей розчинників  $lgF$  за допомогою вищенаведеного рівняння (1) і також одержали задовільне узагальнення:

$$lgF = 3,0868 + (1,0464 \pm 0,3895) l(n^2) + (3,2772 \pm 0,3255) f(\epsilon) - (0,0003 \pm 0,0001) B - (0,0523 \pm 0,0051) E_T + (0,0005 \pm 0,0002) \delta^2 - (0,0048 \pm 0,0011) V_m; R = 0,9767; s = \pm 0,0375 \quad (7).$$

Це є наслідком того, що збільшення питомої поверхні вугілля внаслідок збільшення доступності пор залежатиме від повноти екстракції. Знаки та значимості поодиноких членів рівняння (7) такі ж, як і для самого процесу екстракції. Незначимі також члени з  $B$  та  $\delta^2$ , проте виключення члену з  $f(n^2)$  знижує  $R$  значніше – до 0,9407. Проте, якщо з розгляду виключити найнеузгодженіші дані для лише одного розчинника – діетилового етеру, – то дані для решти одинадцяти розчинників можна узагальнити трьохпараметровим рівнянням (8) з високим ступенем кореляції:

$$lgF = 3,3507 + (2,8624 \pm 0,1493) f(\epsilon) - (0,0436 \pm 0,0025) E_T - (0,0052 \pm 0,0006) V_m; R = 0,9890; s = \pm 0,0258 \quad (8).$$



**Рис. 2** Співвідношення між експериментальними та розрахованими по рівнянню (5) значеннями виходу екстрактів (нумерація точок відповідна до табл. 1.)

Подібні результати були отримані і при узагальненні інших даних, наведених в роботі [6] для екстракції під дією ультразвуку зразків вугілля № 345 і № 371 (табл. 2), хоча для одержаних задовільно високих значень  $R \geq 0,95$  в деяких випадках необхідним

було виключати з розгляду дані для одного-двох екстрагентів. Нижче наведено результати обчислень та спрощені рівняння для Q та F.

**Вугілля 345** (% daf): зольність 12,8, вміст C – 82,4; H – 5,8. Для 12<sup>ти</sup> розчинників одержано для Q вираз з  $R = 0,8937$ ; після вилучення з розгляду даних для N-метилпіролідону значення R стає рівним 0,9653; члени з B та  $\delta^2$  є незначимі:

$$\lg Q = 2,3200 + (1,1988 \pm 0,376) f(n^2) + (1,8114 \pm 0,2658) f(\epsilon) - (0,0437 \pm 0,0040) E_T - (0,0012 \pm 0,0011) V_m; R = 0,9650; s \pm 0,0429. \quad (9)$$

Знаки при поодиноких членах рівняння (9) такі ж, як в попередньому випадку для вугілля 643 (5). Член з  $f(n^2)$  відносно малозначимий – при його вилученні R знижується до лише 0,9282.

Для F одержано шестипараметрове рівняння з  $R = 0,9615$ , в якому члени з  $\delta^2$  та B малозначимі:

$$\lg F = 3,3856 + (3,1527 \pm 0,5015) f(\epsilon) + (0,0003 \pm 0,0002) B - (4,0504 \pm 0,0005) E_T - (0,0061 \pm 0,0014) V_m; R = 0,9588; s = 0,0637 \quad (10)$$

Відносно малозначимим є і параметр основності – при виключенні члена з B R трьохпараметрового рівняння  $\lg F = f(\epsilon, E_T, V_m)$  стає рівним 0,9478.

Таблиця 2

**Вихід екстракту Q (%) та значення вільної поверхні F (м<sup>2</sup>/г) для вугілля 345 та 371 після екстракції органічними розчинниками**

№	Екстрагент	Вугілля 345		Вугілля 371	
		Q	F	Q	F
1	Піридин	10,8	283	10,4	243
2	Етилендіамін	10,4	270	7,6	227
3	N-метилпіролідон	12,6	215	9,5	232
4	Тетрагідрофуран	7,9	240	4,1	196
5	Диметилсульфоксид	7,4	166	5,8	164
6	Диметилформамід	8,4	209	9,1	184
7	Ізопропанол	4,6	103	3,5	74
8	Диметилловий етер	5,7	116	3,1	94
9	Метанол	4,1	87	3,0	62
10	Бензол	6,6	80	5,2	104
11	Анілін	4,5	72	3,6	71
12	Диметиланілін	3,6	111	3,2	89

Практично такі ж результати одержано для більш високозольного (16,7 %) та більш метаморфізованого (вміст, % daf: С – 84,8; Н – 5,5) вугілля № 371. При узагальненні даних по Q для дванадцяти екстрагентів R дорівнює лише 0,8576 і для одержання адекватного рівняння необхідно виключити дані для трьох розчинників – бензолу, діметилсульфоксиду та тетрагідрофурану; тоді R стає рівним 0,9900. Малозначимими є члени з В,  $\delta^2$  та  $V_m$ :

$$\lg Q = -0,4190 + (1,2415 \pm 0,5101) f(n^2) + (5,9434 \pm 0,5690) f(\varepsilon) - (0,0391 \pm 0,0052) E_T; R = 0,9675; s \pm 0,0601 \quad (11).$$

Відповідно для s R = 0,9188; після виключення даних для ДМСО R стає рівним 0,9769. Як і у попередніх випадках, члени з В та  $\delta^2$  незначимі:

$$\lg F = 3,4100 + (1,8637 \pm 0,6570) f(n^2) + (0,4999 \pm 0,4369) f(\varepsilon) - (0,0603 \pm 0,0009) E_T - (0,0086 \pm 0,0018) V_m; R = 0,9494; s \pm 0,0728. \quad (12).$$

Таким чином, дані з екстракції вугілля органічними розчинниками при його ультразвуковому опроміненні можуть бути узагальнені лише багатопараметровими рівняннями, причому основним визначаючим фактором є полярність екстрагентів, яка збільшує вихід екстракту. Електрофільність та мольний об'єм зменшують його вихід.

### Бібліографічний список

1. **Sanada G.** Solvent Extraction of Coal-Relation between the Yield of Extract and the Solubility Parameter of the Solvent / **G.Sanada, H.Honda** // *Bull. Chem. Soc. of Japan.* – 1962. – vol. 35. – 8. – P. 1358-1360.
2. **Брык Д.В.** Математическое описание процесса экстракции углей растворителями / **Д.В.Брык, Р.Г.Макитра, О.Я.Пальчикова** // *Химия твердого топлива.* – 2005. – № 2. – С. 39-45.
3. **Брык Д.В.** Экстракция карпатских менилитовых сланцев органическими растворителями / **Д.В.Брык, Р.Г.Макитра, О.Я.Пальчикова** // *Журнал прикладной химии.* – 2006. – Т. 79. – № 7. – С. 1206-1209.
4. **Макитра Р.Г.** Застосування рівнянь лінійності вільних енергій для узагальнення даних з процесів набрякання та екстракції вугілля в органічних розчинниках / **Р.Г.Макитра, Д.В.Брык** // *Углехимический журнал.* – 2009. – № 3-4 – С. 30-33.
5. **Makitra R.G.** Correlation Analysis in Chemistry of Solutions / **R.G.Makitra, A.A.Turovsky, G.E.Zaikov.** – Ed. VCH. – Utrecht-Boston, 2004. – 320 p.
6. **Klotzkin M.P.** Solvent Treatment of Coal. 2-Effect on Microporosity of Extractions in the Presence of Ultrasonic Energy / **M.P.Klotzkin** // *Fuel.* – 1988. – Vol. 67. – № 1. – P. 104-108.
7. **Klotzkin M.P.** Solvent Treatment of Coals. Effects on Microporosity at Ambient Temperature / **M.P.Klotzkin** // *Fuel.* – 1985. – Vol. 64. – № 3. – P. 1092-1086.

Рукопис надійшов до редакції 07.07.2012