

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ

ІНІ/факультет	Навчально-науковий технологічний інститут
Кафедра	Хімічних технологій та інженерії
Спеціальність	161 Хімічні технології та інженерія
Форма навчання	Денна

**КВАЛІФІКАЦІЙНА МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА**

Фурсова Інеса Андріївна

на тему Дослідження процесу обробки бурого вугілля алканолами з метою отримання високоякісних восків

науковий керівник к.х.н., доцент



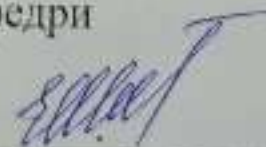
Кормер М.В.

**Робота допущена до захисту в ЕК**

Протокол засідання кафедри

від 14.01. 2025 р. № 8

Завідувач кафедри



к.т.н., доцент Шмельцер К.О.

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ  
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
Кафедра Хімічних технологій та інженерії

Рівень вищої освіти другій (магістерський)  
Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія  
(шифр і назва)

Завідувач кафедри

Хімічних технологій та інженерії

ЗАТВЕРДЖУЮ

  
(підпис)

доцент, к.т.н.

Шмельцер К.О.

(посад., вчене звання,  
прізвище ініціали)

« 15 » січня 2025 року

### ЗАВДАННЯ

#### НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА

Фурсової Інеси Андріївни

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема кваліфікаційної роботи магістра «Дослідження процесу обробки бурого вугілля алканоломи з метою отримання високоякісних восків»

керівник кваліфікаційної магістерської роботи

Кормер Марина Віталіївна, к.х.н., доцент

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу № 796-ст від «21» листопада 2024 р.

2. Строк подання студентом кваліфікаційної роботи до кафедри 08.01.2025

3. Вихідні дані кваліфікаційної роботи магістра

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

4.1 Аналітична частина: Груповий склад бурого вугілля. Хімічний склад та властивості бітумів бурого вугілля. Буровугільний віск та смоли: промислові способи отримання буровугільного воску, екстракційне вилучення бітумів із модифікованого вугілля. Алкілування бурого вугілля як метод модифікації органічної маси.

4.2 Основна частина: Вплив алкілування на вихід та склад бітумів. Взаємодія бурого вугілля зі спиртами, зміна складу рідкої фази при алкілуванні бурого вугілля, вплив природи каталізатора та будови спирту на процес алкілування вугілля, охорона праці та основні заходи по захисту навколишнього середовища, економічна доцільність процесу алкілування.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Завданням графічний матеріал не передбачений

6. Консультанти розділів кваліфікаційної роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1 Аналітична частина	Кормер М.В., доцент	<i>Кормер</i>	<i>Кормер</i>
2 Основна частина	Кормер М.В., доцент	<i>Кормер</i>	<i>Кормер</i>

7. Дата видачі завдання «15» листопада 2024 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів кваліфікаційної роботи	Примітка
1.	Аналітична частина	29.11.2024	
2.	Основна частина	20.12.2024	
3.	Оформлення пояснювальної записки	27.12.2024	
4.	Подання роботи до кафедри	15.01.2025	
5.	Захист роботи в ЕК	21.01.2025	

Злобувач

Керівник кваліфікаційної роботи

*Кормер*  
\_\_\_\_\_  
(підпис)

*Кормер*  
\_\_\_\_\_  
(підпис)

*Фурсова І.А.*  
\_\_\_\_\_  
(прізвище та ініціали)

*Кормер М.В.*  
\_\_\_\_\_  
(прізвище та ініціали)

\*Примітка. Бланк друкується з обох сторін на одному аркуші.



## АНОТАЦІЯ

Фурсова І.А. Дослідження процесу обробки бурого вугілля алканолами з метою отримання високоякісних восків. – Рукопис.

Кваліфікаційна магістерська робота за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». Державний університет економіки і технологій. Навчально-науковий технологічний інститут. Кривий Ріг, 2025.

Кваліфікаційна магістерська робота присвячена методам попереднього алкілування бурого вугілля низькомолекулярними спиртами при низьких температурах для підвищення ефективності вилучення хімічних продуктів – восків та смол. Буре вугілля придатне для алкілування, так як містять значні кількості оксигеновмісних функціональних груп, здатних реагувати зі спиртовими гідроксидними групами в умовах кислотного каталізу.

Даний метод низькотемпературної обробки твердих горючих копалин дає змогу отримувати з алкілуваного вугілля до 75 % бітумів за малостадійною послідовною схемою. У роботі показано, що основними реакціями в перетвореннях компонентів бітумів і деполімеризації органічної маси вугілля є естерифікація та переестерифікація, які призводять до руйнування естерних зв'язків, а також до руйнування системи водневих зв'язків усередині та між окремими асоціатами органічної маси.

В результаті алкілування спиртами термостійкість залишкового вугілля знижується, збільшується вихід летких речовин і поліпшуються спікальні властивості, що відбивається у збільшенні індексу Рога з 10 до 18.

Значний вихід екстрагованої речовини досягнуто при спиртовому алкілуванні низькосортного метаморфічного вугілля і торфу в присутності мінеральних та органічних кислот за різних умов проведення реакції.

*Ключові слова:* буре вугілля, спирти, алкілування, кислотний каталіз, буровугільний віск

## ЗМІСТ

ВСТУП	8
АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА	10
1.1 Груповий склад бурого вугілля	10
1.2 Залишкове вугілля	11
1.3 Бітуми, загальні уявлення	11
1.4 Бітуми торфу	14
1.5 Хімічний склад та властивості бітумів бурого вугілля	17
1.6 Буровугільний віск	19
1.7 Екстракційні смоли бурого вугілля	21
1.8 Промислові способи отримання буровугільного воску	22
1.9 Гумінові кислоти	25
1.10 Екстракційне вилучення бітумів із модифікованого вугілля	28
1.11 Алкілування, яке супроводжується процесом відновлення	34
1.12. Алкілування за Фріделем-Крафтсом та алкілування за атомом Оксигену (невідновлене алкілування)	37
1.13 Вплив алкілування на спікання вугілля	38
1.14 Висновки до аналітичної частини	40
2 ОСНОВНА ЧАСТИНА	42
2.1 Вплив алкілування на вихід та склад бітумів	42
2.2 Взаємодія бурого вугілля зі спиртами	47
2.3 Екстракційні смоли	52
2.4 Зміна складу рідкої фази при алкілуванні бурого вугілля	55
2.5 Вплив природи каталізатора та будови спирту на процес алкілування вугілля	58
2.6 Вплив алкілування на властивості залишкового вугілля	67
2.7 Охорона праці та безпека життєдіяльності	71
2.7.1 Підвищена запиленість і загазованість повітря робочої зони	73

2.7.2 Підвищений рівень вібрації та шуму	74
2.7.3 Електробезпека	76
2.7.4 Пожежна безпека	77
2.8 Екологічна безпека	80
2.9 Безпека життєдіяльності в надзвичайних ситуаціях	71
2.10 Розрахунок економічної доцільності процесу алкілування	82
2.11 Висновки до основної частини	84
ВИСНОВКИ	86
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	88

## ВСТУП

Традиційно тверді горючі копалини використовують для отримання теплової енергії, а їх хімічний потенціал не знаходить гідного застосування. Багато в чому це зумовлено низьким ступенем перетворення органічної речовини твердих палив у вуглекислотних технологіях, які за цим показником значно поступаються процесам нафтопереробки.

Тверді горючі копалини низької стадії вуглефікації – торфи і буре вугілля містять екстракційні бітуми і гумінові речовини, які можливо використовувати в різних галузях промисловості. Тому таке вугілля може бути джерелом різноманітних цінних хімічних продуктів, що мають високий ринковий попит. Міністерство енергетики України оцінює запаси бурого вугілля на рівні від 6 до 8 мільярдів тонн, які переважно зосереджені у Дніпровському буровугільному басейні.

Одним з основних технологічних прийомів для отримання практично важливих речовин з твердих горючих копалин є екстракція. Основним продуктом такої екстракційної переробки є гірський віск і солі гумінових кислот (гумати). Найбільший виробник буровугільних восків у світі – ROMONTA GmbH (Німеччина) випускає до 30 тис. т. восків на рік, що становить понад 80 % світового виробництва.

Підвищенню ефективності вилучення хімічних продуктів із вугілля може сприяти попереднє алкілування вихідної сировини такими реагентами, як олефіни, галогеналкіли, низькомолекулярні спирти.

Для алкілування спиртами найбільший інтерес становить вугілля низького ступеню метаморфізму, наприклад, буре вугілля, яке містять значні кількості оксигеновмісних функціональних груп, здатних реагувати зі спиртовими гідроксидними групами в умовах кислотного каталізу.

Алкілування спиртами кисневмісних функціональних груп є одним із найефективніших способів руйнування міжмолекулярних взаємодій в органічній масі вугілля і збільшення їх розчинності в м'яких умовах. Найбільш

реакційноздатними об'єктами для такого виду модифікування це торфи, буре вугілля, кам'яне вугілля низьких стадій вуглефікації та їх окислені форми, що можуть стати основою для одержання гірського воску, аліфатичних карбонових кислот, гумінових речовин та інших цінних продуктів.

Здебільшого процеси хімічної переробки вугілля вельми багатостадійні й технічно складніші, ніж відповідна технологія переробки нафти. Вирішення проблеми лежить у пошуках легкодоступних, активних реагентів і каталізаторів, і способів хімічного впливу на вугільну речовину за мінімальних витрат. Одним з таких є низькотемпературній екстракційній метод модифікації бурого вугілля з метою збільшення виходу та поліпшення якості цільових продуктів.

Таким чином, відкривається принципова можливість отримання вихідних речовин для органічного синтезу з нового виду сировинного ресурсу – твердих горючих копалин, альтернативного нафті та газу.

## АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА

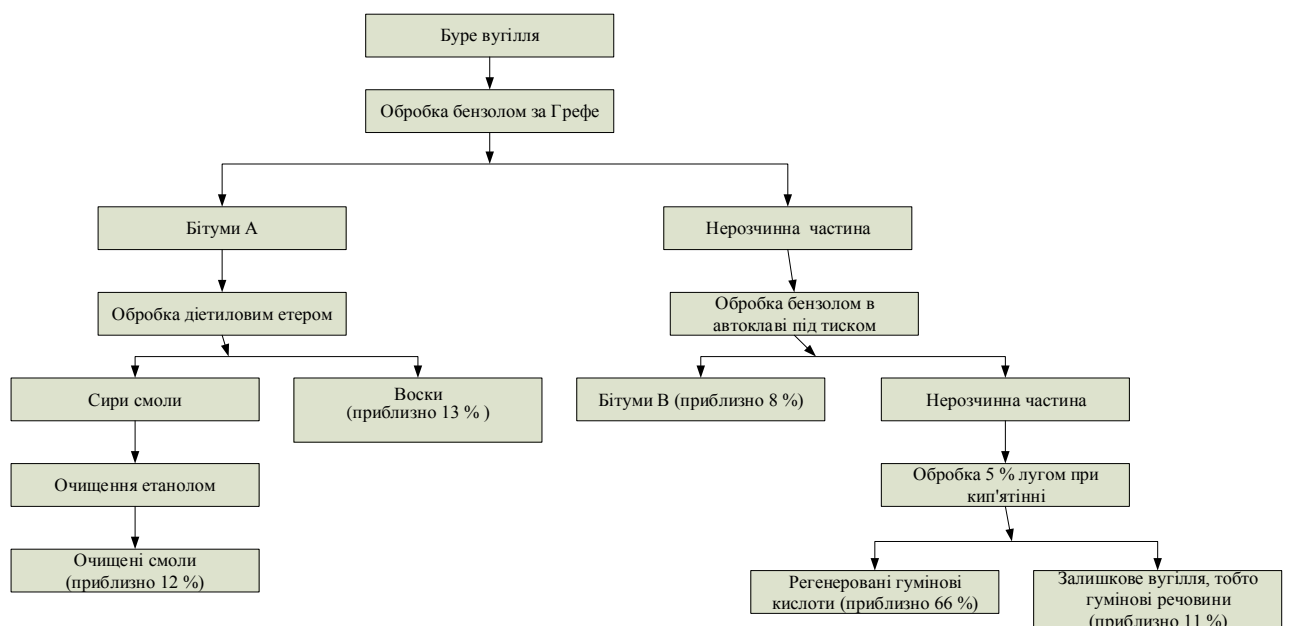
### 1.1 Груповий склад бурого вугілля

Поділ складних сумішей на групи речовин, кожна з яких має однакові властивості щодо дії органічних розчинників, лугів, мінеральних кислот або інших реагентів, прийнято називати груповим аналізом.

Методик для групового аналізу бурого вугілля запропоновано багато, що пояснюється особливостями складу цього вугілля, в залежності від родовища, а також властивостями компонентів, які входять до нього.

Спільним для багатьох методик є те, що спочатку виділяються бітуми шляхом обробки вугілля органічними розчинниками, а потім гумінові кислоти – слабкими водними розчинами лугів. Оскільки вода (холодна і гаряча) з бурого вугілля витягує дуже мало речовин, а 2 % хлоридна кислота на це вугілля практично не діє, то продукт, що залишається після вилучення з бурого вугілля бітумів і гумінових кислот, називається «залишкове вугілля».

Для прикладу приведена схема В. Шнейдера [1].



**Рис. 1.1** Схема групового аналізу бурого вугілля за В. Шнейдером

Примітка: Розроблено з використанням [1]

## 1.2 Залишкове вугілля

Низка дослідників вважає, що в залишковому вугіллі з бурого вугілля можуть бути присутніми в невеликих кількостях також целюлоза і лігнін. Однак це припущення справедливе лише для найменш зрілого бурого вугілля, оскільки прийнято типове буре вугілля відрізняти від торфу саме за ознакою відсутності в бурому вугіллі целюлози і лігніну. На цій підставі відповідно до уявлень Г.Л.Стаднікова зазвичай до залишкового для бурого вугілля відносять продукти декарбоксілювання гумінових кислот. Таким чином, схематично груповий склад органічної маси бурого вугілля може бути представлено:

$$\text{Буре вугілля} = \text{бітуми} + \text{гумінові кислоти} + \text{залишкове вугілля} \quad (1.1)$$

Кількісний вміст залишкового в бурому вугіллі можна оцінити за такими двома прикладами [2]: з українського землистого бурого вугілля було виділено бітумів – 15 %, гумінових кислот – 45 %; таким чином, на частку залишкового вугілля припадає 28 % (зола – 12%); із іншого бурого вугілля виділено було: бітумів – 2,7%, гумінових кислот – 2%; на частку залишкового вугілля припадає в цьому випадку – 83,3% (зольність – 12%). У бурому вугіллі залишкове вугілля може становити навіть переважну за кількістю частину.

## 1.3 Бітуми, загальні уявлення

Для точнішого розуміння природи вугілля застосовуються методи впливу на вугілля різних органічних розчинників. Органічні речовини вугілля, розчинні в киплячому бензолі або хлороформі за нормальних умов, називають бітумом А, іноді сюди відносять і органічні речовини, розчинні в спиртобензолі. Додаткову кількість органічних речовин, отриманих із вугілля під тиском тими самими розчинниками, називають бітумом В.

Органічні речовини, отримані з вугілля після вилучення з нього бітумів А і В і руйнування карбонатів 10 % хлоридною кислотою тими самими розчинниками, називають бітумом С. Встановлено, що кількість і склад бітумів, які витягують із вугілля, залежить від природи вугілля, застосовуваного розчинника, умов обробки і підготовки вугілля. (табл. 1.1)

Таблиця 1.1

### Характеристика бітумів

Паливо	Температура плавлення, °С	Елементний склад, %			Число		
		С	Н	О+N	кислотне	омиле ння	йодне
торф	73-111	71-72	5-9	19-23	36-81	61-201	16-32
буре вугілля	71-81	78-81	8-11	8-13	11-72	41-265	16-41
кам'яне вугілля	81-111	81-85	6-8	8-13	до 41	до 41	навколо 101

Примітка: Розроблено з використанням [3]

З табл. 1.1 можна побачити, що буровугільний бітум порівняно з бітумами торфу, кам'яного вугілля більш збагачений воднем. Вміст суми кисню й азоту середній. Число омилення вказує на зменшення кисню в бітумах від торф'яної стадії до кам'яновугільної. Зростання йодних чисел вказує на збільшення ненасичених сполук, що входять до складу бітуму від торфу до кам'яновугільної стадії. Усі ці зміни можна уявити як складний комплекс паралельних процесів декарбоксілювання, дегідратації, ангідридикації та дегідрування, що відбуваються в процесі метаморфізму палива.

Зазвичай бітуми вилучають із твердого палива в апараті Сокслета. Процес екстрагування складається з трьох стадій [3]:

- 1) деполімеризації, тобто розщеплення складних комплексів молекул на простіші, які більш розчинні в органічних розчинниках;
- 2) розчинення в органічних розчинниках сполук, які утворилися при деполімеризації;
- 3) диспергування гумусової частини вугілля.

Можливість екстрагування вугілля пов'язана з його колоїдною

природою. Бітум, що отримується в результаті екстрагування, являє собою колоїдну систему. Як і будь-яка колоїдна система, екстракт вугілля складається з двох фаз: а) дисперсійне середовище (масляниста фаза), що складається з бітумів; б) дисперсна (міцелярна фаза) – міцелярне ядро, що складається з гумінових речовин [4].

Відомо, що активність розчинника для диспергування визначається (за інших рівних умов) його поверхневим натягом і буде тим вищою, чим вище буде натяг. Величина молекул розчинника визначає силу взаємодії між молекулами розчинника й вугілля. Тому розчинники з більш великими молекулами витягують з вугілля більше екстракту.

Під час взаємодії подрібненого вугілля з розчинником останній спочатку проникає в агрегати міцел вугілля, потім у міжміцелярний простір і екстрагує бітуми. Далі розчинник проникає всередину міцел, викликаючи розпушення та розрив частинок. Частинки далі рівномірно розподіляються у розчиннику і зумовлюють подальший перехід вугільної речовини в розчин з утворенням органічного золю.

Закінченням процесу екстрагування слід вважати момент, коли в розчин переходить до 25 % вугілля [4]. Далі буде проходити процес пептизації, тобто подальший перехід у колоїдний стан більш великих дисперсних частинок, що властиво ліофільним колоїдам. Розчинник, що використовується для екстракції, має бути сухим.

Встановлено, що зі збільшенням віку палива вихід бітумів А і В зменшується, але збільшується кількість бітуму С. Причому бітум С характеризується відсутністю воску і збільшеним вмістом водню (6,9-10,3 %).

Основне призначення бітумів, виділених з бурого вугілля, – одержання буровугільного воску, який знаходить застосування в точному литті для виготовлення воскових поліграфічних композицій, електроізоляційних матеріалів, мила, клея та емульсій, мастил, лаків і фарб [5]. Бітуми також можна застосувати як сировину для органічного синтезу. Завдяки високій температурі плавлення, хімічній стійкості та блиску буровугільний віск

знаходить великий попит у хімічній промисловості. Буре вугілля, з якого отримано бітум, називається екстрагованим. Це вугілля використовують як паливо, добриво в сільському господарстві тощо [5].

#### 1.4 Бітуми торфу

Речовини, що витягуються органічними розчинниками з різних видів твердих горючих копалин, зазвичай називають бітумами (синоніми сирий торф'яний віск, сирий буровугільний віск, монтан-віск). Розрізняють бітуми А, В і С. Бітумами А називають екстраговані речовини, отримані з ТГК екстракцією бензолом або сумішшю бензолу з етанолом (1:1) в екстракторах Сокслета при температурі кипіння розчинника або дещо нижчій за неї. Якщо вугілля після вилучення бітуму А обробити 10 % HCl, промити і просушити, то спирто-бензоловим розчином додатково можна витягти бітум С. При обробці звільнених від бітуму А ТГК в автоклаві бензолом за методом Фішера отримують бітум В. Зазвичай у літературі під бітумом мають на увазі саме бітум А [6, 7].

Бітуми торфу є речовинами від темно-бурого до чорного кольору, які містять віск, вуглеводні, смоляні кислоти й масла. З верхового торфу отримують значно більше бітумів, ніж з низинних. Встановлено, що зі зростанням ступеня розкладання торфу збільшується кількість видобутих бітумів [7].

За вмістом бітумів різні види торфу розташовані в ряд: верховий тип – сосново-пухнастий > пухнастий > сосновий > сосново-сфагновий > шейхцерієвий > пухнастий-сфагновий > шейхцерієво-сфагновий; низинний тип - шейхцерієвий > сосновий > деревно-очеретяний > деревно-осоковий > сфагновий > осоково-гіпновий > осоково-сфагновий.

Елементний і груповий склад бітумів залежить від виду торфу і застосовуваного розчинника. Під час екстракції бензином бітум містить восків до 62 %, парафінів – до 23 % і масел – до 20 %. Елементний склад бітумів

залежить від виду застосовуваного розчинника і конкретної сировини (табл.1.2).

Таблиця 1.2

### Елементний склад бітумів торфу

Розчинник	Масова частка елементів, %				
	С	Н	О	N	S
Бензол	72-81	9,6-1,9	7,6-18,9	1,6	0,15-0,65
Бензол:спирт (1:1) (після бензолу)	65,5-72,8	7,5-10,5	17,5-26,7	0,52-0,71	-
Петролейний етер	51-61	3,5-7,4	31-39	0,95	-
Бензин	82	12,9	6,1	-	-

Примітка: Розроблено з використанням [8]

Наявність у складі бітумів азоту опосередковано вказує на присутність алкалоїдів. Однак поки що немає літературних даних, що описують виділення алкалоїдів із торфу.

У табл. 1.3 представлено дані щодо впливу застосовуваного розчинника на вихід і склад бітуму торфу.

Таблиця 1.3

### Вплив хімічної природи розчинника на вихід і склад бітуму із сосново-пухнастого торфу (R = 35-40 %)

Розчинник	Масова частка виходу бітуму, %	Склад бітуму, %	
		віск	смолиста частина
Петролейний етер	7,2	88	14
Бензин	3,5	72	30
Діетиловий етер	5,9	53	49
Бензол	6,0	68	35
Ацетон	9,7	39	61
Метанол	8,3	33	67
Бутан-1-ол	13,1	33	69

Примітка: Розроблено з використанням [8]

Згідно з дослідженнями [8], показано, що торф'яний бітум складається з вільних кислот та їх естерів (80,7 %). Із 80,2 % сумарних кислот 27,9 % це насичені жирні кислоти, з яких 24,5 % з лінійним і 3,65 % з розгалуженим карбон-карбоновим ланцюгом. Оксикислоти жирного ряду, оксисмоляні

кислоти, фенолокислоти та інші сполуки складають – 53 %. В бітумі міститься до 9,0 % спиртів, у тому числі лінійної будови – 3,0 %, ізобудови, циклічні та терпенові зі змішаними функціями до 6,5 %.

Отримано вуглеводні (6,5 %), з них аліфатичні  $C_{36}H_{72}$ ,  $C_{33}H_{68}$ ,  $C_{25}H_{54}$  и циклічні  $C_{23}H_{44}$ ,  $C_{20}H_{42}$ ,  $C_{15}H_{28}$  (табл. 1.4).

Вказується [9] на виділення пентациклічного вуглеводню  $C_{30}H_{50}$  з одним подвійним зв'язком у циклі. Бітум, витягнутий із торфу хлороформом (вихід 10,55 % на органічну масу торфу), містив 0,96 % вуглеводнів, що становило 0,12 % від органічної маси торфу. Серед вуглеводнів виявлено гопен  $C_{27}$  (17 $\beta$ H, 21 $\beta$ H),  $\Delta^{12}$ -олеанен, гопан  $C_{31}$ (17 $\alpha$ H, 21 $\beta$ H), гопен  $C_{31}$  з одним подвійним зв'язком у бічному ланцюзі (17 $\beta$ H, 21 $\beta$ H), гопан  $C_{31}$ (17 $\beta$ H, 21 $\beta$ H), а також ненасичений пентацикл  $C_{30}$ .

Із торф'яного бітуму виділено конденсовані ароматичні вуглеводні [9] – ретен ( $C_{18}H_{18}$ ), фіхтеліт ( $C_{19}H_{34}$ ), перилен ( $C_{20}H_{12}$ ), бензпірен і 3,4-бензпірен ( $C_{20}H_{12}$ ), пірени ( $C_{16}H_{10}$ ),  $C_{15}H_{28}$ .

Таблиця 1.4

### Хімічний склад торф'яного бітуму

Клас	Вміст, %	Ідентифіковані гомологи
Загальна кількість кислот	80,5	-
у тому числі		
- лінійної будови	24,6	$C_4$ — $C_{28}$ . Переважають кислоти з парним числом атомів C: $C_4$ , $C_{18}$ , $C_{20}$ , $C_{22}$ , $C_{24}$ , $C_{26}$
- ізобудови	3,82	-
оксикислоти, оксисмоляні, фенолокислоти та інші	53,2	-
Спирти	9,1	-
у тому числі		
- лінійної будови	2,82	$C_{12}$ — $C_{30}$ . Переважають кислоти з парним числом атомів C: $C_{20}$ , $C_{22}$ , $C_{26}$ ,
- Ізобудови, циклічні, терпенового ряду зі змішаними функціями	6,30	-

в том числі $\beta$ -ситостерин	2,60	-
Вуглеводні	6,50	-
у тому числі		
- лінійної будови	3,30	C15—C33. Переважають кислоти з непарним числом атомів C: C25, C29 C31, C33
- Ізобудови, циклічні, терпенового ряду	3,02	-

Примітка: Розроблено з використанням [9]

### 1.5 Хімічний склад та властивості бітумів бурого вугілля

Хімічний склад і властивості буровугільних бітумів (монтан-віск, гірничий віск) так само, як і торф'яних бітумів, залежить від хімічної природи розчинників, умов екстракції та від способів обробки вугілля перед екстракцією.

Н. Г. Голованов [10] виявив залежність виходу буровугільного бітуму від природи розчинника. З аліфатичних спиртів бутан-1-ол дає найбільший вихід бітумів. Висока здатність до екстрагування бутан-1-олу щодо бітумів може бути пояснена вищою температурою кипіння (117,4 °C) і меншою полярністю бутилового спирту порівняно з полярністю перших гомологів одноатомних спиртів аліфатичного ряду.

Бітуми, витягнуті бутан-1-олом, мають підвищене число омилення. Наприклад, з однієї тонни бурого вугілля Монастирського родовища (Львівська обл.) під час екстрагування етанолом-ректифікатом можна отримати 65 кг бітумів, етиловим спиртом – 75 кг, дихлороетаном – 85 кг і бутан-1-олом – 215 кг. У них відповідно міститься 48, 52, 65 і 115 кг воску.

У процесі обробки одного й того самого вугілля органічними розчинниками витягують різні речовини, кількість і склад цих речовин значною мірою залежать не тільки від хімічної природи розчинника, а й від способів обробки вугілля перед екстракцією та умов екстрагування. Вихід і склад бітумів залежать насамперед від природи самого бурого вугілля і дуже

часто змінюються для різних пластів одного і того ж родовища.

У табл. 1.5 наведено результати послідовного екстрагування бурого вугілля в лабораторному металевому екстракторі. При чому вихід бітуму в металевому екстракторі в кожному випадку менший, ніж в апараті Сокслета.

Зовнішній вигляд і властивості бітумів різко відрізняються і залежать від умов їх вилучення. У металевому екстракторі створені м'які умови вилучення, в апаратах Сокслета жорсткі. Хоча температура розчинника, що діє на вугілля в патроні екстрактора, порівняно невелика, але бітум (екстракт), що надходить до колби, піддається безперервному багатогодинному кип'ятінню (при температурі кипіння цього розчинника), що впливає на швидкість деструкцій та призводить до змін фізичних властивостей речовин, що входять до складу бітуму.

Таблиця 1.5

#### Характеристика бітумів, отриманих у різних умовах

Розчинник	Умови вилучення бітуму	Вихід бітуму на суху масу, %	Зовнішній вигляд та властивості бітуму
бутан-1-ол	в апараті сокслета	11,32	Темно-коричневий, майже чорний. Блискучий з поверхні, твердий, крихкий. Важко загоряється, при винесенні з полум'я гасне.
	у металевому екстракторі	9,22	Темно-коричнева, липка, тягуча маса, подрібненню не піддається. Горить коптячим полум'ям. Видає приємний квітковий запах
бензол	в апараті сокслета	8,75	Бурого кольору. Злегка блискучий з поверхні, мазкий, подрібненню не піддається. Важко загоряється. Під час горіння тріщить, частинки, що горять, розкидаються в різні боки
	у металевому екстракторі	6,21	Лимонно-жовтого кольору, клейка, напіврідка маса, з плівкою, що повільно загусає. Легко загоряється, горить кіптявим полум'ям і дає легкий запах воску

Примітка: Розроблено з використанням [10]

Таким чином, склад і властивості бітумів залежать від умов і розчинників. Найменшу кількість смол містить буровугільний бітум, витягнутий бензином (11,95 %), а найбільшу (33,85 %) – витягнутий сумішшю бензол:етанол (1:1). Хімічний склад бітумів змінюється в широких межах не тільки для різних родовищ і розрізів, а й для однієї ділянки [11].

## 1.6 Буровугільний віск

Монтан-віск (буровугільний віск), так само як і торф'яний, являє собою суміш власне воскових компонентів і смол. Вміст тих та інших складових коливається в широких межах залежно від багатьох факторів, застосовуваних під час екстракції розчинників, умов екстракції, видів сировини тощо.

Усе видове різноманіття воску за виробничим критерієм можна звести до чотирьох основних типів [12]:

- 1) вихідний, або сирий віск, що являє собою екстракт, витягнутий тими чи іншими органічними розчинниками з бітумінозного бурого вугілля;
- 2) знесмолений віск, отриманий шляхом видалення із сирого вихідного воску окремих його компонентів, головним чином смолистої частини;
- 3) рафінований віск, тобто освітлений, отриманий переважно зі знесмоленого воску;
- 4) естерифікований віск, отриманий шляхом етерифікації рафінованого воску моно-, ди- або поліатомними спиртами або їх сумішами.

Буровугільний віск – продукт непостійного складу; залежно від природи вугілля, з якого його добували, а також параметрів екстракції. Хімічний склад і якість воску можуть змінюватися в широкому діапазоні [13].

Найбільший вихід екстракту (15,5 %) відзначається при застосуванні суміші етанол-бензол (1:1), а найменший (2,8 %) при екстракції гексаном. Більше воску містять бітуми, витягнуті дихлороетаном (84,8 %), менше – сумішшю етанол:бензол (1:1) – 38,2 % (табл. 1.6).

**Порівняльна екстракційна здатність різних розчинників для бурого вугілля**

Розчинник	Вихід екстракту на ОМВ, %	Екстракційна здатність по відношенню до бензолу, %	Вміст у екстракті, %		Вихід знесмоленого воску, % на ОМВ
			Воску	смола	
Бензол	8,85	100,0	61,52	37,65	5,45
Дихлороетан	9,22	103,5	84,91	14,78	7,86
Дихлороетан : етанол (1:1)	13,84	154,6	79,85	18,94	11,02
Етанол:бензол	15,17	174,6	38,45	59,82	5,81

Примітка: Розроблено з використанням [14]

Сирий буровугільний віск за хімічною природою являє собою конгломерат, що містить воскові кислоти (лигноцерінова, монтанова, меліссинова та ін.), спирти (тетракозанол, гексакозанол, бітумінол, монтанол та ін.), етери (октазиловий, монтилмонтанн та ін.), кетони (симонеліт, церотон та ін.), вуглеводні, терпенові та інші сполуки.

У результаті обробки ацетоном із сирих восків було отримано знесмолені продукти – віск БВ і віск АВ із вмістом смоли відповідно 0,5 і 1,5 %. Зразки знесмолених восків БВ і АВ розділяли на окремі групи сполук методом лужного гідролізу.

Поділ компонентів знесмолених восків методом лужного гідролізу призводить до отримання кислотних, спиртових і вуглеводневих фракцій. Однак дані за кислотними, етерними та гідроксильними числами вказують на те, що кожна з фракцій має певну кількість домішок, що ускладнює повну ідентифікацію складових компонентів без їх додаткової обробки. Крім того, використання методу лужного гідролізу призводить до того, що кислотні складові естерів, так само як і їх спиртові частини, переходять відповідно до фракцій кислот і спиртів, перешкоджаючи тим самим індивідуальній їх ідентифікації.

## 1.7 Екстракційні смоли бурого вугілля

Буровугільна смола – тверда темна маса, склад і властивості якої істотно різняться залежно від родовища вугілля [15]. Смоли, екстраговані із сирого воску бензолом, мають температуру каплепадіння  $T_k = 34-48^\circ\text{C}$ ; кислотне число К.ч. = 25; число омилення Ч.о. = 56; молекулярну масу 530. Елементний склад: С – 81,55 %; Н – 12,15 %; N – 1,96 %; О (за різницею) – 4,34 %.

У смолах присутні в значних кількостях ароматичні етері, кислоти, аліфатичні етері, спирти, зокрема з ненасиченими зв'язками.

Смолисті речовини в даний час вважаються відходом виробництва знесмоленого воску. Однак, своєю чергою, вони можуть застосовуватися у виробництві антикорозійних покриттів, антиокислювальних і поліфункціональних присадок до мастил, у консерваційних складах [16], як флотореагенти. Привертає увагу можливість виділення з екстракційних смол бурого вугілля фракцій вуглеводнів, що мають високу біологічну активність (терпенові та стерінові сполуки).

Смоли бітумів олександрійського вугілля успішно випробувані для розм'якшення гум і пластичних мас для штучної шкіри, замінюючи коштовні і синтетичні маси для розм'якшення. У смолах міститься значна кількість фенольних сполук, тому їх можна використовувати як замітники дефіцитних фенолів у виробництві клеїв, лаків, формальдегідних смол, синтетичних дубителів.

Екстракційну смолу було випробувано як захисний агент від озонного розтріскування для розм'якшення шинних гум [17], а також як засіб, який муміфікує і відторгає ракові пухлини.

Завдяки своїм властивостям компоненти екстракційних смол можуть знайти широке застосування в медицині, сільському господарстві та парфумерно-косметичній промисловості.

## 1.8 Промислові способи отримання буровугільного воску

Віск із бурого вугілля отримують так само, як і з торфу, шляхом екстракції органічними розчинниками. Можливе застосування двох методик: настоювання в апарату з мішалкою і фільтрація розчинника через шар вугілля.

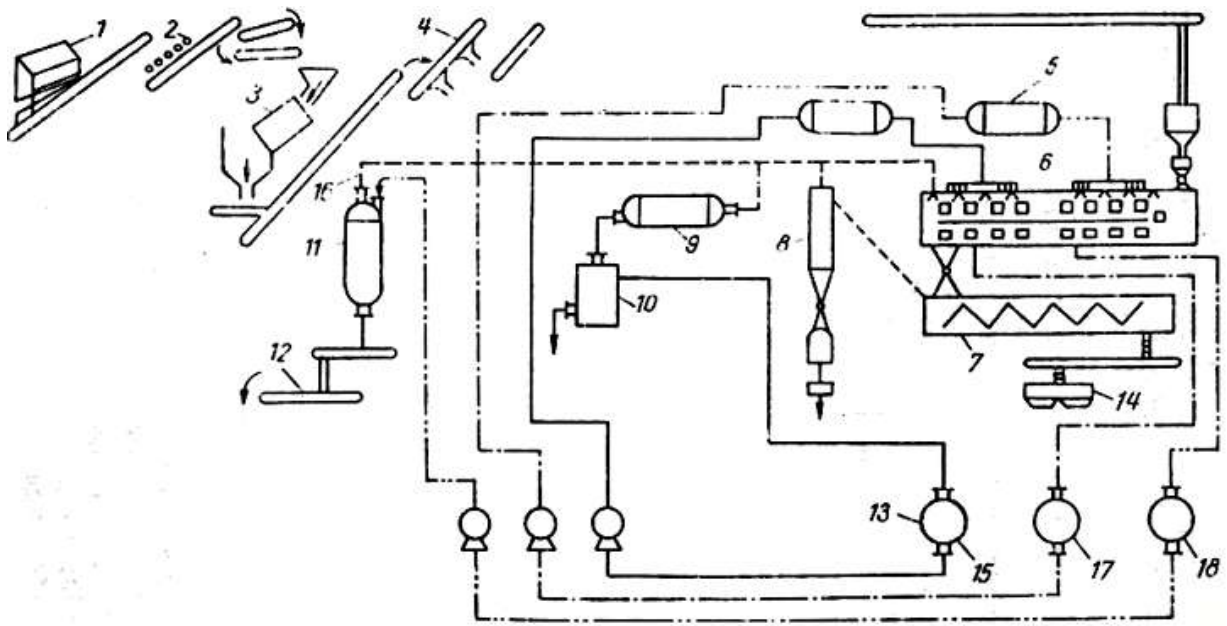
У першому випадку вугілля витримують у розчиннику і після вилучення воску розчинник зливають, відганяють і отримують віск. До переваг цього способу слід віднести: можливість роздільного отримання восків і смол, високий ступінь вилучення воску, малі витрати розчинника, економія енергії. Недоліки: стадійність процесу і низька продуктивність та ефективність використання робочої площі.

У другому випадку фільтрація розчинника через шар вугілля йде безперервно. Вихід воску високий, процес безперервний, розчинник перебуває в циклі. Однак, витрата розчинника дещо вища, ніж у першому випадку.

Як уже зазначалося, різні розчинники дають віск неоднакового складу. Найбільше збагачений воском бітум, що добувається бензином. Процес екстракції складається з декількох стадій: перша – змочування і проникнення розчинника всередину матеріалу; друга – розчинення бітуму; третя – винесення розчиненого бітуму в розчинник.

Перехід воску в розчин – це процес дифузії, рушійною силою якої є різниця концентрації воску всередині вугілля і в розчині. Вихід воску буде тим вищим, чим менша частинка і чим менша її густина. Тобто, для отримання одного і того ж виходу тривалість екстракції зростає пропорційно квадрату радіуса і лінійно залежить від густини. Тому для екстракції бажано мати частинки однакового і якомога меншого розміру. На практиці розмір використовуваних частинок – 0,5-5 мм для торфу і 0,2-1 мм для вугілля. Температура розчинника також впливає на коефіцієнт дифузії.

Технологічну схему виробництва буровугільного бітуму показано на рис. 1.2.



1 – приймальний бункер вугілля; відділення: 2 – дробарно-сортувальне; 3 – сушильне; 4 – контрольного дроблення; 6 – екстракційне; 7 – пропарювання вугілля; 5 – підігрівач; 8 – пиловіддільник; 9 – холодильні установки; 10 – розділові ємності; 11 – відділення випарних апаратів; 12 – розливання воску; 13 – склад розчинника; 14 – бункер екстрагованого вугілля; лінії: 15 – світлого розчинника; 16 – парів розчинника; 17 – темного розчинника; 18 – місцели

### Рис. 1.2 Принципова схема виробництва буровугільного воску

Примітка: Розроблено з використанням [18]

Процес отримання воску зводиться до дроблення вугілля до фракції 0,1 -3,5 мм, сушіння до вологості близько 20 %, обробки вугілля розчинником – бензином або бензолом і відгону розчинника з отриманням товарного продукту. Вугілля після пропарювання може йти на брикетування, отримання вуглелужних гуматних препаратів, газифікацію, або використовуватися як тверде паливо.

Повнота вилучення бітумів з бурого вугілля перебуває у складній функціональній залежності від ступеня подрібнення вихідної сировини. При цьому в промислових умовах на дифузійний процес екстракції накладаються гідродинамічні чинники, зумовлені протіканням розчинника через шар вугілля. Тому за інших рівних умов швидкість екстракційного процесу

визначається не простим збільшенням геометричної поверхні фазового контакту, що досягається подрібненням зерен, а добором у суміші оптимального співвідношення різних класів крупності, які створюють сприятливі передумови для дифузійного і гідродинамічного режимів. Встановлено, що за вологості висушеного вугілля 9-10 %, тривалості екстракції 25 хв (час екстракції на промислових екстракторах), використання як розчинника бензину і бензолу, і температурі екстракції 58°C максимального вилучення бітумів олександрійського бурого вугілля можна досягти за крупності зерен 0,2-1 мм.

Завдяки низці цінних властивостей гірський віск і продукти його переробки застосовують у понад 200 галузях промисловості: у литті, у виготовленні полірувальних і захисних композицій для різних покриттів, у виробництві пластмас, пластифікаторів, у паперовій, шкіряній промисловості, у косметичі, медицині, у побутовій хімії та багатьох інших. Вартість однієї тонни гірського воску-сирцю досить висока і становить близько 3000 €. У міру переробки сирого воску в більш кваліфіковані продукти – знесмолені, рафіновані, етерифіковані воски – його вартість значно збільшується. У виробництві пластмас (наприклад, на основі ПВХ) воски використовують як змащувальні та агенти для диспергування.

Світовий ринок восків і воскової емульсії зростає щорічно на 4% і провідні виробники нарощують виробничі потужності з виробництва як буровугільного воску, так і його аналогів – синтетичних поліетиленових восків.

Наприкінці 2008 року концерн BASF розпочав будівництво на підприємстві в Людвігсгафені (Німеччина) другої оксидуючої установки, призначеної для виробництва синтетичних восків. Передбачалося, що починаючи з 2010 року, ця установка випускатиме кілька тисяч тонн оксидованих восків за технологією, розробленою фахівцями BASF. Це дасть змогу подвоїти потужності з виробництва цієї продукції, яка використовується головним чином при переробці пластмас [19].

Компанія Romonta GmbH (Німеччина), будучи одним із найбільших у світі виробників буровугільного воску, зацікавлена в інвестуванні будівництва в м. Олександрія Кіровоградської області заводу гірського воску [20].

### **1.9 Гумінові кислоти**

Гумінові кислоти і сполуки, які близькі до них за складом, широко поширені в природі. Вони входять до складу ґрунтів до 10 %, торфу до 55 %, землистого бурого вугілля від 20 до 70 %, блискучого бурого вугілля і вугілля перехідного типу від бурого до кам'яного до 10%, вивітреного кам'яного вугілля – від дуже малих кількостей до 70 % [21].

У геохімії земної кори гумінові кислоти мають велике значення, тому що різні елементи, які утворюють розчинні й нерозчинні солі гумінових кислот, концентруються або, навпаки, розсіюються за допомогою підземних вод [22]. Гірські породи за дії розчинів гумінових кислот зазнають своєрідного процесу вивітрювання [22].

Ґрунтознавці, слідуючи Берцеліусу, підрозділяють гумінові кислоти на розчинні у воді кренову та апокренову кислоти, на розчинні в спирті гіматомеланові та нерозчинні ні в тому, ні в іншому розчиннику гумусові кислоти [3]. Більшість вуглехіміків користується підрозділом Одена [5], згідно з яким гумінові кислоти поділяються на розчинні у воді фульвокислоти, розчинні в спирті гіматомеланові кислоти і нерозчинні ні в тому, ні в іншому розчиннику гумусові. Однак ці підрозділи умовні, оскільки гумінові кислоти частково розчиняються в ацетоні, фурфуролі, аміловому спирті, фенолі, діоксані, піридині тощо [4].

Найповніше визначення гумінових кислот наведено в [23]: «Гумінові кислоти являють собою групу природних аморфних забарвлених у темний колір високомолекулярних органічних кислот, які об'єднані загальним типом будови молекули, але мають між собою відмінності залежно від походження. Вони являють собою гетерополіконденсати, в яких основні структурні одиниці

пов'язані між собою атомами кисню. Основні структурні одиниці являють собою сполуки, що мають змішану функцію, головним чином метоксиловмісні ароматичні оксіоксокарбоніві кислоти з конденсованими ядрами, що включають кисень, азот і сірковмісні гетероцикли і мають бічні ланцюги і функціональні групи в ядрі і бічних ланцюгах». Нині найбільш вивчені гумусові та найменш фульвокислоти.

У твердому паливі завжди є супутніми одна одній усі три форми гумінових кислот [23]. Фульвокислоти в значній кількості були виявлені в ґрунтах, торфах і болотних водах. З бурого і вивіреного кам'яного вугілля гумусові кислоти виділяються в кислому фільтраті в кількості близько 1 %. Елементарний склад [23]: 44-50% вуглецю і 5-6% водню.

Під час кип'ятіння з соляною кислотою фульвокислоти дають фурфурол і вуглекислоту, що вказує на вміст у них пентозанів і уранового ангідриду. Під час гідролізу фульвокислот утворюються редуковані сахари. Припускають, що фульвокислоти утворюються під час конденсації продуктів розпаду полісахаридів і білків [23].

Гематомеланові кислоти являють собою коричневі аморфні порошки, елементарний склад яких: близько 62 % вуглецю і 3-6 % водню та азоту. Вони завжди супроводжують гумусові кислоти. У землистому бурому вугіллі, ґрунті і торфу іноді їх вміст сягає 25 %. Гематомеланові кислоти утворюються під час окиснення вугілля і гумусових кислот, а також під час нагрівання гумусових кислот із концентрованими розчинами лугів. Молекулярна маса – 700-900. У складі присутні метоксильні групи (1 ме/г), карбоксильні групи (1,4-4 ме/г) і фенольні гідроксили (3,7-5 ме/г) [23].

Гумусові кислоти являють собою коричневі аморфні порошки, що розкладаються при нагріванні. Їх густина коливається від 1,330 і 1,448 г/см<sup>3</sup> і закономірно збільшується в процесі вуглеутворення [23]. З бурого вугілля, ґрунту і торфу вони виділяються водним розчином лугу або солей лужних металів у вигляді істинних розчинів. У разі підкислення вони випадають у вигляді темних набряклих осадів. Хімічні та фізичні властивості гумусових

кислот помітно різняться залежно від стадії вуглеутворення твердого палива.

На підставі рентгенографічного аналізу можна зробити висновок, що структура молекули гумусових кислот неоднорідна і поряд з упорядкованою частиною в молекулі міститься й неупорядкована [23].

Основною особливістю гумінових кислот є їх здатність давати солі. Солі одновалентних катіонів ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) розчинні у воді; на цій властивості засноване виділення цих кислот із торфу та вугілля. Під час нейтралізації відфільтрованого розчину гуматів натрію і подальшого підкислення хлоридною кислотою до  $\text{pH}=1-2$  знову утворюються гумінові кислоти, які випадають у вигляді бурого аморфного осаду. У розчині, крім хлориду натрію, залишається водорозчинна фракція – фульвокислоти.

Гумінові кислоти характеризуються наявністю різних функціональних груп: метоксильних, карбоксильних, гідроксильних (фенольних і спиртових), карбонільних, гетероциклічних атомів кисню тощо.

Метоксильні групи визначають шляхом обробки гумінових кислот йодистоводневою кислотою під час нагрівання – метильна група відщеплюється у вигляді легколетучого йодистого метилу ( $T_{\text{кип}} = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ ), що уловлюється розчином нітрату срібла з утворенням осаду йодиду аргентуму, який визначається зважуванням. Присутність у гумінових кислотах карбоксильних і гідроксильних груп було встановлено метилуванням цих кислот метиловим спиртом у присутності хлористого водню, що призводить до утворення естерів.

Питання про молекулярні маси гумінових кислот не вирішене, що пов'язано з їх полідисперсністю, обмеженою розчинністю, змінним складом і сильним забарвленням. Молекулярні маси знайдені хімічними методами, перебувають у межах 1300-130000, фізичні методи дають величини 700-26000, методи центрифугування – 30000-80000. Такі відмінності зумовлені високою полідисперсністю горючих копалин [33].

Гумінові кислоти використовують в акумуляторній промисловості та як поверхнево-активні речовини [22]. Однак найширше застосування вони

знаходять у сільському господарстві як добриво. Крім прискорення росту рослин, гумінові кислоти також виконують і деякі інші функції, зокрема резистентну (підвищують стійкість до різних захворювань), транспортну (хороші комплексоутворювачі та переносники іонів металів) тощо. Особливо важливе значення гумінові кислоти проявляється в послабленні впливу несприятливих зовнішніх чинників, негативної дії високих доз мінеральних добрив.

### **1.10 Екстракційне вилучення бітумів із модифікованого вугілля**

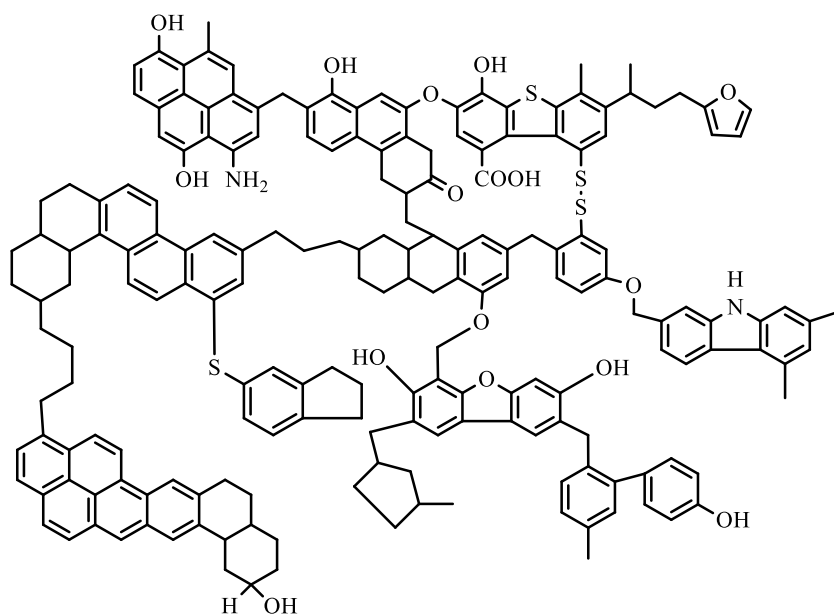
Велике розмаїття природних хімічних продуктів набагато простіше отримувати з природних джерел, ніж синтезувати в промислових масштабах.

Природні джерела вуглеводнів представлені запасами органічної речовини природного газу, торфу, нафти, викопного вугілля. При цьому запаси нафти і природного газу, які традиційно використовуються як сировина для отримання різноманітних продуктів у хімічній промисловості, істотно менші за світові запаси вугілля [1].

Викопне вугілля залежно від стадії метаморфізму початкової біомаси підрозділяють на буре і кам'яне. До однієї з останніх стадій вуглефікації можна віднести антрацит. За хімічним складом торф і вугілля представляють собою суміш високомолекулярних поліциклічних ароматичних сполук з високою масовою часткою вуглецю. До складу бідь якого вугілля входить також вода, та невелика кількість мінеральних домішок. Органічна маса твердих горючих містить різні сполуки, які належать до різних класів вуглеводнів та їх похідних з функціональними групами.

Хімічний склад торфу і вугілля дуже неоднорідний навіть у межах одного зразка. Факторами, що впливають на хімічний склад цих природних матеріалів, є структура вихідної рослинної біомаси, умови її залягання (первинні чинники), а також фізико-хімічні та геологічні чинники в процесі вуглефікації вихідної біомаси (вторинні чинники).

Структура природного вугілля являє собою полімерну гетерогенну систему, в якій роль аморфної матриці відіграє нерегулярний сітчастий полімер із захопленими в сітку молекулярними структурами, частина з яких зберігає у своєму складі різні функціональні групи: спиртові, фенольні, карбоксильні, етерні тощо. (рис. 1.3).



**Рис. 1.3** Фрагмент гіпотетичної структури органічної маси вугілля

Примітка: Розроблено з використанням [24]

Отримати екстракти (бітуми) можна при обробці твердих горючих копалини (торф, вугілля) органічними розчинниками. Таким чином, бітумними речовинами є продукти часткового розчинення органічних компонентів вихідного матеріалу. На склад і кількісний вихід бітумів впливає безліч чинників: застосовувані розчинники, природа матеріалів, що обробляються, спосіб проведення екстракції, попереднє модифікування природної органічної маси твердої горючої копалини.

Екстракцію здійснюють різними органічними розчинниками за температур у широкому діапазоні. Найпоширенішим є використання хлороформу, гексану, бензолу, етилацетату, етанолу та їх різноманітні суміші.

Вміст і кількість бітумів відрізняються для різних видів твердих горючих копалин. Вміст бітумів у торфі 5-28 %, у бурому вугіллі – 5-33 %, у

кам'яному вугіллі до 5 % [25].

Розчинність органічних компонентів вугільної маси можна істотно збільшити за рахунок попередньої хімічної обробки, суть якої полягає в насиченні вуглеводневої матриці різними функціональними групами. Виходячи з концепції про надмолекулярну будову органічної маси вугілля як самостійно асоційованого мультимера, хімічний вплив з метою руйнування його структури має бути спрямований на систему водневих зв'язків, на функціональні кисневмісні групи та полісупряжені ненасичені зв'язки. Часткова деполімеризація органічної маси вугілля або торфу шляхом її хімічного модифікування дає змогу збільшити розчинність бітумних масел, залучити до екстракційної переробки тверді горючі копалини низького ступеня вуглефікації.

Відомий спосіб одержання буровугільного і торф'яного воску з високим виходом. За цим методом вугілля обробляють спиртами при нагріванні у присутності кислот, і подальшому екстрагуванні органічними розчинниками. Основними реакціями при перетворенні компонентів бітумних масел і деполімеризації органічної маси вугілля є етерифікація та переестерифікація, внаслідок яких руйнуються естерні та водневі зв'язки [26].

Для проведення дослідження наважку вугілля заливали концентрованою оцтовою кислотою або етанолом. У якості каталізатора додавали концентровану сірчану кислоту і нагрівали. Для нітрування та сульфування заливали концентрованою азотною або сірчаною кислотою, потім. вугілля відфільтровували і багаторазово промивали дистильованою водою. Зразок висушували за температури 42-45 °С. Екстрагування вугільної маси здійснювали методом безперервної екстракції хлороформом в апараті Сокслета. З отриманого екстракту відганяли розчинник під вакуумом. Отримані маслоподібні продукти піддавали подальшому аналізу

Існуючі методи екстракційної переробки твердих горючих копалин з метою отримання бітумних продуктів на даний час орієнтовані на традиційний вид сировини – високобітумінозне буре вугілля і торф. У той же час, широко

поширене кам'яне вугілля мало придатне для цих цілей через порівняно високу щільність органічної маси. Для збільшення ефективності екстракційної переробки необхідно частково зруйнувати полімерну основу органічної маси вугілля. З огляду на природу хімічних зв'язків, що формують цю структуру, логічно припустити можливість взаємодії різних реагентів з органічною масою вугілля.

Отримані дані про зміну мас речовин під час хімічної модифікації (ацилювання оцтовою кислотою, алкілування алифатичним спиртом – етанолом, нітрування, сульфування) вугілля дають змогу припускати суттєвий процес хемосорбції на поверхні вугільної маси (табл. 1.7).

Таблиця 1.7

### Зміни мас речовин у хімічних системах

Реагент для модифікації	Вихідна маса вугілля, г	Маса вугілля після обробки, г	Зміна маси вугілля після обробки, %	Зміна маси вугілля після екстракції, %	Маса екстракту, г
Етанол	20	20,10	+0,5	– 9,61	0,15
Оцтова кислота	20	21,49	+7,45	– 3,21	0,17
Сірчана кислота	20	23,41	+17,05	– 2,02	0,15
Азотна кислота	20	25,61	+28,05	– 7,41	0,23
Без обробки	20	-		– 1,92	0,056

Примітка: Розроблено з використанням [25]

У разі реакцій з оцтовою кислотою та етиловим спиртом процеси, що відбуваються, мабуть, є свідченням участі спиртових і фенольних груп у структурі вугілля в реакціях ацилювання та алкілування. Обробка азотною і сірчаною кислотами пов'язані з нітруванням і сульфуванням великої кількості аліциклічних і ароматичних структур органічної маси вугілля.

Методом безперервної екстракції хлороформом отримано екстракти бітумних речовин. Експеримент показав, що агенти для модифікації справді впливають на екстракційні властивості вугілля. Модифікація дає змогу

збільшити масу продуктів у 2 і більше разів, причому як в органічних екстрактах, так і в робочих розчинах після обробки вугілля. У бітумних кам'яновугільних продуктах можуть бути присутніми вуглеводні насиченого аліфатичного й нафтенного рядів, а також кисневі, сірчисті й азотисті, асфальтени, парафіни й смоли.

При ступінчастій екстракції використовували розчинники різної полярності: бензин, бензол, хлороформ, ізопропанол та суміш етанолу та бензолу (1:1). Бітуми далі багаторазово обробляли етером з наступною кристалізацією восків при мінус 10 °С.

Ступінчасту екстракцію вугілля проводили в 4 етапи:

1. Спочатку вилучали аліфатичні фракції вугілля при екстракції хлороформом (бітум-1).

2. Із залишку, що не розчинився, спиртово-бензольною сумішшю (1:1) виділяли бітум-2 і проводили демінералізацію залишкового вугілля 10 % розчином соляної кислоти.

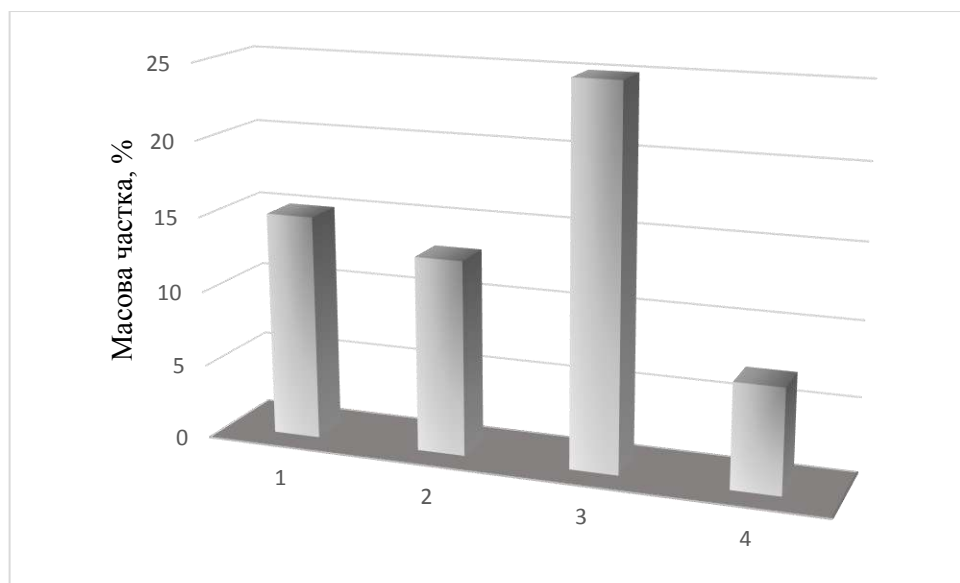
3. Зі знезоленого залишку другого ступеня сумішшю спирту та бензолом витягували бітум-3, а твердий залишок піддавали демінералізації концентрованою плавиковою кислотою.

4. Зі знезоленого залишкового вугілля 3-го ступеня екстрагували бітум-4, отримуючи в залишку концентрат органічної речовини, нерозчинний у спиртово-бензольній суміші.

Бітуми, що утворюються при цьому, відрізняються від вихідного вугілля більш високим вмістом водню і відношенням Н/С, але меншою кількістю кисню. Насичені структури екстрактів представлені як індивідуальними вуглеводнями, що витягуються з рухомої молекулярної фази вугілля, так і алкільними радикалами функціональних сполук: кислот, альдегідів, фенолів, спиртів, естерів. У процесі знесмолювання відбувається розподіл бітумів на дві групи сполук, що відрізняються якісним і кількісним складом. Фракція восків є пластичним порошкоподібним продуктом бежевого кольору, а смола – в'язко-пластичною речовиною червоно-коричневого кольору. Найменша

кількість смолистих речовин міститься в бензиновому бітумі (27,8 %), тому використання бензину видається перевага для отримання буровугільного воску.

Здійснення ступеневої екстракції, що включає проміжну демінералізацію залишків, що не розчинилися, та вилучення з них бітумів, дало змогу перевести в розчинний стан понад 50 % органічної речовини вугілля, а максимальний вихід має бітум-3 (рис. 1.4), отриманий у результаті демінералізації твердого залишку, якій залишається після вилучення бітуму-2.



1 - хлороформом (бітум-1) і спирто-бензолом; 2 - бітум-2; 3 - бітум-3;  
4 - бітум-4

**Рис. 1.4 Вихід продуктів ступінчастої екстракції**

Примітка: Розроблено з використанням [27]

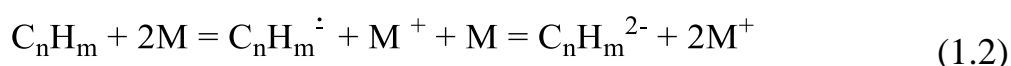
Попереднє видалення аліфатичних фракцій на першому етапі екстракції призводить до ступеневої ароматизації спирто-бензольних продуктів: якщо бітум-2 містить сполуки з відкритим ланцюгом і ароматичні цикли, то в бітумах 3 і 4 переважне значення мають ароматичні сполуки.

Таким чином, у складі продуктів ступінчастої екстракції домінують речовини ароматичного характеру, які можуть бути використані для подальшої термічної переробки, а також для отримання ароматичних кислот

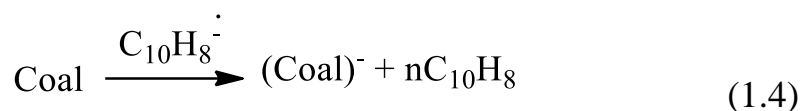
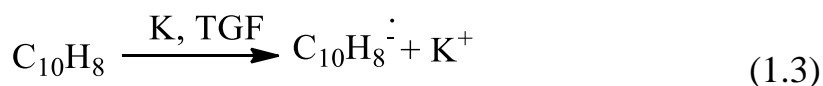
та іншої сировини для хімічної промисловості.

### 1.11 Алкілування, яке супроводжується процесом відновлення

Відновлювальне алкілування полягає в обробці органічної маси вугілля лужними металами з подальшим приєднанням алкілюючих агентів. В основі взаємодії атома лужного металу з молекулою ароматичного вуглеводню лежить перенесення електрона, при якому послідовно утворюються аніон-радикал і діаніон:

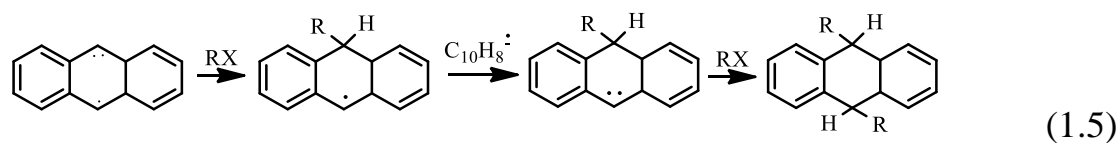


Під час взаємодії аніон-радикалів і діаніонів із джерелами протонів або алкільних груп відбувається відновлення або алкілування відповідних ароматичних сполук. За здатністю до сольватації, як розчинник придатними будуть деякі циклічні етери, наприклад тетрагідрофуран. Але, лужні метали мають обмежену розчинність у тетрагідрофурані, тому концентрація сольватованих іонів невелика. Оскільки вугілля також мало розчинне в тетрагідрофурані, до нього додавали деяку кількість нафталіну, що є переносником електронів:



Під час подальшого протонування або алкілування вугільних аніонів, що утворюються, отримано відповідно відновлене або алкілуване вугілля. Алкілування ароматичних аніон-радикалів протікає за механізмом, який

можна уявити такою схемою:



Роль переносника електронів виконує нафталін. Після такої обробки вугілля із вмістом вуглецю 72-90 % стає розчинним у бензолі на 89-97 %, причому більш «зріле» вугілля розчиняється краще, проте вугілля із вмістом вуглецю понад 90 % не розчиняється (табл. 1.8).

Таблиця 1.8

**Розчинність вугілля, алкілюваного  $C_2H_5I$  в системі  
калій-тетрагідрофуран-нафталін**

Вміст С у вугіллі, %	Умови обробки	Розчинність	
		бензол	піридин
96,5	до алкілювання	0	0
	після алкілювання	0	0
90,4	до алкілювання	3,5	0,52
	після алкілювання	97,6	95,6
83,6	до алкілювання	25,4	0,54
	після алкілювання	95,5	88,4
72,6	до алкілювання	3,2	0,51
	після алкілювання	89,7	40,6

Примітка: Розроблено з використанням [28]

Відновлювальне алкілювання в системі  $K(Na) - NH_3$  має деякі переваги, оскільки в реакційному середовищі відсутній нафталін і, отже, не протікають побічні реакції приєднання нафталіну до вугілля. Найефективнішим відновником є натрій, найсильнішим алкілювальним агентом – бутилйодид. Вихід розчинного продукту може підвищуватися за рахунок взаємодії частини нерозчинного продукту з алкілювальним агентом у присутності гідроксиду тетрабутиламонію. Відновлювальне алкілювання з використанням металічного натрію та йодистого алкілу в рідкому амоніаку більш ефективно протікає у бітумінозного вугілля із середнім виходом летких речовин, ніж у вугілля з високим виходом летких речовин [29].

Незважаючи на наявність інших процесів відновного алкілювання, все ж найбільш вивчені розчинні продукти, отримані з вугілля, алкілоvanого в системі лужний метал (частіше калій) – тетрагідрофуран-нафталін. Продукти алкілювання екстрагували бензолом і пентаном. Вихід продуктів алкілювання вугілля бутилом перевищує вихідну кількість вугілля. Встановлено, що вихід розчинних у бензолі та пентані продуктів зростає зі збільшенням часу попередньої обробки та зростанням кількості калію в реакційній суміші. Вихід сполук, розчинних у бензолі та пентані, становив 74-93 % і 18-39 % відповідно від кількості алкілованих продуктів.

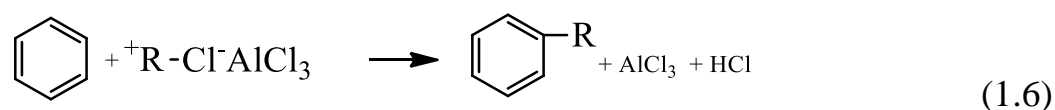
Порівняння хімічного складу розчинних продуктів показало, що сполуки, розчинні в бензолі, відрізняються більшим числом ароматичних і нафтоєвих ядер на «середню молекулу», причому зі збільшенням виходу зазначених фракцій число ядер зменшується. Молекулярні маси розчинних у пентані продуктів лежать у межах 470-560, а розчинних у бензолі - в інтервалі 1100-1640.

Число структурних одиниць у молекулі зростає зі збільшенням виходу розчинних у бензолі речовин, причому їхня кількість приблизно вдвічі більша, ніж розчинних у пентані. Встановлено, що бензол-розчинні фракції з продуктів гідрогенізації обробленого вугілля містять менше сполук з гідроксильними групами, ніж аналогічні фракції, отримані з необробленого вугілля.

Під час фракціонування екстрактів відновного алкілювання вугілля в бензольний екстракт переходять продукти С-алкілювання, а в екстракт суміші діетилового ефіру і тетрагідрофурану – продукти О-алкілювання. Метод відновного алкілювання широко використовується для вивчення структури вугілля.

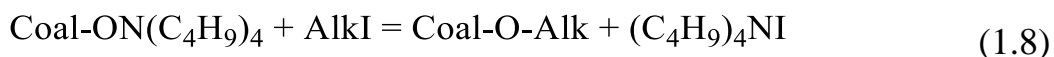
### 1.12. Алкілювання за Фріделем-Крафтсом та алкілювання за атомом Оксигену (невідновлене алкілювання)

Алкілювання ароматичних вуглеводнів за Фріделем-Крафтсом ґрунтується на здатності кислот Льюїса, наприклад  $\text{AlCl}_3$ , утворювати з алкілгалогенідами інтермедіати, що здатні заміщати водень ароматичного кільця на алкіл:



Застосування цієї реакції часто обмежується протіканням побічних реакцій, які також ініціюються кислотами Льюїса, що приводять ущільнення ароматичних структур. Однак, дослідження показали, що алкілювання переважає над процесами ущільнення. На 100 атомів вуглецю вводиться до 15 алкільних груп. Підвищення розчинності вугілля було досягнуто також після ацилювання його органічними кислотами, ангідридами кислот в умовах реакції Фріделя-Крафтса. Реакції вугілля в цих умовах не є простим алкілюванням і містять у собі низку складних перетворень, таких як алкілювання, *транс*-алкілювання, дегідрування, деградація і дисоціація. Ці реакції прискорюються мінеральними компонентами вугілля –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{SiO}_3$ , які виконують роль каталізаторів. Спирти у реакціях алкілювання є кращими реагентами, ніж відповідні алкени. При використанні спиртів здатність вугілля до екстрагування покращується. Можлива причина цього – більша реакційна здатність спиртів і утворення в реакційній суміші зі спиртів алкенів [30].

Існує спосіб селективного O-алкілювання вугілля в «м'яких» умовах за кислотними протонами фенольних і карбоксильних груп. O-алкілювання вугілля здійснюється з використанням гідрооксиду тетраалкіламонію і первинного галогеноалкіла за схемою [31]:



Повне О-алкілювання вугілля відбувається за нормальних умов навколишнього середовища та короткого часу реакції. Внаслідок такого алкілювання в результаті фазового перенесення полярні фенольні та карбоксильні сполуки перетворюються на менш полярні етери. На основі цієї методики розроблено способи обробки вугілля, що полегшують його деполімеризацію в різних процесах, а також підвищують його сировинну цінність. З метою збільшення виходу рідких дистилатів, зниження в'язкості, межі кипіння, поліпшення розчинності твердих залишків в органічних розчинниках запропоновано метод О-алкілювання або О-ацилювання вугілля безпосередньо перед його зрідженням [32].

### 1.13 Вплив алкілювання на спікання вугілля

У даний час промисловість відчуває дефіцит вугілля, що добре спікається. У зв'язку з цим, питання підготовки вугільних шихт для коксування з використанням різних добавок є актуальними.

З численних пропозицій найбільш опрацьованими є способи підвищення спікливості за допомогою додавання нафтових або кам'яновугільних пеків – мезогенних добавок. Вони є постачальниками термостійких рідких нелетких продуктів, які необхідні для спікання вугільних зерен, а також конденсованих ароматичних структур, які сприяють утворенню анізотропної рідкокристалічної фази – мезофази. Добавки кам'яновугільної смоли і пеку до вугільної шихти ініціюють деструкцію органічної речовини вугілля, зміщуючи процес у сферу більш низьких температур. Оскільки пеки складаються головним чином з конденсованих ароматичних структур, то під

час коксування сумішей пеку з вугіллям створюються умови для глибокого протікання поліконденсаційних процесів з утворенням стійких вуглецевих систем. Крім того, підвищення плинності та термостабільності пластичної маси певною мірою, зумовлюється здатністю цих добавок до гідрування органічних речовин [34].

Недоліком цього метода є те, що кількісний вміст добавок цього роду у вугільній шихті доволі великий і становить від 5 до 20 %, тоді як кам'яновугільні та нафтові пеки, своєю чергою, є цінною і дефіцитною сировиною для виробництва електродів.

Існує інший підхід до проблеми, заснований на цілеспрямованій зміні міжмолекулярної взаємодії в органічній масі вугілля, що слабо спікається.

Під час вивчення впливу міжмолекулярної взаємодії на пластичний стан вугілля, стало зрозуміло, що існує можливість поліпшення спіклivosti малометаморфізованого вугілля за допомогою руйнування водневих зв'язків і видалення кисню, наприклад, нагріванням у відновлювальному середовищі, що унеможливує реакції конденсації [35].

Експерименти з довгополум'яним і газовим вугіллям підтвердили таке припущення: вдалося на 2-3 % зменшити вміст кисню, зруйнувати частину міцних водневих зв'язків і внаслідок цього поліпшити термопластичні властивості вугілля. Можна припустити, що перехід вугілля в пластичний стан на початковій стадії не пов'язано з деструкцією валентних зв'язків макромолекул вугілля. Важливу роль у формуванні пластичного стану відіграють міжмолекулярні взаємодії та низькомолекулярні речовини, що здатні за температур вище 400 °C проявляти властивості донорів водню.

Одним із можливих шляхів у цьому напрямку є алкілування вугілля різними реагентами. По-перше, алкілування помітно підвищує співвідношення Н/С в органічній масі вугілля, тобто має деяку дію до гідрування. По-друге, при алкілуванні, особливо при О-алкілуванні, руйнується розвинена система водневих зв'язків, що виявляється корисним для поліпшення спіклivosti.

Можна вугілля, що слабо спікається, обробити розчином, що містить четвертинні основи з формулою  $R_4QOR'$ , де R містить C1-C20 в алкільному або C6-C20 в ароматичному ланцюзі, Q це атоми N або P; R' складається з груп, що містять H та C1-C10 у вигляді алкілів, арилів, алкіларилів, ариалкілів і ацетилів. Оброблене вугілля після екстракції розчинником піддається піролізу. Після такої обробки істотно зростає спікливість.

Незважаючи на високу ефективність цього способу алкілування, коли вдається майже повністю замінити водень гідроксильних груп вугілля на алкіли і досягти високої розчинності вугілля і спікання твердого залишку, практичне застосування подібних методів з метою одержання коксу викликає великі сумніви через застосування дорогих і екзотичних реагентів, а також введення в кокс сірки і фосфору.

Можливе розв'язання проблеми нині лежить у пошуку великотоннажних, активних реагентів і каталізаторів, а також способів хімічного впливу на вугільну речовину за мінімальних енергетичних і капітальних витрат.

### **1.14 Висновки до аналітичної частини**

Таким чином, вплив на органічну масу вугілля методом алкілування є одним із напрямів дослідження хімічної будови вугілля і можливим варіантом технологічного впливу під час переробки вугілля екстракцією або при його зрідженні.

У більшості досліджень внаслідок застосування рідкісних і дорогих реагентів і каталізаторів, а також жорстких умов проведення реакцій, здійснення процесу в технологічних масштабах ускладнене.

З метою підвищення вилучення восків і гуматів з бурого вугілля застосовують різні розчинники або добавки до них, а також екстрактори різної конструкції. Здебільшого, методи орієнтовані на традиційний вид сировини - буре вугілля або торф. З іншого боку, селективне хімічне модифікування

речовини торфу і вугілля з метою підвищення виходу або одержання якісних екстракційних продуктів може залучити в переробку низькобітумінозні форми бурого вугілля та кардинально поліпшити технології, що існують на даний час.

Відповідно до концепції про надмолекулярну будову органічної маси вугілля, як мультимера, хімічний вплив з метою руйнування структури вугілля має бути спрямований на систему водневих зв'язків, на функціональні кисневмісні групи і полісупряжені ненасичені зв'язки.

Вплив алкілування на органічну масу вугілля, і, зокрема, обробка вугілля спиртами, є одним із найефективніших способів збільшення розчинності вугілля. Найбільш реакційноздатні об'єкти для такого виду модифікації - торф, буре вугілля, кам'яне вугілля низьких стадій метаморфізму та його окислені форми, а також сапропеліти, структура яких являє собою щільно упаковані поліметиленові ланцюги аліфатичних сполук, що при відповідних методах деполімеризації та модифікації може стати основою для одержання гірського воску, аліфатичних карбонових кислот, рідкого палива та інших цінних продуктів.

## 2 ОСНОВНА ЧАСТИНА

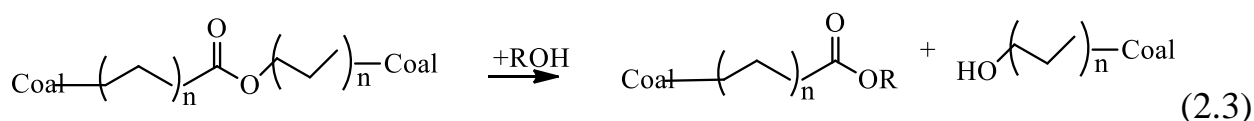
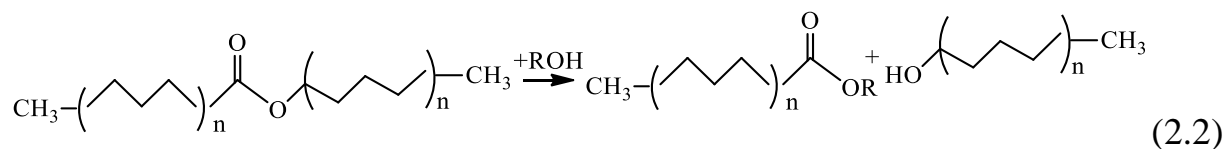
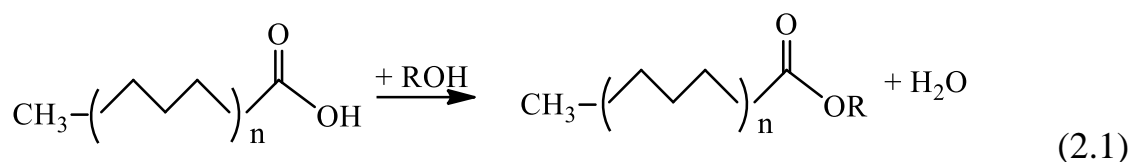
### 2.1 Вплив алкілування на вихід та склад бітумів

Алкілування органічної маси твердих горючих копалин є одним із найефективніших способів збільшення їх розчинності. Селективне О-алкілування вугілля і торфу, яке поєднують з екстракцією, дає змогу вибірково збільшувати вихід бітумів. Одночасно з бітумами можна отримати спирти, карбонові кислоти, естери з довгими карбон-карбоновими ланцюгами нормальної будови, стероїдні та терпенові структури. Крім того у результаті алкілування органічна маса вугілля насичується воднем і під час піролізу дає продукти з підвищеним вмістом водню, що важливо в плані отримання рідких паливних фракцій.

Найбільш реакційноздатні об'єкти для такого виду модифікування - торф, буре вугілля, кам'яне вугілля низьких стадій метаморфізму, а також сапропеліти, структура яких являє собою щільно упаковані поліметиленові ланцюги аліфатичних сполук, що при відповідних методах деполімеризації та модифікування може стати основою для одержання гірського воску, аліфатичних карбонових кислот, рідкого палива та інших цінних продуктів.

Усереднена формула фрагмента органічної маси бурого вугілля на 100 атомів вуглецю має вигляд:  $C_{100}H_{85}O_{21}NS_{0,3}$ . Оксиген перерозподіляється між етерними (9,8 %), гідроксильними (4,8 %) карбоксильними та естерними (3,2 %) групами [35].

Застосування процесів алкілування і, особливо О-алкілування, молодих твердих горючих копалин, які містять велику кількість кисневмісних функціональних груп, призводить до значної деполімеризації їхньої структури в м'яких умовах протікання реакцій естерифікації та переестерифікації (2.1-2.3).

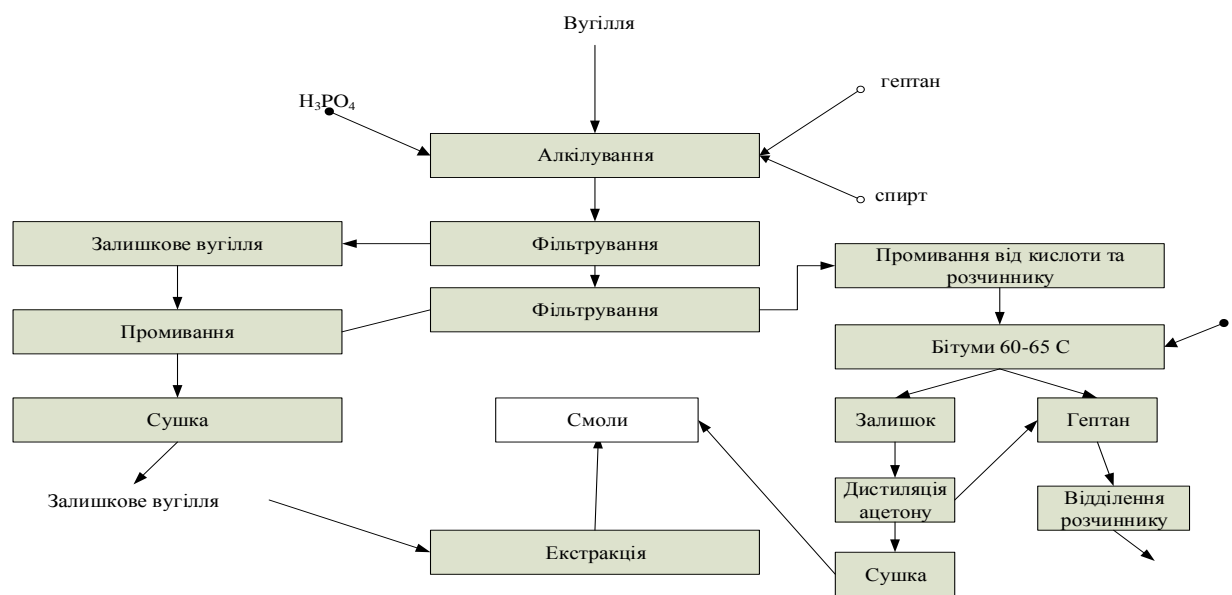


Як вуглеводневі розчинники були обрані гексан, петролейний етер і циклогексан. Зразки вугілля були модифіковані ізопропіловим спиртом за кислотного каталізу в рідкій фазі. У процесі обробки в розчин переходить основна частина як незмінених екстрактивних речовин, так і продуктів реакції спирту з органічною масою вугілля. Роль спирту полягає, по-перше, в естерифікації жирних карбонових кислот і переестерифікації естерів великої молекулярної маси, завдяки чому підвищується вихід воску; по-друге, в екстракції смол з рідкої фази розчину воску у вуглеводневих розчинниках. Під час процесу смоли переходять у спиртову фазу, а віск - у фазу вуглеводневих розчинників.

Для проведення простого екстрагування у колбу зі зворотним холодильником і магнітною мішалкою поміщали 5,0 г подрібненого (фракція менш 0,2 мм) вугілля і 50 мл вуглеводневого розчинника (екстрагента). Колбу нагрівали протягом 30-40 хв за температури кипіння реакційної маси, після чого фільтруванням суміш розділяли на тверду та рідку фази. З рідкої фази відганяли вуглеводневі розчинники й отриманий продукт сушили до постійної маси.

Для проведення алкілування наважку вугілля 5,0 г обробляли за температури кипіння (98-100 °C) реакційної маси сумішшю вуглеводневого

розчинника (н-гептану, 100 мл) і спирту (бутан-1-олу) у присутності каталізатору ортофосфатної кислоти (79,9 %, густина 1,626 г/см<sup>3</sup>). Час процесу – 30 зв. Після завершення процесу алкілування реакційну масу розділяли на тверду і рідку фази. Рідина складається з двох фаз, які не змішуються між собою. Перша – знесмолений віск, у вуглеводневому розчиннику, друга – смоли у метанолі. Їх розділяли в розподільній воронці. Потім із розчину знесмоленого воску відганяли вуглеводневий розчинник і отримували цільовий продукт – знесмолений віск. З розчину смол у спирті відганяли спирт (рис. 2.1)



**Рис. 2.1** Схема отримання бітумів шляхом О-алкілування

Примітка: Розроблено з використанням [35]

У табл. 2.1 представлені дані впливу розчинника на вихід продуктів екстракції.

Таблиця 2.1

**Масова частка виходу продуктів екстракції, % на органічну масу вугілля в залежності від розчинника**

Екстрагент	Буре вугілля 1		Буре вугілля 2	
	звичайне екстрагування	алкілування	звичайне екстрагування	алкілування
гептан	1,5	2,65	2,81	7,05
петролейний етер	0,45	0,82	1,2	5,25
циклогексан	0,22	0,42	0,62	3,33

Примітка: Розроблено з використанням [37]

З наведених даних випливає, що для досліджуваного вугілля найефективнішим розчинником-екстрагентом є гексан, найменший вихід спостерігається при використанні циклогексану.

Фракційний склад зразків воску олександрійського бурого вугілля приведений у табл. 2.2.

Таблиця 2.2

### Фракційний склад зразків воску олександрійського бурого вугілля

Фракція воску	Віск вихідного вугілля, %	Віск модифікованого вугілля, %
кислоти	8,1	5,2
спирти	6,2	25,9
етери природні	69,0	26,9
етери метилові	-	25,1
парафіни	18,2	18,2

Примітка: Розроблено з використанням [37]

За своїми фізико-хімічними характеристиками отриманий з алкілизованого вугілля віск (табл. 2.3) є високоякісним продуктом, який можна порівняти з різними марками естерифікованого або рослинного (карнаубського) воску. Слід зазначити, що традиційно в промисловості естестерифіковані воски отримують у результаті багатостадійної переробки сирого гірського воску.

Таблиця 2.3

### Фізико-хімічні характеристики восків

Екстрагент	Вихід воску, %	Колір	Температура крапле падіння, °С	Речовини нерозчинні у гептані, %	Вміст смол, %	Кислотне число, мг КОН/г	Число омилення, мг КОН/г
Віск із олександрійського бурого вугілля							
гептан	4,1	Темно-коричневий	82,1	0,31	18,6	26,2	81,1
Віск із алкілизованого олександрійського бурого вугілля							
гептан	8,59	Світло-бежевий	78,2	-	-	1,1	532

## Продовження таблиці 2.3

Естерифікований віск марки F фірми Hoechst, ФРН							
-	-	-	76-79	-	-	5,9-9,9	94,9-104,9
Естерифікований віск марки E фірми BASF, ФРН							
-	-	-	81,9-83,8	-	-	14,8-32,1	70,1-95,3

Примітка: Розроблено з використанням [38]

Групові склади гептанових екстрактів бурого вугілля показано в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4

## Груповий склад восків бурого вугілля

Клас	Вміст компонентів, %	
	Вихідне вугілля	Алкілуване вугілля
Буре вугілля 1		
алкани	2,75	5,39
алкени	0	8,21
естери природні	1,36	1,15
естери метиловані	0	5,98
карбонові кислоти	68,51	22,69
терпени	0	11,32
неідентифіковані	27,45	45,35
Буре вугілля 2		
алкани	5,11	3,42
алкени	1,93	0
естери природні	0	80,90
естери метиловані	73,26	0,86
карбонові кислоти	0	4,91
терпени	19,78	10,08

Примітка: Розроблено з використанням [38]

Воскові фракції бітумів вихідних зразків вугілля представлені в основному монокарбоновими кислотами лінійної будови переважно з парним числом (від 16 до 32) атомів вуглецю в ланцюзі. Присутні алкани, спирти і складні ефіри жирних кислот природного походження. Після модифікування у складі фракцій зростає частка алканів і неідентифікованих сполук, що свідчить про процеси деструкції органічної маси вугілля. Поява складних метилових естерів з одночасним зменшенням частки карбонових кислот пояснюється протіканням реакції естерифікації, а зникнення естерів

природного походження – переестерифікацією. Останнє особливо наочно проявилось для зразка вугілля 2.

Визначено, що склад воскових фракцій бітумів вихідного та модифікованого бурого вугілля коливається у широких межах. Етерна фракція восків метильованого вугілля містить окрім естерів жирних кислот також метилові естері цих кислот, утворені в результаті обробки вугілля алкілуванням. Показано, що основними реакціями в перетвореннях компонентів аліфатичних фракцій є естерифікація та переестерифікація.

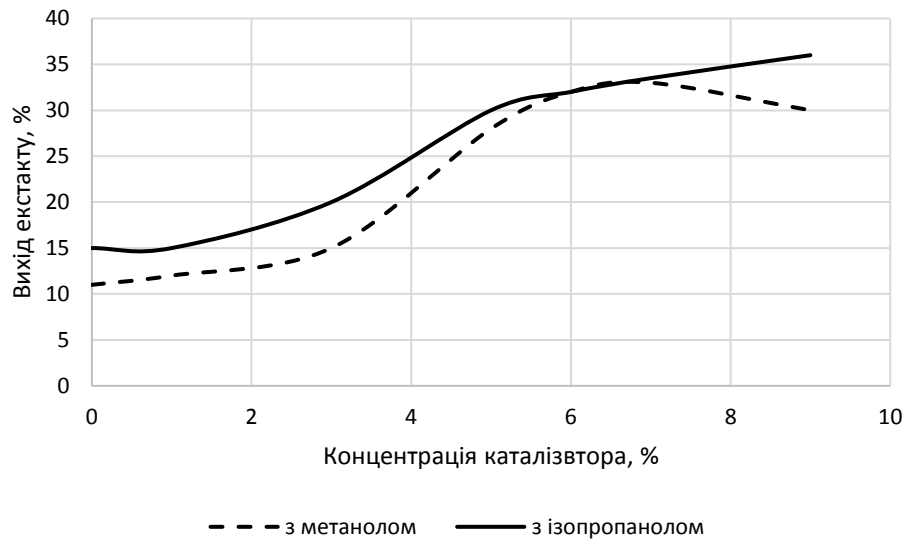
## **2.2 Взаємодія бурого вугілля зі спиртами**

Як вже було відзначено, Основною структурною одиницею вугільної речовини є макромолекулярна матриця, що являє собою тривимірний полімер нерегулярної будови, компоненти якого скріплені жорсткими ковалентними зв'язками. У мікропористій структурі вугілля встановлено присутність менш полімеризованих молекул, що становлять рухому молекулярну фазу вугілля. Компоненти рухомої фази пов'язані з вугільною матрицею мережею водневих і слабких донорно-акцепторних взаємодій, що формують надмолекулярну структуру вугілля. Під час здійснення екстракції вугілля м'які умови процесу не дозволяють молекулам розчинника зруйнувати міцні ковалентні зв'язки між макрокомпонентами вугілля. Однак під впливом температури, що послаблює стеричні перешкоди, розчинник здатний впроваджуватися в рідиннорухому фазу вугілля і витягувати розчинні в ньому сполуки. Встановлено, що під час екстракції бурого вугілля метиловим та ізопропіловим спиртами в розчинний стан переходить відповідно 11 і 15 % його органічної речовини (рис. 2.2).

Підвищена екстракційна здатність ізопропанолу пов'язана з його вищою температурою кипіння порівняно з метиловим спиртом.

Введення в процес протонного каталізатора, що створює умови для алкілування вугілля, призводить до змін у складі вугільної речовини. Ці зміни спричиняють її модифікацію і пов'язані з утворенням естерних фракцій,

відсутніх у вихідному вугіллі.



**Рис. 2.2 Залежність виходу розчинних продуктів від концентрації каталізатора при взаємодії з метанолом та ізопропанолом**

Примітка: Розроблено з використанням [39]

У їх складі ідентифіковано естери, які містять ізопропільні та метильні радикали спиртів. Зростання концентрації естерів встановлено також у компонентному складі восків, які витягують з алкільованого вугілля. При цьому спостерігається зменшення вмісту кислот восків та їх кислотного числа (табл. 2.5, 2.6). Це свідчить про взаємодію спиртів із кислими гідроксильними групами вугілля, які належать, імовірно, до вільних кислот і кислот, пов'язаних у формі солей, що містяться в ньому [39]. Звільненню останніх зі складу солей сприяє присутність у реакційній суміш і сірчаної кислоти, що виконує на цьому етапі демінералізуючу функцію.

Таблиця 2.5

### Характеристика продуктів екстракції

Спирт	Кислота, %	Вміст, % на ОМВ			Груповий склад восків, %			
		битуми	воски	смоли	вуглеводні	спирти.	кислоти	естери
Вихідне вугілля								
-	-	4,9	3,3	1,65	3,81	3,21	33,65	59,45

Алкілуване вугілля								
ізопропанол	1	4,91	3,45	1,51	-	-	-	-
	3	5,74	3,44	1,32	-	-	-	-
	5	7,62	7,32	0,31	5,1	6,29	12,1	70,35
	7	8,1	7,84	0,21	5,23	7,02	9,62	78,22
метанол	6	9,0	8,71	0,22	9,1	15,22	4,22	71,71
	9	10,3	7,9	2,36	12,8	14,14	6,32	66,95

Примітка: Розроблено з використанням [40]

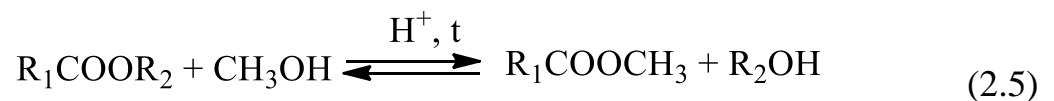
Таблиця 2.6

### Фізико-хімічні показники восків

Продукт	Вміст смол, % на ОМВ	Кислотне число, мг КОН/г	Число омилення, мг КОН/г	Температура краплепадіння, °С
Віск вихідного вугілля	3,2	38,5	79,2	79,2
Віск модифікований метанолом	0,22	2,11	65,55	83,2
Віск модифікований ізопропанолом	0,2	25,33	128,31	83,2
Карнаубський віск	-	2,21	77,52	87,2
Естерифікований віск марки Е фірми BASF, ФРН	-	21,22	128,1	82-84

Примітка: Розроблено з використанням [40]

Присутність у вугільній речовині кислот, пов'язаних естерними угрупованнями, припускає можливість їхньої переестерифікації спиртами:



Згідно зі схемою переестерифікація вугільної речовини є процесом заміщення високомолекулярних спиртових радикалів, що містяться в молекулах складних ефірів вихідного вугілля, на короткі радикали алкілуючих спиртів. Концентрація естерів у реакційній суміші при цьому не змінюється, а утворюється додаткова кількість спиртів. Це підтверджується зростанням вмісту спиртових фракцій у груповому складі восків, отриманих з вугілля після алкілування (табл. 2.5). Таким чином, процеси переестерифікації

вугільної речовини сприяють вилученню розчинних продуктів, але головним фактором, що забезпечує одержання модифікованих восків, є утворення додаткової кількості естерів під час естерифікації карбонових кислот, присутніх у вугіллі у вільному вигляді та у формі гідролітично нестійких солей. Дослідження індивідуального складу компонентів сирого воску, що витягується з алкільованого вугілля, показує, що кислоти, у складі воскових естерів, мають аліфатичну природу і містять до 36 атомів вуглецю в молекулі (табл. 2.7).

Таблиця 2.7

### Груповий склад естерифікованих кислот, %

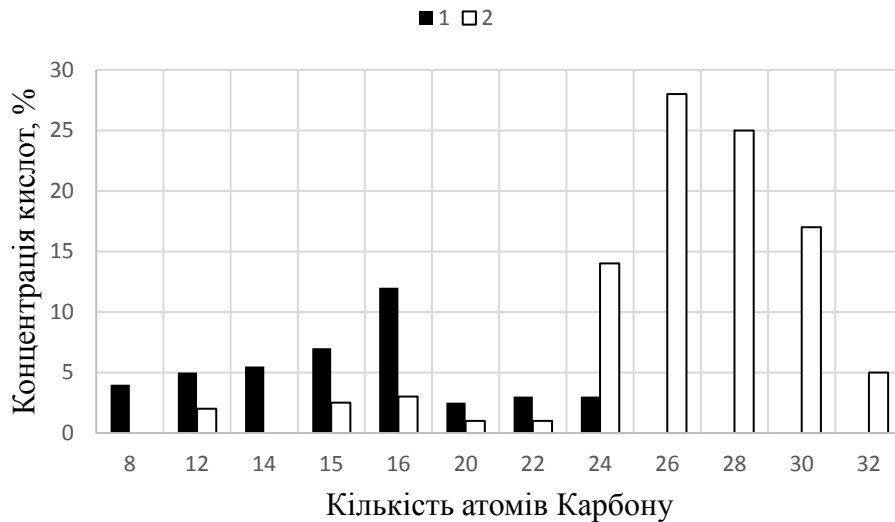
Кислоти	Продукти алкілування	
	екстракт	вугілля
Монокарбонові		
C <sub>9</sub> – C <sub>18</sub>	44,13	97,88
C <sub>20</sub> – C <sub>25</sub>	36,26	3,16
C <sub>26</sub> – C <sub>36</sub>	7,88	23,89
Дикарбонові		
Аліфатичні C <sub>6</sub> – C <sub>13</sub>	3,59	1,19
Ароматичні	5,57	-
Неідентифіковані		
	1,71	1,05

Примітка: Розроблено з використанням [40]

Серед них переважають парні монокарбонові кислоти C<sub>24</sub>-C<sub>30</sub> (рис. 2.3), на частку яких припадає 75 % сполук цієї фракції. Аналогічний молекулярно-масовий розподіл речовин, що омилюються, було встановлено у складі воску, який пройшов стадію видалення смолистих речовин.

Це свідчить про те, що попередня каталітична обробка досліджуваного вугілля спиртами сприяє концентруванню високомолекулярних естерних фракцій у складі твердих продуктів алкілування. Завдяки цьому сирий віск, що витягується з модифікованого вугілля, практично не містить смол і має фізико-хімічні показники (табл. 2.6), які можна порівняти з аналогічними характеристиками рослинного та естерифікованих восків. У складі рідких продуктів алкілування, що містять смолисті речовини і низькомолекулярні

воскові сполуки, ідентифіковано головним чином граничні ди- і монокарбонові воскові кислоти, що містять до 18 атомів вуглецю в молекулі.



1 – в алкілованому екстракті; 2 – в алкілованому вугіллі

**Рис. 2.3 Залежність концентрації монокарбонових кислот від числа атомів Карбону в молекулі кислоти**

Примітка: Розроблено з використанням [40]

Таким чином, реакційна здатність бурого вугілля під час взаємодії з алкілувальними спиртами зумовлена істотним значенням міжмолекулярних зв'язків, що забезпечують лабільність вугільної структури. Процес алкілування вугілля представлений сукупністю послідовно-паралельних реакцій, першорядне значення серед яких має етерифікація вугільної речовини. Продукти етерифікації – малополярні естери – послаблюють надмолекулярну структуру вугілля, що призводить до зростання його розчинності та збагачення вугілля високомолекулярними восковими фракціями. Процеси переестерифікації сприяють вилученню рідких фракцій, але мало впливають на формування модифікованих продуктів. Під час демінералізації вугілля звільняються активні кислі групи, необхідні для взаємодії зі спиртами, протікає деполімеризація вугільних молекул, зростає вихід розчинних речовин. Продуктами взаємодії досліджуваного вугілля з

аліфатичними спиртами є модифіковані воски з низьким вмістом смолистих речовин.

### 2.3 Екстракційні смоли

Смолисті речовини в наступний час вважаються відходом виробництва знесмоленого воску. Однак, вони можуть застосовуватися у виробництві антикорозійних покриттів, поліфункціональних присадок до мастил, як флотореагенти. Привертає увагу можливість виділення з екстракційних смол торфу і бурого вугілля фракцій вуглеводнів, що мають високу біологічну активність. Завдяки своїм властивостям смоли можуть знайти широке застосування в медицині, сільському господарстві та парфумерно-косметичній промисловості.

Отримані, після обробки бурого вугілля спиртами, смоли розділялися на три фракції за відношенням до розчинників різної полярності: фракція 1 включає компоненти нерозчинні в ацетоні, фракція 2 – компоненти які розчинна в ацетоні, фракція 3 – компоненти які розчинна в гептані (табл. 2.8).

Таблиця 2.8

#### Виходи фракцій смол бурого вугілля та торфу, % daf

Паливо, умови обробки	Фракція 1	Фракція 2	Фракція 3	Усього смол	Воскова фракція
Буре вугілля, без кислоти	-	2,56	0,45	2,85	11,89
Буре вугілля, 5 % кислоти	Сліди	15,23	4,21	19,21	17,11
Торф, без кислоти	0,72	0,21	0,11	1,02	1,62
Торф, 10 % кислоти	18,56	3,71	3,74	24,12	8,21

Примітка: Розроблено з використанням [41]

Із табл. 2.8 слідує, що у смолах алкілваного вугілля менш полярна частина (фракція 3) представлена спиртами, фенолами з аліфатичними замісниками, естерами карбонових кислот. Більш полярні фракції (1 і 2) містять ароматичними структурами з полярними замісниками таких як

гідроксили або карбоксили. Крім того, присутні неідентифіковані сполуки з полярними замісниками і сполуки з довгими парафіновими ланцюгами.

Для торфу в малополярну частину (фракція 3) переходять первинні аліфатичні спирти,  $\alpha,\beta$ -ненасичені карбонові кислоти та феноли з довголанцюговими аліфатичними замісниками. У більш полярну частину (фракції 1 і 2) переходять третинні спирти, феноли і поліциклічні системи з полярними замісниками. Під час поділу на фракції смол алкілизованого торфу в малополярну частину (фракція 3) переходять естери карбонових кислот і феноли з аліфатичними замісниками. У більш полярну фракцію (1 і 2) переходять здебільшого поліфеноли з короткими аліфатичними замісниками і ненасиченими ( $C = C$ ) зв'язками.

Смоли, отримані під час екстракції як вихідного вугілля так і торфу, відрізняються головним чином наявністю вільних карбонових кислот і відсутністю їх естерів. Таким чином, переважаючою реакцією, що призводить до зростання виходу смол при алкілуванні, також є естерифікація.

В умовах алкілування вугілля спиртами з довшою аліфатичною частиною, ніж у метанолу, слід очікувати зміни групового та індивідуального складу воскових і смоляних фракцій. Бутан-1-ол в умовах екстракції, порівнянних з умовами обробки метанолом, дає найбільший вихід розчинних продуктів. Угілля алкілували в системі бутан-1ол-толуол-ортофосфорна кислота протягом 3 годин. Отриманий із вугілля бітум розділяли на воскову та смоляну (смола 1) фракції.

Далі смолу розчиняли у водному розчині бутан-1-олу та обробляли розчинами гідрокарбонату та гідроксиду натрію. Водні розчини нейтралізували розбавленою соляною кислотою та екстрагували бутанолом відповідно кислотну та фенольну частини смоли. Отримали фракції: кислоти, феноли та фракція 3 (табл. 2.9).

До фракції 3 входять естери та етери, парафіни, ненасичені, ароматичні сполуки - тобто суміш залишкових кількостей восків і смол, у зв'язку з чим ця фракція може слугувати ресурсом для збільшення виходу восків і смол.

**Фракціонування смол алкілуваних смол бурого вугілля**

Фракція	Вихід, % daf	Вміст у смолі, %
Олександрійське буре вугілля		
загальна кількість речовин, що екстрагуються	36,4	-
смола	19,35	100
у тому числі у смолі:		
кислоти	7,8	4,32
феноли	6,9	32,62
фракція 3	4,8	27,11

Примітка: Розроблено з використанням [42]

Таблиця 2.10

**Склад фракцій бурого вугілля після алкілування, торфу та можливі напрямки їх практичного застосування**

	Віск	Кислоти	Феноли	Фракція 3
Буре вугілля	Аліфатичні, карбонові кислоти, спирти, естери, парафіни	Ароматичні карбонові кислоти, кетони, стероїдні структури, циклічні сполуки	Феноли, тритерпеноїди, прості етери	Аліфатичні сполуки, вторинні спирти, етери
Торф	Аліфатичні, карбонові кислоти, аліфатичні спирти, естери, парафіни	Ароматичні карбонові кислоти, ненасичені сполуки, пірони, тритерпеноїди	Феноли, аліфатичні кетони, кетони з 6 і 7 членним циклом, прості ефіри	Тритерпеноїди, циклічні кетони, естери, лактони, етери
Використання	Полірувальні та захисні композиції, косметика, медицина, побутова хімія, ПАР, флотоагенти	Сировина для отримання естерів, ПАР, біологічно активних субстанцій, флотоагентів, у парфумерії	Сировина для отримання конденсаційних високомолекулярних сполук, біологічно активних субстанцій	Додатковий ресурс підвищення виходу воскової та смоляної фракцій, сировина для отримання біологічно активних субстанцій.

Примітка: Розроблено з використанням [42]

Узагальнюючи дані з досліджень продуктів алкілування бурого вугілля і торфу, насамперед необхідно сказати, що віск (гептановий екстракт), отриманий з модифікованого вугілля, близький до воску, витягнутого з необробленого вугілля. Крім того, гексановий екстракт алкілизованого вугілля, на відміну від спирто-бензольного екстракту, не містить бензолсульфокислоти або її похідних. У всіх екстрактах модифікованих твердих горючих копалин спостерігається тенденція збільшення частки аліфатичних компонентів. В екстрактах присутні продукти О-алкілування – метилові естери карбонових кислот, у невеликій кількості – прості метилові етери спиртів і фенолів, а в разі обробки бутанолом – відповідні бутилові етери. У значно меншій кількості спостерігаються продукти С-метилювання за ароматичним кільцем. У смоляних екстрактах модифікованого вугілля присутні метилові та інші етери бензолсульфокислоти. При алкілування спиртами основними реакціями в перетвореннях компонентів бітумів є естерифікація і переестерифікація.

Перспективними, як сировина, є воскові фракції алкілизованого вугілля і торфу, а також кислотні фракції смол бурого вугілля і торфу. Ці фракції можна використовувати для отримання восків різного складу та марок, естерів і промислових ПАР, флотореагентів, біологічно активних субстанцій. Додаткова обробка може розширити сферу застосування кислотних фракцій смол твердих горючих копалин - наприклад, окислення кетонів до карбонових кислот або виділення кетонових компонентів та їх самостійне застосування як складових частин у парфумерії. Фенольні фракції можуть використовуватися як сировина для отримання високомолекулярних продуктів, біологічно активних субстанцій.

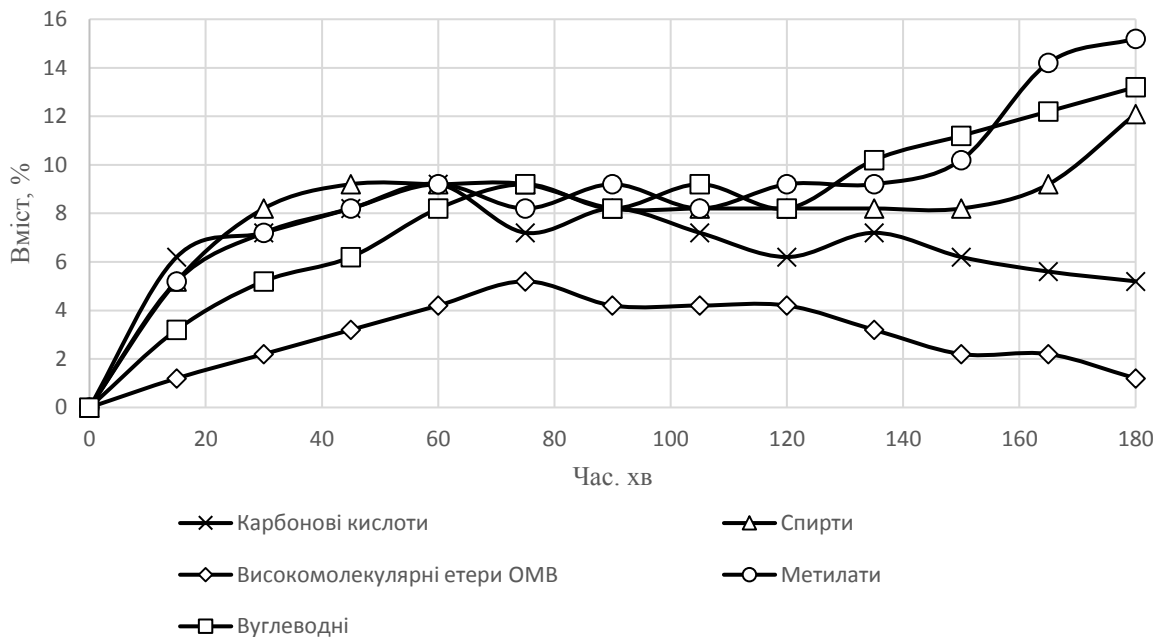
#### **2.4 Зміна складу рідкої фази при алкілуванні бурого вугілля**

Загальна тривалість алкілування – 3 години, концентрація каталізатора 10 %, кількість метанолу 50 мл, наважка вугілля 5 г. Вміст фракцій алкілюючої суміші (метанольного екстракту) приведені у табл. 2.11 і на рис.2.3.

### Вміст групових компонентів у реакційній суміші

Час, хв	Карбонові кислоти	Спирти	Високомолекулярні естери ОМВ	Метилати	Вуглеводні
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	6,2	5,2	1,2	5,2	3,2
30	7,2	8,2	2,2	7,2	5,2
45	8,2	9,2	3,2	8,2	6,2
60	9,2	9,2	4,2	9,2	8,2
75	7,2	9,2	5,2	8,2	9,2
90	8,2	8,2	4,2	9,2	8,2
105	7,2	8,2	4,2	8,2	9,2
120	6,2	8,2	4,2	9,2	8,2
135	7,2	8,2	3,2	9,2	10,2
150	6,2	8,2	2,2	10,2	11,2
165	5,6	9,2	2,2	14,2	12,2
180	5,2	12,1	1,2	15,2	13,2

Примітка: Розроблено з використанням [43]



**Рис. 2.3** Зміна складу реакційної суміші під час алкілувальної обробки вугілля

Примітка: Розроблено автором

Концентрація кислот  $R^1COOH$  у реакційній суміші зростає від початку дослідження, досягаючи максимуму через 45 хв, потім падає і залишається приблизно постійною. Така поведінка спиртів і кислот пояснюється тим, що

спирти витрачаються на утворення естерів із бензолсульфо кислотою і, частково, на утворення важких естерів карбонових кислот. Карбонові кислоти далі, перебуваючи в середовищі метанолу, утворюють, крім того, метилові ефіри  $R^1COOCH_3$  (метилати).

Паралельно, завдяки деполімеризації органічної маси вугілля, з вугілля екстрагуються важкі естери карбонових кислот  $R^1COOR^2$  (високомолекулярні естери). Концентрація високомолекулярних естерів зростає, досягає максимуму за часу обробки 75 хв, потім знижується. Це відбувається внаслідок переестерифікації цих естерів метанолом, унаслідок чого концентрація спиртів  $R^2OH$  (спирти) – продукту переестерифікації, значно зростає на часовому відрізку 105-180 хв. Додаткову кількість спиртів  $R^2OH$ , можливо, дає переестерифікація метанолом естерів бензолсульфо кислоти.

На цьому ж відрізку часу сильно зростає і кількість метилових естерів  $R^1COOCH_3$  (метилати) – іншого продукту переестерифікації. Таким чином, під час алкілування метанолом вугілля проходять реакції естерифікації та переестерифікації, що призводить до появи в розчині нехарактерних для вугілля естерів – метилатів довголанцюгових карбонових кислот. Крім того, внаслідок переестерифікації метанолом важкі естери перетворюються на метилати, виділяючи в розчин важкі спирти  $R^2OH$ .

Можна припустити, що при деполімеризації вугілля метилати утворюються і в самій органічній речовині вугілля, як на поверхні «нерухомої фази», так і в макромолекулах «рухомої фази», що зменшує кількість водневих зв'язків у відповідних структурах і між ними. Крім того, завдяки переестерифікації відбувається розрив складноетерних містків в асоційованих макромолекулах вугілля. Зрештою, це сприяє підвищенню екстрагуванню бітумів, зокрема й воскових фракцій, з вугілля. Метанольний екстракт, отриманий у процесі метилування вугілля, містить поряд зі смоляними компонентами велику кількість речовин з довгими алкановими ланцюгами, які можуть поповнити воскову фракцію.

## 2.5 Вплив природи каталізатора та будови спирту на процес алкілювання вугілля

Основними реакціями, що призводять до деполімеризації органічної маси вугілля, є естерифікація та переестерифікація. Кінетика реакцій етерифікації описується рівнянням

$$V = k_1[H^+] \left\{ [RCOOH] \cdot [R^1OH] - \frac{1}{K} [RCOOR^1] \cdot [H_2O] \right\}, \quad (2.4)$$

де  $k_1$  – константа швидкості прямої реакції,  $K$  – константа рівноваги,  $[H^+]$  – концентрація йонів гідрогену кислоти каталізатора.

З формули (2.4) слідує, що концентрація кислоти каталізатора, її константа дисоціації, кількість карбоксильних груп у складі вугілля, кількість спирту є важливими факторами, що впливають на швидкість модифікування органічної речовини вугілля. Можна також зробити висновок, що швидкість реакції прямо пропорційна концентрації протонів кислоти-каталізатора в реакційній системі, тобто, у першу чергу, залежить від константи дисоціації та концентрації кислоти.

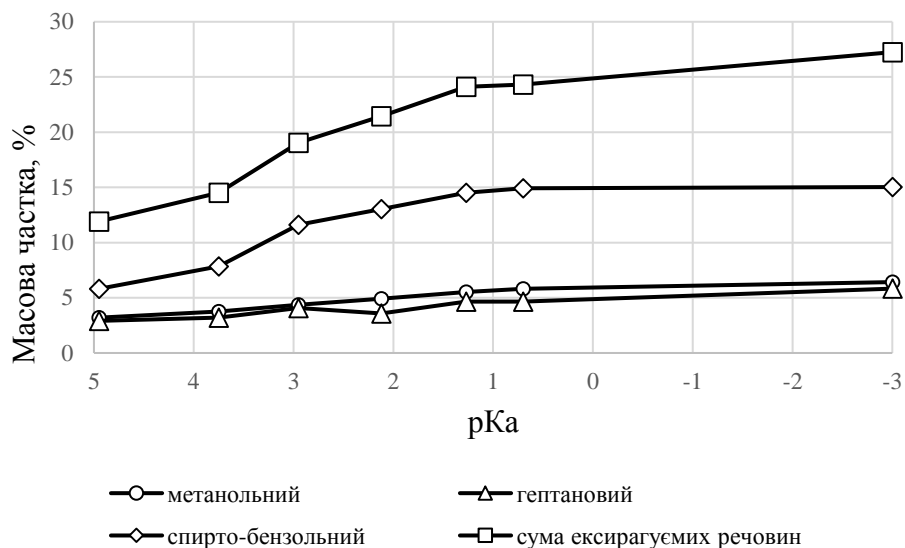
Як каталізатори процесу було випробувано – антранілову ( $pK_a = 4,95$ ), мурашину ( $pK_a = 3,75$ ), о-фталеву ( $pK_a = 2,95$ ), ортофосфорну ( $pK_a = 2,12$ ), щавлеву ( $pK_a = 1,27$ ), бензолсульфо кислоту ( $pK_a = 0,70$ ) та сірчану ( $pK_a = -3$ ), що відрізняються ступенем іонізації. Як алкілувальний агент використовували метанол. Умови обробки: температура  $64,5\text{ }^\circ\text{C}$ ; тривалість 1 година; наважка вугілля 5 г (олександрійське буре вугілля); кількість каталізатора 0,01 моль; кількість метанолу 39,55 г (50 мл). Ефективність деполімеризації органічної маси вугілля внаслідок алкілювання оцінювали за сумарною кількістю продуктів, що екстрагуються, із цієї проби послідовною екстракцією гексаном і спиртобензолом (1:1). (табл. 2.12 та рис. 2.4).

**Вихід речовин, що екстрагуються після алкілування, з  
олександрійського вугілля залежно від рК<sub>a</sub> кислоти, % daf**

Кислота	рК <sub>a</sub> *	Масова частка виходу екстракту, %			Сума
		метанольного	гептанового	спирто-бензольного	
антранілова	4,95	3,20	2,91	5,81	11,91
мурашина	3,75	3,49	3,21	7,84	14,52
о-фталева	2,95	4,36	4,08	11,62	20,03
о-фосфатна	2,12	4,93	3,48	13,03	21,43
щавлева	1,27	5,52	4,65	14,50	24,62
бензолсульфо-кислота	0,70	4,81	4,66	13,91	24,32
Сірчана	-3	6,42	5,83	15,03	27,25

\*у разі двох- і більше основних кислот вказано рК<sub>a</sub> першого ступеня

Примітка: Розроблено з використанням [41]



**Рис. 2.4 Вихід речовин, що екстрагуються після алкілування, з  
олександрійського вугілля залежно від рК<sub>a</sub> кислоти, % daf**

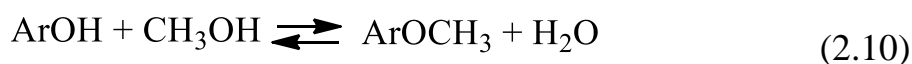
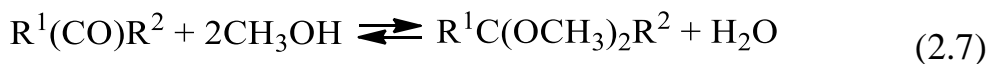
Примітка: Розроблено автором

Залежність масової частки виходу метанольного і гептанового екстрактів мають лінійний характер, причому вихід органічних продуктів прямо пропорційний силі кислоти.

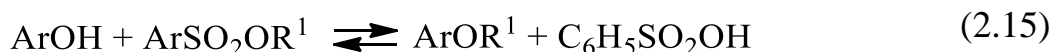
Метанол у процесі обробки вугілля може брати участь у наступних реакціях:

- естерифікація карбоксильних груп органічної маси вугілля, реакція (2.5);
- переестерифікації естерів, які каталізуються кислотами, реакції (2.6, 2.7);
- приєднання за карбонільною групою та подвійним зв'язком, реакція (2.8);
- заміщення водню в ароматичному кільці та у фенольному гідроксилі; реакції (2.9, 2.10).

Крім цього, метанол може також утворювати з кислотою-каталізатором естери, які вступають в реакції обміну з карбоксильними групами вугілля.

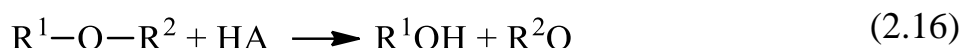


Фрагменти органічної маси вугілля, які утворюються при деполімеризації, також можуть виступати як алкілувальні агенти, та вступати в реакцію з вугіллям безпосередньо або через утворення естерів бензолсульфокислоти.

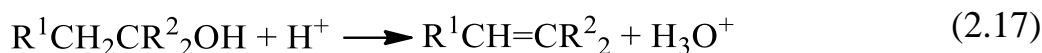


Кислота є каталізатором усіх цих реакцій. Внаслідок зазначених реакцій структурні асоціати вугілля руйнуються. Метанол є також гарним розчинником для полярних (смолистих) компонентів органічної маси вугілля, тобто його дія одночасно пов'язана і з екстракцією високомолекулярних речовин із вугільної речовини.

Сильна кислота-каталізатор, така як сірчана або бензолсульфокислота, може безпосередньо брати участь у процесі деполімеризації макромолекулярних фрагментів органічної маси вугілля, та приймає участь у розщепленні простих етерних зв'язків,



Крім того така кислота виступає у ролі каталізатора у реакції дегідратації спиртових гідроксилів з утворенням подвійного зв'язку.



Крім цього, есі ці кислоти можуть утворювати з метанолом і екстрагованими спиртовими фрагментами органічної маси вугілля складні

естери, які, своєю чергою, вступають у реакції перерозподілу зі естерними групами вугілля.



Усі перелічені реакції схильні до кислотного каталізу. Можна зробити висновок, що зі зростанням сили кислоти повинна збільшуватися частка деструктивних процесів у органічній масі вугілля. Однак можна побачити що під час обробки олександрійського вугілля 5 % і 30 % розчином бензолсульфокислоти у воді за температури 70-100 °С не відбувається значного виходу екстрагованих речовин. Навпаки, відбувається деяке зменшення виходу гептанового екстракту, внаслідок конденсації частини воскових кислот і спиртів на вугільну матрицю. Основний вплив мають зазначені вище реакції естерифікації та переестерифікації (2.5- 2.15), ефективність каталізу яких прямо пропорційна силі кислоти, тобто концентрації протонів відповідно до кінетичного рівняння (2.4).

Сума цих процесів знайшла відображення в підвищенні виходу бітумів при збільшенні  $pK_a$  каталізатора (табл. 2.12, рис. 2.4). Графічна залежність виходу гептанового екстракту має лінійний характер і схожа із залежністю виходу метанольного екстракту. Нахил кривої свідчить як про наявність самого процесу алкілування, так і про речовини, екстраговані потім гептаном, що зазнали відповідних перетворень. До подібних речовин слід віднести складові буровугільного воску – жирні кислоти, спирти та їх естери, а також парафіни і, в невеликій кількості, кетони. Ці речовини набувають підвищеної рухливості завдяки деполімеризації вугільної матриці внаслідок порушення системи водневих зв'язків і, в разі кислот і естерів, – естерифікації та переестерифікації. Крім того, під час протікання реакцій заміщення метилом водню у фенольних гідроксилів також відбувається руйнування водневих

зв'язків між вугільною матрицею і кисневмісними речовинами «рухомої фази». Більш складний вигляд має графічна залежність виходу спирто-бензольного екстракту. Це пов'язано, мабуть, із підвищеним виходом екстрагованих речовин на більш ранніх стадіях метилування та екстракції гептаном. У табл. 2.13, 2.14 та рис. 2.5, 2.6 приведено залежність виходу екстрагованих органічних продуктів від типу спирту: метиловий, ізопропіловий, *n*-бутиловий, ізобутиловий і аміловий (пентан-1-ол). Каталізатор у всіх випадках - бензолсульфо кислота. Температура – 64,5 °С. Вихід екстрагованих органічних продуктів становив у разі метанолу – 25 % на *daf*, *n*-бутилового й амілового спиртів – близько 44 % на органічну масу вугілля.

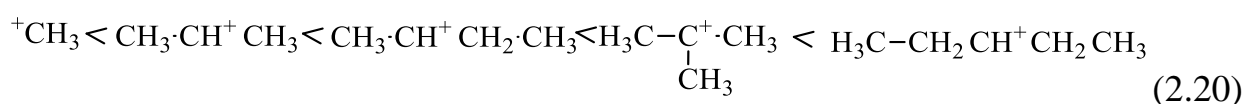
Таблиця 2.13

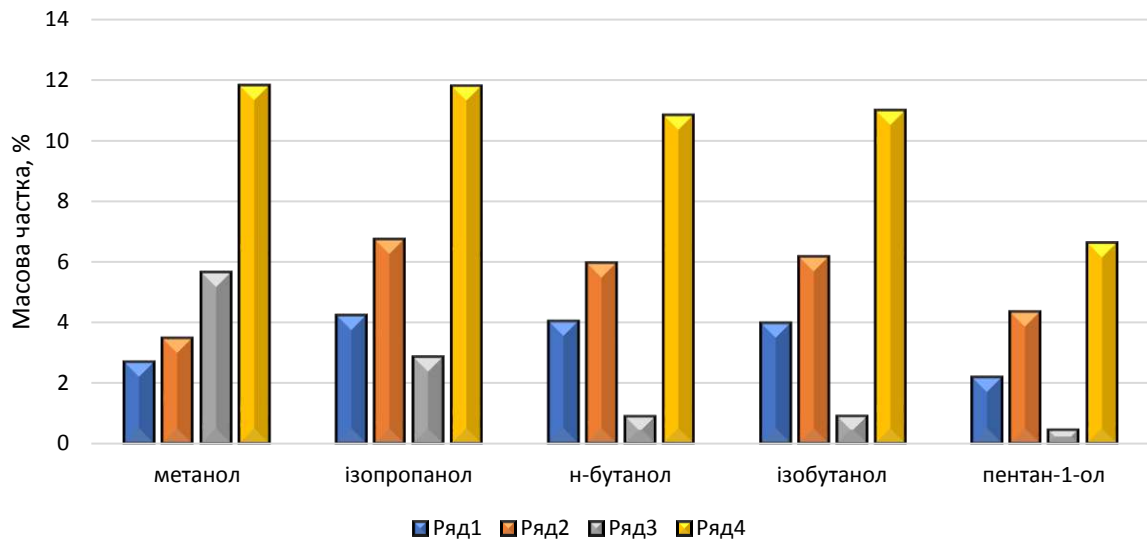
**Вихід продуктів екстрагування із вихідного олександрійського вугілля, % на *daf* без каталізатору**

Спирт	Вихід екстракту, %			Сума
	спиртового	гептанового	спирто-бензольного	
метанол	2,68	3,48	5,65	11,81
ізопропанол	4,21	6,73	2,86	11,79
<i>n</i> -бутанол	4,02	5,96	0,89	10,83
ізобутанол	3,96	6,16	0,90	10,99
пентан-1-ол	2,18	4,35	0,45	6,62

Примітка: Розроблено з використанням [38]

Ефективність спиртів, які використовували у цьому процесі, збільшується в ряду: метанол, ізопропанол, *n*-бутанол, ізобутанол, пентан-1-ол, тобто відповідно до збільшення стабільності утворених ними карбокатионів. При цьому вторинні катіони можуть утворюватися з первинних (у випадку *n*-бутилового та амілового спирту) внаслідок перегрупування, відомого як «гідридне зрушення», а трет-бутильний катіон – з ізобутильного [41]:





ряд 1 – спиртовий екстракт; ряд 2 – гептановий екстракт; ряд 3 – спирто-бензольний екстракт; ряд 4 – сума

**Рис. 2.5 Вихід продуктів екстрагування із вихідного олександрійського вугілля без каталізатору, % на daf**

Примітка: Розроблено автором

Таблиця 2.14

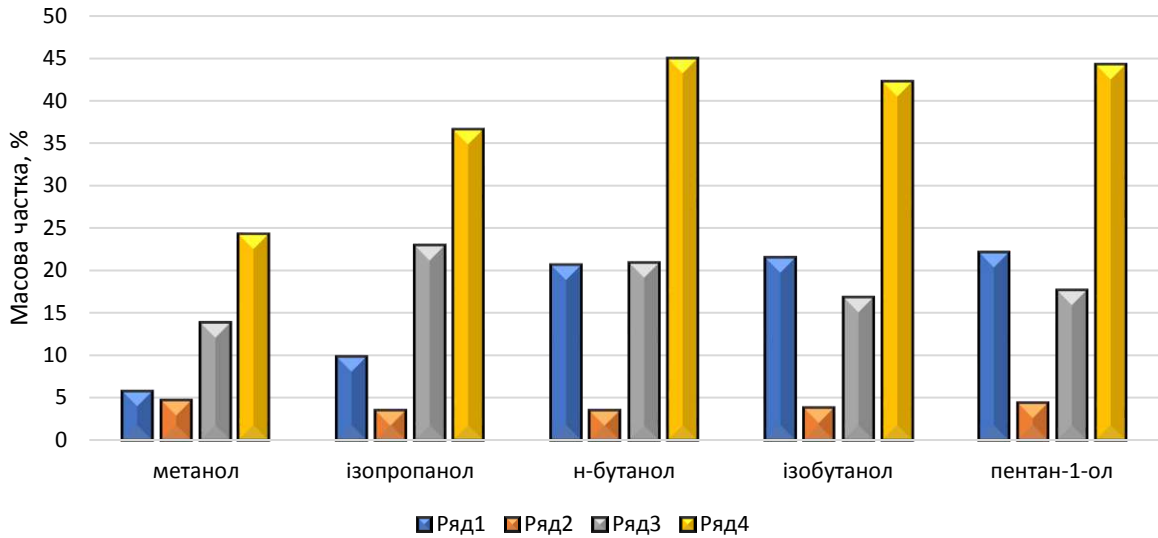
**Вихід екстрагованих продуктів з алкілюваного олександрійського вугілля залежно від застосовуваного алкілювального агента, % на daf**

Спирт	Вихід екстракту, %			Сума
	спиртового	гептанового	спирто-бензольного	
метанол	5,81	4,65	13,91	24,32
ізопропанол	9,86	3,48	22,92	36,62
н-бутанол	20,59	3,49	20,91	44,95
ізобутанол	21,45	3,79	16,85	42,21
пентан-1-ол	22,05	4,36	17,69	44,23

Примітка: Розроблено з використанням [38]

Це чітко простежується на виході спиртових екстрактів – фракцій бітумів, які безпосередньо пов'язані із протіканням алкілювання. Вихід бітумів також підвищується при збільшенні молекулярної маси алкілу.

Естерифікація за участю метанолу може відбуватися за механізмом  $A_{AC}2$  (за номенклатурою Інгольда) без утворення карбкатиону [42]:



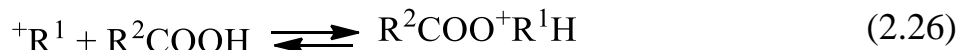
ряд 1 – спиртовий екстракт; ряд 2 – гептановий екстракт; ряд 3 – спирто-бензольний екстракт; ряд 4 – сума

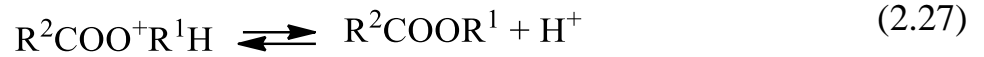
**Рис. 2.5 Вихід продуктів екстрагування із вихідного олександрійського вугілля з каталізатором, % на daf**

Примітка: Розроблено автором

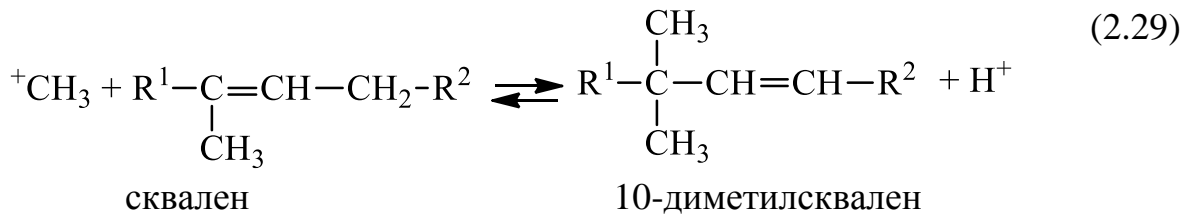
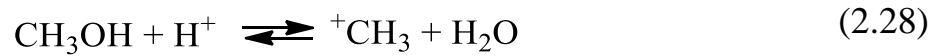


Тоді як важчі спирти та екстраговані речовини спиртового характеру, які можуть утворювати стабільний карбкатион, найімовірніше реагують через утворення карбкатиону за механізмом  $A_{AL}1$ :

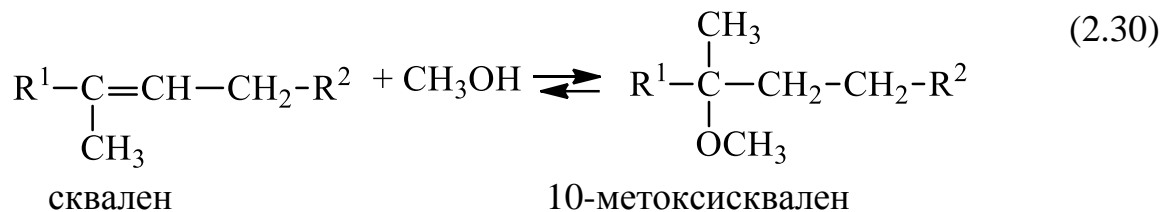




Механізм включає розщеплення зв'язку алкіл-кисень у спирті. Наявність у гексановому екстракті олександрійського вугілля сквалену, а в гексановому екстракті того самого метилуваного вугілля 10-диметилсквалена свідчить про протікання реакції приєднання метилкітатіону за подвійним зв'язком, а не приєднання метилового спирту. В іншому випадку в продуктах метилування був би присутній метоксисквален [43]:



але ні



Під час алкілування вугілля за рахунок протікання реакцій естерифікації та переестерифікації в екстракті утворюються нехарактерні для буровугільних бітумів сполуки – метилові ефіри карбонових кислот і компоненти бітумів спиртового характеру.

## 2.6 Вплив алкілювання на властивості залишкового вугілля

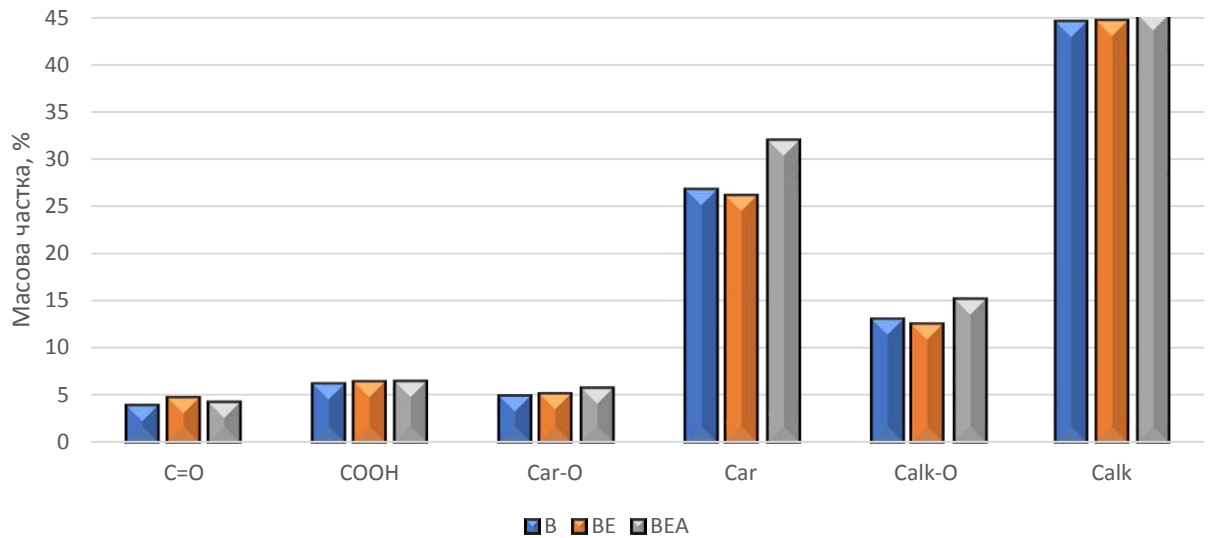
У результаті модифікування органічної маси твердих горючих копалин алкілюванням у її складі відбулися певні зміни. При дослідженні зразків вихідного вугілля, вугілля після екстрагування без попереднього алкілювання та після алкілювання було виявлено, що екстрагування бітуму з вихідного олександрійського вугілля без застосування алкілювання не змінює функціональний склад твердого залишку. Алкілювання бурого вугілля сприяє не тільки підвищенню виходу в екстракт бітумів, збагачених аліфатичними компонентами, а й приєднанню алкілів до нерухомої матриці вугілля, що знаходить відображення у збільшенні органічної маси вугілля та підвищенні співвідношення Н/С, що, своєю чергою, залежить від природи вугілля та від умов проведення процесу алкілювання. Збільшення вмісту водню в зразках алкілюваного вугілля є ключовим моментом при подальшій переробці твердого залишку вугілля в процесах зрідження.

Таким чином, встановлено, що алкілювання вугілля спиртами і подальша екстракція збільшує відносний вміст ароматичних і зменшує вміст алканових і аліфатичних структур у вугільних залишках (рис. 2.6).

Термостійкість вугілля після обробки знижується: максимум швидкості розкладання зсувається в бік низьких температур на 60 °С в алкілюваного вугілля порівняно з вихідним. Після екстракції бітумів цей ефект модифікування органічної маси зберігається.

Відбувається також значне зниження швидкості розкладання в максимумах. Встановлено, що збільшується вихід летких речовин зразків вугілля після обробки вугілля алкілюванням в інтервалі температур до 200 °С, в окремих випадках до 18-21 % проти 12 % у необробленого вугілля, в той час як в інтервалі до 600°С відбувається деяке зменшення виходу летких речовин. Характерно, що після екстрагування залишок алкілюваного вугілля під час термічної обробки дає підвищений вихід летких речовин у

низькотемпературній ділянці до 200 °С, що свідчить про збереження ефекту алкілування органічної маси вугілля (рис. 2.7).



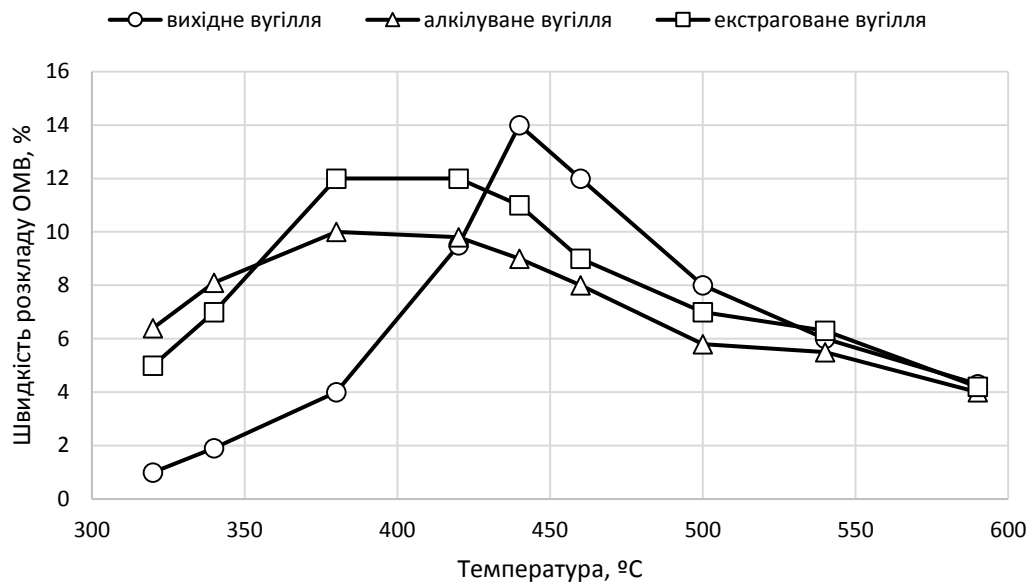
C=O – карбонильні групи; COOH – карбоксильні групи; Car-O – фенольні групи; Car – карбон ароматичних сполук; Calk-O – спиртові групи; Calk – алкільний карбон

B – початкове вугілля; BE – вугілля після екстрагування без попереднього алкілування; BEA – вугілля після екстрагування з попереднім алкілуванням

**Рис. 2.6 Порівняльний функціональний склад вихідних (B), дебітумінованого (BE) і дебітумінованих після алкілування (BEA) зразків олександрійського вугілля**

Примітка: Розроблено автором

Алкілування вугілля спиртами призводить до руйнування розвиненої системи водневих зв'язків у структурі вугілля, оскільки заміщає водень у карбоксилах на алкіл, і крім того, відбувається деполімеризація органічної маси вугілля завдяки переестерифікації. Далі, алкілування помітно підвищує співвідношення Н/С в органічній масі вугілля, тобто має деяку «гідруючу» дію. І те й інше може призводити до поліпшення спікливості. Для дослідження можливості і ступеня впливу алкілування вугілля на його здатність до спікання був використаний метанол у присутності щавлевої кислоти [44].



**Рис. 2.7 Залежність швидкості розкладання ОМВ від температури для вихідного, алкілюваного і дебітумінованого після алкілювання вугілля**

Примітка: Розроблено автором

Застосування щавлевої кислоти дає змогу виключити можливе введення в масу коксового залишку сірки під час використання сірчаної або бензолсульфокислоти як каталізаторів, водночас це доволі сильна кислота, здатна проявити каталітичні властивості. Метанол має високу активність у широкій низці реакцій, що становлять суть «алкілювання» вугілля. У цих умовах характерна низька витрата метанолу - менше 3 % від органічної маси вугілля за високоефективного модифікування вугілля О-алкілюванням у кислому середовищі [44].

Характеристика вугілля подрібненого менше 0,2 мм приведені у табл. 2.15.

Таблиця 2.15

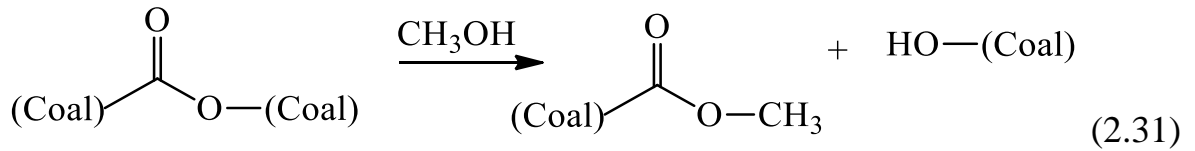
**Характеристика вихідного вугілля, % мас**

W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	(O+N+S) <sup>daf</sup>	H/C	Індекс Пога RI <sub>од</sub>
1,81	6,92	37,91	78,44	5,12	16,51	0,79	10

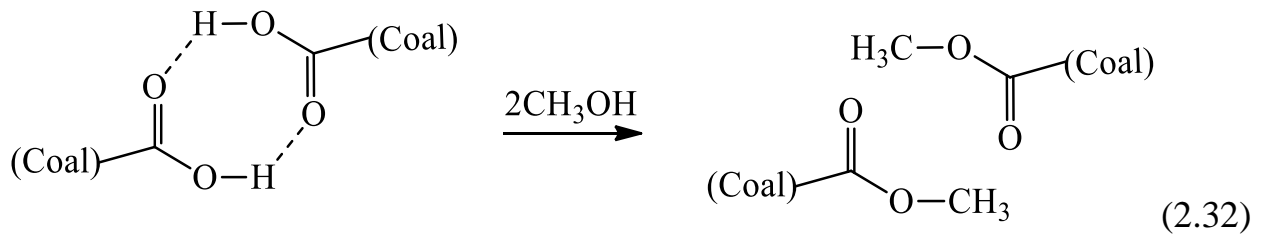
Примітка: Розроблено з використанням [44]

Після обробки відбувається значне збільшення спікливості – індекс Рога змінюється від 10 для вихідного вугілля до 18 у модифікованого.

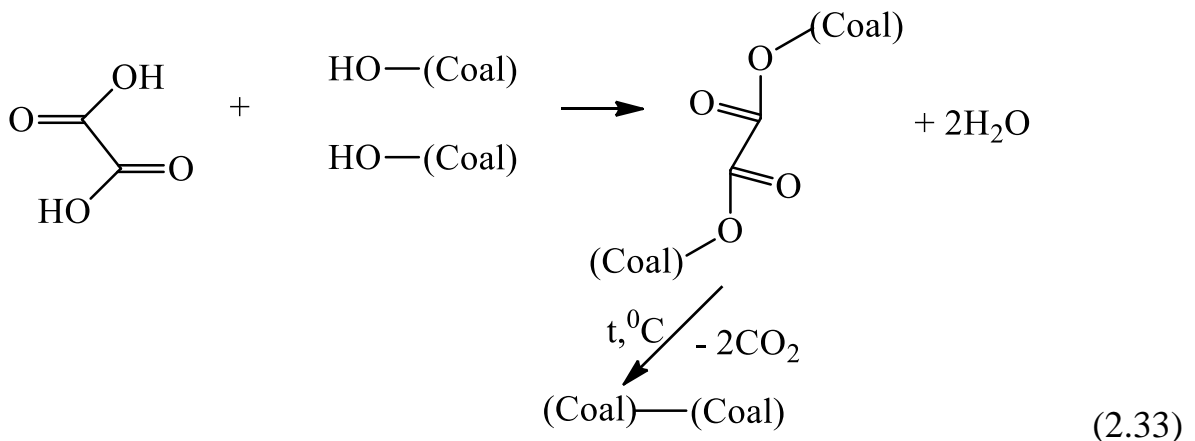
Підвищення концентрації кислоти та тривалості обробки збільшує індекс Рога модифікованого вугілля. В умовах надлишку метанолу це вказує як на каталітичне метилування,



що призводить до деполімеризації вугільної речовини і порушення системи водневих зв'язків,



так і на можливе приєднання щавлевої кислоти до органічної маси вугілля з утворенням складноетерних «містків» між макромолекулами вугілля. Під час нагрівання відбувається декарбоксілювання «містків» з утворенням міцних карбон-карбонових зв'язків між макромолекулами:



Метилування газового вугілля в присутності щавлевої кислоти сприятливо впливає на підвищення його спікальних властивостей. Ця властивість може знайти застосування для утилізації залишкового вугілля як добавки під час термобрикетування вугілля.

Таким чином, у результаті алкілування спиртами термостійкість залишкового вугілля знижується, збільшується вихід летких речовин і поліпшуються спікальні властивості, що відображається у збільшенні індексу Рога з 10 до 18.

## **2.7 Охорона праці та безпека життєдіяльності**

Для організації робіт з охорони праці в цеху вуглепідготовки створено службу охорони і техніки безпеки, передбачену нормативними документами державних органів нагляду Служба охорони праці працює за планом, що складається щокварталу, а фахівці за власними планами. Перевірки робочих місць оформляються актами, розпорядженнями, наказами та іншими документами. Відповідальність за охорону праці на дільницях, у цехах і відділах несуть керівники дільниць, цехів і відділів.

Усі робітники повинні бути під розпис ознайомлені з Інструкцією з охорони праці за професією, що зберігаються на дільниці, у цеху, відділі.

Завданнями підприємства з охорони праці є: розробка комплексних планів поліпшення умов праці; профілактична робота, що містить проведення комплексних цільових перевірок, контролю; навчально-виховна робота, що містить перевірку знань правил техніки безпеки в інженерно-технічних працівників та робітників, ознайомлення робітників з планом ліквідації аварій; стимулювання та заохочення; інженерно-профілактична робота.

Повітряне середовище у вуглепідготовчому цеху, в якому містяться шкідливі речовини у вигляді пилу і газів, безпосередньо впливає на безпеку праці. Пил являє собою найдрібніші частинки твердої речовини. Пил, здатний деякий час перебувати в повітрі в підвішеному стані, називається аерозолем.

У табл. 2.16 наведено шкідливі та небезпечні фактори виробничого процесу.

Таблиця 2.16

**Основні елементи виробничого процесу, які формують небезпечні та шкідливі фактори**

Найменування робіт	Фактори	
	небезпечні	шкідливі
Робота у цеху	підвищена запыленість і загазованість повітря робочої зони	рухомі машини та механізми; рухомі частини виробничого обладнання
Робота у цеху	підвищена або знижена температура поверхонь обладнання, матеріалів	ураження електричним струмом
Робота у цеху	підвищена або знижена температура повітря робочої зони	
Робота у цеху	підвищена або знижена вологість повітря	
Робота у цеху	підвищений рівень шуму на робочому місці	
Робота у цеху	підвищений рівень вібрації	

Примітка: Розроблено автором

Основними шкідливими та небезпечними факторами, що можуть призвести до травмування або захворювання робітників, є: запыленість, загазованість повітря робочої зони, шум, вібрація, рухомі частини механізмів, електричний струм, несприятливі кліматичні умови та ін.

Параметри мікроклімату є оптимальними, якщо вони за систематичного і тривалого впливу на людину гарантують збереження адекватного функціонування і теплового стану організму, створюють умови теплового оптимуму і є основою для високого рівня працездатності. Допустимі та оптимальні значення параметрів мікроклімату встановлюють з огляду на категорію тяжкості виконуваної роботи, величини надлишків явного тепла і періоду року.

**Оптимальні величини показників мікроклімату на робочих місцях  
виробництва**

Період року	Категорія робіт за рівнем затрат, Вт	Температура повітря, °С	Температура поверхні, °С	Відносна вологість повітря, %	Швидкість руху повітря, м/с
Холодний	Па (175-232)	19-21	18-22	60-40	0,2
Теплий	Па (175-232)	20-22	19-23	60-40	0,2

Примітка: Розроблено з використанням [45]

При забезпеченні допустимих величин мікроклімату на робочих місцях:

- перепад температури повітря по висоті має бути не більше 3° С;

- перепад температури повітря по горизонталі, а також її зміни протягом зміни не повинні перевищувати:

-при категоріях робіт Па – 5° С;

За температури повітря на робочих місцях 25°С і вище максимально допустимі величини відносної вологості повітря не повинні виходити за межі:

70 % – при температурі повітря 25 °С;

65 % – при температурі повітря 26 °С;

60 % – за температури повітря 27 °С;

55 % – за температури повітря 28 °С.

### **2.7.1 Підвищена запиленість і загазованість повітря робочої зони**

Загазованість повітря зумовлена наявністю таких речовин, як оксид вуглецю (клас небезпеки 4), оксиди азоту (клас небезпеки 3) і формальдегід (клас небезпеки 2). Присутність цих речовин у повітрі робочої зони зумовлена безперервною роботою автомобілів із двигунами внутрішнього згоряння через неповне згоряння використовуваного палива. Також у повітрі робочої зони присутній аерозоль переважно фіброгенної дії (АПФД) пил вуглецевий. Ці речовини надходять у результаті механічного подрібнення, дроблення і руйнування твердих речовин.

### Речовини, що знаходяться в повітрі робочої зони

Речовина	Клас небезпеки	ГДК, мг/м <sup>3</sup>	Особливості дії
оксид карбону	4	20	Гостроспрямована механічна дія, вимагають автоматичного контролю за їх вмістом у повітрі робочої зони
оксиди нітрогену	3	5	
формальдегід	2	0,5	Здатний спричиняти алергічні захворювання
вугільний пил	3	4	Аерозоль переважно фіброгенної дії

Примітка: Розроблено з використанням [45]

### 2.7.2 Підвищений рівень вібрації та шуму

Шум є одним із найпоширеніших у виробництві факторів. Він створюється обладнанням, що працює, трансформаторами напруги, освітлювальними приладами денного світла, що працюють, а також проникає ззовні. Шум є одним із найпоширеніших чинників зовнішнього середовища, які згубно впливають на організм людини. Дія шуму різноманітна: від утруднення розбірливості мови, провокування зниження працездатності, підвищення втоми, до виклику незворотних змін в органах слуху людини. Крім органів слуху, шум чинить свій вплив на весь організм людини. Люди, які працюють за постійних шумових ефектів, скаржаться на головний біль, швидку стомлюваність, безсоння і сонливість, послаблюється увага, погіршується пам'ять [46].

Основними джерелами зовнішнього шуму є двигуни дорожньо-будівельної техніки. Оцінка рівня шуму, що проникає з виробничої зони на селітебну територію, полягає в порівнянні розрахункового рівня шуму в розрахунковій точці (найближча житлова зона) для техніки, що одночасно працює, з допустимим рівнем шуму для об'єктів, розташованих на цій території (житлових будинків). Нормування шуму проводять для денного і нічного часу доби. Допустимі рівні звуку становлять для житлових кварталів 40 дБА в денний час і 30 дБА в нічний час.

Зниження рівня звуку шумозахисним екраном змінюється від 38,66 до

47,21 дБА, залежно від віддалення джерела звуку від житлової зони. Розрахунковий рівень звуку при віддаленні від джерела шуму на відстань 225 м без екрана становитиме 34,8 дБА, що відповідає допустимому рівню звуку в денний і нічний час на прилеглий до житлової зони території. Під час роботи на глибині 2-3 м у кар'єрі рівень звуку не досягне житлової зони (-3,86 дБА). За умови віддалення житлової зони на 1400 м від джерела шуму рівень звуку без екрана (робота на поверхні) становитиме 13,9 дБА.

Способами захисту від впливу вібрації та шуму є: проведення організаційно-технічних заходів, спрямованих на підтримання необхідного технічного стану машин в умовах експлуатації; введення режимів праці, які регулюють тривалість впливу вібрації на працюючих; застосування динамічних гасителів вібрації та ін. Найбільш раціональним способом позбавлення від шуму є зменшення шуму в джерелі, також робітників необхідно забезпечити такими засобами індивідуального захисту, як антифони і заглушки.

Можна виділити наступні організаційні заходи щодо зниження вібрацій і шуму

- паспортизація параметрів вібрації та шуму на робочих місцях;
- проведення професійного відбору під час прийняття на роботу та медичний контроль за станом здоров'я робітників;
- вибір раціонального режиму праці та навчання робітників методам захисту від вібрації та шуму;
- контроль за дотриманням правил безпечної роботи людей у умовах вібраційного шуму;
- своєчасний і якісний ремонт обладнання;
- контроль віброзахисних і шумових характеристик у процесі експлуатації обладнання та після його ремонту;
- заміна обладнання на менш гучне (наприклад, пневмоприводу на гідропривід або електропривод);
- впровадження дистанційного керування гучними машинами і

механізмами, а також автоматичного контролю за їх функціонуванням;

- забезпечення працюючих засобами індивідуального захисту, медико-біологічна профілактика шумовібраційної хвороби.

Усі зони з рівнем звуку вище 85 дБ позначаються попереджувальними знаками. Не допускається експлуатація обладнання за відсутності засобів віброшумозахисту, передбачених технічною документацією.

### **2.7.3 Електробезпека**

У процесі використання електроприладів та електрообладнання може виникнути небезпека ураження електричним струмом [47]. За небезпекою ураження струмом, робота на спеціальній техніці вважається роботою підвищеної небезпеки. Щоб виключити небезпеку ураження, необхідно дотримуватися наступних правил електробезпеки:

- перед запуском техніки має бути візуально перевірена її електропроводка щодо відсутності можливих видимих порушень ізоляції, а також щодо відсутності замикання струмопровідних частин на корпус;

- при появі ознак замикання необхідно негайно відключити двигун і усунути несправність;

- для запобігання мимовільного дотику до струмоведучих частин необхідне встановлення огорожень і пристроїв для блокування;

- обслуговувати і ремонтувати електроустановки мають право люди які досягли повноліття, пройшли відповідне навчання і успішно склали іспит;

- усі електроустановки мають бути укомплектовані основними і додатковими засобами захисту;

- усі оперативно-ремонтні роботи виконуються тільки після проведення організаційно-технічних заходів.

Електротравма - травма, спричинена впливом електричного струму або електричної дуги. Вплив електроструму на організм людини: біологічний - подразнення і збудження живих тканин організму. Унаслідок цього

спостерігаються судоми скелетних м'язів, які можуть призвести до зупинки дихання, спазму голосових зв'язок; електролітичне – електроліз (розкладання) органічних рідин, зокрема крові, який суттєво змінює функціональний стан клітин; тепловий – опіки окремих ділянок тіла, нагрівання кровоносних судин, крові; механічний – розшарування і розрив тканин.

#### **2.7.4 Пожежна безпека**

Пожежа – це неконтрольоване горіння поза спеціально відведеним вогнищем, що завдає матеріальної шкоди.

Термін пожежна безпека позначає такий стан об'єкта, за якого з певною ймовірністю унеможливується ймовірність виникнення й розвитку неконтрольованого полум'я та впливу на людей небезпечних критеріїв пожежі, і забезпечення збереження матеріальних цінностей.

Для попередження пожеж від короткого замикання, перевантажень необхідні правильний вибір, монтаж і дотримання необхідного режиму експлуатації електромереж, дисплеїв та інших електричних засобів автоматизації.

Заходи, необхідні для попередження пожеж:

1. Проведення протипожежного інструктажу;
2. Дотримання норм, правил під час установа техніки, спрямованих на запобігання виникненню пожежі;
3. Експлуатація обладнання відповідно до технічного паспорта;
4. Раціональне розміщення техніки;
5. Своєчасний профілактичний огляд, ремонт і випробування техніки;
6. Заборона куріння в невстановленому місці.

Для гасіння пожеж використовують повітряно-механічну піну, вуглекислий газ, а також галогеновмісні вуглеводні [48]. На поверсі повинні бути порошкові вогнегасники ОП-4 і вуглекислотні вогнегасники ОУ-5.

Обов'язково проводяться регулярні обстеження: генеральне –

проводиться пожежотехнічною комісією двічі на рік; контрольне обстеження – проводиться з метою перевірки виконання заходів за актами генерального обстеження; оперативне – після ліквідації пожеж.

У разі виявлення ознак самонагрівання вживаються заходи, передбачені планом профілактики і гасіння ендогенних пожеж у цеху.

Зберігання вугілля на складах проводиться відповідно до урахування заходів щодо усунення умов виникнення пожеж.

Профілактика, гасіння пожеж і вогнезахист з використанням антипірогенів здійснюються у цеху 3-4 категорій пожежонебезпеки як додаткові заходи.

Гасіння пожеж антипірогенами здійснюють у вугільних складах. Обробці вогнезахисними складами підлягають вугільні склади в місцях зосередження вугільних скупчень, терміни відвантаження яких перевищують інкубаційний період. Для запобігання поширенню осередку пожежі вугіллям поверхню об'єкта обробляють антипірогеном і за межами осередку на ширину 10-15 м.

Робітники, які виконують роботи з профілактики та гасіння пожеж, повинні знати вимоги цих Правил, знати і дотримуватися заходів безпеки. Під час обстеження об'єктів, що горять, необхідно дотримуватися запобіжних заходів, що унеможливають випадкові потрапляння робітників в осередки відкритого вогню. Гасіння пожежі проводять робітники, які пройшли інструктаж із зазначенням конкретних заходів безпеки, під керівництвом осіб технічного нагляду.

Будь-яка робота з обладнанням та електроприладами являє собою потенційну загрозу. Тому під час роботи з обладнанням необхідно дотримуватися вимог безпеки [46].

Для створення надійних умов роботи здійснимо розрахунок щодо потужності освітлення та кількості ламп, які потрібні для забезпечення загального рівномірного освітлення.

У цеху загальною площею  $76 \times 25$  м<sup>2</sup> мінімальна освітленість за нормою

складає 55 лк. Освітлення відбувається лампами прямого світла. У мережі напруга 127 В. Потужність електричних ламп 250 Вт.

Проводимо розрахунок методом Ватт необхідного числа ламп та потужності установки. Потужність освітлювальної установки цеху по методу Ватт проведемо по наступній формулі:

$$W_1 = \frac{E_n \cdot S \cdot k}{100 \cdot E_c}, \quad (2.34)$$

де:  $E_n$  – нормативна освітленість, лк;  $S$  – площа приміщення, яке потрібно освітлювати  $m^2$ ;  $k$  – коефіцієнт, який враховує, як знижується освітленість внаслідок забруднення ламп,  $k = 1,51$ ;  $E_c$  – середня освітленість на горизонтальній поверхні у лк, якщо лампи розміщені рівномірно при витраті  $1,2 \text{ Вт}/m^2$ .

Величини при потужності ламп 250 Вт, напрузі 127 В і лампах прямого світла дорівнює 4,25 лк.

Підставивши цифрові значення в приведену вище формулу отримаємо:

$$W_1 = \frac{55 \cdot 90 \cdot 1,51}{100 \cdot 4,25} = 17,56 \text{ Вт}$$

Необхідна кількість ламп заданої потужності можна визначити:

$$n = \frac{W_1}{W_2}, \quad (2.35)$$

де:  $W_1$  – потужність установки для освітлення, Вт;  $W_2$  – потужність лампи, Вт.

Необхідна кількість ламп дорівнює:

$$n = \frac{17560}{250} = 72 \text{ шт.}$$

## 2.8 Екологічна безпека

Під екологічною безпекою розуміють комплекс організаційно-технічних заходів, спрямованих на захист довкілля та життєве важливих інтересів людини від можливого негативного впливу господарської та іншої діяльності і загроз виникнення надзвичайних ситуацій природного і техногенного характеру, їх наслідків. Безпечна експлуатація обладнання значною мірою скорочує небезпеку викиду різних забруднювальних речовин у навколишнє середовище.

Постійний контроль за технологією значною мірою знижує ризик розвитку подій за небезпечним сценарієм. Регулярні обходи з оглядом обладнання на предмет пропусків через фланцеві з'єднання, сальникові ущільнення засувки, насосів та інших арматур, і машин (механізмів). Дотримання норм технологічного режиму. Недопущення перевищення параметрів температури, тиску, рівнів у ємностях і апаратах від передбачених технологічним регламентом.

Забезпечення екологічної безпеки підприємства потребує комплексного підходу. На початковому етапі необхідно визначити виробничі фактори, що чинять негативний вплив на навколишнє середовище. Оцінювання поточної ситуації здійснюється в рамках екологічного аудиту, під час якого проводять перевірку діяльності підприємства на відповідність нормативним вимогам, що стосуються охорони довкілля та збереження санітарно-епідеміологічного благополуччя населення.

Екологічний контроль передбачає модернізацію захисного комплексу, що забезпечує зниження обсягу шкідливих викидів і розроблення заходів, спрямованих на мінімізацію ймовірності виникнення позаштатних ситуацій.

Основними джерелами забруднення довкілля на підприємстві є відвали, вугільні склади, дільниці навантаження і розвантаження вугілля, викиди від автомобільного та залізничного транспорту, а також викиди від дробильно-сортувального комплексу, від ділянок ремонту транспортної техніки, викиди

від котлових і проммайданчиків.

## **2.9 Безпека життєдіяльності в надзвичайних ситуаціях**

Аварії і поломки виникають з таких причин: порушення правил технічної експлуатації, недогляд або неправильні дії членів бригади, низька кваліфікація і погана організація праці обслуговуючого персоналу. Для запобігання та ліквідації аварії, що виникла, для кожної дільниці, що перебуває в експлуатації, складається план ліквідації аварії. [49].

Аварійний план передбачає: можливі аварії та умови, небезпечні для життя людей і місця їх виникнення; заходи з порятунку людей, захоплених аварією; заходи щодо ліквідації аварій, а також дії інженерно-технічних працівників і робітників при виникненні аварій; місця знаходження засобів для порятунку людей і ліквідації аварії.

План ліквідації аварій містить: оперативну частину; розподіл обов'язків між окремими особами, які беруть участь у ліквідації аварій; список посадових осіб та установ, які негайно сповіщаються про аварію.

До оперативної частини плану ліквідації аварій додаються такі документи: план цеху з нанесенням місць розташування складів і підсобних будівель; схема з нанесенням розташування основного обладнання та виходів; схема протипожежного водоводу; схема електропостачання; схема аварійного освітлення; схема розташування водонепроникних перегородок, люків і монтажних прорізів.

План ліквідації аварій складається (переглядається) щорічно начальником дільниці, узгоджується з начальником гірничорятувальної служби та начальником пожежної частини і затверджується головним інженером за 15 днів до початку наступного промивного сезону. План ліквідації аварій з усіма додатками перебуває на дільниці, у головного інженера розрізу і командира гірничорятувальної служби. Крім того, оперативна частина плану вивішена в майстерні в приміщенні. З аварійним

планом ознайомлюється весь обслуговуючий персонал.

## 2.10 Розрахунок економічної доцільності процесу алкілування

Для здійснення алкілування вугілля треба встановити реактор, якій являє собою полий апарат об'ємом до 20 м<sup>3</sup>. Якщо насипна маса бурого вугілля, коливається від 0,7 до 0,97 т/м<sup>3</sup> (приймаємо 0,85 т/м<sup>3</sup>). Тому реактора буде досить для завантаження у нього 1000 кг вугілля та допоміжних матеріалів.

Вартість реактору приймаємо приблизно 10 тис. грн. Таким чином, капітальні витрати будуть складати:

$$K_1 = 10 \text{ тис. грн.} \quad (2.36)$$

Для транспортування необхідно витратити приблизно 5 % від капітальних витрат:

$$Z_{tr} = K \cdot \frac{5}{100} = 10 \cdot \frac{5}{100} = 0,5 \text{ тис. грн} \quad (2.37)$$

На монтаж реактору треба витратити 10 % від капітальних витрат:

$$V_m = K \cdot \frac{10}{100} = 10 \cdot \frac{10}{100} = 1 \text{ тис. грн.} \quad (2.38)$$

Загальна вартість

$$Z_V = Z_{tr} + V_m = 10 + 0,5 + 1 = 11,5 \text{ тис. грн} \quad (2.39)$$

Амортизаційні відрахування за рік можна розрахувати прямолінійним методом:

$$A_r = \frac{Z_V}{T} = \frac{11,5}{5} = 2,3 \text{ тис. грн.} \quad (2.40)$$

На поточні ремонти

$$Z_{rem} = K \cdot \frac{10}{100} = 11,5 \cdot \frac{10}{100} = 1,15 \text{ тис. грн.} \quad (2.41)$$

Невраховані витрати

$$Z_{nv} = K \cdot \frac{3.5}{100} = 11,5 \cdot \frac{3.5}{100} = 0,4 \text{ тис. грн} \quad (2.42)$$

Витрати на спирт (метанол) 5 % від маси бурого вугілля:

$$Z_{sp} = 1000 \cdot \frac{5}{100} \cdot 110 = 5,5 \text{ тис. грн.} \quad (2.43)$$

Витрати на кислоту (ортофосфорну) 6 % від маси бурого вугілля (табл.2.5, 2.8):

$$Z_k = 1000 \cdot \frac{6}{100} \cdot 99 = 5,94 \text{ тис. грн.} \quad (2.43)$$

Вихід гірського воску при алкілуванні збільшиться з 2,58 % до 19,21 % (табл. 2.5). Вартість 1 кг монтан-воску – 125 грн. Вихід монтан-воску збільшиться на 5,41 % і буде складати:

$$Z_{visk} = 1000 \cdot \frac{(19,21 - 2.58)}{100} \cdot 125 = 19.9 \text{ тис. грн.} \quad (2.44)$$

Загальні експлуатаційні витрати:

$$Z_{ek} = 2,3 + 1,15 + 0,4 + 5,5 + 5,94 - 19,9 = -4,6 \text{ тис. грн.} \quad (2.45)$$

Економічний ефект за рік:

$$E = Z_{ek} - E_n \cdot Z_V = 4,6 - 0,15 \cdot 11,5 = 3,3 \text{ тис. грн.} \quad (2.46)$$

Термін окупності:

$$T = \frac{Z_V}{E + A_r} = \frac{11,5}{4,6 + 2,3} = 1,7 \text{ року} \quad (2.47)$$

Таким чином на 1000 кг бурого вугілля річний економічний ефект – 3,3 тис. грн., термін окупності – 1,7 року.

## 2.11 Висновки до основної частини

Модифікація твердих горючих копалин низького ступеня вуглефікації алкілуванням аліфатичними спиртами в умовах кислотного каталізу, дає змогу значно збільшити вихід бітумів; отримати з високим виходом буровугільний віск поліпшеної якості; компоненти екстракційних смол, які мають важливе значення як сировина для альтернативного одержання естерів та біологічно активних субстанцій.

Значний вихід екстрагованої речовини досягнуто при спиртовому алкілуванні низькосортного метаморфічного вугілля і торфу в присутності мінеральних та органічних кислот за різних умов проведення реакції.

Аналіз групового та індивідуального складу воскових фракцій, отриманих в процесі алкілування бурого вугілля показав, що воскова фракція вихідного вугілля складається з одноосновних лінійних карбонових кислот, переважно з парним числом (від 16 до 32) атомів вуглецю, деяких алканів, спиртів та естерів жирних кислот природного походження. Ефіри алкілуваних кам'яновугільних восків склалися з природних естерів жирних кислот і

алкілових естерів цих кислот, що утворилися в результаті реакції алкілування. Серед реакцій компонентів бітумної фракції переважали естерифікація та переестерифікація. Виявлено позитивний вплив алкілування спиртів на збільшення виходу бітуму.

## ВИСНОВКИ

У роботі розглянутий спосіб одержання буровугільного воску з високим виходом і поліпшеною якістю, який полягає в попередній обробці бурого вугілля або торфу аліфатичними спиртами при температурі кипіння спиртів у присутності кислот і подальшому екстрагуванні органічними розчинниками. Даний метод низькотемпературної обробки твердих горючих копалин дає змогу отримувати з алкілюваного вугілля до 75% бітумів за малостадійною послідовною схемою.

Фракції воску та екстрактивних смол з алкілюваного вугілля містять, крім естерів, також етери, які були утворені в результаті алкілюючої обробки. Показано, що основними реакціями в перетвореннях компонентів бітумів і деполімеризації органічної маси вугілля є естерифікація та переестерифікація, які призводять до руйнування естерних зв'язків, а також до руйнування системи водневих зв'язків усередині та між окремими асоціатами органічної маси.

Під час алкілювання вугілля за рахунок протікання реакцій естерифікації та переестерифікації в екстракті утворюються нехарактерні для буровугільних бітумів сполуки - метилові естери карбонових кислот і компоненти спиртового характеру.

В результаті алкілювання спиртами термостійкість залишкового вугілля знижується, збільшується вихід летких речовин і поліпшуються спікальні властивості, що відбивається у збільшенні індексу Рога з 10 до 18.

В результаті алкілювання у фракції бітумів у розрахунку на 100 атомів вуглецю введено: у спиртовому екстракті – 1,49 атом вуглецю, у воску – 1,34, у спиртобензольному екстракті – 1,31, у залишковому вугіллі – 1,6. Показано що до 1 г органічної маси вугілля внаслідок алкілювання приєднується 32,7 мг метанолу.

При розрахунку економічної доцільності алкілування встановлено, що на 1000 кг бурого вугілля річний економічний ефект – 3,3 тис. грн., термін окупності – 1,7 року.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Watanabe S. Effekt of several factors on high concentrated coal-water slurry reological properties. *Sixth International Symposium on Coal Slurry Combustion and Technology*. Orlando, Florida, USA 25-27 June, 1984, Florida, 1984. P.467–478.
2. Murko V.I. Enviromentally clean technology of fine waste coal utilization. *The 17th International Coal Preparation Congress*. Istanbul, Turkey, 01-06 October 2013, P. 679–682.
3. Sommer T. Coal-Water Slurry Cofiring. *20th Int. Conf. Coal Utilization & Fuel Systems*. Clearwater, Florida, USA, 01-03 March 1995. P. 523–534.
4. Shustov, O.O., Bielov, O.P., Perkova, T.I., Adamchuk, A.A. Substantiation of the ways to use lignite concerning the integrated development of lignite deposits of Ukraine. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2018. №3, P. 5-18.
5. Shustov, O., Pavlychenko, A., Bondarenko, A., Bielov, O., Borysovska, O. Substantiation into Parameters of Carbon Fuel Production Technology from Brown Coal. *Materials Science Forum*, 2021. Vol. 1045. P. 90–101.
6. Aronov S.G., Nesterenko L.L. *Himiya tverdyh goryuchih iskopaemyh*. Harkov: Izdatelstvo Harkovskogo Gos. Universiteta, 1960. 371 s.
7. Belkevich P.I., Golovanov N.G., Dolidovich E.F. *Bitumy torfa i burogo uglya*. Minsk: Nauka i tehnika, 1989. 125 s.
8. Belkevich P.I., Gajduk K.A., Zuev T.T. *Torfyanoy vosk i soputstvuyushie produkty*. Minsk: Nauka i tehnika. 1977. 232 s.
9. Belkevich P.I., Golovanov N.G., Dolidovich E.F. *Himiya ekstrakcionnyh smol torfa i burogo uglya*. Minsk: Nauka i tehnika. 1985. 168 s.
10. Sposob izvlecheniya bitumov iz buryh uglej: A.S. 76372 SSSR. № 387017; zayavl. 05.11.48; opubl. 30.09.49, Byul. № 11. 1 s.

11. Zinchuk I.F. Issledovanie buryh uglej Aleksandrijskogo mestorozhdeniya kak syrya dlya polucheniya bitumov. Avtoref. dis.... kand. tehn. nauk. Kalinin, 1972. 34 s.
12. Belkevich P.I., Golovanov N.I. Vosk i ego tehicheskie analogi. Minsk: Nauka i tehnika, 1980. 176 s.
13. Fischer E.G., Presting W.E. Laboratoriumsbuch fur die Untersuchung technischer Wachs, Harz- und Olgemenge. Halle. 1958. 715 S.
14. Ter-Akopyanc L.D. Issledovanie nekotoryh napravlenij himicheskoj pererabotki zemlistyh buryh uglej Grachevskogo mestorozhdeniya. Avtoref. dis.... kand.nauk. L., 1974. 26 s.
15. Korzeneva Yu. I., Umnik N. N., Komarova V. K. Issledovanie burougolnoj smoly. *Promyshlennye tovary bytovoj himii*. 1976. № 4. S. 17-20.
16. Zelenin N.I., Nikitin E.E., Ter-Akopyanc L.D. Ekstrakcionnye smoly tverdyh topliv kak prisadki k maslam. *Tezisy dokladov Respublikanskogo nauchno-tehnicheskogo soveshaniya*. Minsk. 1980. S.136-137.
17. Голованов Н.Г., Борисоглебский В.В., Кузьменко Е.А. *Хімічна промисловість. Київ*. 1964. Т. 18, №2, С. 8-12.
18. Shnaper B. I. Issledovanie osnovnyh zakonomernostej processa ekstrakcii aleksandrijskih buryh uglej s celyu povysheniya ego effektivnosti: Avtoref. dis.... kand. tehn. nauk. M., 1969. 30 s.
19. S.I. Zherebcov, Malyshenko N.V., Smotrina O.V. Strukturno-gruppovoj sostav guminovyh kislot buryh uglej i ih fiziologicheskaya aktivnost. *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya*. 2015. Vol. 23. № 4. S.439-444.
20. Zherebcov S.I., Moiseev A.I. Sostav voskovej frakcii bitumoidov metilirovannyh buryh uglej. *Himiya tverdogo topliva*. 2009. №2. S. 12-21
21. Kuharenko T.A. Izmenenie struktury i svojstv guminovyh kislot v ugleobrazovatelnom processe. *Genezis tverdyh goryuchih iskopaemyh*. M., 1959, s.319-337.
22. Agroskin A.A. *Himiya i tehnologiya uglya*. M.: Nedra, 1969, 352 s.
23. Yurkevich Ya., Rosinskij S. *Uglehimiya*. M.: Metallurgiya, 1973. 360 s.

24. Nesterenko, L.L., Biryukova Yu.V., Lebedev V.A. Osnovy himii i fiziki goryuchih iskopaemyh. Kiev: Visha shk., 1987. 359 s.
25. Zharova, M.N., Serova N.B. Syrevye resursy proizvodstva burougolnogo voska. *Himiya tverdogo topliva*. 1975. №6. S. 21-30.
26. Golubkov V.A., Vorozhtsov E.P., Bortnikov S. V. Extraction of bituminous products from chemically modified coals *International Journal of Humanities and Natural Sciences*. 2019. Vol.12(2). S. 39-42.
27. Noskova L.P. Poluchenie voskov i guminovyh kislot iz burogo uglya. *Himiya tverdogo topliva*. 2007. № 3. S. 9-15.
28. Gyulmaliev A.M., Gladun T.G., Brovenko A.L., Golovin G.S. Matematicheskoe modelirovanie struktury i svojstv uglej. *Himiya tverdogo topliva*. 1996. № 3. S.45-54.
29. Handy C.I., Stock L.M. Reductive alkylation of Illinois N6 coal in liquid ammonia. *Fuel*. 1982. Vol.61. № 8. P. 700-706.
30. Sharma D.K., Mirsa Z.B., Sarkar M.K. Solvolytic extraction of coal through acylation and amidomethylation, *Fuel*. 1983. Vol.62. № 3. P. 292-294.
31. Date A.C., Johns R.B. A study of reductive alkylation on a rank range of Australian coals. *Fuel*. 1988. Vol.68. № 6. P.56-62.
32. Liotta R. Treatment of coal to increase yields and improve physical characteristics of coal liquefaction distillates and bottoms: Pat. 4259168 SShA. № US 19790069064; zayavl. 23.08.79; opubl. 31.03.81. 10 s.
33. Lazarov L., Angelova G. Struktura i reakcii uglej. Sofiya: Izdatelstvo BAN. 1990. 197 s.
34. Olfert A.I., Tajc E.M., Fesenko Yu.A. Mezofaza, spekanie uglej i formirovanie struktury koksa. *Koks i himiya*. 1987. № 1. S. 9-13.
35. Rusyanova N.D., Maksimova N.E., Ignashin V.P. i dr. Razvitie predstavlenij o strukture uglej i mehanizme piroliza. *Koks i himiya*. 1991. №3. S. 8-12.
36. Zherebcov S.I. Modificirovanie burogo uglya metanolom. *Himiya tverdogo topliva*. 1997. № 4. S. 32-34.

37. Zherebcov S.I., Usova T.V. Vzaimodejstvie burogo uglya Aleksandrijskogo mestorozhdeniya s metanolom. *Himiya tverdogo topliva*. 2009. № 6. S. 8-15.
38. Torfyanoj vosk i soputstvuyushie produkty. P.I. Belkevich, K.A. Gajduk, T.T. Zuev Minsk: Nauka i tehnika, 1977. 232 s.
39. Noskova L.P. Sostav i formy svyazi kislot, izvlekaemyh iz bitumoidov burogo uglya. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta*. 2014. Vol. 88. № 5. P. 148–153.
40. Liotta R. Selective alkylation of acidic hydroxyl groups in coal. *Fuel*. 1979. Vol. 58. № 10. P. 724–728.
41. Sajks P. Mehanizmy reakcij v organicheskoj himii. Per s angl. M.: Himiya, 1991. 448 s.
42. Lipovich V.G., Polubenceva M.F. Alkilirovanie aromaticeskikh uglevodorodov. Himiya. 1985. 272 s.
43. Obshaya organicheskaya himiya. Pod red. D.Bartona i V.D. Ollisa. T.2. Kislorodsoderzhashie soedineniya. Per. s angl. M.: Himiya, 1982. 856 s.
44. Zherebcov S.I., Zaostrovskij A.N. Povyshenie spekaemosti gazovogo uglya. *Koks i himiya*. 2008. № 6. S.25-28.
45. ДСН 3.3.6.042-99. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень. [Чинний від 1999-12-02]. МОЗ України. Постанова № 42. Вид. офіц. Київ, 1999. 16 с.
46. ДСТУ 2867-94 Шум. Методи оцінювання виробничого шумового навантаження. Загальні вимоги. [Чинний від 1994-01-01]. Вид. офіц. Київ, 1994. 31 с.
47. ДСТУ 7237:2011. Система стандартів безпеки праці електробезпека. [Чинний від 2011-02-02]. Київ Держспоживстандарт України. 2011. 10 с.
48. ДСТУ 8828:2019 Пожежна безпека. Загальні положення. [Чинний від 2020-01-01]. Київ ДП «УкрНДНЦ». 2020. 87 с.

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ

ІНІ/факультет	Навчально-науковий технологічний інститут
Кафедра	Хімічних технологій та інженерії
Спеціальність	161 Хімічні технології та інженерія
Форма навчання	Денна

**КВАЛІФІКАЦІЙНА МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА**

Фурсова Інеса Андріївна

на тему Дослідження процесу обробки бурого вугілля алканолами з метою отримання високоякісних восків

науковий керівник к.х.н., доцент



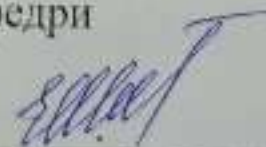
Кормер М.В.

**Робота допущена до захисту в ЕК**

Протокол засідання кафедри

від 14.01. 2025 р. № 8

Завідувач кафедри



к.т.н., доцент Шмельцер К.О.

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ  
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
Кафедра Хімічних технологій та інженерії

Рівень вищої освіти другій (магістерський)  
Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія  
(шифр і назва)

Завідувач кафедри

Хімічних технологій та інженерії

ЗАТВЕРДЖУЮ

(підпис)

доцент, к.т.н.

Шмельцер К.О.

(посад., вчене звання,  
прізвище ініціали)

« 15 » січня 2025 року

### ЗАВДАННЯ

#### НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА

Фурсової Інеси Андріївни

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема кваліфікаційної роботи магістра «Дослідження процесу обробки бурого вугілля алканоломи з метою отримання високоякісних восків»

керівник кваліфікаційної магістерської роботи

Кормер Марина Віталіївна, к.х.н., доцент

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу № 796-ст від «21» листопада 2024 р.

2. Строк подання студентом кваліфікаційної роботи до кафедри 08.01.2025

3. Вихідні дані кваліфікаційної роботи магістра

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

4.1 Аналітична частина: Груповий склад бурого вугілля. Хімічний склад та властивості бітумів бурого вугілля. Буровугільний віск та смоли: промислові способи отримання буровугільного воску, екстракційне вилучення бітумів із модифікованого вугілля. Алкілування бурого вугілля як метод модифікації органічної маси.

4.2 Основна частина: Вплив алкілування на вихід та склад бітумів. Взаємодія бурого вугілля зі спиртами, зміна складу рідкої фази при алкілуванні бурого вугілля, вплив природи каталізатора та будови спирту на процес алкілування вугілля, охорона праці та основні заходи по захисту навколишнього середовища, економічна доцільність процесу алкілування.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Завданням графічний матеріал не передбачений

6. Консультанти розділів кваліфікаційної роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1 Аналітична частина	Кормер М.В., доцент	<i>Кормер</i>	<i>Кормер</i>
2 Основна частина	Кормер М.В., доцент	<i>Кормер</i>	<i>Кормер</i>

7. Дата видачі завдання «15» листопада 2024 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів кваліфікаційної роботи	Примітка
1.	Аналітична частина	29.11.2024	
2.	Основна частина	20.12.2024	
3.	Оформлення пояснювальної записки	27.12.2024	
4.	Подання роботи до кафедри	15.01.2025	
5.	Захист роботи в ЕК	21.01.2025	

Злобувач

*Кормер*  
\_\_\_\_\_ (підпис)

Керівник кваліфікаційної роботи

*Кормер*  
\_\_\_\_\_ (підпис)

Фурсова І.А.  
\_\_\_\_\_ (прізвище та ініціали)

Кормер М.В.  
\_\_\_\_\_ (прізвище та ініціали)

\*Примітка. Бланк друкується з обох сторін на одному аркуші.

**Д О В І Д К А**  
про перевірку тексту роботи програмно-технічними засобами

Текст (вибрати необхідне):

- кваліфікаційної роботи;
- навчальної/наукової праці;
- наукових матеріалів

«Дослідження процесу обробки бурого вугілля алканолами з метою отримання високоякісних восків»

(назва)

автором/авторами або виконавцем якої є:

Фурсова Інеса Андріївна

(ПІБ)

кафедра Хімічних технологій та інженерії

(структурний підрозділ, кафедра, лабораторія)

обсягом 91 сторінка друкованого тексту перевірено програмно-технічним засобом «StrikePlagiarism.com».

Рівень оригінальності становить 5,80 % (КП 1)

При перевірці посилань програмою визначено окремі співпадіння із:

- власними публікаціями;
- термінологією;
- посиланнями на літературу, праці вчених;
- посиланнями на законодавство;
- загальноновживаними фразами.

Матеріали було розглянуто та рекомендовано до захисту в ЕК  
(подальшого розгляду, друку, опублікування)

на засіданні кафедри Хімічних технологій та інженерії  
(структурний підрозділ, кафедра, лабораторія)

Навчально-наукового технологічного інституту Державного університету економіки і технологій від «14» січня 2025 р. протокол № 8.

Керівник підрозділу



(підпис)

К. Шмельцер

Дата «14» січня 2025 р.

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ  
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ

ДОВІДКА

про підготовку здобувача вищої освіти

Фурсової Інеси Андріївни

(прізвище, ім'я та по-батькові)

Кафедра Хімічних технологій та інженерії

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія

(номер, назва)

Назва кваліфікаційної роботи Кваліфікаційна магістерська робота

Тема кваліфікаційної роботи «Дослідження процесу обробки бурого вугілля алканолами з метою отримання високоякісних восків»

Керівник кваліфікаційної роботи: к.х.н., доцент Кормер М.В.

(посада, науковий ступінь, прізвище, ініціали)

Оцінки по розділах роботи

№ з/п	Найменування розділу проекту (роботи)	Консультант	Зараховано / не зараховано	Дата	Підпис консультанта	Примітка
1	Аналітична частина	Кормер М.В.	<sup>90%</sup> зараховано	15.09.25	Кормер	
2	Основна частина	Кормер М.В.	<sup>90%</sup> зараховано	15.09.25	Кормер	
3						
4						

Завідувач кафедри

  
(підпис)

Шмельцер К.О.

(ініціали, прізвище)

«15» січня 2025 р.

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ  
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
Кафедра Хімічних технологій та інженерії

## РЕЦЕНЗІЯ

на кваліфікаційну магістерську роботу

Здобувача вищої освіти Фурсової Інеси Андріївни

(прізвище, ім'я та по-батькові)

групи ХТ-23м

Тема кваліфікаційної магістерської роботи Дослідження процесу обробки бурого вугілля алканаолами з метою отримання високоякісних посків

Тема спеціальної частини кваліфікаційної магістерської роботи

*Метод анкілювання бурого вугілля спиртами*

Переваги кваліфікаційної магістерської роботи

*Робота створена методом експерименту та аналізування бурого вугілля спиртами для збільшення виходу смол і вугль з'єднань зовнішньої природи шпарту, температури з'єднанням аміноз вилучення різних катіонізаторів. Показано що таким методом обробки бурого вугілля збільшується вихід смолу та смол на 45% з'єднання зовнішньої частини як прикладом при анкілюванні. В результаті анкілювання турботливості залишкового бурого вугілля збільшується вихід летких речовин, поліпшується якість властивості залишкового вугілля.*

*Метод відкриває можливість отримання хімічних речовин для органічного синтезу.*

Недоліки кваліфікаційної магістерської роботи

*Недостатньо глибоко розкрито питання з'єднання домішності технології анкілювання*

Рекомендації: *Робота може бути допущена до захисту на засіданні ЕК*

Рецензент

*Шендер Катерина Василівна*

(прізвище, ім'я та по-батькові)

*д-р к. х. н., к. т. н., доцент*

(посада, науковий ступінь, вчене звання)

(підпис)



**Декларація**  
**про дотримання академічної доброчесності**  
**під час написання курсової/кваліфікаційної роботи**  
**здобувачем вищої освіти**  
**Державного університету економіки і технологій**

Я, Фурсова Інеса Андріївна, здобувач II курсу, групи ХТ-23м Державного університету економіки і технологій розумію і підтримую політику закладу з академічної доброчесності. Я не надавала і не одержувала заборонену допомогу під час підготовки цієї роботи. Використання ідей, результатів і текст в інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

14.01.2025



---

I. ФУРЦОВА

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ  
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
Кафедра Хімічних технологій та інженерії

ВІДГУК КЕРІВНИКА НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ МАГІСТЕРСЬКУ  
РОБОТУ

Здобувача вищої освіти Фурсової Інеси Андріївни  
(прізвище, ім'я та по-батькові)

групи ХТ-23м

Тема кваліфікаційної магістерської роботи: «Дослідження процесу обробки  
бурого вугілля алканолами з метою отримання високоякісних восків»

Обсяг пояснювальної записки і графічної частини:

пояснювальна записка	91 стор.;
таблиць	26;
схем і рисунків	11;
листів графічної частини(демонстраційного матеріалу)	-.

**Якісні відмінності магістерської кваліфікаційної роботи:**

*Кваліфікаційна робота магістра виконано на актуальну тему.*

*Кваліфікаційна магістерська робота присвячена методам попереднього алкілування бурого вугілля низькомолекулярними спиртами при низьких температурах для підвищення ефективності вилучення хімічних продуктів – восків та смол. Даний метод низькотемпературної обробки твердих горючих копалин дає змогу отримувати з алкілизованого вугілля до 75 % бітумів*

*У роботі показано, що основними реакціями в перетвореннях компонентів бітумів і деполімеризації органічної маси вугілля є естерифікація та переестерифікація, які призводять до руйнування естерних зв'язків, а також до руйнування системи водневих зв'язків усередині та між окремими асоціатами органічної маси. В результаті алкілування спиртами термостійкість залишкового вугілля знижується, збільшується вихід летких речовин і поліпшуються спікальні властивості, що відбивається у збільшенні індексу за різних умов проведення реакції Рога з 10 до 18. Значний вихід екстрагованої речовини досягнуто при спиртовому алкілуванні низькосортного метаморфічного вугілля і торфу в присутності мінеральних та органічних кислот*

*Таким чином, відкривається принципова можливість отримання вихідних речовин для органічного синтезу з нового виду сировинного ресурсу – твердих горючих копалин, альтернативного нафті та газу.*

## Недоліки кваліфікаційної магістерської роботи

*До недоліків дипломної роботи слід віднести недостатньо повно розкрито питання економічної доцільності даної технології. Присутні стилістичні помилки у технічній термінології.*

**Характеристика загальної, спеціальної і виробничої підготовки автора кваліфікаційної роботи магістра, ступінь самостійності виконання,**  
*Під час роботи над кваліфікаційною роботою здобувачем зроблений глибокий аналіз існуючих літературних джерел, зроблені необхідні висновки, проаналізовано вплив різних факторів на процес алкілування.*

*Здобувач Фурсова І.А. продемонструвала хороші аналітичні здібності, вміння аналізувати і систематизувати зібрану інформацію, а також робити самостійні висновки, пропозиції та узагальнення.  
Графік виконання роботи дотримувався неухильно*

### **Можливість використання кваліфікаційної магістерської роботи**

*Робота відповідає вимогам, що висувуються до кваліфікаційних робіт на другому (магістерському) освітньо-кваліфікаційному рівні може бути допущена до захисту на засіданні ЕК.*

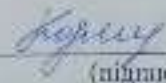
**Оцінка кваліфікаційної магістерської роботи** 90 (відмінно) / А

Керівник Кормер Марина Віталіївна

(прізвище, ім'я та по-батькові)

Доцент, к.хім.н., доцент

(посада, науковий ступінь, вчене звання)



(підпис)

« 15 » 01 2025 р.